

特色专题

2024年柔性电池研发热点回眸

夏欢,章炜*,孙正明*

摘要 随着柔性电子技术的发展,柔性电池因其可弯曲、折叠和拉伸等特点,成为可穿戴设备、软体机器人和植入式医疗设备等领域的重要技术。综述了柔性电池领域的研究进展,包括其关键组成部分、制造技术及实际应用案例等。详细探讨了柔性电池的核心组成材料,包括柔性电极、电解质和集流体的最新进展及其在性能提升方面的作用。介绍了柔性电池制造中所采用的先进技术,如静电纺丝、3D打印等,并分析这些技术在柔性电池制造中的优势和局限性。结合当前技术瓶颈探讨了柔性电池的未来发展方向和潜力。

关键词 柔性电池;柔性电极;电解质;集流体;储能

随着科技的飞速发展,柔性电子技术在可穿戴设备、软体机器人和植入式医疗设备等领域展现出巨大潜力。这些领域对能源存储系统提出了全新的要求,不仅需要满足基本的储能功能,还需要具备与柔性设备兼容的机械柔韧性。在此背景下,柔性电池的需求与日俱增^[1]。柔性电池以其独特的可弯曲、可折叠、可编织、可穿戴和/或可拉伸的特性,能够无缝集成到各种复杂的可穿戴设备和植入式设备中,如智能手表、柔性显示器、智能服装和植入式传感器等。这些特性使得柔性电池成为支持下一代柔性电子设备发展的关键技术^[2]。

与传统的刚性锂离子电池不同,柔性电池在材料选择、结构设计和性能优化等方面具有更高的要求。传统电池通常依赖刚性电极和液态电解质,在弯曲或拉伸时容易出现性能衰减或结构破坏^[3]。而柔性电池需要每个组成部分(包括电极、集流体和电解质)都具有灵活性,以适应不同的形状和大小,确保其在机械变形过程中仍能保持优异的电化学性

能。这种性能要求促使研究人员不断探索新型材料和创新设计。例如,在电极设计中,引入柔性导电聚合物或二维纳米材料(如石墨烯和MXene)以提升柔性和导电性能^[4];在电解质开发中,采用凝胶电解质或固态电解质以平衡机械柔性和离子导电率^[5];而在集流体中,结合碳基和金属基复合材料以实现优异的力学性能与电性能^[6]。这些创新为柔性电池的应用奠定了技术基础,并为未来发展提供方向。

柔性电池的应用领域正在不断扩展,其在智能家居、柔性电子和医疗健康等领域的应用前景尤为广阔。例如,在智能家居系统中,柔性电池可以集成到柔性传感器和智能窗帘中,为实现能源自主的智能家居提供动力支持;在柔性电子设备中,柔性电池能够与柔性显示屏和柔性电路板紧密结合,推动设备设计的轻量化和多功能化;而在医疗健康领域,柔性电池可以作为植入式医疗设备的核心能量来源,为生物传感器、神经调控设备和药物释放系统提供持久、安全的电力支持。此外,柔性电池还在软体机器人中发挥重要作用,帮助机器人实现更高的灵活性和适应性,为其在工业制造、环境监测和灾害救援

东南大学材料科学与工程学院,南京 211189

收稿日期:2024-12-30;修回日期:2025-01-09

作者简介:夏欢,博士研究生,研究方向为水系锌离子电池,电子信箱:huanxia@seu.edu.cn;章炜(通信作者),副教授,研究方向为柔性储能材料与器件,电子信箱:w69zhang@seu.edu.cn;孙正明(共同通信作者),教授,研究方向为能源与环境材料,电子信箱:zmsun@seu.edu.cn

引用格式:夏欢,章炜,孙正明. 2024年柔性电池研发热点回眸[J]. 科技导报, 2025, 43(1): 62-80; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2025.01.00028

等领域的应用提供强有力的支持^[3,7-10]。

尽管柔性电池展现出了巨大的应用潜力,其技术发展仍然面临诸多挑战。首先是能量密度与力学性能的平衡问题,高能量密度通常伴随材料脆性的增加,如何在不牺牲机械柔性的情况下提升电池性能是一个关键难题。为应对此问题,现有的解决方案包括高比能电极材料的开发与复合、仿生结构的设计、新型电解质的研发以及界面性能的优化。在高比能电极材料方面,通过将高容量材料(如硅或金属锂)与柔性基体复合,可以有效缓解体积膨胀对电池性能的影响,而石墨烯和碳纳米管等导电材料的引入,则显著提升了电极的导电性和柔韧性。仿生结构设计同样是一项重要策略,例如基于蜂巢和鳞片等天然结构的设计,能够在高应变条件下分散机械应力,同时保持优异的导电性能。此外,双网络水凝胶电解质以其高离子导电性和出色的力学性能表现出巨大优势,其自修复能力显著延长了电池的使用寿命。而离子凝胶电解质则通过优化离子通道设计,实现了柔韧性与电化学性能的平衡。

其次,柔性电池的制造工艺尚未完全成熟,特别是在大规模生产中如何保证产品性能的一致性和可靠性仍需深入研究。喷墨打印技术因其高精度、低成本以及对复杂图案的良好适应性,成为柔性电池制造领域的重要手段。这种技术在实验室规模的应用中展现出良好的发展潜力。例如,田艳红教授团队利用喷墨打印成功制备了柔性锌离子电池,能够为触控发光二极管(LED)阵列系统稳定供电。然而,喷墨打印在实现大规模生产时面临一些关键挑战,例如如何在连续制造过程中保持电极厚度和活性材料分布的均匀性。此外,该方法对材料的黏度和表面张力具有严格要求,需要通过优化墨水配方来提升打印效果和产品质量。相比之下,静电纺丝技术凭借制备纳米级纤维膜的能力,大幅提升了柔性电池的界面接触性能和电化学性能。特别是纺丝过程中的参数(如电场强度和溶液黏度)的精准控制,对纤维直径和分布的均匀性至关重要。然而,静电纺丝在大规模生产中依然存在产能低和纤维形态稳定性不足的问题。针对这些难点,孙正明团队通过调整溶液组成及优化设备设计,使电解质膜的离子电导率提升了20%以上,同时显著改善了批次生产的

一致性。在未来的潜在突破方向中,动态键合材料(如具有动态共价键或氢键的聚合物)展现出在机械变形后快速恢复结构并维持电化学性能的能力;3D打印技术为电极和电解质的微观结构精准控制提供了新可能;而多功能集成设计则有望将储能功能与传感或能量采集功能相结合,进一步提升系统的效率和实用性。

此外,柔性电池的环境适应性(如温度和湿度的影响)以及使用寿命问题也亟待解决。在提高环境适应性方面,自适应涂层技术和环境稳定电解质成为研究热点。例如,使用温度响应性或疏水性材料(如聚多巴胺或氟化聚合物)涂覆电极或电解质表面,可以有效保护电池在极端温度和高湿环境中的性能;含有离子液体的水凝胶或基于深共熔溶剂的电解质表现出宽广的温度适应范围(-40°C ~ 80°C)及抗干燥能力,从而显著提升了柔性电池在严苛环境下的稳定性。在延长使用寿命方面,自修复材料和高耐久性电极设计受到越来越多的关注。动态化学键合的聚合物基体可以修复微裂纹,防止性能衰退,而金属纳米线嵌入导电聚合物的复合电极则有效缓解了体积变化和界面脱层问题,同时仿生设计(如鱼鳞结构)进一步提升了电池的机械耐久性与导电性能。然而,仍有一些研究方向值得进一步探讨,如开发集高离子导电性、抗冻、阻燃和自修复功能于一体的多功能电解质,优化电极与电解质界面的长期稳定性,以及研究柔性电池在动态环境(如频繁弯曲或拉伸)下的性能表现。材料创新与结构设计的协同优化,以及新研究方向的探索,将促进柔性电池在可穿戴设备、电子纺织品和智能家居等领域的广泛应用。

1 柔性电池的发展历程

柔性电池的概念最早起源于20世纪末,随着柔性电子技术的萌芽,研究人员开始尝试为可弯曲和可穿戴设备开发新型能源存储系统^[11]。在这一时期,传统刚性电池被简单地改造为“薄型化”版本,以减小电池厚度并提升一定程度的柔性^[12]。例如,薄膜电池便是早期柔性电池的雏形,其采用薄膜状的电极材料和聚合物电解质,能够在一定程度上实现弯曲

功能^[2]。然而,这些早期电池在性能上仍然受到限制,机械柔性较低,且电化学性能与传统锂离子电池相比存在较大差距。

随着研究的深入,柔性电池逐渐从薄型化向真正的柔性化转变。研究人员开始引入导电聚合物、电化学活性纤维和其他柔性材料,尝试开发可以承受复杂机械变形的电池结构^[6]。早期的柔性电池设计多采用基于聚合物基质的柔性电解质以及涂覆在柔性基底上的电极材料。这些设计为后续柔性电池的发展奠定了理论和技术基础。

近年来,柔性电池技术进入快速发展阶段,柔性锂离子电池、钠离子电池和多价金属离子电池等多种新型储能器件相继问世。这些柔性电池不仅在电化学性能上取得了显著提升,还在材料和结构设计方面展现出更多创新。

1.1 柔性锂离子电池

柔性锂离子电池的研究始于2010年,采用层压

工艺将电池组件集成在纸上,使用碳纳米管薄膜作为集流体,复印纸作为衬底和隔膜。制备的柔性电池厚度约300 μm,可弯曲至6 mm以下,展现了高能量密度和良好循环性能^[11]。随后,提出了一种通用转移法,依次在云母衬底上沉积电极、电解质和封装层,然后转移到聚二甲基硅氧烷衬底上,制得可弯曲电池,该电池在充电电压和比容量上处于领先水平。进一步地,展示了可穿戴纺织电池,采用镍涂层涤纶纱线作为集流体,具有良好的力学性能与电化学性能,并集成了太阳能电池充电功能。还设计了共面电池结构,减少了电池厚度,增强了弯曲能力,保证了电化学性能的稳定性。采用浆料涂覆法制备了拉伸性柔性电池,为智能手表供电^[13]。印刷技术也被应用于柔性电池的制备,并成功在医疗电子领域应用。基于碳布衬底和凝胶聚合物电解质的水基锂离子电池展示了优异的柔韧性和可剪裁性^[14]。一些公司发布的柔性锂离子电池的模型如图1^[15]所示。

