



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111630700 A

(43)申请公布日 2020.09.04

(21)申请号 201980009632.5

(22)申请日 2019.03.07

(30)优先权数据

10-2018-0027388 2018.03.08 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.07.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2019/002646 2019.03.07

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/172673 KO 2019.09.12

(71)申请人 阿莫绿色技术有限公司

地址 韩国京畿道

(72)发明人 张朱希 赵炫友

(74)专利代理机构 北京鸿德海业知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11412

代理人 于未茗

(51)Int.Cl.

H01M 10/04(2006.01)

H01M 10/058(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 4/13(2006.01)

H01M 2/02(2006.01)

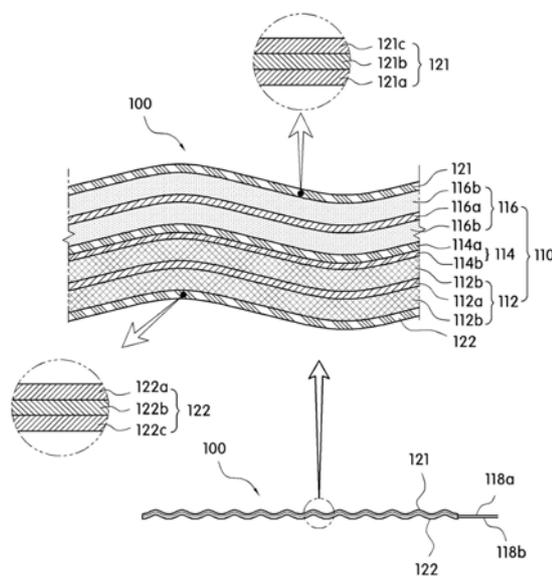
权利要求书1页 说明书13页 附图3页

(54)发明名称

柔性电池、其制造方法及包括其的辅助电池

(57)摘要

本发明提供一种柔性电池。根据本发明一实施例的柔性电池包括:电极组装体,包括阳极、阴极以及分离膜,上述阳极具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阳极活性物质的阳极集电体,上述阴极具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阴极活性物质的箔片型阴极集电体,上述分离膜配置在上述阳极与阴极之间;电解液;以及外置材料,对上述电极组装体与电解液一同进行封装。由此,具有即使为了提高柔性特性而以高强度形成花纹,也不会集电体和/或活性物质产生裂纹的效果。同时,随着形成规定的花纹,因而即使产生弯曲,也可以防止产生裂纹,即使反复弯曲,也可以防止或减少电池所需的物性方面的降低问题。这样的本发明的柔性电池可以应用于智能手表、表带等的可穿戴设备,还可应用于可卷曲显示器等的需要确保电池柔软性的多种电子设备。



CN 111630700 A

1. 一种柔性电池,其特征在于,  
包括:  
电极组装体,包括阳极、阴极以及分离膜,上述阳极具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阳极活性物质的阳极集电体,上述阴极具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阴极活性物质的箔片型阴极集电体,上述分离膜配置在上述阳极与阴极之间;  
电解液;以及  
外置材料,对上述电极组装体与电解液一同进行封装,  
在上述电极组装体形成有弯曲时用于长度方向的收缩及松弛的花纹。
2. 根据权利要求1所述的柔性电池,其特征在于,上述阴极集电体的厚度为 $3\sim 18\mu\text{m}$ ,面内至少一方向的延伸率为12%以上。
3. 根据权利要求1所述的柔性电池,其特征在于,上述阴极集电体的厚度为 $6\sim 16\mu\text{m}$ ,面内的与上述长度方向相垂直的方向的延伸率为15~25%。
4. 根据权利要求1所述的柔性电池,其特征在于,上述阳极集电体的厚度为 $10\sim 30\mu\text{m}$ 。
5. 根据权利要求1所述的柔性电池,其特征在于,  
上述阴极集电体包含铜,  
上述阳极集电体包含铝。
6. 根据权利要求1所述的柔性电池,其特征在于,上述阳极活性物质及阴极活性物质包含聚四氟乙烯。
7. 根据权利要求1所述的柔性电池,其特征在于,上述外置材料包括:  
第一区域,用于形成收容上述电极组装体以及电解液的收容部;以及  
第二区域,用于以包围上述第一区域的方式配置来形成密封部。
8. 根据权利要求7所述的柔性电池,其特征在于,上述第一区域包括弯曲时用于长度方向的收缩及松弛的花纹。
9. 根据权利要求8所述的柔性电池,其特征在于,上述电极组装体和上述第一区域形成相互间的匹配。
10. 一种辅助电池,其特征在于,  
包括:  
根据权利要求1至9中任一项所述的柔性电池;以及  
软质的外罩,用于覆盖上述外置材料的表面,  
上述外罩具有用于与充电对象设备进行电连接的至少一个端子部。
11. 一种柔性电池的制造方法,通过外置材料对电极组装体与电解液一同进行封装,其特征在于,  
上述电极组装体包括:  
阳极,具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阳极活性物质的阳极集电体;以及  
阴极,具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阴极活性物质的箔片型阴极集电体,  
在上述电极组装体形成有弯曲时用于长度方向的收缩及松弛的花纹。

## 柔性电池、其制造方法及包括其的辅助电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及柔性电池、其制造方法及包括其的辅助电池。

### 背景技术

[0002] 随着电子产品的数字化和高性能化等,给消费者的需求也带来了变化,市场的需求也转变为开发轻薄化和通过高能量密度具有高容量的供电装置。

[0003] 因此,为满足消费者的需求,正在开发高能量密度以及大容量的锂离子二次电池、锂离子高分子电池、超级电容器(双电层电容器(Electric double layer capacitor))以及赝电容器(Pseudo capacitor)等的供电装置。

[0004] 近来,移动电话、便携式电脑、数码相机等移动电子设备的需求正持续增加,尤其是对采用可卷曲显示器、柔性电子纸(flexible e-paper)、柔性液晶显示器(flexible liquid crystal display,flexible-LCD)、柔性有机发光二极管(flexible organic light-emitting diode,flexible-OLED)等的柔性移动电子设备的关注近来逐渐增加。由此,用于柔性移动电子设备的供电设备也要求具有柔性特性。

[0005] 作为能够反映上述特性的供电设备之一,柔性电池正在得到大力开发。

[0006] 柔性电池可以为具有柔性性质的镍镉电池、镍金属氢化物电池、镍氢电池、锂离子电池等。尤其是锂离子电池,与铅蓄电池、镍镉电池、镍氢电池、镍锌电池等其他电池比较时,其单位重量的能量密度高且可以快速充电,因此具有很高的应用性。

[0007] 上述锂离子电池使用液体电解质,主要以将金属罐用作容器并焊接的形态来使用。但是,将金属罐用作容器的圆筒形锂离子电池具有因形态固定而使电子产品的设计受到限制的缺点,并且难以减小其体积。

[0008] 尤其,如上所述,移动电子设备的发展不仅实现薄膜化、小型化,而且还实现了柔性化,因而现有的使用金属罐的锂离子电池或方形结构的电池存在难以应用于上述移动电子设备的问题。

