



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110168794 B

(45) 授权公告日 2022. 07. 29

(21) 申请号 201880006152.9

(22) 申请日 2018.09.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110168794 A

(43) 申请公布日 2019.08.23

(30) 优先权数据
10-2017-0114598 2017.09.07 KR
10-2017-0114599 2017.09.07 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.07.08

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2018/010521 2018.09.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/050346 KO 2019.03.14

(73) 专利权人 株式会社LG新能源
地址 韩国首尔

(72) 发明人 李龙熙 姜东县 严仁晟 姜盛中
张民哲 孙炳国 李东灿

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219
专利代理师 杨海荣 曲盛

(51) Int.Cl.
H01M 10/04 (2006.01)
H01M 10/058 (2006.01)
H01M 10/0587 (2006.01)
H01M 4/78 (2006.01)
H01M 4/74 (2006.01)
H01M 4/76 (2006.01)
H01M 4/75 (2006.01)
H01M 10/052 (2006.01)
H01M 4/134 (2006.01)

审查员 孙鹏飞

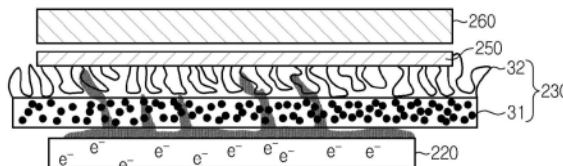
权利要求书2页 说明书15页 附图7页

(54) 发明名称

锂电极和包含所述锂电极的锂二次电池以及柔性二次电池

(57) 摘要

本发明提供了一种锂金属电极和一种包含所述锂金属电极的锂二次电池;和一种柔性二次电池,所述锂金属电极包含:具有具凹凸结构的上表面的集电器;被定位在所述集电器的除具有凹凸结构的上表面以外的部分的外侧的锂金属层;被定位在所述锂金属层的外侧的电子绝缘保护层;和锂离子隔离层,其被定位在所述集电器的具有凹凸结构的上表面上,或所述集电器的具有凹凸结构的上表面上、所述锂金属层的上侧和所述电子绝缘保护层的上侧,其中所述电子绝缘保护层包含无孔层和被定位在所述无孔层的外侧的聚合物多孔层。



1. 一种锂金属电极,所述锂金属电极包含:
具有表面不规则结构的集电器,其中所述表面不规则结构具备上端面;
被设置在所述集电器中除所述表面不规则结构的上端面之外的部分的外侧的锂金属层;
被设置在所述锂金属层的外侧的电子绝缘保护层;和
锂离子隔离层,其被设置在所述集电器的表面不规则结构的上端面上,或者是被设置在所述集电器的表面不规则结构的上端面上、所述锂金属层的上侧和所述电子绝缘保护层的上侧,
其中所述电子绝缘保护层包含传输锂离子并且没有孔的无孔层和被设置在该无孔层外侧的聚合物多孔层。
2. 根据权利要求1所述的锂金属电极,其中所述表面不规则结构具备从所述集电器向上形成的凸部和在所述凸部的侧面形成的凹槽。
3. 根据权利要求2所述的锂金属电极,其中所述凸部的垂直截面具有选自四角形、梯形和十字形中的至少一种形状,并且所述凹槽的垂直截面具有选自半圆形、扇形样、三角形、四角形和哑铃样形状中的至少一种形状。
4. 根据权利要求1所述的锂金属电极,其中所述无孔层包含无机固体电解质和电解液溶胀性聚合物。
5. 根据权利要求4所述的锂金属电极,其中所述无机固体电解质和所述电解液溶胀性聚合物是以70:30至98:2的重量比使用的。
6. 根据权利要求4所述的锂金属电极,其中所述无机固体电解质包含氧化物类电解质、磷酸盐类电解质、氮化物类电解质或硫化物类电解质或它们中的两种以上的组合。
7. 根据权利要求4所述的锂金属电极,其中所述电解液溶胀性聚合物包含聚烯烃类聚合物、聚酯类聚合物、聚丙烯酸类聚合物、聚酰胺类聚合物、聚氨酯类聚合物、纤维素类聚合物、烃类聚合物或多元醇类聚合物或它们中的两种以上的组合。
8. 根据权利要求4所述的锂金属电极,其中所述无孔层还包含非介电无机材料,所述非介电无机材料包含 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Cu_3N_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 SiC 或 Li_3N 或它们中的两种以上的组合。
9. 根据权利要求1所述的锂金属电极,其中所述聚合物多孔层包含能够被电解液溶胀的具有多孔结构的聚合物膜。
10. 根据权利要求9所述的锂金属电极,其中所述能够被电解液溶胀的具有多孔结构的聚合物膜包含海绵型聚氨酯。
11. 根据权利要求1所述的锂金属电极,其中所述电子绝缘保护层具有 $1\mu m-1,000\mu m$ 的厚度。
12. 根据权利要求1所述的锂金属电极,其中所述电子绝缘保护层中的所述无孔层具有 $1nm-500nm$ 的厚度。
13. 根据权利要求1所述的锂金属电极,其中所述锂离子隔离层包含聚烯烃类聚合物、聚酯类聚合物、聚酰胺类聚合物或聚氨酯类聚合物或它们中的两种以上的组合。
14. 一种锂二次电池,所述锂二次电池包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜、和电解质,其中所述负极是权利要求1至13中任一项所述的锂金属电极。

15. 根据权利要求14所述的锂二次电池,所述锂二次电池是圆筒形、棱柱形、袋型、柔性型或硬币型的锂二次电池。

锂电电极和包含所述锂电电极的锂二次电池以及柔性二次电池

技术领域

[0001] 本公开内容涉及一种锂电电极,更特别地涉及一种三维锂电电极,其具有改善的安全性和优异的寿命特性和倍率特性;和包含所述锂电电极的锂二次电池和柔性二次电池。

[0002] 本申请要求在韩国于2017年9月7日提交的韩国专利申请号10-2017-0114598和于2017年9月7日提交的韩国专利申请号10-2017-0114599的优先权,这些韩国专利申请的公开内容以引用的方式并入本文。

背景技术

[0003] 随着对移动设备的技术发展和需求的增加,已经越来越需要能够缩小尺寸并且具备高容量的可再充电的二次电池。此外,在这样的二次电池中,具有高能量密度和电压的锂二次电池已经被商业化并且广泛使用。

[0004] 锂二次电池具有其中包含正极、负极和置于正极与负极之间的隔膜的电极组件被堆叠或卷绕的结构,并且通过将电极组件引入到电池壳中并且向其中注入非水性电解液而形成。锂二次电池在锂离子嵌入正极和负极中/从正极和负极脱嵌时通过氧化/还原产生电能。

[0005] 一般来说,当使用锂金属作为用于电极的活性材料时,有利的是,能够实现高容量。然而,在电池重复充电/放电循环的同时,锂金属通过它的离子化而溶解或析出并且以枝晶锂的形式生长。这会导致电池的短路和死锂(dead lithium)。由此,存在电池具有不佳的稳定性和短寿命的问题。

[0006] 因此,已经进行了各种尝试来抑制枝晶锂的生长。然而,上述问题迄今为止还没有完全解决。

发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本公开内容用于解决所述相关技术的问题,因此,本公开内容旨在提供一种三维锂电电极,其抑制枝晶锂的不均匀生长以改善电池的安全性,并且提供具有优异的寿命特性和倍率特性的电池。

[0009] 本公开内容还用于提供包含所述锂电电极的锂二次电池和柔性电池。

[0010] 技术方案

[0011] 在本公开内容的一个方面,提供了根据以下实施方式中的任一者的锂金属电极。

[0012] 根据第一实施方式,提供了一种锂金属电极,其包含:

[0013] 具有具备上端面(top surface)的表面不规则结构的集电器;

[0014] 被设置在所述集电器中除所述表面不规则结构的上端面之外的部分的外侧的锂金属层;

[0015] 被设置在所述锂金属层的外侧的电子绝缘保护层;和

[0016] 锂离子隔离层,其被设置在所述集电器的表面不规则结构的上端面上,或被设置

在所述集电器的表面不规则结构的上端面上、所述锂金属层的上侧和所述电子绝缘保护层的上侧，

[0017] 其中所述电子绝缘保护层包含传输锂离子并且没有孔的无孔层和被设置在其外侧的聚合物多孔层。

[0018] 根据第二实施方式，提供了如第一实施方式中所限定的锂金属电极，其中所述表面不规则结构具备从所述集电器向上形成的凸部和在所述凸部的侧面形成的凹槽。

[0019] 根据第三实施方式，提供了如第二实施方式中所限定的锂金属电极，其中所述凸部的垂直截面具有选自四角形、梯形和十字形中的至少一种形状，并且所述凹槽的垂直截面具有选自半圆形、扇形样、三角形、四角形和哑铃样形状中的至少一种形状。

[0020] 根据第四实施方式，提供了如第一实施方式至第三实施方式的任一者中所限定的锂金属电极，其中所述无孔层包含无机固体电解质和电解液溶胀性聚合物。

[0021] 根据第五实施方式，提供了如第四实施方式中所限定的锂金属电极，其中所述无机固体电解质和所述电解液溶胀性聚合物是以70:30至98:2的重量比使用的。

[0022] 根据第六实施方式，提供了如第四实施方式或第五实施方式中所限定的锂金属电极，其中所述无机固体电解质包含氧化物类电解质、磷酸盐类电解质、氮化物类电解质或硫化物类电解质或它们中的两种以上的组合。

