[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01M 10/04 (2006.01)
H01M 10/38 (2006.01)
H01M 6/42 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410030435.7

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1262037C

[22] 申请日 2004.3.19
[21] 申请号 200410030435.7
[30] 优先权
[32] 2003.3.20 [33] JP [31] 2003-078005
[71] 专利权人 松下电器产业株式会社
地址 日本国大阪府门真市
[72] 发明人 岩本和也
审查员 于 光

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 张宜红

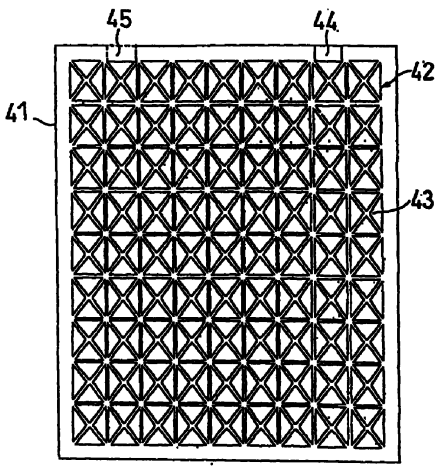
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 8 页

[54] 发明名称

组合电池

[57] 摘要

为了提高电池对应于弯曲、特别是扭曲的可靠性，在挠性基板上配置 1 个以上由 4 个单电池形成的组合体。前述组合体的外周形状为矩形，通过设置于该矩形的 2 根对角线上的带状中空部，前述组合体被分割成 4 个单电池。



1. 组合电池，其特征在于，具备(a)挠性基板及(b)配置于前述挠性基板上的至少1个由4个单电池形成的组合体，前述单电池由正极、负极及配置于前述正极和前述负极间的固体电解质构成，前述组合体的外周形状为矩形，前述矩形的组合体通过设置于前述矩形的2根对角线上的带状中空部被分割成4个单电池；

所述带状中空部的宽度等于或大于单电池的厚度。

2. 如权利要求1所述的组合电池，其特征还在于，前述带状中空部的宽度是前述单电池的厚度的2倍以上。

3. 如权利要求1或2所述的组合电池，其特征还在于，前述挠性基板的外周形状为矩形，且前述挠性基板的外周形状和前述组合体的外周形状相似，前述组合体被配置于前述挠性基板上，使前述挠性基板的外周形状和前述组合体的外周形状中的各对应的边之间互相平行。

组合电池

技术领域

本发明涉及组合电池，更具体涉及在挠性基板上配置了多个单电池的挠性电池。

背景技术

近年来随着以移动电话为代表的机器的小型化和高性能化，对作为其电源的电池的开发的要求越来越高。例如，能量密度高的锂离子电池的研究开发和商品化正急速进行。以往，这种电池中作为离子移动的媒体采用由有机溶剂那样的液体形成的电解液。因此，可能出现电解液从电池中漏出的现象。

为了解决这种含有电解液的电池的可靠性的问题，对电池的全固体化进行了研究。例如，提出了替代电解液，使用高分子固体电解质的全固体电池(例如，参考日本专利特开 2000-251839 号公报)，使用无机固体电解质的全固体电池(例如，参考日本专利特开昭 60-257073 号公报及特开平 10-247516 号公报)等。

近年来，为了适应上述机器的小型化，对全固体电池的薄型化也进行了研究。为了实现全固体电池的薄型化，提出了在规定的基板上通过溅射法、离子镀膜法、蒸镀法等真空薄膜形成工艺形成正极、固体电解质和负极等的方案(例如，参考美国专利第 5338625 号和美国专利第 5141614 号)。

此外，为了实现容量增加或高电压化，提出了利用使用了掩膜的图形形成工艺在同一基板内形成多个固体电池、将它们串联或并联连接的方案(例如，参考日本专利特开昭 61-165965 号公报)。另外，提出了将使兼作为封装体的正极集电体和负极集电体相对设置，其间配置了正极活性物质、固体电解质及负极活性物质的薄型电池多个层叠的方案。这里，正极集电体的周边区域及负极集电体的周边区域用树脂框体互相粘合，从多个薄型电池的集电体的周边区域露出于外侧的树脂部分互相粘合而一体化(例如，参考日本专利特开平 8-064213 号公报)。

通常，上述固体电池被配置于基板上。以往，这种基板使用石英、氧化铝、硅片、蓝宝石等形成的基板。这种基板具备很好的耐热性，但通常厚而

硬。因此，搭载于薄型机器(例如，IC卡、RFID标签等)时，如果前述薄型机器被过度弯曲或被扭曲，则会由于基板无挠性，造成电池破裂或使电池出现裂缝。这样就导致电池特性下降或电池功能丧失。

虽然可以考虑制作尺寸小的电池，使抗弯曲的强度提高，但其电容量变小。

因此，作为基板使用具有挠性的基板。这种具有挠性的基板与上述石英、氧化铝、硅片、蓝宝石等形成的以往的基板相比，能够减小其厚度。因此，其体积能量密度高于使用了前述以往的基板的情况。

但是，在挠性基板上形成1个较大的固体电池的情况下，由于固体电池几乎无挠性，所以在被弯曲的情况下，可能仅是固体电池受到损伤。

因此，为了能经受反复的弯曲和冲击使电池具备较高的可靠性，提出了将多个由正极活性物质、固体电解质及负极活性物质层状层叠而成的发电元件形成的矩形固体电池按棋盘格的形状配置于基板上的方案(例如，参考日本专利特开2000-195482号公报及特开2001-15153号公报)。

这种电池即使沿与这种固体电池的特定的边平行的轴折叠弯曲，固体电池的损伤也会下降。但是，如果沿与固体电池的对角线平行的轴弯曲或扭曲，固体电池受损的可能性依然很大。

因此，本发明的目的是提供能够充分确保电池容量，同时即使在被扭曲的情况下也不会破损，能够发挥功能的电池。

发明内容

本发明涉及组合电池，该电池具备(a)挠性基板及(b)配置于前述挠性基板上的至少1个由4个单电池形成的组合体。前述单电池由正极、负极及配置于正极和负极间的固体电解质构成，前述组合体的外周形状为矩形，前述矩形组合体通过设置于前述矩形的2根对角线上的带状中空部被分割成4个单电池。这里的中空部是指未形成正极及负极的至少一方的部分。

上述组合电池中，前述带状中空部的宽度最好是前述单电池的厚度(正极、负极及固体电解质的合计厚度)的2倍以上。

上述组合电池中，前述挠性基板的外周形状为矩形，且前述挠性基板的外周形状和前述组合体的外周形状相似，前述挠性基板的外周形状和前述组合体的外周形状中的各对应的边之间最好互相平行。