[0009] 因此,为了解决如上所述的结构性的问题,最近,正在开发将电解质放入包含电极和分离器的软包装并进行封装的软包电池。

[0010] 这种软包电池可通过具有柔性(flexible)的材料来制备成多种形态,并且具有能够实现高单位质量能量密度的优点。

[0011] 近来,已出现使上述现有的软包电池形成柔性的形态来适用于产品的情况。但是,目前已商用化或正在开发中的软包电池在使用过程中若反复弯曲,则会使外置材料及电极组装体因反复的收缩和松弛而产生破损或性能比初始设计值下降很大的水平,限制了电池的功能发挥,具有因破损或低熔点而使得阴极和阳极产生接触并由此产生起火和/或爆炸的问题,还具有电池内部电解液的离子交换不顺畅的问题。

### 发明内容

[0012] 技术问题

[0013] 本发明即为解决上述问题而提出,本发明的目的在于提供如下的柔性电池,即,即使为了提高柔性特性而以高强度形成花纹也不会在集电体和/或活性物质产生裂纹。

[0014] 并且,本发明的另一目的在于提供如下的柔性电池及包括其的辅助电池,即,即使在产生弯曲的情况下也通过在电极组装体所形成的规定的花纹来防止产生裂纹,即使反复弯曲,也可以防止或减少电池所需的物性方面的降低问题。

[0015] 解决问题的方案

[0016] 为解决上述问题,本发明提供一种柔性电池,包括:电极组装体,包括阳极、阴极以及分离膜,上述阳极具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阳极活性物质的阳极集电体,上述阴极具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阴极活性物质的箔片型阴极集电体,上述分离膜配置在上述阳极与阴极之间;电解液;以及外置材料,对上述电极组装体与电解液一同进行封装,在上述电极组装体形成有弯曲时用于长度方向的收缩及松弛的花纹。

[0017] 根据本发明的一实施例,上述阴极集电体的厚度可以为3~18 $\mu\text{m}$ ,面内至少一方向的延伸率可以为12%以上。

[0018] 并且,上述阴极集电体的厚度可以为6~16 $\mu\text{m}$ ,面内的与上述长度方向相垂直的方向的延伸率可以为15~25%。

[0019] 并且,上述阳极集电体的厚度可以为10~30 $\mu\text{m}$ 。

[0020] 并且,上述阴极集电体可以包含铜(Cu),上述阳极集电体可以包含铝(Al)。

[0021] 并且,上述阳极活性物质及阴极活性物质可以包含聚四氟乙烯(PTFE)。

[0022] 并且,上述外置材料可以包括:第一区域,用于形成收容上述电极组装体以及电解液的收容部;第二区域,用于以包围上述第一区域的方式配置来形成密封部。

[0023] 并且,上述第一区域可以包括弯曲时用于长度方向的收缩及松弛的花纹。

[0024] 并且,上述电极组装体和上述第一区域可以形成相互间的匹配。

[0025] 另一方面,本发明提供一种辅助电池,包括:上述柔性电池;以及软质的外罩,用于覆盖上述外置材料的表面,上述外罩具有用于与充电对象设备进行电连接的至少一个端子部。

[0026] 另一方面,本发明提供一种柔性电池的制造方法,通过外置材料对电极组装体与电解液一同进行封装,上述电极组装体包括:阳极,具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阳极活性物质的阳极集电体;以及阴极,具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阴极活性物质的箔片型阴极集电体,在上述电极组装体形成有弯曲时用于长度方向的收缩及松弛的花纹。

[0027] 发明的效果

[0028] 本发明的柔性电池具有即使为了提高柔性特性而以高强度形成花纹也不会在集电体和/或活性物质产生裂纹的效果。

[0029] 同时,通过在电极组装体形成的规定花纹,来即使在产生弯曲的情况下也可防止产生裂纹,即使反复弯曲,也可以防止或减少电池所需物的性方面的降低问题。

[0030] 这样的本发明的柔性电池不仅可以应用于智能手表、表带等的穿戴设备,还可以应用于可卷曲显示器等的需要确保电池柔软性的多种电子设备。

## 附图说明

[0031] 图1为示出本发明一实施例的柔性电池的详细结构的放大图。

[0032] 图2为示出本发明一实施例的柔性电池的整体简图。

[0033] 图3为示出本发明另一实施例的柔性电池的整体简图,示出了第一花纹仅形成于外置材料的收容部侧的情况。

[0034] 图4为示出本发明一实施例的柔性电池内装于外罩来形成辅助电池形态的简图。

[0035] 发明的最佳实施方式

[0036] 以下,参照附图,对本发明的实施例进行详细说明,以便本发明所属技术领域中的普通技术人员轻松实施本发明。本发明能够以多种不同的实施方式来实施,并不限定于此说明的实施例。为了在附图中明确说明本发明,省略了与说明无关的部分,并在说明书全文中对相同或相似的结构要素赋予了相同的附图标记。

[0037] 如图1所示,本发明一实施例的柔性电池100包括:电极组装体110,包括阳极112、阴极116以及分离膜114,上述阳极112具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阳极活性物质112b的阳极集电体112a,上述阴极116具有在至少一面的一部分或全部涂敷有阴极活性物质116b的箔片型阴极集电体116a,上述分离膜114配置在上述阳极112与阴极116之间;电解液;以及外置材料120,对上述电极组装体与电解液一同进行封装。

[0038] 在此情况下,本发明的电极组装体110形成有弯曲时用于长度方向的收缩及松弛的花纹。这样的花纹抵消当上述柔性电池100的弯曲时因弯曲部分的曲率变化而产生的长度变化量,从而防止或减少材料自身的收缩或松弛。

[0039] 通过这种方式,即使产生反复的弯曲,也可以使在弯曲部分中可能局部引起的构成上述电极组装体110的材料自身的变化量最小化,从而可以防止因电极组装体110的弯曲而造成的局部破损或性能降低。

[0040] 为此,上述电极组装体110和后述的外置材料120的第一区域S1可以形成相互间的匹配。

[0041] 首先,对上述电极组装体110进行说明。

[0042] 如图1所示,上述电极组装体110与电解液一同被封装于后述的外置材料120的内部,上述电极组装体110包括阳极112、阴极116以及分离膜114。

[0043] 上述阳极112包括阳极集电体112a以及阳极活性物质112b,上述阴极116包括阴极集电体116a以及阴极活性物质116b,上述阳极集电体112a以及阴极集电体116a可以形成具有规定面积的板形状的片形态。

[0044] 即,上述阳极112以及阴极116可以分别在各自的集电体112a、116a的一面或两面压接或蒸镀或涂敷活性物质112b、116b。在此情况下,可以在集电体112a、116a的至少一面的一部分或全部具有上述活性物质112b、116b。

[0045] 其中,只要是本发明所属技术领域中通常用作柔性电池的阳极集电体的物质,则上述阳极集电体112a的使用将不受限制,优选地,可以使用铝(Al)。

[0046] 而且,上述阳极集电体112a在形成花纹时的最终厚度可以为10~30 $\mu\text{m}$ ,优选地,可以为15~25 $\mu\text{m}$ 。若上述阳极集电体的最终厚度不能满足上述范围,可能在形成花纹时在阳极活性物质以及阳极集电体产生裂纹。