[0023] 根据第七实施方式，提供了如第四实施方式至第六实施方式的任一者中所限定的锂金属电极，其中所述电解液溶胀性聚合物包含聚烯烃类聚合物、聚酯类聚合物、聚丙烯酸类聚合物、聚酰胺类聚合物、聚氨酯类聚合物、纤维素类聚合物、烃类聚合物或多元醇类聚合物或它们中的两种以上的组合。

[0024] 根据第八实施方式，提供了如第四实施方式至第七实施方式的任一者中所限定的锂金属电极，其中所述无孔层还包含非介电无机材料，所述非介电无机材料包含 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Cu_3N_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 SiC 或 Li_3N 或它们中的两种以上的组合。

[0025] 根据第九实施方式，提供了如第一实施方式至第八实施方式的任一者中所限定的锂金属电极，其中所述聚合物多孔层包含能够被电解液溶胀的具有多孔结构的聚合物膜。

[0026] 根据第十实施方式，提供了如第九实施方式中所限定的锂金属电极，其中所述能够被电解液溶胀的具有多孔结构的聚合物膜包含海绵型聚氨酯。

[0027] 根据第十一实施方式，提供了如第一实施方式至第十实施方式的任一者中所限定的锂金属电极，其中所述电子绝缘保护层具有 $1\mu m$ - $1,000\mu m$ 的厚度。

[0028] 根据第十二实施方式，提供了如第一实施方式至第十一实施方式的任一者中所限定的锂金属电极，其中所述电子绝缘保护层中的所述无孔层具有 $1nm$ - $500nm$ 的厚度。

[0029] 根据第十三实施方式，提供了如第一实施方式至第十二实施方式的任一者中所限定的锂金属电极，其中所述锂离子隔离层包含聚烯烃类聚合物、聚酯类聚合物、聚酰胺类聚合物或聚氨酯类聚合物或它们中的两种以上的组合。

[0030] 在本公开内容的另一个方面，还提供了根据以下实施方式中的任一者的锂二次电池。

[0031] 根据第十四实施方式，提供了一种锂二次电池，其包含正极、负极、置于所述正极与所述负极之间的隔膜、和电解质，其中所述负极是如第一实施方式至第十三实施方式的

任一者中所限定的锂金属电极。

[0032] 根据第十五实施方式,提供了如第十四实施方式中所限定的锂二次电池,其是圆筒形、棱柱形、袋型、柔性型或硬币型的锂二次电池。

[0033] 在本公开内容的又一个方面,提供了根据以下实施方式中的任一者的柔性二次电池。

[0034] 根据第十六实施方式,提供了一种柔性二次电池,其包含:

[0035] 内电极,其具备内集电器和围绕所述内集电器的外侧的含锂内电极层;

[0036] 电子绝缘保护层,其围绕所述内电极的外侧并且具备无孔层和围绕所述无孔层的外表面的聚合物多孔层,所述无孔层包含无机固体电解质和电解液溶胀性聚合物;

[0037] 电子绝缘支撑体,其围绕所述电子绝缘保护层的外侧;

[0038] 隔离层,其围绕所述电子绝缘支撑体的外侧;和

[0039] 外电极,其具备围绕所述隔离层的外侧的外电极层和围绕所述外电极层的外侧的外集电器。

[0040] 根据第十七实施方式,提供了如第十六实施方式中所限定的柔性二次电池,其中所述无机固体电解质包含氧化物类电解质、磷酸盐类电解质、氮化物类电解质或硫化物类电解质或它们中的两种以上的组合。

[0041] 根据第十八实施方式,提供了如第十六实施方式或第十七实施方式中所限定的柔性二次电池,其中所述电解液溶胀性聚合物包含聚烯烃类聚合物、聚酯类聚合物、聚丙烯酸类聚合物、聚酰胺类聚合物、聚氨酯类聚合物、纤维素类聚合物、烃类聚合物或多元醇类聚合物或它们中的两种以上的组合。

[0042] 根据第十九实施方式,提供了如第十六实施方式至第十八实施方式的任一者中所限定的柔性二次电池,其中所述电子绝缘支撑体是围绕所述电子绝缘保护层的外侧的卷绕线型支撑体,所述卷绕线型支撑体具有100 μ m-3mm的厚度,并且所述卷绕线型支撑体具有1 μ m-1cm的间隔(即卷绕间距)。

[0043] 在本公开内容的又一个方面,提供了根据以下实施方式的柔性二次电池。

[0044] 根据第二十实施方式,提供了一种柔性二次电池,其包含:

[0045] 两个以上内电极,其各自具备内集电器和围绕所述内集电器的外侧的含锂内电极层;

[0046] 电子绝缘保护层,其具备围绕所述两个以上内电极中的每一个的外侧的无孔层和围绕所述无孔层的外表面的聚合物多孔层;

[0047] 电子绝缘支撑体,其围绕所述电子绝缘保护层的外侧;

[0048] 隔离层,其围绕所述电子绝缘支撑体的外侧;和

[0049] 外电极,其具备围绕所述隔离层的外侧的外电极层和围绕所述外电极层的外侧的外集电器。

[0050] 有益效果

[0051] 根据本公开内容的锂电极具备以表面不规则结构被图案化的集电器,由此显示出柔性并且防止由锂金属的体积膨胀所引起的电极结构的崩解。此外,所述锂电极具备包含无孔层和聚合物多孔层的电子绝缘保护层,由此抑制了枝晶锂的不均匀生长,改善了安全性并且提供了优异的寿命特性和倍率特性。

附图说明

- [0052] 图1a至图1e是示出了根据本公开内容的锂电电极的各种实施方式的示意图。
- [0053] 图2是示出了根据本公开内容的一个实施方式的锂电电极中使用的电子绝缘保护层的结构的示意图。
- [0054] 图3a示出了根据本公开内容当锂电电极的电子绝缘保护层包含聚合物多孔层时枝晶锂生长的方向。
- [0055] 图3b示出了当在电子绝缘保护层中不存在聚合物多孔层时枝晶锂生长的方向。
- [0056] 图4是示出了根据本公开内容的一个实施方式的柔性二次电池的结构的示意图。
- [0057] 图5是示出了根据本公开内容的一个实施方式的柔性二次电池的截面图。
- [0058] 图6示出了本公开内容中使用的术语“间隔”的定义。
- [0059] 图7示出了根据本公开内容的一个实施方式的柔性二次电池中设置的线型电子绝缘支撑体中的可控间隔。
- [0060] 图8示出了如图7中所示的线型电子绝缘支撑体的可控厚度。
- [0061] 图9a至图9c是示出了根据本公开内容的另一个实施方式的包含两个以上内电极的柔性二次电池的截面图。
- [0062] 图10是示出了根据本公开内容的又一个实施方式的柔性二次电池中的在彼此交叉的同时螺旋扭曲的三个线型内电极的示意图。

具体实施方式

- [0063] 在下文中,将参照附图详细描述本公开内容的优选实施方式。应当了解的是,本说明书和所附权利要求书中所用的术语不应当被解释为限于一般含义和字典含义,而应基于允许本发明人适当地定义术语以进行最佳解释的原则基于对应于本公开内容的技术方面的含义和概念来解释。
- [0064] 此外,本文提出的描述仅是仅用于说明目的的优选实例,而不意图限制本公开内容的范围,因此应当了解的是,可以在不背离本公开内容的范围的情况下对其作出其它等同方案和修改方案。
- [0065] 图1a至图1e是示出了根据本公开内容的锂电电极的各种实施方式的示意图。
- [0066] 参照图1a至图1e,根据本公开内容的一个实施方式的锂电电极100、200、300、400、500包含:具有具备上端面的表面不规则结构的集电器110、210、310、410、510;被设置在所述集电器中除所述表面不规则结构的上端面之外的部分的外侧的锂金属层120、220、320、420、520;被设置在所述锂金属层的外侧的电子绝缘保护层130、230、330、430、530;和锂离子隔离层140、240、340、440、540,其被设置在所述集电器的表面不规则结构的上端面上、所述锂金属层的上侧和所述电子绝缘保护层的上侧。所述锂离子隔离层可以仅形成在所述集电器的表面不规则结构的上端面上。此外,如图2中所示,所述电子绝缘保护层包含无孔层31,其能够传输锂离子,但是由于不存在孔而抑制枝晶锂的生长;和聚合物多孔层32,即使枝晶锂生长,其也能够将枝晶锂生长的方向调节为朝向内部。
- [0067] 如本文所用的术语“外侧”指的是相应部分的外部区域并且涵盖与相应部分的表面接触的部分和与相应部分的表面间隔开的部分。在后一种情况下,其它层可以置于相应层和与其间隔开的部分之间。

[0068] 如本文所用的术语“上侧”意指被设置在相应部分的高度方向上的最高位置处的部分。

[0069] 如本文所用的术语“无孔层”意指没有孔的层,并且将由下文所述的方法进一步定义。

[0070] 根据本公开内容,用于锂电极的集电器具有具备上端面的表面不规则结构。所述表面不规则结构具备从所述集电器向上形成的凸部和在所述凸部的侧面形成的凹槽。此外,所述凸部的垂直截面具有选自四角形、梯形、十字形和多角形中的至少一种形状,并且所述凹槽的垂直截面具有选自半圆形、扇形样、三角形、四角形、哑铃样和多角形中的至少一种形状。

[0071] 由此,被图案化为具有各种形状的表面不规则结构的集电器可以通过在其上在朝向外侧和上侧的方向上形成电极层和其它功能层来提供三维电极。可以通过图案来控制枝晶锂生长的方向。由于在形成图案的表面不规则结构之间的间隙中形成空间,因此可以减轻在充电/放电过程中发生的电极层的体积膨胀,由此防止电极的结构崩解。还可以通过使用图案化的集电器而在制造电池期间赋予柔性。

