



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104916849 B

(45)授权公告日 2017.06.09

(21)申请号 201510395345.6

H01M 10/058(2010.01)

(22)申请日 2015.07.04

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 103125038 A, 2013.05.29, 权利要求1-2, 说明书第0024段, 说明书第0095段.

申请公布号 CN 104916849 A

审查员 赵晔

(43)申请公布日 2015.09.16

(73)专利权人 广东烛光新能源科技有限公司

地址 523000 广东省东莞市松山湖高新技术产业开发区创新科技园11号楼2楼201D、201E、205室

(72)发明人 杨玉洁

(74)专利代理机构 广东莞信律师事务所 44332

代理人 吴炳贤

(51)Int.Cl.

H01M 4/70(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

一种柔性器件及其制备方法

(57)摘要

本发明属于柔性器件技术领域,特别涉及一种柔性器件:包括一片正极片、一片负极片和隔离膜,所述正极片由正极活性物质和正极集流体组成,所述正极集流体分为A表面和B表面;所述正极集流体具有多孔结构,包括孔结构区和非孔区,所述孔结构区和所述非孔区的体积分别为V1、V2,且 $V1/(V1+V2) \geq 10\%$ ;所述孔结构区的孔洞与所述负极集流体的A表面或B表面连通。本发明采用多孔集流体,使得正极活性物质完全或部分嵌入多孔集流体的孔结构中,从而增加集流体与活性物质之间的粘接力,确保柔性器件在弯折过程中界面紧密粘接;因此制备出来的柔性器件具有更加优异的柔性及电化学性能。

1. 一种柔性器件,包括一片正极片、一片负极片和隔离膜,所述正极片由正极活性物质和正极集流体组成,所述正极集流体分为A表面和B表面;其特征在于:

所述正极集流体具有多孔结构,包括孔结构区和非孔区,所述孔结构区和所述非孔区的体积分别为 $V_1$ 、 $V_2$ ,且 $V_1/(V_1+V_2) \geq 10\%$ ;

所述孔结构区的孔洞与所述正极集流体的A表面或B表面连通;

所述孔结构区的所有孔洞与所述正极集流体的A表面连通但与所述正极集流体的B表面不连通;或所述孔结构区的所有孔洞与所述负极集流体的A表面不连通但与所述负极集流体的B表面连通;并且所述孔洞到不连通的一个表面的距离为 $h$ ,且 $h \geq 1\mu\text{m}$ ;

所述正极集流体的厚度为 $a$ ,且 $2\mu\text{m} \leq a \leq 1000\mu\text{m}$ ;所述多孔结构集流体的孔等效直径为 $d$ ,且 $0.1\mu\text{m} \leq d \leq 2\text{cm}$ ;所述多孔结构集流体的孔间距为 $b$ ,且 $0.05\mu\text{m} \leq b \leq 1\text{cm}$ ;所述正极集流体的孔长度为 $L$ ,且 $L \leq 4a$ ;所述正极集流体为金属单质、金属与金属形成的合金、金属与非金属形成的合金中的至少一种。

2. 一种权利要求1所述的柔性器件,其特征在于, $10\mu\text{m} \leq h \leq 100\mu\text{m}$ , $5\mu\text{m} \leq a \leq 500\mu\text{m}$ , $0.6\mu\text{m} \leq d \leq 1\text{cm}$ , $0.05\mu\text{m} \leq b \leq 10\text{mm}$ , $L \leq 2a$ ;所述正极集流体的孔的形状为圆形、椭圆形、多边形中的至少一种。

3. 一种权利要求1所述的柔性器件,其特征在于,所述正极活性物质分布于所述正极集流体的所述孔结构区中或/和所述正极集流体的与所述孔结构区连通的表面,分布于所述正极集流体的所述孔结构区中的正极活性物质的质量为 $W_1$ ,分布于所述正极集流体的与所述孔结构区连通的表面的正极活性物质的质量为 $W_2$ ,且 $W_1/(W_1+W_2) \geq 10\%$ ;所述正极片中还含有导电剂或/和粘接剂。