附图说明

图 1 为表示本发明的实施方式之一的组合电池中的单电池的配置的俯视图。

图 2 为图 1 的 II-II 线的截面图。

图 3 表示单电池的厚度 h、中空部的宽度 L 及弯曲角度 θ 的关系的一例。

图 4 为本发明的实施方式之一的组合电池的俯视图。

图 5 表示本发明的实施方式之一的组合电池以 1mA 放电时的放电曲线。

图 6 表示进行 200 次沿与本发明的实施方式之一的组合电池的短边平行的中心轴弯曲 90 度的弯曲试验后的放电曲线。

图 7 表示进行 200 次沿与本发明的实施方式之一的组合电池的长边平行的中心轴弯曲 90 度的弯曲试验后的放电曲线。

图 8 表示进行 200 次沿与本发明的实施方式之一的组合电池的对角线平行的中心轴弯曲 90 度的弯曲试验(扭曲试验)后的放电曲线。

图 9 为比较例 1 所用的电池的俯视图。

图 10 表示比较例 1 的电池以 1mA 放电时的放电曲线。

图 11 为表示比较例 2 的组合电池中的单电池的配置的俯视图。

图 12 表示比较例 2 所用的组合电池以 1mA 放电时的放电曲线。

图 13 表示进行 200 次沿与比较例 2 的组合电池的短边平行的中心轴弯曲 90 度的弯曲试验后的放电曲线。

图 14 表示进行 200 次沿与比较例 2 的组合电池的长边平行的中心轴弯曲 90 度的弯曲试验后的放电曲线。

图 15 表示进行 200 次沿与比较例 2 的组合电池的对角线平行的中心轴弯曲 90 度的弯曲试验后的放电曲线。

具体实施方式

参考附图对本发明的组合电池进行说明。

图 1 为本发明的实施方式之一的组合电池的俯视图，图 2 为图 1 的 II-II 线的部分截面图。但是，图 1 中未显示出形成于单电池的最上端、将多个单电池并联的负极集电体。此外，图 1 和 2 所示的组合电池中作为单电池采用使用了无机固体电解质的全固体薄膜电池。

组合电池 10 具有挠性基板 11 及多个配置于挠性基板 11 上的由 4 个单电池 13 形成的组合体 12。组合体 12 的外周形状为矩形，前述矩形的组合体通

过设置于前述矩形的 2 根对角线上的带状中空部 14a 及 14b 被分割成 4 个单电池。图 1 中组合体 12 中的一个被虚线 15 包围。

组合电池 10 中，各组合体 12 被纵向的中空部 14 及横向的中空部 14d 分隔配置成棋盘格状。

如图 2 所示，单电池 13 由正极集电体 22 及在其上依次形成的正极 23、固体电解质 24、负极 25 和负极集电体 26 形成。正和负的配置也可以相反。

设置的正极集电体 22 及负极集电体 26 在中空部也不断开。这样单电池 13 的正极、固体电解质及负极构成的发电元件就能够全部并联连接。

此外，如图 2 所示，在邻接的单电池 13 间设置宽度为 L 的带状的中空部 14b。图 1 的 II-II 线与带状的中空部 14b 垂直相交。这里的中空部是指图 2 所示的未形成正极及负极的至少一方的部分。

负极集电体也可以不象以上所述那样连接，而是分别形成于各发电元件上。这种情况下，为使单电池并联连接，所有的负极集电体通过导线被连接。

本发明中，作为挠性基板 11 可使用树脂制得的基板。其中，最好采用由选自聚酰亚胺及聚对苯二甲酸乙二酯的至少 1 种树脂形成的基板。前述基板可以是薄膜状的，也可以是片状的。此外，不锈钢箔、镍箔等金属箔等也可作为挠性基板使用。但是，从提高对短路的可靠性考虑，最好采用上述由树脂形成的基板。作为挠性基板 11 使用上述金属箔的情况下，最好在金属箔的表层设置由二氧化硅等形成的绝缘层。

正极集电体 22 可使用能够形成薄膜的电子传导性材料。正极集电体例如最好采用选自金、铂、钛、铬、钴、铝、氧化铟、氧化锡、氧化铟－氧化锡等的至少 1 种形成的集电体。

正极 23 可使用能够形成薄膜的正极材料。固体电池为锂二次电池的情况下，例如可使用选自钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂、磷酸钴锂、磷酸锰锂、磷酸镍锂、氧化钒、二硫化钛、二硫化钼等的至少 1 种作为正极使用。

固体电解质 24 可使用能够形成薄膜的固体电解质材料。固体电池为锂二次电池的情况下，例如，可使用选自氮化磷酸锂($Li_xPO_yN_z$)、磷酸钛锂($LiTi_2(PO_4)_3$)、磷酸锗锂($LiGe_2(PO_4)_3$)、Li_2O-SiO_2、$Li_3PO_4-Li_4SiO_4$、$Li_2O-V_2O_5-SiO_2$、$Li_2O-P_2O_5-B_2O_3$、Li_2O-GeO_2、Li_2S-SiS_2、Li_2S-GeS_2、$Li_2S-GeS_2-Ga_2S_3$、$Li_2S-P_2S_5$及$Li_2S-B_2S_3$的至少 1 种作为固体电解质。此外，也可使用上述材料中掺和了异种元素或 LiI 等卤化锂、Li_3PO_4、$LiPO_3$、Li_4SiO_4、Li_2SiO_3、$LiBO_2$等的材料。这些固体电解质可以是结晶质、非晶质或玻璃状中

的任一种。

负极 25 可使用能够形成薄膜的负极材料。固体电池为锂二次电池的情况下，例如可使用选自金属锂、锂合金、铝、铟、锡、锑、铅、硅、氮化锂、$Li_{2.6}Co_{0.4}N$、$Li_{4.4}Si$、钛酸锂、石墨等的至少 1 种形成的材料作为负极。

负极集电体 26 可使用能够形成薄膜的电子传导性材料。负极集电体最好采用选自金、铂、钛、铬、钴、铜、铁、氧化铟、氧化锡、氧化铟一氧化锡等的至少 1 种形成的材料。

正极 23 为含锂化合物的情况下，可以不形成负极，直接在固体电解质 24 上形成负极集电体 26。这是因为通过初次充电而在负极集电体 26 上析出的金属锂能够形成负极，从而发挥出电池的功能的缘故。

如上所述，本发明中在挠性基板上配置了至少 1 个由 4 个单电池形成的组合体。上述组合体的外周形状为矩形，通过设置于该矩形的 2 根对角线上的带状中空部被分割成 4 个单电池。这样利用设置于矩形对角线上的带状中空部，单电池被间隔开来配置，所以即使被扭曲，也能够减少单电池互相接触或破损的机率。

