

印刷纸电池及其应用

张霞昌^{1,2}, 曹卓¹, 王展²

1. 常州印刷电子产业研究院, 常州 213000
2. 常州恩福赛印刷电子有限公司, 常州 213001

摘要 由于极高的柔性和适应卷对卷印刷工艺带来的低成本等优势, 纸电池在众多领域有着独特的应用价值。阐述印刷纸电池的研发历史、原理及工艺特点, 介绍其在有源/半有源 RFID 智能标签、可穿戴设备、离子电渗透面膜等方面的应用, 并简述印刷纸电池面临的机遇和挑战。

关键词 印刷电子; 纸电池; 半有源 RFID; 温度标签; 离子电渗透

1 纸片式锌锰电池——纸电池

纸电池, 会让人联想到这是一种以纸为原材料的电池, 但事实并非如此。纸电池名称的来源完全是因为其采用了印刷的工艺进行生产, 能够实现薄如纸片的厚度。其电化学系统依然是传统的锌锰体系。

1.1 研发历史

锌-二氧化锰系列电池是世界上最古老的电池品种之一。自从 1865 年法国工程师 Leclanche 制作出第一块以氯化铵水溶液为电解液的中性锌锰电池起, 已有 150 余年的历史。在这一个半世纪的技术发展中, 电池逐步经历了从湿电池到干电池, 从糊式电池到纸板电池, 从氯化铵型到氯化锌型再到碱性锌锰电池的发展^[1]。锌锰体系电化学系统由于其原材料低廉的价格、资源的丰富、相对的安全性和环保型, 一直保持着良好的生命力。

另一方面, 越来越多不同类型用电器的出现也对电池提出了不同的要求。尤其是现在电子产品越来越多地以一种薄形化、柔性化的方式出现, 这就对与之相匹配的电源提出了新的需求。在保证足够电容量的同时, 实现一定的柔性度就成了某些应用的特定要求。

2006 年, 芬兰 Enfucell 公司和以色列 PowerPaper 公司张霞昌提出印刷纸电池概念, 自此薄型柔性纸电池在全球范围内受到关注。Enfucell 公司利用纸包装中的传统电池技术研发出既有利于环保、且价格低廉的 1.5 V 超薄纸质电池, 其厚度可达 0.5 mm, 这种电池可以在广泛的温度和湿度范围内以恒定速度产生电流, 如有必要可将若干个电池叠加起来使用。该电池避免了传统电池所带来的金属、锂及碱性氧化物等有害物质的泄露问题, 使用后可作为一般家庭废物加以处理^[2]。张霞昌也因此被誉为纸电池之父; 该项纸电池技术被

美国《时代》周刊评为 2006 年度八大最佳创新技术之一, 其本人也荣获“2006 影响世界华人大奖”^[3-4]。

由于纸电池的容量较传统电池小很多, 其应用的产品将限定在只需微小电流的领域。因此, 纸电池与传统电池应用领域完全不同, 不存在所谓竞争关系。现在纸电池已经在射频识别 (RFID)、微型标签显示器、智能卡、智能保证、化妆品等领域得到初步应用^[5-6]; 随着人类对印刷电子新产品越来越多的兴趣和开发, 可以想象纸电池将来的发展将是巨大的。低功耗的可穿戴电子、医疗器件、物联网应用 (IOT) 的发展会带来万亿元的纸电池市场。

纸电池的应用集成服务就是将纸电池集成到这些终端应用产品上, 使终端应用产品能在大规模生产线上和纸电池生产一次完成。目前, 薄膜印刷纸电池的终端产品包括有源/半有源型的 RFID 电子标签、标签传感器、智能卡和智能包装、医用电子药贴和化妆品等。除了 RFID 电子标签外, 其他印刷电子产品如电子显示标签、微传感器电子标签、智能标签等都是未来纸电池的最佳应用领域, 且部分应用纸电池的印刷电子产品已逐步进入市场^[6]。