4. 一种权利要求3所述的柔性器件,其特征在于, $V_1/(V_1+V_2) \geq 50\%$ ;  $W_1/(W_1+W_2) \geq 50\%$ 。

5. 一种权利要求1所述的柔性器件,其特征在于,所述金属包括Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al、Ga、In、Ge、Sn、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、W、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu中的至少一种;所述非金属包括H、B、C、N、O、Si、P、S、As、Se、Te、F、Cl、Br、I中的至少一种。

6. 一种权利要求3所述的柔性器件,其特征在于,所述正极活性物质包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂铁氧化物、锂钒氧化物、硫或硫化物/硫复合物阴极材料、多元复合化合物和聚阴离子阴极材料中的至少一种;所述导电剂包括导电碳黑、超级导电碳、碳纳米管、科琴黑、石墨烯中的至少一种;所述粘接剂包括共聚四氟乙烯、均聚四氟乙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚烯烃、氟化橡胶、聚胺酯中的至少一种。

7. 一种权利要求1所述的柔性器件的制备方法,其特征在于,主要包括以下步骤:

步骤1,多孔集流体制备:选择无孔集流体,刻蚀得到孔结构与集流体的一个表面连通的多孔集流体;

步骤2,正极片制备:将正极活性物质布置于步骤1所述与孔结构连通一侧的多孔集流体上,得到正极片;

步骤3,电池组装:将上述正极片与隔离膜、负极片组装,化成、整形得到柔性器件。

8. 一种权利要求7所述的柔性器件的制备方法,其特征在于,步骤1所述的刻蚀包括激

---

光烧蚀、化学刻蚀、量子轰击中的至少一种。

## 一种柔性器件及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于柔性器件技术领域,特别涉及一种柔性器件及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 1991年,日本索尼公司创造性的采用炭材料作为锂离子电池阳极材料,为锂离子电池领域带来了革命性的变化;自此之后,锂离子电池技术迅猛发展,在移动电话、摄像机、笔记本电脑以及其他便携式电器上面大量运用。锂离子电池具有诸多优点,例如电压高、体积小、质量轻、比能量高、无记忆效应、无污染、自放电小、循环寿命长等,是二十一世纪理想的移动电器电源、电动汽车电源以及储电站用储电器。

[0003] 但随着电子器件朝着个性化方向发展,大量创造性电子产品迅速涌现而出:如智能手表、智能眼镜、智能手环等可穿戴设备在短短几年时间内相继出现并获得广大消费者的认可。与传统电子产品不同,这类电子产品具有外形非规则、柔性等特征,因此对这些电子产品的供电部件(即电池)提出了新的要求:非规则、柔性等。

[0004] 对于柔性器件,在来回的弯折过程中,器件内部界面将受到严峻的挑战;而电化学器件,界面反应是影响其性能的决定性因素之一;因此要保证柔性器件具有优良的电化学性能,必须确保该器件具有优良的界面粘接力。

[0005] 于2013年7月4公布的美国专利申请公开号2013/0171490A1公开了一种柔性电池组,通过上、下叠层将一系列电池排列,并通过电池之间的粘附剂将上下粘附层粘合而使电池隔离,从而制备柔性电池组。但是这种设计的柔性电池组在弯折时,由于顶部层及底部层硬性较强,受应力影响,柔性电池组的弯折程度及抗疲劳强度受到很大的限制,影响柔性电池组性能的发挥;粘结剂在一定的弯曲角度和弯曲次数后,粘接强度会下降,导致其牢靠性变差,而且在与粘结剂相近的非粘结区域由于作用力不一致容易产生疲劳,对柔性电池组的安全性能有风险。并且该方法需要控制粘附剂的粘接强度和每个区域使用量的均一,量产的难度很大。