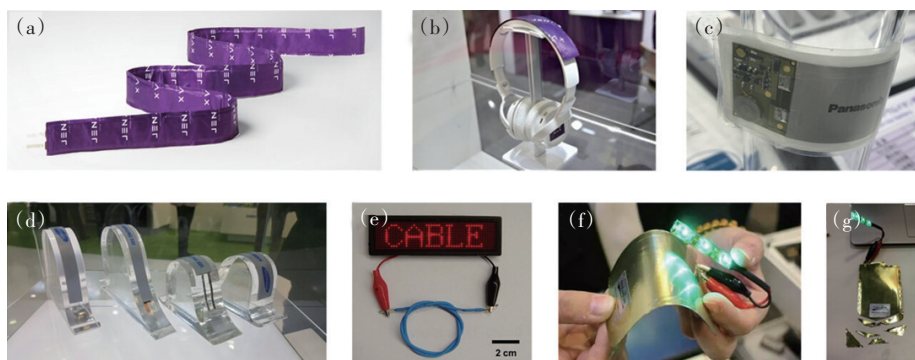


图1 部分公司发布的柔性锂电池

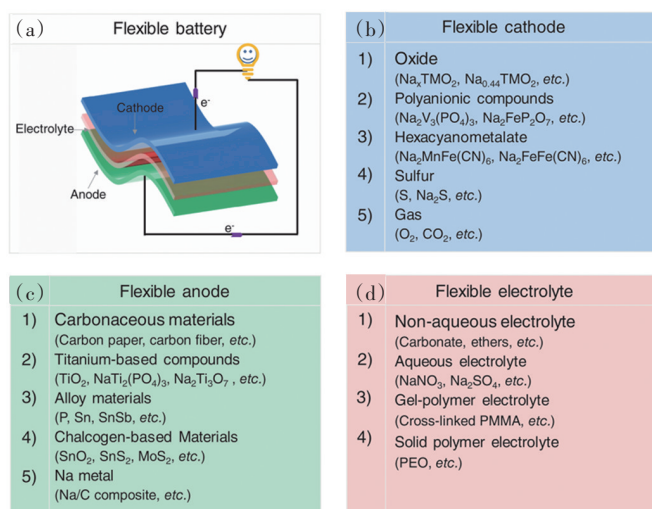
1.2 柔性钠离子电池

柔性钠离子电池如图2^[16]所示。相比传统锂离子电池,钠离子电池以钠为储能离子,原料丰富、成本低廉,且具有较高的环境友好性和安全性。柔性钠离子电池在材料和结构设计上通常采用柔性电极材料(如碳基材料、导电聚合物)与柔性固态或半固态电解质(如凝胶电解质和离子导电高分子)^[17]。通过优化电极与电解质的界面相容性及柔性支撑结构,柔性钠离子电池可以在弯曲、拉伸等变形条件下保持稳定的电化学性能^[18]。这类电池在可穿戴设备、智能纺织品和柔性传感器等领域具有广阔的应用前景,同时推动了柔性能源储存技术的发展。

1.3 柔性锌离子电池

柔性锌离子电池(ZIBs)因其较高的理论能量密度和良好的安全性,逐渐成为研究热点。与传统的锂离子电池相比,锌离子电池具有显著的优势,主要体现在锌离子在电池反应中可转移2个电子,这使得锌离子电池能够提供更高的电荷量,从而提升其容量和能量密度。此外,锌金属在电沉积过程中不易形成枝晶,因此具有更高的安全性和较低的自放电问题,适合用于可穿戴设备和柔性电子产品^[19]。

近年来,柔性锌离子电池的设计不断优化。通过采用碳基材料和纳米结构化氧化物作为电极材料,可以有效提升电池的电导性与能量密度。例如,



(a) 柔性钠离子电池结构示意图; (b) 柔性钠基正极;
(c) 柔性钠基负极; (d) 柔性钠基电解质

图2 柔性钠离子电池组件

某些研究采用了三维氮掺杂碳纤维阵列作为电极基底,不仅增加了电极的比表面积,还提供了优良的导电性能,从而增强了电池的整体性能。此外,采用水性电解质和凝胶电解质作为介质,可以进一步提高电池的柔性和机械稳定性^[20]。

在结构设计方面,3D打印技术的应用使得柔性锌离子电池能够在复杂形状的基底上进行构建,实现了电池的个性化定制和高效集成。通过将电池结构与纺织材料或可拉伸材料结合,可以使电池具备更好的弯曲、拉伸和可调性,满足柔性电子设备对灵活性的高要求。某些纤维状锌离子电池甚至能够在多次弯曲后仍保持较高的容量,适用于高功率设备和可穿戴设备^[21]。

在正极材料方面,例如茈-4,5,9,10-四酮等有机材料因其较高的比容量和快速的电动力学,成为柔性锌离子电池中值得关注的正极候选材料。同时,通过优化电池的结构设计和材料选择,研究人员已经成功制备出具备高能量密度、长循环寿命和优异力学性能的柔性锌离子电池,能够驱动LED灯和小型电动设备^[22]。

2 柔性电极

柔性电池的关键组成部分包括电极、电解质、集

流体和结构设计^[9,10,23]。电极是储能的核心,通常由活性材料、导电剂和黏结剂组成。柔性电极需具备良好的导电性、机械强度和柔韧性,常见的材料有碳基、金属氧化物、聚合物及其复合材料。锂、钠、锌离子电池的柔性电极设计各具特点,如锂电池常用碳纳米管和金属氧化物复合材料,钠电池则注重材料的稳定性和低膨胀性,而锌电池则利用锌金属和碳复合材料。柔性电极设计需平衡容量、导电性和柔韧性,以适应可穿戴和弯曲应用。

2.1 柔性锂离子电池的电极材料

柔性锂离子电池的电极材料面临着提高机械灵活性和能量密度的挑战。传统的锂离子电池电极通常将活性材料、导电剂和黏结剂涂覆在金属箔上,但这种设计不适用于柔性电极,因为电极刚性较强,弯折后易造成材料脱落,影响电化学性能。为解决这些问题,研究者不断优化电极材料的结构,尤其是通过复合设计,提高电池的柔韧性和能量密度。

正极材料方面,传统的无机材料如层状氧化物(LiMO_2)和尖晶石型(LiMn_2O_4)通常弹性差。为改善其柔性,研究人员提出将无机正极材料与柔性导电材料(如碳基材料)复合,或者采用柔性有机正极材料。碳材料由于其优异的导电性和力学性能,广泛应用于柔性电极。碳纳米管和石墨烯等一维和二维碳材料被用于正极基底,具有良好的循环性能和弯曲稳定性。例如, LiMn_2O_4 /碳纳米管复合材料在经过4000次弯折后仍保持较高的容量。此外,有机正极材料如聚酰亚胺和碳基化合物,也因其高理论容量和柔韧性逐渐成为研究热点^[24-25]。在负极材料方面,石墨和碳基材料是主要选择,尽管石墨的理论容量较低。为提升性能,研究人员将碳纳米纤维与高容量材料(如 MoS_2 、 SnO_x)复合,显著提高了电化学性能和循环稳定性。硅基负极因其高理论容量($4200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)成为研究焦点,但硅的体积膨胀问题限制了其应用。通过与柔性基底如碳纳米纤维复合,能够有效减缓这一问题并提高其循环稳定性^[26-27]。

柔性锂离子电池的材料研究正朝着无机-碳基和有机-碳基复合方向发展,以提升电池的能量密度、循环寿命和柔韧性。未来的研究将着力于优化材料设计和合成方法,以实现高效能和长寿命的柔性锂离子电池。

2.2 柔性钠离子电池的电极材料

柔性钠离子电池电极采用柔性基底材料,具有优异的柔韧性和弯曲性,适应不同形状和曲面,成为储能装置中的关键组件^[17]。钠离子电池负极材料主要包括碳质材料、钛基材料、合金材料等,其中碳质材料因其低成本和良好电化学性能被广泛应用。碳纳米管因其高导电性和力学性能,在柔性电极中展现出优异的电化学表现^[17]。通过功能化的碳纳米管负载磷化镍钴纳米片,电极表现出良好的弯曲柔性和高容量。石墨烯也因其优异的导电性和柔韧性成为理想材料,硫掺杂的石墨烯能提高电池的容量和稳定性。碳纳米管与石墨烯复合,形成的柔性电极展现出更高的电子传输效率和良好的循环稳定性。此外,有机聚合物如聚苯胺和聚吡咯等,也因其低成本和良好的电化学活性成为研究热点^[3,28]。金属基柔性电极结合金属的导电性和柔性基底,展现出良好的容量利用率和循环稳定性。总体来说,柔性钠离子电池电极通过优化材料设计,在提高电化学性能、柔韧性和稳定性方面具有显著潜力。

2.3 柔性锌离子电池的电极材料

柔性水系锌离子电池因其低成本、高安全性和环保特性,近年来广受关注,但能源密度和使用寿命问题依然制约其发展。电池容量衰减和循环寿命降低的主要原因包括正极材料的溶解与结构不稳定、锌负极的枝晶生长和腐蚀等问题。因此,亟需解决这些挑战以推动技术应用^[20]。

柔性水系锌离子电池的正极材料主要包括钒基、锰基、MOFs、有机材料和聚阴离子化合物等。为了提高正极性能,研究者采用多种方法,包括将活性物质直接生长在柔性集流体上,以避免聚合物黏结剂的使用,从而提高电子传输能力。通过电化学聚合、溶剂热法和退火处理,可以在碳纳米管纤维上生长 $N\text{-VO}_2$ 纳米片,显著提升离子传输性能和电池的柔性^[29-30]。在负极方面,锌金属因其高比容量、低成本和丰富的储量,成为理想选择。研究者通过设计纤维状锌金属负极,成功实现了500次弯曲循环后仍保持较高的容量。同时,采用碳材料如碳纳米管和碳布作为柔性集流体,进一步提升了锌负极的柔韧性和电化学性能。为了解决锌金属体积膨胀问题,研究人员提出了自支撑负极设计,利用 BiOCl 和碳纳

米管材料减小体积变化对电池性能的影响^[3,19]。

3 柔性电解质

柔性电解质以其卓越的柔韧性和离子传导能力,成为当前柔性储能设备中一个备受瞩目的关键组件。它的一项显著优势在于其高离子传导性,这一特性确保了即便在设备处于柔性状态时,电池仍能保持高效的工作性能。与此相对,传统液态电解质在曲面应用和弯曲状态下的性能表现往往不尽如人意^[31]。柔性电解质的引入,有效克服了这些局限,使得电池即便在经历弯曲、拉伸等极端形变条件下,也能安全稳定地运行。这种突破性的特性为可穿戴技术、柔性电子设备等新兴领域的发展注入了新的活力。此外,柔性电解质还展现出了良好的机械强度,使其能够自如适应各种曲面和形变条件^[7]。这种适应性使得储能设备能够无缝融入日常生活的多样化应用场景,例如柔性显示屏、智能服饰等。与传统的液态电解质相比,柔性电解质展现出更高的机械强度,能够更有效地抵御外界压力和形变,为储能设备的长期稳定运行和耐久性提供了坚实的保障。

