



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106784993 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201611244248.8

(22)申请日 2016.12.29

(71)申请人 中国电子科技集团公司第十八研究所

地址 300384 天津市滨海新区滨海高新技术产业开发区华科七路6号

(72)发明人 王磊 桑林 丁飞 许寒

(74)专利代理机构 天津市鼎和专利商标代理有限公司 12101

代理人 李凤

(51)Int.Cl.

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

H01M 4/64(2006.01)

H01M 4/66(2006.01)

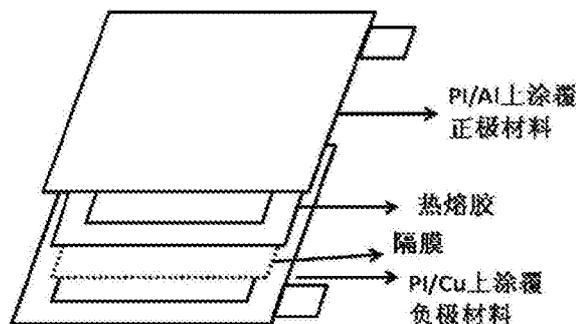
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种柔性聚合物薄型锂离子电池及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种柔性聚合物薄型锂离子电池及其制备方法。本发明属于电能源技术领域。柔性聚合物薄型锂离子电池,采用柔性薄膜材料为柔性衬底,电池的集流层和封装层合二为一,分别用PI/Al和PI/Cu柔性复合膜作为柔性聚合物薄型锂离子电池正负极的集流层和封装层。其制备方法:(1)涂膜:在PI/Al和PI/Cu柔性复合膜上涂覆正极浆料和负极浆料;(2)烘干;(3)裁切:裁切极片;(4)碾压:正负极片碾压;(5)真空干燥;(6)电池组装:用热压机将正负极板的三边热合在一起;(7)配制凝胶聚合物电解液;(8)电池注液,电解液凝胶化;(9)真空封口,电池制备完成。本发明具有面积大、柔韧性好、厚度超薄、能量密度高、循环寿命长和工艺简单等优点。



1. 一种柔性聚合物薄型锂离子电池,其特征是:柔性聚合物薄型锂离子电池采用柔性薄膜材料为柔性衬底,电池的集流层和封装层合二为一,分别用PI/Al和PI/Cu柔性复合膜作为柔性聚合物薄型锂离子电池正负极的集流层和封装层。

2. 根据权利要求1所述的柔性聚合物薄型锂离子电池,其特征是:柔性薄膜材料为尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚乙烯或聚酰亚胺薄膜材料中的一种或几种混合物,优选聚酰亚胺(PI)薄膜材料。

3. 一种柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特征是:柔性聚合物薄型锂离子电池的制备包括以下工艺步骤:

(1) 涂膜:在PI/Al和PI/Cu柔性复合膜上用涂膜机或手动分别涂覆正极浆料和负极浆料;

(2) 烘干:将涂覆完成的极片烘烤至溶剂完全挥发;

(3) 裁切:裁切极片,使活性材料周围均留出0.5cm-3cm的空白,并在其中一边裁出正负极片的极耳;

(4) 碾压:用双辊压机对正负极片进行碾压至适合厚度;

(5) 真空干燥:将碾压完成的极片进行真空干燥;

(6) 电池组装:裁切隔膜覆盖于负极活性材料之上,用热熔性胶带将隔膜与负极极片热合,然后将正极极片与粘好隔膜和热熔胶的负极极片调整为正面相对位置后定位在一起,用热压机将正负极板的三边热合在一起,留其中一边不进行热封,留作注液口;

(7) 配制凝胶聚合物电解液:凝胶聚合物电解液由电解质锂盐、有机溶剂、聚合单体、交联剂和引发剂组成;

(8) 电池注液,电解液凝胶化:将配制完成的凝胶聚合物电解液从预留的注液口注入柔性聚合物薄型锂离子电池中,液态电解液完全变为凝胶态电解质,然后在惰性气氛保护下移出;

(9) 真空封口,柔性聚合物薄型锂离子电池制备完成。

4. 根据权利要求3所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特征是:涂膜时,正极浆料包括正极活性材料、导电剂和粘结剂,溶剂为N-甲基吡咯烷酮;正极活性材料为钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、镍钴锰三元材料或富镍镍钴铝三元材料,导电剂为乙炔黑、科琴黑或SP导电碳材料中的一种或几种混合物,粘结剂为聚偏氟乙烯;负极浆料包括负极活性材料、导电剂和粘结剂,溶剂为N-甲基吡咯烷酮;负极活性材料为钛酸锂、人造石墨、天然石墨、中间相炭微球或中间相石墨,导电剂为乙炔黑、科琴黑或SP导电碳材料中的一种或几种混合物,粘结剂为聚偏氟乙烯。

5. 根据权利要求3所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特征是:真空干燥时,将碾压完成的极片置于真空干燥箱中进行100℃-150℃真空干燥20-30h。