[0047] 并且,只要是本发明所属技术领域中通常用作柔性电池的阴极集电体的物质,则

上述阴极集电体116a的使用将不受限制,优选地,可以使用铜(Cu)。

[0048] 另一方面,上述阴极116具有箔片型的阴极集电体116a,据此,比起使用通过蒸镀形成的阴极集电体116a,表现出能够显著防止在电极组装体形成花纹时阴极活性物质以及阴极集电体产生裂纹的效果。

[0049] 并且,在使花纹形成于电极组装体时,上述阴极集电体116a的最终厚度可以为3~18 $\mu\text{m}$ ,面内至少一方向的延伸率可以为12%以上,优选地,厚度可以为6~16 $\mu\text{m}$ ,面内的与上述长度方向相垂直的方向的延伸率可以为15~25%。若不能满足上述阴极集电体116a的最终厚度及延伸率,则有可能在形成花纹时导致阴极活性物质和/或阴极集电体产生裂纹。

[0050] 并且,如图1至图3所示,上述阳极集电体112a以及阴极集电体116a可分别在本体形成用来与外部设备进行电连接的阴极端子118a以及阳极端子118b。其中,上述阳极端子118b以及阴极端子118a可以形成从上述阳极集电体112a以及阴极集电体116b延伸并在外置材料120的一侧突出的形态,也可以形成在外置材料120的表面上露出的形态。

[0051] 另一方面,上述阳极活性物质112b包含能够使锂离子可逆地嵌入及脱嵌的阳极活性物质,作为这种阳极活性物质的代表例,可以使用 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_6\text{O}_{13}$ 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ , M为Al、Sr、Mg、La等金属)之类的锂过渡金属氧化物、锂镍钴锰(NCM, Lithium Nickel Cobalt Manganese)系活性物质中的一种,也可以使用混合它们中的一种以上的混合物。

[0052] 并且,上述阴极活性物质116b包含能够使锂离子可逆地嵌入及脱嵌的阴极活性物质,这种阴极活性物质可以为选自由晶质或非晶质的碳、碳纤维或碳复合体的碳类阴极活性物质、锡氧化物、它们的锂化物、锂、锂合金以及混合它们中的一种以上的混合物组成的组中的物质。其中,碳可以为选自由碳纳米管、碳纳米丝、碳纳米纤维、石墨、活性炭、石墨烯以及石墨组成的组中的一种以上。

[0053] 但是,本发明所使用的阳极活性物质以及上述阴极活性物质并不限于此,凡是通常使用的阳极活性物质及阴极活性物质就可以使用。

[0054] 在此情况下,在本发明中,阳极活性物质112b以及阴极活性物质116b可以含有聚四氟乙烯(PTFE, Polytetrafluoroethylene)成分。当弯曲时,这可防止上述阳极活性物质112b及阴极活性物质116b从各个阳极集电体112a、阴极集电体116a剥离或产生裂纹。

[0055] 这样的聚四氟乙烯成分可以分别在阳极活性物质112b及阴极活性物质116b的总重量中占0.5~20重量百分比,优选地,可以占5重量百分比以下。

[0056] 另一方面,配置于上述阳极112与阴极116之间的分离膜114可以在无纺布层114a的一面或两面包含纳米纤维网层114b。

[0057] 其中,上述纳米纤维网层114b可以为含有选自聚丙烯腈(polyacrylonitrile)纳米纤维以及聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride)纳米纤维中的一种以上的纳米纤维。

[0058] 优选地,为了确保纺丝性及形成均匀的气孔,上述纳米纤维网层114b可仅由聚丙烯腈纳米纤维构成。其中,上述聚丙烯腈纳米纤维的平均直径可以为0.1~2 $\mu\text{m}$ ,优选地,可以为0.1~1 $\mu\text{m}$ 。

[0059] 这是因为,当上述聚丙烯腈纳米纤维的平均直径小于0.1 $\mu\text{m}$ 时,分离膜具有难以确保充分的耐热性的问题,当大于2 $\mu\text{m}$ 时,虽然分离膜的机械强度优秀,但分离膜的弹力反而

会减小。

[0060] 并且,在将凝胶聚合物电解液用作电解液的情况下,上述分离膜114可使用复合多孔性分离膜,以便优化上述凝胶聚合物电解液的浸渍性。

[0061] 即,上述复合多孔性分离膜将用作支撑体(matrix),由聚集有细微气孔的多孔性无纺布和可纺丝的高分子物质形成,可以包含浸渍电解液的多孔性纳米纤维网。

[0062] 其中,作为上述多孔性无纺布,可以使用聚丙烯(PP)无纺布、聚乙烯(PE)无纺布、由以聚丙烯纤维为内芯并在其外周涂敷聚乙烯的双重结构的聚丙烯/聚乙烯纤维形成的无纺布、由聚丙烯/聚乙烯/聚丙烯的三重结构形成并通过熔点相对较低的聚乙烯而具有关闭功能的无纺布、由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维构成的聚对苯二甲酸乙二醇酯无纺布或者由纤维素纤维形成的无纺布中的任意一种。而且,上述聚乙烯无纺布的熔点可以为100℃~120℃,聚丙烯无纺布的熔点可以为130℃~150℃,聚对苯二甲酸乙二醇酯无纺布的熔点可以为230℃~250℃。

[0063] 在此情况下,优选地,将上述多孔性无纺布的厚度设定为10μm至40μm,气孔度为5%至55%,格利值(Gurley value)设定为1sec/100c至1000sec/100c。

[0064] 另一方面,上述多孔性纳米纤维网可分别单独使用在电解液中形成膨润的膨润性高分子,或者可使用在膨润性高分子中混合能够强化耐热性的耐热性高分子的混合高分子。

[0065] 这样的上述多孔性纳米纤维网在将单一的或混合聚合物溶解在溶剂并形成纺丝溶液后,使用静电纺丝装置对纺丝溶液进行纺丝,通过使纺丝的纳米纤维聚集在收集器来形成具有三维气孔结构的多孔性纳米纤维网。

[0066] 其中,只要是能够溶解在溶剂中并形成纺丝溶液后使用静电纺丝方法纺丝来形成纳米纤维的聚合物,则上述多孔性纳米纤维网均可使用。例如,上述聚合物可以使用单一聚合物或混合聚合物、膨润性聚合物、非膨润性聚合物、耐热性聚合物、混合膨润性聚合物和非膨润性聚合物的混合聚合物、混合膨润性聚合物和耐热性聚合物的混合聚合物等。

[0067] 在此情况下,当上述多孔性纳米纤维网使用膨润性聚合物和非膨润性聚合物(或者耐热性聚合物)的混合聚合物时,膨润性聚合物与非膨润性聚合物能够以9:1至1:9范围的重量比来混合,优选地,能够以8:2至5:5范围的重量比来混合。

