



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106972198 A

(43)申请公布日 2017. 07. 21

(21)申请号 201611051955.5

H01M 4/64(2006.01)

(22)申请日 2016.11.24

(30)优先权数据

14/949950 2015.11.24 US

(71)申请人 庄臣及庄臣视力保护公司

地址 美国佛罗里达州

(72)发明人 M.E.J.穆图 R.B.普格 A.托纳

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 彭昶 黄希贵

(51)Int.Cl.

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/0565(2010.01)

H01M 4/50(2010.01)

H01M 4/42(2006.01)

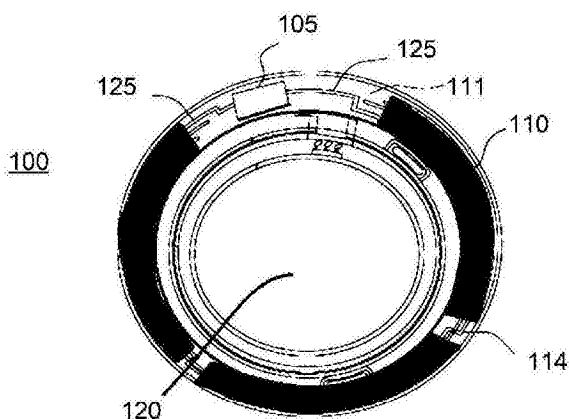
权利要求书2页 说明书24页 附图7页

(54)发明名称

具有聚合物电解质的生物医疗通电元件

(57)摘要

本发明题为“具有聚合物电解质的生物医疗通电元件”。本发明描述了用于形成包含聚合物电解质的通电元件的设计、策略和方法。在一些示例中,所述生物相容性通电元件可用于生物医疗装置。在一些另外的示例中,所述生物相容性通电元件可用于接触镜片。



1. 一种生物医疗装置,包括:
电活性部件;
电池,所述电池包括阳极集流体(current collector)、阴极集流体、阳极、聚合物电解质以及过渡金属氧化物阴极,其中所述聚合物电解质包含离子物类;以及
第一生物相容性封装层,其中所述第一生物相容性封装层封装至少所述电活性部件和所述电池。
2. 根据权利要求1所述的生物医疗装置,其中所述阳极包含锌,
其中所述阳极和所述阳极集流体是单层,并且
其中所述过渡金属氧化物阴极包含锰。
3. 根据权利要求2所述的生物医疗装置,其中所述电解质的组合物包含聚(偏二氟乙烯)。
4. 根据权利要求3所述的生物医疗装置,其中所述电解质的所述组合物包含锌离子。
5. 根据权利要求4所述的生物医疗装置,其中所述二氧化锰阴极的组合物包含经气流粉碎的电解二氧化锰。
6. 根据权利要求4所述的生物医疗装置,其中所述二氧化锰阴极的所述组合物包含聚(偏二氟乙烯(vinylidene fluoride))。
7. 根据权利要求6所述的生物医疗装置,其中所述二氧化锰阴极的所述组合物包含炭黑。
8. 根据权利要求7所述的生物医疗装置,其中所述锌阳极为锌箔。
9. 根据权利要求1所述的生物医疗装置,其中所述电池在封装膜中包括密封件,所述封装膜包封不用于制备外部触点的电池部分。
10. 根据权利要求1所述的生物医疗装置,其中所述电池的厚度至少沿所述电池的延伸范围的第一维度小于1mm。
11. 根据权利要求1所述的生物医疗装置,其中所述电池的厚度至少沿所述电池的延伸范围的第一维度小于500微米。
12. 根据权利要求1所述的生物医疗装置,其中所述电池的厚度至少沿所述电池的延伸范围的第一维度小于250微米。
13. 根据权利要求12所述的生物医疗装置,其中所述电池的形状为曲线形状。
14. 一种制造电池的方法,所述方法包括:
获得阴极集流体膜,其中所述阴极集流体膜包含钛;
用碳涂层涂覆所述阴极集流体膜;
将过渡金属氧化物浆料沉积在所述碳涂层上;
干燥所述过渡金属氧化物沉积物;
形成包含离子成分的聚合物电解质;
将所述聚合物电解质层合至所述过渡金属氧化物沉积物;
干燥所述聚合物电解质;
将金属箔层合至所述聚合物电解质;
将所述金属箔、聚合物电解质、过渡金属氧化物沉积物和阴极集流体封装在生物相容性封装膜中;以及

从生物相容性封装膜中的所述封装的金属箔、聚合物电解质、过渡金属氧化物沉积物和阴极集流体中分割出电池元件。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述过渡金属氧化物包含锰, 所述金属箔包含锌, 并且所述离子成分包含锌。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述分割出的电池元件具有厚度, 所述厚度至少沿所述分割出的电池元件的延伸范围的第一维度小于1mm。

17. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述分割出的电池元件具有厚度, 所述厚度至少沿所述分割出的电池元件的延伸范围的第一维度小于500微米。

18. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述分割出的电池元件具有厚度, 所述厚度至少沿所述分割出的电池元件的延伸范围的第一维度小于250微米。

19. 根据权利要求15所述的方法, 其中所述分割出的电池元件的形状为曲线形状。

20. 一种对生物医疗装置通电的方法, 所述方法包括:

获得阴极集流体膜, 其中所述阴极接触膜包含钛;

用碳涂层涂覆所述阴极集流体膜;

将二氧化锰浆料沉积在所述碳涂层上;

干燥所述二氧化锰沉积物;

形成包含离子成分的聚合物电解质;

将所述聚合物电解质层合至所述锰沉积物;

干燥所述聚合物电解质;

将锌箔层合至所述聚合物电解质;

将所述锌箔、聚合物电解质、二氧化锰沉积物和阴极集流体封装在第一生物相容性封装层中;

将所述阳极集流体连接至电活性装置;

将所述阴极集流体连接至所述电活性装置;

将所述层状结构和所述电活性装置封装在第二生物相容性封装层中以形成生物医疗装置。

具有聚合物电解质的生物医疗通电元件

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请为2015年8月17日提交的美国专利申请14/827,589的部分继续申请,所述美国专利申请要求2014年8月21日提交的美国临时专利申请62/040178的权益。

背景技术

[0003] 1. 技术领域

[0004] 本发明描述了用于提高电池的性能和生物相容性方面的设计和方法。在一些示例中,以固体聚合物形式提供电解质。

[0005] 2. 相关领域描述

[0006] 近来,医疗装置的数量开始快速增长并且其功能不断完善。这些医疗装置可包括例如植入式起搏器、用于监测和/或测试生物功能的电子药丸、具有有源部件的外科装置、接触镜片、输注泵和神经刺激器。前述许多医疗装置的功能增加和性能增强已经理论化并得以发展。然而,为了实现在理论上所说的增加的功能,这些装置中的许多现在都需要自备式通电机构,该机构与这些装置的尺寸和形状要求以及新的通电组件的能量要求相容。

[0007] 一些医疗装置可包括诸如半导体器件的电子部件,这些部件执行多种功能并且可以结合到许多生物相容性和/或植入式装置中。然而,此类半导体部件需要能量,因此,通电元件也应该优选地被包括在此类生物相容性装置中。生物相容性装置的形貌和相对较小的尺寸可为各种功能的限定产生挑战性的环境。在许多示例中,可能重要的是,提供安全、可靠、紧凑和高性价比的机构为生物相容性装置内的半导体组件供电。因此,需要形成用于植入生物相容性装置内或之上的生物相容性通电元件,在生物相容性装置中的这些毫米或更小尺寸的通电元件结构在保持生物相容性的同时也提供了通电元件的增强的功能。

[0008] 用于为装置供电的一种此类通电元件可能是电池。当在生物医疗型应用中使用电池时,可能重要的是,电池的结构和设计能够固有地抵御材料入侵和散出。聚合物电解质电池设计可实现此类抵御。因此,存在对用于作为生物相容性通电元件的生物相容性聚合物电解质的新型示例的需要。

发明内容

[0009] 因此,本发明公开了用于在生物相容性通电元件中使用的聚合物电解质电池设计及相关策略和设计。

[0010] 一个一般的方面包括生物医疗装置,该生物医疗装置包括电活性部件和电池。电池可包括聚合物电解质,其中聚合物电解质包含离子物类。电池还包括二氧化锰阴极。生物医疗装置还包括第一封装层,其中第一封装层封装至少电活性部件和电池。

[0011] 具体实施可包括以下特征中的一者或多者。在所述生物医疗装置中,电池还包括:阳极集流体;阴极集流体;和阳极;其中阳极包含锌,并且其中阳极和阳极集流体是单层。生物医疗装置还包括聚合物电解质,其中电解质包含聚(偏二氟乙烯)。在一些示例中,聚合物电解质包含锌离子。在一些示例中,电池可包含二氧化锰,并且在一些示例中,二氧化锰阴

极包含经气流粉碎的电解二氧化锰。电池可由阴极浆料形成,阴极浆料由包含聚合物粘合剂和填料(诸如聚(偏二氟乙烯)和炭黑)的二氧化锰制成。电池可具有由锌形成的阳极,其中锌在一些示例中可为箔形式。

[0012] 电池可在封装膜中包括密封件,所述封装膜包封超过90%的不用于制备外部触点的电池部分。当与这些层形成在一起时,层合结构可用气密地密封的封装来形成使得电池的厚度小于1mm。在一些示例中,电池厚度小于500微米。在一些另外的示例中,电池的厚度可小于250微米。

[0013] 电池可形成为片材,并且各电池可由这些片材切割或分割而成。在一些示例中,切割电池的形状可为曲线形状。

[0014] 一个一般的方面包括用于形成电池的方法,该方法涉及获得阴极集流体膜,其中阴极接触膜包含钛。该方法还包括用碳涂层涂覆阴极集流体膜。该方法还包括将二氧化锰浆料沉积到碳涂层上。该方法还包括干燥二氧化锰沉积物。该方法还包括将包含离子成分的聚合物电解质沉积到二氧化锰沉积物上。电解质可层合至锰沉积物。该方法还包括干燥聚合物电解质。该方法还包括将锌箔层合至聚合物电解质,使得锌箔可为阳极和阳极集流体。该方法还包括将锌箔、聚合物电解质、二氧化锰沉积物和阴极集流体封装在生物相容性封装膜中。该方法还包括分割出电池元件。在一些示例中,阳极集流体和阴极集流体可附接至生物医疗装置的电活性装置。作为形成生物医疗装置的一部分,可将电池和连接的电活性装置封装在第二生物相容性封装层中。

附图说明

[0015] 通过对本发明的优选实施方案的以下更具体描述,如附图中所示,本发明的上述及其它特征和优点将显而易见。

[0016] 图1A至图1D示出了与接触镜片的示例性应用一致的生物相容性通电元件的示例性方面。

[0017] 图2示出了具有聚合物电解质的示例性电池单元。

[0018] 图3A示出了具有示例性阳极和阴极连接部的第一独立式包装的生物相容性通电元件。

[0019] 图3B示出了具有示例性阳极和阴极连接部的第二独立式包装的生物相容性通电元件。

[0020] 图4A至图4F示出了形成用于生物医疗装置的生物相容性通电元件的示例性方法步骤。

[0021] 图5A至图5D示出了用根据本发明的聚合物电解质制作的样本的示例性电池特性。

具体实施方式

[0022] 本专利申请公开了用于形成和使用具有聚合物一次电池化学物质的生物相容性电池的方法。聚合物电解质是构建在以下方面具有改善的能力的电池的关键组分:将电池化学物质包含在封装内,以及降低作用到包含在封装件或封装内的内部电池部件上的力。在下述部分中,给出了各种示例的详细描述。文中描述的示例仅为示例性实施方案,各种变型和更改对于本领域的技术人员而言可为显而易见的。因此,示例不限制本申请的范围。阳

极制剂以及阳极制剂所形成的结构可被设计用于在生物相容性电池中使用。在一些示例中,这些生物相容性电池可被设计成在活生物体的机体中或其近侧使用。

[0023] 对生物相容性电池性能的一个重要需求涉及这些电池对其环境的敏感度,尤其涉及对其环境中湿气的敏感度。具有含水电解质制剂的电池在这些方面可能极为敏感。在一些情况下,如果封装策略不阻止水移动,则水可能移动到电池之外进入周围环境,而这可导致电解质干燥,从而显著影响电池性能参数诸如内电阻。在一些其它情况下,如果封装策略允许至少少量的水跨越,水也可扩散到电池中。水扩散到这些电池中的结果可导致电解质稀释,从而影响电池性能,并且导致电池主体溶胀,进而可导致电池封装破裂,从而可能造成显著影响。用于配制聚合物电池电解质的方法可导致电池对物质诸如湿气的进入或逸出相对不敏感。此类改善可改善性能和/或降低对密封和封装工艺的要求。

[0024] 具有可导致电池对其环境相对不敏感的聚合物电解质的电池可具有高于并超越对此类不敏感电池的基本需求的多种有益效果。例如,此类聚合物电解质可具有显著改善的生物相容性,因为电解质无法轻易漏出。而且,所得的电解质并且在一些示例中所述所得的电解质所形成的分隔体可更耐受可能是生物医疗装置加工中所必需的下游加工步骤,例如,重叠注塑所必需的高温和低真空。可存在多种方式来形成具有这些性质的基于聚合物的电解质。

[0025] 术语

[0026] 在下文的说明和权利要求书中,可用到各种术语,它们将应用以下定义:

[0027] 如本文所用,“阳极”是指电流通过其流进极化的电气装置的电极。电流的方向通常与电子流的方向相反。换言之,电子从阳极流进例如电路中。

[0028] 如本文所用,“粘结剂”是指能够表现出对机械变形的弹性反应并且与其他通电元件部件化学相容的聚合物。例如,粘结剂可包括电活性材料、电解质、聚合物等。

[0029] 如本文所用,“生物相容性”是指在具体的应用中以合适的宿主反应执行的材料或装置。例如,生物相容性装置对生物系统不具有毒性或有害作用。

[0030] 如本文所用,“阴极”是指电流通过其流出极化的电气装置的电极。电流的方向通常与电子流的方向相反。因此,电子流进极化的电气装置的阴极并流出(例如)所连接的电路。

[0031] 如本文所用,“涂层”是指材料以薄的形式的沉积物。在一些用途中,该术语将指代基本上覆盖基底表面的薄沉积物,该沉积物在基底表面上形成。在其他更特殊的用途中,该术语可用于描述在表面的更小区中的小且薄的沉积物。