6. 根据权利要求3所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特征是:电池组装时,用热熔性胶带将隔膜与负极极片在加热台上在100℃-150℃条件下热合在一起,正极极片与粘好隔膜和热熔胶的负极极片调整为正面相对位置后定位在一起后,用热压机在150℃-200℃温度下,热压3s-8s将正负极板的三边热合在一起。

7. 根据权利要求3所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特征是:电池组装时,隔膜材质可为PP单层膜、PP/PE/PP三层复合膜或者陶瓷涂层隔膜;热熔胶是单层的马来

酸或丙烯酸改性PP热熔胶,环氧树脂、热塑性聚氨酯、热塑性聚亚胺、硅氧树脂、或者为三层复合PP材质的白色、黄色、黑色极耳胶带。

8. 根据权利要求3所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特征是:配制凝胶聚合物电解液时,电解质锂盐为六氟磷酸锂、高氯酸锂的一种或两者混合物;有机溶剂为碳酸酯类有机溶剂碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯或碳酸甲乙酯;聚合单体为甲基丙烯酸甲酯,丙烯腈、环氧乙烷、四氟乙烯四种中的一种;交联剂为正己基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯或季戊四醇三丙烯酸酯;引发剂为偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二碳酸异丙酯中的一种或几种。

9. 根据权利要求3所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特征是:电池注液后,电解液凝胶化;将配制完成的凝胶聚合物电解液从预留的注液口注入柔性聚合物薄型锂离子电池后,在常温条件下,放置2-4h,或加热30-60℃放置1-3h液态电解液完全变为凝胶态电解质。

10. 根据权利要求3所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特征是:真空封口时,在干燥气氛下,将电池从惰性气氛保护下取出置于真空封口机中,将柔性聚合物薄型锂离子电池进行抽真空热合封口,热合温度150℃-200℃,热合时间3s-10s。

一种柔性聚合物薄型锂离子电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电能源技术领域,特别是涉及一种柔性聚合物薄型锂离子电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,锂离子电池因其自身具有的能量密度高、输出功率大、电压平台高、自放电小、没有记忆效应等优点已广泛应用于现代数码产品如手机、平板电脑和电动工具中,日益成为我们生活中不可或缺的一部分。但随着电子设备向着更加轻薄化、便携化方向发展,特别是柔性电子设备的快速发展,如柔性电子屏幕、能随时监测人体体温、血压和脉搏等生物体信息的智能穿戴电子设备的发展,对锂离子电池的电化学性能和结构设计提出了更高的要求,要求锂离子电池不仅要具备现在已有的高比能,高电压平台等优点,还要有功率大、柔韧性好、厚度超薄和高安全性的特点,能根据不同外形的电子设备进行灵活的贴附安装。

[0003] 目前已知的柔性锂离子电池制备技术或有柔韧性不足、或有电压偏低、或有面积及功率太小等问题,无法为较大面积或功率的用电器提供高性能的柔性薄型锂离子电池。本发明目的是为较大面积或功率的柔性电子设备提供一种制备工艺简单可靠、柔韧性好、有高能量密度和功率密度的柔性薄型锂离子电池及其制备方法。

发明内容

[0004] 本发明为解决公知技术中存在的技术问题而提供一种柔性聚合物薄型锂离子电池及其制备方法。

[0005] 柔性聚合物薄型锂离子电池采用柔性薄膜材料为柔性衬底,柔性薄膜材料可为尼龙、PET、PP、PE或聚酰亚胺(PI)薄膜等薄膜材料,优选聚酰亚胺(PI)薄膜。柔性聚合物薄型锂离子电池省去了普通软包装锂离子电池的多层铝塑复合膜封装层,将电池的集流层和封装层合二为一,分别用PI/Al和PI/Cu柔性复合膜作为柔性聚合物薄型锂离子电池正负极的集流层和封装层。这种电池结构设计有两大优势:其一减小了电池厚度,保证了电池超薄的厚度;其二是增加了电池的柔韧性。普通软包装锂电池的封装层与电芯是相对独立的,封装层与电芯没有电性连接,封装层不参与电池的电化学反应过程,只起密封隔绝水汽的作用。而本发明的柔性聚合物薄型锂离子电池所采用的PI/Al和PI/Cu柔性复合膜既起到了集流和电性连接作用,还起到了密封隔绝水汽的作用。这种电池设计结构的不同是本发明与普通锂离子电池及其他柔性薄型锂离子电池的重要区别之一。

[0006] 具体制备工艺:

[0007] (1)涂膜。在PI/Al和PI/Cu柔性复合膜上用涂膜机或手动分别涂覆正极浆料和负极浆料。正极浆料包括正极活性材料、导电剂和粘结剂,溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。正极活性材料可为钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁铁、镍钴锰三元材料或富镍镍钴铝三元材料等,导电剂为乙炔黑、科琴黑和SP等导电碳材料中的一种或几种混合物,粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)。负极浆料包括负极活性材料、导电剂和粘结剂,溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。负极