有机凝胶聚合物电解质和水凝胶电解质在柔性电池中的应用已经成为当前研究的热点领域,两者在提升离子导电性、柔韧性和机械强度方面均取得了显著进展。聚合物电解质中,基于离子液体的聚合物材料因其高离子迁移率和低挥发性,显著提高了柔性电池的导电性能和环境稳定性。此外,纳米复合聚合物电解质通过引入无机填料(如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等)形成连续的离子传导通道,不仅提升了离子导电率,还增强了电解质的机械强度。采用动态交联网络设计的聚合物电解质,利用可逆化学键,不仅具备优异的柔韧性,还具备自修复功能,延长了电池的使用寿命。在水凝胶电解质方面,高性能的双网络水凝胶展现出较高的机械强度和韧性,同时保持良好的离子导电性。例如,通过引入电解质盐,不仅提升了离子迁移率,还增强了电化学稳定性。此外,通过溶剂置换或添加抗冻剂的策略,水凝胶电解质的抗冻能力得到了有效提升,解决了低温环境下电导率下降的问题。最近的研究还在多功能集成电解质的开发上取得了重要进展。例如,具有

抗冻、防干燥和阻燃特性的水凝胶电解质,正在提升柔性电池在极端环境下的适应能力。同时,离子导电性和机械性能兼具的一体化电极-电解质复合设计,推动了柔性电池性能的新突破。此外,仿生设计的引入,如模拟生物肌肉或植物组织的结构,成为提升电解质电化学性能和机械稳定性的创新思路。这些新技术为柔性电池在高效、安全和多功能化方面的应用奠定了坚实的基础,并推动了其在广泛领域的应用潜力。

3.1 有机凝胶聚合物电解质

柔性聚合物电解质需要具备高离子导电性、柔韧性和机械强度,以适应多变的使用环境并保证电池的良好性能。为了提升离子导电性,研究人员对聚合物电解质的化学结构进行了优化,聚氧乙烯(PEO)作为一种常用的聚合物,由于其含氧原子的结构,能够有效溶解锂盐,表现出较高的离子导电性。然而,PEO在高电压下容易分解,限制了其应用范围。为了解决这一问题,研究人员通过引入耐高压的官能团,如硅氧烷基团,成功制备了耐高压的PEO基固态聚合物电解质,既提高了电化学稳定性,又保持了高离子电导率,从而为高能量密度锂电池的研发提供了新的可能^[32]。

除了电化学性能,有机凝胶聚合物电解质的力学性能同样重要。电池在实际使用中常常受到弯曲、拉伸等形变的影响,因此提升电解质的机械强度至关重要。研究人员通过物理或化学方法增强聚合物的交联网络,或引入高强度填料来提升电解质的力学性能。例如,通过将聚乙烯纤维与原位聚合网络结合,制备出了超薄、柔韧且机械坚固的固态聚合物电解质。这种聚合物电解质不仅保持了较高的离子电导率,还具备出色的抗拉伸和抗压缩性能,能够在多种形变下稳定工作^[33]。

电解质与电极之间的界面稳定性是确保电池长期稳定运行的关键。为此,研究人员采取了分子拥挤策略,通过引入大分子或纳米粒子来抑制电解质与电极的副反应,进一步提升电解质与电极的界面稳定性。此外,采用原位混合交联聚合制备的复合聚合物电解质,不仅增强了力学性能,还改善了电解质与电极的黏附力,从而提升了电池的循环稳定性。

随着柔性电子设备的广泛应用,对可拉伸电解

质的需求不断增加。研究人员正在开发具有高离子导电性和良好黏附性能的可拉伸弹性PEO基聚合物电解质^[34]。这些电解质能够在电池充放电过程中适应电极的体积膨胀与收缩,抑制锂枝晶的生长,防止电池短路,从而提升电池的安全性与循环稳定性。

3D打印技术在聚合物电解质的制备中展现出巨大的潜力。通过3D打印,研究人员可以精确控制电解质的形状和结构,设计复杂的几何形状,这不仅有助于提高电池的空间利用率,还能优化整体性能。此外,3D打印技术使电解质的快速原型制造和定制化生产成为可能^[35]。

3.2 水凝胶电解质

在柔性储能领域,凝胶电解质材料具有重要作用,广泛应用于电池、超级电容器等储能设备中,是其核心功能材料。这些电解质通常由聚合物基质与离子导电剂组成,展现出卓越的柔韧性、离子导电性和高安全性。常见的聚合物基质包括聚氧乙烯或聚丙烯酸,离子导电剂则多采用盐类化合物。这种复合结构使凝胶电解质在保持高离子导电性的同时,具备了良好的柔韧性,能够根据储能设备的需求进行定制,满足不同形状和尺寸的应用要求,尤其在需要频繁弯曲、卷绕和折叠的场景中表现优异(图3(a))^[36]。凝胶电解质通过快速传输离子,提供高效的电解质性能,支持高能量密度和高功率密度的应用^[5,8]。

与传统的液态电解质相比,凝胶电解质材料在安全性方面具有显著优势。它们有效抑制电池中电解液渗漏,降低火灾和爆炸的风险,显著提升了电池的安全性和可靠性。此外,凝胶电解质的适应性强,能够满足可穿戴设备、智能纺织品、便携式电子产品等多样化的应用需求。在众多柔性电解质材料中,水凝胶电解质因其高离子导电率、良好的力学性能和热稳定性而成为研究的热点。特别是在锌离子电池等应用中,水凝胶电解质不仅作为电池的隔膜,分隔正负极,还促进离子和电荷的传输。与传统液态电解质相比,水凝胶电解质具有更好的机械强度和较低的挥发性,提高了电池的安全性和稳定性。水凝胶的湿润柔软特性赋予其出色的可弯折性和可拉伸性,特别适用于柔性锌离子电池^[37]。

水凝胶是一种亲水性网络结构凝胶,由交联的亲水聚合物链构成,能够吸收大量水分而不溶解,通

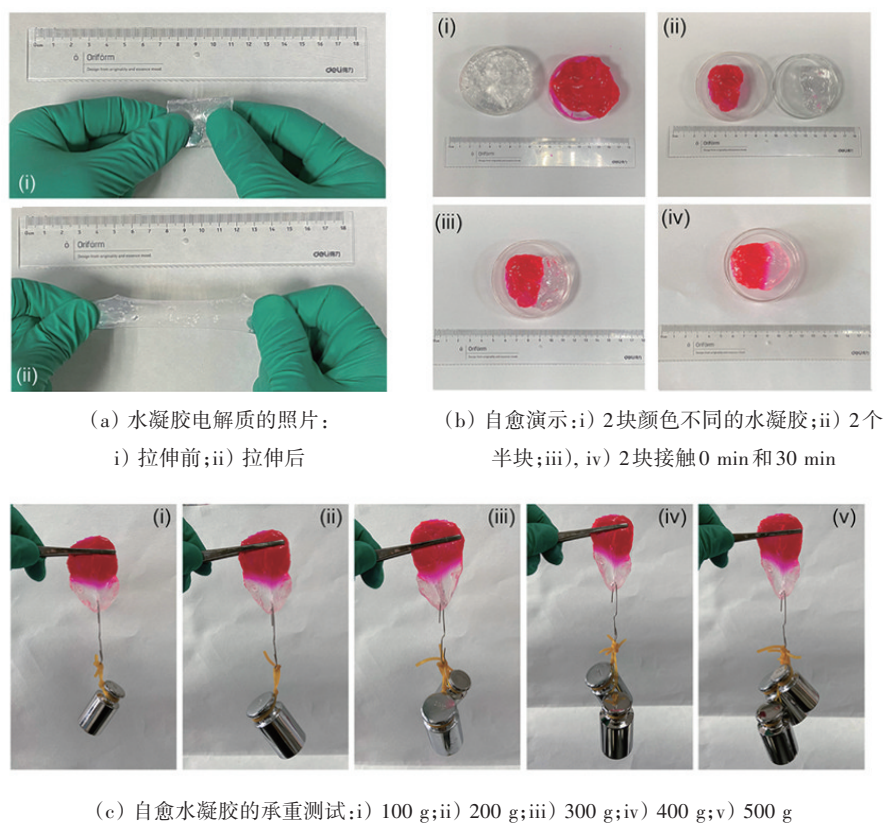


图3 水凝胶电解质的力学性能展示

常呈现柔软湿润的外观。水凝胶中的亲水性官能团(如羟基、氨基、羧基和磺酸基)通过氢键与水分子结合,从而吸附大量水分。这些官能团尤其是负电性的羧基和氨基,可以有效吸附金属离子,促进水凝胶与离子之间的良好交互作用,使得水凝胶电解质在离子电导率上接近水溶液电解液。通过交联,水凝胶还展现出较好的抗溶解性,使其在宏观尺寸上保持稳定,并易于加工。根据交联方法的不同,水凝胶电解质可分为自由基交联、物理交联、共价交联和离子交联4类。自由基交联法可获得良好的力学性能和稳定性;物理交联法具有优良的生物相容性和降解性;共价交联法则提供较好的力学性能,但可能涉及有机溶剂和有毒副产物;离子交联法则因制备周期短、成本低而受到关注,尽管其力学性能相对较差^[10]。

随着研究的深入,原位电解质策略被提出,以解决传统非原位水凝胶电解质在界面上的问题。原位电解质策略通过让液态单体分子完全浸润固体电极,并在交联前形成紧密结合的网络,减少水分子活性,从而降低界面副反应,提升电池性能。在锌离子

电池中,水凝胶电解质不仅解决了传统水系电解液在机械形变下的渗漏问题,还通过亲锌官能团促进锌离子的均匀沉积,避免了锌枝晶的生长。此外,水凝胶电解质还具有抗催化作用,有效抑制氢气析出反应,实现了稳定的锌离子脱嵌行为。为进一步提升水凝胶电解质的力学性能,研究者开发了多重网络水凝胶电解质,这些电解质通过化学交联和物理交联的结合,达到高强度、高柔韧性与高离子传导性的统一^[38]。这些电解质在锌离子电池中的应用展示了出色的电化学性能和循环稳定性,具有应用于可穿戴设备等领域的潜力。

此外,自愈合水凝胶电解质的开发为电解质的稳定性、寿命及安全性提供了新的解决方案(图3(b)~(c))。通过引入具有自愈合性质的化合物或聚合物,或利用特殊反应机制,水凝胶电解质可以在受损后自动修复,恢复其结构和性能。这种自愈合特性在锌离子电池中的应用展现了卓越的安全性和易维护性,即使在多次断裂后也能自我修复,保持电池的良好性能^[39]。

