

(21)申請案號：100126579

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/139 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M10/052 (2010.01)**H01M10/058 (2010.01)*

(30)優先權：2010/07/28 日本

2010-168984

(71)申請人：日產自動車股份有限公司 (日本) NISSAN MOTOR CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：佐藤雅信 SATO, MASANOBU (JP)；太田康雄 OHTA, YASUO (JP)；堀江英明
HORIE, HIDEAKI (JP)；青柳成則 AOYAGI, MASANORI (JP)

(74)代理人：林志剛

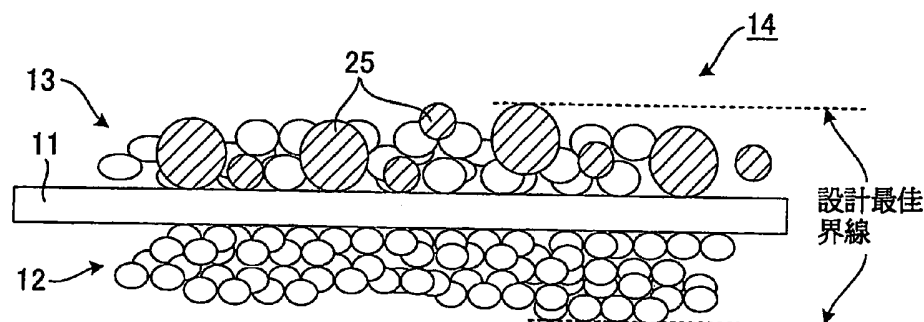
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：9 共 46 頁

(54)名稱

雙極型電極及使用其之雙極型二次電池以及雙極型電極之製造方法

(57)摘要

由：於集電體之一面形成含有第一活性物質來做為第一活性物質層之例如正極活性物質層；及於集電體之另一面形成含有壓縮強度小於第一活性物質之第二活性物質來做為第二活性物質層之例如負極活性物質層；所構成之雙極型電極。其次，使第二活性物質層含有壓縮強度大於第二活性物質之壓縮強度之添加材料的密度調整用添加劑。



11：集電體

12：正極活性物質層

13：負極活性物質層

14：雙極型電極

25：密度調整用添加劑

(21)申請案號：100126579

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl.：

*H01M4/139 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M10/052 (2010.01)**H01M10/058 (2010.01)*

(30)優先權：2010/07/28 日本

2010-168984

(71)申請人：日產自動車股份有限公司 (日本) NISSAN MOTOR CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：佐藤雅信 SATO, MASANOBU (JP)；太田康雄 OHTA, YASUO (JP)；堀江英明
HORIE, HIDEAKI (JP)；青柳成則 AOYAGI, MASANORI (JP)

(74)代理人：林志剛

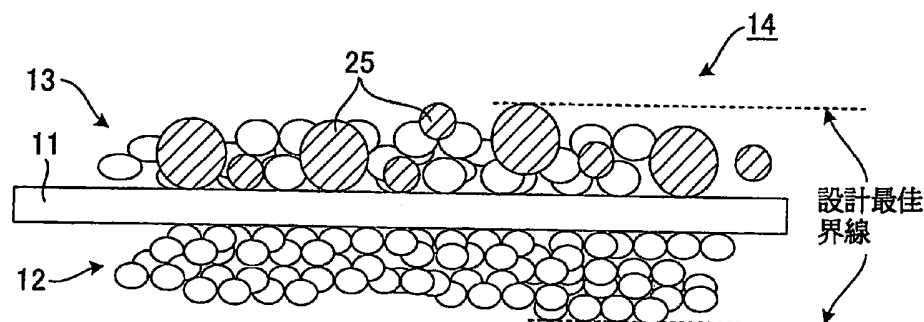
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：9 共 46 頁

(54)名稱

雙極型電極及使用其之雙極型二次電池以及雙極型電極之製造方法

(57)摘要

由：於集電體之一面形成含有第一活性物質來做為第一活性物質層之例如正極活性物質層；及於集電體之另一面形成含有壓縮強度小於第一活性物質之第二活性物質來做為第二活性物質層之例如負極活性物質層；所構成之雙極型電極。其次，使第二活性物質層含有壓縮強度大於第二活性物質之壓縮強度之添加材料的密度調整用添加劑。



11：集電體

12：正極活性物質層

13：負極活性物質層

14：雙極型電極

25：密度調整用添加劑

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於雙極型電極及使用其之雙極型二次電池以及雙極型電極之製造方法。

【先前技術】

近年來，隨著混合電動車（HEV）及電動車（EV）等電動車輛之需要的增加，該等電動車輛之驅動源之二次電池的生產量也增加。二次電池之構造，例如，JP1997-232003A所示之於具有直列層積之單電池的電池要素之正極及負極配置著集電板之構造的雙極型二次電池為大家所熟知。

JP1997-232003A之雙極型二次電池時，介由鋰離子傳導性電解質層，以全部正極材層與負極材層相對之方式，層積：只有單面配置著正極材層之集電體；至少1片之單面有正極材層、另一面有負極材層之集電體；以及只有單面配置著負極材層之集電體。其次，具備將該層積體之至少正極材層、負極材層、及電解質層從外氣阻隔之手段的電池要素。

[發明之概要]

然而，如JP1997-232003A所示之：於集電體之一面層積著正極活性物質層、於另一面層積著負極活性物質層之雙極型電極時，係於集電體之表背配置著不同之活性物質

層。所以，於雙極型電極之製作工程，將兩活性物質層同時沖壓時，因為集電體表背之兩活性物質層所發生之應力不同，可能導致雙極型電極產生反翹。

【發明內容】

有鑑於上述問題點，本發明之目的係在提供，可適度抑制雙極型電極之反翹之雙極型電極及使用其之雙極型二次電池以及雙極型電極之製造方法。

為了達成上述目的，本發明，係由：於集電體之一面，以含有第一活性物質之方式形成第一活性物質層；及於前述集電體之另一面，以含有壓縮強度小於第一活性物質之第二活性物質之方式形成第二活性物質層；所構成之雙極型電極。其次，於前述第二活性物質層，含有壓縮強度大於第二活性物質之壓縮強度的添加材料。

