



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104466229 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201310440218. 4

(22) 申请日 2013. 09. 25

(71) 申请人 华为技术有限公司

地址 518129 广东省深圳市龙岗区坂田华为
总部办公楼

(72) 发明人 王平华

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司

44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

H01M 10/052(2010. 01)

H01M 10/058(2010. 01)

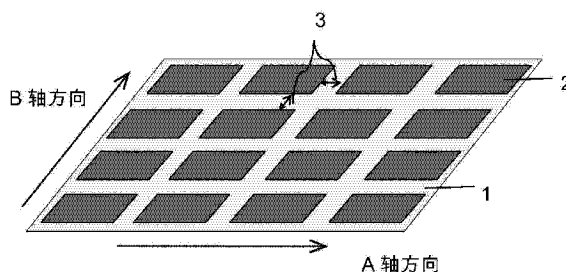
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种柔性锂二次电池及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种柔性锂二次电池,包括柔性电池外壳和位于柔性电池外壳内的电池主体,以及电解液,电池主体包括一个或多个顺序叠放的电极单元,所述电极单元包括顺序叠放的正极片、柔性隔膜和负极片,正极片包括正极集流体和多个阵列式设置在正极集流体上的正极活性材料层,负极片包括负极集流体和多个阵列式设置在负极集流体上的负极活性材料层,正极片和负极片具有对应设置的阵列间隙空位,所述对应设置的阵列间隙空位用于柔性锂二次电池进行平面二维方向的弯折,阵列间隙空位的宽度为 5mm ~ 50mm。该柔性锂二次电池整体柔韧性良好,能量密度高,电池厚度、体积和质量小,适用于柔性电子产品。本发明还提供了该柔性锂二次电池的制备方法。



1. 一种柔性锂二次电池,包括柔性电池外壳和位于所述柔性电池外壳内的电池主体,以及灌注于所述柔性电池外壳内的电解液,其特征在于,所述电池主体包括一个或多个顺序叠放的电极单元,所述电极单元包括顺序叠放的正极片、柔性隔膜和负极片,所述正极片包括正极集流体和阵列式设置在所述正极集流体上的多个正极活性材料层,所述负极片包括负极集流体和阵列式设置在所述负极集流体上的多个负极活性材料层,所述正极片和所述负极片具有对应设置的阵列间隙空位,所述对应设置的阵列间隙空位用于所述柔性锂二次电池进行平面二维方向的弯折,所述阵列间隙空位的宽度为 5mm ~ 50mm。

2. 如权利要求 1 所述的柔性锂二次电池,其特征在于,所述正极活性材料层和所述负极活性材料层呈方形。

3. 如权利要求 1 所述的柔性锂二次电池,其特征在于,所述负极活性材料层与所述正极活性材料层的阵列式设置方式相同。

4. 如权利要求 1 所述的柔性锂二次电池,其特征在于,所述正极活性材料层的阵列和所述负极活性材料层的阵列在横向和纵向两个方向上的阵列间隙空位的宽度相等。

5. 如权利要求 1 所述的柔性锂二次电池,其特征在于,所述电池主体包括 1 ~ 10 个电极单元。

6. 如权利要求 1 所述的柔性锂二次电池,其特征在于,所述柔性隔膜为多孔绝缘聚合物隔膜,厚度为 10 μm ~ 50 μm 。

7. 如权利要求 1 所述的柔性锂二次电池,其特征在于,所述正极集流体和所述负极集流体为金属箔集流体,厚度为 5 μm ~ 50 μm 。

8. 如权利要求 1 所述的柔性锂二次电池,其特征在于,所述正极活性材料层包含可嵌入/脱嵌锂离子的正极活性材料、粘结剂和导电剂,所述负极活性材料层包含可嵌入/脱嵌锂离子的负极活性材料、粘结剂和导电剂。

9. 如权利要求 1 所述的柔性锂二次电池,其特征在于,所述柔性电池外壳的材质为铝塑复合膜。

10. 一种柔性锂二次电池的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将正极浆料按阵列式结构在正极集流体上涂覆,经烘烤、压片后得到正极片,所述正极片包括多个阵列式设置在所述正极集流体上的正极活性材料层;

将负极浆料按阵列式结构在负极集流体上涂覆,经烘烤、压片后得到负极片,所述负极片包括多个阵列式设置在所述负极集流体上的负极活性材料层;所述负极片具有与所述正极片对应设置的阵列间隙空位;所述阵列间隙空位的宽度为 5mm ~ 50mm;

将正极片、柔性隔膜、负极片顺序叠放,并对齐所述正极片和所述负极片上的阵列间隙空位,即得到电极单元;选取一个或多个所述电极单元通过堆叠方式组合,得到电池主体,将所得电池主体置于柔性电池外壳中,并添加电解液,密封,抽真空,得到柔性锂二次电池。