[0068] 通常,非膨润性聚合物一般多为耐热性聚合物,与膨润性聚合物相比,其分子量大,因此其熔点相对较高。因此,优选地,非膨润性聚合物为熔点在180℃以上的耐热性聚合物,膨润性聚合物的熔点为150℃以下,优选地,膨润性聚合物为熔点在100~150℃范围的树脂。

[0069] 另一方面,可用于本发明的膨润性聚合物作为在电解液中形成膨润性的树脂,可以使用通过静电纺丝方法形成超细纳米纤维的树脂。

[0070] 例如,上述膨润性聚合物可以使用聚偏氟乙烯(PVDF)、聚(偏二氟乙烯-CO-六氟丙烯)、全氟聚合物、包括聚氯乙烯或聚偏二氯乙烯及它们的共聚物及聚乙二醇二烷基醚以及聚乙二醇二烷基酯的聚乙二醇衍生物、聚(甲醛-低聚氧乙烯)、包括聚环氧乙烷以及聚环氧丙烷的多元氧化物、聚醋酸乙烯酯、聚(乙烯基吡咯烷酮-醋酸乙烯酯)、聚苯乙烯以及聚苯乙烯丙烯腈的共聚物、包括聚丙烯腈甲基丙烯酸甲酯共聚物的聚丙烯腈共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸甲酯共聚物以及混合它们中的一种以上的混合物。

[0071] 并且,为了电纺丝,上述耐热性聚合物或非膨润性聚合物可使用具有如下特性的树脂,即,能够溶解于有机溶剂且通过有机电解液包含的有机溶剂相比于膨润性聚合物产生更缓慢的膨润或不产生膨润,熔点在180℃以上。

[0072] 例如,上述耐热性聚合物或非膨润性聚合物可使用聚丙烯腈(PAN)、聚酰胺纤维、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚(甲基亚苯基间苯二甲酰胺)、聚砜、聚醚酮、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯之类的芳香族聚酯纤维、聚四氟乙烯、聚二苯氧基磷腈、聚{双}之类的聚磷腈类、包含聚氨酯以及聚醚氨基甲酸乙酯的聚氨酯共聚物、醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素等。

[0073] 另一方面,构成上述无纺布层114a的无纺布可使用选自纤维素、醋酸纤维素、聚乙烯醇(PVA, polyvinyl alcohol)、聚砜(polysulfone)、聚酰亚胺(polyimide)、聚醚酰亚胺(polyetherimide)、聚酰胺(polyamide)、聚环氧乙烷(PEO, polyethylene oxide)、聚乙烯(PE, polyethylene)、聚丙烯(PP, polypropylene)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET, polyethylene terephthalate)、聚氨酯(PU, polyurethane)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA, poly methylmethacrylate)以及聚丙烯腈(polyacrylonitrile)中的一种以上。

[0074] 其中,上述无纺布层还可以包含无机添加剂,上述无机添加剂可包含选自SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、PbO<sub>2</sub>、ZnO、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CuO、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、CeO<sub>2</sub>、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sn<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sn<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Sn<sub>2</sub>BP<sub>6</sub>、TiO<sub>2</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、LiF、LiOH、Li<sub>3</sub>N、BaO、Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及聚四氟乙烯(PTFE)中的一种以上。

[0075] 而且,上述无机添加剂的无机物粒子的平均粒径可以为10~50nm,优选地,可以为10~30nm,更优选地,可以为10~20nm。

[0076] 同时,上述分离膜的凭据厚度可以为10~100μm,优选地,可以为10~50μm。这是因为,若分离膜的平均厚度小于10μm,则由于分离膜太薄而无法确保因电池经反复弯曲和/或舒展的分离膜的长期耐久性,若大于100μm,则不利于电池的超薄化,因此以上述范围内的厚度为佳。

[0077] 而且,上述无纺布的平均厚度形成为10~30μm,优选地,形成为15~30μm,上述纳米纤维网层以具有1~5μm的平均厚度为佳。

[0078] 上述外置材料120以具有规定面积的板状材料形成,通过在内部收容上述电极组装体110以及电解液来在外力作用下保护电极组装体110。

[0079] 为此,如图2及图3所示,上述外置材料120具有一对第一外置材料121以及第二外置材料122,通过粘附剂密封边缘来防止收容于内部的上述电解液及电极组装体110向外部露出及泄漏。

[0080] 即,上述第一外置材料121以及第二外置材料122包括:第一区域S1,形成用来收容电极组装体以及电解液的收容部;以及第二区域S2,以包围上述第一区域S1的方式配置,形成阻断电解液向外部泄漏的密封部。

[0081] 在这样的外置材料120由上述第一外置材料121以及第二外置材料122两个部件形成后,通过粘附剂来密封上述密封部的边缘处,也可以在由一个部件形成后,沿宽度方向或长度方向对折为一半,通过粘附剂密封对接的剩余部分。

[0082] 并且,上述外置材料120可以包含弯曲时用于对长度方向的收缩以及松弛的花纹124,如图2所示,第一区域S1及第二区域S2都可以形成花纹,优选地,如图3所示,上述花纹

124可以只形成于第一区域S1。

[0083] 另一方面,对于根据本发明的花纹的内容,可将本发明人的韩国授权专利第10-1680592号作为参考,将省略其具体说明。

[0084] 并且,在上述外置材料120不包含花纹的情况下,上述外置材料120可以使用防水性优良的高分子膜,在此情况下,由于高分子膜的柔性特性,可以不另具有花纹。

[0085] 上述外置材料120可以形成在第一树脂层121a、122a与第二树脂层121c、122c之间设置金属层121b、122b的形态。即,上述外置材料120可以形成按照顺序依次层叠第一树脂层121a、122a和金属层121b、122b以及第二树脂层121c、122c的形态,上述第一树脂层121a、122a在内侧与电解液接触,而上述第二树脂层121c、122c向外部露出。

[0086] 其中,上述第一树脂层121a、122a对外置材料121、122之间进行密封,起到能够以不使电池内所具有的电解液向外部泄漏的方式密封的接合部件的作用。上述第一树脂层121a、122a虽然可以为一般的电池用外置材料所具有的接合部件的材质,但优选地,可以包含酸改性聚丙烯(PPa, acid modified polypropylene)、流延聚丙烯(CPP, casting polypropylene)、线型低密度聚乙烯(LLDPE, Linear Low Density Polyethylene)、低密度聚乙烯(LDPE, Low Density Polyethylene)、高密度聚乙烯(HDPE, High Density Polyethylene)、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)、环氧树脂以及酚醛树脂中的一种的单一层结构或它们的层叠结构,优选地,可以由选自酸改性聚丙烯(PPa)、流延聚丙烯(CPP)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)中的一种单一层构成,也可以由它们中的两种以上层叠构成。

[0087] 而且,上述第一树脂层121a、122a的平均厚度可以为 $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ,优选地,平均厚度可以为 $20\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$

[0088] 这是因为,若上述第一树脂层121a、122a的平均厚度小于 $20\mu\text{m}$ ,则在密封第一外置材料121以及第二外置材料122的边缘侧的过程中,相互对接的第一树脂层121a、122a间的结合力下降或不利于确保用于防止电解液泄漏的气密性,若平均厚度大于 $100\mu\text{m}$ ,则成本过高且不利于超薄化。

