

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810124079.3

[51] Int. Cl.

H01M 6/00 (2006.01)
H01M 2/20 (2006.01)
H01M 4/64 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/06 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 11 月 25 日

[11] 公开号 CN 101587954A

[51] Int. Cl. (续)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

[22] 申请日 2008.6.11

[21] 申请号 200810124079.3

[71] 申请人 晟茂(青岛)能源替代产品研发有限公司

地址 266000 山东省青岛市市南区彰化路 4 号

[72] 发明人 耿世达

[74] 专利代理机构 南京知识律师事务所

代理人 汪旭东

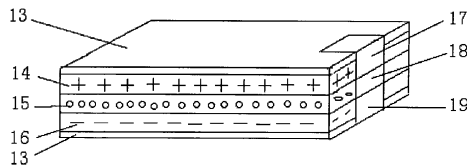
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种新型柔性薄膜电池及其制作方法

[57] 摘要

本发明公开了一种新型柔性薄膜电池及其制作方法。该柔性薄膜电池的厚度小于 0.5mm，电容量高，可自由弯曲，并可根据实际需要做成不同的形状。本发明的薄膜电池是用两片特殊橡胶复合导电薄膜作为电池集流体，该集流体分为引线 and 极膜部分，在一片集流体极膜部分的两外表面上分别附上正极材料做成薄膜电池的正极膜层，在另一片集流体极膜部分的两外表面上分别附上负极材料做成负极膜层，以一种吸湿性较强的功能高分子材料吸入电解质作为电解质隔离层，然后外加绝缘层，模压得到电池。本发明的柔性薄膜电池可以多层电池叠加进行串联形成电源，广泛适用于智能卡、通讯、计算器、玩具、RFID(射频识别)标签、音乐贺卡等各个方面。



1、一种新型柔性薄膜电池，该柔性薄膜电池包括薄膜电池本体和引线两部分，其特征在于，

所述的薄膜电池本体是由五层构成，即第一层为电池外壳绝缘层，第二层为正极层，该正极层包括正极集流体膜及其上下表面粘附的正极活性材料，第三层为电解质隔离层，第四层为负极层，该负极层包括负极集流体膜及其上下表面粘附的负极活性材料，第五层同样为外壳绝缘层；柔性薄膜电池引线由三层构成，第一层是正极引线层，该正极引线层是由导电膜和正极集流体膜的一部分叠加组成，第二层是绝缘膜层，第三层是负极引线层，该负极引线层是由导电膜和负极集流体膜的一部分叠加组成。

2. 根据权利要求1所述的新型柔性薄膜电池，其特征在于，所述柔性薄膜电池引线层集流体膜的一部分可设在集流体膜内部或边缘处或一突出部分。

3、根据权利要求1或2所述的新型柔性薄膜电池，其特征在于，所述的正、负极集流体膜是一种强度高、柔性大、导电率高的复合橡胶导电薄膜，它是由聚丁二烯或聚异戊二烯或顺丁橡胶或聚异丁烯或甲基乙基硅橡胶等材料添加石墨和其它添加剂混合模压制备的一种复合导电薄膜，其厚度小于0.1 mm，形状为均匀的膜层或是多孔的网格状。

4、根据权利要求1或2所述的新型柔性薄膜电池，其特征在于，将两个或多个五层合一柔性薄膜电池直接叠加，以实现多电池组串联。

5、根据权利要求1或2所述的新型柔性薄膜电池，其特征在于，所述的正极活性材料由二氧化锰、天然锰粉和导电活性材料等按质量比0.8~0.9:0.05~0.1:0.06~0.1混合而成，其中导电活性材料包括石墨微粉或乙炔黑和导电粘结剂组成；所述的负极活性材料层为锌负极材料，具体为锌或锌、氧化锌和添加剂按质量比0.95~1:0.01~0.05:0.015~0.03的混和材料。

6、根据权利要求1或2所述的新型柔性薄膜电池，其特征在于，所述的电解质隔离层为附有电解质的多孔滤纸，该多孔滤纸使用吸水性保水性能较好的纤维素如丙烯腈、聚丙烯酸、羟乙基纤维素接枝丙烯酸、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、丙烯腈乙酸乙烯酯、水化纤维素为原料的滤纸。