活性材料可为钛酸锂、人造石墨、天然石墨、中间相炭微球、中间相石墨等,导电剂为乙炔黑、科琴黑和SP等导电碳材料中的一种或几种混合物,粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)。

[0008] (2) 烘干。将涂覆完成的极片置于100℃烘箱中烘烤至溶剂完全挥发。

[0009] (3) 裁切。根据设计要求,裁出适合面积大小的极片,使活性材料周围均留出0.5cm-3cm的空白,并在其中一边裁出正负极片的极耳。

[0010] (4) 碾压。用双辊压机对正负极片进行碾压至适合厚度。

[0011] (5) 真空干燥。将碾压完成的极片置于真空干燥箱中进行100℃-150℃真空干燥24小时。

[0012] (6) 电池组装。裁切出面积稍大于涂覆面积的隔膜覆盖于负极活性材料之上,用热熔性胶带将隔膜与负极极片在加热台上在一定温度下(如100℃-150℃)热合在一起。然后将同样形状大小的正极极片与粘好隔膜和热熔胶的负极极片调整为正面相对位置后定位在一起,用热压机在较高的温度下(如150℃-200℃),热压时间3s-8s,将正负极板的三边热合在一起,留其中一边不进行热封,留作注液口。然后将电池转移至惰性气氛的手套箱中待用。

[0013] 其中,隔膜材质可为PP单层膜、PP/PE/PP三层复合膜或者陶瓷涂层隔膜其中之一。热熔胶可以是单层的马来酸或丙烯酸改性PP热熔胶、环氧树脂、热塑性聚氨酯、热塑性聚亚胺、硅氧树脂、或者为三层复合PP材质的白色、黄色、黑色极耳胶带。

[0014] (7) 配制凝胶聚合物电解液。

[0015] 凝胶聚合物电解液主要由电解质锂盐、有机溶剂、聚合单体、交联剂和引发剂组成。电解质锂盐为六氟磷酸锂(LiPF₆)和高氯酸锂(LiClO₄)的一种或两者混合物;有机溶剂为碳酸酯类有机溶剂,包括碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC);聚合单体为甲基丙烯酸甲酯(MMA),丙烯腈(AN)、环氧乙烷(EO)、四氟乙烯(VDF)四种中的一种;交联剂为正己基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯或季戊四醇三丙烯酸酯;引发剂为偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二碳酸异丙酯中的一种或两种以上。

[0016] (8) 电池注液,电解液凝胶化。

[0017] 将配制完成的凝胶聚合物电解液从预留的注液口注入柔性聚合物薄型锂离子电池中,常温在手套箱中放置2-4小时,或加热30-60℃放置1-3小时,液态电解液完全变为凝胶态电解质,然后在惰性气氛保护下移出手套箱。

[0018] (9) 真空封口,柔性聚合物薄型锂离子电池制备完成。

[0019] 在干燥气氛下(如干燥间中,相对湿度<1%),将电池从惰性气氛保护下取出置于真空封口机中,将柔性聚合物薄型锂离子电池进行抽真空热合封口,热合温度150℃-200℃,热合时间3s-10s。

[0020] 本发明的目的之一是提供一种具有面积大、柔韧性好、厚度超薄、能量密度高、循环寿命长等特点的柔性聚合物薄型锂离子电池。

[0021] 本发明柔性聚合物薄型锂离子电池所采取的技术方案是:

[0022] 一种柔性聚合物薄型锂离子电池,其特点是:柔性聚合物薄型锂离子电池采用柔性薄膜材料为柔性衬底,电池的集流层和封装层合二为一,分别用PI/Al和PI/Cu柔性复合膜作为柔性聚合物薄型锂离子电池正负极的集流层和封装层。

[0023] 本发明柔性聚合物薄型锂离子电池还可以采用如下技术方案:

[0024] 所述的柔性聚合物薄型锂离子电池,其特点是:柔性薄膜材料为尼龙、PET、PP、PE或聚酰亚胺薄膜材料,优选聚酰亚胺薄膜材料。

[0025] 本发明的目的之二是提供一种具有制备工艺简单可靠,产品面积大、柔韧性好、厚度超薄、能量密度高、循环寿命长、大幅提高了柔性锂离子电池的应用范围,可应用于柔性电子设备、智能穿戴等领域的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法。

[0026] 本发明柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法所采取的技术方案是:

[0027] 一种柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特点是:柔性聚合物薄型锂离子电池的制备包括以下工艺步骤:

[0028] (1)涂膜:在PI/Al和PI/Cu柔性复合膜上用涂膜机或手动分别涂覆正极浆料和负极浆料;

[0029] (2)烘干:将涂覆完成的极片烘烤至溶剂完全挥发;

[0030] (3)裁切:裁切极片,使活性材料周围均留出0.5cm-3cm的空白,并在其中一边裁出正负极片的极耳;

[0031] (4)碾压:用双辊压机对正负极片进行碾压至适合厚度;