[0089] 上述金属层121b、122b通过设置于第一树脂层121a、122a与第二树脂层121c、122c之间来防止湿气从外部向收容部侧渗透,还用于防止电解液从收容部向外部泄漏。

[0090] 为此,上述金属层121b、122b可以由不使湿气及电解液通过的密度稠密的金属层来形成。上述金属层可以为箔片(foil)类的金属薄板,或者可以通过通常已知的方法,例如溅镀法、化学气相沉积法等方法在后述的第二树脂层121c、122c上形成金属沉积层,优选地,可以形成金属薄板,通过此可在形成花纹时防止金属层产生裂纹,从而可以防止电解液向外部泄漏和湿气从外部透入。

[0091] 例如,上述金属层121b、122b可以包含选自铝、铜、磷青铜(phosphorbronze, PB)、铝青铜(aluminium bronze)、白铜、铍青铜(Beryllium-copper)、铬-铜、钛-铜、铁-铜、科森合金以及铬-锆铜合金中的一种以上。

[0092] 在此情况下,上述金属层121b、122b的线膨胀系数可以为 $1.0\times 10^{-7}\sim 1.7\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,优选地,可以为 $1.2\times 10^{-7}\sim 1.5\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 。这是因为,若线膨胀系数小于 $1.0\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,则无法确保充足的柔软性,从而当弯曲时会因外力产生裂纹(crack),若线膨胀系数大于 $1.7\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ,则会因刚性降低而形成严重的形态变形。

[0093] 这样的金属层121b、122b的平均厚度可以为 $5\mu\text{m}$ 以上,优选地,可以为 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ,更优选地,可以为 $30\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0094] 这是因为,若金属层的平均厚度小于 $5\mu\text{m}$ ,则湿气会渗透进收容部内部或者收容部内部的电解液会向外部泄漏。

[0095] 上述第二树脂层121c、122c位于外置材料120的露出面侧,用于加强外置材料的强度以及防止因外部施加的物理性接触而使外置材料产生刮擦之类的损伤。

[0096] 这样的第二树脂层121c、122c可以包含选自尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯、环烯烃聚合物(COP, Cyclo olefin polymer)、聚亚酰胺(PI, polyimide)以及氟类化合物中的一种以上,优选地,可以包含尼龙或氟类化合物。

[0097] 其中,上述氟类化合物可以包含选自聚四氟乙烯、全氟酸(PFA, perfluorinated acid)、氟化乙烯丙烯共聚物(FEP, fluorinated ethylene propylene copolymer)、聚乙烯四氟乙烯(ETFE, polyethylene tetrafluoro ethylene)、聚偏氟乙烯(PVDF, polyvinylidene fluoride)、乙烯三氟氯乙烯共聚物(ECTFE, Ethylene Chlorotrifluoroethylene)以及聚氯三氟氯乙烯(PCTFE, polychlorotrifluoroethylene)中的一种以上。

[0098] 其中,上述第二树脂层121c、122c的平均厚度可以为 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ,优选地,平均厚度可以为 $15\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ ,更优选地,可以为 $15\mu\text{m}\sim 35\mu\text{m}$ 。

[0099] 这是因为,若上述第二树脂层121c、122c的平均厚度小于 $10\mu\text{m}$ ,则无法确保机械物性,若大于 $50\mu\text{m}$ ,虽然有利于确保机械物性,但成本过高且不利于超薄化。

[0100] 另一方面,本发明的柔性电池100、100'还可以在金属层121b、122b和第一树脂层121a、122a之间包含粘结层。

[0101] 上述粘结层在金属层121b、122b和第一树脂层121a、122a之间起到提高粘结力的作用,同时防止外置材料的内部收容的电解液到达外置材料的金属层121b、122b,从而可以预防因酸性的电解液而腐蚀金属层121b、122b和/或第一树脂层121a、122a与金属层121b、122b的剥离。并且,即使在柔性电池100、100'在使用过程中由于异常过热等之类的问题而使柔性电池膨胀的情况下,也可以防止电解液的泄漏,从而带来安全方面的可靠性。

[0102] 为了提高与上述第一树脂层121a、122a的相容性粘结力,如上所述的上述粘结层可以由与第一树脂层121a、122a相似的物质形成。例如,上述粘结层可以包含选自硅、聚邻苯二甲酸酯、酸改性聚丙烯、以及酸改性聚乙烯(Pea, acid modified polyethylene)中的一种以上。

[0103] 在此情况下,上述粘结层的平均厚度可以为 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ,优选地,可以为 $10\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。若上述粘结层的平均厚度大于 $5\mu\text{m}$ ,则难以确保稳定的粘结力,若大于 $30\mu\text{m}$ 则不利于超薄化。

[0104] 并且,根据本发明的柔性电池100、100'还可在上述金属层121b、122b与第二树脂层121c、122c之间设置干层压层。

[0105] 上述干层压层起到使金属层121b、122b与第二树脂层121c、122c相粘结的作用,可以由公知的水性和/或油性的有机溶剂型粘合剂干燥形成。

[0106] 在此情况下,上述干层压层的平均厚度可以为 $1\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ ,优选地,可以为 $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ ,更优选地,可以为 $2.5\mu\text{m}\sim 3.5\mu\text{m}$ 。

[0107] 这是因为,若干层压层的平均厚度小于 $1\mu\text{m}$ ,则会因粘结力过弱而产生金属层121b、122b与第二树脂层121c、122c之间的剥离,若大于 $7\mu\text{m}$ ,则会因干层压层的厚度不必要地过厚而给用于进行弯曲和松弛的花纹的形成带来不利影响。

[0108] 另一方面,与上述电极组装体110一起封装于收容部的电解液可以使用通常使用的液态电解液。

[0109] 例如,上述电解液可以使用包含非水性有机溶剂和锂盐的溶质的有机电解液。其中,上述非水性有机溶剂可以使用碳酸盐、酯、醚或酮。上述碳酸盐可以使用碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)等,上述酯可以使用丁内酯(BL)、癸内酯(decanolide)、戊内酯(valerolactone)、甲瓦龙酸内酯(mevalonolactone)、己内酯、乙酸正甲酯、乙酸正丙酯等,上述醚可以使用二丁醚等,上述酮有聚甲基乙烯基酮,但本发明中使用的废属性有机溶剂的种类不受限制。

[0110] 并且,本发明使用的电解液可以包含锂盐,上述锂盐起到电池内的锂离子供给源的作用,使基本的锂离子电池的工作成为可能,例如,可以包含选自由 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAlO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$  ( $\text{C}_y\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2$ ) (其中 $x$ 及 $y$ 为有理数)以及 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 组成的组中的一种以上或它们的混合物。

[0111] 其中,根据本发明的柔性电池100、100'使用的电解液虽然可以为一般的液态电解液,但优选地,可以使用凝胶聚合物电解质,通过此可以防止具有液态电解液的柔性电池可能产生的卷取时的气体泄漏以及液体泄漏。