本发明中，构成 1 个组合体 12 的单电池的容量可以相同。因此，例如在并联单电池制得组合电池的情况下，所有单电池能够一次不多不少地完成充电。

此外，如图 1 所示，在挠性基板 11 上按棋盘格状配置多个组合体 12，这样在纵、横及斜向都有中空部通过。因此，不仅仅是电池被扭曲的情况，在沿纵向或横向弯曲的情况下，电池破损的可能性也会减少。

但是，组合电池有从各种角度被扭曲的可能性。因此，控制单电池厚度 h、中空部的宽度 L 和相邻单电池接触时的弯曲角度 θ 之间的关系是一种有效的手段。例如，首先假设配置了本发明的组合电池的薄型机器虽然被扭曲或弯曲但还未破损的情况。然后，根据机器不受损的最大的扭曲角度或弯曲角度，确定单电池的厚度和中空部的宽度。通过这样的设计，即使在机器以预测的最大角度被弯曲或被扭曲的情况下，也能够切实防止单电池受损。

然后，作为一例，参考图 3 对单电池厚度 h、中空部的宽度 L 和相邻单电池接触时的弯曲角度 θ 的关系进行说明。

例如，将由厚度 h 的单电池形成的组合电池沿与单电池的对角线平行的轴弯曲的情况下，如果相邻单电池接触时的弯曲角度为 θ 、与弯曲轴垂直的截面中的中空部的宽度为 L，则 h、L 和 θ 的关系由下式：$2h/L=\tan((180-$

θ)/2)(0° ＜θ≤90°)表示。

通过上式可求得以最大角度弯曲或扭曲但单电池不破损时的单电池的厚度 h 和中空部的宽度 L。例如，弯曲角度约 50° 时，如果单电池厚度 h 为 10μm、中空部宽度 L 为 10μm，则单电池间不会接触，所以能够防止单电池的破损。

特别在本发明中，分离单电池和单电池的中空部的宽度 L 最好在单电池厚度 h 的 2 倍以上，这样即使以 90° 的角度使组合电池弯曲或扭曲的情况下，也可以发挥组合电池的功能。

此外，本发明中的挠性基板的外周形状和单电池组合体的外周形状相似，挠性基板的外周形状和单电池的组合体的外周形状中的各对应的边最好平行、此时，最好设置穿过挠性基板的重心、与矩形挠性基板的对角线平行的带状中空部。这样在基板被扭曲的情况下，施加于基板的力的作用与施加于组合电池的力的作用相同，力容易沿组合体的对角线方向分散。

上述情况下，在挠性基板上配置多个组合体时，如图 1 所示，设置于各组合体的一根对角线上的带状中空部连成一直线，该相连的中空部最好与矩形的挠性基板的对角线平行，其理由如上所述。

以下，再次参考图 1 及 2 对本实施方式的组合电池的制作方法进行说明。

图 1 所示的组合电池基本上通过在挠性基板上按照图 2 所示的顺序层叠正极集电体、正极、固体电解质、负极及负极集电体而制得。此时，通过使用具有规定图形的掩膜，能够规定各单电池的形状及中空部的宽度。

以下对其制作方法进行具体说明。

首先，在挠性基板上用上述正极集电体的材料形成 1 个大的正极集电体层。正极集电体层的形状和大小根据形成的组合体的形状及组合体的数量确定。

集电体层可通过真空蒸镀法、溅射法、CVD 法、印刷法、溶胶－凝胶法等形成。以下的正极层、固体电解质层、负极层及负极集电体层也能够通过真空蒸镀法、溅射法、CVD 法、印刷法、溶胶－凝胶法等薄膜形成工艺形成。

然后，在正极集电体层上用上述正极材料，采用具有对应于图 1 所示的单电池的配置的开口部的掩膜形成图形，从而形成多个正极层。在正极由钴酸锂等形成的情况下，最好对形成后的正极进行热处理。

然后，在正极层上用上述固体电解质的材料，通过与上述同样的掩膜形成图形，从而形成固体电解质层。除了上述薄膜形成工艺之外，也能够将在

聚氧乙烯、聚氧丙烯等中溶解了锂盐的高分子固体电解质等涂布于正极后干燥，形成固体电解质层。

接着，在固体电解质层上用上述负极材料，通过与上述同样的掩膜形成图形，从而形成多个负极层。

最后，用上述负极集电体的材料形成 1 个与所有负极层相连的大的负极集电体层。该负极集电体层的形状及大小与正极集电体层的情况同样，根据形成的组合体的形状及组合体的数量决定。这样就能够获得图 1 所示的组合电池。

本发明的组合电池用于 IC 卡、RFID 标签等时，可以使形成于挠性基板的电池的一部分空出，在该处配置半导体晶片等其它部件。此外，也可预先在晶片的搭载位置设置中空部。

以下，以实施例为基础对本发明进行说明，但本发明并不仅限于此。

实施例 1

(组合电池的制作)

首先，在厚 50μm、宽 5cm、长 8cm 的聚酰亚胺薄膜(挠性基板)41 上，通过 RF 磁控管溅射法形成规定形状及大小的厚 1μm 的铂层，作为正极集电体层。

然后，在氩－氧混合气体中，通过以钴酸锂为靶的 RF 磁控管溅射法，在正极集电体层上形成厚 3μm 的正极层。这里，采用使正极层形成图 4 所示的 81 个组合体按棋盘格状配置的构成的掩膜。通过使用该掩膜，使所有中空部的宽度为 20μm、1 个组合体的外周尺寸宽为 5mm、长为 8mm。此外，该掩膜可用于负极层的形成。

然后，在 350℃的温度下对形成的正极层进行 48 小时的热处理。

接着，在氮气中，采用以氮化磷酸锂为靶的 RF 磁控管溅射法，在正极层上形成厚 1.5μm 的固体电解质层。

接着，通过电阻加热蒸镀法，使金属锂蒸镀于固体电解质层上，形成厚 2μm 的负极层。

然后，利用 RF 磁控管溅射法形成与所有负极层连接的具有规定形状及大小的厚 1μm 的铂层，作为负极集电体。这样就如图 4(未显示负极集电体)所示那样，81 个由 4 个单电池 43 形成的组合体 42 按棋盘格状配置于聚酰亚胺薄膜 41 上。最后，形成正极端子 44 及负极端子 45(以虚线表示)，制得组合电池。

上述组合电池中，1 个单电池的容量为 82μAh，整个电池的容量为 6.6mAh，开路电压为 3.7V。此外，1 个单电池的厚度为 8.5μm。使所得组合电池以 1mA 放电时的放电曲线如图 5 所示。

(弯曲试验)