4 集流体

在柔性电池的设计与制造过程中,集流体作为电池中不可或缺的组成部分,起着至关重要的作用。集流体不仅需要提供电流的传导路径,还需具备优异的力学性能,保证电池在弯曲、拉伸等变形条件下仍能稳定工作^[40]。根据材料的不同,集流体可分为金属基集流体和碳基集流体2大类。金属基集流体通常采用铜、铝等金属材料,这些材料具有良好的导电性和较高的机械强度,能够有效地支持电池的化学反应。然而,金属基集流体的缺点在于,其硬脆性质和低可伸展性限制了在柔性电池中的应用,因此,如何提升金属集流体的柔性和耐久性成为一个关键研究方向。与金属基集流体不同,碳基集流体采用碳纳米管、石墨烯、活性炭等材料,这些材料不仅具有优异的导电性能,而且本身具有良好的柔性和可拉伸性。碳基集流体在提高电池力学性能的同时,还能降低电池的质量,因此在柔性电池的应用中得到越来越广泛的关注。尤其是在需要高柔性和长周期稳定性的领域,碳基集流体凭借其优异的可加工性和力学性能,成为研究的热点。金属基和碳基集流体各有其独特的优缺点。在柔性电池的发展过程中,如何优化集流体的材料选择、结构设计及其与电极材料的接口兼容性,依然是提升电池性能和使用寿命的关键^[41]。

4.1 金属基材料

随着柔性储能技术的不断进步,金属基集流体在柔性电池中的重要性日益凸显。集流体作为电池的核心部分,不仅负责电流的收集和传导,还承担着提供机械支撑和稳定电化学性能的重任。金属基集流体因其优异的导电性、良好的力学性能以及适宜的加工性,成为柔性电池中不可或缺的基础材料之一^[42]。金属基集流体的形式包括金属箔、多孔金属网/泡沫和金属线等,每种形式都有其独特的优势和局限,适用于不同类型的柔性储能装置。

4.1.1 金属箔

金属箔是最常见的金属基集流体材料之一,因其商业可用性、低成本和卓越的导电性而成为柔性电池中常用的电极集流体。金属箔通常采用铜、钛、不锈钢等金属材料,这些材料具有较高的导电性和

机械强度,能够在电池的充放电过程中提供稳定的电流传导,并且在适当的表面处理下能够保持良好的电化学稳定性。

金属箔作为电极集流体时,其平滑的表面和均匀的厚度为电化学反应提供了理想的平台。这种平整性能够促进电荷的均匀分布,从而提高电池的循环稳定性。金属箔不仅能够承载电极活性材料,还能够支持电池在充放电过程中进行多次形变而不影响其性能,因此在柔性储能设备中有着广泛的应用。

然而,金属箔的高密度和刚性使其在柔性电池中的应用受到了一定的限制。尽管金属箔在力学性能上具有较好的强度和韧性,但其固有的刚性使得金属箔难以承受大幅度的弯曲、折叠和扭曲等形变。长时间的形变可能导致电极与电解质之间的接触不良,增加接触电阻,从而影响电池的能量密度和循环寿命。此外,金属箔在经历长期弯曲时,可能会发生金属枝晶的生长,从而影响其电化学稳定性。

为了提高金属箔的柔性和耐用性,研究人员进行了大量的表面改性工作。例如,针对锌箔和铝箔等金属基电极,开发了多种涂层技术,包括金属/金属氧化物(硫化物)纳米材料、无机酸盐、金属有机框架(MOF)、碳基材料和聚合物材料等^[43-46]。这些涂层不仅能够有效抑制金属枝晶的生长,还能够优化电解质与金属箔表面的界面相容性,从而提升电池的电化学性能。

此外,金属箔上的活性材料层常通过涂覆、浸渍等方法形成。在制备过程中,活性材料通常与导电添加剂和聚合物黏结剂共同作用,以形成稳定的电极结构。常见配方比例为8:1:1或7:2:1,该比例能够保证活性材料的高载量,同时增强电极机械强度。尽管这种方法在一定程度上提高了电极的稳定性,但由于黏结剂和导电添加剂并不参与电化学反应,它们的存在会影响电池的能量密度和效率^[47]。

为克服这一问题,研究人员提出了通过原位生长技术、热处理等方法直接在金属箔表面生长活性材料的方案。这些方法能够实现活性材料与金属箔的紧密结合,减少不必要的黏结剂和导电剂,从而提高电极的能量密度和循环稳定性。尽管如此,金属箔的高密度和刚性仍然是限制其应用的瓶颈,未来的研究需要探索如何通过合适的设计和材料选择,

进一步改善金属箔在柔性电池中的表现。

4.1.2 多孔金属网/泡沫

与金属箔的二维平面结构不同,多孔金属网和金属泡沫具有三维多孔结构,这一特点使其在柔性电池中具有独特的优势。金属网和泡沫材料通过编织或焊接金属丝、金属片等方式形成互连的多孔网络结构。这些材料不仅能够显著增加电极的比表面积,还能提供更多的活性位点,从而提高电池的充放电效率和能量密度。多孔金属网和金属泡沫具有较高的机械柔韧性和良好的导电性能,在经历弯曲、拉伸等形变时,能够有效维持电极的结构稳定性,避免活性材料脱落或结构破坏。这一特点使得多孔金属网和金属泡沫在柔性储能器件中展现出了极大的应用潜力,尤其在可穿戴设备等领域,具有较大的应用前景。其中,铜、钛、不锈钢等金属网和金属泡沫材料在制备过程中,常通过水热生长、电沉积等技术在其表面沉积活性材料。例如,水热碳化处理的不锈钢网表面,可以通过聚合沉积形成电活性材料,如聚苯胺。这种结构不仅增加了电极的表面积,还改善了活性材料的电化学性能。此外,金属泡沫的多孔结构还能够高倍率放电时提供更大的电流承载能力,因此被广泛应用于柔性超级电容器和其他储能装置中^[48-50]。

尽管多孔金属网和泡沫具有明显的优势,但其刚性和较大的厚度仍然限制了它们在极限弯曲和拉伸情况下的应用。为了解决这一问题,研究人员正在探索通过纳米化、薄膜化等方法提高金属网和泡沫的柔韧性。此外,将金属泡沫与导电聚合物、石墨烯等材料复合,进一步提升其电导率和表面积,也成为研究的热点方向。

4.1.3 金属线

一维金属线因其独特的形态和出色的机械柔韧性,在柔性电池中扮演着重要角色。金属线的直径通常较小,具备极高的纵横比,能够在较小的空间内实现电流的高效传导。金属线的灵活性使其成为柔性电池中理想的集流体选择之一,尤其在一些特殊应用领域,如纺织品集成和可穿戴设备中,金属线的柔性和可编织性使其成为电池设计的优选^[51]。

金属线通常采用金、银、铜等高导电性材料,其优异的导电性使其能够实现高效的电流传导。此

外,金属线不仅具备良好的导电性能,还具有较高的机械强度和耐久性,能够适应电池在极限形变下的需求。在电池的应用过程中,金属线通常与电极材料、聚合物电解质等结合,形成同轴结构,提供电池所需的电流收集与支撑功能。

尽管金属线在柔性电池中具有显著的优势,但其低能量密度仍然是限制其广泛应用的关键因素。为了提高电池的能量密度和功率密度,研究人员正在探索将金属线与导电聚合物、金属氧化物等复合,以改善电极的电化学性能。同时,通过纳米化、表面修饰等技术,增强金属线的稳定性和循环寿命,进一步提升其在柔性电池中的应用潜力。

总体来说,金属基集流体在柔性电池中的应用具有重要意义。金属箔、多孔金属网/泡沫和金属线各自拥有独特的优势和适用场景,通过合理的材料选择和结构设计,可以有效提升电池的性能和稳定性。然而,金属基集流体的刚性、厚度和稳定性等问题仍然是当前技术发展的瓶颈,未来的研究需要通过创新材料和工艺优化,克服这些限制,推动柔性电池技术的进一步发展。

4.2 碳材料

碳材料集流体在柔性电池中扮演着至关重要的角色,作为集流体,它直接影响电池的导电性、力学性能以及长期稳定性。常见的碳基材料包括石墨烯及其衍生物、碳纳米管、碳纤维及碳纤维布等,这些材料凭借其独特的性能特点,成为柔性电池设计中的理想选择。

4.2.1 石墨烯及其衍生物

石墨烯是一种由单层碳原子通过 sp^2 杂化成蜂窝状二维晶格结构的材料,具有超高的电导率、热导率和力学强度。自2004年首次从石墨中成功剥离出石墨烯以来,石墨烯便成为材料科学中的明星,其在电子、能源储存等多领域展示出广泛的应用前景。石墨烯的单层结构赋予其独特的电学和热学性能,其电导率可达 1×10^5 S/cm,远超出其他导电材料。同时,石墨烯的比表面积高达 2600 m^2/g ,使其在电池电极材料中具备极大的电荷存储能力。石墨烯还具有出色的拉伸强度和杨氏模量,分别达到 100 GPa和 1 TPa,能够承受较大拉伸应力而不发生破裂。这使得石墨烯成为构建柔性电极的理想材料,尤其是在在

柔性储能器件中,石墨烯能够确保电池在弯曲、拉伸或压缩的情况下依然保持高性能(图4)^[52]。

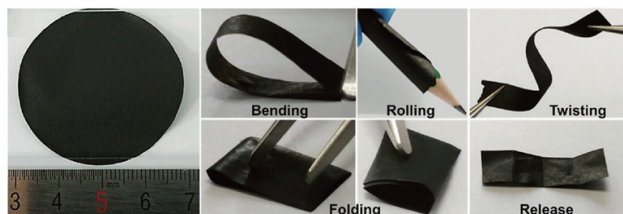


图4 用于柔性电池的石墨烯材料实物展示

石墨烯的制备方法多种多样,包括机械剥离法、化学气相沉积(CVD)法、化学还原法以及化学剥离法等。机械剥离法通过胶带剥离石墨表面的薄片来获得单层石墨烯,虽然这种方法简单,但适用于大规模生产的难度较大。CVD法则通过甲烷等碳源气体在金属衬底上裂解生成石墨烯,这种方法适合大规模制备并且能够控制石墨烯的质量。化学还原法主要通过将氧化石墨还原为石墨烯来实现。化学剥离法通过化学手段将天然石墨剥离为单层或少层石墨烯。这2种方法较为便捷,适合于大规模生产。在柔性电池中,石墨烯不仅作为集流体提供优异的导电性能,还能增强电极的机械柔韧性。石墨烯及其衍生物(如还原氧化石墨烯)被广泛应用于柔性储能设备的电极设计中,能够实现高能量密度和长寿命。研究表明,石墨烯基电极能够显著提高电池的循环稳定性,尤其在经过多次弯曲和拉伸之后,依然能保持优良的电化学性能^[52-53]。