1.2 纸电池原理

纸电池基于传统锌锰酸性电池原理而设计, 厚度在 1 mm 以内, 最薄可达 0.5 mm 以下, 其结构如图 1 所示。

简单而言, 纸电池是由前后两个封装层材料, 将正极、负极、集电极及电解质层层密封在内部, 组成一个封闭的电化学体系, 只露出两个电极用来和外部连接以输送电流。不同于传统电池, 纸电池为了实现柔性, 电化学有效成分必须实现浆料化、油墨化及较低的烘干温度, 以实现在柔性衬底的沉积。以负极油墨为例, 负极的主要成分为锌, 但是固体的锌片或者粒度较大的锌粒难以实现在聚对苯二甲酸乙二醇

收稿日期: 2017-05-19; 修回日期: 2017-06-07

基金项目: 2011 年科技部科技型中小企业技术创新基金创业项目 (11c26213314789)

作者简介: 张霞昌, 研究员, 研究方向为纸电池的应用及其大数据服务平台, 电子信箱: xiachang.zhang@czipei.com

引用格式: 张霞昌, 曹卓, 王展. 印刷纸电池及其应用[J]. 科技导报, 2017, 35(17): 53-57; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2017.17.006

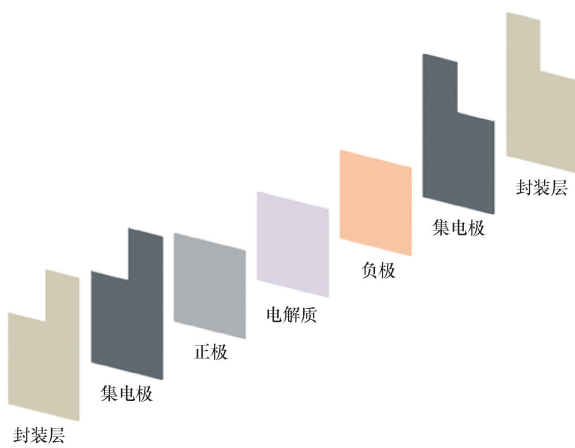


图1 薄膜纸电池组成结构

Fig. 1 Structure of film paper battery

酯(PET)衬底上柔性化,不同厚度的锌皮也可能随着电化学反应的进行出现消耗,从而导致电阻变化过大甚至断路。因此,纳米尺寸的细微锌粉被分散到柔性黏结剂当中,然后再被印刷到柔性衬底上。一方面,柔性黏结剂能够实现将锌粉牢固地黏接在衬底上,另一方面,能够保证相邻锌粉之间相互黏接,确保在纸电池使用过程中(尤其是针对一些柔性可弯曲器件的弯曲卷绕)锌粉不剥落,同时保证应有的电化学性能。

由于纸电池采用非常廉价的塑料基材如聚丙烯(PP)、PET作为衬底,因此,整体可印刷浆料的设计过程当中需要考虑合适的烘干温度,不能造成黏结剂的热分解。

图1中电解质实际上包含了隔膜纸和电解液2个部分。有别于传统的液态电解质,柔性纸电池中为了满足多次弯曲的要求,采用的是胶态/固态电解质体系。采用胶态电解质体系,能够降低电池漏液的可能性,延长电池的使用时间;并且由于其易加工性,能够在生产过程中提高效率 and 整体产品的良品率。

1.3 卷对卷印刷工艺制作

纸电池作为一次性耗材,其价格对市场的拓展具有重要影响。除了原材料的成本之外,制作成本也是构成纸电池总成本的很大方面。纸电池采用的是非常简单的卷对卷印刷工艺制作,卷对卷印刷机的成本在千万元级别,相对于动辄上亿的蒸镀和光刻等传统硅工艺加工设备,这种级别的投入是非常低的。

其次,卷对卷工艺的生产速度很快,常州恩福赛印刷电子有限公司的卷对卷丝印线拥有10 m/s的印刷速度,且后道工序不需要高温烘烤,整个生产采用绿色制造工艺。这样的生产方式也极大地降低了生产成本,提高了效率。

2 纸电池的应用

2.1 有源/半有源 RFID 及温度标签

纸电池轻薄的特性,特别适用作柔性 RFID 的供应电源,

以实现卡片的整体柔性化。对于13.56 MHz的高频标签,电源的配备能匹配RFID实现一些低功耗的传感和数据记录的功能。对于900 MHz的超高频标签,电源的配备能实现读写距离的增加和若干信息的采集。