本發明之詳細及其他之特徵及優點，於說明書之以下述載進行說明，且如附錄圖式所示。

【實施方式】

以下，依據一實施形態，針對本發明之雙極型電極及使用其之雙極型二次電池以及雙極型電極之製造方法進行說明。此外，圖中，相同構件使用相同符號。此外，圖式之尺寸比率，為了說明上的方便，有放大圖示的情形，有時與實際比率不同。以下之各實施形態時，係以雙極型鋰離子二次電池為例來進行說明。

<電池之整體構造>

第1圖，使用本發明之雙極型電極之鋰離子二次電池之代表實施形態之扁平型（層積型）之鋰離子二次電池（以下，亦簡稱為雙極型鋰離子二次電池、或雙極型二次電池）之整體構造之模式的概略剖面圖。

如第1圖所示，本實施形態之雙極型鋰離子二次電池10，實際進行充放電反應之大致矩形的電池要素17，具有被密封於電池外裝材20之內部的構造。如第1圖所示，本實施形態之雙極型二次電池10之電池要素17，係以由2片以上所構成之雙極型電極14挾持著電解質層15，相鄰之雙極型電極14之正極活性物質層12與負極活性物質層13介由電解質層15而相對。此處，雙極型電極14，係於集電體11之單面配設有正極活性物質層12，而於另一面則配設有負極活性物質層13之構造。亦即，雙極型二次電池10時，具備有介由電解質層15層積著複數片：於集電體11之一面上含有正極活性物質層12，於另一面上含有負極活性物質層13之雙極型電極14；構造之電池要素17。

相鄰之正極活性物質層12、電解質層15、及負極活性物質層13，構成一個單電池層16。所以，雙極型二次電池10，亦可以視為具有層積著單電池層16之構成。此外，為了防止從電解質層15之電解液的洩漏所造成的液界，於單電池層16之周邊部配置密封部21。藉由配設該密封部21，使相鄰之集電體11間成為絕緣，亦可防止相鄰之電極間的

接觸，亦即，可防止正極活性物質層12與負極活性物質層13之接觸短路。

此外，位於電池要素17之最外層的正極側電極14a及負極側電極14b，也可以為非雙極型電極構造。例如，亦可以在位於電池要素17之最外層之正極側之最外層集電體11a之單面，形成正極活性物質層12。同樣的，亦可以在位於電池要素17之最外層之負極側之最外層集電體11b之單面，形成負極活性物質層13。此外，雙極型鋰離子二次電池10時，亦可分別將兼具正極耳機能之正極集電板18及兼具負極耳機能之負極集電板19接合於上下兩端之正極側最外層集電體11a及負極側最外層集電體11b。但是，延長正極側最外層集電體11a做為正極集電板18，再從電池外裝材20之層積板導出亦可。同樣的，延長負極側最外層集電體11b做為延長負極集電板19，同樣的，再從電池外裝材20之層積板導出之構造亦可。

此外，雙極型鋰離子二次電池10時，亦可以為將電池要素17部分減壓密封於電池外裝材20，再使正極集電板18及負極集電板19延伸至電池外裝材20之外部的構造。藉由該構造，可以防止使用時來自外部的衝擊、環境劣化。該雙極型鋰離子二次電池10之基本構成，可以說是直列連結著複數層積之單電池層16的構成。使用於雙極型二次電池10之本發明之雙極型電極14，以至少2層含有高分子材料之來構成集電體11。

其次，針對雙極型鋰離子二次電池10及使用其之雙極

型電極 14 之各構件進行說明。

集電體 11 之材料，並無特別限制，可以使用眾所皆知之物。例如，集電體 11 之材料，可以適度地使用鋁、不銹鋼（SUS）等。此外，集電體 11，亦可以含有高分子材料。例如，可以使用聚烯（聚丙烯、聚乙烯等）、聚酯（PET、PEN 等）、聚醯亞胺、聚醯胺、聚偏二氟乙烯（PVDF）。此時，為了使高分子材料具有導電性，以使碳（克特曼碳黑、乙炔碳、碳黑等）、及金屬（Al、Cu、SUS、Ti 等）等之粒子分散其中為佳。

正極活性物質層 12，含有正極活性物質，具有單電池 26 之正極機能。正極活性物質層 12，除了正極活性物質以外，尚可包含導電助劑、黏著劑等。正極活性物質，例如，可以使用也被使用於溶液系鋰離子電池之過渡金屬與鋰之複合氧化物。具體而言，以鋰-過渡金屬複合氧化物為佳，例如，錳酸鋰（ LiMn_2O_4 ）等之 Li-Mn 系複合氧化物及鎳酸鋰（ LiNiO_2 ）等之 Li-Ni 系複合氧化物。有時，亦可併用 2 種以上之正極活性物質。

負極活性物質層 13，含有負極活性物質，具有單電池 26 之負極機能。負極活性物質層 13，除了負極活性物質以外，尚可包含導電助劑、黏著劑等。負極活性物質，可以使用被使用於溶液系鋰離子電池之負極活性物質。