[0112] 上述凝胶聚合物电解质可以通过对包含非水性有机溶剂和锂盐溶剂、用于形成凝胶聚合物的单体和聚合引发剂的有机电解液进行凝胶化热处理来形成。这样的凝胶聚合物电解质虽然可以对上述有机电解液进行单独的热处理,也可以将柔性电池内部的分离膜浸渍于上述油剂电解液的状态下进行热处理,对单体进行原位(in-situ)聚合,来实施为凝胶状态的凝胶聚合物浸渍在分离膜114的气孔的形态。在柔性电池内的原位聚合反应通过热聚合来进行,聚合的时间大约需要20分钟至12小时,热聚合可以在 $40^\circ\text{C}$ 至 $90^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

[0113] 在此情况下,上述用于形成凝胶聚合物的单体通过聚合引发剂进行聚合反应,只要聚合物为能够形成凝胶聚合物的单体都可以使用。例如,可以有甲基丙烯酸甲酯(MMA)、聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸酯(PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)或对于其聚合物的单体、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯之类的具有2个以上官能团的聚丙烯酸酯。

[0114] 并且,上述聚合引发剂可以有例如过氧化苯甲酰(Benzoyl peroxide)、过氧化乙酰(Acetyl peroxide)、过氧化二月桂酰(Dilauryl peroxide)、二叔丁基过氧化物(Di-tertbutylperoxide)、异丙基氢过氧化物(Cumyl hydroperoxide)、过氧化氢等的有机过氧化物类或氢过氧化物,2,2-偶氮二(2-氰基丁烷)(2,2-Azobis(2-cyanobutane))、2,2-偶氮二(甲基丁腈)(2,2-Azobis(Methylbutyronitrile))等的偶氮化合物类等。上述聚合引发剂在热的作用下分解而形成自由基,通过自由基聚合与单体反应来形成凝胶聚合物电解质,即,凝胶聚合物。

[0115] 优选地,相对于有机电解液,可使用1重量百分比至10重量百分比的上述凝胶聚合

物形成用单体。若上述单体的含量小于1,则难以形成凝胶形态的电解质,若大于10重量百分比,则具有寿命劣化的问题。

[0116] 并且,可以包含相对于上述用于凝胶聚合物的单体0.01~5重量百分比的上述聚合引发剂。

[0117] 另一方面,如图4所示,本发明一实施例的柔性电池100包括覆盖上述外置材料120表面的外罩130,上述外罩130具有用于与充电对象设备进行电连接的至少一个端子部132,由此形成辅助电池的形态。其中,上述外罩130可以由塑料或金属等的具有刚性的材质形成,也可以使用硅或皮革等的柔性软质材料。

[0118] 其中,上述电辅助池可以实施为手链、脚链等的首饰、表带等,在不需要为上述充电对象设备充电时,可用作时尚用品,当需要向充电对象设备充电时,可以通过上述端子部132与充电对象设备进行电连接来以不受场所限制的方式为充电对象设备的主电池充电。

[0119] 其中,虽然图示了一对上述端子部132位于外罩130端部的情况,但不以此为限,上述端子部131的位置可以位于外罩130的侧部,也可以在外罩的上部面或下部面等之类的多种位置形成。并且,上述端子部132可以形成阴极端子和阳极端子分离的形态,也可以形成通用串行总线(USB)等之类阳极和阴极合并的形态。

[0120] 并且,本发明的柔性电池可用作需要柔性的电气和/或电子设备的主电池或辅助电池。例如,根据本发明的柔性电池可广泛用于智能手表的表带、可卷曲显示器等之类的电子设备等。

[0121] 另一方面,根据本发明的柔性电池100,只要是本发明所属技术领域一般能够使用的将电极组装体110与电解液一起通过外置材料120进行密封的制备方法,就可以不受限制的使用。

[0122] 其中,上述电极组装体110具有:阳极112,具有至少一面的一部分或全部涂敷有阳极活性物质112b的阳极集电体112a;以及阴极116,具有至少一面的一部分或全部涂敷有阴极活性物质116b的阴极集电体116a。上述电极组装体110包含弯曲时用于长度方向的收缩及松弛的花纹。

[0123] 另一方面,本发明的柔性电池具有即使为了提高柔性特性而以高强度形成花纹,也不会集电体和/或活性物质产生裂纹的效果。同时,随着形成规定的花纹,因而即使产生弯曲,也可以防止产生裂纹,即使反复弯曲,也可以防止或减少电池所需的物性方面的降低问题。这样的本发明的柔性电池可以应用于智能手表、表带等的可穿戴设备,还可应用于可卷曲显示器等的需要确保电池柔软性的多种电子设备。

[0124] 发明的具体实施方式

[0125] 以下,虽然通过实施例进一步详细说明本发明,但以下实施例并不限制本发明的范围,应被解释为有利于理解本发明。

[0126] 实施例1

[0127] 首先,准备厚度为30 $\mu\text{m}$ 的铝材质的金属层,在上述金属层的一面形成由流延聚丙烯构成的厚度为40 $\mu\text{m}$ 的第一树脂层,在上述金属层的另一面形成由尼龙膜构成的厚度为10 $\mu\text{m}$ 的第二树脂层,其中,在上述第一树脂层于金属层之间设置厚度为5 $\mu\text{m}$ 的酸变性聚丙烯层来制备总厚度为85 $\mu\text{m}$ 的外置材料,在上述酸变性聚丙烯层中,共聚物内的丙烯酸含量为6重量百分比。

[0128] 接着,为了制备电极组装体,首先准备阳极组装体以及阴极组装体。在铝材质的阳极集电体的两面各压铸厚度为 $50\mu\text{m}$ 的锂镍钴锰类阳极活性物质来制备阳极组装体。并且,在铜材质的箔片型阴极集电体的两面各压铸厚度为 $50\mu\text{m}$ 的石墨阴极活性物质来制备阴极组装体。之后,准备厚度为 $20\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯/聚萘二甲酸乙二醇酯(PET/PEN)材质的分离膜,将阳极组装体、分离膜及阴极组装体交互层叠来制备包含3个阳极组装体、6个分离膜、4个阴极组装体的电极组装体。

[0129] 之后,将准备好的外置材料的第一树脂层折向里面后,将电极组装体以与折叠的外置材料的第一树脂层相接触的方式配置于外置材料的内部,留下能够注入电解液的一部分空间后在 $150^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行10秒钟的热压。之后,通过上述一部分空间注入普通的用于锂离子二次电池的电解液,在 $150^{\circ}\text{C}$ 的温度下对注入电解液的部分进行10秒钟的热压来制备了电池。然后,形成如图3所示的波纹形态的花纹,形成能够以 $R35\sim 75$ 的半径(Radius)弯曲(Bending)的花纹来制备了柔性电池。

[0130] 在此情况下,在柔性电池中,阳极集电体的厚度为 $20\mu\text{m}$ ,阴极集电体的厚度为 $15\mu\text{m}$ ,在阴极集电体中,面内的与上述长度方向相垂直的方向的延伸率为20%,另一方面,在此情况下,上述延伸率表示阴极集电体可以拉伸至断裂为止的程度。