对所得组合电池进行(i)200 次沿与其短边平行的中心轴弯曲 90 度的弯曲试验，(ii)200 次沿与其长边平行的中心轴弯曲 90 度的弯曲试验，(iii)200 次沿其对角线弯曲 90 度的弯曲试验(扭曲试验)。然后，各弯曲试验后测定放电曲线，上述试验结果分别示于图 6、图 7 及图 8。

从图 5 和图 6～8 的比较可看出，本发明的组合电池在弯曲前后的放电特性无劣化。因此，利用本发明能够获得即使被弯曲或扭曲电池也很难破损的具备良好挠性的组合电池。

实施例 2

除了中空部的宽度为 10μm 之外，其它与实施例 1 同样，制得组合电池。所得组合电池的开路电压为 3.7V，放电容量为 6.6mAh。

用所得组合电池进行与实施例 1 同样的弯曲试验后，其开路电压降至 1.8V，单电池部分受损。

然后，将弯曲角度变为 45°，与实施例 1 同样进行弯曲试验后发现，弯曲前后其放电特性无劣化。该组合电池只要弯曲角度在约 60 度以内，单电池就不会遭到破坏。

比较例 1

除了如图 9 所示，在聚酰亚胺薄膜 91 上配置长 7.2cm、宽 4.5cm 的 1 个单电池 93，形成正极端子 94 及负极端子 95 之外，其它都与实施例 1 同样制得电池。所得电池的开路电压为 3.7V，放电容量为 6.6mAh。使所得电池以 1mA 放电时的放电曲线如图 10 所示。

用所得电池与实施例 1 同样进行了弯曲试验。在构成 1 个大的单电池的情况下，不论朝哪个方向弯曲，都不能够经受 200 次的弯曲试验，电池受到损伤，无法供充放电操作。测得的开路电压降至 1.2V，单电池受到损伤。

比较例 2

除了在聚酰亚胺薄膜 111 上，如图 11 所示的棋盘格状配置长 8mm、宽 5mm

的矩形单电池 113(未显示负极集电体)，替代由 4 个单电池形成的组合体，形成正极端子 114 及负极端子 115(用虚线表示)之外，其它与实施例 1 同样操作制得组合电池。这里，中空部的宽度与实施例 1 同样为 20μm。所得组合电池的开路电压为 3.7V，放电容量为 6.6mAh。使所得电池以 1mA 放电时的放电曲线如图 12 所示。

用所得组合电池与实施例 1 同样进行弯曲试验。进行 200 次沿与组合电池的短边平行的中心轴弯曲 90 度后的放电曲线如图 13 所示，进行 200 次沿与长边平行的中心轴弯曲 90 度后的放电曲线如图 14 所示，进行 200 次沿对角线弯曲 90 度后的放电曲线如图 15 所示。

沿与长边或短边平行的中心轴弯曲时(图 13、图 14)，弯曲试验后，也显现出与图 12 所示相同的放电曲线。另一方面，沿对角线进行弯曲试验时(图 15)，组合电池受到损伤，不能够进行放电。此时测得的开路电压降至 1.2V，单电池受到损伤。

如上所述，通过本发明，能够获得弯曲前后的放电特性未出现劣化，对弯曲、特别是扭曲具有较高可靠性的组合电池。

上述实施例中，例举了正极使用钴酸锂、负极使用金属锂、固体电解质使用氮化磷酸锂的全固体薄膜锂二次电池，但本发明并不仅限于此。使用了其它材料的固体电池，例如，作为固体电解质使用高分子固体电解质的固体电池的情况下也同样有效。此外，本发明也适用于被插入金属外壳或塑料外壳的电池。

作为制膜方法，可采用实施例中的 RF 磁控管溅射法，但也可采用其它的溅射法、离子镀膜法、CVD 法、热蒸镀法、印刷法、溶胶－凝胶法、电镀法等能够形成薄膜的方法中的任一种。