具體而言，以碳材料為佳。碳材料，例如，石墨、人造石墨、膨脹石墨等之石墨系碳材料（以下，亦簡稱為石墨）、碳黑、活性碳、碳纖維、焦炭、軟碳、硬碳等。最

好爲石墨、人造石墨、膨脹石墨等之石墨。石墨，例如，可以使用鱗片狀石墨、塊狀石墨等。人造石墨，可以使用塊狀石墨、高序石墨、鱗片狀石墨、纖維狀石墨。上述當中，最特之材料，爲鱗片狀石墨、塊狀石墨。使用鱗片狀石墨、塊狀石墨時，因爲充填密度高等理由，特別有利。有時，可以併用2種以上之負極活性物質。

尤其是，正極活性物質層12，藉由正極活性物質使用鋰-過渡金屬複合氧化物，負極活性物質層13，負極活性物質使用碳或鋰-過渡金屬複合氧化物，可以構成電容、輸出特性優良之電池。

此外，負極活性物質，並未受限爲碳或鋰-過渡金屬複合氧化物，只要爲由可以吸留、放出鋰之材料所構成者，並無特別限制。例如，亦可以含有與鋰合金化所得到之元素之形態來使用。與鋰合金化所得到元素，例如，矽、鍺、錫、鉛、鋁、銻、及鋅等。如上之元素，將含有單體、氧化物、或碳化物之活性物質當做負極活性物質來使用，可以追求電池之高電容化。此外，負極活性物質可以含有1種之該等元素，亦可以含有2種以上。其中，又以使負極活性物質含有矽或錫爲佳，最好爲含有矽。

含有與鋰合金化所得到之元素的負極活性物質之具體例，例如，金屬化合物、金屬氧化物、鋰金屬化合物、鋰金屬氧化物（包含鋰-過渡金屬複合氧化物）等。金屬化合物形態之負極活性物質，例如， LiAl 、 Li_4Si 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 等。此外，金屬氧化物形態之負極活性物質，例如

， SnO 、 SnO_2 、 GeO 、 GeO_2 、 In_2O 、 In_2O_3 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 SiO 、 ZnO 等。此外，負極活性物質層15可以只含有1種該等負極活性物質，亦可以含有2種以上。其中，以將 Li_4Si 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 、 SnO 、 SnO_2 、 SiO 當做負極活性物質為佳，最好使用 SiO 。

電解質層15，係含有具離子傳導性之高分子的層或液體電解質。本實施形態之電解質，係高分子膠體電解質，係使基材之隔板22含漬預凝膠溶液後，藉由化學架橋或物理架橋來當做高分子膠體電解質使用。此外，本實施形態之隔板22之融點，約 120°C ，電解質溶媒之沸點，約 140°C 。

<密封部>

密封部21，係用以密封電池要素17者。密封部21，配設於單電池26之外周部，用以密封電池要素17，來防止電解質之離子傳導度降低。此外，使用液體或半固體之膠體狀電解質，防止液漏所導致之液界。

密封先驅體，例如，適合使用以加壓變形來密貼於集電體11之橡膠系樹脂、或以加熱加壓之熱封來密貼於集電體11之烯類系樹脂等可熱封的樹脂。

橡膠系樹脂，並無特別限制。最好使用從矽系橡膠、氟系橡膠、烯類系橡膠、腈系橡膠群所選擇之橡膠系樹脂。該等橡膠系樹脂，因為密封性、耐鹼性、耐藥品性、耐久性、耐候性、耐熱性等優良，在使用環境下，亦可長期

間維持該等之優良性能而不會有品質劣化的情形。

可熱封的樹脂，做為密封部21，只要在電池要素17之所有使用環境下，可以發封優良密封效果者，並無特別限制。最好為從由矽、環氧樹脂、胺甲酸乙酯、聚丁二烯、烯類系樹脂（聚丙烯、聚乙烯等）、石蠟所構成之群組所選擇之樹脂。該等可熱封的樹脂，因為密封性、耐鹼性、耐藥品性、耐久性、耐候性、耐熱性等優良，在使用環境下，亦可長期間維持該等之優良性能而不會有品質劣化的情形。

<集電板（耳）>

正極及負極集電板18、19，係用以將電池要素17所生成之電力取出至雙極型二次電池10之外部。此外，正極及負極集電板18、19之材料，並無特別限制，可以使用眾所皆知之物。例如，可以適度地使用鋁、不銹鋼（SUS）、高分子材料等。

<外裝材>

外裝材20，係用以從外氣阻隔雙極型二次電池10之電池內部，其目的在保護電池內部。外裝材20，用以防止電池內部與電池外部之壓力差所造成的損傷，而以容易變形之具可撓性的板狀素材來形成。板狀素材，應為電解液及氣體不會透過，具有電絕緣性，對電解液等材料呈現化學安定。

板狀素材，可以適度地選用疊層膜、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯等。疊層膜，係以聚丙烯膜等絕緣性之合成樹脂膜覆蓋由鋁、不銹鋼、鎳、銅等金屬或含有該金屬之合金所構成之金屬箔。

雙極型二次電池10之電池要素17，以下述方式來製作。首先，將未硬化之密封部21配置於外周部，將於集電體11之一面形成有正極活性物質層12而另一面形成有負極活性物質層13之雙極型電極14、及含有隔板22之電解質層15，交互層積來形成層積體。其次，將於集電體11之一面或另一面形成有正極活性物質層12或負極活性物質層13之正極側電極14a及負極側電極14b，配置於層積體之層積方向的兩端面。其後，以熱沖壓機進行熱沖壓，將密封部21壓縮至特定厚度並使密封部21硬化，完成雙極型之電池要素17。

然而，雙極型電極14之製造時，通常，係將含有正極活性物質等之糊漿塗佈於集電體11之一面並使其乾燥，並將含有負極活性物質等之糊漿塗佈於集電體11之另一面並使其乾燥。其次，以提高表面平滑性及厚度均一性、以及得到期望之膜厚，從兩面對該電極構造體進行沖壓，來實施電極之密度調整。