温度传感器标签主要用于物联网冷链环节中的食品与药品库存和运输管理,这些标签可以检测食品与药品从生产到消费前全过程温度情况,且可以追溯和提供报警,以确保这些食品和药品在库存和运输环节中,不会出现或及时发现因为温度超标造成的质量问题,杜绝食品药品不安全事件发生。同时可以通过标签中存储的详细信息,如生产厂家、生产日期、有效期等,进行质量和物流管理。这些功能的实现均有赖于“纸电池”的帮助^[7]。

目前采用“纸电池”供电的半有源标签和温度传感器标签(半有源)的研发已经完成且已完成性能验证^[3],并且已经会同相关RFID解决方案公司一同进行商业推广;有些冷链与物流公司已经进行了实地使用测试(图2)。

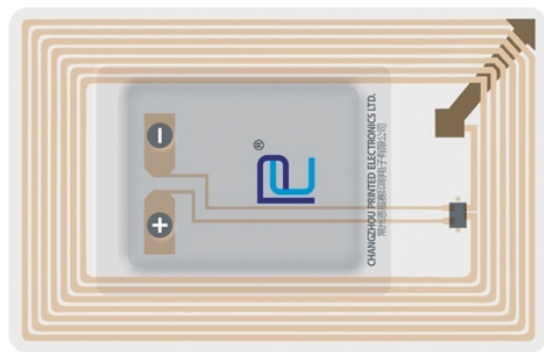


图2 BAP-RFID温度标签案例

Fig. 2 Example of BAP-RFID temperature label

2013年6月,中国国家食品与药品监督管理局印发《药品经营质量规范》,对药品储运过程中温度自动监测及药品冷链物流管理提出具体要求,而美国食品与药品管理局(FDA)此前早已有明确要求。这意味着中国将对此类温度传感器标签的需求大增。欧美有少数同类产品,价格皆超过100元人民币,而采用“纸电池”供电的温度传感器标签价格远低于国外同类产品^[7]。

从细分市场看,2012年中国使用血浆4000万包,抗生素400万管以上,生长激素1000万管。国际上仅美国每年抗体药物的销售量为3000万~4000万支,这些药物的单价为几千元甚至更高,标签价格相对于药品成本是可以接受的。另外,中国每年疫苗的使用量非常之大,甚至每年平均超过数亿支,虽然疫苗单支价格偏低,但标签可以使用在整盒或整箱上。如果血浆、抗体药物、生长激素及疫苗都使用温度传感器标签,温度传感器标签的需求数量将以数亿计算^[2-3]。

2.2 可穿戴设备

“穿戴式智能设备”是应用穿戴式技术对日常穿戴进行智能化设计、开发出可以穿戴的设备的总称,如眼镜、手环、

手表、服饰及鞋等。可穿戴式设备不仅是一种硬件设备,更是通过软件支持及数据交互、云端交互实现强大的功能。据捷孚凯(GfK 中国)全国预测数据显示,2015年中国可穿戴市场零售量为1810万台,同比增长321%。其中智能手环同比增长252%,为880万;智能手表同比增长531%,为820万台。形成此市场格局的主要原因:总体来看,小米手环的火爆加上 Apple Watch 的助推,深圳可穿戴产业链纷纷跟进抢占市场,带动中国可穿戴市场整体进入迅速扩张阶段^[7-13]。

目前,一款成功使用纸电池作为电源的智能温度贴(体温贴),已经在欧美市场成功获得认证并形成批量销售。柔性温度贴在实现了完美贴肤的同时,一次性使用的特点也满足了医院对卫生的要求。由常州企业研发的智能温度贴,利用印刷电子技术,是中国首款智能温度贴,2015年10月荣获中国创客大赛常州赛区专业精英组一等奖、中美创客大赛决赛企业组三等奖。这款温度贴像一张略厚的大创可贴,却是智能产品,将它往腋下贴,两个互为备份的传感器可以连续48 h自动监测体温(图3)。温度贴夹层中间有很薄的含蓝牙的主板,传感器收集到的温度信息经过处理可被发送到6 m之内的手机上,通过专门的Temp Sense APP,可以在手机屏幕显示温度,且可以限定温度、报警提醒。它自带蓝牙设备,辐射很小,辐射量只有手机的1/10000。据悉,目前只有美国一家公司研发了同类产品,也在申请医疗器械产品许可证。