[0032] (5)真空干燥:将碾压完成的极片进行真空干燥;

[0033] (6)电池组装:裁切隔膜覆盖于负极活性材料之上,用热熔性胶带将隔膜与负极极片热合,然后将正极极片与粘好隔膜和热熔胶的负极极片调整为正面相对位置后定位在一起,用热压机将正负极板的三边热合在一起,留其中一边不进行热封,留作注液口;

[0034] (7)配制凝胶聚合物电解液:凝胶聚合物电解液由电解质锂盐、有机溶剂、聚合单体、交联剂和引发剂组成;

[0035] (8)电池注液,电解液凝胶化:将配制完成的凝胶聚合物电解液从预留的注液口注入柔性聚合物薄型锂离子电池中,液态电解液完全变为凝胶态电解质,然后在惰性气氛保护下移出;

[0036] (9)真空封口,柔性聚合物薄型锂离子电池制备完成。

[0037] 本发明柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法还可以采用如下技术方案:

[0038] 所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特点是:涂膜时,正极浆料包括正极活性材料、导电剂和粘结剂,溶剂为N-甲基吡咯烷酮;正极活性材料为钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁铁、镍钴锰三元材料或富镍镍钴铝三元材料等,导电剂为乙炔黑、科琴黑或SP导电碳材料中的一种或几种混合物,粘结剂为聚偏氟乙烯;负极浆料包括负极活性材料、导电剂和粘结剂,溶剂为N-甲基吡咯烷酮;负极活性材料为钛酸锂、人造石墨、天然石墨、中间相炭微球或中间相石墨,导电剂为乙炔黑、科琴黑或SP导电碳材料中的一种或几种混合物,粘结剂为聚偏氟乙烯。

[0039] 所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特点是:真空干燥时,将碾压完成的极片置于真空干燥箱中进行100℃-150℃真空干燥20-30h。

[0040] 所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特点是:电池组装时,用热熔性胶带将隔膜与负极极片在加热台上在100℃-150℃条件下热合在一起,正极极片与粘好隔膜和热熔胶的负极极片调整为正面相对位置后定位在一起后,用热压机在150℃-200℃温度下,热压3s-8s将正负极板的三边热合在一起。

[0041] 所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,其特点是:电池组装时,隔膜材质

可为PP单层膜、PP/PE/PP三层复合膜或者陶瓷涂层隔膜；热熔胶是单层的马来酸或丙烯酸改性PP热熔胶、环氧树脂、热塑性聚氨酯、热塑性聚亚胺、硅氧树脂、或者为三层复合PP材质的白色、黄色、黑色极耳胶带。

[0042] 所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法，其特点是：配制凝胶聚合物电解液时，电解质锂盐为六氟磷酸锂、高氯酸锂的一种或两者混合物；有机溶剂为碳酸酯类有机溶剂碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯或碳酸甲乙酯；聚合单体为甲基丙烯酸甲酯，丙烯腈、环氧乙烷、四氟乙烯四种中的一种；交联剂为正己基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯或季戊四醇三丙烯酸酯；引发剂为偶氮二异丁腈、过氧化二苯甲酰、过氧化二碳酸异丙酯中的一种或几种。

[0043] 所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法，其特点是：电池注液，电解液凝胶化。将配制完成的凝胶聚合物电解液从预留的注液口注入柔性聚合物薄型锂离子电池后，在常温条件下，放置2-4h，或加热30-60℃放置1-3h液态电解液完全变为凝胶态电解质。

[0044] 所述的柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法，其特点是：真空封口时，在干燥气氛下，将电池从惰性气氛保护下取出置于真空封口机中，将柔性聚合物薄型锂离子电池进行抽真空热合封口，热合温度150℃-200℃，热合时间3s-10s。

[0045] 本发明具有的优点和积极效果是：

[0046] 柔性聚合物薄型锂离子电池及其制备方法由于采用了本发明全新的技术方案，与现有技术相比，本发明具有操作简单，检测方便，结果准确，成本低廉，安全环保，效果明显，适用范围广等优点。