[0072] 所述表面不规则结构可以通过常规的已知图案化工序形成。例如,将集电器用图案化的膜涂布,将经涂布的集电器浸入适于形成集电器的材料的蚀刻溶液中以进行蚀刻,然后去除图案化的膜以在集电器上形成图案。除此之外,还可以使用各种图案化方法。

[0073] 所述表面不规则结构具有约 $5\mu\text{m}$ - $5,000\mu\text{m}$ 的平均宽度和约 $1\mu\text{m}$ - $5,000\mu\text{m}$ 的平均高度而形成微图案,但是不限于此。

[0074] 所述集电器可以由以下材料制成:不锈钢、铝、镍、钛、焙烧碳、铜;用碳、镍、钛或银进行了表面处理的不锈钢;铝镉合金;用导电材料进行了表面处理的非导电聚合物;用金属进行了表面处理的非导电聚合物;或导电聚合物。当使用锂金属作为负极时,优选使用由铜制成的集电器。

[0075] 根据本公开内容,上述锂金属层120、220、320、420、520形成在集电器上。在本文中,锂金属层可以在表面不规则结构的除上端面之外的部分中通过能够实现高容量的锂类活性材料的气相沉积、电镀或层压来形成。气相沉积、电镀和层压可以通过本领域技术人员已知的各种方法进行。

[0076] 所述锂金属层可以具有 $1\mu\text{m}$ - $2,000\mu\text{m}$ 的厚度。随着厚度增加,负极的可逆容量增加。

[0077] 在本文中可以使用的锂类活性材料包括锂、锂氧化物、锂合金和锂合金氧化物,特别是锂。

[0078] 根据本公开内容,所述电子绝缘保护层形成在锂金属层的表面上。参照图2,所述电子绝缘保护层具有包含传输锂离子并且没有孔的无孔层31和聚合物多孔层32的双层结构。

[0079] 所述无孔层31和聚合物多孔层32都包含不能传导电子的材料,由此具有电子绝缘性能。

[0080] 根据本公开内容,具有电子绝缘性能的无孔层31和聚合物多孔层32能够防止嵌入锂金属层中/从锂金属层脱嵌的Li离子与电子的反应和Li的析出,即枝晶锂的生长。

[0081] 根据本公开内容,所述无孔层31是能够传输锂离子而不传导电子的层。

[0082] 如本文所用的术语“无孔层”意指当通过如下文所述的方法测定真密度时具有 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的真密度值的层。

[0083] 真密度可以如下测定。

[0084] 基于如JIS R7212中所定义的方法,通过使用丁醇测定真密度。在下文中将简要描述所述方法。

[0085] 精确测量具有约40mL的内部容积的附有侧管的比重瓶的质量(m_1)。随后,将样品平坦地引入到比重瓶的底部至约10mm的厚度,然后精确测量质量(m_2)。然后,向其中温和地添加1-丁醇至距离底部约20mm的深度。之后,对比重瓶施加轻微振动并且确认大的空气气泡的消失。然后,将比重瓶引入干燥器中并且逐渐抽真空至 2.0kPa - 2.7kPa 。将比重瓶在相同的压力下维持20分钟并且在停止产生气泡之后从干燥器中取出,然后再次向其中添加1-丁醇。之后,将比重瓶用塞子(stopper)封闭并且在恒温水槽(被控制为 $30^\circ\text{C} \pm 0.03^\circ\text{C}$ 的温度)中浸泡15分钟以上,然后将1-丁醇的液面调节到标记线。然后,取出比重瓶并且将其外部充分擦拭。之后,将比重瓶冷却到室温并且精确测量重量(m_4)。然后,将相同的比重瓶用单独的1-丁醇填充并且以与上述方式相同的方式浸入恒温水槽中。在调节到标记线之后,测量比重瓶的重量(m_3)。此外,将在即将使用之前通过煮沸去除了溶解气体的蒸馏水容纳在比重瓶中,并且以与上述方式相同的方式将所述比重瓶浸入恒温水槽中。在调节到标记线之后,以与上述方式相同的方式测量比重瓶的重量(m_5)。通过以下数学式1计算真密度(ρ_{Bt}):

[0086] [数学式1]

$$[0087] \quad \rho_{\text{Bt}} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_1 - (m_4 - m_3)} \times \frac{m_3 - m_1}{m_5 - m_1} d$$

[0088] 其中 d 是在 30°C 下水的比重(0.9946)。

[0089] 特别地,所述无孔层可以包含无机固体电解质和电解液溶胀性聚合物。

[0090] 根据本公开内容,所述无孔层31可以通过薄膜涂布工序,如气相沉积、涂布、层压等在锂金属层的外侧上形成。

[0091] 根据本公开内容,所述无孔层没有孔。更特别地,所述无孔层具有 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的真密度值并且可以通过如下文所述的CIP工序形成。

[0092] 所述无孔层可以具有1nm-500nm的厚度。由此,由于所述无孔层是具有小厚度的薄膜涂层,因此即使在不存在孔的情况下也可以传输锂离子。

[0093] 此外,所述无孔层可以具有 0.1GPa - 1GPa ,优选地 0.8GPa - 1GPa 的模量。在这种情况下,所述无孔层确保了预定的强度,由此能够以物理方式抑制枝晶锂的生长。

[0094] 此外,由于所述无孔层具有电子绝缘性能,因此它不传导电子(e^-)。由此,可以更有效地抑制在相应层的表面上枝晶锂的生长。当有机/无机复合无孔层具有导电性时, Li^+ 在它遇到电子(e^-)时被还原。在这种情况下,为了将还原的界面稳定化,大量的 Li^+ 参与不可逆反应。当枝晶锂生长时,由于电子(e^-)的局部化(localization)而发生不均匀的枝晶形成,从而导致大量死Li的产生。这样的现象会导致电池寿命特性的劣化。

[0095] 在无孔层中,无机固体电解质和电解液溶胀性聚合物可以70:30至98:2、75:25至95:5或80:20至90:10的比例使用。在上文限定的范围内,所述无孔层显示出优异的传输锂离子而不传导电子的效果。

[0096] 所述无机固体电解质充当传输锂离子的介质,并且可以包含氧化物类电解质、磷酸盐类电解质、氮化物类电解质或硫化物类电解质或它们中的两种以上的组合。例如,所述氧化物类无机固体电解质可以是选自由以下组成的组中的任一种:钛酸镧锂(LLTO)、锂镧锆氧化物(LLZO)、锂超离子导体(LISICON)和其组合。所述磷酸盐类无机固体电解质可以是选自由以下组成的组中的任一种:磷酸钛铝锂(LATP)、磷酸锆铝锂(LAGP)和其组合。所述氮化物类无机固体电解质可以是锂磷氮氧化物(LiPON),并且所述硫化物类无机固体电解质可以包含选自由以下组成的组中的任一种: $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{ZmSn}$ (其中m和n各自为正数,并且Z是Ge、Zn和Ga中的任一种)、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_x\text{MO}_y$ (其中x和y各自为正数,并且M是P、Si、Ge、B、Al、Ga和In中的任一种)和其组合。

[0097] 所述电解液溶胀性聚合物经历在吸收电解液之后体积增加的溶胀现象。由此,可以传输锂离子,有效地抑制在与锂金属层的界面处产生的枝晶锂的形成,由此使锂金属表面上的副反应最小化。

[0098] 这样的电解液溶胀性聚合物可以包括在被电解液溶胀之后能够传输锂离子而不传导电子的聚合物,并且所述聚合物的特别实例包括聚烯烃类聚合物、聚酯类聚合物、聚丙烯酸类聚合物、聚酰胺类聚合物、聚氨酯类聚合物、纤维素类聚合物、烃类聚合物或多元醇类聚合物或它们中的两种以上的组合。特别地,被电解液溶胀的聚合物的实例包括但不限于:聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯-三氯乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯腈、聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚环氧乙烷、聚芳酯、乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、乙酸丙酸纤维素、氰乙基支链淀粉、氰乙基聚乙烯醇、氰乙基纤维素、氰乙基蔗糖、支链淀粉、羧甲基纤维素等。

[0099] 此外,所述无孔层还可以包含非介电无机材料用以确保保护层的机械刚性和离子传导性。

[0100] 所述非介电无机材料可以包括 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Cu_3N_2 、 CeO_2 、 MgO 、 NiO 、 CaO 、 ZnO 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 TiO_2 、 SiC 、 Li_3N 或它们中的两种以上的组合。

[0101] 同时,所述聚合物多孔层用作电解液载体以向电极表面提供足量的电解液。所述聚合物多孔层可以通过在无孔层的外侧上堆叠能够被电解液溶胀并且具有多孔结构的聚合物膜而与无孔层同时或依次形成。

[0102] 所述聚合物多孔层可以具有 $1\mu\text{m}-1,000\mu\text{m}$ 的厚度。换句话说,所述聚合物多孔层与无孔层相比可以形成为更大的厚度并且具有柔性。由此,即使当在施加压力下在高度方向上在上述的厚度范围内发生收缩时,也可以使收缩的影响最小化。

[0103] 所述聚合物多孔层中所含的聚合物不受特别限制,只要它能够被电解液溶胀并且能够通过聚合物相分离提供多孔结构即可。所述聚合物的典型实例包括具有海绵型结构的聚氨酯。