一种柔性锂二次电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及柔性储能器件领域,特别是涉及一种柔性锂二次电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 为了满足人们对电子产品小型化日益增长的需求,柔性的可穿戴的便携电子产品成为了未来的发展趋势,比如电子纸、可卷绕的显示屏、电子标签和柔性传感器等。但当前作为供电装置传统的储能器件一般都使用刚性的封装,很难进行弯折,已不能满足未来在柔性电子产品中的应用。因此,亟需能够与柔性电子产品配合的柔性储能器件以提供所需能量存储装置。

[0003] 柔性储能器件是由柔性电极、电解液和柔性封装材料等组成,其中柔性电极的开发是其研制的关键;现有的商品化锂二次电池主要使用钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、石墨等活性物质,这些活性物质均为刚性颗粒,因此采用这些活性物质整体涂覆形成的电极都很难获得良好的整体柔韧性,且在弯折过程中存在刚性活性物质颗粒剥离、脱落的问题,从而限制了这些活性物质在柔性储能器件中的应用。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明实施例第一方面提供了一种柔性锂二次电池,用以解决现有传统锂二次电池不具有柔性,在弯折过程中存在刚性活性物质颗粒剥离、脱落的问题,以及现有传统锂二次电池厚度不能满足柔性电子产品的问题。

[0005] 第一方面,本发明实施例提供了一种柔性锂二次电池,包括柔性电池外壳和位于所述柔性电池外壳内的电池主体,以及灌注于所述柔性电池外壳内的电解液,所述电池主体包括一个或多个顺序叠放的电极单元,所述多个电极单元通过极耳连接,所述电极单元包括顺序叠放的正极片、柔性隔膜和负极片,所述正极片包括正极集流体和多个阵列式设置在所述正极集流体上的正极活性材料层,所述负极片包括负极集流体和多个阵列式设置在所述负极集流体上的负极活性材料层,所述正极片和所述负极片具有对应设置的阵列间隙空位,所述对应设置的阵列间隙空位用于所述柔性锂二次电池进行平面二维方向的弯折,所述阵列间隙空位的宽度为 5mm ~ 50mm。

[0006] 与现有技术相比,本发明将正极活性材料层和负极活性材料层阵列式设置在正极或负极集流体上,使得正极片与负极片上具有对应设置的阵列间隙空位,从而使电极可以通过各对应设置的阵列间隙空位进行平面二维方向的弯折,即以对应设置的阵列间隙空位为弯折部进行弯折;由于阵列间隙空位并无电极活性材料,从而可有效解决现有传统锂二次电池电极活性物质整体涂覆结构在电极弯折时引起的刚性活性物质颗粒剥离、脱落的问题;此外,本发明柔性锂二次电池的多个电极单元通过堆叠方式设置,不仅可以通过控制柔性电极单元的堆叠数来控制柔性锂二次电池的整体柔性,而且极大地缩小了柔性锂二次电池本身的厚度,使其能更好地配合柔性电子产品的使用。