[0131] 实施例2至实施例13

[0132] 以与上述实施例1相同的方式实施,但通过变更阳极集电体的厚度、阴极集电体的厚度以及延伸率等来制备了如表1至表3所示的柔性电池。

[0133] 实验例

[0134] 1. 花纹形成后阳极耐久性评价

[0135] 阳极活性物质和阳极集电体未产生任何异常表示为“○”,阳极活性物质和阳极集电体产生裂纹、产生层间剥离等任何异常的情况表示为“×”,来对花纹形成后的阳极耐久性进行评价。

[0136] 2. 花纹形成后阴极耐久性评价

[0137] 阴极活性物质和阴极集电体未产生任何异常表示为“○”,阴极活性物质和阴极集电体产生裂纹、产生层间剥离等任何异常的情况表示为“×”,来对花纹形成后的阴极耐久性进行评价。

[0138] 3. 柔性电池耐久性评价

[0139] 以制备的柔性电池的短轴方向末端互相接触的方式反复折叠30000次,未产生任何异常表示为“○”,产生接合部的损伤、电解液流出等任何问题的情况表示为“×”,来评价柔性电池的耐久性。

[0140] 表1

区分		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
阳极集电体	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	20	5	15	25	35
	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	15	15	15	15	15
阴极集电体	延伸率 (%)	20	20	20	20	20
	延伸率 (%)	20	20	20	20	20
柔性电池	阳极耐久性	○	×	○	○	×
	阴极耐久性	○	○	○	○	○
	耐久性评价	○	○	○	○	×

[0141] 表2

区分		实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9
阳极集电体	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	20	20	20	20
	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	2	6	10	25
阴极集电体	延伸率 (%)	20	20	20	20
	延伸率 (%)	20	20	20	20
柔性电池	阳极耐久性	○	○	○	○
	阴极耐久性	×	○	○	×
	耐久性评价	○	○	○	×

[0142] 表3

区分		实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13
阳极集电体	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	20	20	20	20
	厚度 ( $\mu\text{m}$ )	15	15	15	15
阴极集电体	延伸率 (%)	10	15	25	30
	延伸率 (%)	10	15	25	30
柔性电池	阳极耐久性	○	○	○	○
	阴极耐久性	×	○	○	○
	耐久性评价	×	○	○	×

[0143]

[0146] 由上述表1至表3可知,与其中的一个条件发生改变的实施例2、实施例5、实施例6、实施例9、实施例10及实施例13相比,全部满足本发明的阳极集电体的厚度、阴极集电体的厚度及延伸率等条件的实施例1、实施例3、实施例4、实施例7、实施例8、实施例11以及实施例12表现出优秀的阳极耐久性、阴极耐久性,所制备的柔性电池的耐久性优秀。

[0147] 以上,虽然详细说明了本发明的一实施例,但本说明书中所公开的实施例并不限定本发明的思想,理解本发明的思想的本发明所属技术领域的普通技术人员可在相同的思想范围内通过结构要素的附加、变更、删除、添加等来轻松导出其他实施例,但这也属于本发明的思想范围内。