[0032] 如本文所用,“电极”可指能量源中的有效质量。例如,它可包括阳极和阴极中的一者或两者。

[0033] 如本文所用,“通电的”是指能够提供电流或能够在其内储存电能的状态。

[0034] 如本文所用,“能量”是指使物理系统做功的能力。通电元件的许多用途可涉及能够执行电动作的能力。

[0035] 如本文所用,“能量源”或“通电元件”或“通电装置”是指能够提供能量或将逻辑或电气装置置于通电状态的任何装置或层。通电元件可包括电池。电池可由碱性类型的电池化学物质形成,并且可为固态电池或湿电池。

[0036] 如本文所用,“填料”是指不与酸性电解质或碱性电解质反应的一种或多种通电元

件分隔体。一般来讲,填料可包括基本上不溶于水的材料,诸如炭黑;煤粉;石墨;金属氧化物和氢氧化物,诸如硅、铝、钙、镁、钡、钛、铁、锌和锡的那些金属氧化物和氢氧化物;金属碳酸盐,诸如钙和镁的那些碳酸盐;矿物质,诸如云母、蒙脱土、高岭石、绿坡缕石和滑石;合成的和天然的沸石,诸如波特兰水泥;沉淀金属硅酸盐,诸如硅酸钙;中空或实心聚合物或玻璃微球、薄片和纤维;等等。

[0037] 如本文所用,“功能化的”是指使层或装置能够执行包括例如通电、激活和/或控制的功能。

[0038] 如本文所用,“模具”是指可以用于由未固化的制剂形成三维物体的刚性或半刚性物体。一些示例性模具包括两个模具部件,所述两个模具部件在彼此相对时限定三维物体的结构。

[0039] 如本文所用,“功率”是指单位时间内做的功或传递的能量。

[0040] 如本文所用,“可再充电”或“可再通电”是指恢复到具有更大做功能力的状态的能力。多种用途可涉及具有能够使电流以某一速率在特定的恢复时间周期内流动的恢复能力。

[0041] 如本文所用,“再通电”或“再充电”是指恢复到具有更大做功能力的状态。多种用途可涉及使装置恢复到使电流以某一速率在特定的恢复时间段内流动的能力。

[0042] 如本文所用的并有时称为“从模具释放”的“释放”意指三维物体与模具完全分离,或者只是松散地附接到模具,使得可通过轻轻晃动而移除。

[0043] 如本文所用,“堆叠的”是指将至少两个部件层紧邻彼此放置,使得其中一层的一个表面的至少一部分接触第二层的第一表面。在一些示例中,不论用于粘附还是用于其他功能的涂层都可驻留在通过所述涂层彼此接触的两个层之间。

[0044] 如本文所用,“迹线”是指能够将电路部件连接在一起的通电元件部件。例如,当基底为印刷电路板时,电路迹线可包括铜或金,并且在柔性电路中通常可为铜、金或印刷膜。一种特殊类型的“迹线”为集流体。集流体是具有电化学相容性的迹线,这使得集流体适用于在电解质的存在下引导电子流向阳极或流出阴极。

[0045] 本文展示的方法和设备涉及形成用于包括在扁平或三维生物相容性装置之内或之上的生物相容性通电元件。一种特定类型的通电元件可为以层形式制造的电池。层还可被归类为合物层。以这种方式形成的电池可被归类为层状电池。

[0046] 根据本发明,还可存在关于如何组装和配置电池的其它示例,其中一些可在以下部分中描述。然而,对于许多这些示例,存在可独立进行描述的电池的所选参数和特性。在下述部分中,将重点描述一些特性和参数。

[0047] 具有生物相容性通电元件的示例性生物医疗装置构造

[0048] 可结合本发明的通电元件、电池的生物医疗装置的示例可以是电话性调焦接触镜片。参见图1A,此类接触镜片插入件的示例可被示为接触镜片插入件100。在接触镜片插入件100中,可存在电话性元件120,该电话性元件可响应于控制电压来适应聚焦特性变化。用于提供这些控制电压信号以及用于提供其它功能(诸如控制对用于外部控制信号的环境的感测)的电路105可由生物相容性电池元件110供电。如图1A所示,电池元件110可作为多个主要件,在这种情况下是三个件,并且可包括各种电池化学元件构型,如所讨论的那样。电池元件110可具有各种互连特征结构,以将可示出为在互连件区114下方的件接合在一起。

电池元件110可连接至电路元件,该电路元件可具有自身的基底111,互连特征结构125可位于该基底上。可为集成电路形式的电路105可电连接和物理连接至基底111及其互连特征结构125。

[0049] 参见图1B,接触镜片150的剖面浮雕(cross sectional relief)可包括接触镜片插入件100及其所讨论的成分。接触镜片插入件100可被封装到接触镜片水凝胶155的裙边中,裙边可封装接触镜片插入件100并为用户的眼睛提供与接触镜片150的舒适接触界面。

[0050] 参考本发明的概念,电池元件可以二维形式形成,如图1C所描述。在该图示中,可存在电池单元的两个主要区,即电池部件165和第二电池部件的区以及电池化学元件160的区。在图1C中以扁平形式示出的电池元件可连接至电路元件163,在图1C的示例中电路元件163可包括两个主要电路区域167。电路元件163可在电触点161和物理触点162处连接至电池元件。如已相对于本发明进行描述的,该扁平结构可折叠成三维锥形结构。在此过程中,第二电触点166和第二物理触点164可用于连接三维结构并使其保持物理稳定。参见图1D,可找到该三维锥形结构180的图示。也可找到物理触点和电触点181,并且该图示可视为所得结构的三维视图。该结构可包括模块化电气和电池部件,所述部件将与镜片插入件一起结合到生物相容性装置中。接触镜片的示例展示了如何将生物相容性电池用于生物医疗装置,但该示例并不是限制性的,因为许多其它生物医疗装置,诸如电子活性药丸、支架、植入物、皮肤贴和绷带、牙齿植入物、可穿戴电子设备以及电子活性服装和鞋,都可以是使用本公开的生物相容性聚合物电解质电池的生物医疗装置的非限制性示例。

[0051] 平面型聚合物电解质电池示例

[0052] 参见图2,以剖视图示出了平面型聚合物电解质电池的示例。在本公开的后面部分中,讨论了部件以及所述部件的组装方法,但该剖视图给出了可如何为聚合物电解质一次电池组织重要电池部件的示例。电池可具有阴极区、阳极区、分隔体以及电解质区和封装。阴极集流体220可形成装置的基部。阴极集流体220可为由诸如钛、黄铜、不锈钢等的材料形成的导电金属件。阴极集流体220可涂覆有各种涂层以增强表面粘结并降低电阻;常用的是碳涂层。阴极集流体220的一部分可从封装280暴露并形成阴极集流体触点210。用在电池单元内部的表面涂层可都不沉积在该区中,或者另选地可被移除以允许有效的外部连接。也可将表面涂层,例如银胶、焊料或助熔剂,施加到电池单元外部的阴极集流体触点210以改善连接。阴极230可形成在阴极集流体220上。阴极230可包括多个部件,所述部件包含电活性阴极化学物质,在非限制性意义上诸如 MnO_2 ,以及粘结剂、电解质和其它添加剂。

[0053] 聚合物电解质240可形成在阴极上。在一些示例中,电解质可涂覆在阴极或阳极的顶部上。在其它示例中,电解质可通过丝网印刷法或浸涂法来施加。可存在多种方式来施加聚合物电解质240。聚合物电解质240还可用作电池装置的分隔体。

[0054] 在聚合物电解质240的另一表面上可为阳极250。阳极250可为粘附到聚合物电解质240的沉积膜、糊剂、箔或固体膜。阳极250可连接至阳极集流体260。阳极集流体260的一部分可延伸超过封装280以形成阳极集流体触点270。可存在多种方式来形成所示的示例性结构,并且步骤的顺序可改变;因此,虽然膜可能被描述为形成在另一个层上,但可以假设该顺序也可以反转。此外,一些元件可任选地移除;诸如,在一些示例中,阳极集流体260可与阳极250为同一层。

[0055] 扁平电池元件的定制形状

[0056] 在生物相容性电池的一些示例中,电池可成形为扁平元件。参见图3A,电池元件的矩形轮廓310的示例可被示出为具有阳极连接部311和阴极连接部312。参见图3B,电池元件的圆形轮廓330的示例可被示出为具有阳极连接部331和阴极连接部332。

[0057] 在扁平成形电池的一些示例中,电池形状的轮廓可在尺寸上和几何上被构造成适配在定制产品中。除具有矩形或圆形轮廓的示例外,还可形成定制的“自由形式”或者“自由形状”轮廓,这可允许优化电池构型以适配在给定的产品内。

[0058] 在可变光学件的示例性生物医疗装置中,扁平轮廓的“自由形式”示例可为弧形形式。自由形式可具有以下几何结构,当它形成三维形状时,其可采用适配在接触镜片的限制范围内的锥形、环形裙边的形式。显然,在医疗装置具有限制性2D或3D形状要求的情况下,可形成类似的有利几何形状。

[0059] 微电池的电气要求

[0060] 设计考虑的另一个领域可涉及装置的电气要求,这可由电池提供。为了用作医疗装置装置的功率源,当在非连接或非外部供电模式中工作时,可能需要适当的电池来满足系统的全面电气要求。非连接或非外部供电的生物医疗装置的新兴领域可包括,例如,视力矫正接触镜片、健康监测装置、药丸摄像机、以及新型装置。集成电路(IC)技术的最新进展可允许在极低的电流水平下进行有意义的电气操作,例如,待机电流仅为皮安级以及工作电流仅为微安级。IC的进展也可允许非常小的装置。

[0061] 用于生物医疗应用的微电池可需要满足许多同步的、挑战性的需求。例如,微电池可需要具有将合适的工作电压递送至相结合的电路的能力。该工作电压可受若干因素的影响,包括:IC工艺“节点”、电路到其他装置的输出电压、以及具体的电流消耗目标(这也可与期望的装置寿命相关)。

[0062] 至于IC工艺,节点通常可通过晶体管的最小特征尺寸进行区分,诸如其“所谓的”晶体管通道。该物理特征结构以及IC制造的其他参数诸如栅极氧化物厚度可与针对在给定工艺节点中制造的场效应晶体管(FET)的“开启”电压或“阈值”电压所得的评级标准相关联。例如,在最小特征尺寸为0.5微米的节点中,场效应晶体管开启电压通常为5.0V。然而在最小特征尺寸为90nm的节点中,场效应晶体管开启电压可为1.2V、1.8V和2.5V。IC铸造厂可提供数字区块的标准单元,例如,已经表征并额定用于特定的电压范围的逆变器和触发器。设计者基于若干因素选择IC工艺节点,包括数字装置的密度、模拟/数字混合信号装置、泄漏电流、布线层、以及特殊装置诸如高电压场效应晶体管的可用性。考虑到可从微电池获取功率的电气部件的这些参数方面,特别是就可用电压和电流来说,微电池功率源与所选的工艺节点及IC设计的要求相匹配是重要的。

[0063] 在一些示例中,由微电池供电的电路可连接至另一装置。在非限制性示例中,微电池供电的电路可连接至致动器或换能器。取决于应用,这些可包括发光二极管(LED)、传感器、微电子机械系统(MEMS)泵或许多其他此类装置。在一些示例中,此类连接的装置可能需要比一般IC工艺节点高的工作电压条件。例如,变焦镜片可能需要35V来启动。因此,当设计此类系统时,电池提供的工作电压可为关键的考虑因素。在这类考虑因素的一些示例中,镜片驱动器从1V的电池产生35V电压的效率可明显低于它从2V的电池产生35V电压的效率。还考虑到微电池的工作参数,另外的要求诸如模具尺寸可明显不同。

[0064] 通常可用开路电压、负载电压和截止电压来评定单个电池单元。开路电压是由具

有无限负载电阻的电池单元产生的电势。负载电压是在合适的、通常还是指定的负载阻抗跨电池终端放置时电池所产生的电势。截止电压通常是电池的大部分已放电时的电压。截止电压可表示电压或放电程度,低于该电压或放电程度时电池应停止放电以避免有害影响,诸如过度放气。截止电压不仅受电池本身的影响,通常还可受电池所连接电路的影响,例如电子电路的最低工作电压。在一个示例中,碱性电池的开路电压可为1.6V,负载电压可在1.0V至1.5V的范围内,并且截止电压可为1.0V。给定微电池单元设计的电压可取决于采用的电池化学物质的其他因素。因此,不同的电池化学物质可具有不同的电池电压。

[0065] 可将电池串联连接来增加电压值;然而,该组合权衡尺寸、内电阻以及电池复杂性。电池也可以并联构型组合,以减小电阻并且增大容量;然而,此类组合可权衡尺寸和储存寿命。

[0066] 电池容量可为电池在一段时间内递送电流、或做功的能力。电池容量可通常以单位诸如微安-小时表示。可递送1微安电流1小时的电池具有1微安-小时的容量。通常可以通过增加电池装置内反应物的质量(因而增大体积)来增加容量,然而应该认识到,生物医疗装置在可用体积方面可受到明显约束。电池容量也可受电极和电解质材料的影响。

[0067] 根据电池所连接的电路的要求,电池可需要一定的值范围内的源电流。在启动使用之前的储存过程期间,大约皮安至纳安级的泄漏电流可能流过电路、互连器及绝缘体。在启动操作期间,电路可消耗流到样品传感器、运行计时器的静态电流,并执行此类低功率消耗功能。静态电流消耗可为大约纳安至毫安级。电路还可具有甚至更高的峰值电流需求,例如当写入闪存存储器或通过射频(RF)通信时。该峰值电流可扩大至几十毫安或更大。微电池装置的电阻和阻抗对于设计考虑也可重要的。

[0068] 储存寿命通常是指电池在存放时能够持续带电并仍保持可用工作参数的时长。由于若干原因,储存寿命对于生物医疗装置可尤为重要。电子装置可取代非动力装置,例如电子接触镜片的引入。由于消费者、供应链、和其他要求,这些现有市场空间中的产品可已建立了储存寿命要求,例如三年。通常情况下,期望的是新产品不改变此类规格。也可根据包括微蓄电池的生物装置的配送方法、库存方法和使用方法来设定储存寿命要求。因此,用于生物医疗装置的微电池可具有特定的储存寿命要求,例如储存寿命可以年数来测量。