[0104] 由于所述聚合物多孔层包含能够被电解液溶胀并且具有多孔结构的聚合物,因此可以在借助于它的溶胀现象向锂金属层的表面提供足量的电解液的同时,抑制锂离子的不均匀供给。此外,当在无孔层中没有产生内部裂纹或透过无孔层的枝晶锂由于不足的模量和应力集中而生长时,聚合物多孔层能够通过多孔结构将枝晶锂生长的方向诱导为朝向聚

合物多孔层的表面内部而不是朝向对电极。

[0105] 例如,参照图3a和图3b,当在锂金属层220上形成的电子绝缘保护层230包含无孔层31和聚合物多孔层32这两者(图3a)时,可以通过诱导枝晶锂沿聚合物多孔层32的表面向其内部生长,来防止从锂金属层220透过无孔层31生长的枝晶锂透过隔膜250与对电极260接触。特别是,由于聚合物多孔层32具有不对称的结构,其中它在与无孔层31的界面处具有相对大的孔尺寸并且所述孔尺寸越往上越减小或者是反之亦然,因此可以诱导枝晶锂朝向聚合物多孔层32的内部生长。由此,可以延迟电池中的短路,且在产生短路之前由于电池性能的快速劣化而检测到电池中的变化。电池中的这种变化可以容易地通过电池的内阻来监测。因此,可以改善在使用电池期间防止爆炸的安全性。

[0106] 相反,当在电子绝缘保护层中不存在聚合物多孔层(图3b)时,枝晶锂从锂金属层220快速透过无孔层31并且以“自立”(free standing)形式快速生长。然后,枝晶锂透过隔膜250并且与对电极260接触,从而导致电短路。此外,在锂金属层与无孔层31之间的界面处死锂的生长增加,导致电池快速劣化。

[0107] 优选的是,电子绝缘保护层可以具有 $1\mu\text{m}$ - $1,000\mu\text{m}$ 的总厚度。

[0108] 根据本公开内容,锂离子隔离层140、240、340、440、550可以被设置在集电器的表面不规则结构的上端面上、锂金属层的上侧和电子绝缘保护层的上侧,或者仅被设置在集电器的表面不规则结构的上端面上。

[0109] 所述锂离子隔离层可以包含具有电子绝缘性能并且不能传输锂离子的聚合物。例如,所述锂离子隔离聚合物可以包含聚烯烃类聚合物、聚酯类聚合物、聚酰胺类聚合物或聚氨酯类聚合物或它们中的两种以上的组合。所述锂离子隔离聚合物可以通过使用这样的聚合物进行涂布、气相沉积等,形成为膜状。

[0110] 由于锂离子隔离层具有电子绝缘性能,使得电子不能到达锂离子隔离层,因此可以抑制锂离子的反应并且防止枝晶锂向上生长。

[0111] 换句话说,根据本公开内容的锂离子隔离层不仅用来防止电子的传输,而且还用来防止锂离子的传输。

[0112] 所述锂离子隔离层可以被设置在集电器的表面不规则结构的上端面上、锂金属层的上侧和电子绝缘保护层的上侧,或者是仅被设置在集电器的表面不规则结构的上端面上。由此,可以有效地抑制枝晶锂从集电器的截面垂直生长。换句话说,根据本公开内容的一个实施方式,可以借助于锂离子隔离层而抑制枝晶锂的垂直生长。此外,即使当枝晶锂生长时,也可以借助于上述电子绝缘保护层诱导枝晶锂朝向锂金属层与无孔层之间的方向或在聚合物多孔层的内部朝向与聚合物多孔层基本上平行的方向生长。结果,可以延迟电池中的短路并且改善电池的寿命特性。

[0113] 特别地,所述锂离子隔离层可以1)被设置在集电器的表面不规则结构的上端面上,所述上端面未涂有锂金属层和电子绝缘保护层中的任一者,而是暴露于外部;2)被设置在锂金属层的上侧,所述上侧未涂有电子绝缘保护层并且位于与集电器的表面不规则结构的上端面相同的方向上;和3)被设置在电子绝缘保护层的上侧,所述上侧位于与集电器的表面不规则结构的上端面相同的方向上。

[0114] 此外,所述锂离子隔离层的厚度不受特别限制,只要它能够控制锂离子的扩散即可。例如,与有机/无机复合无孔层相比,所述锂离子隔离层可以具有更大的厚度。

[0115] 根据本公开内容的锂金属电极可以通过以下方法获得,但是不限于此。

[0116] 首先,准备具有具备上端面的表面不规则结构的集电器。所述表面不规则结构可以通过使用常规的图案化工序来形成。

[0117] 随后,在所述集电器的除集电器的表面不规则结构的上端面之外的外表面上形成锂金属层。所述锂金属层可以通过锂活性材料的气相沉积、镀敷或层压而形成。

[0118] 然后,在锂金属层的外侧上涂布用于形成无孔层的浆料并且干燥以形成无孔层的前体。用于形成无孔层的浆料是通过引入上述无机固体电解质和电解液溶胀性聚合物,继而搅拌来准备的,并且根据常规方法涂布和干燥。

[0119] 之后,在无孔层的前体的外侧上涂布用于形成聚合物多孔层的浆料并且干燥。用于形成聚合物多孔层的浆料是通过将上述聚合物引入到溶剂中来准备的。所述聚合物能够被电解液溶胀并且具有多孔结构。

[0120] 然后,在集电器的表面不规则结构的上端面上、在锂金属层的上侧和在电子绝缘保护层的上侧,或者是在集电器的表面不规则结构的上端面上涂布用于形成锂离子隔离层的浆料并且干燥。所述涂布和干燥可以通过使用常规方法进行。用于形成锂离子隔离层的浆料可以通过使用具有电子绝缘性能并且不能传输锂离子的聚合物来准备,并且所述聚合物的特别实例包括聚烯烃类聚合物、聚酯类聚合物、聚酰胺类聚合物和聚氨酯类聚合物。

[0121] 最终,对引入了锂离子隔离层的锂金属电极的前体进行冷等静压(CIP)以形成无孔层。

[0122] 如本文所用的“冷等静压”指的是将锂金属电极的前体在密封的橡胶制容器中密封并且通过使用能够均匀施加压力的真空泵对具有锂金属电极的前体的容器施加等静压力的工序。

[0123] 所述等静压力可以在环境压力至300MPa的范围内。

[0124] 以这种方式,可以形成具有 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的真密度的无孔层。

[0125] 根据本公开内容的上述锂电极包含以表面不规则结构被图案化的集电器、锂金属层、包含无孔层和聚合物多孔层的电子绝缘保护层、和锂离子隔离层。由此,可以抑制枝晶锂的生长。即使当枝晶锂生长时,也可以控制生长方向并且抑制不均匀的生长,由此改善安全性并且提供改善的寿命特性和倍率特性。此外,由于根据本公开内容的锂电极使用图案化的集电器,因此它具有三维结构并且具备柔性。此外,在锂电极中,图案中的间隙在锂电极的体积膨胀期间显示出缓冲效果。由此,可以防止电极结构的崩解。

[0126] 在另一个方面,提供了一种锂二次电池,其包含上述锂电极。特别地,所述锂二次电池可以通过将含有锂盐的电解液注入到电极组件中来获得,所述电极组件包含正极、负极和置于所述正极与所述负极之间的隔膜,其中所述负极可以是根据本公开内容的锂电极。

[0127] 在本文中,所述锂二次电池可以具有圆筒形、棱柱形、袋样、柔性或硬币样的形状。

[0128] 此外,由于根据本公开内容的锂电极具备电子绝缘保护层,因此当形成电极组件时可以省略隔膜。

[0129] 在本公开内容的又一个方面,提供了一种包含所述锂电极的柔性二次电池。特别地,所述锂电极可以用作用于线缆型二次电池的内电极。对于除锂电极以外的构成要素,可以参照以下对柔性二次电池的描述。

[0130] 常规用于锂二次电池用正极的任何材料都可以用于所述正极。特别地,正极活性材料的实例可以包括选自由以下组成的组中的任何类型的活性材料粒子:LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoPO₄、LiFePO₄、LiNiMnCoO₂和LiNi_{1-x-y-z}Co_xM₁_yM₂O₂(其中M1和M2各自独立地表示选自由以下组成的组中的任一种:Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg和Mo,x、y和z各自独立地表示形成氧化物的元素的原子分率,且0≤x<0.5,0≤y<0.5,0≤z<0.5,0<x+y+z≤1)或它们中的两种以上的混合物。此外,通过使用铝、镍或其组合制备的箔可以用作正极集电器。此外,可以包含上文关于锂电所述导电材料和粘合剂。

[0131] 所述正极可以通过将活性材料、粘合剂、导电材料等分散到诸如N-甲基吡咯烷酮、丙酮或水的溶剂中以形成浆料,将所述浆料涂布到集电器上并且通过干燥去除溶剂而获得。在本文中,可以使用本领域常规使用的任何涂布工序,如狭缝式涂布工序、迈耶棒(Mayer bar)涂布工序、凹版涂布工序、浸涂工序或喷涂工序。

[0132] 所述隔膜可以是常规用作锂二次电池用隔膜的多孔聚合物膜。例如,可以单独使用通过利用聚烯烃类聚合物,如乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯/丁烯共聚物、乙烯/己烯共聚物或乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物获得的多孔聚合物膜,或者可以使用这些聚合物的堆叠体。此外,可以使用具有高离子渗透性和机械强度的绝缘薄膜。所述隔膜可以包括具备有机/无机多孔涂层的安全性增强隔膜(SRS),所述有机/无机多孔涂层包含借助于粘合剂聚合物连接并固定的无机粒子并且在隔膜基材(如多孔聚合物膜)的表面上涂布至小的厚度。