4.2.2 碳纳米管

碳纳米管的电学性能与其结构类型和手性矢量有关。在不同的手性配置下,碳纳米管可以表现为金属型或半导体型。金属型碳纳米管具有极高的电导率,能与最优质的金属材料媲美。碳纳米管还拥有超高的杨氏模量,其值是钢的几倍,表现出优异的力学性能。即使在承受弯曲或拉伸时,碳纳米管仍能够保持稳定的形状和电性能,这使得它们在柔性电子和储能器件中表现出极好的弹性和韧性^[54]。

碳纳米管的合成方法包括电弧放电法、激光烧蚀法和CVD法等。不同的合成方法会影响碳纳米管的质量、结构和性能。电弧放电法和激光烧蚀法适合生产高质量的碳纳米管,但其成本较高。CVD法

则具有大规模生产潜力,能够控制碳纳米管的排列和尺寸。为了增强碳纳米管在电池中的性能,研究者通过功能化技术对其表面进行改性。例如,通过引入氧基团或氮基团,可以提高碳纳米管的表面活性,从而改善电极的电化学性能。碳纳米管在柔性电池中主要作为导电集流体材料。由于其良好的导电性和力学性能,碳纳米管能够提供稳定的电化学性能,特别是在可弯曲和拉伸的电池结构中。此外,碳纳米管的高比表面积使得其能有效提升电池的能量密度和功率密度^[55-56]。

4.2.3 碳纤维/碳纤维布

碳纤维(CF)是由碳原子构成的纤维状材料,具有轻质、高强度、高导电性等优异的性能,广泛应用于航空航天、汽车制造等领域。在柔性电池中,碳纤维由于其良好的力学性能和电导率,也成为了理想的电极材料。碳纤维的直径通常在5~10 μm,相比于碳纳米管,其比表面积较小,但具有较高的电导率和较强的力学强度。通过不同的热处理工艺,可以调节碳纤维的石墨化程度,从而改善其导电性和力学性能。高石墨化度的碳纤维通常具有较低的电阻率和较高的力学模量^[57]。碳纤维布是由多根碳纤维编织而成的织物,具有较高的柔韧性和良好的导电性。在柔性电池中,碳纤维布不仅能够提供稳定的电流传输路径,还能够增强电池的力学性能。通过调节碳纤维布的密度和结构,可以进一步改善电池的性能,尤其是在需要承受弯曲和拉伸的应用场景中。碳纤维和碳纤维布在柔性电池中主要作为电极的集流体材料。由于其优异的力学性能和较高的导电性,碳纤维基材料能够确保柔性电池在多次弯曲、拉伸或压缩后,仍然保持良好的电化学性能。同时,碳纤维布还可以与其他活性材料或功能化碳纳米材料复合,进一步提高电池的能量密度和功率密度^[57-58]。

综上,碳基材料作为柔性电池中的集流体,具有极大的应用潜力。石墨烯及其衍生物、碳纳米管、碳纤维和碳纤维布等材料,凭借其优异的导电性能、机械强度和柔韧性,成为柔性电池中不可或缺的关键材料。随着对这些材料性能的进一步理解和技术持续创新,预计柔性电池将在未来的可穿戴设备、智能电子产品以及柔性储能系统中发挥重要作用。

5 柔性电池结构设计

随着柔性储能器件在可穿戴设备和便携式电子产品中的广泛应用,柔性电池的设计要求日益严格。这些器件通常需要具备轻薄、可变形性、高循环寿命等性能,以满足容量保持率、电压输出稳定性和循环稳定性的要求。为实现这一目标,结构设计工程提供了一种使用刚性材料制造柔性电极的关键策略。最早的柔性电池结构设计主要通过使用超薄的刚性材料来缓解电极在变形过程中的应力。而传统材料的弹性应变极限通常较低,特别是对于拉伸形变,难以应对较大范围弹性拉伸。如 LiCoO_2 、硅和石墨等传统电极材料的弹性应变极限均在0.1%以下,远低于人体活动过程中可能出现的应变需求。因此,拉伸形变对柔性电极的破坏往来自2个方面:一方面,无机活性材料的低弹性应变限制了电极的伸展能力;另一方面,活性材料在反复变形中可能会失去

电活性接触。为了解决这些问题,研究人员提出了如波浪结构、剪纸结构和岛桥结构等新的设计策略。这些结构设计通过有效地分散和缓冲变形过程中的应力,使电极能够承受更大的拉伸形变,从而实现更高的结构柔韧性,并提高柔性电池在实际应用中的性能和可靠性^[6,56,59]。

5.1 波浪结构

波浪结构是一种通过在电池电极材料中引入周期性弯曲几何形态,提高柔性和拉伸耐受性的设计策略。其基本特点是电极材料表面呈波浪状或弯曲形态,有助于缓解变形过程中产生的应力,分散外力并通过结构变形吸收和释放应力,从而显著提升材料在弯曲和拉伸下的稳定性(图5)^[60]。波浪结构的设计依赖于“几何效应”和“应力缓解效应”。几何效应指波浪形状的基底能均匀分布外力作用下的应变,避免应力集中;应力缓解效应通过波浪形变吸收外部拉伸或压缩应力,减少断裂风险^[61]。

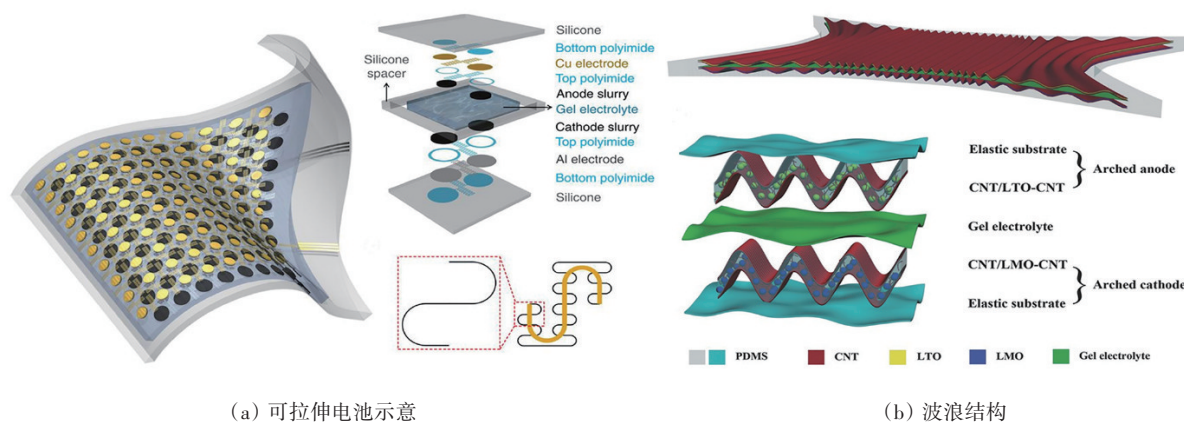


图5 可拉伸柔性锂离子电池

波浪结构在柔性电池中的应用主要体现在2个方面:一是提高电池电极材料的可拉伸性和耐久性,二是通过优化波浪形状的参数改善电池电化学性能并延长使用寿命。传统的平面电极结构在大范围拉伸时容易因局部应力集中而发生断裂或脱层,影响稳定性和寿命。波浪形状的电极能够沿弯曲方向均匀分布应力,减少破裂风险,并在多次拉伸后恢复原状,确保长期稳定性。这使其在需要频繁弯曲或拉伸的可穿戴电子设备中具有优势。

除了提升力学性能,波浪结构还改善电池电化学性能。波浪形表面增加了电极的比表面积,为活

性物质提供更多负载空间,有助于提高能量密度和功率密度。此外,波浪结构能促进电解液渗透,提高电极与电解液接触效率,降低内阻,提升充放电效率。在某些情况下,波浪结构还可增强电池的自愈能力,当电池出现微裂纹或局部损伤时,波浪结构的变形有助于自我修复,延长使用寿命。

波浪结构的性能表现与设计参数密切相关,包括波长、波高、波形形状、材料硬度和整体结构厚度等。通过合理设计这些参数,可以优化波浪结构的性能,以满足柔性电池的需求。波长和波高是关键因素,较长的波长和较低的波高提高柔韧性,使电极

能承受较大的拉伸和弯曲变形。但过大的波长和波高可能导致机械强度下降,因此需在柔性和机械强度之间找到平衡。不同类型的电池和应用场景对波浪结构的优化参数有不同要求,需要根据具体需求调整。

波浪形状的弯曲半径、对称性以及排列方式也会影响电极的力学和电化学性能。采用渐变或不对称波形设计可能进一步提升拉伸性能和电化学性能。电极材料的选择也至关重要,需要具备良好的导电性和力学性能。常见材料包括导电聚合物、石墨烯、碳纳米管等,这些材料与波浪结构结合能提供良好的柔韧性和电化学性能。此外,电极的厚度设计也很关键,过厚会影响柔性电池性能,过薄则难以承受较大机械应力。

5.2 岛桥结构

岛桥结构因其独特的应变局部化策略和优异的机械、电化学性能,逐渐成为柔性电池研究的热点。该结构通过在柔性基底上使用蛇形导电图案,将刚性活性物质(岛)与柔性、可拉伸的导电桥连接,实现柔性电池的高拉伸性和高效电化学性能。岛桥结构的创新之处在于通过将应变集中在柔性桥部分,最小化刚性岛区的变形,从而保持电池在高拉伸下的电化学稳定性^[62-63]。

岛桥结构的设计关键在于合理布置“岛”和“桥”的几何形状以及选择合适材料。岛部分由刚性活性物质组成,负责电池的电化学反应,而桥部分则负责将电流从岛传导到外部电路,并保证电池的可拉伸性。蛇形导电桥的设计至关重要,它能够有效分散外力,减少电极材料的损伤,桥部分通常采用柔性材料,如导电聚合物、碳纳米管、石墨烯等,以保证电池在大范围拉伸或弯曲时能稳定传导电流。岛桥结构的一个显著优势是其应变局部化策略。在拉伸或弯曲过程中,桥部分会变形,而岛部分的变形较少或几乎没有,从而在保持高电化学性能的同时,承受较大的机械变形。岛部分通常使用不可拉伸的功能材料(如金属氧化物、碳材料),这些材料提供较高的电化学活性,但在拉伸过程中容易破裂。将这些材料作为岛并与柔性桥连接,能有效避免变形过程中出现破裂问题。