[0069] 在一些示例中,三维生物相容性通电元件可为可再充电的。例如,还可以在三维表面上制作感应线圈。然后感应线圈可通过射频(“RF”)卡(fob)通电。感应线圈可连接到三维生物相容性通电元件,以在向感应线圈施加RF时使通电元件再充电。在另一个示例中,还可以在三维表面上制作光伏,并连接到三维生物相容性通电元件。当暴露于光或光子时,光伏将产生电子以对通电元件再充电。

[0070] 在一些示例中,电池可用于为电气系统提供电能。在这些示例中,电池可电连接至电气系统的电路。电路与电池之间的连接部可归类为互连器。由于若干因素,对于生物医学微电池,这些互连器可变得越来越具有挑战性。在一些示例中,动力生物医疗装置可非常小,从而使得用于互连器的面积和体积很小。尺寸和面积的限制可影响互连器的电阻与可靠性。

[0071] 在其他方面,蓄电池可包含可在高温下沸腾的液体电解质。该限制可直接与使用焊料互连器的需求相竞争,焊料互连器可例如需要相对较高的温度诸如250摄氏度来进行熔融。虽然在一些示例中,包括电解质的电池化学物质和用于形成基于焊料的互连器的热

源可在空间上相互隔离。但就新兴的生物医疗装置而言,小尺寸可阻碍电解质和焊料接合部通过间隔足够距离分离来减少热传导。

[0072] 互连器

[0073] 互连器可允许电流流入与外部电路连接的电池中以及从其流出。此类互连器可与电池的内部和外部的环境交互,并可横跨这些环境之间的边界或密封件。这些互连器可被视为迹线,其与外部电路连接,穿过电池密封件,然后连接至电池内部的集流体。同样地,这些互连器可具有若干要求。在电池外部,互连器可类似于典型的印刷电路迹线。它们可焊接到或以其他方式连接到其他迹线。在其中电池是独立于包括集成电路的电路板的单独物理元件的示例中,电池互连器可允许连接到外部电路。可通过焊料、导电胶带、导电油墨或导电环氧树脂、或其他方式形成此连接。互连器迹线可能需要在电池外部环境存在,例如,在氧气存在的条件下不腐蚀。

[0074] 由于互连器穿过电池密封件,所以互连器与密封件共存并允许密封是尤为重要的。除了在密封件与电池包装件之间可能需要的粘附之外,在密封件与互连器之间也可能需要粘附。在电池内部存在电解质及其他材料的情况下,可能需要保持密封完整性。通常可为金属的互连器可被称为电池封装中的故障点。电势和/或电流的流动可增加电解质沿着互连器“蠕变”的趋势。因此,互连器可能需要进行工程改造以保持密封完整性。

[0075] 在电池内部,互连器可与集流体交互或可实际上形成集流体。就这一点而言,互连器可能需要满足如本文所述的集流体的要求,或可能需要形成与此类集流体的电连接。

[0076] 一类候选的互连器和集流体是金属箔。此类箔在25微米或更薄的厚度下可用,这使得它们适合用于极薄的电池中。还可寻求具有低表面粗糙度及低污染的此类箔,这两个因素对于电池性能可为重要的。箔可包括锌、镍、黄铜、铜、钛、其他金属以及各种合金。

[0077] 模块化的电池部件

[0078] 在一些示例中,可根据本发明的一些方面和示例来形成模块化的电池部件。在这些示例中,模块化电池组件可为与生物医疗装置的其他部分分开的部件。在眼科接触镜片装置的示例中,此类设计可包括与介质插入件的其余部分分开的模块化电池。可存在形成模块化电池部件的许多优点。例如,在接触镜片的示例中,模块化电池部件可以在单独的、非集成的工艺中形成,这可以缓解处理刚性的、三维成型的光学塑料部件的需要。此外,制造的来源可更加灵活,并且可与生物医疗装置中的其他部件的制造以更并行的模式进行。另外,模块化电池部件的制造可脱离三维(3D)成形装置的特性。例如,在需要最终为三维形式的应用中,可以将模块化的电池系统制成扁平或大致二维(2D)的透视图,然后成形为适当的三维形状。由于电池部件可在组装之前进行分类,所以模块化电池部件可独立于生物医疗装置的其余部分进行测试,并产生损耗。所得的模块化电池部件可用于各种介质插入件构造中,这些构造不具有可于其上形成电池部件的合适刚性区,并且在另一个示例中,模块化电池部件的使用可有利于使用不同选项的制造技术而非原本使用的技术,诸如基于幅材的技术(卷对卷),基于片材的技术(片对片)、印刷、平版印刷以及“刮压”处理。在模块化电池的一些示例中,此类装置的离散容纳方面可导致附加的材料被添加到整个生物医疗装置构造。当可用空间参数需要最小化的溶液厚度或体积时,此类影响可设定模块化电池溶液的使用限制。

[0079] 电池形状要求可至少部分地由将使用该电池的应用决定。传统的电池形状因数可

为圆柱形形状或矩形棱柱形状,它们由金属制得,并且可适用于需要大量电能持续长时间的产品。这些应用可足够大,使得它们可包括大形状因数电池。在另一个示例中,平面(2D)固态电池是通常在不可挠曲的硅或玻璃上形成的薄的矩形棱柱形状。在一些示例中,这些平面固态电池可使用硅晶片加工技术形成。在另一种类型的蓄电池形状因数中,可用薄箔或塑料来容纳电池化学物质形成小袋构造的小功率、柔性电池。这些电池可被制成扁平(2D)的,并且可被设计成在弯曲至适度的平面外(3D)曲率时起作用。

[0080] 在本发明中电池可用于可变光学镜片的电池应用的一些示例中,其形状因数可能需要电池部件具有三维曲率,其中曲率半径可为大约8.4mm。此类曲率的性质可被视为相对陡峭,并且作为参考可近似于在人指尖上发现的曲率类型。相对陡峭的曲率性质给制造带来了挑战。在本公开的一些示例中,模块化电池部件可被设计成使得其可以扁平、二维的方式来制造,然后形成相对高曲率的三维形式。

[0081] 电池模块厚度

[0082] 在设计用于生物医疗应用的电池部件时,可在各种参数中进行权衡,以平衡技术、安全性及功能的需求。电池部件的厚度可为重要的限制性参数。例如,在光学镜片应用中,装置可被用户舒适佩戴的能力关键取决于整个生物医疗装置的厚度。因此,将电池设计得更薄是关键、有利的方面。在一些示例中,电池厚度可由顶片和底片、隔离片的组合厚度以及粘合剂层厚度确定。实际制造方面可使膜厚度的某些参数达到可用片材原料的标准值。此外,膜可具有最小厚度值,所述最小厚度值可基于涉及化学相容性、不透湿性/不透气性、表面光洁度以及可与沉积在膜层上的涂层的相容性的技术考虑来指定。

[0083] 在一些示例中,精加工电池部件的期望或目标厚度可为小于220 μm 的部件厚度。在这些示例中,该期望厚度可由示例性眼科镜片装置的三维几何结构决定,其中该电池部件可需要适配在由满足终端用户舒适度、生物相容性以及可接受约束条件的水凝胶镜片形状限定的可用体积内。该体积及其对电池部件厚度需求的影响可根据装置总厚度规格以及涉及装置宽度、锥角和内径的装置规格而变化。所得电池部件设计的另一个重要设计考虑可涉及相对于可由该设计产生的所得化学能,在给定电池部件设计中活性电池化学物质与材料的可用体积。然后该所得化学能可针对功能性生物医疗装置的电气需求对其目标寿命和工作条件进行平衡。

[0084] 电池模块的柔性

[0085] 与电池设计和使用基于电池的能量源的相关装置的设计有关的另一方面是电池部件的柔性。柔性电池形式可赋予许多优点。例如,柔性电池模块可有助于前面提及的以二维(2D)扁平形式制造电池形式的能力。形式的柔性可允许二维电池随后被形成到适当的3D形状中,以适配在生物医疗装置诸如接触镜片中。

[0086] 在可由电池模块中的柔性赋予的益处的另一个示例中,如果电池和之后的装置为柔性的,则存在装置使用方面的优势。在一个示例中,接触镜片形式的生物医疗装置可有利于基于介质插入件的接触镜片的插入/移除,这可更接近标准的、非填充型水凝胶接触镜片的插入/移除。

[0087] 挠曲的次数对电池的工程改造可为重要的。例如,可仅从平面形式到适于接触镜片的形状挠曲一次的电池可与能够进行多次挠曲的电池具有明显不同的设计。电池的挠曲不仅仅是能够机械性地进行挠曲。例如,电极可物理上能够在不破裂的情况下挠曲,但电极

的机械和电化学特性可能因挠曲而改变。挠曲引起的变化可立刻显现,例如阻抗的改变,或者挠曲也可引起仅在长期储存寿命测试中显现的变化。

[0088] 电池模块宽度

[0089] 可存在可利用本公开的生物相容性通电元件或电池的多种应用。一般来讲,电池宽度要求可在很大程度上取决于其所施加的应用。在示例性情况下,接触镜片电池系统对模块化电池部件的宽度可具有限制的规格要求。在具有由电池部件供电的可变光学功能的眼科装置的一些示例中,装置的可变光学部分可占据直径约7.0mm的球形中心区。示例性电池元件可被视为三维物体,它作为环状的锥形裙边围绕中心光学件适配并被形成到截短的锥形环中。如果刚性插入件的所需最大直径为8.50mm的直径,并可标出与某一直径球体(例如直径为大约8.40mm)相切,然后该几何构造可确定所允许的电池宽度是多少。可存在可用于计算所得几何结构的所需规格的几何模型,所述几何结构在一些示例中可被称为压入环带扇形的锥形截头。

[0090] 扁平电池的宽度可由电池元件的两个特征结构:有源电池部件宽度和密封件宽度决定。在涉及眼科装置的一些示例中,每个面的目标厚度可介于0.100mm和0.500mm之间,有源电池部件的目标宽度可为大约0.800mm。其他生物医疗装置可有不同的设计约束,但用于柔性扁平电池元件的原理可以相似方式应用。

[0091] 电池元件的内部密封件

[0092] 可能重要的示例是,聚合物电解质电池结合延迟或阻止湿气或其它化学品运动进入到电池主体中的密封机构。可设计防潮层来使内部湿气水平保持在设计的水平,在一定公差范围内。在一些示例中,防潮层可划分为两个区段或部件;即包装件和密封件。聚合物电解质可具有固有的优点,即,从外部区到聚合物电解质中的任何湿气泄漏都可能具有极小影响,并且在一些示例中可甚至改善电池性能。因此,对于聚合物电解质电池,封装要求的重要性可固有所降低。

[0093] 然而,包装件可以是指壳体的主材料。在此类示例中,包装件可包含块体材料。水蒸气传输速率(WVTR)可为一项性能指标,结合ISO、ASTM标准控制测试程序,包括测试期间的环境条件操作水平。理想的是,良好电池包装件的WVTR可为“零”。WVTR接近0的示例性材料可为玻璃或金属箔。另一方面,塑料对湿气可为固有多孔的,并且不同类型的塑料可显著不同。工程化材料、层合物或共挤出物可通常为常用包装件材料的混合物。

[0094] 密封件可为两个所述包装表面之间的界面。密封表面的连接整饰壳体连同包装件。在许多示例中,密封设计的性质可因为在采用ISO或ASTM标准进行测量时由于样品尺寸或表面积与这些测试过程不兼容而存在困难,所以难以对密封件的WVTR进行表征。在一些示例中,测试密封完整性的实际方法可为针对一些限定条件进行的实际密封设计的功能性测试。密封性能可根据密封材料、密封厚度、密封长度、密封宽度以及对包装件基底的密封粘附性或紧密性而不同。

[0095] 在一些示例中,密封件可通过焊接法形成,这可涉及热处理、激光处理、溶剂处理、摩擦处理、超声波处理或电弧处理。在其他示例中,密封件可通过使用粘合密封剂形成,诸如胶、环氧树脂、丙烯酸类树脂、天然橡胶和合成橡胶。可通过使用垫圈型材料来推导出其它示例,所述垫圈型材料可由软木、天然和合成橡胶、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯、和有机硅等多种非限制性示例形成。

[0096] 在一些示例中,可根据本发明的电池设计成具有指定的工作寿命。工作寿命可通过测定湿气渗透的实际量来估算,湿气渗透的实际量可用特殊电池系统获得,然后估算这种湿气泄漏可何时造成电池寿命结束状况。

[0097] 生物相容性电池模块中的附加包装件和基底因素

[0098] 可存在多种包装和基底因素以决定生物相容性层状微电池中使用的包装设计的所需特性。例如,封装可能有利地主要基于箔和/或膜,其中这些封装层可尽可能薄,例如10微米至50微米。此外,封装可在储存寿命期间提供针对湿气获取或损失的足够扩散阻隔。在许多可取的示例中,封装件可对氧气侵入提供足够的扩散阻隔,以限制锌阳极通过直接氧化而降解。

[0099] 在一些示例中,封装件可提供有限的供氢气透过的路径,氢气可由于锌直接还原水而释放。并且,封装件可有利地充分容纳以及隔离电池的内容物,使得暴露给用户的电势可最小化。

[0100] 在本发明中,封装构造可包括以下类型的功能部件:顶部和底部封装层、压敏粘合剂(PSA)层、隔层、互连区、填充端口以及二次封装。

[0101] 在一些示例中,顶部和底部封装层可包括金属箔或聚合物膜。顶部和底部封装层可包括包含多个聚合物和/或阻隔层的多层膜构造。此类膜构造可称为共挤出阻隔层合膜。特别用于本发明中的市售共挤出阻隔层合膜的一个示例可为3M[®] Scotchpak 1109背衬,该背衬由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)载体网、气相沉积铝阻隔层和聚乙烯层组成,包括33微米的总平均膜厚度。许多其他类似的多层阻隔膜可为可用的并且可用于本发明的另选示例中。

[0102] 在包括PSA的设计构造中,封装层表面粗糙度可尤其重要,因为PSA还可能需密封相对的封装层表面。表面粗糙度可由用于生产箔和膜制备的制造过程产生,例如,采用轧制、挤出、压印和/或压延等的过程。如果表面太粗糙,当所需PSA厚度可为大约表面粗糙度Ra(粗糙度轮廓的算术平均值)时,PSA可能不能以均一厚度施加。此外,如果相对面具有的粗糙度可为大约PSA层的厚度,则PSA不能抵靠相对面充分密封。在本发明中,表面粗糙度Ra小于10微米的封装材料可以是可接受的示例。在一些示例中,表面粗糙度值可为5微米或更小。并且,在另外的示例中,表面粗糙度可为1微米或更小。表面粗糙度值可通过多种方法测量,包括但不限于诸如白光干涉法、触针式轮廓仪等测量技术。在表面计量学领域可存在许多示例,表面粗糙度可通过许多另选参数来描述,并且本文所讨论的平均表面粗糙度(Ra)值可旨在代表上述制造过程中固有的特征结构类型。