然而，以電極之密度調整為目的之沖壓時，因為正極活性物質層12及負極活性物質層13之充填性的不同，充填性較低之活性物質層側的面方向延伸較大，一面會施壓過度，而發生集電體11表背之活性物質層厚度不同的現象。

如此一來，於集電體 11 之表背，因為活性物質層所發生之應力不同，而使集電體 11 亦即雙極型電極 14 發生反翹。

此種現象，於電動車用之雙極型鋰離子二次電池 10 時，因為要求高電容・高能源密度，塗佈之活性物質層較厚，沖壓所發生之應力也較大，故更為顯著。亦即，要求正極活性物質層 12 之高充填，以正極活性物質層 12 之高充填為目的的沖壓壓力，可能使負極活性物質層 13 過薄。此種雙極型電極 14 之反翹較大時，會使電池要素 17 之電容保持率降低，也可能導致對振動之耐久性降低。此外，也可能發生雙極型二次電池 10 之層積工程時之處理惡化，進行降低密封部 21 之信賴性。

所以，為了消除該問題點，雙極型電極 14 時，採用使正負極當中之含有壓縮強度較小之活性物質的活性物質層含有強度大於活性物質之壓縮強度之材料的構成。

第 2 圖係本實施形態之雙極型電極 14 的製造過程，第 2A 圖係正負極活性物質層 12、13 之沖壓前之狀態，第 2B 圖係沖壓後之狀態。

第 2A 圖之雙極型電極 14，係將含有正極活性物質等之漿體塗佈於集電體 11 之一面並進行乾燥，並將含有負極活性物質等之糊漿塗佈於集電體 11 之另一面並進行乾燥的狀態。於含有負極活性物質等之漿體，除了負極活性物質及黏著劑以外，尚含有由難以粉碎之硬粒子所構成之密度調整用添加劑 25，使其分散於做為漿體黏度調整溶媒之 N-甲基吡咯烷酮（NMP）來做為負極漿體。其次，於形成正極

活性物質層 12 後之集電體 11 之相反側面，塗佈含有該負極活性物質等之漿體並進行乾燥。

其次，針對正負極活性物質層 12、13 乾燥後之第 2A 圖所示之雙極型電極 14，從兩面對正負極活性物質層 12、13 進行沖壓來實施密度調整（參照第 2B 圖）。利用該沖壓之密度調整，爲了提高能源密度，應儘能壓平。然而，正負極活性物質層 12、13，尤其是，負極活性物質層 13 若施壓過度，則活性物質填埋於間隙，則過電壓增大，而發生鋰之電斥，進而導致壽命降低。例如，石墨時，若施壓超過 1.6 g/cc ，則壽命降低。亦即，沖壓密度調整潰量與電池之壽命降低，係替代關係。所以，應在不會降低壽命之範圍，針對各活性物質而爲最佳壓潰量之「設計最佳界線」。

沖壓操作，可以爲冷壓輥之方法或熱壓輥方法之任一方法。熱壓輥方法時，若活性物質層含有支援電解質及聚合性聚合物，應在該等分解之溫度以下來實施。輥式壓製機，並無特別限制，可以適度地使用滾壓機等傳統眾所皆知之輥式壓製機。但是，也可適度地利用平板沖壓等傳統眾所皆知之其他沖壓裝置及沖壓技術。沖壓壓力及時間等之條件，依據材料及期望之膜厚來改變。本實施形態時，正極活性物質層 12 之最佳沖壓壓力，例如，線壓 $60\text{--}350\text{ t/m}$ 時，利用上述沖壓之密度調整，係以此線壓來實施。

負極活性物質層 13，因爲含有漿體所含有之做爲密度調整用添加劑 25 的難以粉碎之硬粒子，即使於密度調整之沖壓時，亦不易粉碎。做爲該密度調整用添加劑 25 使用之

難以粉碎之硬粒子，可以調整其添加量、粒徑、及粒子之充填壓縮性，來調整相對於沖壓壓力之負極活性物質層 13 的厚度。所以，因為正極側活性物質層之高充填，即使以高沖壓壓力進行沖壓，亦可以保持特性最好之設計最佳厚度的負極活性物質層 13 厚度。

所以，可以抑制沖壓後之雙極型電極 14 之反翹，可抑制電池要素 17 之電容保持率之降低，亦可抑制對於振動之耐久性的降低。此外，可以提高做為雙極型二次電池 10 之層積工程時之處理性，亦可提高密封部 21 之信賴性。

由難以粉碎之硬粒子所構成之密度調整用添加劑 25，例如，氧化鋁粒子。此外，亦可使用二氧化鈦（ TiO_2 ）、氧化鎂（ MgO ）等之粒子。其次，例如，負極活性物質層 13 之厚度之設計最佳值為 $100\ \mu\text{m}$ 時，可以使用使體積黏度分佈 $D90: 30\ \mu\text{m}$ 、 $D50: 20\ \mu\text{m}$ 之粒子以 5-8 wt% 分散於做為漿體黏度調整溶媒之 NMP 的負極漿體。

做為密度調整用添加劑 25 之難以粉碎之硬粒子，如第 3 圖所示，其最大粒徑亦可以為與容易粉碎側之電極活性物質層之最佳厚度大致相等者。如此，即使添加物量較少，亦可發揮使負極活性物質層 13 之厚度保持在特性最好、設計最佳厚度的效果。由難以粉碎的硬粒子所構成之密度調整用添加劑 25 之例如氧化鋁粒子之粒徑，例如，在負極活性物質層 13 之厚度的設計最佳值為 $100\ \mu\text{m}$ 時，可以使用體積黏度分佈 $D90: 90\ \mu\text{m}$ 、 $D50: 60\ \mu\text{m}$ 。而且，以漿體之較少含有量（5 wt%），可使負極活性物質層 13 之厚度成