附图说明

[0047] 图1是本发明柔性聚合物薄型锂离子电池结构示意图；

[0048] 图2是柔性聚合物薄型锂离子电池0.1C充放电曲线；

[0049] 图3是柔性聚合物薄型锂离子电池不同倍率放电曲线；

[0050] 图4是柔性聚合物薄型锂离子电池循环寿命曲线图。

具体实施方式

[0051] 为能进一步了解本发明的发明内容、特点及功效，兹例举以下实施例，并配合附图详细说明如下：

[0052] 柔性聚合物薄型锂离子电池的整体结构示意图如图1所示。柔性聚合物薄型锂离子电池采用柔性薄膜材料为柔性衬底，柔性薄膜材料可为尼龙、PET、PP、PE或聚酰亚胺薄膜等薄膜材料，优选聚酰亚胺(PI)薄膜。柔性聚合物薄型锂离子电池省去了普通软包装锂离子电池的多层铝塑复合膜封装层，将电池的集流层和封装层合二为一，分别用PI/Al和PI/Cu柔性复合膜作为柔性聚合物薄型锂离子电池正负极的集流层和封装层。这种电池结构设计有两大优势：其一减小了电池厚度，保证了电池超薄的厚度；其二是增加了电池的柔韧性。普通软包装锂电池的封装层与电芯是相对独立的，封装层与电芯没有电性连接，封装层不参与电池的电化学反应过程，只起密封隔绝水汽的作用。而本发明的柔性聚合物薄型锂离子电池所采用的PI/Al和PI/Cu柔性复合膜既起到了集流和电性连接作用，还起到了密封隔绝水汽的作用。这种电池设计结构的不同是本发明与普通锂离子电池及其他柔性薄型锂

离子电池的重要区别之一。

[0053] 实施例1

[0054] 一种柔性聚合物薄型锂离子电池,其特点是,采用柔性薄膜材料尼龙为柔性衬底,电池的集流层和封装层合二为一,分别用尼龙/Al和尼龙/Cu柔性复合膜作为柔性聚合物薄型锂离子电池正负极的集流层和封装层。

[0055] 实施例2

[0056] 一种柔性聚合物薄型锂离子电池,其特点是,采用柔性薄膜材料聚酰亚胺(PI)薄膜为柔性衬底,电池的集流层和封装层合二为一,分别用PI/Al和PI/Cu柔性复合膜作为柔性聚合物薄型锂离子电池正负极的集流层和封装层。

[0057] 实施例3

[0058] 一种柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,包括以下工艺步骤:

[0059] (1)涂膜。在PI/Al和PI/Cu柔性复合膜上用涂膜机或手动分别涂覆正极浆料和负极浆料。正极浆料包括正极活性材料、导电剂和粘结剂,溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。正极活性材料钴酸锂,导电剂为乙炔黑,粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)。负极浆料包括负极活性材料、导电剂和粘结剂,溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。负极活性材料人造石墨,导电剂为乙炔黑,粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)。

[0060] (2)烘干。将涂覆完成的极片置于100℃烘箱中烘烤至溶剂完全挥发。

[0061] (3)裁切。根据设计要求,裁出适合面积大小的极片,使活性材料周围均留出0.5cm-3cm的空白,并在其中一边裁出正负极片的极耳。

[0062] (4)碾压。用双辊压机对正负极片进行碾压至适合厚度。

[0063] (5)真空干燥。将碾压完成的极片置于真空干燥箱中进行100℃-150℃真空干燥24小时。

[0064] (6)电池组装。裁切出面积稍大于涂覆面积的隔膜覆盖于负极活性材料之上,用热熔性胶带将隔膜与负极极片在加热台上在一定温度下(如100℃-150℃)热合在一起。然后将同样形状大小的正极极片与粘好隔膜和热熔胶的负极极片调整为正面相对位置后定位在一起,用热压机在较高的温度下(如150℃-200℃),热压时间3s-8s,将正负极板的三边热合在一起,留其中一边不进行热封,留作注液口。然后将电池转移至惰性气氛的手套箱中待用。

[0065] 其中,隔膜材质为PP单层膜。热熔胶可以是单层的马来酸热熔胶,或者为三层复合PP材质的白色、黄色、黑色极耳胶带。

[0066] (7)配制凝胶聚合物电解液。

[0067] 凝胶聚合物电解液主要由电解质锂盐、有机溶剂、聚合单体、交联剂和引发剂组成。电解质锂盐为六氟磷酸锂(LiPF₆);有机溶剂为碳酸酯类有机溶剂碳酸乙烯酯(EC);聚合单体为甲基丙烯酸甲酯(MMA);交联剂为正己基丙烯酸酯;引发剂为偶氮二异丁腈。

[0068] (8)电池注液,电解液凝胶化。

[0069] 将配制完成的凝胶聚合物电解液从预留的注液口注入柔性聚合物薄型锂离子电池中,常温在手套箱中放置2小时,或加热50℃放置1小时,液态电解液完全变为凝胶态电解质,然后在惰性气氛保护下移出手套箱。

[0070] (9)真空封口,柔性聚合物薄型锂离子电池制备完成。

[0071] 在干燥气氛下(如干燥间中,相对湿度<1%),将电池从惰性气氛保护下取出置于真空封口机中,将柔性聚合物薄型锂离子电池进行抽真空热合封口,热合温度150℃,热合时间10s。

[0072] 实施例4

[0073] 一种柔性聚合物薄型锂离子电池的制备方法,包括以下工艺步骤:

[0074] (1)涂膜。在PI/Al和PI/Cu柔性复合膜上用涂膜机或手动分别涂覆正极浆料和负极浆料。正极浆料包括正极活性材料、导电剂和粘结剂,溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。正极活性材料为锰酸锂,导电剂为科琴黑,粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)。负极浆料包括负极活性材料、导电剂和粘结剂,溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。负极活性材料可为天然石墨,导电剂为科琴黑,粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)。