[0006] 有鉴于此,确有必要提供一种新的柔性器件,使得其具有优异的界面粘接力,即使经过多次弯折后仍然紧密粘接,从而制备出性能优良的柔性器件。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的在于:针对现有技术的不足,而提供的一种柔性器件,包括一片正极片、一片负极片和隔离膜,所述正极片由正极活性物质和正极集流体组成,所述正极集流体分为A表面和B表面;所述正极集流体具有多孔结构,包括孔结构区和非孔区,所述孔结构区和所述非孔区的体积分别为 $V_1$ 、 $V_2$ ,且 $V_1/(V_1+V_2) \geq 10\%$ ;所述孔结构区的孔洞与所述正极集流体的A表面或B表面连通。本发明采用多孔集流体,使得活性物质完全或部分嵌入多孔集流体的孔结构中,从而增加集流体与活性物质之间的粘接力,确保柔性器件在弯折过程中界面紧密粘接;因此制备出来的柔性器件具有更加优异的柔性及电化学性能。

[0008] 为了达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种柔性器件,包括一片正极片、一片负极片和隔离膜,所述正极片由正极活性物质和正极集流体组成,所述正极集流体分为A表面和B表面;所述正极集流体具有多孔结构,包括孔结构区和非孔区,所述孔结构区和所述非孔区的体积分别为 $V_1$ 、 $V_2$ ,且 $V_1/(V_1+V_2) \geq 10\%$ ,此时集流体中含有足够的孔洞,提供了存储活性物质的空间;所述孔结构区的孔洞与所述负极集流体的A表面或B表面连通,此时便与将活性物质填入孔洞中,同时充放电时作为离子通道。

[0010] 作为本发明柔性器件的一种改进,所述孔结构区的所有孔洞与所述负极集流体的A表面连通但与所述负极集流体的B表面不连通;或所述孔结构区的所有孔洞与所述负极集流体的A表面不连通但与所述负极集流体的B表面连通;并且所述孔洞到不连通的一个表面的距离为 $h$ ,且 $h \geq 1\mu\text{m}$ ,非连通一侧的集流体充当封装材料,用于阻隔水气,因此当 $h$ 值过小时,不能起到有效的阻隔水气作用。

[0011] 作为本发明柔性器件的一种改进,所述正极集流体的厚度为 $a$ ,且 $2\mu\text{m} \leq a \leq 1000\mu\text{m}$ ,多孔结构层厚度过大时,会增加离子扩散路径,使得电池的倍率性能变差;所述多孔结构集流体的孔等效直径为 $d$ (等效孔直径是指将孔面积换算成一个圆面积时,所述圆的直径),且 $0.1\mu\text{m} \leq d \leq 2\text{cm}$ ,等效直径过小,无法填充足够的活性物质,等效直径过大,无法充分的展现孔结构对活性物质的固定作用,且会影响电极的电子电导;所述多孔结构集流体的孔间距为 $b$ ,且 $0.05\mu\text{m} \leq b \leq 1\text{cm}$ ;所述正极集流体的孔长度为 $L$ ,且 $L \leq 4a$ ,孔深度过大时,必定增加填充在孔结构中活性物质的离子传输路径,从而影响电池的倍率性能;所述负极集流体为金属单质、金属与金属形成的合金、金属与非金属形成的合金中的至少一种,或者为金属单质或合金与其他材料形成的复合材料。

[0012] 作为本发明柔性器件的一种改进, $10\mu\text{m} \leq h \leq 100\mu\text{m}$ , $5\mu\text{m} \leq a \leq 500\mu\text{m}$ , $0.6\mu\text{m} \leq d \leq 1\text{cm}$ , $0.05\mu\text{m} \leq b \leq 10\text{mm}$ , $L \leq 2a$ ;所述正极集流体的孔的形状为圆形、椭圆形、多边形、非规则形状(如线段与弧线构成的孔洞等)中的至少一种。