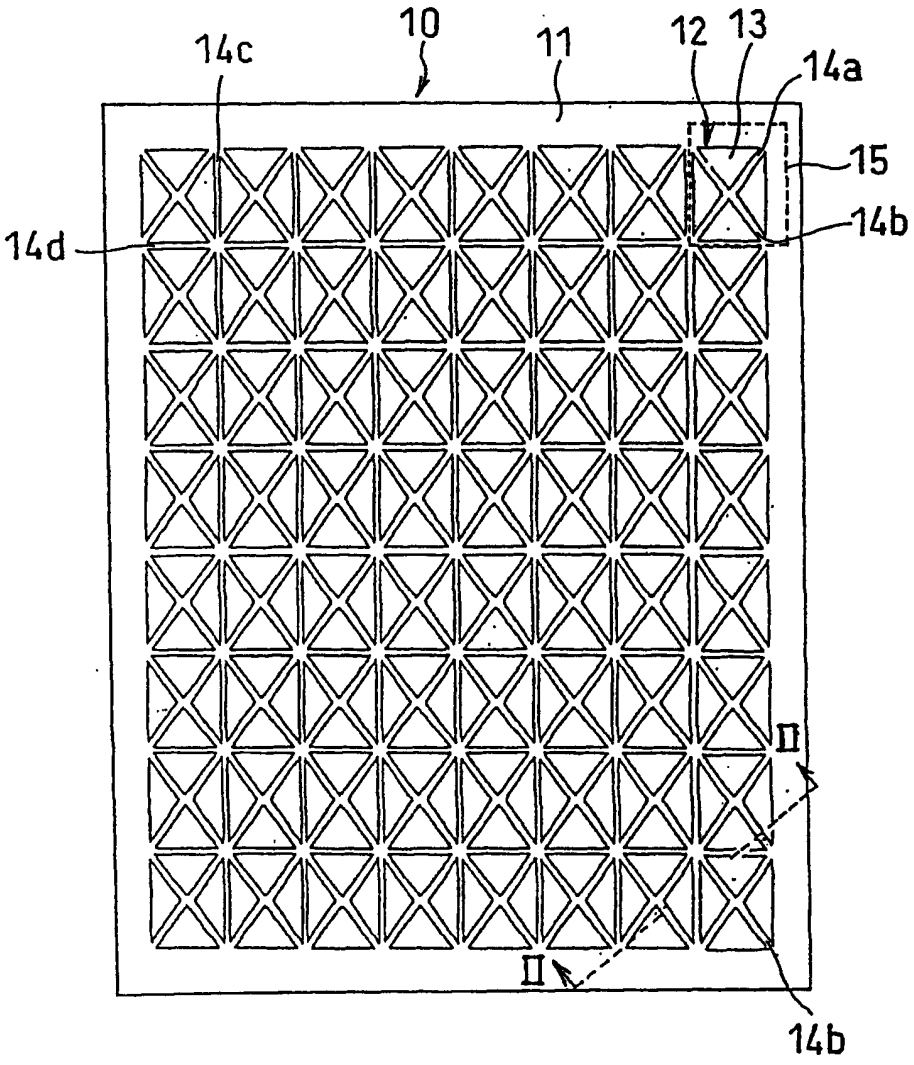


图 1

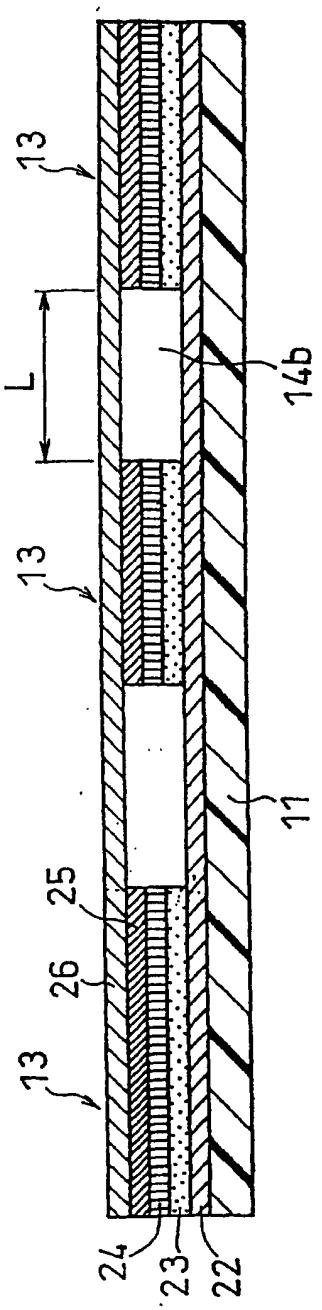


图 2

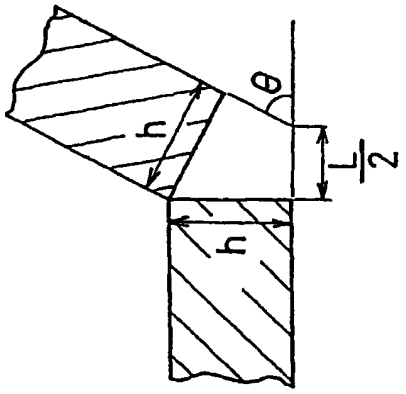


图 3

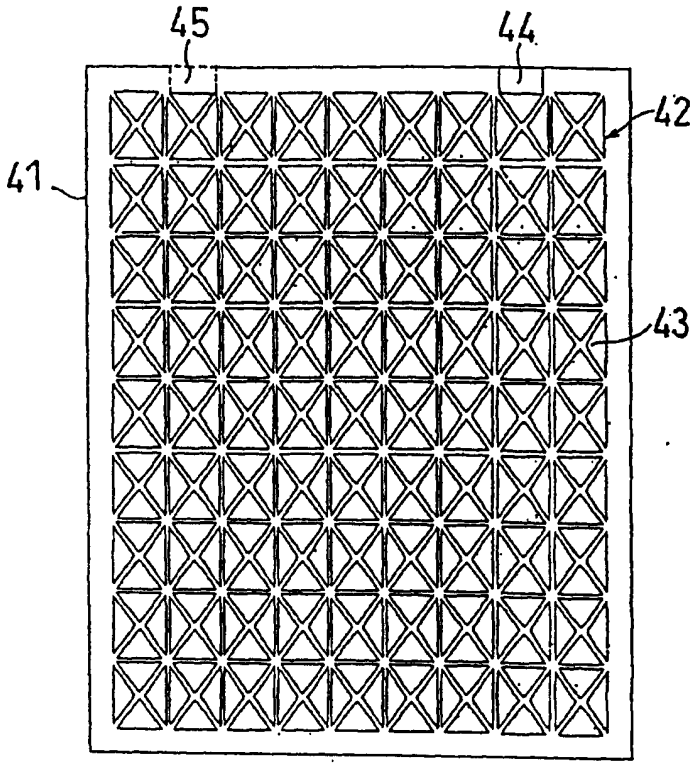


图 4

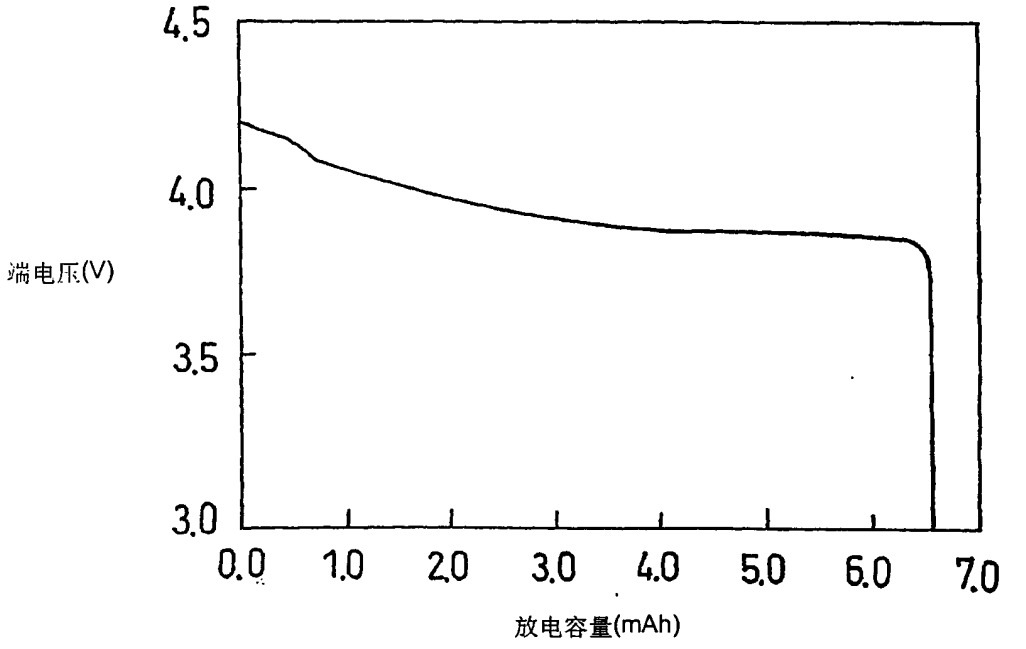


图 5