[0133] 除了上述实例之外,还可以使用常规的多孔无纺布,如由具有高熔点的玻璃纤维或聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维制成的无纺布。

[0134] 所述电解液包含锂盐和用于溶解锂盐的有机溶剂。

[0135] 可以使用常规用于二次电池用电解液的任何锂盐而没有特别的限制。例如,所述锂盐的阴离子可以是选自由以下组成的组中的任一种:F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、NO₃⁻、N(CN)₂⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、(CF₃)₂PF₄⁻、(CF₃)₃PF₃⁻、(CF₃)₄PF₂⁻、(CF₃)₅PF⁻、(CF₃)₆P⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃CF₂SO₃⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻、(FSO₂)₂N⁻、CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻、(CF₃SO₂)₂CH⁻、(SF₅)₃C⁻、(CF₃SO₂)₃C⁻、CF₃(CF₂)₇SO₃⁻、CF₃CO₂⁻、CH₃CO₂⁻、SCN⁻和(CF₃CF₂SO₂)₂N⁻。

[0136] 所述电解液中所含的有机溶剂可以是常规溶剂而没有特别的限制。所述有机溶剂的典型实例可以是选自由以下组成的组中的至少一种:碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸二丙酯、二甲亚砜、乙腈、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、碳酸亚乙烯基酯、环丁砜、γ-丁内酯、亚硫酸亚丙酯和四氢呋喃。

[0137] 特别地,在所述碳酸酯类有机溶剂中,作为环状碳酸酯的碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯是优选的,这是因为它们是高粘度有机溶剂并且具有高介电常数,因此良好地将电解质中的锂盐解离。当将这样的环状碳酸酯与低粘度低介电常数的直链碳酸酯(如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯)以适当的比例组合使用时,可以制备具有高导电性的电解液,因此这种组合使用是更优选的。

[0138] 任选地,根据本公开内容使用的电解液还可以包含常规电解液中所含的添加剂,如防过充电剂。

[0139] 根据本公开内容的锂二次电池可以通过将隔膜置于正极与负极之间以形成电极组件,将所述电极组件引入到电池壳(如袋样、圆筒形或棱柱形电池壳)中并且向其中注入电解质来获得。在一个变型例中,在堆叠电极组件之后,可以将堆叠的电极组件浸入电解液

中,并且可以将所得的结构引入到电池壳中并且密封以完成锂二次电池。

[0140] 根据本公开内容的另一个实施方式,所述锂二次电池可以是堆叠型、卷绕型、堆叠折叠型或线缆型的锂二次电池。

[0141] 根据本公开内容的锂二次电池不仅可以应用于用作小型装置的电源的电池单体(battery cell),而且还可以应用于包含多个电池单体作为单元单体(unit cell)的中大型电池模块。这样的中大型装置的优选实例包括电动车辆、混合动力电动车辆、插电式混合动力电动车辆、蓄电系统等。特别是,根据本公开内容的锂二次电池可用于需要高输出功率的混合动力电动车辆、新能源和可再生能源蓄电池等。

[0142] 在本公开内容的又一个方面,提供了一种柔性二次电池。

[0143] 图4是示出了根据本公开内容的一个实施方式的柔性二次电池的示意图,并且图5是图4的截面图。

[0144] 参照图4和图5,根据本公开内容的一个实施方式的柔性二次电池600包含:内电极,其具备内集电器610和围绕所述内集电器610的外侧的含锂内电极层620;电子绝缘保护层630,其围绕所述内电极的外侧;电子绝缘支撑体640,其围绕所述电子绝缘保护层的外侧;隔离层(separator layer)650,其围绕所述电子绝缘支撑体的外侧;和外电极,其具备围绕所述隔离层的外侧的外电极层660和围绕所述外电极层的外侧的外集电器670。根据本公开内容的一个实施方式的柔性二次电池600还可以包含在外集电器670的外侧的保护涂层680。

[0145] 根据本公开内容的一个实施方式的柔性二次电池具有预定形状的水平截面,并且可以具有在相对于水平方向的纵向方向上伸长的线性结构。此外,所述柔性二次电池可以具有柔性并且能够自由变形。

[0146] 如本文所用的术语“预定形状”指的是不限于特定形状的形状。可以使用任何形状,只要它不会对本公开内容产生不利影响即可。

[0147] 如本文所用的术语“螺旋形”或“螺旋状”指的是在预定范围内扭曲和卷绕的形状,并且一般涵盖与一般弹簧的形状类似的形状。

[0148] 如本文所用的术语“外侧”意指相应部分的外侧的区域,并且涵盖与相应部分的表面接触的部分和与相应部分间隔开的部分这两者。在后一种情况下,另一层可以置于该相应部分和与其间隔开的部分之间。

[0149] 根据本公开内容,所述内电极可以是负极,其包含内集电器610和围绕其外侧的含锂内电极层620。

[0150] 所述内集电器可以是线形的线型集电器或具有内部空间的开放结构的集电器。

[0151] 术语“开放结构”指的是具有所述开放结构作为边界面并且使得能够通过该边界面从内侧向外侧进行自由的物质传递的结构。结果,可以通过所述内集电器促进电解质的注入。

[0152] 所述开放结构的集电器可以是螺旋卷绕的线型集电器、螺旋卷绕的片型集电器或两个以上线型集电器,所述两个以上线型集电器螺旋卷绕以使得它们可以彼此交叉。

[0153] 所述开放结构的内集电器可以由不锈钢、铝、镍、钛、焙烧碳、铜;用碳、镍、钛或银进行了表面处理的不锈钢;铝镉合金;用导电材料进行了表面处理的非导电聚合物;或导电聚合物制成,铜是优选的。

[0154] 所述集电器用以收集通过电极活性材料的电化学反应产生的电子或用于提供电化学反应所需的电子。一般来说,这样的集电器使用金属,如铜或铝。特别是,当使用包含用导电材料进行了表面处理的非导电聚合物或者是导电聚合物的聚合物导体时,与使用诸如铜或铝的金属的集电器相比,可以提供相对更高的柔性。此外,可以使用聚合物集电器代替金属集电器来实现电池的重量减轻。

[0155] 所述导电材料可以是选自由以下组成的组中的任一种:聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚氮化硫、氧化铟锡(ITO)、银、钯和镍,并且所述导电聚合物可以包括聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚氮化硫等。然而,对于集电器的非导电聚合物的类型没有特别限制。

[0156] 在所述开放结构的集电器的内侧形成的空间中,可以提供内电极集电器芯部。

[0157] 所述内电极集电器芯部可以由碳纳米管、不锈钢、铝、镍、钛、焙烧碳、铜;用碳、镍、钛或银进行了表面处理的不锈钢;铝镉合金;用导电材料进行了表面处理的非导电聚合物;或导电聚合物制成。

[0158] 此外,在所述开放结构的集电器的内侧形成的空间中,可以提供含有电解质的锂离子供给芯部。

[0159] 由于根据本公开内容的内集电器具有开放结构,因此锂离子供给芯部的电解质可以透过内集电器并且到达内电极活性材料层和外电极活性材料层。由此,不需要过度增加电解质层的厚度。相反,电解质层不是必要的构成要素,因此,可以选择性地仅使用隔膜。换句话说,根据本公开内容的一个实施方式的柔性二次电池可以具备含有电解质的锂离子供给芯部,由此有助于电解质渗透到电极活性材料中。由此,可以有助于电极中锂离子的供给和交换,并由此提供具有优异的容量特性和循环特性的电池。

[0160] 所述锂离子供给芯部包含电解质。尽管对电解质没有特别的限制,但是优选使用非水性电解液,其使用碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸亚乙烯基酯(VC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、甲酸甲酯(MF)、 γ -丁内酯(γ -BL)、环丁砜、乙酸甲酯(MA)或丙酸甲酯(MP);凝胶聚合物电解质,其使用PEO、PVdF、PVdF-HFP、PMMA、PAN或PVAC;固体电解质,其使用PEO、聚环氧丙烷(PPO)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚硫化乙烯(PES)或聚乙酸乙烯基酯(PVAC);等。此外,所述电解质还可以包含锂盐,如LiCl、LiBr、LiI、LiClO₄、LiBF₄、LiB₁₀Cl₁₀、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiAlCl₄、CH₃SO₃Li、(CF₃SO₂)₂NLi、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂或四苯基硼酸锂。此外,所述锂离子供给芯部可以仅包含电解质。在液体电解质的情况下,可以使用多孔载体。

[0161] 此外,在所述开放结构的集电器的内侧形成的空间中,可以形成填料芯部。

[0162] 所述填料芯部可以包含除上述形成内电极集电器芯部和锂离子供给芯部的材料之外的、用于改善柔性二次电池的各种性能的材料。特别地,所述填料芯部可以包含呈各种形状如线状、纤维状、粉末状、网眼状、泡沫状等的聚合物树脂、橡胶、无机材料等。

[0163] 根据本公开内容,含锂内电极层620围绕内集电器的外侧并且可以通过涂布用于实现高容量的锂类活性材料而形成。可以使用任何常规的涂布工序并且其特别实例包括电镀工序或层压工序。

[0164] 所述含锂内电极层可以具有1 μ m-500 μ m的厚度。

[0165] 所述锂类活性材料的特别实例可以包括锂、锂氧化物、锂合金和锂合金氧化物,特

别是锂。

[0166] 根据本公开内容,电子绝缘保护层630可以形成为围绕含锂内电极层620的外侧。参照图2,所述电子绝缘保护层630具有包含无孔层31和聚合物多孔层32的双层结构,如上文关于锂金属电极所述。