[0103] 集流体和电极

[0104] 在锌-碳电池和勒克朗谢电池的一些示例中,阴极集流体可为烧结碳棒。这种类型的材料在本发明的薄电化学电池中可能面临技术障碍。在一些示例中,印刷的碳墨可用在薄电化学电池中以替代用于阴极集流体的烧结碳棒,并且在这些示例中,所得的装置可在不显著损害所得的电化学电池的情况下形成。通常,所述碳墨可直接施加到可包括聚合物膜或在一些情况下可包括金属箔的封装材料。在其中封装膜可为金属箔的示例中,碳墨可能需要保护下面的金属箔免受电解质的化学降解和/或腐蚀。此外,在这些示例中,碳墨集流体可能需要提供从电化学电池内部到电化学电池外部的导电性,这意味着围绕碳墨或穿过碳墨进行密封。由于碳墨的多孔性,在没有巨大挑战的情况下这不是能轻易实现的。碳墨

还可应用于具有有限且相对小厚度例如10微米至20微米的层。在其中总内部包装件厚度可仅为约100微米至150微米的薄电化学电池设计中,碳墨层的厚度可占据电化学电池的总内部体积的相当大一部分,从而不利地影响电池单元的电气性能。此外,整个电池,特别是集流体的薄特性可意指集流体的小横截面积。由于迹线的电阻随迹线长度而增加并随横截面积而减少,所以可直接在集流体厚度和电阻之间进行权衡。碳墨的本体电阻率可不足以满足薄电池的电阻要求。同样还考虑了填充有银或其他导电金属的油墨,以降低电阻和/或厚度,但是它们可引入新挑战,诸如与新型电解质不相容。鉴于这些因素,在一些示例中,可能需要通过将薄金属箔用作集流体来实现本发明的高效且高性能的薄电化学电池,或者可能需要将薄金属膜施加到下面的聚合物封装层来充当集流体。此类金属箔可具有显著更低的电阻率,因此允许它们以比印刷碳墨小得多的厚度满足电阻要求。

[0105] 在一些示例中,顶部和/或底部封装层中的一者或多者可用作溅镀集流体金属或金属叠堆的基底。例如,3M[®] Scotchpak 1109背衬可通过使用被用作阴极集流体的一个或多个金属化层的物理气相沉积(PVD)而被金属化。可用作阴极集流体的示例性金属叠堆可为Ti-W(钛-钨)粘合剂层和Ti(钛)导体层。可用作阳极集流体的示例性金属叠堆可为Ti-W粘附层、Au(金)导体层和In(铟)沉积层。PVDF层的厚度总共可小于500nm。如果使用多个金属层,则电化学性和阻隔性可能需要与电池相容。例如,铜可被电镀到晶种层的顶部上以生出厚的导体层。可在铜上电镀附加层。然而,铜可与某些电解质,特别是在锌的存在下,电化学不相容。因此,如果铜用作电池中的层,则它可能需要与电池电解质充分隔离。另选地,铜可被排除或被其他金属替代。

[0106] 在一些其它示例中,顶部和/或底部封装箔还可用作集流体。例如,25微米的黄铜箔可用作锌阳极的阳极集流体。黄铜箔可任选地在电镀锌之前电镀铟。在一个示例中,阴极集流体封装箔可包含钛箔、哈氏合金C-276箔、铬箔和/或钽箔。在某些设计中,可对一个或多个封装箔进行精冲、压印、蚀刻、纹理处理、激光加工、或以其它方式加工,以为成品电池单元封装提供所需的形状、表面粗糙度和/或几何结构。

[0107] 阴极混合物

[0108] 可存在与本发明的概念一致的许多阴极化学混合物。在一些示例中,可为用于形成电池阴极的化学制剂的术语的“阴极混合物”,可以糊剂、凝胶、悬浮液或浆料施加,并且可包括过渡金属氧化物诸如二氧化锰、一些形式的导电添加剂例如可为导电粉形式诸如炭黑或石墨,以及水溶性聚合物诸如聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或一些其他粘结剂添加剂。在一些示例中,可包括其他组分,诸如一种或多种粘结剂、电解质盐、抗蚀剂、水或其他溶剂、表面活性剂、流变改性剂,以及其他导电性添加剂诸如导电聚合物。一旦配制并适当混合后,阴极混合物可具有所需的流变特性,该流变特性允许它被分配到分隔体和/或阴极集流体的所需部分上,或者以类似的方式刮压通过筛网或孔板。在一些示例中,阴极混合物可在用于稍后电池组装步骤之前干燥,而在其他示例中,阴极可包含一些或所有电解质组分,并且可仅部分地干燥至选定的湿气含量。

[0109] 过渡金属氧化物可为例如二氧化锰。可用于阴极混合物中的二氧化锰可为例如电解二氧化锰(EMD),因为这种类型的二氧化锰相对于其他形式诸如天然二氧化锰(NMD)或化学二氧化锰(CMD)提供有益的附加比能量。此外,本发明的电池中可用的EMD可能需要具有可有利于形成可沉积或可印制阴极混合物糊料/浆料的粒度和粒度分布。特别地,该EMD可被

加工以去除可被认为相对于其他特征结构而言大的显著大的颗粒组分,所述其他特征结构诸如电池内部尺寸、分隔体厚度、分配顶端直径、孔板开口尺寸或筛网尺寸。粒度优化也可用于改善电池性能,例如内阻和放电容量。

[0110] 研磨是通过压碎、碾磨、切割、振动或其它工艺将固体材料从一个平均粒度减小至较小的平均粒度。研磨也可以用来将可用的材料从其可嵌入的基质材料中释放,并浓缩矿物质。磨机是一种通过碾磨、压碎、或切割将固体材料破碎成较小碎片的装置。可存在用于研磨的若干装置,并且多种类型的材料在其中加工。此类研磨装置可包括:球磨机、砂磨机、研钵和研杵、滚压机、以及喷射研磨机以及其他研磨另选方式。研磨的一个示例可为喷射研磨。研磨之后,固体状态被改变,例如粒度、粒度分布和颗粒形状。聚集体研磨工艺还可用于从聚集体去除或分离污染或湿气以在输送或结构填充之前制备“干燥填充物”。一些设备可组合各种技术以将固体材料分类为其粒度同时受最小粒度和最大粒度限制的颗粒混合物。此类处理可被称为“分级器”或“分级”。

[0111] 研磨可为用于阴极混合物成分的均一粒度分布的阴极混合物制备的一方面。阴极混合物中的均一粒度可有助于阴极的粘度、流变特性、导电性和其他特性。研磨可通过控制阴极混合物成分的附聚或质量集合而有助于以上特性。附聚一不同元素的聚集,就阴极混合物而言,不同元素可以是碳同素异形体和过渡金属氧化物,附聚可通过在所需的阴极腔体中留下空隙而不利地影响填充过程。

[0112] 此外,过滤可为用于去除附聚的或不需要的颗粒的另一个重要步骤。不需要的颗粒可包括超大尺寸颗粒、污染物或制备过程中未明确说明的其他颗粒。可通过诸如滤纸过滤、真空过滤、层析、微滤以及其他过滤方式的方式完成过滤。

[0113] 在一些示例中,EMD的平均粒度可为7微米,带有可包含颗粒高达约70微米的大颗粒内容物。在另选的示例中,该EMD可被过筛,进一步研磨或以其他方式分离或加工,以将大颗粒内容物限制到低于特定阈值,例如25微米或更小。

[0114] 阴极还可包含二氧化银或羟基氧化镍。此类材料相对于二氧化锰可提供增大的容量和在放电期间更少的负载电压减小,两者均为电池中所需的性质。基于这些阴极的电池可具有存在于行业和文献中的现有示例。采用二氧化银阴极的新型微电池可包括生物相容性电解质,例如由氯化锌和/或氯化铵构成而不是由氢氧化钾构成的电解质。

[0115] 阴极混合物的一些示例可包括聚合物粘结剂。该粘结剂可在阴极混合物中用作若干功能。粘结剂的主要功能可为在EMD颗粒与碳颗粒之间形成足够的颗粒间电网络。粘结剂的第二功能可为促进与阴极集流体的机械粘附和电接触。粘结剂的第三功能可为影响阴极混合物的流变性质以有利地分配和/或漏印/筛选。另外,粘结剂的第四功能可为增强阴极内的电解质吸收和分布。

[0116] 粘结剂聚合物的选择以及将使用的量对于本发明的电化学电池中的阴极的功能可为有益的。如果粘结剂聚合物在将使用的电解质中溶解度很高,那么该粘结剂的主要功能(电连续性)可受到极大影响,最终导致电池丧失功能。相反,如果粘结剂聚合物在将使用的电解质中不可溶,那么EMD的部分可与电解质离子绝缘,从而导致电池性能下降,诸如容量减小、开路电压降低和/或内电阻增大。

[0117] 粘结剂可以是疏水性的,其也可以是亲水性的。可用于本发明的粘结剂聚合物的示例包括PVP、聚异丁烯(PIB)、橡胶三嵌段共聚物(包括苯乙烯末端嵌段,诸如由Kraton

Polymers制造的那些嵌段共聚物)、苯乙烯-丁二烯乳胶嵌段共聚物、聚丙烯酸、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、氟碳固体诸如聚四氟乙烯等。

[0118] 溶剂可为阴极混合物的一种组分。溶剂可用于润湿阴极混合物,这可有助于混合物的颗粒分布。溶剂的一个示例可为甲苯。另外,表面活性剂也可用于润湿,从而分散阴极混合物。表面活性剂的一个示例可为洗涤剂,诸如TritonTMQS-44。TritonTMQS-44可有助于离解阴极混合物中的聚集成分,使得阴极混合物成分更均一地分布。

[0119] 导电性碳通常可用于阴极的制备。碳能够形成许多同素异形体,或不同的结构修改。不同的碳同素异形体具有不同的物理特性,从而允许改变导电性。例如,炭黑的“弹性”可有助于阴极混合物粘附到集流体。然而,在需要相对低能量的通电元件中,导电性中的这些变化可能相比于其他有利特性较不重要,诸如密度、粒度、导热性和相对均匀性等。碳同素异形体的示例包括:金刚石、石墨、石墨烯、无定形碳(俗称炭黑)、巴克球、玻璃碳(也称为玻璃态碳)、碳气凝胶以及能够导电的其他可能形式的碳。碳同素异形体的一个示例可为石墨。

[0120] 一旦阴极混合物已被配制和处理,可将阴极混合物分配、施用和/或储存到表面诸如水凝胶分隔体或阴极集流体上,或体积诸如层状结构中的腔体中。填充到表面上可导致体积随时间推移而被填满。为了施用、分配和/或储存该混合物,可期望一定流变特性以优化分配、施用和/或储存过程。例如,较低粘度的流变特性可允许更好地填充腔体,但同时可能牺牲颗粒分布。较高粘度的流变特性可允许优化颗粒分布,同时可能降低填充腔体的能力,并可能丧失导电性。

[0121] 阳极和阳极抗蚀剂

[0122] 本发明的层状电池的阳极可例如包含锌。在传统的锌碳电池中,锌阳极可采用壳的物理形式,在该壳中可容纳电化学电池的内容物。对于本发明的电池而言,锌可为一个示例,但也可存在可有效实现超小电池设计所需的其它物理形式的锌。

[0123] 锌电镀是许多工业应用中使用的工艺类型,例如用于金属部件的保护性或美观性涂覆。在一些示例中,电镀锌可用于形成本发明的电池中所用的薄且适形的阳极。此外,电镀锌可根据设计意图被图案化成许多不同的构型。用于图案化电镀锌的一种简单方式可为使用光掩模或物理掩模处理。就光掩模而言,可将光致抗蚀剂施加到导电基底,所述基底上可随后被镀锌。所需的电镀图案然后可通过光掩模被投射到光致抗蚀剂,从而导致光致抗蚀剂的所选区域的固化。可利用合适的溶剂和清洁技术来去除未固化的光致抗蚀剂。结果可为导电材料的可接收电镀锌处理的图案化区域。虽然该方法可为待镀覆的锌的形状或设计提供有益效果,但该途径可能需要使用可用的可光图案化材料,这些材料可具有对于总体电池单元包装件构造受限的特性。因此,可能需要用于图案化锌的新颖和新型方法来实现本发明的薄微电池的一些设计。

[0124] 图案化锌阳极的一种另选方式可为采用物理掩模应用。可通过在具有所需阻隔和/或封装特性的膜中切割所需的孔来制作物理掩模。另外,膜可具有施加到其一侧或两侧的压敏粘合剂。最后,膜可具有施加到一侧或两侧的粘合剂上的保护性剥离衬件。该剥离衬件可起到如下双重目的:在孔切割期间保护粘合剂以及在电化学电池组装的具体加工步骤期间,特别是阴极填充步骤期间保护粘合剂。在一些示例中,锌掩模可包括约100微米厚的PET膜,可在所述PET膜的两侧施加约10-20微米层厚度的压敏粘合剂。两个PSA层可被具

有低表面能表面处理的PET剥离膜覆盖,并且可具有50微米的近似厚度。在这些示例中,多层锌掩模可包括PSA和PET膜。如本文所述的PET膜和PET/PSA锌掩模构造可有利地用精密纳秒激光微加工设备诸如牛津激光E系列激光微加工工作站处理,以在掩模中形成超精密孔从而有利于稍后的电镀。大体上,一旦已制成锌掩模,便可移除剥离衬件的一侧,并且可将具有孔的掩模层合至阳极集流体和/或阳极侧封装膜/箔。这样,PSA在孔的内边缘处形成密封,从而在电镀期间促进对锌的清洁和精确掩蔽。