[0013] 作为本发明柔性器件的一种改进,所述正极活性物质分布于所述负极集流体的所述孔结构区中或/和所述负极集流体的与所述孔结构区连通的表面,分布于所述正极集流体的所述孔结构区中的正极活性物质的质量为 $W_1$ ,分布于所述正极集流体的与所述孔结构区连通的表面的正极活性物质的质量为 $W_2$ ,且 $W_1/(W_1+W_2) \geq 10\%$ ,此时活性物质部分或全部的填入所述多孔集流体的孔洞中;所述正极片中还含有导电剂或/和粘接剂。

[0014] 作为本发明柔性器件的一种改进, $V_1/(V_1+V_2) \geq 50\%$ ;  $W_1/(W_1+W_2) \geq 50\%$ 。

[0015] 作为本发明柔性器件的一种改进,所述金属包括Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Al、Ga、In、Ge、Sn、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、W、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu中的至少一种;所述非金属包括H、B、C、N、O、Si、P、S、As、Se、Te、F、Cl、Br、I中的至少一种;所述其他材料为高分子复合材料,所述高分子复合材料为由所述非金属元素形成的分子量在200以上的有机物,包括聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANi)、聚丙烯腈(PAN)、聚乙撑二氧噻吩(PEDOT)、聚环氧乙烷(PEO)或聚乙二醇(PEG)中的至少一种。

[0016] 作为本发明柔性器件的一种改进,所述正极活性物质包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂铁氧化物、锂钒氧化物、硫或硫化物/硫复合物阴极材料、三元或多元复合化合物和聚阴离子阴极材料中的至少一种;所述导电剂包括导电碳黑、超级导电碳、碳纳

米管、科琴黑、石墨烯中的至少一种；所述粘接剂包括共聚四氟乙烯、均聚四氟乙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素钠、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚烯烃、氟化橡胶、聚胺酯中的至少一种。

[0017] 本发明还包括一种柔性器件的制备方法，主要包括以下步骤：

[0018] 步骤1，多孔集流体制备：选择无孔集流体，刻蚀得到孔结构与集流体的一个表面连通的多孔集流体；

[0019] 步骤2，正极片制备：将正极活性物质布置于步骤1所述与孔结构连通一侧的多孔集流体上，得到正极片；

[0020] 步骤3，电池组装：将上述正极片与隔离膜、负极片组装，化成、整形得到柔性器件。

[0021] 作为本发明一种柔性器件的制备方法的一种改进，步骤1所述的刻蚀包括激光烧蚀、化学刻蚀、量子轰击中的至少一种；步骤3所述的负极片的集流体可以为多孔集流体。

[0022] 此外，为了增加本发明柔性器件抗磨损性能，还可以在作为封装材料的集流体表层增加一层聚合物层，如聚乙烯、尼龙层等，同时该保护层还能起到隔绝电子的目的。

[0023] 与现有技术相比，本发明柔性器件及其制备方法具有如下优点：

[0024] 1. 使用多孔集流体的孔洞存储部分正极活性物质，可以减少涂敷于集流体表面的活性物质量，从而降低表面活性物质涂层厚度，增加表面涂层与集流体的附着力；

[0025] 2. 使用多孔集流体，可以增加电极涂层与集流体的接触面积，从而增加集流体与涂层之间的粘接力；

[0026] 3. 使用多孔集流体，孔洞中的活性物质与集流体表层的活性物质构成一个有机整体，其与集流体之间构成巢卵结构，可以极大的增加两种之间的粘接强度；

[0027] 4. 由于该多孔集流体为非穿孔结构，即多孔结构仅与集流体的一个面连通，而未联通一侧可以作为外封装材料取代传统电池的外封装材料（如铝塑膜、铝壳等），阻隔水气渗透进入柔性器件内，因此可以减少该柔性器件的界面总数（即减少电极与封装材料之间的界面，共两个），对改善柔性器件界面问题具有巨大的意义，因此制备的柔性器件具有更加优异的性能。