[0167] 根据本公开内容,电子绝缘支撑体640可以被设置成螺旋卷绕在电子绝缘保护层630的外侧上的线样、即弹簧样形状,如图4中所示。所述电子绝缘支撑体充当电池的柔性框架,被设置在内电极与外电极之间。

[0168] 此外,所述电子绝缘支撑体640可以以网眼样形状或中空形状提供。

[0169] 所述电子绝缘支撑体640可以由聚合物或涂有聚合物的金属制成。

[0170] 所述聚合物可以是聚烯烃类聚合物、聚酯类聚合物、聚丙烯酸类聚合物、聚酰胺类聚合物或聚氨酯类聚合物,并且所述金属可以是形成内集电器或外集电器的金属,其中金属的表面涂有非导电聚合物。

[0171] 特别地,当电子绝缘支撑体640是线型支撑体时,间隔(即卷绕间距)可以是恒定的或可以逐渐减小或增加。

[0172] 如图6中所示,术语“间隔”意指一般线圈弹簧形状中一个线圈与另一个线圈之间的间距,并且指的是卷绕线型支撑体中的卷绕间距。

[0173] 如图7中所示,可以通过在线型电子绝缘支撑体640中将间隔间距D控制在 $1\mu\text{m}$ - 1cm 的范围内来确保电解液平稳移动通过的通道。即使当枝晶锂在含锂内电极层中生长时,也可以通过间隔之间的空间减轻含锂内电极层的体积膨胀。借助于电子绝缘性能,可以使支撑体表面上锂的析出最小化、并且由此抑制由枝晶锂引起的短路的产生。

[0174] 图8示出了如图7中所示的线型电子绝缘支撑体的厚度能够被控制。线型支撑体的厚度可以被控制在 $100\mu\text{m}$ - 3mm 的范围内。由此,可以控制间隔之间的空间的尺寸,由此延迟由枝晶锂的生长所引起的电池寿命的劣化。

[0175] 根据本公开内容的一个实施方式,隔离层650可以是电解质层或隔膜。就线性柔性二次电池的特性而言,所述隔离层可以通过挤出涂布而形成。当使用隔膜作为隔离层时,所述隔离层可以通过将隔膜卷绕在电子绝缘支撑体周围而形成。

[0176] 所述电解质层充当离子通道,并且可以由以下材料制成:凝胶聚合物电解质,其使用PEO、PVdF、PVdF-HFP、PMMA、PAN或PVAC;或固体电解质,其使用PEO、聚环氧丙烷(PPO)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚硫化乙烯(PES)或聚乙酸乙烯基酯(PVAC)。

[0177] 所述电解质层还可以包含锂盐用于改善离子传导性和反应速率。所述锂盐可以选自 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、氯硼烷锂、低级脂族羧酸锂、四苯基硼酸锂和其组合。

[0178] 尽管没有特别的限制,但是所述隔膜可以由选自由乙烯均聚物、丙烯均聚物、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚物和乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物组成的组中的聚烯烃聚合物制成的多孔聚合物基材;由选自由聚酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚和聚萘二甲酸乙二醇酯组成的组中的聚合物制成的多孔聚合物基材;由无机粒子和粘合剂聚合物的混合物形成的多孔基材;或在多孔聚合物基材的至少一个表面上具备由无机粒子和粘合剂聚合物的混合物形成的多孔涂层的隔膜。

[0179] 根据本公开内容的一个实施方式,所述外电极可以是正极,包含外电极层660和围

绕其外侧的外集电器670。

[0180] 所述外电极层660可以通过涂布和干燥含有活性材料、导电材料和粘合剂的浆料而形成。所述涂布可以通过浸涂或通过使用逗号涂布器(comma coater)或狭缝式涂布器来进行。

[0181] 所述活性材料可以是选自由以下组成的组中的任一种:LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、LiCoPO₄、LiFePO₄、LiNiMnCoO₂和LiNi_{1-x-y-z}Co_xM1_yM2_zO₂(其中M1和M2各自独立地表示选自由以下组成的组中的任一种:Al、Ni、Co、Fe、Mn、V、Cr、Ti、W、Ta、Mg和Mo, x、y和z各自独立地表示形成氧化物的元素的原子分率,且0≤x<0.5, 0≤y<0.5, 0≤z<0.5, 0<x+y+z≤1)。

[0182] 在本文中可以使用的导电材料包括炭黑、乙炔黑、科琴黑(ketjen black)、碳纤维等。

[0183] 在本文中可以使用的粘合剂包括聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚偏二氟乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素(CMC)、淀粉、羟丙基纤维素、再生纤维素、聚乙烯基吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、苯乙烯-丁烯橡胶(SBR)等。

[0184] 所述外集电器670可以是管型、卷绕线型、卷绕片型或网眼型集电器,并且可以由以下制成:不锈钢、铝、镍、钛、焙烧碳或铜;用碳、镍、钛或银进行了表面处理的不锈钢;铝镉合金;用导电材料进行了表面处理的非导电聚合物;导电聚合物;包含金属粉末Ni、Al、Au、Pd/Ag、Cr、Ta、Cu、Ba或ITO的金属糊料;或含有碳粉的碳糊料,所述碳粉是石墨、炭黑或碳纳米管。

[0185] 此外,在所述隔离层与外电极之间可以依次包含至少一个另外的隔离层和内电极。

[0186] 根据本公开内容的柔性二次电池还可以具备保护涂层680。所述保护涂层是绝缘体并且形成在外电极的外表面上用于保护电极免受空气中的水分和外部冲击的影响。所述保护涂层可以包括包含防水层的常规聚合物树脂。例如,所述聚合物树脂可以包含PET、PVC、HDPE或环氧树脂,并且所述防水层可以包含具有优异的防水性能的铝或液晶聚合物。

[0187] 此外,根据本公开内容的柔性二次电池可以包含两个以上内电极。因此,如图9a至图9c中所示,根据本公开内容的另一个实施方式的柔性二次电池700、800、900包含:两个以上内电极,其各自具备内集电器710、810、910和围绕所述内集电器的外侧的含锂内电极层720、820、920;电子绝缘保护层730、830、930,其围绕所述两个以上内电极的外侧;电子绝缘支撑体740、840、940,其围绕所述电子绝缘保护层的外侧;隔离层750、850、950,其围绕所述电子绝缘支撑体的外侧;和外电极,其具备围绕所述隔离层的外侧的外电极层760、860、960和围绕所述外电极层的外侧的外集电器770、870、970。所述柔性二次电池700、800、900还可以包含保护涂层780、880、980。

[0188] 电子绝缘保护层730、830、930各自可以包含有机/无机复合无孔层和围绕其外表面的聚合物多孔层。该电子绝缘保护层的特别描述与上述相同。

[0189] 所述两个以上内电极可以被设置成彼此平行(图9a至图9c),或可以被设置成在彼此交叉的同时螺旋扭曲的形式(图10)。

[0190] 由于所述柔性二次电池700、800、900具备具有多个电极的内电极,因此可以通过调节内电极的数量来控制电极层的负载量和电池容量。此外,由于所述柔性二次电池具备

多个电极,因此可以防止断线。

[0191] 如上文所述的柔性二次电池使用含锂电极层作为内电极以实现高容量,并且在含锂电极层的外侧具备电子绝缘保护层和电子绝缘支撑体以抑制枝晶锂的不均匀生长并且确保电解质平稳移动通过的通道。由此,所述柔性二次电池具有改善的安全性和优异的寿命特性。

[0192] 根据本公开内容的柔性电池不仅可以用于用作小型装置的电源的电池单体,而且还可以用作包含多个电池单体的中大型电池模块的单元单体。特别是,根据本公开内容的柔性锂二次电池可以有利地在各种可穿戴的环境中用作电源。