7、一种新型柔性薄膜电池的制作方法，其特征在于，该柔性薄膜电池本体由五层

构成，第一层为电池外壳绝缘层，第二层为正极层，该正极层包括正极集流体膜及其上下表面粘附的正极活性材料，第三层为电解质隔离层，第四层为负极层，该负极层包括负极集流体膜及其上下表面粘附的负极活性材料，第五层同样为外壳绝缘层；该柔性薄膜电池引线由三层构成，第一层是正极引线层，该正极引线层是由导电膜和正极集流体膜的一部分结合组成，第二层是绝缘膜层，第三层负极引线层，该负极引线层是由导电膜和负极集流体的一部分结合组成；依次将电池外壳绝缘层、正极层连同正极引线层、电解质隔离层连同绝缘层、负极层连同负极引线层、电池外壳绝缘层进行层叠，将层叠后的多层结构在 3 MPa~10 MPa 压力下模压而成。

8、根据权利要求 7 所述的新型柔性薄膜电池的制作方法，其特征在于，所述的电解质隔离层按以下工艺制作，采用特殊的多孔滤纸，即使用吸水保水性能较好的纤维素如丙烯腈、聚丙烯酸、羟乙基纤维素接枝丙烯酸、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、丙烯腈乙酸乙烯酯、水化纤维素等原料中的一种或几种，添加化学助剂及添加剂经一定工艺方法成型制得，此滤纸再经水、水溶性导电聚合物粘结剂及添加氯化锌、氧化锌等活性物质和其它添加剂处理，形成在任何时候都保持湿润的电解质隔离层。

9、根据权利要求 7 所述的新型柔性薄膜电池的制作方法，其特征在于，所述的正、负极层按以下工艺制作，将复合橡胶导电膜剪切成所需要形状，得到集流体极膜部分和集流体引线部分；在集流体极膜部分的两面分别涂敷上二氧化锰、天然锰粉、活性物质和聚合物组成的混合浆料，涂层厚度为 0.07 mm~0.09 mm，做成电池正极层，其中二氧化锰:锰粉:石墨粉按质量比 0.8~0.9:0.05~0.1:0.06~0.1；在另一个集流体极膜部分两面以电镀或机械镀方式镀上负极活性材料，制得薄膜电池负极层，负极活性材料厚度为 0.07 mm~0.09 mm，所述的负极活性材料为锌负极材料，具体为锌或锌、氧化锌和添加剂按质量比 0.95~1:0.01~0.05:0.015~0.03 的混和材料。

10、根据权利要求 7 所述的新型柔性薄膜电池的制作方法，其特征在于，所述的正、负极引线层按以下工艺制作，在正、负集流体膜引线部分上下表面分别涂敷厚度约为 0.08 mm 的导电材料，所附导电膜的厚度由电池的厚度决定，作为电池正极和负极引线层。

一种新型柔性薄膜电池及其制作方法

技术领域

本发明涉及一种柔性薄膜电池及其制作方法，特别是一种一次性使用的柔性薄膜电池及其制作方法。

背景技术

随着电子计算机、智能卡、玩具、电子表、温度测量等小型精密电子产品的飞速发展，出现了对小型柔性薄膜电池的需求越来越大，同时对薄膜电池的放电能量、厚度和柔性等要求越来越高。

通常，叠层式柔性薄膜电池包括一层正极电流集流体，一层正极，一层电解质，一层负极，一层负极电流集流体及电池外层壳材料。叠层式薄膜电池制造原理简单，但目前众所周知的叠层式柔性薄膜电池容量较低、厚度较厚。如专利 CN 2585423Y 柔性薄膜电池中公开的柔性薄膜电池，它是在两绝缘膜的一个侧面上分别涂导电涂料制成导电膜，然后在两导电膜上分别刷上正负极浆料做成正负极膜，以刷有湿电解质的特殊滤纸为隔离层，模压密封而成。此方法制造出的柔性薄膜电池厚度较厚，达 0.6 mm~1 mm，容量较低，且集流体的导电率较低，集流效果较差。

发明内容

本发明目的在于提出一种制备方法简单、成本低廉、电化学性能优良的柔性薄膜电池及其制备方法。该柔性薄膜电池应拥有厚度更薄，容量更高，柔韧性好，且能自由弯曲。

为实现上述目的，本发明柔性薄膜电池包括薄膜电池本体和引线两部分，其特征在于，该柔性薄膜电池本体由五层构成，第一层为电池外壳绝缘层，第二层为正极层，该正极层包括正极集流体膜及其上下表面粘附的正极活性材料，第三层为电解质隔离层，第四层为负极层，该负极层包括负极集流体膜及其上下表面粘附的负极活性材料，第五