[0007] 优选地,所述正极活性材料层和所述负极活性材料层呈方形。

- [0008] 优选地,所述负极活性材料层与所述正极活性材料层的阵列式设置方式相同。
- [0009] 优选地,所述正极活性材料层的阵列和所述负极活性材料层的阵列在横向和纵向两个方向上的阵列间隙空位的宽度相等。
- [0010] 优选地,所述正极活性材料层和所述负极活性材料层的阵列在横向和纵向两个方向上的阵列间隙空位的宽度均为 20mm。
- [0011] 优选地,所述电池主体包括 1 ~ 10 个电极单元。
- [0012] 优选地,所述柔性隔膜为多孔绝缘聚合物隔膜,厚度为 10 ~ 50 μm 。
- [0013] 优选地,所述柔性隔膜为聚烯烃隔膜、聚乙烯醇隔膜、聚氯乙烯隔膜、聚四氟乙烯隔膜、聚苯乙烯隔膜、聚乙烯苯酚隔膜、聚甲基丙烯酸甲酯隔膜、聚酰亚胺隔膜或聚对苯二甲酸乙二醇酯隔膜。
- [0014] 优选地,所述正极集流体和所述负极集流体为金属箔集流体,厚度为 5 ~ 50 μm 。
- [0015] 优选地,所述正极活性材料层包含可嵌入 / 脱嵌锂离子的正极活性材料、粘结剂和导电剂,所述负极活性材料层包含可嵌入 / 脱嵌锂离子的负极活性材料、粘结剂和导电剂。
- [0016] 优选地,所述柔性电池外壳的材质为铝塑复合膜。
- [0017] 本发明实施例第一方面提供的柔性锂二次电池,可通过正极片和负极片上对应设置的阵列间隙空位进行平面二维方向的弯折,电池整体柔韧性良好,电池能量密度高,电池厚度、体积和质量小,适用于柔性电子产品。
- [0018] 第二方面,本发明实施例提供了一种柔性锂二次电池的制备方法,包括以下步骤:
- [0019] 将正极浆料按阵列式结构在正极集流体上涂覆,经烘烤、压片后得到正极片,所述正极片包括多个阵列式设置在所述正极集流体上的正极活性材料层;
- [0020] 将负极浆料按阵列式结构在负极集流体上涂覆,经烘烤、压片后得到负极片,所述负极片包括多个阵列式设置在所述负极集流体上的负极活性材料层;所述负极片具有与所述正极片对应设置的阵列间隙空位;所述阵列间隙空位的宽度为 5mm ~ 50mm;
- [0021] 将正极片、柔性隔膜、负极片顺序叠放,并对齐所述正极片和所述负极片上的阵列间隙空位,即得到电极单元;选取一个或多个所述电极单元通过堆叠方式组合,得到电池主体,将所得电池主体置于柔性电池外壳中,并添加电解液,密封,抽真空,得到柔性锂二次电池。
- [0022] 本发明实施例第二方面提供的一种柔性锂二次电池的制备方法,操作简单,制作成本低,易实现工业化生产。
- [0023] 综上,本发明实施例第一方面提供的柔性锂二次电池,将正极活性材料层和负极活性材料层阵列式设置在正极或负极集流体上,使得正极片与负极片上具有对应设置的阵列间隙空位,从而使电极可以通过各对应设置的阵列间隙空位进行平面二维方向的弯折,即以对应设置的阵列间隙空位为弯折部进行弯折;由于阵列间隙空位并无电极活性材料,从而可有效解决现有传统锂二次电池电极活性物质整体涂覆结构在电极弯折时引起的刚性活性物质颗粒剥离、脱落的问题;此外,多个电极单元通过堆叠方式设置,不仅可以通过控制柔性电极单元的堆叠数来控制柔性锂二次电池的整体柔性,而且极大地缩小了柔性锂二次电池本身的厚度和体积,使其能更好地配合柔性电子产品的使用,本发明实施例第一

方面提供的柔性锂二次电池整体柔韧性良好,电池能量密度高,电池厚度、体积和质量小,适用于柔性电子产品;本发明实施例第二方面提供的一种柔性锂二次电池的制备方法,操作简单,制作成本低,易实现工业化生产。

[0024] 本发明实施例的优点将会在下面的说明书中部分阐明,一部分根据说明书是显而易见的,或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

附图说明

[0025] 图 1 为本发明提供的柔性锂二次电池的整体实物图;

[0026] 图 2 为本发明提供的柔性锂二次电池的柔性展示示意图;

[0027] 图 3 为本实施例柔性锂二次电池的正极的结构示意图;

[0028] 图 4 为本实施例柔性锂二次电池的电极单元的剖面图。

具体实施方式

[0029] 以下所述是本发明实施例的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明实施例原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

[0030] 本发明实施例第一方面提供了一种柔性锂二次电池,用以解决现有传统锂二次电池不具有柔性,在弯折过程中存在刚性活性物质颗粒剥离、脱落的问题,以及现有传统锂二次电池厚度不能满足柔性电子产品的问题。

[0031] 第一方面,本发明实施例提供了一种柔性锂二次电池,包括柔性电池外壳和位于所述柔性电池外壳内的电池主体,以及灌注于所述柔性电池外壳内的电解液,所述电池主体包括一个或多个顺序叠放的电极单元,所述多个电极单元通过极耳连接,所述电极单元包括顺序叠放的正极片、柔性隔膜和负极片,所述正极片包括正极集流体和多个阵列式设置在所述正极集流体上的正极活性材料层,所述负极片包括负极集流体和多个阵列式设置在所述负极集流体上的负极活性材料层,所述正极片和所述负极片具有对应设置的阵列间隙空位,所述对应设置的阵列间隙空位用于所述柔性锂二次电池进行平面二维方向的弯折,所述阵列间隙空位的宽度为 5mm ~ 50mm。

[0032] 与现有技术相比,本发明将正极活性材料层和负极活性材料层阵列式设置在正极或负极集流体上,使得正极片与负极片上具有对应设置的阵列间隙空位,从而使电极可以通过各对应设置的阵列间隙空位进行平面二维方向的弯折,即以对应设置的阵列间隙空位为弯折部进行弯折;由于阵列间隙空位并无电极活性材料,从而可有效解决现有传统锂二次电池电极活性物质整体涂覆结构在电极弯折时引起的刚性活性物质颗粒剥离、脱落的问题;此外,本发明柔性锂二次电池的多个电极单元通过堆叠方式设置,不仅可以通过控制柔性电极单元的堆叠数来控制柔性锂二次电池的整体柔性,而且极大地缩小了柔性锂二次电池本身的厚度,使其能更好地配合柔性电子产品的使用。