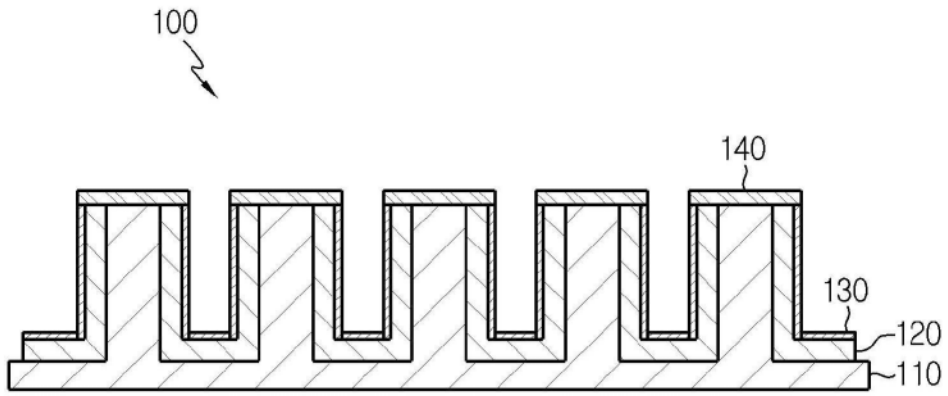


图1a

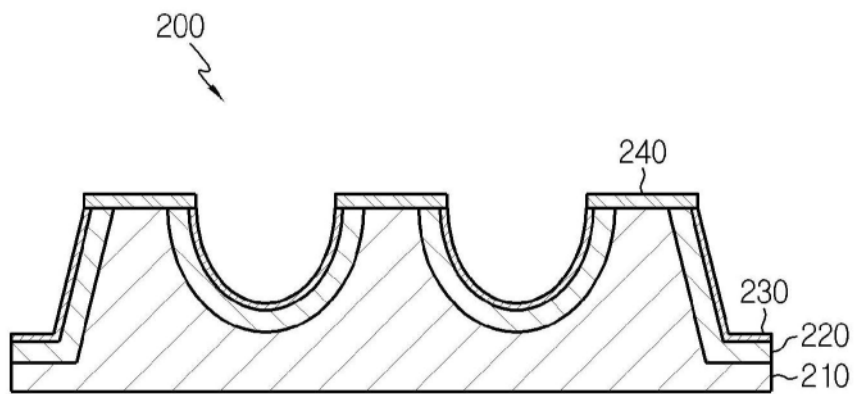


图1b

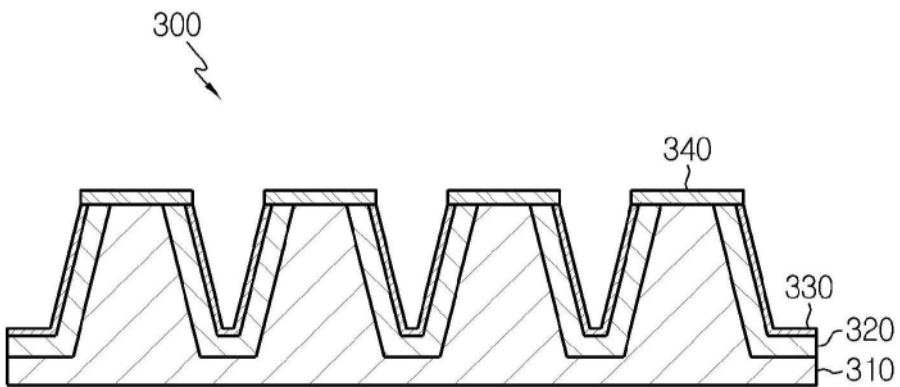


图1c

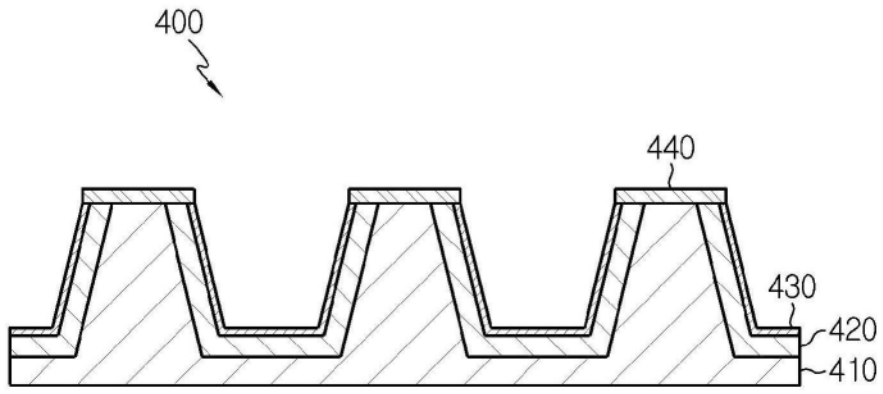


图1d

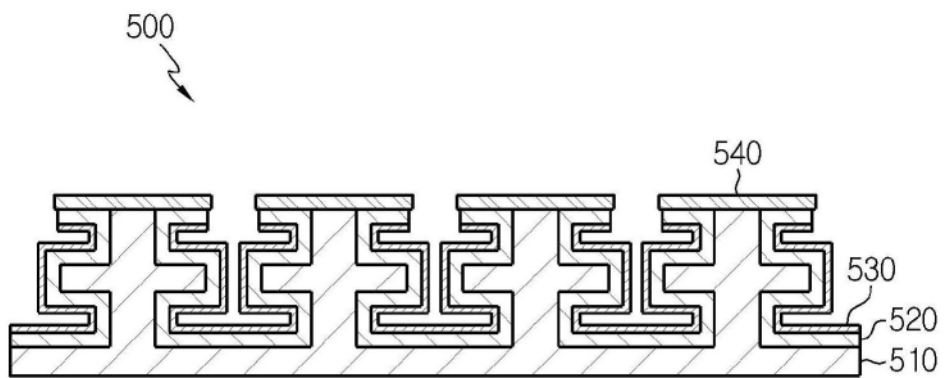


图1e

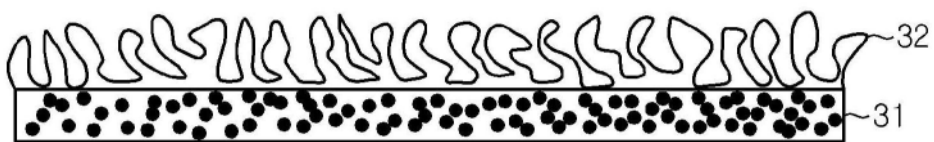


图2

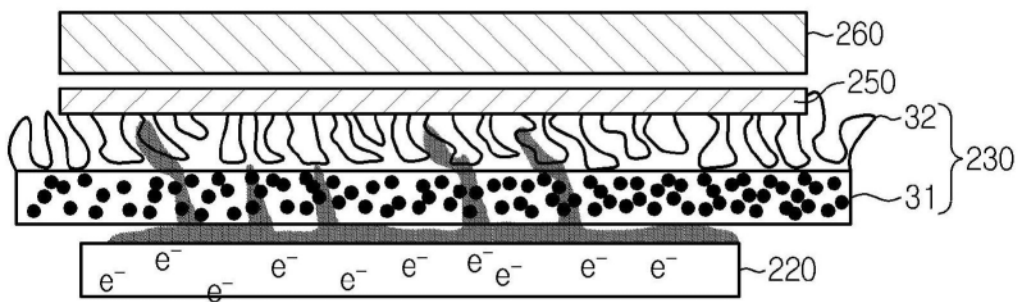


图3a

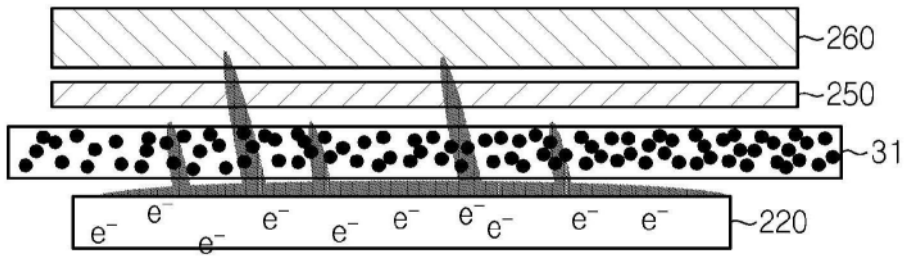


图3b

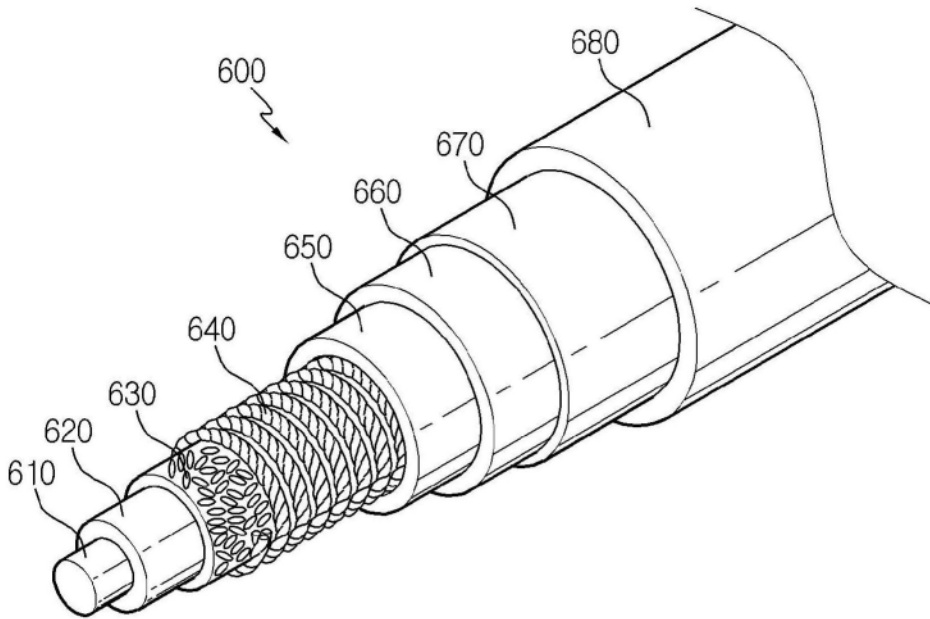


图4