為 $100\ \mu\text{m}$ 。

此外，做為密度調整用添加劑 25 之難以粉碎的硬粒子，如第 4 圖所示，其添加物之形狀，可以為具有異向性之圓柱、圓錐、矩形體等之形狀，亦可以其長邊側最為容易粉碎側之電極活性物質層的最佳厚度。具有異向性之圓柱、圓錐、矩形體等之形狀，可以利用有開孔之遮蔽膠帶進行遮蔽之狀態而以銅 Cu 之電解析出來取得。具有該異向性之圓柱、圓錐、矩形體等之難以粉碎的硬粒子，當然包含傾倒而成為短邊在內，然而，藉由多數長邊立起，可以進行其厚度調整。此時，即使其添加物量更少，仍可發揮使負極活性物質層 13 之厚度保持特性最好的設計最佳厚度之效果。

此外，做為密度調整用添加劑 25 之難以粉碎的硬粒子，如第 5 圖所示，亦可以使用添加物本身可以當做活性物質使用之材料。此時，因為添加物本身為可充放電之活性物質，可以無充放電損失。做為密度調整用添加劑 25 之難以粉碎的硬粒子，例如，可以考慮硬的碳材。此外，也可使用矽 (Si)、氧化矽 (SiO) 等之二氧化矽 (SnO_2) 粒子。其次，例如，負極活性物質層 13 之厚度設計最佳值為 $90\ \mu\text{m}$ 時，其粒徑，例如，體積粒度分佈為 $D_{90} : 80\ \mu\text{m}$ 、 $D_{50} : 60\ \mu\text{m}$ ，可以使用以 5wt% 分散於做為漿體黏度調整溶媒之 NMP 的負極漿體。

此外，做為密度調整用添加劑 25 之難以粉碎的硬粒子，亦可以將難以粉碎側之電極活性物質層，亦即，將具有

與正極活性物質層12所有之沖壓壓力-延伸之關係相同之機械特性的添加物，添加於容易粉碎極側活性物質層，亦即，添加於負極活性物質層13。

亦即，雙極型電極14發生反翹之原因，如第9A圖所示，係正極活性物質層12及負極活性物質層13在沖壓時之延伸量不同所導致。其次，延伸量較多之極活性物質層，爲了抵銷延伸較少之極活性物質層側的位移差，承受到內部應力，而發生如第9B圖所示之反翹。

所以，爲了解決上述問題，如第6A圖所示，對容易粉碎電極活性物質層側，添加具有與難以粉碎之電極活性物質層之活性物質相同沖壓壓力-延伸之機械特性的添加物。藉此，添加物之延伸，成爲延伸較少之極活性物質層側的速率，如第6B圖所示，反翹獲得抑制。藉由該反翹獲得抑制，可以抑制電池要素17之電容保持率的降低，也可抑制對振動之耐久性的降低。此外，可以提高雙極型二次電池10之組合工程的處理性，也可提高層積之密封材的信賴性。

使用之添加物，例如， TiO_2 添加劑。此外，亦可使用 MgO 等之粒子。其次，例如，負極活性物質層13之厚度的設計最佳值爲 $100\ \mu\text{m}$ 時，其粒徑，例如，體積黏度分佈 $D_{90}: 80\ \mu\text{m}$ 、 $D_{50}: 60\ \mu\text{m}$ ，可以使用以5wt%分散於做爲漿體黏度調整溶媒之NMP的負極漿體。

專利申請人所進行之實驗，係於正極活性物質、負極活性物質、及添加物分別添加5wt%之 LiNiO_2 、石墨、及

TiO_2 之單體的黏著劑，塗佈於做為集電體11之鋁箔後，調查沖壓壓力-面方向延伸之關係。第7圖，係相對於沖壓壓力之正極活性物質層12側之面方向之延伸特性與負極活性物質層13之面方向之延伸特性、以及做為添加物之 TiO_2 單體之面方向之延伸特性。該實驗之結果， TiO_2 之面方向延伸量與 LiNiO_2 之面方向延伸量皆為約1%程度，確認到未發生電極之反翹。

此外，亦可以於容易粉碎電極活性物質層側，添加具有比難以粉碎電極活性物質層之活性物質更難以粉碎之沖壓壓力-延伸之機械特性的添加物。此時，正極活性物質層12與負極活性物質層13之沖壓-延伸之機械特性更為接近，而使沖壓時之延伸率之差減少。尤其是，添加難以粉碎之添加物，可以減少以取得集電體11之兩面之強度平衡的必要添加量。

第8圖所示之實施例，係於集電體之形成有負極活性物質層之側，設置多數難以粉碎之硬突起，而為使其包含於所形成之負極活性物質層的構成。此外，與上述說明所出現之裝置相同之裝置，賦予相同符號，並省略其說明或將其簡化。

本實施例時，所使用之集電體11，係利用圓柱狀之壓花輪（例如，圓柱 ϕ 2、5mm間距、深度：90 μm ），對導電填料含有樹脂膜實施高溫沖壓加工，如第8A圖所示，而將多數壓花突起26配設於形成有負極活性物質層13之側。

其次，正極活性物質，例如，將以 LiNiO_2 粉末做為黏

著劑之PVDF及當做導電助劑之碳粉末進行混合。其次，使其分散於當做漿體黏度調整溶媒之NMP來製作正極漿體，塗佈於上述集電體11之沒有壓花突起之面並進行乾燥，來形成正極活性物質層12。

其次，負極活性物質，例如，將石墨粉末與做為黏著劑之PVDF進行混合，使其分散於當做漿體黏度調整溶媒之NMP來製作負極漿體。其次，塗佈於集電體11之有壓花突起26之面並進行乾燥，來形成負極活性物質層13，而形成雙極型電極14。