[0033] 本实施方式中,所述正极活性材料层和所述负极活性材料层呈方形。在其他实施方式中,正极活性材料层和负极活性材料层也可呈圆形、三角形等。

[0034] 本实施方式中,所述负极活性材料层与所述正极活性材料层的阵列式设置方式相同。即正极活性材料层和负极活性材料层的形状、个数、以及阵列间隙空位宽度等参数均相

同。在其他实施方式中,负极活性材料层与正极活性材料层的阵列式设置方式也可以不同,即正极活性材料层和负极活性材料层设置成不同的形状、不同个数、不同的阵列间隙空位宽度等。

[0035] 本实施方式中,所述正极活性材料层的阵列和所述负极活性材料层的阵列在横向和纵向两个方向上的阵列间隙空位的宽度相等。在其他实施方式中,正极活性材料层的阵列和负极活性材料层的阵列在横向和纵向两个方向上的阵列间隙空位也可设置成不同的宽度。

[0036] 本实施方式中,所述正极活性材料层和所述负极活性材料层的阵列在横向和纵向两个方向上的阵列间隙空位的宽度均为 20mm。

[0037] 优选地,所述电池主体包括 1~10 个电极单元。由于多个电极单元通过堆叠方式组合,因此可以通过控制柔性电极单元的堆叠数来控制柔性锂二次电池的整体柔性,合理控制堆叠电极单元数可使柔性锂二次电池具备良好的整体弯折性能以及电池在弯折后具备高的电性能。

[0038] 优选地,所述柔性隔膜为多孔绝缘聚合物隔膜,厚度为 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0039] 优选地,所述柔性隔膜为聚烯烃隔膜、聚乙烯醇隔膜、聚氯乙烯隔膜、聚四氟乙烯隔膜、聚苯乙烯隔膜、聚乙烯苯酚隔膜、聚甲基丙烯酸甲酯隔膜、聚酰亚胺隔膜或聚对苯二甲酸乙二醇酯隔膜。

[0040] 本实施方式中,所述柔性隔膜的厚度为 $25\mu\text{m}$ 。

[0041] 优选地,所述正极集流体和所述负极集流体为金属箔集流体,厚度为 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

[0042] 所述金属箔集流体包括铜箔、铝箔等。本实施方式中,所述正极集流体优选为铝箔,厚度优选 $12\mu\text{m}$ 。所述负极集流体优选为铜箔,厚度优选 $9\mu\text{m}$ 。

[0043] 优选地,所述正极活性材料层包含可嵌入/脱嵌锂离子的正极活性材料、粘结剂和导电剂,所述负极活性材料层包含可嵌入/脱嵌锂离子的负极活性材料、粘结剂和导电剂。

[0044] 所述可嵌入/脱嵌锂离子的正极活性材料可以为过渡金属氧化物锂盐、磷酸锂盐、钒酸锂盐等,所述可嵌入/脱嵌锂离子的负极活性材料可以为石墨、钛酸锂盐、硅及硅基复合材料、锡及锡基复合材料、金属氧化物等。相比现有柔性的太阳能电池、有机物电池,本发明柔性锂二次电池采用传统锂二次电池电极活性材料,可以使锂二次电池具备柔性的同时仍保持高能量密度。

[0045] 所述粘结剂只要是可以将活性材料和导电剂颗粒粘结在一起的物质即可,可以使用公知的粘结剂物质,如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)等。所述导电剂只要是可以改善活性材料表面导电性能的物质即可,可以使用公知的导电剂,如导电石墨类、碳黑类、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、金属微粉等。所述电解液的选择不作特殊限定,现有公知的电解液均可。

[0046] 本实施方式中,所述柔性电池外壳的材质为铝塑复合膜。在其他实施方式中,柔性电池外壳的材质也可选择其他的柔性外壳材料。

[0047] 本发明实施例第一方面提供的柔性锂二次电池,可通过正极片和负极片上对应设置的阵列间隙空位进行平面二维方向的弯折,电池整体柔韧性良好,电池能量密度高,电池

厚度、体积和质量小,适用于柔性电子产品。

[0048] 第二方面,本发明实施例提供了一种柔性锂二次电池的制备方法,包括以下步骤:

[0049] 将正极浆料按阵列式结构在正极集流体上涂覆,经烘烤、压片后得到正极片,所述正极片包括多个阵列式设置在所述正极集流体上的正极活性材料层;

[0050] 将负极浆料按阵列式结构在负极集流体上涂覆,经烘烤、压片后得到负极片,所述负极片包括多个阵列式设置在所述负极集流体上的负极活性材料层;所述负极片具有与所述正极片对应设置的阵列间隙空位;所述阵列间隙空位的宽度为 5mm ~ 50mm;