层同样为外壳绝缘层，该柔性薄膜电池引线由三层构成，第一层是正极引线层，该正极引线层是由导电膜和正极集流体膜的一部分叠加组成，第二层是绝缘膜层，第三层是负极引线层，该负极引线层是由导电膜和负极集流体膜的一部分叠加组成。

在上述技术方案中，所述柔性薄膜电池引线层集流体膜的一部分可设在集流体膜内部或边缘处或一突出部分。

在上述技术方案中，所述的正、负极集流体膜是一种强度高、柔性大、导电率高的复合橡胶导电薄膜，它是由聚丁二烯或聚异戊二烯或顺丁橡胶或聚异丁烯或甲基乙烯基硅橡胶等材料添加石墨和其它添加剂混合模压制备的一种复合导电薄膜，其厚度小于0.1 mm，形状为均匀的膜层或是多孔的网格状。

在上述技术方案中，所述的正极活性材料由二氧化锰、天然锰粉和导电活性材料等按质量比 0.8~0.9:0.05~0.1:0.06~0.1 混合而成，其中导电活性材料包括石墨微粉或乙炔黑和导电粘结剂组成。

在上述技术方案中，所述的负极活性材料为锌负极材料，具体为锌或锌、氧化锌和添加剂按质量比 0.95~1:0.01~0.05:0.015~0.03 的混和材料。

在上述技术方案中，所述的电解质隔离层为附有电解质的多孔滤纸，该多孔滤纸使用吸水保水性能较好的丙烯腈、聚丙烯酸、羟乙基纤维素接枝丙烯酸、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、丙烯腈乙酸乙烯酯、水化纤维素等原料中的一种或几种，添加化学助剂及添加剂经一定工艺方法成型制得，此滤纸再经水、水溶性导电聚合物粘结剂及添加氯化锌、氧化锌等活性物质和其它添加剂处理，形成在任何时候都保持湿润的电解质隔离层。

在上述技术方案中，由于本发明薄膜电池厚度小于 0.5mm，能自由弯曲，故可将两个或多个五层合一柔性薄膜电池直接叠加，以实现多电池组的串联，从而得到电容量更大的薄膜电池。

为实现上述目的，本发明还给出了一种柔性薄膜电池的制作方法，该柔性薄膜电池本体由五层构成，第一层为电池外壳绝缘层，第二层为正极层，该正极层包括正极集流体膜及其上下表面粘附的正极活性材料，第三层为电解质隔离层，第四层为负极层，该负极层包括负极集流体膜及其上下表面粘附的负极活性材料，第五层同样为外壳绝缘层，该柔性薄膜电池引线由三层构成，第一层是正极引线层，该正极引线层是由导电膜和正极集流体膜的一部分结合组成，第二层是绝缘膜层，第三层负极引线层，该负极引线层是由导电膜和负极集流体膜的一部分结合组成，其中各功能层制作工艺及成型方法

如下:

(1) 柔性薄膜电池中的电解质隔离层制作工艺为, 采用特殊的多孔滤纸, 即使用吸水保水性能较好的纤维素如丙烯腈、聚丙烯酸、羟乙基纤维素接枝丙烯酸、聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、丙烯腈乙酸乙烯酯、水化纤维素等原料中的一种或几种, 添加化学助剂及添加剂经一定工艺方法成型制得, 此滤纸再经水、水溶性导电聚合物粘结剂及添加氯化锌、氧化锌等活性物质和其它添加剂处理, 形成在任何时候都保持湿润的电解质隔离层。

(2) 柔性薄膜电池中的正极层和负极层制作工艺为, 将复合橡胶导电膜剪切成所需要形状, 得到集流体极膜部分和集流体引线部分; 在集流体极膜部分的两面分别涂敷上二氧化锰、天然锰粉、活性物质与聚合物组成的混合浆料, 涂层厚度为 0.08 mm 左右, 做成电池正极层, 其中二氧化锰: 锰粉: 石墨粉按质量比 0.8~0.9:0.05~0.1:0.06~0.1; 在另一个集流体极膜部分两面以电镀或机械镀方式镀上负极活性材料, 制得薄膜电池负极层, 负极活性材料厚度为 0.07mm~0.09mm, 所述的负极活性材料为锌负极材料, 具体为锌或锌、氧化锌和添加剂按质量比 0.95~1:0.01~0.05:0.015~0.03 的混和材料。