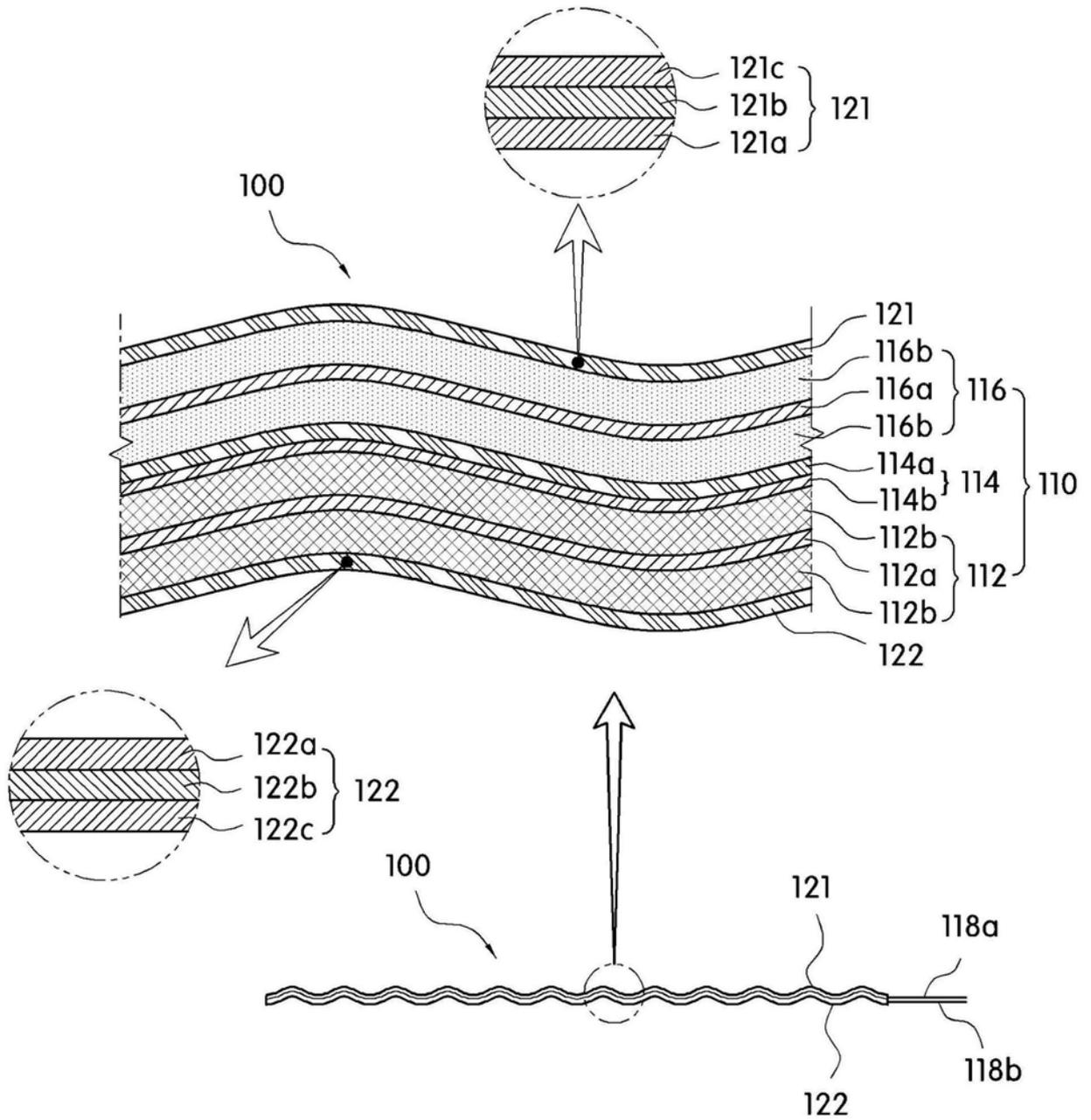


图1

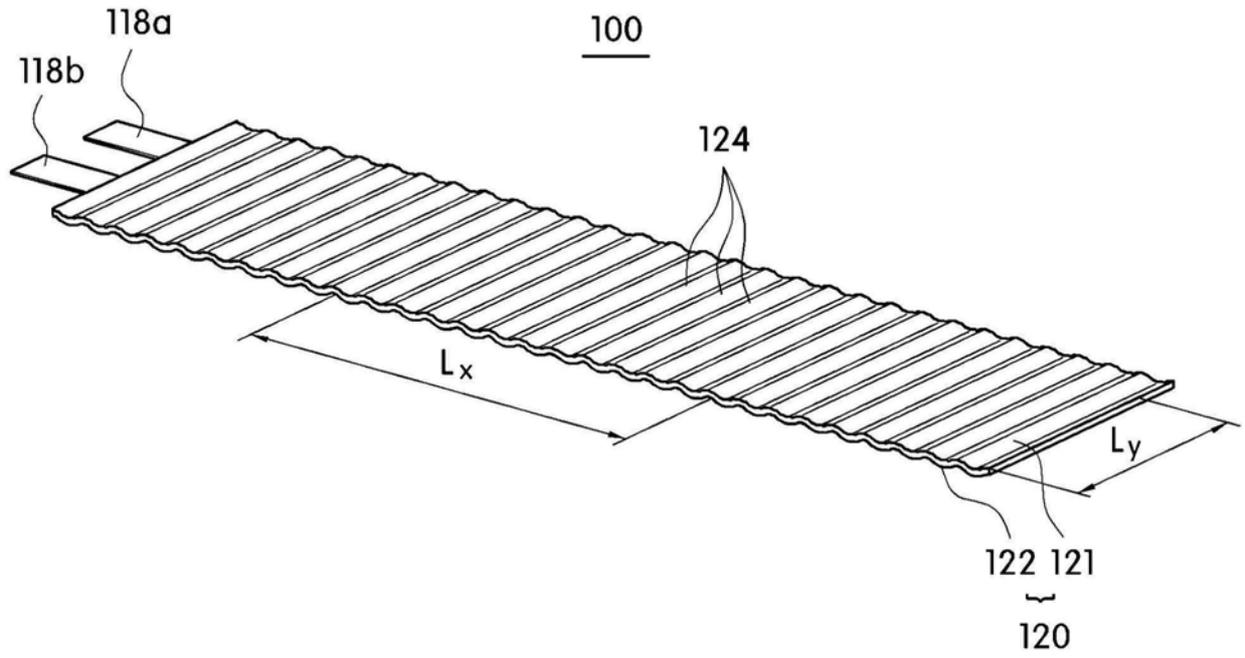


图2

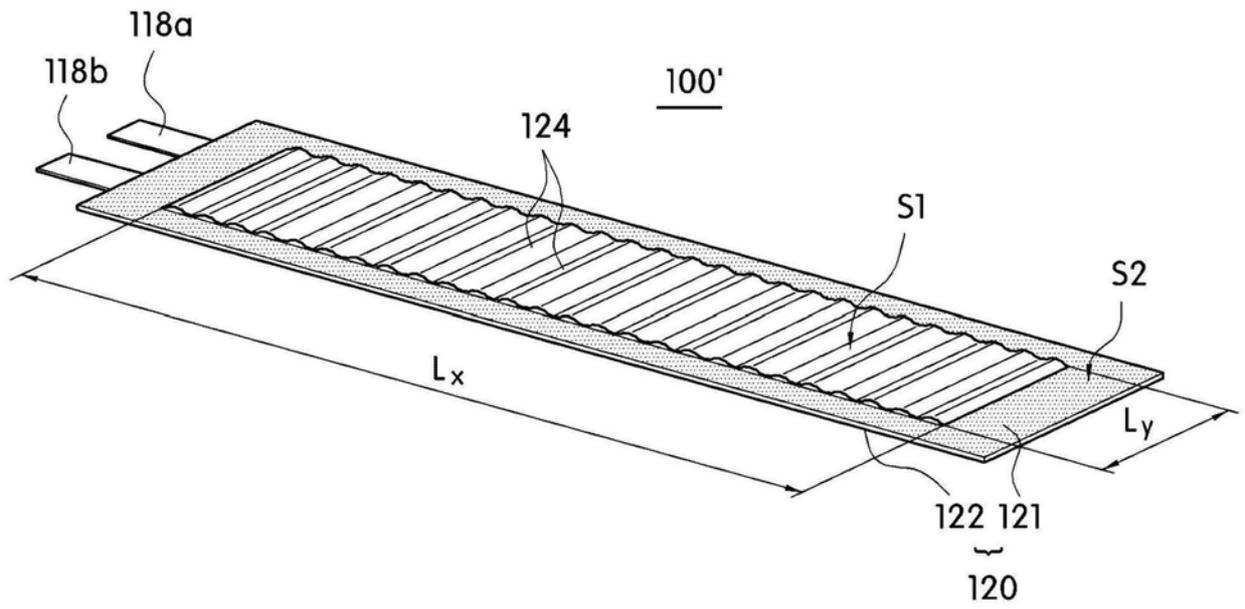


图3

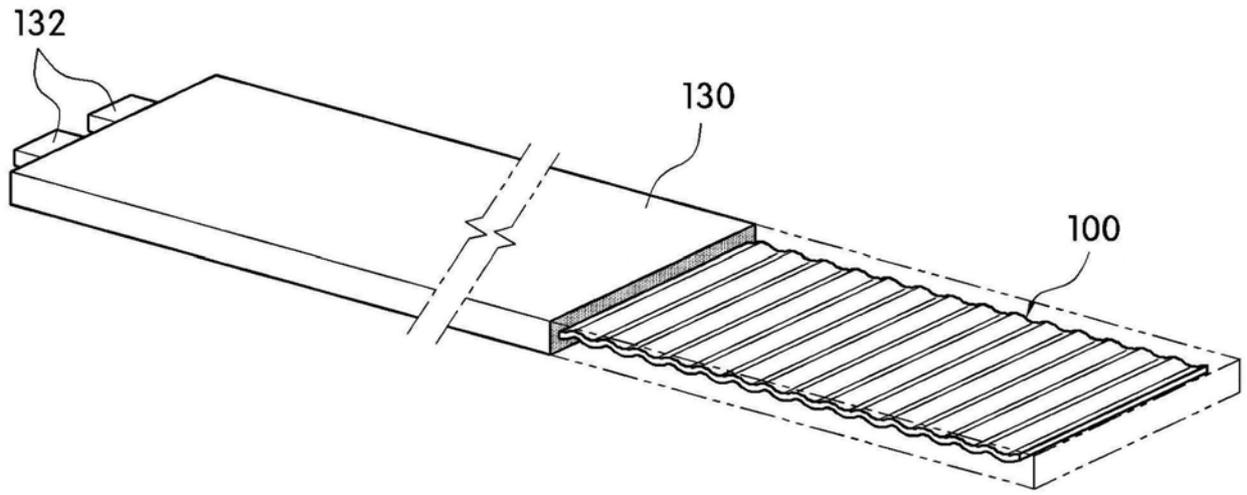


图4