[0051] 将正极片、柔性隔膜、负极片顺序叠放,并对齐所述正极片和所述负极片上的阵列间隙空位,即得到电极单元;选取一个或多个所述电极单元通过堆叠方式组合,得到电池主体,将所得电池主体置于柔性电池外壳中,并添加电解液,密封,抽真空,得到柔性锂二次电池。

[0052] 正极浆料和负极浆料的组成为普通现有组成。在本实施方式中,正极浆料按下述方式制备:将正极活性材料、粘结剂和导电剂按重量比 80 ~ 99:1 ~ 10:0 ~ 10 分散于有机溶剂中,搅拌形成正极浆料;负极浆料按下述方式制备:将负极活性材料、粘结剂和导电剂按重量比 80 ~ 99:1 ~ 10:0 ~ 10 分散于有机溶剂中,搅拌形成负极浆料。

[0053] 所述涂覆操作是通过涂覆设备完成,可以使用公知的涂覆方法,如喷涂、挤压涂布、转移涂布等。

[0054] 优选地,所述正极活性材料层和所述负极活性材料层呈方形。

[0055] 优选地,所述负极活性材料层与所述正极活性材料层的阵列式设置方式相同。

[0056] 优选地,所述正极活性材料层的阵列和所述负极活性材料层的阵列在横向和纵向两个方向上的阵列间隙空位的宽度相等。

[0057] 优选地,所述正极活性材料层和所述负极活性材料层的阵列在横向和纵向两个方向上的阵列间隙空位的宽度均为 20mm。

[0058] 优选地,选取 1 ~ 10 个电极单元通过堆叠方式组合。

[0059] 优选地,所述柔性隔膜为多孔绝缘聚合物隔膜,厚度为 10 ~ 50 μm 。

[0060] 优选地,所述柔性隔膜为聚烯烃隔膜、聚乙烯醇隔膜、聚氯乙烯隔膜、聚四氟乙烯隔膜、聚苯乙烯隔膜、聚乙烯苯酚隔膜、聚甲基丙烯酸甲酯隔膜、聚酰亚胺隔膜或聚对苯二甲酸乙二醇酯隔膜。

[0061] 更优选地,所述柔性隔膜的厚度为 25 μm 。

[0062] 优选地,所述正极集流体和所述负极集流体为金属箔集流体,厚度为 5 ~ 30 μm 。

[0063] 所述金属箔集流体包括铜箔、铝箔等。所述正极集流体优选为铝箔,厚度优选 12 μm 。所述负极集流体优选为铜箔,厚度优选 9 μm 。

[0064] 优选地,所述正极活性材料层包含可嵌入/脱嵌锂离子的正极活性材料、粘结剂和导电剂,所述负极活性材料层包含可嵌入/脱嵌锂离子的负极活性材料、粘结剂和导电剂。

[0065] 所述可嵌入/脱嵌锂离子的正极活性材料可以为过渡金属氧化物锂盐、磷酸锂盐、钒酸锂盐等,所述可嵌入/脱嵌锂离子的负极活性材料可以为石墨、钛酸锂盐、硅及硅基复合材料、锡及锡基复合材料、金属氧化物等。相比现有柔性的太阳能电池、有机物电池,

本发明柔性锂二次电池采用传统锂二次电池电极活性材料,可以使锂二次电池具备柔性的同时仍保持高能量密度。

[0066] 所述粘结剂只要是可以将活性材料和导电剂颗粒粘结在一起的物质即可,可以使用公知的粘结剂物质,如聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)等。所述导电剂只要是可以改善活性材料表面导电性能的物质即可,可以使用公知的导电剂,如导电石墨类、碳黑类、碳纤维、碳纳米管、石墨烯、金属微粉等。所述电解液的选择不作特殊限定,现有公知的电解液均可。

[0067] 优选地,所述柔性电池外壳的材质为铝塑复合膜。

[0068] 本发明实施例第二方面提供一种柔性锂二次电池的制备方法,操作简单,制作成本低,易实现工业化生产。

[0069] 下面分多个实施例对本发明实施例进行进一步的说明。本发明实施例不限于于以下的具体实施例。在不变主权利范围内,可以适当的进行变更实施。

[0070] 本发明下述实施例优选容量设计为 1000mAh 锂二次电池作为柔性电池设计原型,所选锂二次电池为行业公知的软包聚合物电池,如图 1 所示。图 2 为本发明实施例提供的柔性锂二次电池的柔性展示示意图。

[0071] 实施例一

[0072] 一种柔性锂二次电池的制备方法,包括以下步骤:

[0073] (1) 将钴酸锂、粘结剂 PVDF 和导电炭黑按重量比 96:2:2 混合,加入一定量的有机溶剂氮甲基吡咯烷酮,采用行星高速分散机进行分散得到正极浆料,将所得正极浆料按阵列式结构喷涂在铝箔集流体上,形成多个阵列式设置在铝箔集流体上的正极活性材料层,再经烘烤、压片后得到正极片;