桥的几何形状直接影响岛桥结构的可拉伸性

能。最基本的桥形态是一级蛇形导线结构,由多段半径相等的圆弧组成,提供较好的变形能力,但其拉伸范围有限。为了提高拉伸性能,二级蛇形导线结构被引入,通过复制一级蛇形结构形成宽度较大的蛇形导线。二级结构的设计可以通过调节夹角(θ)和宽度(w)来优化拉伸性能。 θ 增大时,结构的拉伸率增大,而 w 增大时,拉伸率减小,因此在设计时需要权衡两者的关系。此外,三角形岛桥结构结合了二级蛇形导线的优势,进一步提升了结构的拉伸性和力学性能。桥部分还可以设计成悬空直导线、悬空蛇形导线、悬空分形导线等形式。例如,悬空蛇形岛桥结构和分形导线岛桥结构通过蛇形或分形设计进一步提高器件的拉伸性,甚至接近100%的拉伸能力^[64]。

岛桥结构的成功设计不仅依赖于几何形状的优化,还需要选择合适的材料和制造工艺。桥部分通常选用具有良好导电性和柔韧性的材料,如导电聚合物、碳纳米管、石墨烯等,这些材料能够承受较大的拉伸和弯曲变形,同时保持电导性。岛部分则选用不可拉伸但具有高电化学活性的材料,如金属氧化物和碳材料,这些材料能提供高能量密度和功率密度,但容易在拉伸变形中断裂。岛桥结构的制造工艺通常采用高精度的印刷技术,例如光刻技术,用于制造金属薄膜集流体,并在岛区域沉积功能材料。这些技术可精确连接刚性岛区域和柔性桥部分,确保岛桥结构的高效性和稳定性。随着柔性导电墨水和可打印材料的发展,岛桥结构的制造工艺逐渐实现全打印化,降低了制造成本,提高了生产效率。

5.3 剪纸结构

剪纸结构是一种在柔性电池设计中日益受到关注的创新结构,其通过精细的几何图案设计,将导电材料与电池的其他功能性区域紧密集成,同时保持高度的柔性和可拉伸性。剪纸结构的设计灵感来源于中国传统的剪纸艺术,这种艺术形式通过精细的剪裁和布局,创造出具有美学和功能性的作品。在柔性电池中,剪纸结构通过对导电材料进行精密切割、折叠与排列,实现了电池功能元件(如电极、集流体等)与结构性材料的结合。这种结构的核心在于将电池的导电路径通过有规律的几何图案传递,同时确保其在受到外部应力作用时,能够有效分散应变,从而避免电极材料的破裂或断裂。具体来说,剪

纸结构主要通过细致的几何设计,将导电“桥”与电池的电化学活性区域(岛)结合起来,使得导电桥在承受拉伸或弯曲等机械变形时,可以将变形局部化到桥部分,而保持岛区域的相对稳定性。这种设计可以在外部应力下最大程度地减少电池的机械损伤,同时保证电池的高电化学活性和稳定性^[65]。

剪纸结构中的几何设计是实现其高柔性和高电化学性能的关键。与岛桥结构类似,剪纸结构的导电桥部分采用具有高柔韧性和可拉伸性的材料,岛部分通常由活性材料构成。因此,剪纸结构通过将这些材料结合在一起,实现电池高机械柔性 with 电化学性能的平衡。剪纸结构的应变局部化策略在其几何设计中体现得尤为突出。桥部分通常通过具有一定弯曲度或复杂几何形状的设计,使得应力在拉伸过程中能够集中到桥部分,从而避免岛部分的形变。这种设计理念与传统柔性电池设计相比,显著提升了电池在变形时的机械稳定性。具体而言,剪纸结构通常采用精细的几何图案,如曲线、折线、网格或分形等,通过合理安排这些结构单元,使得桥部分能够在拉伸过程中发生弯曲、褶皱或扭曲等形变,而岛部分则保持相对不变,从而避免电池失效。

在剪纸结构的制造工艺实现方面,通常采用激光切割、光刻、微纳米加工等技术进行精密加工。通过这些技术,可以在导电材料上实现高精度的几何图案切割和布局,从而形成具有优良拉伸性能和电化学性能的剪纸结构。例如,通过激光切割技术,可以在金属薄膜上实现精细的剪纸图案,使其既具备良好的导电性,又能够在拉伸过程中适应外部应力,避免发生断裂或变形。此外,随着柔性导电墨水和

可打印技术的发展,剪纸结构的制造工艺逐渐向全打印化方向发展。通过柔性导电墨水和印刷技术,可以实现对剪纸结构的批量生产,降低制造成本,同时提高生产效率。全打印的剪纸结构可以在不需要昂贵设备和复杂工艺的情况下,使用简单的打印设备制造出高度精确的柔性电池结构。

5.4 其他结构

随着柔性电池技术的不断发展,研究人员在电池结构设计中引入了更加创新的思路,尤其是通过拓展低维度结构(如一维、二维结构)到更高维度的复杂结构,以提升电池的拉伸性能及其他附加功能。最近的研究表明,通过2D打印技术结合基底加工、复杂2D图案设计以及选择性黏结等技术,可以制造出3D和4D结构,这些结构的引入为柔性电池的设计提供了前所未有的可能性^[22]。通过对这些复杂结构的设计与优化,不仅可以大幅度提升电池的机械变形能力,还能拓宽其在实际应用中的使用场景。

6 柔性电池的制造技术

在柔性储能设备的制造中,电极图案化技术至关重要,这通常通过沉积、印刷等方法将电极活性材料制备成纳米到微米厚度的固态薄膜。图案化薄膜的制作过程涉及多个步骤,包括薄膜制造、图案化、转移和复制等。柔性电子器件的设计需要考虑基底材料的热稳定性、兼容性、一致性和大变形性等特性。

目前,常见的印刷技术如表1^[66]所示,包括数字印刷(如喷墨打印和3D打印)和非数字印刷(如丝网印刷)。喷墨打印因其兼容性和图案化能力受到关

表1 可用于柔性储能设备的印刷技术特点比较

印刷技术	墨水类型/黏度/(mPa·s)	最小线宽/ μm	印刷类型
喷墨打印	2~25	30~50	无接触式
丝网印刷	50~5000	30~50	接触式
3D打印(立体光刻)	高黏度光敏树脂	10~25	无接触式
3D打印(选择性激光烧结)	粉末	100	无接触式
3D打印(墨水直写)	高黏度非牛顿流体	1	无接触式
3D打印(熔融沉积建模)	细丝	30	无接触式
凹版印刷	100~1000	10~50	接触式
柔版印刷	1000~2000	45~100	接触式
墨笔直写	宽范围	>1000	接触式
喷涂	低黏度液体	依赖于模具	无接触式
真空抽滤	宽范围	依赖于模具	接触式

注,适合快速大面积图案制作,而3D打印则能够提供更高的容量和能量密度,尤其适用于制造具有分层和高孔隙度的3D电极^[66]。

6.1 喷墨打印法

喷墨印刷是一种非接触、数字化的印刷方法,能够高精度地在不同基底上制作图案。喷墨印刷有2种类型:连续喷墨和按需滴墨,后者具有更高的精度和可控性。根据墨水喷射方式,按需滴墨喷墨有热敏型和压电型2种,压电型具有较高的可控性,适用于精确控制墨水的场合。

喷墨印刷的关键在于墨水的物理特性,如黏度、表面张力和流变性能等。合适的墨水流变性能能提高印刷精度,降低喷嘴堵塞的风险。喷墨印刷广泛应用于柔性储能设备,如通过喷墨打印制备的纸基超级电容器和透明全固态超级电容器。尽管喷墨印刷具备高效和灵活的优势,但其也面临墨水配方和分辨率等挑战^[67]。

6.2 静电纺丝法

静电纺丝是一种制备纳米纤维的技术,能够生产具有高表面积连续纳米纤维。通过施加电场,溶液或熔融液体被拉伸成纤维,经过固化后形成纳米级纤维。静电纺丝已广泛应用于柔性储能器件,尤其在锂离子电池、超级电容器等电极材料中表现出显著优势。

该方法的挑战主要在于需要控制纤维的结构和柔韧性,同时保持高能量密度。纳米纤维的形态受工艺参数、溶液特性及环境因素的影响,例如电压和湿度会影响纤维的直径和形态。尽管静电纺丝技术具有广泛的材料适应性和低成本优势,但在大规模生产和设备优化方面仍面临挑战^[68]。

6.3 丝网印刷法

丝网印刷是一种成熟的印刷技术,通过筛网将墨水沉积到基底上。它具有低成本、高效率 and 较好的精确性,适用于多种导电墨水和柔性基底。丝网印刷的关键在于墨水的黏度、网孔尺寸、刮板压力等参数,这些都直接影响膜的质量和电化学性能。

丝网印刷广泛应用于柔性储能器件的制造,能够生产出具有良好机械柔韧性的电极材料。研究表明,丝网印刷可用于生产石墨烯、 MoS_2 等二维纳米材料的电极,并且在电容器和电池中表现出良好的性

能。尽管如此,丝网印刷面临分辨率较低和墨水流变性问题,仍需进一步优化^[69]。

6.4 转移印刷法

转移印刷是一种将图案从中介物(如印章)转移到基底上的技术,适用于复杂的柔性可拉伸电子器件的制造。通过控制图案与基底之间的附着力,转移印刷能够精确地将图案层转移到目标基底上。此技术能够避免传统加工方法对某些材料的限制,并推动电子、光电领域的发展。

转移印刷特别适用于纳米材料如碳纳米管、石墨烯和MXenes的印刷,用于制造高性能的柔性储能设备。其优点在于能够扩展可加工的材料范围,并且具有较高的图案化精度。然而,转移印刷的成功实现依赖于界面黏附力的精确控制,且涉及的工艺较为复杂^[70]。

6.5 3D打印法

3D打印通过逐层沉积材料制造三维物体,具有高效、低材料浪费的优势,特别适合用于储能装置的制造。3D打印技术包括基于光的立体光刻和选择性激光烧结等方法,这些技术能够在高分辨率下制作复杂结构,但材料选择和速度有限。基于墨水的打印方法如熔融沉积建模和直接墨水写入能够使用不同材料,并在储能领域展现潜力。

3D打印的优势在于能够制造具有复杂三维结构的电极,增加电极表面积并提升电化学性能。使用纳米材料和导电聚合物的复合材料能够显著提高储能器件的能量密度。尽管如此,3D打印技术仍面临材料强度和力学性能的局限,未来需要进一步开发新材料和优化打印工艺^[71]。