其次，針對雙極型電極14，從兩面進行正負極活性物質層12、13之沖壓，而得到密度經過調整之雙極型電極14，如第8B圖所示。分別經過沖壓後之負極活性物質層13的厚度，受到形成於集電體11之多數壓花突起26之高度的限制，例如，為 $90\mu\text{m}$ ，例如，為 $100\mu\text{m}$ 。

所以，本實施例時，負極活性物質層13，因為內部含有設於集電體11之難以粉碎之堅硬的多數壓花突起26，密度調整之沖壓時，不易被壓平。所以，因為正極側活性物質層之高充填，即使以高沖壓壓力進行沖壓，亦可使負極活性物質層13之厚度保持於特性最好的設計最佳厚度。所以，可以防止雙極型電極14發生反翹之原因，亦即，可以防止正極活性物質層12及負極活性物質層13於沖壓時之延伸量的不同。如此，以抑制反翹，可以抑制電池要素17之電容保持率的降低，也可抑制對振動之耐久性的降低。此外，可提高雙極型二次電池10之層積工程時之處理性，而

且，可以提高層積之密封材的信賴性。

本實施形態，具有以下述載之效果。

(1) 係由：於集電體 11 之一面形成含有第一活性物質之第一活性物質層，例如，正極活性物質層 12；及於集電體 11 之另一面形成含有壓縮強度小於第一活性物質之第二活性物質的第二活性物質層，例如，負極活性物質層 13；所構成之雙極型電極 14。其次，第二活性物質層含有壓縮強度大於第二活性物質之壓縮強度之做為添加材料之密度調整用添加劑 25。

所以，第二活性物質層，藉由壓縮強度較大之添加材料，可以抑制沖壓時之壓平量。所以，因為正極活性物質層側 12 之高充填，即使以高沖壓壓力從兩面對雙極型電極 14 進行沖壓，可以減少第二活性物質層相對於第一活性物質層之延伸率的差。藉此，可以縮小發生於集電體 11 之表背之活性物質層 12、13 的應力差，故可抑制雙極型電極 14 之反翹。結果，可以抑制電池要素 17 之電容保持率的降低，也可抑制對振動之耐久性的降低。此外，可以提高雙極型二次電池 10 之層積工程時的處理性，也可提高密封部 21 的信賴性。

(2) 第 3 圖所示之雙極型電極 14 時，因為添加材料之密度調整用添加劑 25 的粒徑大於第二活性物質之粒徑，可以減少以得到效果 (1) 為目的之必要添加材料的添加量。此外，如第 4 圖所示，密度調整用添加劑 25 之形狀為其長邊尺寸接近第二活性物質層之沖壓後之厚度尺寸，圓柱

、圓錐、或矩形體等具有異向性之形狀時，可以進一步減少以得到效果（1）為目的之必要添加材料的添加量。

（3）第6圖所示之雙極型電極14時，因為做為添加材料之密度調整用添加劑25的壓縮強度等於第一活性物質之壓縮強度，藉由所含之添加材料，第二活性物質層之沖壓時之延伸與第一活性物質層相等，不受沖壓壓力之影響，可以抑制雙極型電極14之反翹。

（4）第5圖所示之雙極型電極14時，因為添加材料其本身可當做活性物質來使用，可抑制雙極型電極14之反翹，因為添加物本身為可充放電之活性物質，故可以無充放電損失。

（5）藉由於單獨或複數個層積之效果（1）-（4）之任一項所記載之雙極型電極14的外周部分配置著密封部21，並於層積兩端之一面配設正極活性物質層12及負極活性物質層13的集電體11a、11b之層積，可形成電池要素17。該電池要素17，因為可抑制雙極型電極14之反翹，故可抑制電池要素17之電容保持率的降低，也可抑制對振動之耐久性的降低。此外，可以提高雙極型二次電池10之層積工程時的處理性，可降低電池要素17之製造成本。此外，因為可抑制雙極型電極14之反翹，可以提高配置於外周部分之密封部21之密封性能的信賴性。

（6）因為製造方法係含有：於集電體11之一面塗佈含有第一活性物質之漿體的工程、及將由壓縮強度小於第一活性物質之第二活性物質與壓縮強度大於第二活性物質

之壓縮強度之添加材料的密度調整用添加劑 25 所混合而成之漿體塗佈於集電體 11 之另一面的工程，無需增加其製造工程，即可製造雙極型電極 14。而且，以塗佈於集電體 11 兩面之漿體乾燥後所形成之正負極活性物質層 12、13 之密度調整為目的之沖壓時，可以減少第二活性物質層相對於第一活性物質層之延伸率之差。結果，可以縮小發生於集電體 11 表背之活性物質層 12、13 的應力差，而可抑制雙極型電極 14 之反翹。

(7) 將壓縮強度大於第二活性物質之壓縮強度之做為添加材料之密度調整用添加劑 25 的粒徑，設定成與第二活性物質層之厚度設計值相等之大小，以沖壓進行正負極活性物質層 12、13 之密度調整後之第二活性物質層的厚度，可以近似設計值之厚度。而且，可以減少混合於第二活性物質之添加材料的添加量。

(8) 第 8 圖所示之雙極型電極時，為了抑制第二活性物質層之沖壓時之粉碎量，於集電體 11 之形成有第二活性物質層之側，配設多數與設計值等高之由難以粉碎之硬突起所形成之壓花突起 26 做為第二活性物質層內含之材料。藉此，利用沖壓之正負極活性物質層 12、13 之密度調整後之第二活性物質層的厚度，可以為近似設計值之厚度，因為正極活性物質層例 12 之高充填，以高沖壓壓力從兩面對雙極型電極 14 進行沖壓時，可減少第二活性物質層相對於第一活性物質層之延伸率之差，而縮小發生於集電體 11 表背之活性物質層 12、13 的應力差，而可抑制雙極型電極 14