[0074] (2) 将人造石墨、粘结剂 PVDF、导电炭黑按重量比 95:3:2 混合,加入一定量的有机溶剂氮甲基吡咯烷酮,采用行星高速分散机进行分散得到负极浆料,将所得负极浆料按阵列式结构喷涂在铜箔集流体上,形成多个阵列式设置在铜箔集流体上的负极活性材料层,再经烘烤、压片后得到负极片;

[0075] 负极活性材料层与正极活性材料层的阵列式设置方式完全相同,负极活性材料层与正极活性材料层呈方形;正极活性材料层和负极活性材料层的阵列间隙空位的宽度为 20mm;

[0076] (3) 将上述所得正极片、厚度为 25 μ m 的 PP/PE/PP 聚烯烃隔膜、负极片顺序叠放,并对齐正极活性材料层和负极活性材料层以及正极活性材料层和负极活性材料层的阵列间隙空位,即得到电极单元;

[0077] (4) 选取 5 上述电极单元通过堆叠方式组合,得到电池主体,将所得电池主体置于铝塑复合膜材质的柔性电池外壳中,并添加电解液,密封,抽真空,得到柔性锂二次电池。

[0078] 图 3 为本实施例柔性锂二次电池的正极的结构示意图。其中,1 为铝箔集流体,2 为正极活性材料层,3 为阵列间隙空位。本实施例中,正极活性材料层 2 呈方形;正极活性材料层 2 的阵列在 A 轴方向(横向)与 B 轴方向(纵向)上的阵列间隙空位 3 的宽度均为 20mm。本实施例中柔性锂二次电池的负极的结构与上述正极的结构完全相同。

[0079] 图 4 为本实施例柔性锂二次电池的电极单元的剖面图。其中,10 为正极片、30 为柔性隔膜、20 为负极片。本实施例中,柔性隔膜 30 为 PP/PE/PP 聚烯烃隔膜。

[0080] 实施例二

[0081] 一种柔性锂二次电池的制备方法,包括以下步骤:

[0082] (1)将磷酸铁锂、粘结剂 PVDF 和导电炭黑按重量比 96:2:2 混合,加入一定量的有机溶剂氮甲基吡咯烷酮,采用行星高速分散机进行分散得到正极浆料,将所得正极浆料按阵列式结构喷涂在铝箔集流体上,形成多个阵列式设置在铝箔集流体上的正极活性材料层,再经烘烤、压片后得到正极片;

[0083] (2)将人造石墨、粘结剂 PVDF、导电炭黑按重量比 95:3:2 混合,加入一定量的有机溶剂氮甲基吡咯烷酮,采用行星高速分散机进行分散得到负极浆料,将所得负极浆料按阵列式结构喷涂在铜箔集流体上,形成多个阵列式设置在铜箔集流体上的负极活性材料层,再经烘烤、压片后得到负极片;

[0084] 负极活性材料层与正极活性材料层的阵列式设置方式相同,负极活性材料层与正极活性材料层呈方形;正极活性材料层和负极活性材料层的阵列间隙空位的宽度均为 20mm;

[0085] (3)将上述所得正极片、厚度为 25 μm 的 PP/PE/PP 聚烯烃隔膜、负极片按顺序依次叠加,并对齐正极活性材料层和负极活性材料层以及正极活性材料层和负极活性材料层的阵列间隙空位,即得到电极单元;

[0086] (4)选取多个上述电极单元通过堆叠方式组合,得到电池主体,将所得电池主体置于铝塑复合膜材质的柔性电池外壳中,并添加电解液,密封,抽真空,得到柔性锂二次电池。

[0087] 实施例三

[0088] 一种柔性锂二次电池的制备方法,包括以下步骤:

[0089] (1)将钴酸锂、粘结剂 PVDF 和导电炭黑按重量比 96:2:2 混合,加入一定量的有机溶剂氮甲基吡咯烷酮,采用行星高速分散机进行分散得到正极浆料,将所得正极浆料按阵列式结构喷涂在铝箔集流体上,形成多个阵列式设置在铝箔集流体上的正极活性材料层,再经烘烤、压片后得到正极片;

[0090] (2)将人造石墨、粘结剂 PVDF、导电炭黑按重量比 95:3:2 混合,加入一定量的有机溶剂氮甲基吡咯烷酮,采用行星高速分散机进行分散得到负极浆料,将所得负极浆料按阵列式结构喷涂在铜箔集流体上,形成多个阵列式设置在铜箔集流体上的负极活性材料层,再经烘烤、压片后得到负极片;

[0091] 负极活性材料层与正极活性材料层的阵列式设置方式相同,负极活性材料层与正极活性材料层呈方形;正极活性材料层和负极活性材料层的阵列间隙空位的宽度为 20mm;