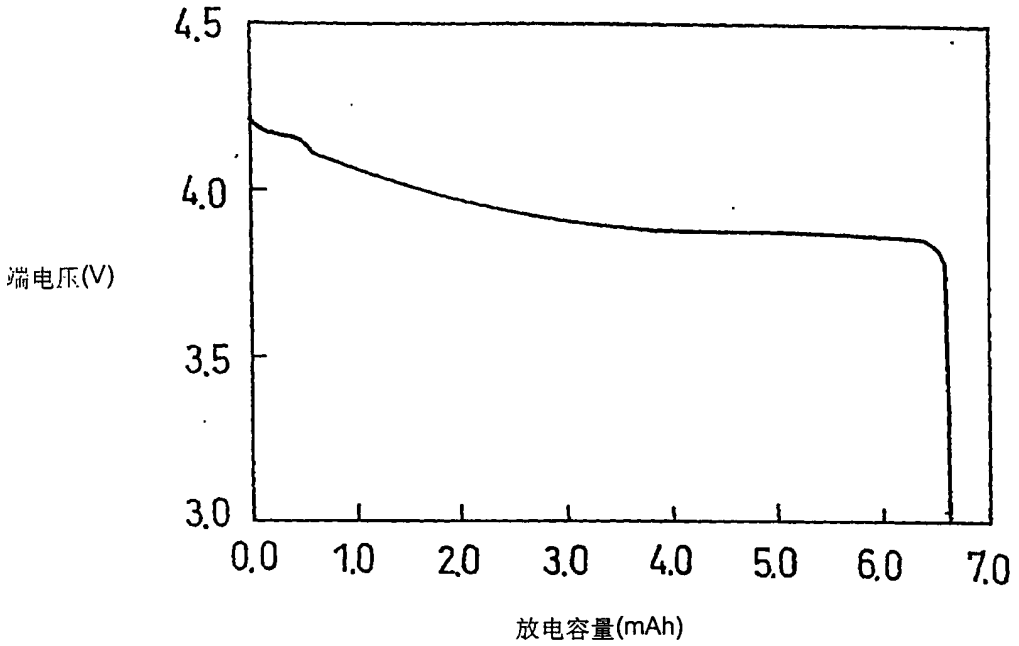

4.5
4.0
3.5
3.0
端电压(V)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
放电容量(mAh)

图 6

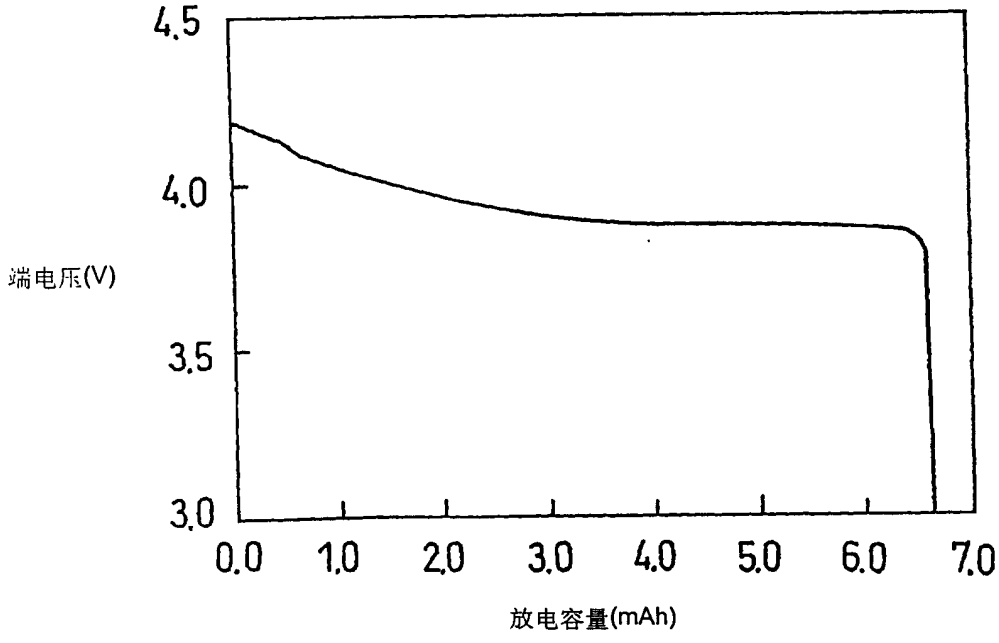

4.5
4.0
3.5
3.0
端电压(V)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
放电容量(mAh)