[0125] 可放置锌掩模,然后可对一种或多种金属材料进行电镀。在一些示例中,锌可被直接电镀到电化学相容的阳极集流体箔诸如黄铜上。在其中阳极侧封装包括其上已施加有晶种金属材料的聚合物膜或多层聚合物膜的另选设计示例中,锌和/或用于沉积锌的镀覆解决方案可不与下层的晶种金属材料在化学上相容。缺乏相容性的表现可包括膜开裂、腐蚀和/或在与电池电解质接触时加剧的 H_2 释放。在这种情况下,可将附加的金属施加到晶种金属,以在系统中实现更好的整体化学相容性。尤其适用于电化学电池构造的一种金属可为铟。铟可作为电池级锌中的合金剂而被广泛使用,其主要功能是在电解质的存在下为锌提供抗腐蚀性。在一些示例中,铟可被成功地沉积在各种晶种金属化材料诸如Ti-W和Au上。所述晶种金属化层上所得的1-3微米铟膜可为低应力和低粘附性的。这样,阳极侧封装膜以及具有铟顶层的附接的集流体可为适形且耐用的。在一些示例中,可将锌沉积在经过铟处理的表面上,所得的沉积物可能非常不均一旦为结节状的。这种效应可出现在较低电流密度设置中,例如20安每平方英尺(ASF)。如在显微镜下所观察到的,可观察到锌的结节形成在下面的平滑铟沉积物上。在某些电化学电池设计中,锌阳极层的垂直空间裕量可至多达约5-10微米厚,但在一些示例中,较低电流密度可用于锌电镀,并且所得的结节状生长物可生长得高于所需的最大阳极垂直厚度。结节状锌生长杆状物可来自铟的高的超电势与铟氧化物层的存在的组合。

[0126] 在一些示例中,较高电流密度DC电镀可克服锌在铟表面上的相对较大结节状生长模式。例如,100ASF电镀条件可产生结节状锌,但是与20ASF的电镀条件相比,锌结节的尺寸可明显减小。此外,在100ASF电镀的情况下结节数量可大大增加。当满足约5-10微米的垂直空间裕量时,所得的锌膜可最终聚结成大体均匀的层,仅有一些残留的结节状生长特征结构。

[0127] 电化学电池中包含铟的另一个益处可为减少 H_2 的形成,这可为发生在包含锌的水性电化学电池中的缓慢过程。可将铟有利地施加到一个或多个阳极集流体上,所述阳极本身作为共电镀合金部件或作为电镀锌上的表面涂层。对于后一种情况,铟表面涂层可有利地通过电解质添加剂诸如三氯化铟或醋酸铟原位施加。当此类添加剂可以小浓度添加到电解质中时,铟可自发地电镀到暴露的锌表面以及暴露的阳极集流体部分上。

[0128] 商业一次电池中常用的锌和类似阳极可通常以片材、棒材和糊剂形式出现。微型生物相容性电池的阳极可具有类似形式例如薄箔,或可如前所述进行电镀。此阳极的特性可与现有电池中的阳极明显不同,这是因为机械加工和电镀过程所造成的污染物或表面光洁度的差异。因此,电极和电解质可需要进行特殊的工程改造以满足容量、阻抗和储存寿命要求。例如,可能需要特殊的镀覆工艺参数、镀槽组合物、表面处理以及电解质组合物来优化电极性能。

[0129] 聚合物电解质与分隔体

[0130] 可存在符合聚合物电池系统的多种不同类型的电解质制剂。在第一类示例中,电解质可被称为

[0131] 聚合物电解质。在聚合物电解质系统中,聚合物主链具有变为参与到离子的传导机构中的区。而且,聚合物主链的这些区还促进盐离子溶解到电解质本体中。一般来讲,电解质本体中溶解离子的较高含量可得到更好的电池性能特性。可存在用于形成聚合物电解质系统的聚合物主链的多种聚合物和共聚物系统。在非限制性示例中,聚环氧乙烷 (PEO) 可为常用聚合物成分。系统的离子传导性可在较高工作温度条件下改善,但在室温工作条件下可相对较差。在一些示例中,聚合物电解质的片材形式可被形成包括离子物类的存在。可使用高温层合加工将片材形式施加至电极。在其它示例中,可将电解质制剂涂覆在电极表面上。这些加工选项中的每一者都可用于增强电解质到电极的粘结,而在其它加工条件下可通常导致不良粘附。

[0132] 在另一类示例中,可在聚合物电解质电池系统中使用增塑聚合物电解质。可存在可用于形成增塑聚合物电解质的许多聚合物系统,包括,作为非限制性示例,PEO、聚(甲基丙烯酸甲酯) (PMMA) 和聚(氯乙烯)、以及其它聚合物系统。所选择的聚合物主链构建其中可结合有溶剂和离子溶质系统的二维或三维基质。溶剂系统与溶解离子物类的结合使聚合物电解质“增塑”。与第一类聚合物电解质系统不同,增塑聚合物电解质系统的主链可不参与到跨电解质的离子输送中。溶剂的存在是与第一类聚合物电解质系统的另一差别,并且不用于促进离子传送。在一些示例中,出于这些原因,电池结构的离子输送以及相关的离子传导性在增塑聚合物电解质系统中可能较高。在一些示例中,增塑聚合物电解质系统的基质可改善与形成在电解质与其相邻层之间的界面相关的特性。与第一类聚合物电解质一样,增塑聚合物电解质系统可在高温条件下层合以改善对电极的粘附。

[0133] 在一个示例中,用于与聚(偏二氟乙烯) (PVDF) 聚合物或聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯) (PVDF-HFP) 共聚物电极构件组合物一起使用的增塑剂为丙二醇碳酸酯 (PC)。该增塑剂的有效比例可不仅仅取决于所需基质聚合物自身的特性。所述有效比例还可受到组合物中其它组分的量和特性的严重影响,这些特性诸如有效电极材料的体积和粒度。例如,在包含 PVDF-HFP 的正极制剂中 PC 的有效量可在电极基质聚合物组分的约 60 重量% 至 300 重量% 之间变化。因此,鉴于可调节的多种组合物变量,任何制剂中的增塑剂量可在相当广的有效量范围内以经验确定,并且可取决于使用条件或经测试的电气结果。

[0134] 在另一示例性类别的电解质系统中,凝胶电解质系统可为在聚合物电解质电池中使用的另一类型的电解质系统。凝胶是一种具有与硬化聚合物网络不同的特性的聚合产物。凝胶由牢固的三维网络组成。该网络通常由支链单体的共聚形成。该三维网络跨一定体积的液体并通过表面张力效应将液体粘结在原地。可存在可形成凝胶电解质系统的多种聚合物系统,诸如 PMMA、聚丙烯腈 (PAN)、聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯) (PVDF-HFP) 以及多种其它示例。凝胶电解质通常可表现出高离子传导性。可使用高温层合来以良好的粘附特性将凝胶聚合物电解质附连至电极表面。在高温层合加工之后,可将电解质组合物添加至附接的凝胶聚合物背景,跟海绵吸收液体组合物非常像。

[0135] 在聚合物电解质电池的示例中可使用各类聚合物电解质层。考虑到包括某种类型的阳极材料的系统,在电解质中可包含适合用于使阳极材料输送离开阳极的离子,因为电解质是稍后形成或在一些示例(诸如凝胶聚合物电解质系统)中添加的。每种所述类别的聚

合物网络形成还可充当电池的分隔体的层。

[0136] 在一个示例中,聚合物电解质/分隔体膜可通过使用常用旋涂设备将涂料组合物的一部分浇铸到抛光硅晶片上来制备,该常用旋涂设备以所需速度诸如600rpm运行所需时间诸如2s以获得所需厚度和均匀度的膜。膜可在涂敷设备的范围内在室温下干燥适当时间诸如约10分钟。涂料组合物可通过以下方式制备:将约380×103MW Kynar FLEX 2801的约1.5g的88:12 VDF:HFP共聚物悬浮在约9g的无水四氢呋喃(THF)中,并向该混合物添加醋酸锌或其它适当电解质盐的约1.5g的1M溶液,形成碳酸亚乙酯(EC)与丙二醇碳酸酯(PC)的重量比为1:1的混合物。可对完成的混合物加热一定时间段(诸如30分钟)至升高的温度,诸如约60℃,以有利于溶解。对溶液的偶尔搅拌可有助于保持溶液的流动性。所得的膜可用作根据多个示例的聚合物电解质膜以用于形成本讨论中所展示的电池单元。

[0137] 在一些示例中,可能有用的是,构建由聚合物主链制成的多孔薄膜,该多孔薄膜随后用电解质浸渍。在非限制性示例中,浇铸溶液可通过以下方式形成:将大约二比一比率的聚(偏二氟乙烯)(PVDF)和聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)混合到包含N-二甲基乙酰胺(DMAc)和甘油的溶剂混合物中。DMAc与甘油的比率可改变并且可影响所得分隔层的特性诸如孔隙率。过量的溶剂混合物可用于允许所得的层收缩在腔体中以形成薄分隔体层。所得的溶液可浇铸在电解质上、辊轧成片材、或者在一些示例中挤出成一定形状。分配浇铸溶液的其它方式可与本文所述的工艺相一致。然后,可将结构在室温水浴中浸没20-40小时,以允许甘油析出分隔体层并得到具有所需孔隙率的层。然后可用包含适当溶剂(诸如水)和电解质(诸如锌基盐)的溶液浸渍聚合物电解质层。

[0138] 另一种制备包含聚合物电解质的电池单元的方式可能是从凝胶聚合物诸如上述基于PVDF的系统开始的,所述聚合物电解质具有用于已结合的电解质的孔。可用受热的双辊层合装置在约110℃以及约10kg/cm²辊压力下将电极层合至聚合物电解质。在冷却之后,可将层合的电池单元结构浸没在适当的溶剂中以提取电极相关的增塑剂。在一些示例中,溶剂可包含丙酮、乙醚或NMP。然后可将所得的结构风干,直至表面溶剂蒸发,然后可将该结构在升高的温度诸如约70℃下在循环空气烘箱中放置一小时左右,以继续去除溶剂、湿气和残余增塑剂。此加工可得到粘结良好的工件,然后可在氦气氛中将所述工件连同一定量的电解质诸如溶解在适当溶剂中的锌盐包装在气密地密封的多层箔/聚合物包封件中。溶剂和电解质可扩散到微孔薄膜中并用导电电解质浸渍微孔薄膜。

[0139] 另一种制备包含聚合物电解质的电池单元的方式可能是从可商购获得的微孔分隔体薄膜开始的,所述聚合物电解质具有用于已结合的电解质的孔。层合的电化学电池单元可通过将包括阴极和阳极的电极分别连同可包含电解质的Celgard 2300微孔分隔体组装在一起来制备。可用受热的双辊层合装置在约110℃以及约10kg/cm²辊压力下将电极层合至分隔体。

[0140] 通电元件-聚合物电解质的示例性所示加工

[0141] 参见图4A至图4F,展示了包含某种类型的聚合物电解质的聚合物电解质电池的加工。可以各种方式和顺序加工待形成的各种层,但作为示例,过程可在图4A中始于获得阴极集流体410。在一个示例中,可将锌金属的薄箔或膜用于阴极集流体。为了有助于粘附阴极层,可执行表面处理以将涂层415添加至钛箔的表面。在非限制性示例中,处理可为碳涂层,诸如美国新泽西州克利夫顿Lamart公司(Lamart Corporation, Clifton, NJ, USA)提供的碳

涂层。在一些示例中,钛箔区可保留不处理,以形成阴极触点416。在其它示例中,整个箔可被处理以添加涂层,并且涂层可在稍后的步骤中移除以暴露阴极触点416。

[0142] 接下来,在图4B中,可将阴极混合物添加在涂层上以形成阴极420。可以由多种方式来添加涂层,包括喷涂、印刷、以及用橡皮扫帚或刀刃型层叠工艺来沉积。在刀刃层叠中,可将一定量的阴极混合物沉积在刀刃后方,并同时沿阴极层拖拽刀刃,从而得到具有均一厚度的受控层。在一些其它示例中,可通过将阴极材料电沉积在电流导体上来形成阴极。

[0143] 完成的阴极混合物制剂的一个示例可以如下方式形成。可将由经Hosikowa气流粉碎的88%Erachem MnO₂粉末构成的阴极粉末共混物与Super P Li炭黑组合以形成5%组合物,并且与Kynar 2801PVDF组合以形成7%组合物。可将一定量的醋酸锌溶解在NMP中,使得当与阴极粉末共混物混合时,醋酸锌的量为醋酸锌质量与PVDF质量的比率为1:10。在混合时,所得的浆料可悬浮在NMP中,并且NMP的这个量形成含27%固体的制剂。

[0144] 所得的浆料可用磁力搅拌棒在诸如大约400rpm的速率下混合10小时至20小时。可对混合浆料脱气。可用Thinky ARE-250行星式离心混合器在2000rpm下约2分钟来进行脱气。

[0145] 接下来,可用刮粉刀将浆料施加成约30微米至80微米的厚度。可在12.5微米厚的I级钛箔片材上进行浆料沉积,所述钛箔为诸如可购自阿诺德磁性材料公司(Arnold Magnetics)的钛箔,并且可涂覆有1微米至3微米厚的碳层。钛箔上的阴极涂层可在受热的实验室烘箱中干燥数小时,诸如18小时至24小时的时间段,在该烘箱中,温度可例如为50℃。

[0146] 生物医疗装置中阴极混合物的配制和加工的进一步实现可见于2015年6月22日提交的美国专利申请14/746,204中所述,该专利申请以引用方式并入本文。

[0147] 接下来,在图4C中,可将聚合物电解质430添加至生长的结构。如所提及,可存在多种类型和类别的可施加的聚合物电解质。在一个示例中,凝胶聚合物可由含30重量%醋酸锌的Kynar 2801构成。可将该混合物加入到包含36%DMSO和64%NMP的溶剂共混物中。然后可使用刮粉刀将该溶液施加到阴极。可将所得的涂层在高温环境中干燥。在一个示例中,可在实验室烘箱中在大约50℃下执行干燥持续数小时诸如3小时至6小时。在一些示例中,可在甚至更高的温度诸如100℃下执行进一步干燥步骤持续一定时间诸如1小时。可多次重复这个涂覆过程以实现目标厚度。

[0148] 可存在多种方式来施加聚合物电解质层,诸如通过喷涂、印刷或橡皮扫帚或刀刃层叠。这里,同样可干燥沉积的层以去除一定量的溶剂。

[0149] 参见图4D,可将锌阳极440施加到聚合物电解质层。生物医疗装置中阳极的配制和加工的进一步实现可见于2015年8月6日提交的美国专利申请14/819,634中所述,该专利申请以引用方式并入本文。