## 具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施方式对本发明及其有益效果进行详细说明，但本发明的实施方式不限于此。

[0029] 比较例1

[0030] 集流体制备：选择厚度为100 $\mu$ m的铝箔为集流体待用。

[0031] 正极片制备：以硫-多孔碳为正极活性物质（硫的负载量为70%），PVDF为粘接剂、Supper-P为导电剂（三者质量比例为94:3:3）、NMP为溶剂配置浆料；之后涂敷在上述集流体的一个表面，烘干、冷压、分切成单片（四周围为空箔材区，中间为涂敷区）待用。

[0032] 电池组装：将负极片（单面涂层，四周围为空箔材区，中间为涂敷区）、隔离膜（含有pvdf涂层）分切成与上述正极片相匹配的尺寸；烘干，再在正极涂层上喷洒电解液得到浸润后的正极片；在负极集流体四周的空箔材（涂层同侧）区布置粘接层，按照负极片、隔离膜、正极片的方式堆叠（正负极活性物均朝向隔离膜），之后热复合使得正极、隔离膜、负极紧密粘接，同时布置于负极集流体四周的粘接层将正负极片紧密粘接在一起，且起到密封四周

的目的;在经过化成、整形得到柔性器件。

[0033] 实施例1

[0034] 多孔集流体的制备:选择厚度为100 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔的方式,对集流体进行烧结从而得到孔形状为圆形、孔直径为2 $\mu\text{m}$ ,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为1 $\mu\text{m}$ 、孔深度为99 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;

[0035] 正极片制备:以硫-多孔碳为正极活性物质(硫的负载量为70%),PVDF为粘接剂、Supper-P为导电剂(三者质量比例为94:3:3)、NMP为溶剂配置浆料;之后涂敷在上述多孔集流体含有孔结构一侧的表面(涂敷时控制涂敷厚度,使得 $W1/(W1+W2) = 50\%$ ),烘干、冷压、分切成单片(四周围为空箔材区,中间为涂敷区)待用。

[0036] 电池组装:同比较例1;

[0037] 实施例2

[0038] 与实施例1不同之处在于,包括如下步骤:

[0039] 多孔集流体的制备:多孔集流体的孔深度为90 $\mu\text{m}$ 。

[0040] 其余与实施例1相同,不再赘述。

[0041] 实施例3

[0042] 与实施例1不同之处在于,包括如下步骤:

[0043] 多孔集流体的制备:选择厚度为100 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔的方式,对集流体进行烧结从而得到孔形状为圆形、孔直径为1 $\mu\text{m}$ ,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为4.17 $\mu\text{m}$ 、孔深度为85 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;

[0044] 正极片制备:以硫-多孔碳为正极活性物质(硫的负载量为70%),PVDF为粘接剂、Supper-P为导电剂(三者质量比例为94:3:3)、NMP为溶剂配置浆料;之后涂敷在上述多孔集流体含有孔结构一侧的表面(涂敷时控制涂敷厚度,使得 $W1/(W1+W2) = 10\%$ ),烘干、冷压、分切成单片(四周围为空箔材区,中间为涂敷区)待用。

[0045] 其余与实施例1相同,不再赘述。

[0046] 实施例4

[0047] 与实施例1不同之处在于,包括如下步骤:

[0048] 多孔集流体的制备:选择厚度为150 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔的方式,对集流体进行烧结从而得到孔形状为圆形、孔直径为0.1 $\mu\text{m}$ ,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为0.05 $\mu\text{m}$ 、孔深度为130 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;

[0049] 正极片制备:以硫为正极活性物质,将其与上述多孔集流体置于200 $^{\circ}\text{C}$ 的密封环境中加热,使得硫融化并渗透进入多孔集流体的孔结构中,此时,活性物质硫全部被限制于多孔集流体的孔结构中(即 $W1/(W1+W2) = 100\%$ ),冷却后取出即得到正极片;