6.6 其他柔性材料制备工艺

除了上述印刷技术,柔性储能器件的制备还包括传统的薄膜制备方法,如气相法、溶液法和光刻法等。气相法包括物理气相沉积(PVD)和CVD,适用于快速制备薄膜,特别是在柔性电池和超级电容器中。这些方法能够精确控制薄膜的化学成分和组织结构,适应复杂的柔性基底^[72-73]。

总之,各种图案化和印刷技术在柔性储能设备制造中各具优势,随着材料和技术的不断进步,这些方法将进一步推动柔性储能器件的性能提升和大规模生产的实现。

7 柔性电池的发展趋势

当前,柔性电池仍处于初期发展阶段,缺乏统一的性能评估标准。现有的测试方法主要依赖于弯曲曲率半径、厚度、长度和弯曲角度等几何参数来描述电池的柔韧性,但这些参数难以有效地将材料特性与柔韧性联系起来,指导材料选择的作用有限。同时,提升储能器件的能量密度以满足高续航需求变得迫在眉睫。在柔性储能器件的设计中,电化学性能与力学性能之间的平衡是核心挑战。电池在经历机械变形(如弯曲、拉伸)时,必须能够释放应力和应变,同时保证电化学性能不受显著影响。因此,在保证高能量密度的前提下,如何确保器件在动态变形条件下的稳定性,是当前柔性储能器件研发中的重要难题。

柔性电池的设计需要兼顾能量密度、安全性和稳定循环等多个要求。集流体需在机械变形下保持电极材料的完整性,并抵抗电化学腐蚀。铝箔和铜箔常用于商业阴极和阳极集流体,但由于其低屈服应变,无法满足柔性电池的需求。相反,碳质和聚合物材料具有高柔性、优异的导电性、轻质和大表面积等优势,适合作为柔性集流体。碳纳米管、石墨烯及其复合材料,因其良好的灵活性和多功能性,成为潜在的集流体材料。然而,将电化学活性材料结合到这些高含量集流体中,以实现高能量密度电池,仍面临一些挑战:一方面,焊接极耳连接碳和聚合物基体的技术存在困难,器件的重复形变可能导致电极和外部电路断开,且极耳区域电流分布不均;另一方面,活性材料和集流体之间的黏附性可能不足,柔性变形后可能出现不稳定接触,导致容量衰减。

电解质在电池中与所有部件接触,必须具备与电池组件的兼容性和高效的离子传输性能。固态电解质避免了液体电解质的泄漏风险,且具有宽电化学窗口和易于图案化的特性,成为柔性电池液体电解质的理想替代品。特别是具有离子电导率、柔韧性和润湿性的固态聚合物电解质,已成为商业超薄电池的首选材料。

突破上述瓶颈后,柔性电池的加工技术将有助于其快速规模化生产。具有平面结构的柔性电池可以利用传统锂离子电池的层压平面片材制造技术,

而平面结构的创新(如纸状、薄膜、折纸等概念)则提高了电池的灵活性。新的加工方法,如3D打印技术,可实现精确结构调控和高材料利用率,为柔性平面电池的发展提供机会。纤维状柔性电池因其小型化、适应性和可编织性,可作为可穿戴电子产品的能源来源,相比平面电池,其能承受更严格的变形。然而,提高能量密度、将电池编织成纺织品同时保持安全性和稳定性,仍然是尚待解决的挑战。

目前,大多数原型柔性电池基于锂离子聚合物电池,因其高电压、大能量密度、长循环寿命和足够的灵活性,在柔性智能手机和可穿戴电子设备中备受青睐。尽管柔性电池近年来取得了一定进展,但在制造技术、测试标准和成本竞争力方面,尚无法与刚性锂离子电池相比拟。未来,柔性电池的发展方向包括以下方面。(1)自愈和自修复技术:自愈或自修复材料将是柔性电池领域的一项重要突破。随着柔性电池被广泛应用于可穿戴设备、智能电子产品和生物医用设备中,电池的耐用性和长生命周期将成为关键问题。开发具有自愈功能的电池材料或结构,可以在发生裂纹、损伤或性能下降时自动修复,从而延长电池的使用寿命和稳定性。当前,材料的自愈机制,尤其是在电解质和电极界面上的自修复,仍然是一个研究热点。(2)高能量密度和高功率密度的柔性电池:目前柔性电池的能量密度和功率密度通常低于刚性电池。为了满足便携式电子设备和可穿戴技术对高能量密度的需求,研究人员正在致力于开发更高效的材料和结构。例如,基于先进材料(如MXene、二维材料、导电聚合物等)的柔性电池能够在保持轻便的同时,提供更高的能量存储和快速充电能力。(3)集成传感和能源收集的柔性电池:将柔性电池与能源收集和传感技术相结合,能为新型智能系统提供持续的、无缝的能源供应。例如,将柔性电池与柔性太阳能电池或振动能量收集器结合,开发自给自足的柔性电子设备,是一个前沿趋势。此外,柔性电池与传感器集成的技术(如用于健康监测的传感器)也将推动可穿戴设备和智能环境系统的发展。(4)绿色环保和可持续技术:随着环保意识的提高,开发环境友好型的柔性电池材料成为一个重要的研究方向。例如,使用可再生的天然材料(如生物降解聚合物)或无毒的无机材料作为电池组件,

不仅能降低电池的环境影响,还能减少资源的浪费。此外,推动电池回收技术的发展,确保电池生命周期末端的资源能够高效回收,也是当前重要的研究方向。(5) 多功能复合材料:随着柔性电池需求的日益增长,复合材料的应用前景广阔。例如,将电池、电容器和传感器功能集成到一个单一的柔性膜中,不仅能提高电池的能量密度,还能使设备更加轻薄。研究复合材料的界面和结构调控,优化其电化学性能,将是提高柔性电池性能的关键。(6) 人工智能和智能制造:人工智能(AI)和机器学习在材料设计和电池优化方面的应用已经展现出巨大潜力。通过AI算法,能够更高效地筛选出具有优异性能的电池材料,甚至为柔性电池的制造过程提供智能化优化。此外,智能制造技术(如3D打印)有望推动柔性电池的大规模生产和定制化设计。(7) 跨学科合作的重要性:柔性电池的研发不仅涉及材料科学,还包括化学、物理学、工程学、电子学,甚至生物学等多个领域。多学科的合作能够促进不同领域的知识融合,加速技术的突破。例如,生物学家可能会提供与生物兼容的材料,电子学家可能会优化电池与设备的接口设计,而工程师则会推动制造工艺的优化和规模化生产。

未来柔性电池领域将向着更高能量密度、更长寿命、更绿色环保和更智能化的方向发展。跨学科的合作是推动这些技术进步的关键,只有通过不同学科的紧密合作,才能实现柔性电池技术的快速突破,并开辟新的应用领域,如智能健康监测、可穿戴技术、人工智能装备等。

参考文献(References)

- [1] Sun C, Han Z Y, Wang X, et al. Advanced carbons nanofibers-based electrodes for flexible energy storage devices[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(52): 2305606.
- [2] Zhu X, Zhang H R, Huang Y X, et al. Recent progress of flexible rechargeable batteries[J]. *Science Bulletin*, 2024, 69(23): 3730-3755.
- [3] Xiao X, Zheng Z Y, Zhong X W, et al. Rational design of flexible Zn-based batteries for wearable electronic devices [J]. *ACS Nano*, 2023, 17(3): 1764-1802.
- [4] An Y L, Tian Y, Shen H T, et al. Two-dimensional MXenes for flexible energy storage devices[J]. *Energy & Environmental Science*, 2023, 16(10): 4191-4250.
- [5] Xia H, Xu G, Cao X, et al. Single-ion-conducting hydrogel electrolytes based on slide-ring pseudo-polyrotaxane for ultralong-cycling flexible zinc-ion batteries[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(36): 2301996.
- [6] Gao G W, Li G, Zhao Y, et al. The structure design of flexible batteries[J]. *Matter*, 2023, 6(11): 3732-3746.
- [7] Zhang W, Feng P, Chen J, et al. Electrically conductive hydrogels for flexible energy storage systems[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 88: 220-240.
- [8] Xie Q, Yi C J, Zhang H N, et al. Stretchable Zn-ion hybrid capacitor with hydrogel encapsulated 3D interdigital structure[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(8): 2303592.
- [9] Zhang W, Xia H, Chen P, et al. Research Progress on the application of electrically conductive hydrogel electrodes in flexible energy storage systems[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2024, 55(3): 255-274.
- [10] Zhang W, Xia H, Cao X, et al. Research progress on hydrogel electrolytes for flexible zinc-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2024, 44(1): 148.
- [11] Hu L B, Wu H, La Mantia F, et al. Thin, flexible secondary Li-ion paper batteries[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(10): 5843-5848.
- [12] Cui L F, Hu L B, Choi J W, et al. Light-weight free-standing carbon nanotube-silicon films for anodes of lithium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(7): 3671-3678.
- [13] Liu W, Song M S, Kong B, et al. Flexible and stretchable energy storage: Recent advances and future perspectives [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(1): 1603436.
- [14] Mackanic D G, Chang T H, Huang Z J, et al. Stretchable electrochemical energy storage devices[J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(13): 4466-4495.
- [15] Kong L, Tang C, Peng H J, et al. Advanced energy materials for flexible batteries in energy storage: A review[J]. *SmartMat*, 2020, 1(1): smm2.1007.
- [16] Zhao C L, Lu Y X, Chen L Q, et al. Flexible Na batteries [J]. *InfoMat*, 2020, 2(1): 126-138.
- [17] Wang H G, Li W, Liu D P, et al. Flexible electrodes for sodium-ion batteries: Recent progress and perspectives[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(45): 1703012.
- [18] Wang H G, Zhang X B. Organic carbonyl compounds for sodium-ion batteries: Recent progress and future perspectives[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(69):