[0150] 在一些示例中,聚合物电解质的表面层可具有被再次施加以有助于聚合物电解质与阳极层之间的粘结的附加量的溶剂或聚合物电解质。在其它示例中,粘结过程可在不再次施加溶剂或聚合物电解质的情况下进行。可存在多种方式来施加锌阳极;然而,在一个示例中,可将锌箔层合至聚合物电解质。在一些示例中,层合过程将在排空被施加区周围的气相的同时施加热量和压力。可在不显著影响聚合物结构的温度和压力水平下,在受热的压力辊之间进行电极与已涂敷的聚合物电解质的层合。例如,可在介于70℃和130℃之间,优

选地介于100℃和125℃之间,更优选地在约110℃下,进行层合。在一些示例中,压力可为介于约20千克每厘米和180千克每厘米(kg/cm)之间、优选地介于约55kg/cm和125kg/cm之间的线性压力负载。可能明显的是,最佳的温度和压力条件将取决于具体的层合机构造以及其使用模式。

[0151] 在一些示例中,可以图4A至图4C中所述的方式加工材料卷,然后可在图4D所涉及的热真空层合过程中将材料卷层合在一起。这种加工可被称为卷到卷制造工艺。

[0152] 参见图4E,可在将对结构进行干燥的热处理450中对所得的聚合物电解质电池装置退火。在一些示例中,热处理还可改善集流体、阴极、电解质和阳极之间新形成的界面处的特性。

[0153] 形成的电池的功能以及其生物相容性可极大地取决于以将电池结构与其环境隔离并同时允许电池接触封装之外的装置的方式封装聚合物电解质电池结构。可使用如此前有关密封和封装的部分中已讨论的各种封装方式来执行图4F所示的封装步骤460。

[0154] 生物医疗装置中阳极的配制和加工的进一步实现可见于2015年8月17日提交的美国专利申请14/827,613中所述,该专利申请以引用方式并入本文。

[0155] 在一些示例中,可使用一对封装膜来围绕电池元件。这些膜可在各个位置预切割以暴露集流体触点所在的区。然后,可使两个膜围绕电池元件并用密封件接合在一起。在一些示例中,密封件可通过对密封层进行热处理以流入彼此之中并形成密封件的方式来形成。在其它相关示例中,可使用激光器来形成密封件。可存在其它密封材料,诸如胶水和粘合剂,其可添加在形成的密封件上以改善密封完整性。

[0156] 可存在电池元件上执行的其它后处理。在其中对材料卷进行处理以形成封装电池元件的示例中,后续工艺可从形成的所得片材分割出或切割出电池元件。可使用激光来切割出电池。在其它示例中,可使用模头来冲压出具有形状特殊的切割表面的电池元件。如先前所提及,一些分割电池设计可为直线形,而其它设计可为曲线形状,从而匹配例如接触镜片插入件的曲线。

[0157] 聚合物电解质电池的示例性性能结果。

[0158] 已使用关于图4A至图4F所述的加工示例形成了聚合物电解质电池的示例性样本。参见图5A至图5D,提供了示例性样本的特性测量结果。样本被形成为具有5mm乘以1mm的总形状因数以及大约135微米的厚度。对于特性测量数据,电池样本的有效阳极面积为大约 $3 \times 10^{-3} \text{cm}^2$ 。在图5A中,提供了示例性电池单元的放电特性。可观察到电池单元电压为大约1.3V的稳定性能,表示能量容量和电池单元寿命性能良好。在图5B中,执行了示例性样本的频率特性测量,并且显示了所得的“奈奎斯特”曲线图。在图5C和5D中,显示了原始频率特性。图5C显示了所获得的阻抗与频率结果。图5D显示了从示例性样本测量的相位角与频率结果。

[0159] 设计良好的密封结构以及相关的密封材料可改善通电装置的生物相容性,因为材料可保持在不与生物接触表面发生相互作用的区域中。此外,形成得好的密封可改善电池接收各种类型的力并且不破裂暴露电池一个或多个腔体的内容物的能力。

[0160] 聚合物电解质组合物固有地改善通电元件的生物相容性以及其对因外部扩散而进入到电池中的影响的耐受性。聚合物主链的固态方面,以及其含有离子(无论是否以溶剂形式),最大程度地减小了可导致电解质因扩散到装置外而损失的力。

[0161] 本文的示例讨论了已根据本发明中所述的各种方式形成的聚合物电解质一次电池装置。在较高的水平上, 在一些示例中, 这些电池装置可结合到生物医疗装置中, 所述生物医疗装置诸如参考图1B讨论的眼科镜片。

[0162] 在接触镜片的示例中, 电池装置可连接至电活性元件, 其中电池与电活性元件一起驻留在插入件内, 或者电池驻留在插入件之外。可用适当的水凝胶制剂将插入件、电活性元件和电池封装为一个整体, 以提供生物医疗装置的生物相容性。在一些示例中, 水凝胶可包含保留封装水凝胶的润湿方面的制剂。因此, 与包含部件的外壳相关的生物相容性的多个方面与作为一个整体的生物医疗装置的生物相容性相关。这些方面可包括, 作为一些非限制性示例, 透氧性、可润湿性、化学相容性和溶质渗透性。

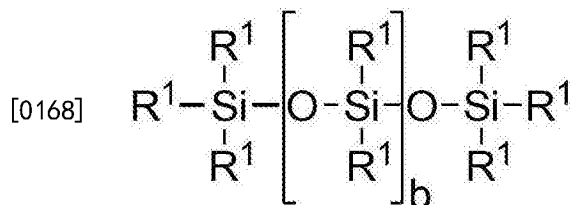
[0163] 电池和插入件可与湿润环境相互作用, 并且因此电池本身的生物相容性策略与总体生物医疗装置非常相关。在一些示例中, 可以设想, 密封件阻止材料进出插入件和电池装置。在这些示例中, 可改变水凝胶封装层的设计以允许例如插入件和电池装置周围的可润湿性和渗透性。在一些其它示例中, 气体逸出可允许一些气体物类穿过电池装置、穿过水凝胶封装并进入到生物医疗装置环境中。生物医疗装置的接触用户的流体和细胞层的部分 (无论是对于眼科装置还是对于其它装置) 可被设计来匹配生物医疗装置到生物医疗装置将驻留于其中或其上的生物环境的界面层。

[0164] 电活性装置和电池的外部封装层

[0165] 在一些示例中, 可在生物医疗装置中形成封装层的优选包封材料可包括包含有机硅的组分。在一个示例中, 该封装层可形成接触镜片的镜片裙边。“含有机硅的组分”是指在单体、大分子单体或预聚物中包含至少一个 $[-Si-O-]$ 单元的组分。优选地, 以含有机硅的组分的总分子量计, 所有Si和所连接的O在含有机硅的组分中的含量大于约20重量%, 更优选地大于30重量%。可用的含有机硅的组分优选地包含可聚合的官能团, 诸如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸胺、甲基丙烯酸胺、乙烯基、N-乙烯基内酰胺、N-乙烯基酰胺和苯乙烯基官能团。

[0166] 在一些示例中, 围绕插入件的眼科镜片的裙边 (也称为插入件封装层) 可由标准水凝胶眼科镜片制剂构成。具有可向多种插入件材料提供合格匹配特性的示例性材料可包括那拉菲康族 (包括那拉菲康A和那拉菲康B) 和依他菲康族 (包括依他菲康A)。下文将对与本领域一致的材料性质进行更全面的技术讨论。本领域中的技术人员可认识到, 除所讨论的那些材料之外的其它材料还可形成被密封和封装插入件的合格的封装件或部分封装件, 并且应将其视为符合并包含在权利要求书的范围内。

[0167] 合适的含有机硅的组分包括式I的化合物



[0169] 其中

[0170] R1独立地选自单价反应性基团、单价烷基基团或单价芳基基团 (以上基团中的一个还可包括选自下列的官能团: 羟基、氨基、氧杂、羧基、烷基羧基、烷氧基、酰氨基、氨基

甲酸根、碳酸根、卤素或它们的组合)；以及单价硅氧烷链(包括1-100个Si-O重复单元,所述单元还可包括选自下列的官能团:烷基、羟基、氨基、氧杂、羧基、烷基羧基、烷氧基、酰氨基、氨基甲酸根、卤素或它们的组合)；

[0171] 其中 $b=0$ 至500,应当理解,当 b 不为0时, b 为众数等于设定值的分布；

[0172] 其中至少一个R1包含一价反应性基团,并且在一些示例中,在1和3个R1之间包含一价反应性基团。

[0173] 如本文所用,“一价反应性基团”为可经历自由基和/或阳离子聚合的基团。自由基反应性基团的非限制性示例包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯基、乙烯基、乙烯基醚、C1-6烷基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、C1-6烷基(甲基)丙烯酰胺、N-乙烯基内酰胺、N-乙烯基酰胺、C2-5烯基、C2-5烯基苯基、C2-5烯基萘基、C2-6烯基苯基、C1-6烷基、O-乙烯基氨基甲酸酯和O-乙烯基碳酸酯。阳离子反应性基团的非限制性示例包括乙烯基醚或环氧基团、以及它们的混合物。在一个实施方案中,自由基活性基团包括(甲基)丙烯酸酯、丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺以及它们的混合物。

[0174] 合适的一价烷基和芳基基团包括未取代的一价C1至C16烷基基团、C6-C14芳基基团,诸如取代的和未取代的甲基、乙基、丙基、丁基、2-羟丙基、丙氧基丙基、聚乙烯氧丙基、它们的组合等。

[0175] 在一个示例中, b 为0,一个R1为一价反应性基团,并且至少3个R1选自具有一至16个碳原子的一价烷基基团,并且在另一个示例中,选自具有一至6个碳原子的一价烷基基团。该实施方案的有机硅组分的非限制性示例包括2-甲基-2-羟基-3-[3-[1,3,3,3-四甲基-1-[(三甲基甲硅烷基)氧基]二硅氧烷基]丙氧基]丙基酯(“SiGMA”)、

[0176] 2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷基)硅烷、

[0177] 3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基甲硅烷基)硅烷(“TRIS”)、

[0178] 3-甲基丙烯酰氧基丙基双(三甲基甲硅烷基)甲基硅烷和

[0179] 3-甲基丙烯酰氧基丙基五甲基二硅氧烷。

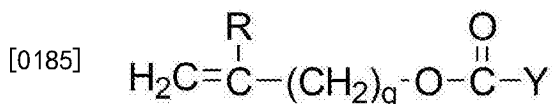
[0180] 在另一个示例中, b 为2至20、3至15或在一些示例中为3至10;至少一个末端R1包含一价反应性基团,并且其余的R1选自具有1至16个碳原子的一价烷基基团,并且在另一个实施方案中,选自具有1至6个碳原子的一价烷基基团。在另一个实施方案中, b 为3至15,一个末端R1包含一价反应性基团,另一个末端R1包含具有1至6个碳原子的一价烷基基团,其余的R1包含具有1至3个碳原子的一价烷基基团。该实施方案中有机硅组分的非限制性示例包括(单-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙基)-丙基醚封端的聚二甲基硅氧烷(分子量为400-1000) (“OH-mPDMS”)、一甲基丙烯酰氧基丙基封端的单正丁基封端的聚二甲基硅氧烷(分子量为800-1000) (“mPDMS”)。

[0181] 在另一个示例中, b 为5至400或10至300,两个末端的R1均包含一价反应性基团,其余的R1独立地选自具有1至18个碳原子的一价烷基基团,所述一价烷基基团在碳原子之间可以具有醚键并且还可以包含卤素。

[0182] 在一个其中需要有机硅水凝胶镜片的示例中,本发明的镜片将由这样的反应性混合物制成:按由其制成聚合物的反应性单体组分的总重量计,该反应性混合物包含至少约20重量%的含有机硅组分,优选地包含介于约20重量%和70重量%之间的含有机硅组分。

[0183] 在另一个实施方案中,一至四个R1包含下式的乙烯基碳酸酯或氨基甲酸酯:

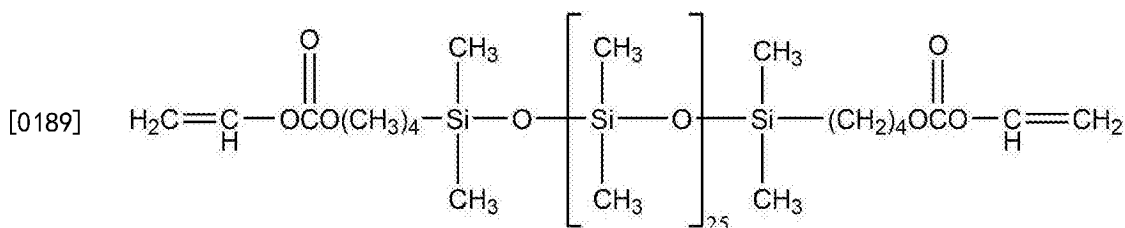
[0184] 式II



[0186] 其中:Y代表O-、S-或NH-;

[0187] R代表氢或甲基;d为1、2、3或4;并且q为0或1。

[0188] 含有机硅的乙烯基碳酸酯或乙烯基氨基甲酸酯单体具体包含:1,3-双[4-(乙烯氧基羰基氧基)丁-1-基]四甲基-二硅氧烷、3-(乙烯氧基羰基硫基)丙基-[三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷]、3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基烯丙基氨基甲酸酯、3-[三(三甲基甲硅烷氧基)甲硅烷基]丙基乙烯基氨基甲酸酯、碳酸三甲基甲硅烷基乙基乙烯酯、碳酸三甲基甲硅烷基甲基乙烯酯,并且



[0190] 其中模量低于约200的生物医疗装置是期望的,仅一个R1应当包含单价反应性基团,并且其余R1基团中的不超过两个将包含单价硅氧烷基团。

[0191] 另一类含有机硅组分包括以下各式的聚氨酯大分子单体:

[0192] 式IV-VI

[0193] (*D*A*D*G) a*D*D*E1、

[0194] E(*D*G*D*A) a*D*G*D*E1或

[0195] E(*D*A*D*G) a*D*A*D*E1

[0196] 其中:

[0197] D代表具有6至30个碳原子的烷二基、烷基环烷二基、环烷二基、芳二基或烷基芳二基;