[0050] 其余与实施例1相同,不再赘述。

[0051] 实施例5

[0052] 与实施例4不同之处在于,包括如下步骤:

[0053] 多孔集流体的制备:选择厚度为150 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔的方式,对集流体进行烧结从而得到孔形状为圆形、孔直径为0.6 $\mu\text{m}$ ,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为0.05 $\mu\text{m}$ 、孔深度为130 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;

[0054] 其余与实施例1相同,不再赘述。

[0055] 实施例6

[0056] 与实施例4不同之处在于,包括如下步骤:

[0057] 多孔集流体的制备:选择厚度为150 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔的方式,对集流体进行烧结从而得到孔形状为圆形、孔直径为2 $\mu\text{m}$ ,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为0.05 $\mu\text{m}$ 、孔深度为130 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;

[0058] 其余与实施例4相同,不再赘述。

[0059] 实施例7

[0060] 多孔集流体的制备:选择厚度为1000 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔即化学腐蚀的方式,对集流体进行烧结、腐蚀从而得到孔形状为正方形、孔的等效直径为2cm,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为1cm、孔深度为1500 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;

[0061] 正极片制备:以磷酸铁锂为正极活性物质,PVDF为粘接剂、Supper-P为导电剂(三者质量比例为94:3:3)、NMP为溶剂配置浆料;之后涂敷在上述多孔集流体含有孔结构一侧的表面(涂敷时控制涂敷厚度,使得 $W1/(W1+W2) = 90\%$ ),烘干、冷压、分切成单片(四周围为空腹材区,中间为涂敷区)待用。

[0062] 电池组装:同比较例1;

[0063] 实施例8

[0064] 与实施例7不同之处在于,包括如下步骤:

[0065] 多孔集流体的制备:选择厚度为300 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔即化学腐蚀的方式,对集流体进行烧结、腐蚀从而得到孔形状为正方形、孔的等效直径为1cm,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为10mm、孔深度为360 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;

[0066] 其余与实施例7相同,不再赘述。

[0067] 实施例9

[0068] 与实施例7不同之处在于,包括如下步骤:

[0069] 多孔集流体的制备:选择厚度为300 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔、化学腐蚀的方式,对集流体进行烧结、腐蚀从而得到正方形孔洞、孔等效直径为200 $\mu\text{m}$ ,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为5 $\mu\text{m}$ 、孔深度为600 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;

[0070] 其余与实施例7相同,不再赘述。

[0071] 实施例10

[0072] 与实施例7不同之处在于,包括如下步骤:

[0073] 多孔集流体的制备:选择厚度为300 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔、化学腐蚀的方式,对集流体进行烧结、腐蚀从而得到正方形孔洞、孔等效直径为200 $\mu\text{m}$ ,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为5 $\mu\text{m}$ 、孔深度为1200 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;

[0074] 其余与实施例7相同,不再赘述。

[0075] 实施例11

[0076] 与实施例7不同之处在于,包括如下步骤:



- [0077] 多孔集流体材质为镍,厚度为500 $\mu\text{m}$ ,孔深度为750 $\mu\text{m}$ ,正极活性物质为钴酸锂。
- [0078] 其余与实施例7相同,不再赘述。
- [0079] 实施例12
- [0080] 与实施例7不同之处在于,包括如下步骤:
- [0081] 多孔集流体材质为聚吡咯,正极活性物质为镍钴锰材料。
- [0082] 其余与实施例7相同,不再赘述。
- [0083] 实施例13
- [0084] 与实施例1不同之处在于,本实施例主要包括如下步骤:
- [0085] 多孔集流体的制备:选择厚度为5 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔的方式,对集流体进行烧结从而得到孔形状为圆形、孔直径为2 $\mu\text{m}$ ,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为1 $\mu\text{m}$ 、孔深度为4 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;
- [0086] 其余与实施例1相同,不再赘述。
- [0087] 实施例14
- [0088] 与实施例1不同之处在于,本实施例主要包括如下步骤:
- [0089] 多孔集流体的制备:选择厚度为20 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔的方式,对集流体进行烧结从而得到孔形状为圆形、孔直径为2 $\mu\text{m}$ ,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为1 $\mu\text{m}$ 、孔深度为19 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;
- [0090] 其余与实施例1相同,不再赘述。
- [0091] 实施例15
- [0092] 与实施例1不同之处在于,本实施例主要包括如下步骤:
- [0093] 多孔集流体的制备:选择厚度为50 $\mu\text{m}$ 的铝箔为正极集流体,之后采用激光打孔的方式,对集流体进行烧结从而得到孔形状为圆形、孔直径为2 $\mu\text{m}$ ,孔间距(两孔最接近的边缘之间的距离)为1 $\mu\text{m}$ 、孔深度为49 $\mu\text{m}$ 的孔洞,从而得到多孔集流体待用;
- [0094] 其余与实施例1相同,不再赘述。
- [0095] 容量测试:在35 $^{\circ}\text{C}$ 环境中按如下流程对实施例7~实施例12的电芯进行容量测试:静置3min;0.5C恒流充电至4.2V,恒压充电至0.05C;静置3min;0.5C恒流放电至3.0V得到首次放电容量D0;静置3min之后完成容量测试;所得结果见表1。
- [0096] 容量测试:在35 $^{\circ}\text{C}$ 环境中按如下流程对比较例、实施例1~实施例6、实施例13~实施例15的电芯进行容量测试:静置3min;0.5C恒流放电至1.5V,得到首次放电容量D0;静置3min;0.5C恒流充电至2.8V,恒压充电至0.05C;静置3min;0.5C恒流放电至1.5V,得到首次放电容量D1(为实际的放电容量);静置3min之后完成容量测试;所得结果见表1。
- [0097] 弯折:将比较例及各实施例中柔性电芯进行0度~180度弯折,弯折次数500次;之后分别按照上述流程对比较例和各实施例进行容量测试。
- [0098] 电芯倍率性能测试(取容量测试后电芯):实施例7-12制备得到的锂离子电池进行倍率测试。将电芯于35 $^{\circ}\text{C}$ 环境中进行倍率测试,流程为:静置3min;0.5C恒流充电至4.2V,恒压充电至0.05C;静置3min;0.2C恒流放电至3.0V得到首次放电容量D0。静置3min;0.5C恒流充电至4.2V,恒压充电至0.05C;静置3min;2C恒流放电至3.0V得到首次放电容量D1。倍率性能 $\text{Rate}=\text{D1}/\text{D0}$ ,所得结果见表1。
- [0099] 电芯倍率性能测试(取容量测试后电芯):比较例与实施例1-6、实施例13~实施例

15制备得到的锂离子电池进行倍率测试。将电芯于35℃环境中进行倍率测试,流程为:静置3min;0.5C恒流充电至2.8V,恒压充电至0.05C;静置3min;0.2C恒流放电至1.5V得到首次放电容量D0。静置3min;0.5C恒流充电至2.8V,恒压充电至0.05C;静置3min;2C恒流放电至1.5V得到首次放电容量D1。倍率性能Rate=D1/D0,所得结果见表1。

[0100] 表1,比较例与实施例的储能器件的电性能表

[0101]