[0092] (3)将上述所得正极片、厚度为 50 μm 的 PP/PE/PP 聚烯烃隔膜、负极片按顺序依次叠加,并对齐正极活性材料层和负极活性材料层以及正极活性材料层和负极活性材料层的阵列间隙空位,即得到电极单元;

[0093] (4)选取多个上述电极单元通过堆叠方式组合,得到电池主体,将所得电池主体置于铝塑复合膜材质的柔性电池外壳中,并添加电解液,密封,抽真空,得到柔性锂二次电池。

[0094] 实施例四

[0095] 本实施例与实施例三的区别仅在于,采用厚度为 25 μm 的聚氯乙烯 PVC 隔膜作为柔性隔膜。

[0096] 实施例五

[0097] 本实施例与实施例三的区别仅在于,采用厚度为 50 μm 的聚氯乙烯 PVC 隔膜作为柔性隔膜。

[0098] 效果实施例为有力支持本发明实施例的有益效果,提供效果实施例如下,用以评测本发明实施例提供的产品的性能。

[0099] 1、将实施例一和实施例二所得柔性锂二次电池进行柔性弯折前后的电性能测试。首先记录柔性锂二次电池弯折前放电容量 C1,然后对该柔性锂二次电池进行柔性弯折(弯折弧度为 10 ~ 20°,弯折次数分别为 20 次,50 次,100 次),记录电池弯折后放电容量 C2,并计算容量保持率 R1 ($R1=C2/C1$);对于弯折后电池继续采用 0.2C 电流进行循环测试,记录其 100 次循环后电池容量 C3,计算容量保持率 R2=(C3/C1)。结果如表 1 和表 2 所示,其中,表 1 为实施例一的钴酸锂 / 石墨柔性锂二次电池弯折前后的电性能测试结果,表 2 为实施例二的磷酸铁锂 / 石墨柔性锂二次电池弯折前后的电性能测试结果。

[0100] 表 1

[0101]

电池弯折 次数	弯折前放电容量C1 mAh	弯折后容量保持率R1 %	100次循环容量保持率R2 %
0次	989.5	100.5%	98.4%
20次	1021.3	99.2%	93.5%
50次	993.8	98.3%	89.7%
100次	1014.8	96.7%	85.4%

[0102]

[0103] 表 1 的测试结果表明:本发明实施例一采用钴酸锂作为正极活性材料的阵列式电极的柔性锂二次电池在电池整体弯折后仍具有优良的放电容量和电池循环寿命。

[0104] 表 2

[0105]

电池弯折 次数	弯折前放电容量C1 mAh	弯折后容量保持率R1 %	100次循环容量保持率R2 %
0次	994.1	103.2%	99.1%
20次	1015.9	98.8%	98.7%
50次	1004.5	96.7%	95.2%
100次	1007.8	94.1%	93.7%

[0106] 表 2 的测试结果表明：本发明实施例二采用磷酸铁锂作为正极活性材料的阵列式电极的柔性锂二次电池与实施例一中钴酸锂作为正极活性材料的柔性电池锂二次对比，弯折后电池放电容量略有降低，但由于磷酸铁锂材料自身优越的循环性能，电池弯折后的循环性能优于实施例一中的结果。

[0107] 2、将实施例三~实施例五所得柔性锂二次电池进行柔性弯折前后的电性能测试。首先记录柔性锂二次电池弯折前放电容量 C1，然后对该柔性锂二次电池进行柔性弯折 100 次（弯折弧度为 10 ~ 20°），记录电池弯折后放电容量 C2，并计算容量保持率 R1（ $R1=C2/C1$ ）；对于弯折后电池继续采用 0.2C 电流进行循环测试，记录其 100 次循环后电池容量 C3，计算容量保持率 R2=（ $C3/C1$ ）。结果如表 3 所示，表 3 为分别采用厚度 25 μm PP/PE/PP 聚烯烃隔膜、厚度 50 μm PP/PE/PP 聚烯烃隔膜、厚度 25 μm 聚氯乙烯 PVC 隔膜、厚度 50 μm 聚氯乙烯 PVC 隔膜作为柔性隔膜的实施例一、实施例三、实施例四和实施例五的柔性锂二次电池弯折前后的电性能测试结果。

[0108] 表 3

[0109]

不同厚度/材料柔性隔膜	弯折前放电容量 C1 mAh	弯折后容量保持率 R1 %	100 次循环容量保持率 R2 %
25 μm PP/PE/PP	1014.8	96.7%	85.4%
50 μm PP/PE/PP	986.4	98.2%	90.1%
25 μm PVC	992.4	95.1%	81.3%
50 μm PVC	1000.6	97.4	88.5%

[0110] 表 3 的结果表明：柔性隔膜的类别、厚度对柔性锂二次电池的弯折性能影响很大，采用聚烯烃隔膜 PP/PE/PP 电池性能优于聚氯乙烯 PVC，采用厚度 50 μm 柔性隔膜电池性能优于厚度 25 μm；但同时考虑随柔性隔膜的厚度增加会导致电池整体厚度增大而使体积能量密度降低，因此柔性隔膜厚度优选 25 μm。