[0075] (2)烘干。将涂覆完成的极片置于100℃烘箱中烘烤至溶剂完全挥发。

[0076] (3)裁切。根据设计要求,裁出适合面积大小的极片,使活性材料周围均留出0.5cm-3cm的空白,并在其中一边裁出正负极片的极耳。

[0077] (4)碾压。用双辊压机对正负极片进行碾压至适合厚度。

[0078] (5)真空干燥。将碾压完成的极片置于真空干燥箱中进行100℃-150℃真空干燥24小时。

[0079] (6)电池组装。裁切出面积稍大于涂覆面积的隔膜覆盖于负极活性材料之上,用热熔性胶带将隔膜与负极极片在加热台上在一定温度下(如100℃-150℃)热合在一起。然后将同样形状大小的正极极片与粘好隔膜和热熔胶的负极极片调整为正面相对位置后定位在一起,用热压机在较高的温度下(如150℃-200℃),热压时间3s-8s,将正负极板的三边热合在一起,留其中一边不进行热封,留作注液口。然后将电池转移至惰性气氛的手套箱中待用。

[0080] 其中,隔膜材质为PP/PE/PP三层复合膜。热熔胶是单层的丙烯酸改性PP热熔胶,或者为三层复合PP材质的白色、黄色、黑色极耳胶带。

[0081] (7)配制凝胶聚合物电解液。

[0082] 凝胶聚合物电解液主要由电解质锂盐、有机溶剂、聚合单体、交联剂和引发剂组成。电解质锂盐为高氯酸锂(LiClO₄);有机溶剂为碳酸酯类有机溶剂碳酸二甲酯(DMC);聚合单体为丙烯腈(AN);交联剂为三乙二醇二甲基丙烯酸酯;引发剂为过氧化二苯甲酰。

[0083] (8)电池注液,电解液凝胶化。

[0084] 将配制完成的凝胶聚合物电解液从预留的注液口注入柔性聚合物薄型锂离子电池中,常温在手套箱中放置2-4小时,或加热30-60℃放置1-3小时,液态电解液完全变为凝胶态电解质,然后在惰性气氛保护下移出手套箱。

[0085] (9)真空封口,柔性聚合物薄型锂离子电池制备完成。

[0086] 在干燥气氛下(如干燥间中,相对湿度<1%),将电池从惰性气氛保护下取出置于真空封口机中,将柔性聚合物薄型锂离子电池进行抽真空热合封口,热合温度150℃-200℃,热合时间3s-10s。

[0087] 实施例5

[0088] 一种面积为12cm*24cm的柔性聚合物薄型锂离子电池。具体制备步骤如下:

[0089] (1)正负极片制备:

[0090] 正极活性材料优选钴酸锂,将钴酸锂、乙炔黑和PVDF按85:7:8的比例混合均匀,加入适量N-甲基吡咯烷酮(NMP),球磨2-3小时,得到混合均匀的正极浆料。负极活性材料优选人造石墨,将人造石墨,乙炔黑和PVDF按92:3:5的比例混合均匀,加入适量N-甲基吡咯烷酮(NMP),球磨2-3小时,得到混合均匀的负极浆料。用涂膜机分别在PI/Al和PI/Cu柔性复合膜上涂覆面积为10cm*22cm的正极和负极浆料,涂膜时采用间隔式涂覆,在电极材料周围均留有1cm-2cm的空白,然后进行加热干燥。

[0091] (2) 极片裁切:

[0092] 将干燥完全的正负极片在烘箱中取出,降至室温后,在有较大空白区域的一侧裁出极耳,此步骤省去了外接极耳的引入,增强了封装密封的可靠性,降低了电池失效的风险。

[0093] (3) 极片碾压及真空干燥:

[0094] 根据电池设计要求,将正负极片进行碾压至适合的厚度,一般极片厚度在100 μ m-150 μ m范围内为最佳,真空干燥24h后,在干燥环境下(相对湿度<1%)进行电池组装。

[0095] (4) 电池组装:

[0096] 裁取10.5cm*22.5cm的陶瓷涂覆的PP/PE/PP三层复合膜,使其完全覆盖负极极片的电极材料,用黑色极耳胶带将隔膜和负极极片热合在一起,热合温度140 $^{\circ}$ C,时间3s。然后将正极极片和负极极片调整好相对位置固定在一起,用热压机将正负极片的三边热合在一起,留下一边作为注液口,热合温度180 $^{\circ}$ C,热合时间5秒钟,然后将电池移入手套箱中。

[0097] (5) 凝胶聚合物电解液制备:

[0098] 将电解质锂盐(六氟磷酸锂),复合有机溶剂EC:DMC:EMC=1:1:2(体积比),加入到反应釜中,控制温度在25 $^{\circ}$ C,时间为5小时,待完全溶解以后,得到基础电解液。配制聚合单体(MMA,10%)、交联剂(正己基丙烯酸酯,4%)和溶剂混合液,加入到基础电解液中,混合均匀。配制引发剂(偶氮二异丁腈,加入量为聚合单体和交联剂总质量的0.5%)溶液,在注液前加入电解液中,混合均匀,得到聚合物凝胶电解液。