(3) 柔性薄膜电池中的正极引线层和负极引线层制作工艺为, 在正、负集流体膜引线部分上下表面分别涂敷厚度约为 0.08mm 的导电材料, 所附导电膜的厚度由电池的厚度决定, 作为电池正极和负极引线层。

(4) 柔性薄膜电池成型方法为, 在绝缘层上依次逐层叠加上表面含有导电浆料或导电胶的正极层、隔离电解质层和引线绝缘层、负极层, 然后再加一层绝缘, 最后在引线部分上下表面用导电胶, 各粘附上一定厚度的导电膜, 将层叠后的多层结构在 3 MPa~10MPa 压力下模压即成。模压时要求作用于电池多层结构周围压力应大于中间压力, 以保证电池电解液不外泄, 从而制得柔性薄膜电池。

在上述制作方法中, 其中正极层可以通过导电剂粘结的方法将氧化锰材料均匀附在集流体膜的上下两面制成; 负极膜层可采用电镀或机械镀的方法将集流体膜的上下两面包覆上锌层或通过导电剂粘结的方法将锌粉复合材料涂附在导电膜表面制成。包覆和涂附两种方法均可得到电池负极膜层。它们各有优缺点, 电镀附层均匀, 但工序繁琐, 成本高; 涂附制作程序简单, 但效果不如镀膜。

在上述制作方法中, 所述的镀锌负极材料制备工艺为, 先经去油、水洗工艺, 再经粗化、水洗, 敏化、蒸馏水洗, 活化、蒸馏水洗后, 使用碱性锌酸盐添加DE(二甲胺)、DPE(二甲氨基丙胺)等添加剂进行电镀锌或使用机械镀锌进行包覆。

在上述制作方法中,所述的正负极引线部分是在正负极集流体膜引线部分上再用导电胶粘附一定厚度导电膜构成。

本发明柔性薄膜电池的形状大小可以灵活多样,可按照实际需要设计。同时由于本发明薄膜电池厚度小于 0.5 mm,能自由弯曲,故可将两个或多个“五层合一”的柔性薄膜电池直接叠加,以实现多电池组串联使用,从而得到电容量更大的薄膜电池。

本发明的有益效果是,利用柔性好、强度大、导电性好的橡胶复合导电薄膜做电池正负极集流体,在集流体的双面均附电极材料,制得容量大,柔性好的薄膜电池。该柔性薄膜电池应拥有厚度小于 0.5 mm,容量高,柔韧性好,且能自由弯折,是一种一次性使用的柔性薄膜电池。此外,用本发明方法所设计制作的电池两层或多层直接叠加即可实现电池串联。

附图说明

图 1 是本发明实施例一,引线突出的柔性薄膜电池的纵剖面结构示意图。

图 2 是本发明实施例一,正负极集流体导电膜形状结构示意图。

图 3 是本发明实施例一,引线层结构示意图。

图 4 是本发明实施例一,正极层或负极层结构示意图。

图 5 是本发明实施例二,两个柔性薄膜电池直接叠加串联组合而成的组合柔性薄膜电池纵剖面结构示意图。

图 6 是本发明实施例三,引线在边缘的柔性薄膜电池的纵剖面结构示意图。

图中,1 是绝缘层,2 是正极层,3 是电解质隔离层,4 是负极层,5 是正极引线层,6 是绝缘层,7 是负极引线层,8 是集流体导电膜部分,9 是集流体导电膜引线部分,10 是集流体导电膜,11 是导电膜或导电材料,12 是正极或负极活性材料,13 是绝缘层,14 是正极层,15 是电解质隔离层,16 是负极层,17 是正极引线层,18 是绝缘层,19 是负极引线层。

具体实施方案

下面是结合附图和实施例对本发明进一步说明。本发明柔性薄膜电池的形状和引线位置可根据电子元件的具体需要进行设计,不受本实施例限制。

实施例一:

本实施例给出的引线为突出状柔性薄膜电池结构纵剖面如图 1 所示。图 2、图 3、图 4 分别给出了本实施例各部分结构示意图。

在图 1, 图 2 的第一个实施例中, 首先, 用 40% 的 NH_4Cl 溶液添加 ZnCl_2 制成电解质溶液, 然后将特殊多功能高分子膜浸入该电解质溶液 30min 制成湿电解质隔离层。

然后, 按图 2 形状将厚度为 0.08 mm 左右的复合橡胶导电膜剪切, 得到大小为 40×50 mm 的集流体极膜部分 8 和在集流体导电膜一端突出部分的集流体引线部分 9。