之反翹。所以，可以抑制電池要素17之電容保持率的降低，可抑制對振動之耐久性的降低。而且，無需變更正負極活性物質，即可形成無反翹之雙極型電極14。此外，配設於集電體11之與設計值等高之難以粉碎之硬突起，例如，使用圓柱狀之壓花輪（圓柱 ϕ 2、5mm間距、深度：90 μ m），以高溫沖壓加工很容易即可形成集電體11。

[實施例]

以下，利用各實施例，針對本發明之雙極型二次電池10及雙極型電極14進行說明。然而，本發明並未受限於各實施例。

實施例1

首先，以下述要領製作正極活性物質層12。亦即，分別以90：5：5（重量比）使 LiNiO_2 粉末（活性物質、累積黏度分佈50%：10 μ m、10%：2 μ m）、PVDF（黏結材）、碳粉末（導電助劑）分散於做為漿體黏度調整溶媒之NMP，來製作正極漿體，於集電體11之導電填料含有樹脂膜上，以塗佈機進行塗佈並乾燥，得到正極活性物質層12。以此所得到之正極活性物質層12，壓縮強度為1600-2400 kg/cm^2 。壓縮強度有其誤差範圍，其原因係因為活性物質之粒徑不同等。此點於後述之石墨、硬碳、矽亦相同。

其次，以下述要領製作負極活性物質層13。亦即，分

別以 90 : 5 : 5 (重量比) 使石墨粉末 (活性物質、累積極度分佈 50% : $20\ \mu\text{m}$ 、10% : $5\ \mu\text{m}$ 、壓縮強度 480-720 kg/cm²)、PVDF (黏結材)、做為密度調整用添加劑 25 之氧化鋁 (體積粒度分佈 D90 : $30\ \mu\text{m}$ 、D50 : $20\ \mu\text{m}$) 分散於做為漿體黏度調整溶媒之 NMP，來製作負極漿體，於形成正極活性物質層 12 後之導電填料含有樹脂膜之相反側，以塗佈機進行塗佈並乾燥，得到第 2 圖所示之雙極型鋰離子二次電池 10 之雙極型電極 14。

其次，因為正極活性物質層 12 之最佳沖壓壓力為線壓 60-350 t/m，以該線壓同時利用輥式壓製機對正極活性物質層 12 及負極活性物質層 13 進行沖壓。各活性物質層之沖壓後之厚度，正極為 $100\ \mu\text{m}$ ，負極為 $90\ \mu\text{m}$ 。此外，設計最佳值為 $100\ \mu\text{m}$ 。

其次，以下述所示之要領製作雙極型二次電池 10。使由離子傳導性高分子基體之先驅體之平均分子量 7500-9000 之單體溶液 (聚氧化乙烯與聚氧化丙烯之共聚物) 5 wt%、電解液之 EC+DMC (1 : 3) 95 wt%、1.0M LiBF₄、聚合反應起始劑 (BDK) 所構成之預凝膠溶液含浸於聚丙烯製之不織布 $50\ \mu\text{m}$ ，夾於石英玻璃基板，照射 15 分鐘之紫外線來實施先驅體之架橋，而得到膠體聚合物電解質層 15。

其後，將浸有電解質之不織布載置於雙極型電極 14 之負極活性物質層 13 上，於其周圍配設三層構造之熱熔膠做為密封材。進行該等之層積，進行 4 層層積後，從密封部

21之上下施加熱及壓力來使其熔結，而將各層密封。以層積封包密封該等層積體，來形成雙極型二次電池10。

實施例2

首先，與實施例1相同，製作正極活性物質層12。此外，以下述要領來製作負極活性物質層13。亦即，分別以85：7：8（重量比）使石墨粉末（活性物質、累積粒度分佈50%：20 μ m、10%：5 μ m）、PVDF（黏結材）、做為密度調整用添加劑25之氧化鋁（體積粒度分佈D90：30 μ m、D50：20 μ m）分散於做為漿體黏度調整溶媒之NMP，來製作負極漿體，於形成正極活性物質層12後之導電填料含有樹脂膜之相反側，以塗佈機進行塗佈並乾燥，得到第2圖所示之雙極型鋰離子二次電池10之雙極型電極14。其次，以與實施例1相同之線壓，利用輥式壓製機同時對正極活性物質層12及負極活性物質層13進行沖壓。各活性物質層之沖壓後的厚度，正極為100 μ m，負極為105 μ m。此外，設計最佳值為105 μ m。其次，以與實施例1相同之方法，形成雙極型二次電池10。

實施例3

首先，與實施例1相同，製作正極活性物質層12。此外，以下述要領來製作負極活性物質層13。亦即，分別以90：5：5（重量比）使石墨粉末（活性物質、累積粒度分佈50%：20 μ m、10%：5 μ m）、PVDF（黏結材）、做為

密度調整用添加劑 25 之氧化鋁（體積粒度分佈 D90：90 μm 、D50：60 μm ）分散於做為漿體黏度調整溶媒之 NMP，來製作負極漿體，於形成正極活性物質層 12 後之導電填料含有樹脂膜之相反側，以塗佈機進行塗佈並乾燥，得到第 3 圖所示之雙極型鋰離子二次電池 10 之雙極型電極 14。其次，以與實施例 1 相同之線壓，利用輥式壓製機同時對正極活性物質層 12 及負極活性物質層 13 進行沖壓。各活性物質層之沖壓後的厚度，正極為 100 μm ，負極為 100 μm 。此外，設計最佳值為 100 μm 。其次，以與實施例 1 相同之方法，形成雙極型二次電池 10。