[0099] (6) 电池注液,电解液凝胶化:

[0100] 将配制好的凝胶聚合物电解液在预留口中加入柔性锂离子电池中,浸润30-60min,抽出多余电解液。将电池加热至60 $^{\circ}$ C保持2-3小时,使液态电解液完全形成凝胶聚合物电解液。

[0101] (7) 真空封口:

[0102] 在惰性气氛保护下,将电池移出手套箱,在干燥环境下(相对湿度<1%)置于真空封口机中,在抽真空条件下,将柔性聚合物薄型锂离子电池注液口热合封闭,封口温度190 $^{\circ}$ C,热封时间5秒钟。至此,柔性聚合物薄型锂离子电池制备完成。

[0103] (8) 电化学性能测试:

[0104] 制备完成的柔性聚合物薄型锂离子电池经测试厚度小于0.3mm,重量为14.5g,0.1C充放电在4.2V-2.5V电压区间内的放电容量为0.47Ah,电压平台为3.75V,比能量达到120Wh/kg,如图2所示。

[0105] 倍率性能测试如图3所示,1C放电容量与0.1C放电容量基本相当,说明该柔性聚合物薄型锂离子电池的倍率性能较好,可满足一般柔性电子设备的用电需求。

[0106] 以0.5C倍率在4.1V-3.3V范围内进行循环寿命测试,经1280次循环后,容量保持率

仍有91%，说明该柔性聚合物薄型锂离子电池的循环性能优秀，可满足电子设备长期使用需求，如图4所示。

[0107] 以本发明方法制备的柔性聚合物薄型锂离子电池柔韧性优异，在弯曲或卷绕情况下仍可正常工作。

[0108] 通过以上电化学性能测试表明，本发明制备的柔性聚合物薄型锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长、柔韧性好、制备工艺简单可靠等优点，另外由于采用了凝胶聚合物作为电解质和厚度超薄易于散热的原因，安全性远高于以液态电解液做电解质的锂离子电池，因此适合作为多种电子设备的电能源，随着柔性电子设备技术的快速发展，未来在柔性电子设备、生物传感器、智能穿戴等领域有广阔的应用前景。