在集流体极膜部分 8 的两面分别镀上一层锌 12 制得薄膜电池负极层 4, 镀层厚度为 0.08 mm 左右; 在另一个集流体极膜部分 8 两面分别涂敷上二氧化锰、天然锰粉及石墨粉与导电粘结剂组成的混合浆料 12, 涂层厚度为 0.08 mm 左右, 做成正极层 2, 其中二氧化锰: 锰粉: 石墨粉按质量比 0.88:0.06:0.06。

在正负集流体引线部分 9 上下表面分别涂敷厚度约为 0.08mm 的导电材料 11。

将正极层 2、电解质隔离层 3、绝缘层 6 和负极层 4 叠压, 并在极膜部分上下两个外表面覆上绝缘层 1, 然后放于模具中, 在 5MPa 压力下模压, 制得柔性薄膜电池。

该电池通过外接一负载测试电压值, 测试结果: 在室温条件下自 1.6V 降至 1.2V, 可连续 7 天保持 $18\mu\text{A}/\text{cm}$ 的电流。

实施例二:

本实施例给出了组合柔性薄膜电池, 该组合柔性薄膜电池的纵剖面结构如图 5 所示。

按上述实施例一的制作方法, 制得的两组柔性薄膜电池, 将两电池直接叠加, 引线部分为导电材料组成, 从而实现电池串或并联, 得到组合柔性薄膜电池。

该组合柔性薄膜电池外接一负载测试电压值, 测试结果: 在室温条件下自 3.15V 降至 2.3V, 可连续 7 天保持 $18\mu\text{A}/\text{cm}$ 的电流。此方法可组成所需要的多层电池的串联, 亦可经过导电物连接实现电池的并联。

通过对以上实施例值得的薄膜电池的性能检测结果发现, 比现有薄膜电池 (在室温条件下自 1.6V 降至 1.2V, 可连续 5 天保持 $13\mu\text{A}/\text{cm}$ 的电流) 相比, 具有厚度更薄、电容更大的优良性能。

该柔性薄膜电池可以直接多层电池叠加进行串联形成电源, 可广泛应用于智能卡、通讯、计算器、玩具、RFID (射频识别) 标签、音乐贺卡等各个方面。

实施例三:

本实施例给出了引线在边缘柔性薄膜电池, 其结构纵剖面如图 6 所示。

本实施例绝缘层 13、正极层 14、电解质隔离层 15、负极层 16 所采用的材料和处理方法同实施例一，主要区别在于，电池的引线部分不突出，而是位于电池边缘，引线部分包括正极引线层 17、绝缘层 18 和负极引线层 19。本实施例中的正极引线层 17、绝缘层 18 和负极引线层 19 的制作方法同实施例一。将正极层 14、电解质隔离层 15、绝缘层 18 和负极层 16 叠压，并在极膜部分上下两个外表面覆上绝缘层 13，然后放于模具中，在 5MPa 压力下模压，制得柔性薄膜电池。

该电池通过外接一负载测试电压值，测试结果：在室温条件下自 1.6V 降至 1.2V，可连续 7 天保持 $18\mu\text{A}/\text{cm}$ 的电流。