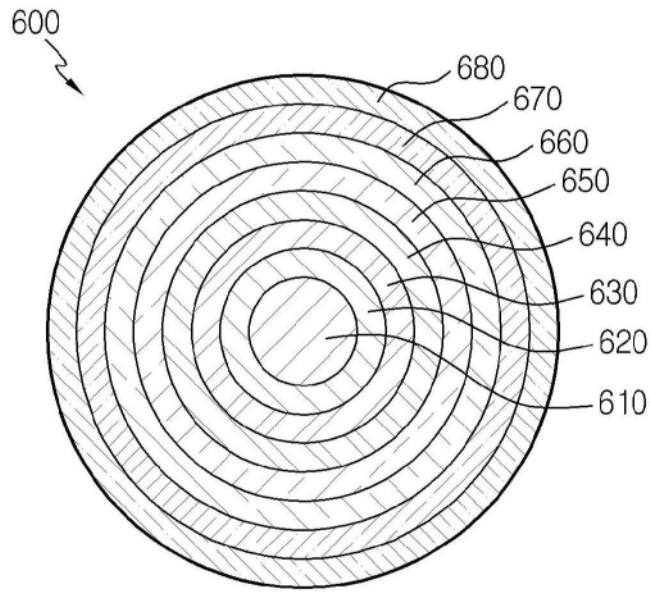


图5

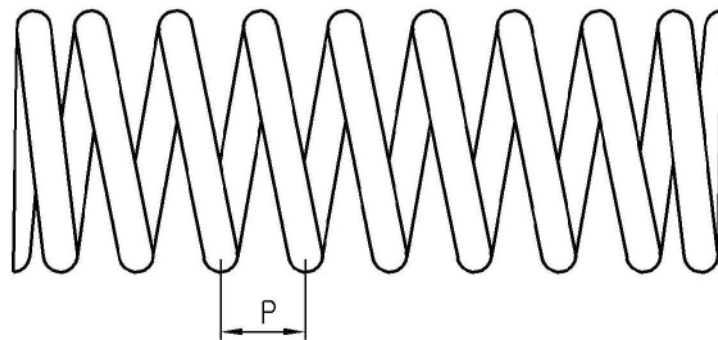


图6

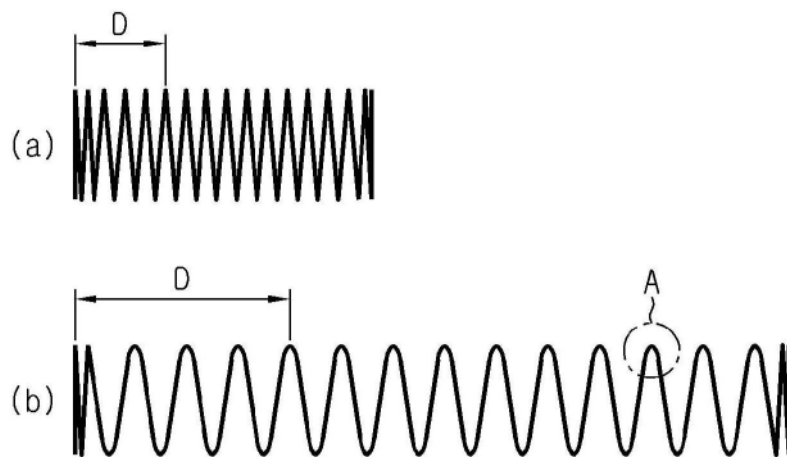
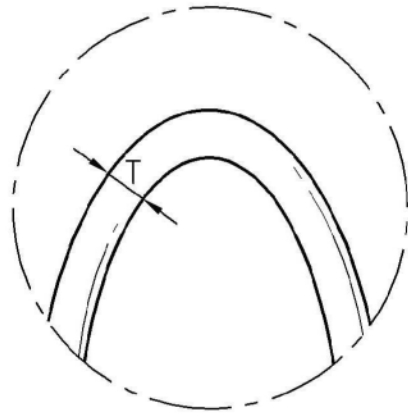
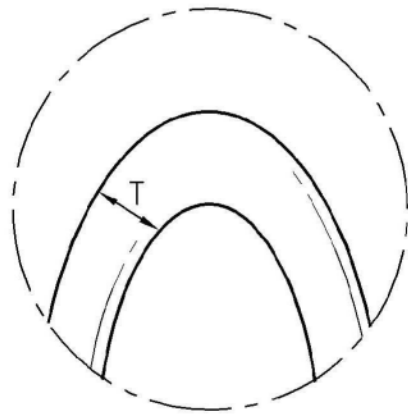


图7



(a)



(b)

图8

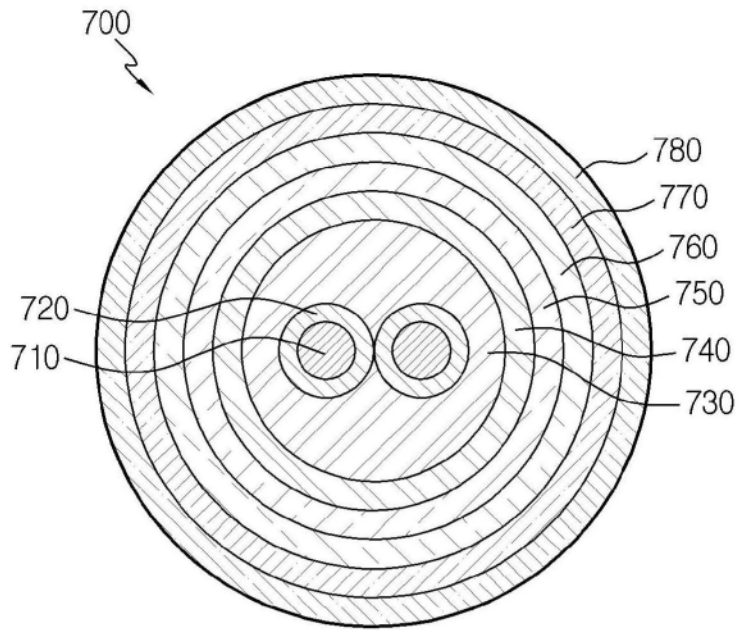


图9a

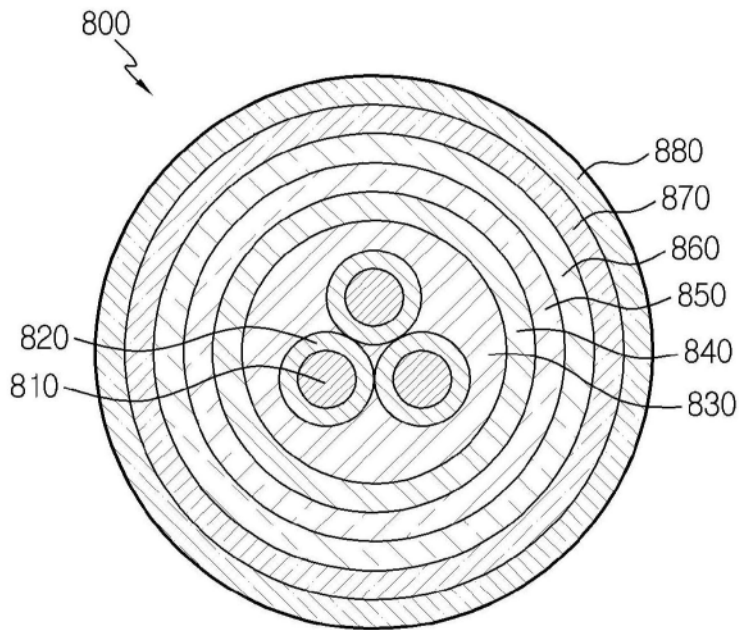


图9b

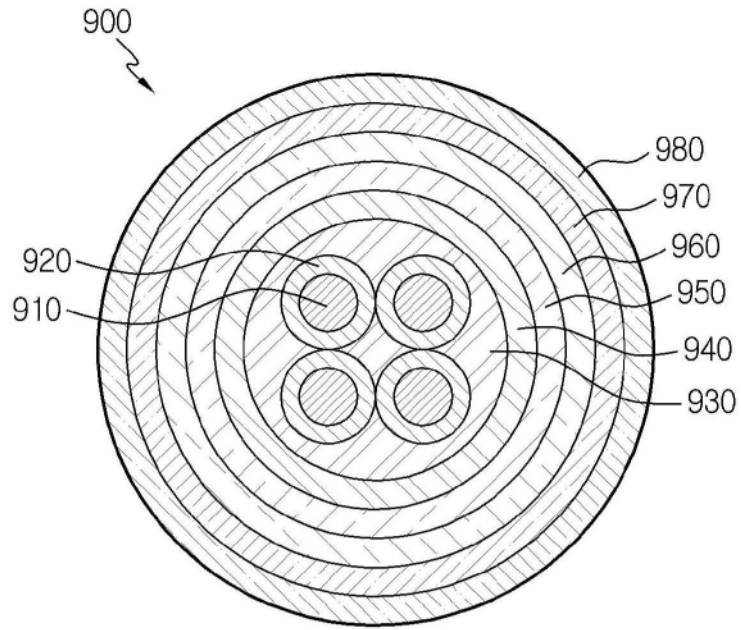


图9c

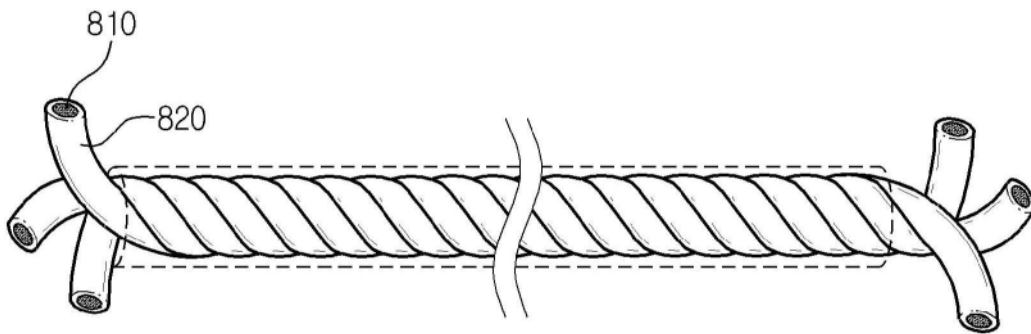


图10