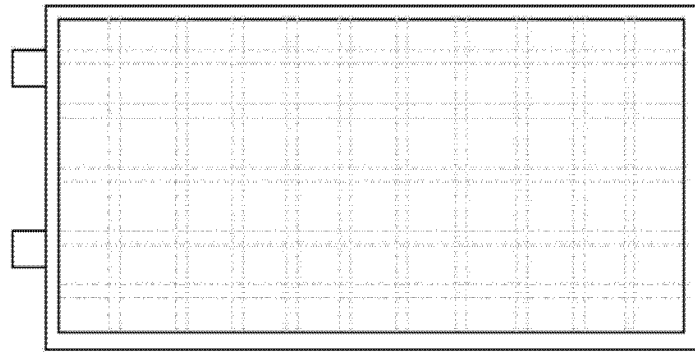


图 1

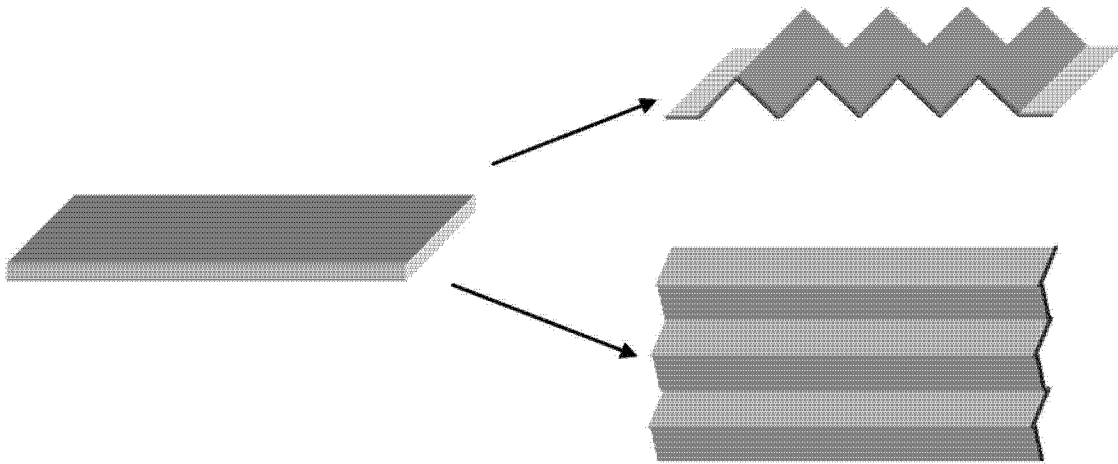


图 2

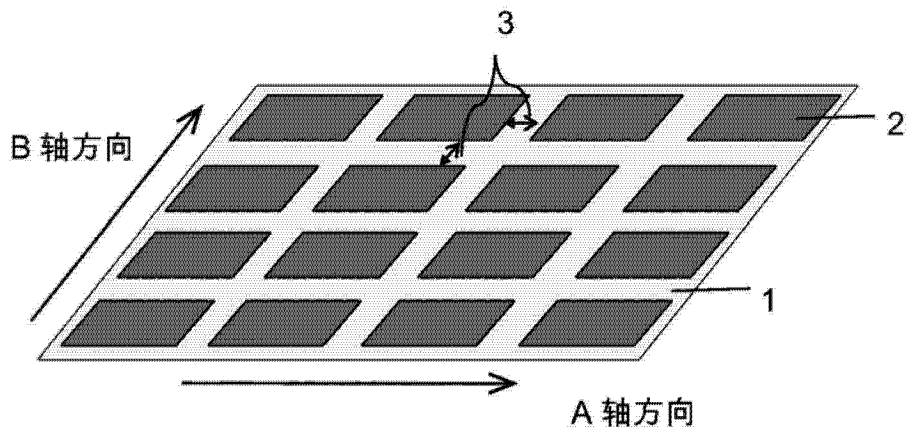


图 3

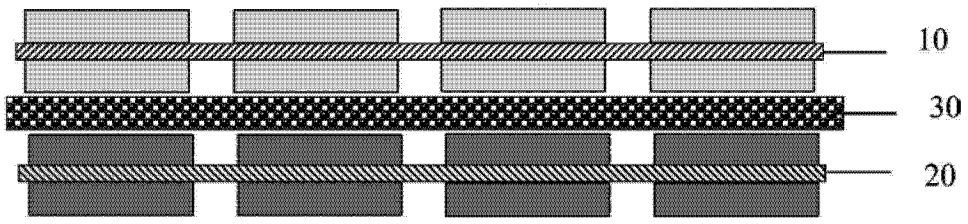


图 4