图3 可穿戴设备——体温贴案例

Fig. 3 Example of wearable device——Temp Sense

此外,纸电池可以和其他传感器(例如压力传感器)一起被应用于可穿戴设备。采用新型纳米压力敏感油墨制备的柔性压力传感器,柔韧度高、厚度薄,形成完美曲面贴合的柔性压力传感器;采用喷墨或丝网印刷技术制备柔性线路板,结合超薄柔性纸电池,形成从能量供应到数据采集及发送的完整系统。这样的系统在运动、健康和监护领域得到广泛应用。例如智能鞋垫,在柔性传感器和柔性能源未出现之前,智能鞋垫的实现相当困难。如今,通过将柔性传感器封装到鞋垫中,并在足弓位置嵌入柔性电源和超薄型芯片,即集成一套行走检测和采集的智能鞋垫。在受压弯曲和变形后,传感器即可以分析出人的体重、行走步态及压力分布,并可监测人的运动状态及运动量,大大提高了人们对自身行走姿势分析和运动量的感知。

2.3 离子电渗透面膜

纸电池技术在化妆品行业也逐步有所应用,通过利用薄膜印刷纸电池的柔性、环保等特点,通过人体表皮作为导电介质,让药用成分充分渗入皮肤,提高了其吸收效果,缩短了作用时间。常州恩福赛印刷电子有限公司此前已推出针对

化妆品行业的柔性印刷纸电池,用于皮肤除皱。纸电池输出的弱电流使得药物的渗透更有效率。普遍认为,基于纸电池灵活的尺寸和形状,它可作为药物在人体表皮渗透传输的理想电源,并有望将离子渗透的应用提升到新的台阶。

欧莱雅集团(L'Oréal)在其2016年年度报告中对全球美妆市场做全面分析(The world of beauty in 2016)认为,2016年全球化妆品市场规模为1862亿欧元,同比增长4%。中国而言,化妆品行业正在以10%的速度快速倍增,而销售额至2011年起突破了1000亿大关。据国家统计局报告显现,2016年中国化妆品市场总额突破2000亿元,达到2222亿,较上一年增长8.3%;但受到目前市场上产品质量不高、同质化现象严重的影响,化妆品市场增长放缓,增长率处于10年来的较低水平。中国面膜行业2009年销售额达到45亿元,2012年为106亿元。目前国内面膜渗透率仍相对较低,未来面膜行业仍将保持较快的增速。不过,虽然纸电池可作为化妆品吸收的良好催化剂,但未来应用纸电池技术的化妆品前景可观。

离子电渗透面膜是纸电池在护肤品领域的应用。该产品利用离子电渗透(iontophoresis)原理,这是一种在电场力作用下主动转运护肤品有效物质的方法。该方法能够有效地加速精华液的吸收(图4)。

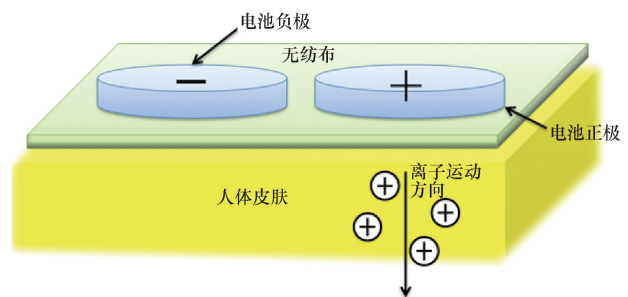


图4 离子电渗透示意

Fig. 4 Diagram of ion penetration

与使用相同配方和数量液的常规面膜相比,离子电渗透面膜可达到15~30倍的吸收率和有效性,效果具有可视性。而与医疗美容的针剂方式相比,具有无刺穿、无疼痛感的优势。离子电渗透面膜可以配合不同的精华液,获得不同的护肤效果,实际产品如图5所示。