	$\sqrt{1/(1+W2)}$	孔与未联通 表面距离h	集流体 厚度a	孔等效直 径d	孔间距 b	孔长度 L	$\sqrt{1/(1+W2)}$	容量 mAh	弯折500次后 容量/mAh	倍率性能
比较例	-	-	-	-	-	-	0%	12.3	1.1	56%
实施例1	34.54%	1 $\mu$ m	100 $\mu$ m	2 $\mu$ m	1 $\mu$ m	0.99a	50%	14.1	13.7	64%
实施例2	31.40%	10 $\mu$ m	100 $\mu$ m	2 $\mu$ m	1 $\mu$ m	0.9a	50%	13.2	12.6	63%
实施例3	10%	15 $\mu$ m	100 $\mu$ m	1 $\mu$ m	4.17 $\mu$ m	0.85a	10%	17.2	8.9	55%
实施例4	30.24%	20 $\mu$ m	150 $\mu$ m	0.1 $\mu$ m	0.05 $\mu$ m	0.87a	100%	11.7	11.7	78%
实施例5	58.00%	20 $\mu$ m	150 $\mu$ m	0.8 $\mu$ m	0.05 $\mu$ m	0.87a	100%	20.2	20.2	55%
实施例6	64.76%	20 $\mu$ m	150 $\mu$ m	2 $\mu$ m	0.05 $\mu$ m	0.87a	100%	22.9	22.9	39%
实施例7	50%	100 $\mu$ m	1000 $\mu$ m	2cm	1cm	1.5a	80%	22.1	21.3	45%
实施例8	79%	20 $\mu$ m	300 $\mu$ m	1cm	10mm	1.2a	90%	9.2	9.2	66%
实施例9	79%	20 $\mu$ m	300 $\mu$ m	200 $\mu$ m	5mm	2a	90%	9.1	9	57%
实施例10	70%	20 $\mu$ m	300 $\mu$ m	200 $\mu$ m	5mm	4a	90%	9.1	8.9	50%
实施例11	50%	100 $\mu$ m	500 $\mu$ m	2cm	1cm	1.5a	80%	13.2	11.8	40%
实施例12	50%	100 $\mu$ m	1000 $\mu$ m	2cm	1cm	1.5a	80%	22.7	20.9	31%
实施例13	27.91%	1 $\mu$ m	5 $\mu$ m	2 $\mu$ m	1 $\mu$ m	0.80a	50%	0.5	0.56	81%
实施例14	33.14%	1 $\mu$ m	20 $\mu$ m	2 $\mu$ m	1 $\mu$ m	0.95a	50%	2.7	2.4	76%
实施例15	34.19%	1 $\mu$ m	50 $\mu$ m	2 $\mu$ m	1 $\mu$ m	0.98a	50%	7	6.7	70%

[0102] 由表1,对比比较例1、实施例1~6可得,使用本发明制备的柔性电池,弯折500次后电池容量保持率更高,说明本发明的电池具有更好的综合性能。

[0103] 将实施例1、2制备的柔性电芯置于60℃,95%湿度的环境中存储20天,发现实施例1的柔性电芯胀气,实施例2的电芯完好,这是由于实施例1的多孔集流体非穿孔厚度h太小(1 $\mu$ m),无法起到完好的阻隔水气的作用,因此在高温高湿环境中水气渗透进入电芯内部导致电芯产气。

[0104] 对比实施例4~实施例6发现,随着多孔集流体的等效孔径逐渐变大,制备得到的柔性器件的倍率性能越差,这是由于多孔集流体孔洞较小时,集流体可以充当电子导电剂,增加硫电极的导电性能,从而制备出倍率性能优良的柔性电池;但当等效孔径较大时,集流体上的电子难以传导至位于孔中心的活性物质处,因此会影响柔性器件的倍率性能。而且等效孔径较小时,也有利于孔结构对锂硫化合物的束缚,减少或消除锂硫化物扩散至负极;因此制备出来的柔性电池具有更好的循环性能及安全性能。

[0105] 对比实施例8~实施例10可以发现,随着多孔集流体孔长度的增加,制备出来的柔性器件的倍率性能逐渐降低,这是由于随着多孔集流体孔长度的增加,填充到孔结构中的活性物质在充放电过程中的离子扩散路径越长,因此电池的倍率性能越差。

[0106] 由各实施例可得,本发明具有普适性,对不同材质的集流体、不同的正极活性物质,均适用于本发明。

[0107] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还能够对上述实施方式变更和修改。因此,本发明并不局限于上述的具体实施方式,凡是本领域技术人员在本发明的基础上所作出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。此

外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。