- 18235–18245.
- [19] Al-Amin M, Islam S, Shibly S U A, et al. Comparative review on the aqueous zinc-ion batteries (AZIBs) and flexible zinc-ion batteries (FZIBs)[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(22): 3997.
- [20] Yu P, Zeng Y X, Zhang H Z, et al. Flexible Zn-ion batteries: Recent progresses and challenges[J]. *Small*, 2019, 15(7): 1804760.
- [21] Zeng Y, Liang J, Zheng J X, et al. Recent progress in advanced flexible zinc ion battery design[J]. *Applied Physics Reviews*, 2022, 9(2): 021304.
- [22] Xia H, Zhang W, Miao C Y, et al. Ultra-thin amphiphilic hydrogel electrolyte for flexible zinc-ion paper batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(18): 6507–6520.
- [23] Pomerantseva E, Bonaccorso F, Feng X L, et al. Energy storage: The future enabled by nanomaterials[J]. *Science*, 2019, 366(6468): eaan8285.
- [24] Deng R, He T. Flexible solid-state lithium-ion batteries: Materials and structures[J]. *Energies*, 2023, 16(12): 4549.
- [25] Zhou G M, Li F, Cheng H M. Progress in flexible lithium batteries and future prospects[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(4): 1307–1338.
- [26] Zhang G X, Chen X, Ma Y L, et al. Recent advances and practical challenges of high-energy-density flexible lithium-ion batteries[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2024, 18(8): 91.
- [27] Zuo L L, Lu D, Yang T Y, et al. Recent achievements of free-standing material and interface optimization in high-energy-density flexible lithium batteries[J]. *Carbon Neutralization*, 2022, 1(3): 316–345.
- [28] Ponnalagar D, Hang D R, Liang C T, et al. Recent advances and future prospects of low-dimensional Mo_2C MXene-based electrode for flexible electrochemical energy storage devices[J]. *Progress in Materials Science*, 2024, 145: 101308.
- [29] Zhang W W, Zuo C L, Tang C, et al. The current developments and perspectives of V_2O_5 as cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries[J]. *Energy Technology*, 2021, 9(2): 2000789.
- [30] Zhao Y L, Zhu Y H, Zhang X B. Challenges and perspectives for manganese-based oxides for advanced aqueous zinc-ion batteries[J]. *InfoMat*, 2020, 2(2): 237–260.
- [31] Dong H B, Li J W, Guo J, et al. Insights on flexible zinc-ion batteries from lab research to commercialization[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(20): 2007548.
- [32] Wang J C, Zhou W J, Zhang N, et al. Review on poly(ethylene oxide)-based solid electrolytes: Key issues, potential solutions, and outlook[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(19): 18395–18412.
- [33] Wang J C, Liu X Y, Zhang N, et al. Constructing poly(ethylene oxide)-based composite solid electrolytes: Starting from the internal mechanism in batteries[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, 8(20): 3446–3463.
- [34] Amiri A, Bruno A, Polycarpou A A. Configuration-dependent stretchable all-solid-state supercapacitors and hybrid supercapacitors[J]. *Carbon Energy*, 2023, 5(5): e320.
- [35] Cheng M, Deivanayagam R, Shahbazian-Yassar R. 3D printing of electrochemical energy storage devices: A review of printing techniques and electrode/electrolyte architectures[J]. *Batteries & Supercaps*, 2020, 3(2): 130–146.
- [36] Liu J Y, Long J W, Shen Z H, et al. A self-healing flexible quasi-solid zinc-ion battery using all-In-one electrodes[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(8): 2004689.
- [37] Lu K, Jiang T T, Hu H B, et al. Hydrogel electrolytes for quasi-solid zinc-based batteries[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 546728.
- [38] Xie X Y, Wang C Y, Xie J B, et al. Construction of double-network hydrogel electrolytes for long-cycle dendrite-free zinc anodes[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2024, 7(3): 1162–1171.
- [39] Hong L, Wu X M, Liu Y S, et al. Self-adapting and self-healing hydrogel interface with fast Zn^{2+} transport kinetics for highly reversible Zn anodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(29): 2300952.
- [40] Foreman E, Zakri W, Hossein Sanatimoghaddam M, et al. A review of inactive materials and components of flexible lithium-ion batteries[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2017, 1(11): 1700061.
- [41] Xiang F W, Cheng F, Sun Y J, et al. Recent advances in flexible batteries: From materials to applications[J]. *Nano Research*, 2023, 16(4): 4821–4854.
- [42] Tang K, Tian L Y, Zhang Y W, et al. Anode-free lithium metal batteries: A promising flexible energy storage system [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(27): 16268–16292.
- [43] Peng H, Zhang T P, Shao W L, et al. All MOF-derived-carbon material-based integrated electrode constructed by

- carbon nanosheet sulfur host and Fe microparticles with carbon nanofiber network interlayer for lithium-sulfur batteries[J]. Applied Surface Science, 2021, 569: 150935.
- [44] Zhang H N, Shui T, Moloto N, et al. Dendrite-free zinc metal anode for long-life zinc-ion batteries enabled by an artificial hydrophobic-zincophilic coating[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 678: 1148-1157.
- [45] Zhang H N, Shui T, Zhang W, et al. Parallel zinc deposition enabled by diethylene triaminepentaacetic acid induced interfacial complex for dendrite-free zinc metal anode[J]. Energy Storage Materials, 2024, 71: 103595.
- [46] Zhang H N, You Y R, Sha D W, et al. Planar deposition via *in situ* conversion engineering for dendrite-free zinc batteries[J]. Advanced Materials, 2024, 36(44): 2409763.
- [47] Liu T, Yu Y, Yang X Y, et al. Lithium and stannum hybrid anodes for flexible wire-type lithium-oxygen batteries [J]. Small Structures, 2020, 1(2): 2000015.
- [48] Ma X D, Xiong X H, Zou P J, et al. General and scalable fabrication of core-shell metal Sulfides@C anchored on 3D N-doped foam toward flexible sodium ion batteries[J]. Small, 2019, 15(45): 1903259.
- [49] Fu T Y, Tong X, Zhou Y, et al. One-step hydrothermal synthesis of CoNi bimetallic phosphide nanoflowers for high-performance quasi-solid-state zinc-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 918: 165734.
- [50] Ye L Z, Qi S T, Cheng T K, et al. Vanadium redox flow battery: Review and perspective of 3D electrodes[J]. ACS Nano, 2024, 18(29): 18852-18869.
- [51] Wang J X, Piao W X, Jin X Z, et al. Recent progress in metal nanowires for flexible energy storage devices[J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10: 920430.
- [52] Dai C L, Sun G Q, Hu L Y, et al. Recent progress in graphene-based electrodes for flexible batteries[J]. InfoMat, 2020, 2(3): 509-526.
- [53] Zhang R Z, Palumbo A, Kim J C, et al. Flexible graphene-, graphene-oxide-, and carbon-nanotube-based supercapacitors and batteries[J]. Annalen der Physik, 2019, 531(10): 1800507.
- [54] Zhu S, Sheng J, Chen Y, et al. Carbon nanotubes for flexible batteries: Recent progress and future perspective[J]. National Science Review, 2021, 8(5): nwa261.
- [55] Wu Z P, Wang Y L, Liu X B, et al. Carbon-nanomaterial-based flexible batteries for wearable electronics[J]. Advanced Materials, 2019, 31(9): 1800716.
- [56] Xia X L, Yang J, Liu Y, et al. Material choice and structure design of flexible battery electrode[J]. Advanced Science, 2023, 10(3): 2204875.
- [57] Yu X, Fu Y P, Cai X, et al. Flexible fiber-type zinc-carbon battery based on carbon fiber electrodes[J]. Nano Energy, 2013, 2(6): 1242-1248.
- [58] Zhang Y, Bai W Y, Cheng X L, et al. Flexible and stretchable lithium-ion batteries and supercapacitors based on electrically conducting carbon nanotube fiber springs[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(52): 14564-14568.
- [59] Qian G Y, Liao X B, Zhu Y X, et al. Designing flexible lithium-ion batteries by structural engineering[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(3): 690-701.
- [60] Zhao Y F, Guo J C. Development of flexible Li-ion batteries for flexible electronics[J]. InfoMat, 2020, 2(5): 866-878.
- [61] Meng Q H, Wu H P, Mao L J, et al. Combining electrode flexibility and wave-like device architecture for highly flexible Li-ion batteries[J]. Advanced Materials Technologies, 2017, 2(7): 1700032.
- [62] Cong L D, Zhu H Y, Zhang S C, et al. Co₃O₄ anchored on ionic liquid modified PAN as anode materials for flexible lithium-ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2022, 908: 116105.
- [63] Yin L, Seo J K, Kurniawan J, et al. Highly stable battery pack *via* insulated, reinforced, buckling-enabled interconnect array[J]. Small, 2018, 14(43): 1800938.
- [64] Song W J, Yoo S, Song G, et al. Recent progress in stretchable batteries for wearable electronics[J]. Batteries & Supercaps, 2019, 2(3): 181-199.
- [65] Li X Y, Jin X T, Wang Y, et al. All-direct laser patterning zinc-based microbatteries[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(17): 2314060.
- [66] Zhang Y Z, Wang Y, Cheng T, et al. Printed supercapacitors: Materials, printing and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(12): 3229-3264.
- [67] Lee J H, Wee S B, Kwon M S, et al. Strategic dispersion of carbon black and its application to ink-jet-printed lithium cobalt oxide electrodes for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(15): 6449-6455.
- [68] Liu J H, Wang P, Gao Z H, et al. Review on electrospinning anode and separators for lithium ion batteries[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2024, 189: 113939.

- [69] Wang Y, He J L, Cao D X, et al. Opening twisted polymer chains for simultaneously high printability and battery fast-charge[J]. *Energy Storage Materials*, 2023, 55: 42–54.
- [70] Moon S, Yoo J K, Jung Y H, et al. Effective suppression of polysulfide dissolution by uniformly transfer-printed conducting polymer on sulfur cathode for Li-S batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(1): A6417–A6421.
- [71] Li Q, Xu J B, Wu X, et al. 3D-printed graded graphene aerogel electrode for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 101: 113951.
- [72] Ribeiro J F, Sousa R, Cunha D J, et al. A chemically stable PVD multilayer encapsulation for lithium microbatteries [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, 48(39): 395306.
- [73] Hwa Y, Kim W S, Yu B C, et al. Mesoporous nano-Si anode for Li-ion batteries produced by magnesio-mechanochemical reduction of amorphous SiO₂[J]. *Energy Technology*, 2013, 1(5/6): 327–331.

Review of hot topics on flexible batteries in 2024

XIA Huan, ZHANG Wei*, SUN Zhengming*

School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China

Abstract With the development of flexible electronic technology, flexible batteries have emerged as a critical technology in fields such as wearable devices, soft robotics, and implantable medical devices due to their abilities to bend, fold, and stretch. This review summarizes the research progress in the field of flexible batteries in terms of key components, fabrication techniques, and practical application cases. Firstly, it discusses in detail the core constituent materials of flexible batteries, including the latest advancements in flexible electrodes, electrolytes, and current collectors, as well as their roles in performance enhancement. Secondly, it introduces advanced fabrication techniques employed in flexible battery manufacturing, such as electrospinning and 3D printing, and analyzes both advantages and limitations of these techniques in the context of flexible battery production. Finally, the review explores the future development directions and potential of flexible batteries in light of the current technological challenges.

Keywords flexible battery; flexible electrode; electrolyte; current collector ●



(责任编辑 王丽娜)