图5 离子电渗透应用——眼膜

Fig. 5 Application of ion penetration: Eye mask

3 挑战与机遇

纵观全球印刷电子技术飞速发展,印刷电子是未来10年物联网应用及经济增长的主要增长点之一。纸电池和印刷电子产业同步发展,目前还处于市场开拓和新产品的开发阶段。除上述电子技术本身需要进一步发展和提高外,在其新产品的开发方面,还存在许多有待进一步解决的技术和生产难题,如印刷电子应用产品的集成技术和集成生产等^[2]。

集成技术主要是研发不同印刷电子元器件之间的可靠性、有效性和经济性的连接,集成生产主要在自动化的卷对卷生产设备上实现^[2]。纸电池和其他部件的集成有多种方式:1) 可以使用机械手,将单个的纸电池整合到已经含有其他部件的卷对卷半成品上;2) 将单个的其他部件整合到纸电池的卷对卷生产线上。印刷电子的最终目标是在同一基材上连续地印刷不同器件,从而在一条生产线上完成印刷电子产品的生产。这样完整连续的生产将有助于高效和经济的印刷电子产品制造。因为不同印刷电子元器件的印刷生产工艺不一致,一般情况下,每一步印刷后都需要加温干燥,干燥后有些部件又怕高温处理,这给自动化连续生产带来巨大挑战^[2]。

这些问题是曾经困扰纸电池发展和成本降低的核心问题。目前常州恩福赛印刷电子有限公司已经完成相关设备改造,设计并制造出世界首条纸电池批量化生产流水线,目前设备正在调试中,预计2017年下半年投入使用,有望在印刷电子应用产品的集成技术和集成生产方面有所突破。

4 结论

综上所述,纸电池作为一种全新的电池形式,对于传统的柱状电池和纽扣电池起到了一定程度的补充作用。在物联网、穿戴式设备、一次性医疗电子设备及离子导入面膜等方面的潜在应用存在着巨大的价值。此外,纸电池由于采用了非常经济高效的印刷电子技术,其产品的生产速度和成本都得到了有效的控制。在某些应用领域,甚至可以和用电设备共同在印刷工艺中实现制造。这种卷对卷的工业化生产方式为纸电池早日步入市场奠定了良好基础。截至目前为止,纸电池在有源/半有源RFID、穿戴式设备等方面的应用已经成功产业化,随着订单量和产量的提升,总体的生产成本会随着规模化程度的提高进一步下降,这样就可以在基本不增加原有物品价格的情况下,实现物品价值的提升。在纸电池产业化之路上,中国公司多年来已经积累了相当多的经验和知识产权,有望在未来纸电池应用市场即将腾飞之际大展宏图,让我们拭目以待。

参考文献 (References)

[1] 王倩. 柔性纸质电池的研制[D]. 天津: 天津大学, 2008.
Wang Qian. Research on soft paper-based battery[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008.

[2] 张强. 张霞昌: 纸质电池之父[J]. 发明与创新, 2007(6): 25-26.

Zhang Qiang. Zhang Xiachang: The father of paper battery[J]. Invention and Innovation, 2007(6): 25-26.

[3] 顾学明. 印刷纸电池及其在无线温度传感标签中应用[J]. 印刷电路信息(印刷电子技术), 2013(12): 26-29.
Gu Xueming. Paper battery and its applications in wireless temperature sensing tags[J]. Printed Circuit Information(Printed Electronics), 2013(12): 26-29.

[4] 欧阳珊. 走进纸电池[EB/OL]. (2007-05-21)[2017-05-25]. <http://www.ccidnet.com/2007/0521/1085933.shtml>.
Ouyang Shan. Learning paper battery[EB/OL]. (2007-05-21) [2017-05-25]. <http://www.ccidnet.com/2007/0521/1085933.shtml>.

[5] 周军. 纸电池[EB/OL]. (2011-05-06)[2017-05-25]. http://blog.sina.com.cn/s/blog_674880a40100uagz.html.
Zhou Jun. Paper battery[EB/OL]. (2011-05-06)[2017-05-25]. http://blog.sina.com.cn/s/blog_674880a40100uagz.html.