鉴于本实施例柔性薄膜电池引线位置不突出，扩大了本发明产品的使用场合。

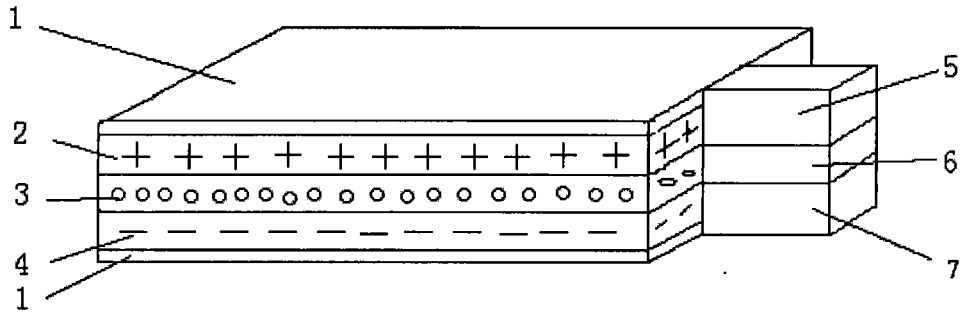


图 1

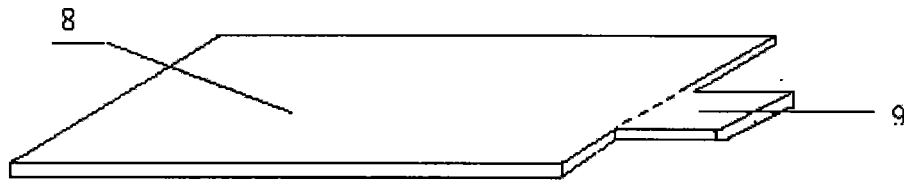


图 2

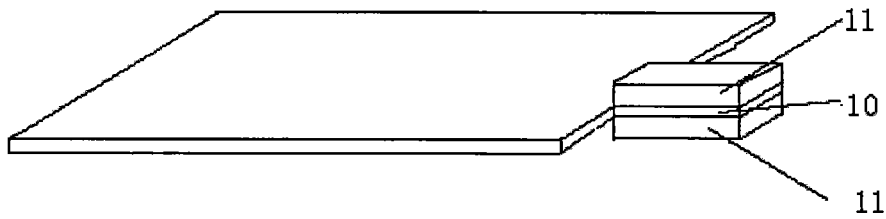


图 3

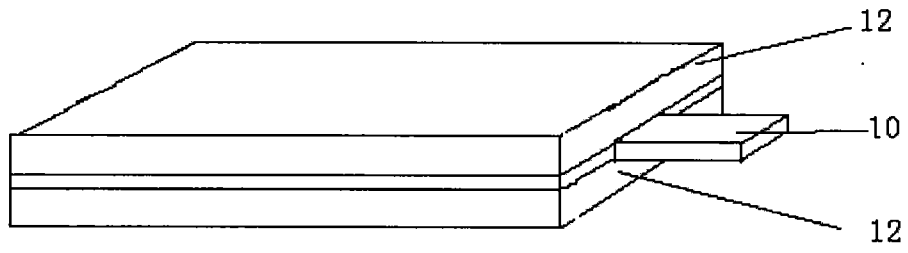


图 4

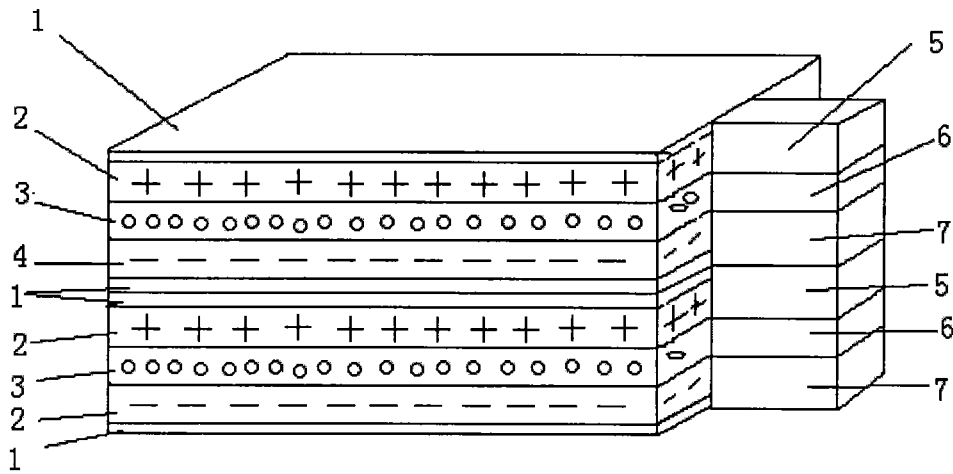


图 5

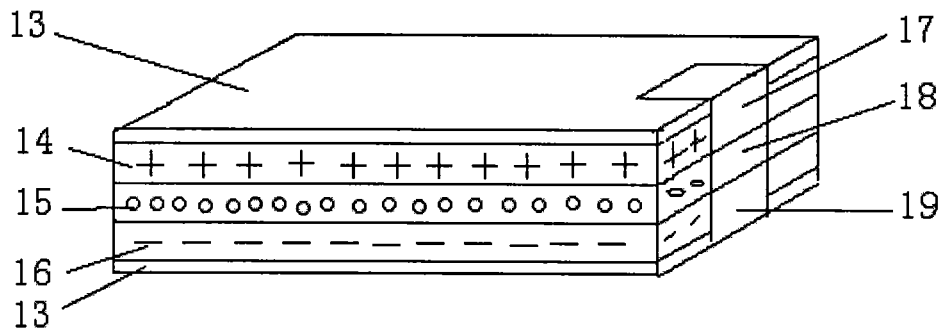


图 6