图 7

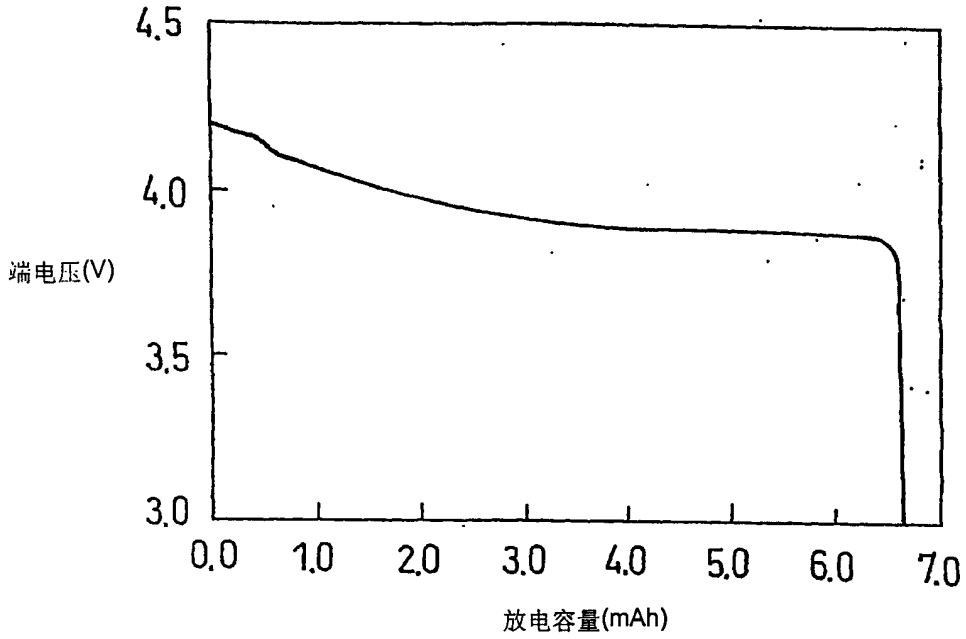


图 8

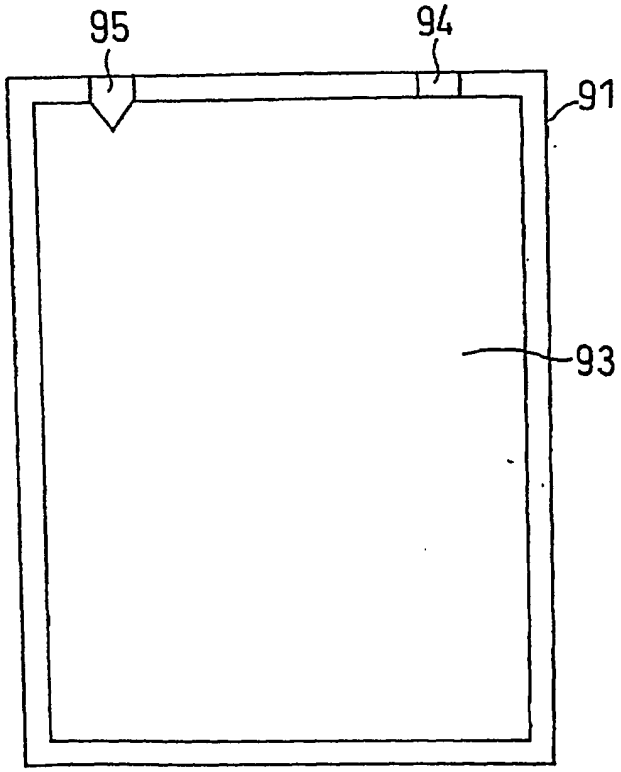


图 9

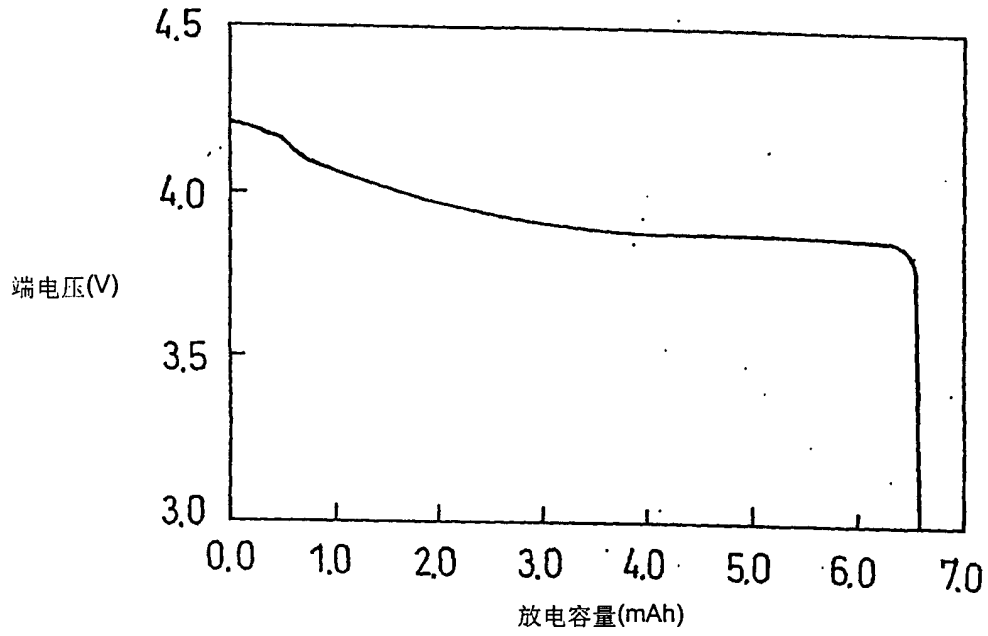


图 10

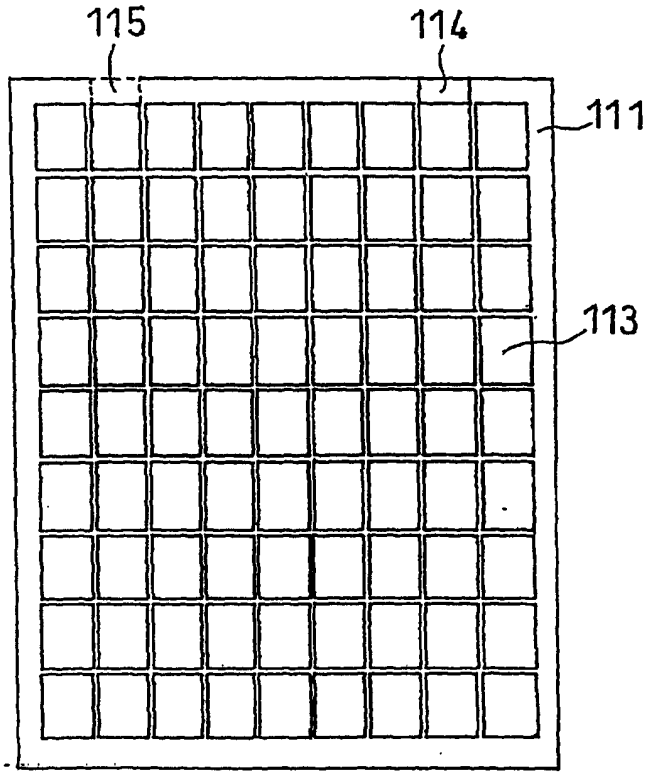


图 11

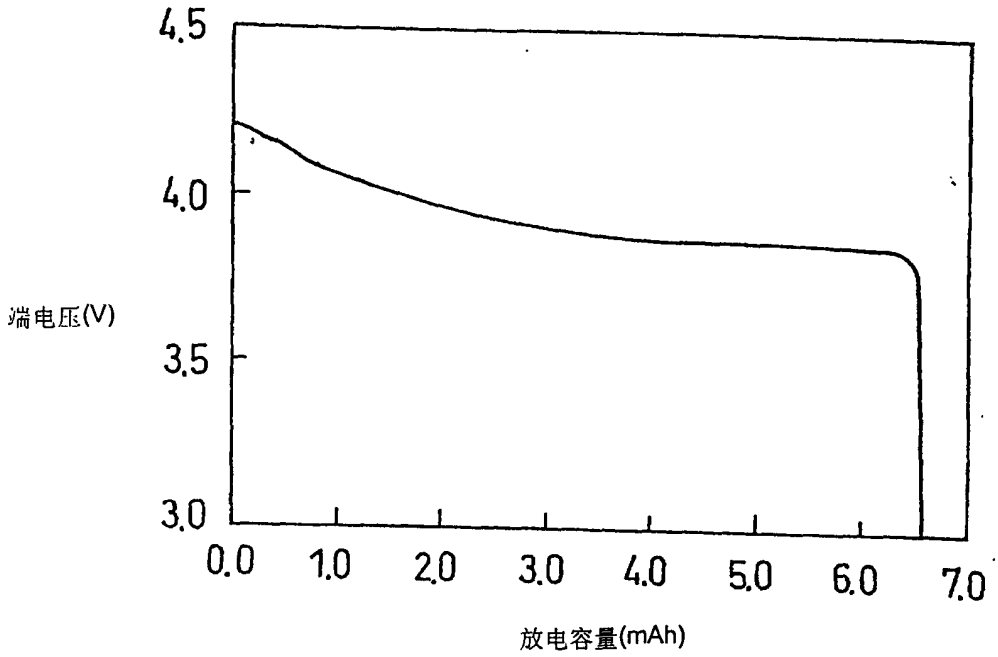

4.5
4.0
3.5
3.0
端电压(V)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
放电容量(mAh)