[6] 主题机会: 纸电池[EB/OL]. (2013-03-16)[2017-05-25]. http://blog.sina.com.cn/s/blog_af8991e401018mvc.html.
Theme opportunities: Paper batteries[EB/OL]. (2013-03-16)[2017-05-25]. http://blog.sina.com.cn/s/blog_af8991e401018mvc.html.

[7] 张霞昌. 纸电池和印刷电子[J]. 中国材料进展, 2014, 33(3): 186-188.
Zhang Xiachang. Paper battery and printed electronics[J]. Materials China 2014, 33(3): 186-188.

[8] 谭莹. 可穿戴依旧火爆,那么这个市场究竟怎么样了? [EB/OL]. (2015-10-27) [2017-05-25]. <http://m.leiphone.com/news/201510/w4zShELx-9ZhDWrpW.html>.
Tan ying. Wearable is still hot, then what exactly is the market?[EB/OL]. (2015-10-27) [2017-05-25]. <http://m.leiphone.com/news/201510/w4zShELx9ZhDWrpW.html>.

[9] 可穿戴设备市场规模及未来发展趋势[EB/OL]. (2015-11-24)[2015-05-25]. http://tech.southcn.com/t/2015-11/24/content_137581062.htm.
Wearable device market size and future trends[EB/OL]. (2015-11-24) [2015-05-25]. http://tech.southcn.com/t/2015-11/24/content_137581062.htm.

[10] 钟源. 看智能穿戴现状、瓶颈与未来 可穿戴设备将取代智能手机[EB/OL]. (2016-06-28) [2017-05-25]. <http://wearable.ofweek.com/2016-06/ART-12008-5006-30001892.html>.
Zhong Yuan. Smart phone will be replaced by wearable devices[EB/OL]. (2016-06-28) [2017-05-25]. <http://wearable.ofweek.com/2016-06/ART-12008-5006-30001892.html>.

[11] 钟源. 耿怡: 可穿戴设备将取代智能手机[EB/OL]. (2016-06-28) [2017-05-25]. http://www.jjckb.cn/2016-06/28/c_135471347.htm.
Zhong Yuan. Geng Yi: Smart phone will be replaced by wearable devices[EB/OL]. (2016-06-28) [2017-05-25]. http://www.jjckb.cn/2016-06/28/c_135471347.htm.

[12] 徐曼. 专家: 可穿戴设备将取代智能手机[EB/OL]. (2016-06-28) [2017-05-25]. <http://www.hbjjrb.com/kjzx/KJ/201606/827706.html>.
Xu Man. Expert: Smart phone will be replaced by wearable devices [EB/OL]. (2016-06-28) [2017-05-25]. <http://www.hbjjrb.com/kjzx/KJ/201606/827706.html>.

[13] 平板产业联盟. 全球可穿戴市场现状及未来趋势深度分析报告[EB/OL]. (2015-10-27)[2017-05-25]. http://app.semi.org.cn/a/sub_ic_design/ic_design_editcommend/62418.html.
Tablet Industry Alliance. The report of global wearable market status and future trends depth analysis[EB/OL]. (2015-10-27)[2017-05-25]. http://app.semi.org.cn/a/sub_ic_design/ic_design_editcommend/62418.html.

Paper battery and its application

ZHANG Xiachang^{1,2}, CAO Zhuo¹, WANG Zhan²

1. Institute of Printed Electronics Industry, Changzhou 213000, China

2. Changzhou Printed Electronics Co., Ltd., Changzhou 213001, China

Abstract Paper batteries have unique application value in many fields because of the advantages of high flexibility and low cost brought by the roll to roll process. This article expounds the research and development history, principle and process characteristics of printed paper batteries, introduces paper battery's application area including semi active RFID temperature tag, wearable device, iontophoresis mask, etc. The opportunities and challenges faced by printed paper batteries are briefly described as well.

Keywords printed electronics; paper battery; RFID tags; temperature label; iontophoresis

(编辑 王志敏)