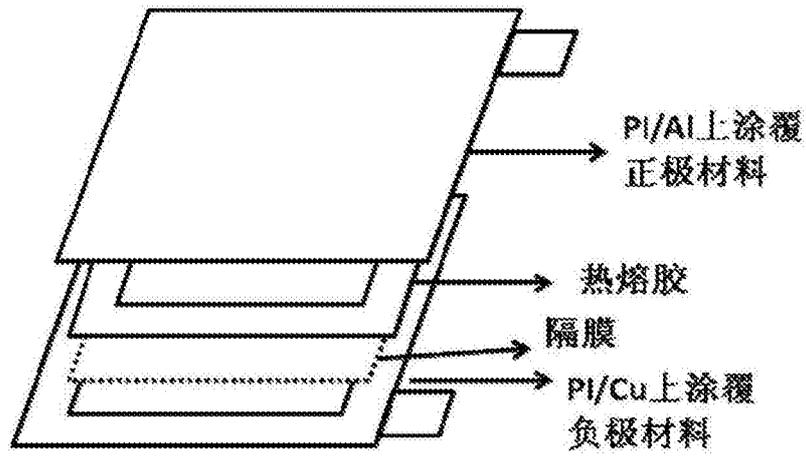


图1

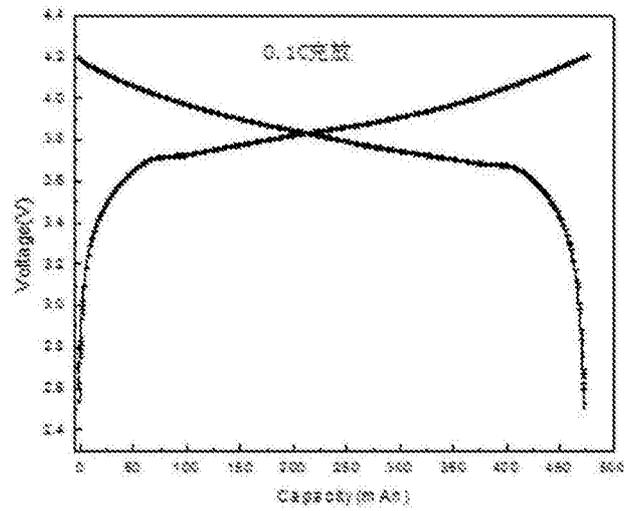


图2

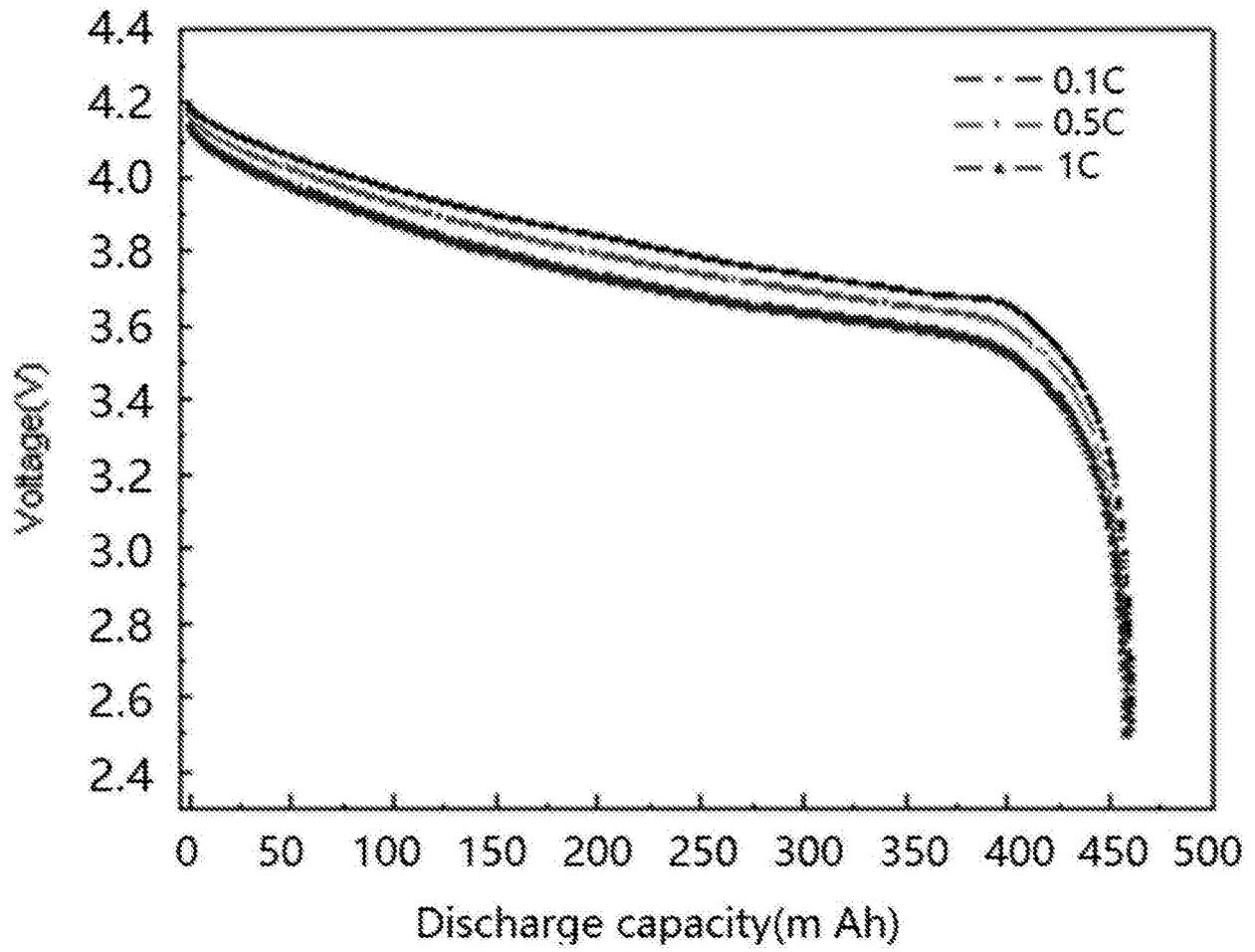


图3

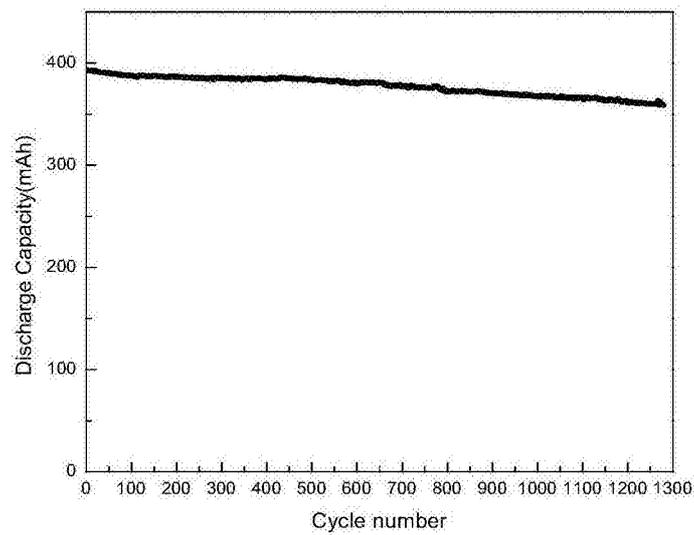


图4