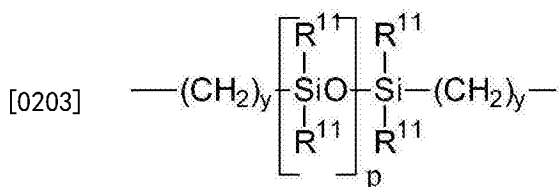
[0198] G代表具有1至40个碳原子而且可在主链中含有醚键、硫代键或胺键的烷二基、环烷二基、烷基环烷二基、芳二基或烷基芳二基;

[0199] *代表氨基甲酸酯或脲基键;

[0200] a为至少1;

[0201] A代表由下式表示的二价聚合基:

[0202] 式VII



[0204] R11独立地代表具有1至10个碳原子的烷基或氟取代的烷基基团,其在碳原子之间可含有醚键;y为至少1;并且p提供400至10,000的部分权重;E和E1中的每个独立地代表由下式表示的可聚合不饱和有机基:

述和所示的具体设计和方法的变更对于本领域中的技术人员来说不言自明,并且在不脱离本发明的实质和范围的情况下可使用这些变更形式。本发明并不局限于所述和所示的具体构造,而是应当理解为与可落入所附权利要求书的范围内的全部修改形式相符。

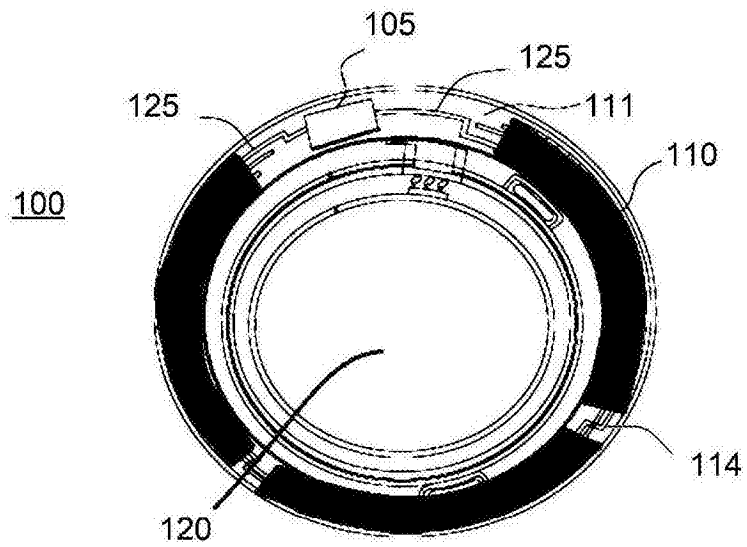


图1A

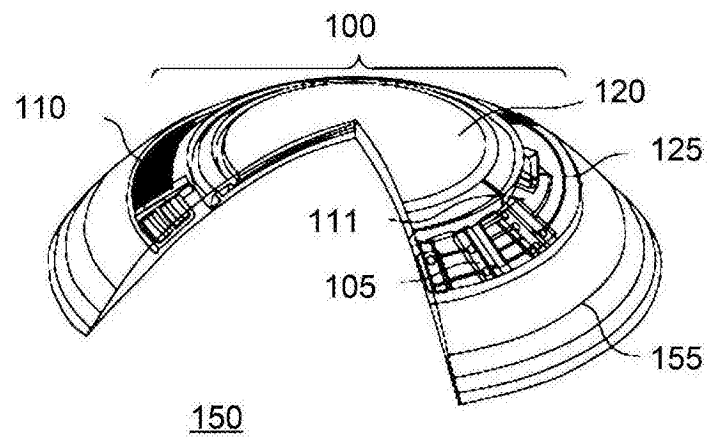