图 12

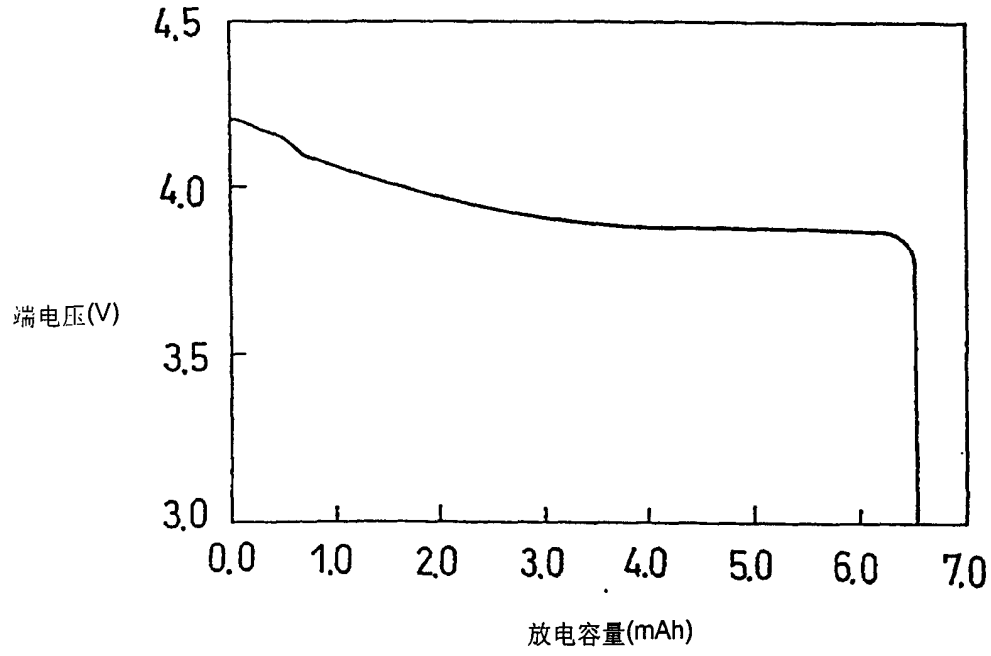

4.5
4.0
3.5
3.0
端电压(V)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
放电容量(mAh)

图 13

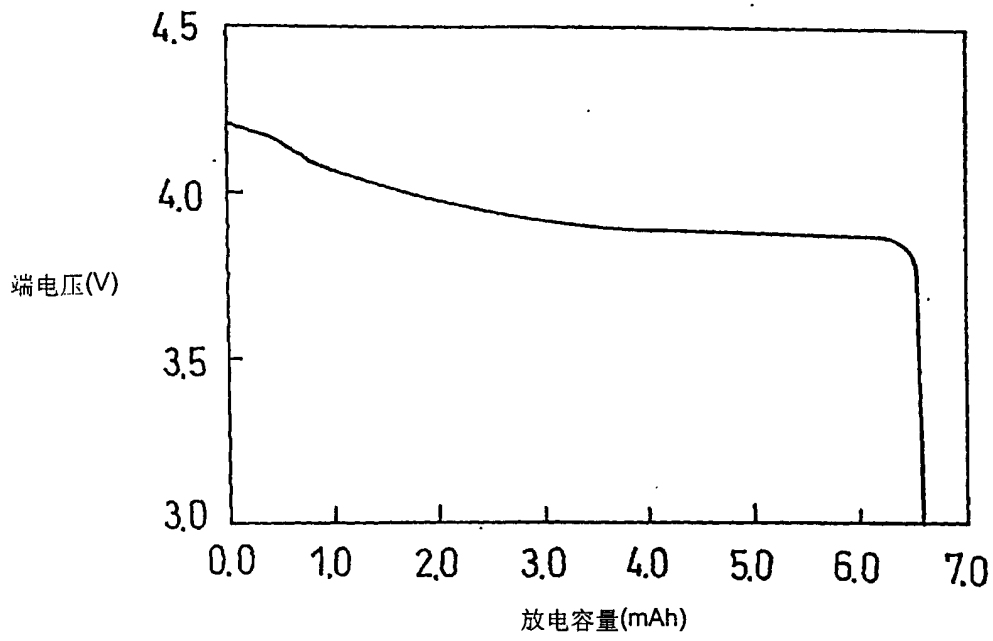

4.5
4.0
3.5
3.0
端电压(V)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
放电容量(mAh)

图 14

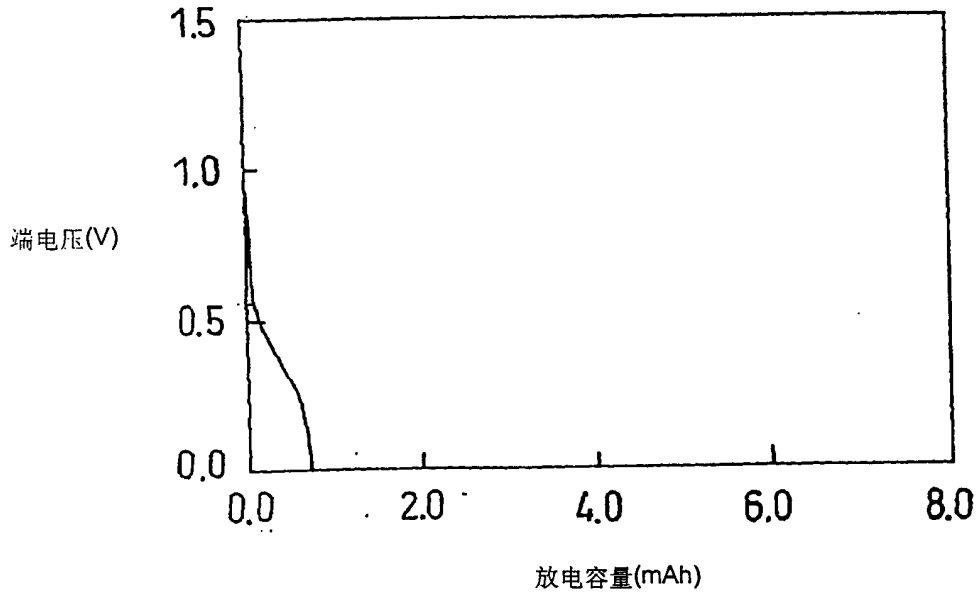

1.5
1.0
0.5
0.0
端电压(V)
0.0
2.0
4.0
6.0
8.0
放电容量(mAh)

图 15