图1B

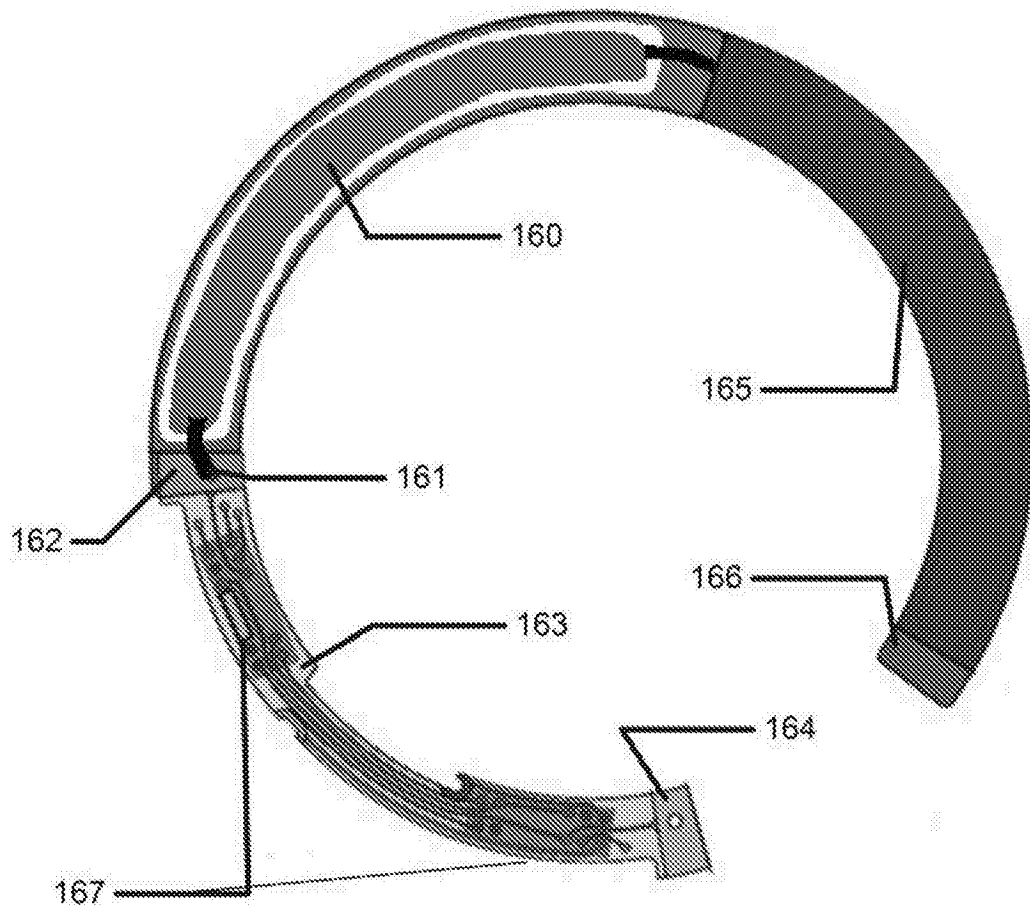


图1C

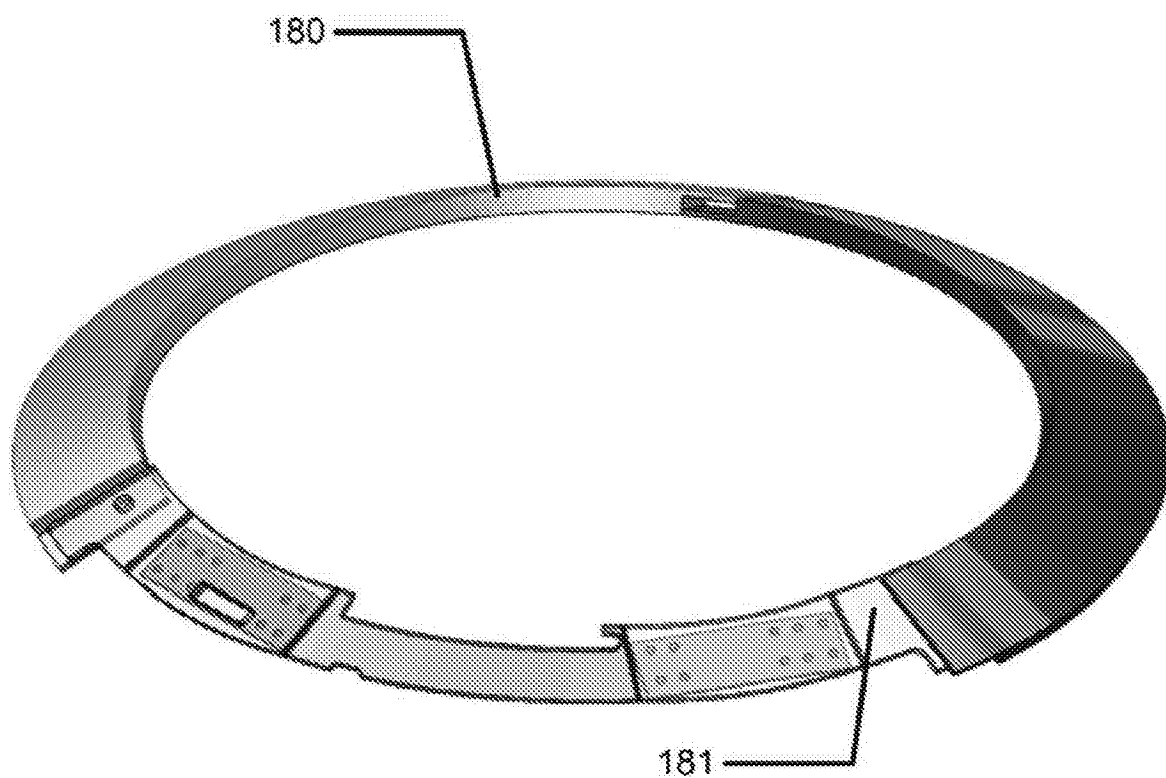


图1D

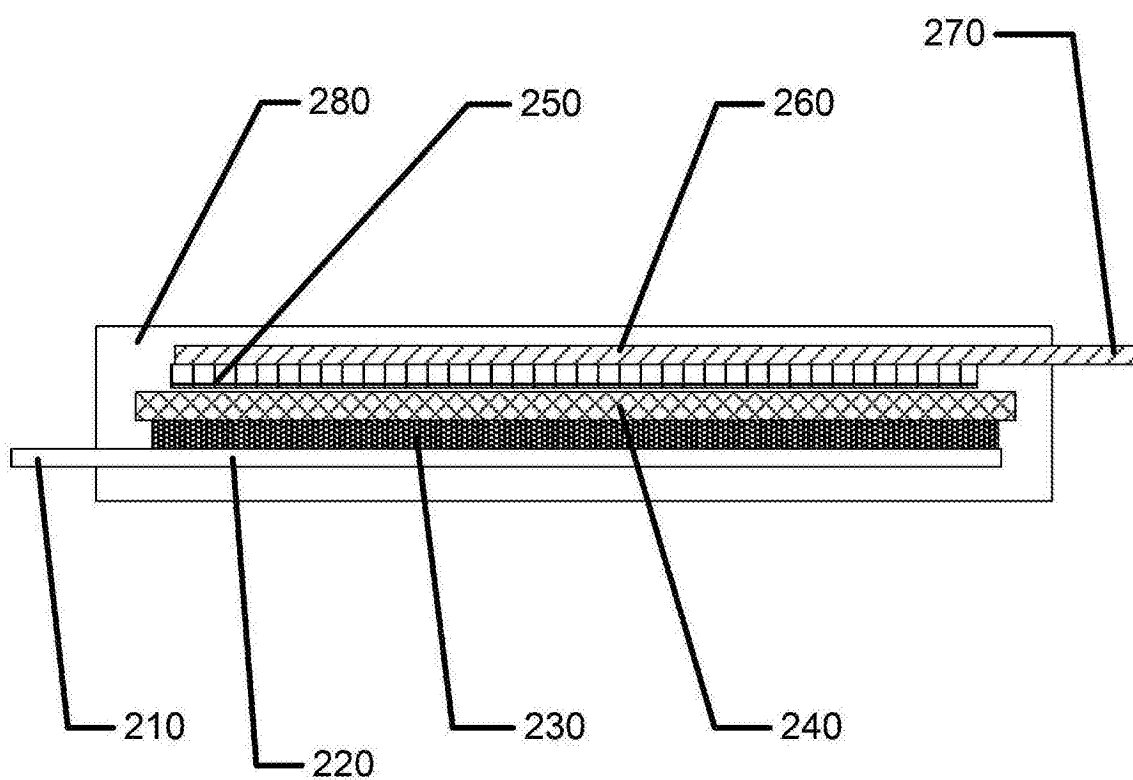


图2

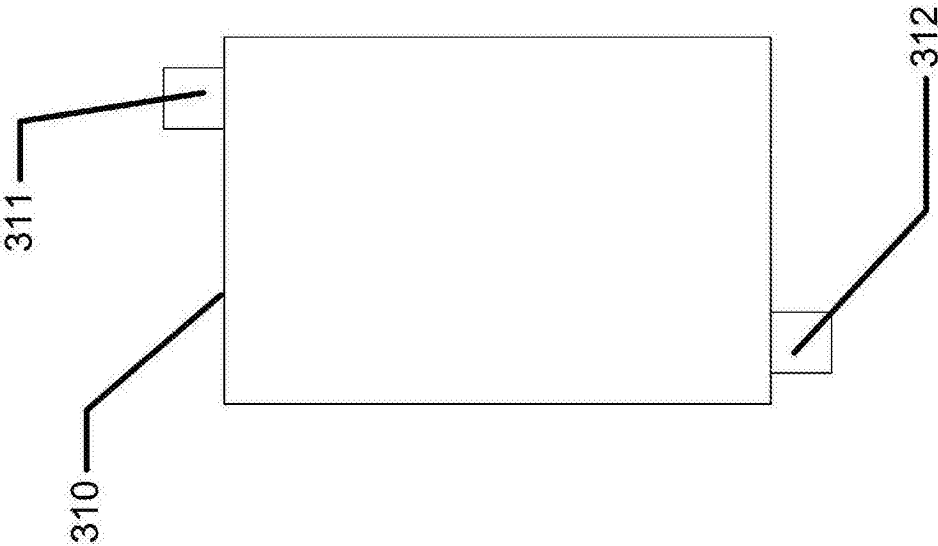


图3A

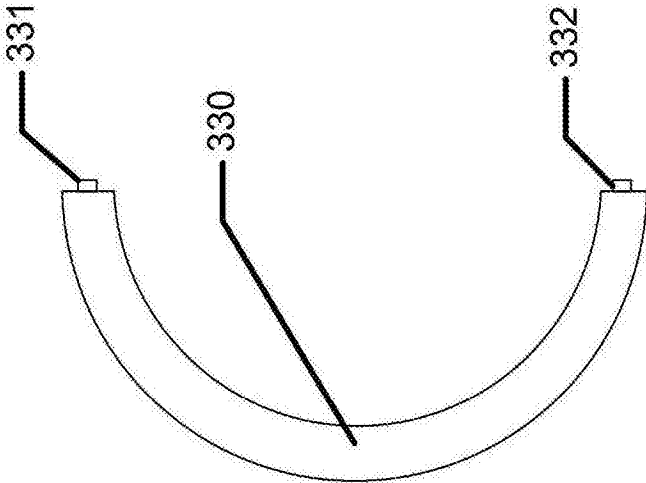
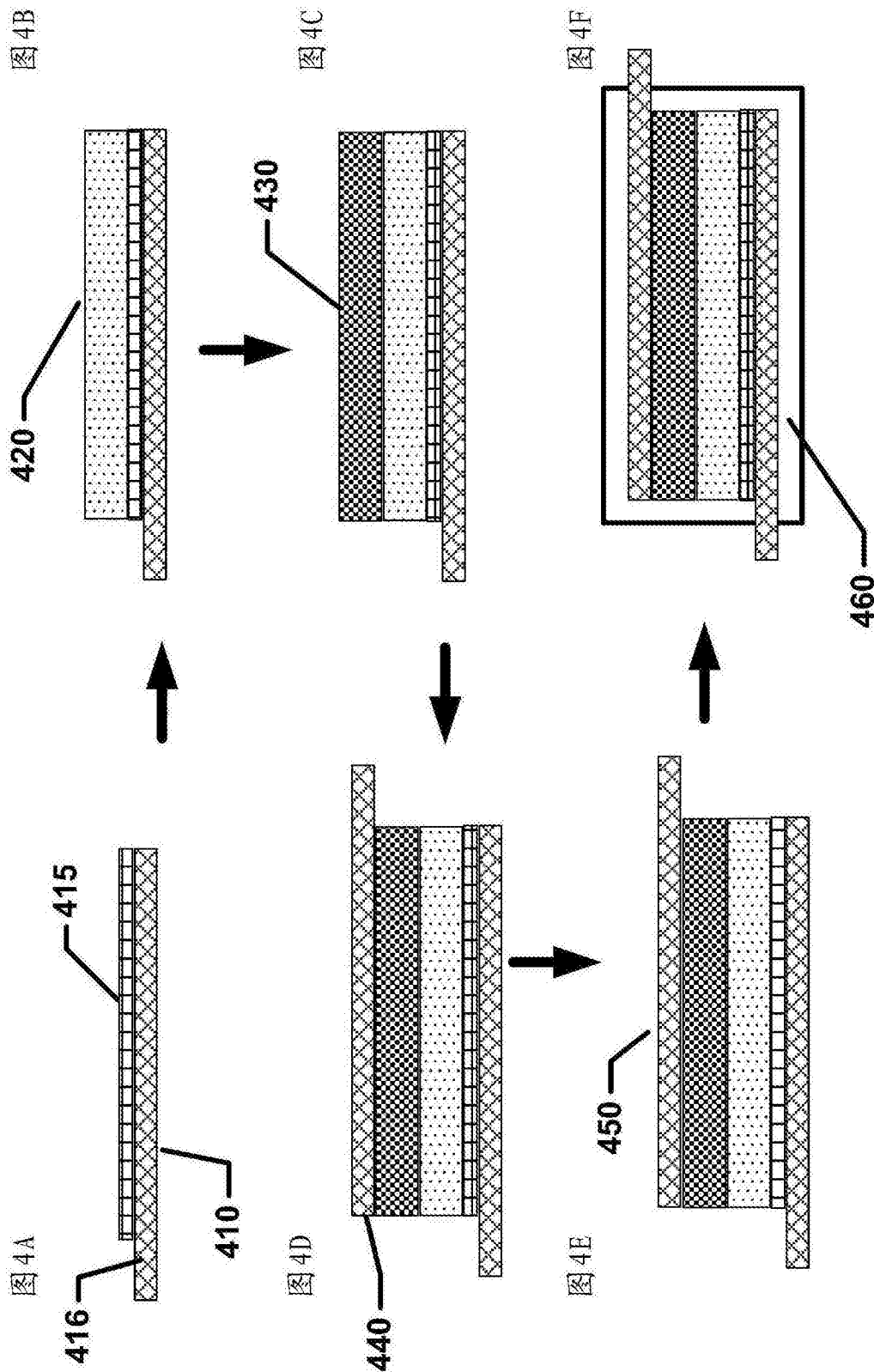


图3B



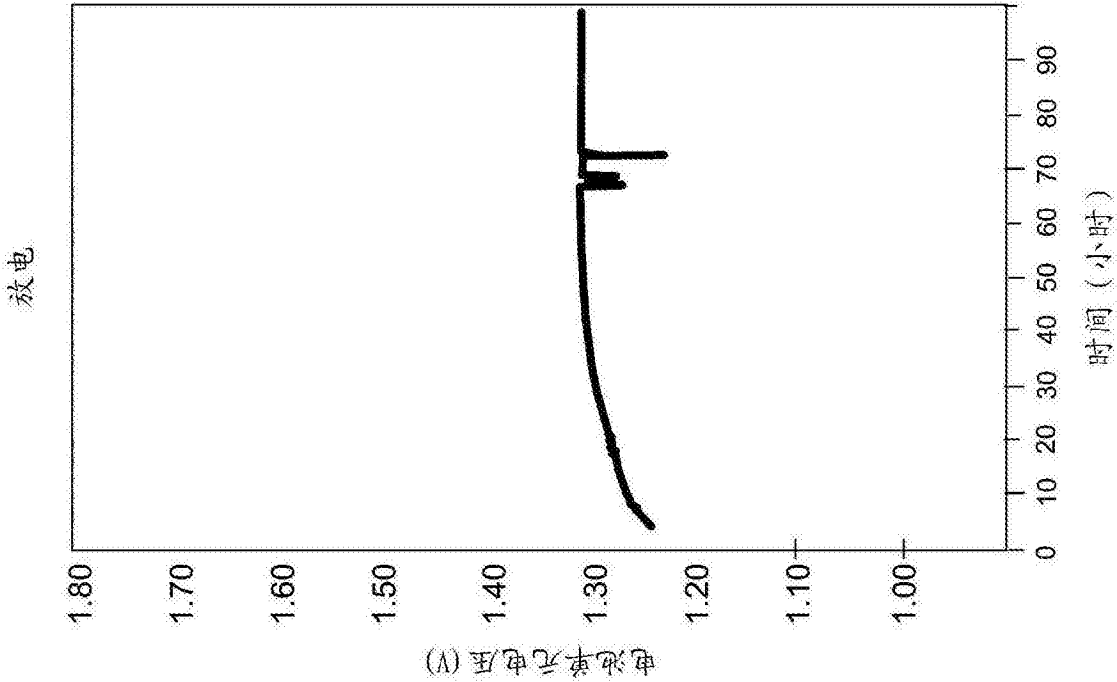


图5A

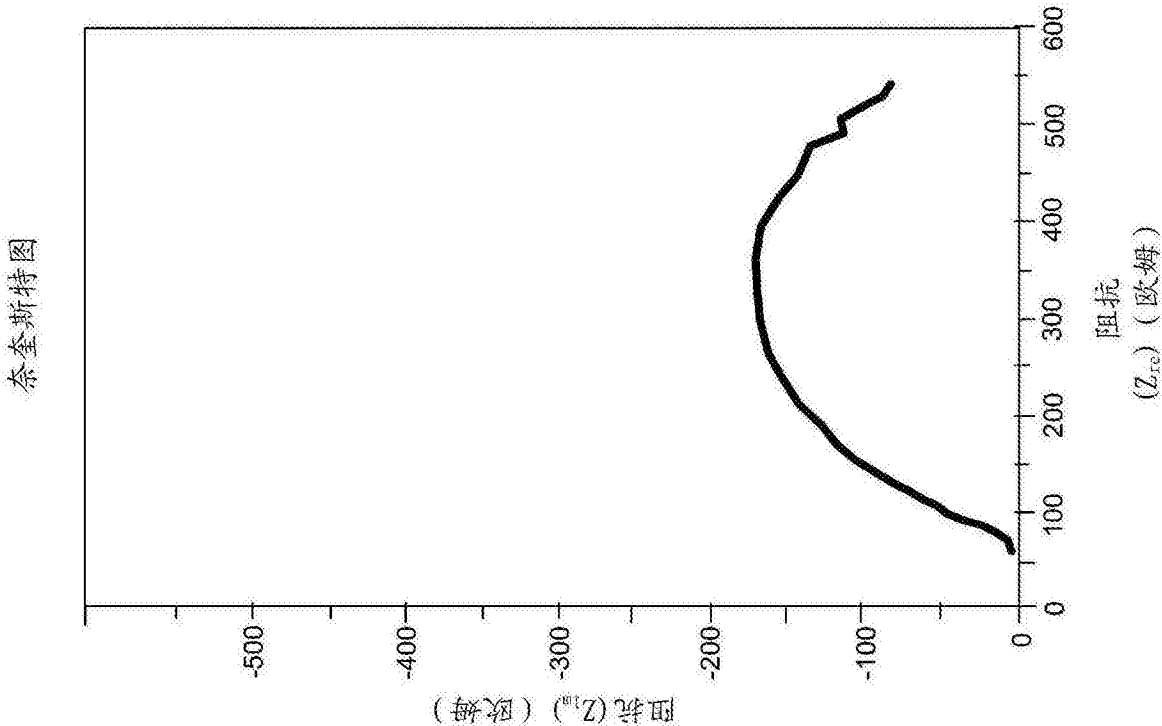


图5B

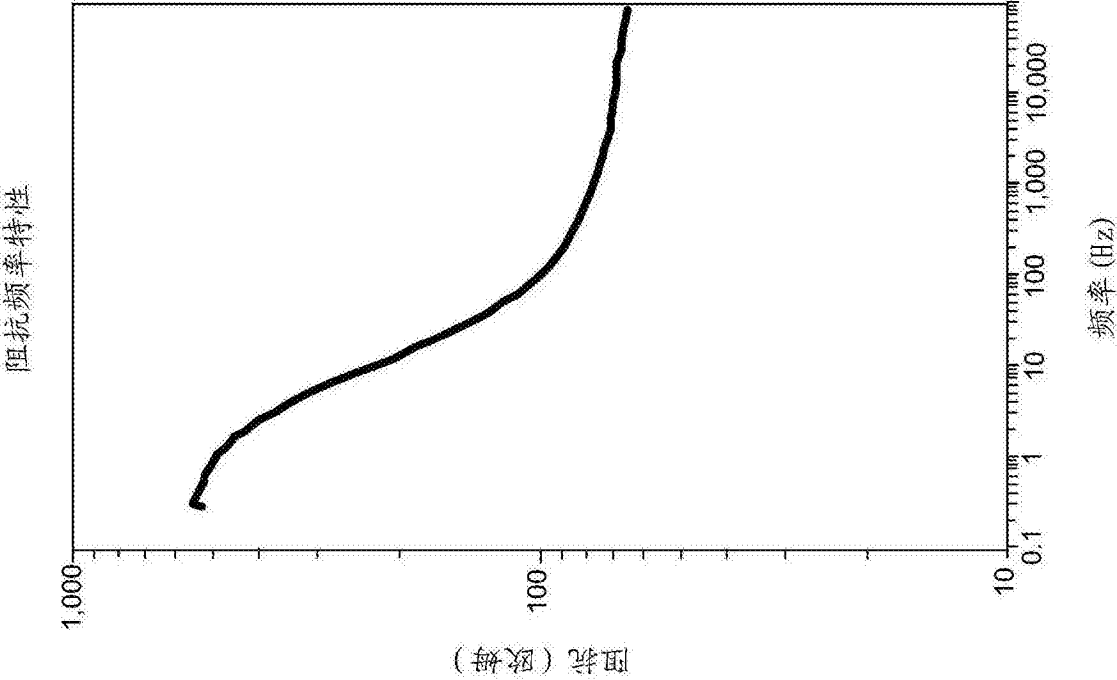


图5C

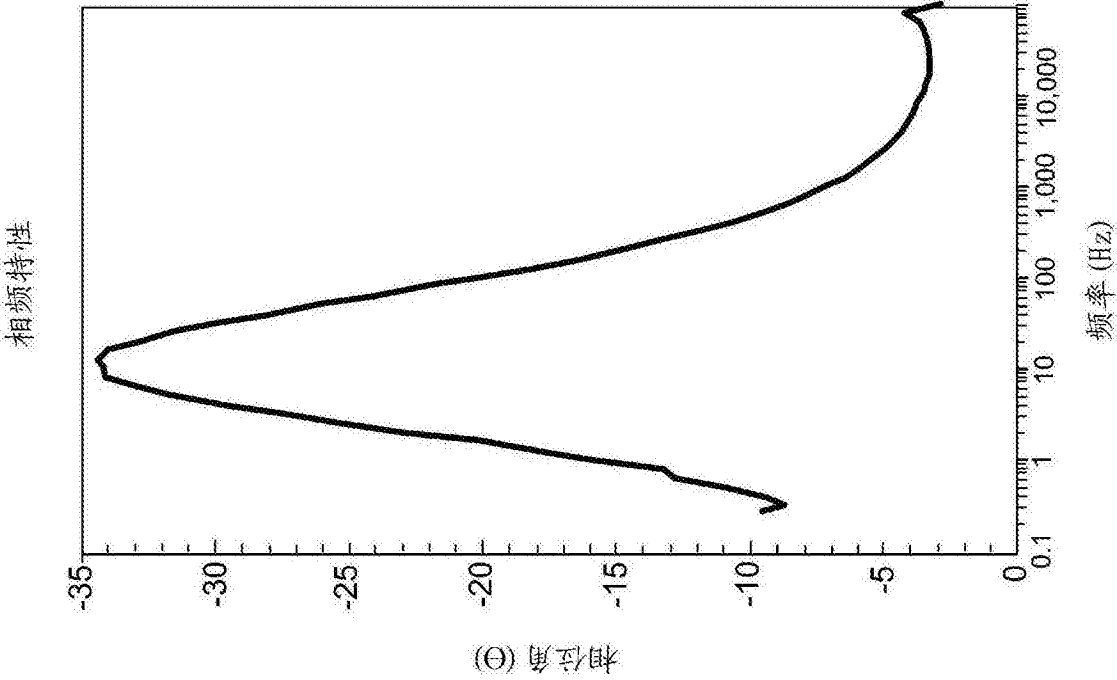


图5D