實施例 4

首先，與實施例 1 相同，製作正極活性物質層 12。此外，以下述要領來製作負極活性物質層 13。亦即，分別以 90：5：5（重量比）使石墨粉末（活性物質、累積粒度分佈 50%：20 μm 、10%：5 μm ）、PVDF（黏結材）、做為密度調整用添加劑 25 之硬碳添加劑（體積粒度分佈 D90：80 μm 、D50：60 μm 、壓縮強度 1440-2160 kg/cm^2 ）分散於做為漿體黏度調整溶媒之 NMP，來製作負極漿體，於形成正極活性物質層 12 後之導電填料含有樹脂膜之相反側，以塗佈機進行塗佈並乾燥，得到第 5 圖所示之雙極型鋰離子二次電池 10 之雙極型電極 14。其次，以與實施例 1 相同之線壓，利用輥式壓製機同時對正極活性物質層 12 及負極活性物質層 13 進行沖壓。各活性物質層之沖壓後的厚度，

正極為 $100\ \mu\text{m}$ ，負極為 $90\ \mu\text{m}$ 。此外，設計最佳值為 $90\ \mu\text{m}$ 。其次，以與實施例 1 相同之方法，形成雙極型二次電池 10。

實施例 5

首先，所使用之集電體 11，係利用圓柱狀之壓花輪（例如，圓柱 $\phi\ 2.5\text{mm}$ 間距、深度： $90\ \mu\text{m}$ ），對導電填料含有樹脂膜實施高溫沖壓加工，而如第 8A 圖所示，於形成著負極活性物質層 13 之側，配設多數之壓花突起 26。

其次，以塗佈機，將與實施例 1 相同之方式所製作之正極漿體塗佈於導電填料含有樹脂膜之未實施壓花加工之面上並進行乾燥，來製作正極活性物質層 12。

其次，以下述要領來製作負極活性物質層 13。亦即，分別以 95：5（重量比）使石墨粉末（活性物質、累積粒度分佈 50%： $20\ \mu\text{m}$ 、10%： $5\ \mu\text{m}$ ）、PVDF（黏結材）分散於做為漿體黏度調整溶媒之 NMP，來製作負極漿體，以塗佈機，於形成正極活性物質層 12 後之導電填料含有樹脂膜之相反側之壓花加工面側進行塗佈並乾燥，得到第 8B 圖所示之雙極型鋰離子二次電池 10 之雙極型電極 14。

其次，以與實施例 1 相同之線壓，以輥式壓製機同時對正極活性物質層 12 及負極活性物質層 13 進行沖壓。各活性物質層之沖壓後的厚度，正極為 $100\ \mu\text{m}$ ，負極為 $100\ \mu\text{m}$ 。此外，設計最佳值為 $100\ \mu\text{m}$ 。其次，以與實施例 1 相同之方法，形成雙極型二次電池 10。

實施例 6

首先，與實施例 1 相同，製作正極活性物質層 12。此外，以下述要領來製作負極活性物質層 13。亦即，分別以 90：5：5（重量比）使石墨粉末（活性物質、累積粒度分佈 50%：20 μm 、10%：5 μm ）、PVDF（黏結材）、做為密度調整用添加劑 25 之 TiO_2 添加劑（體積粒度分佈 D90：80 μm ，D50：60 μm ）分散於做為漿體黏度調整溶媒之 NMP，來製作負極漿體，於形成正極活性物質層 12 後之導電填料含有樹脂膜之相反側，以塗佈機進行塗佈並乾燥，得到第 6 圖所示之雙極型鋰離子二次電池 10 之雙極型電極 14。

其次，以與實施例 1 相同之線壓，利用輥式壓製機同時對正極活性物質層 12 及負極活性物質層 13 進行沖壓。各活性物質層之沖壓後的厚度，正極為 100 μm ，負極為 100 μm 。此外，設計最佳值為 100 μm 。

此外，對正極活性物質之 LiNiO_2 、負極活性物質之石墨、及添加物之 TiO_2 之各單體添加 5wt% 之黏著劑，並分別塗佈於做為集電體 11 之鋁箔後，調查沖壓壓力-面方向延伸之關係。於目標之沖壓壓力時，確認到 TiO_2 之面方向延伸量與 LiNiO_2 之面方向延伸量相同。

此外，整修後之雙極型電極 14 之延伸率方面，正極活性物質層 12 及負極活性物質層 13，被整修成共約 1% 程度之延伸，以目視亦可確認到雙極型電極 14 未發生反翹。其次

，以與實施例1相同之方法，形成雙極型二次電池10。此外，亦可以矽（壓縮強度 $960-1440\text{kg/cm}^2$ ）來取代上述各實施例之石墨粉末。如上面所述，只要為與鋰之合金化所得到之元素即可，並未限定要使用矽，矽，即使於與鋰之合金化所得到之元素當中，不但從電容及能源密度之觀點，從實用性及硬度之觀點而言，也十分良好。但是，將石墨粉末或與鋰合金化所得到之元素之其一當做負極活性物質時，比較上述各實施例之正極活性物質層12及負極活性物質層13，負極活性物質層13較容易被粉碎。所以，將密度調整用添加劑25添加於負極。

比較例1

首先，與實施例1相同，製作正極活性物質層12。此外，以下述要領來製作負極活性物質層13。亦即，分別以95：5（重量比）使石墨粉末（活性物質、累積粒度分佈50%： $20\mu\text{m}$ 、10%： $5\mu\text{m}$ ）、PVDF（黏結材）分散於做為漿體黏度調整溶媒之NMP，來製作負極漿體，於形成正極活性物質層12後之導電填料含有樹脂膜之相反側，以塗佈機進行塗佈、乾燥、壓縮，得到雙極型鋰離子二次電池10之雙極型電極14。

其次，以與實施例1相同之線壓，利用輥式壓製機同時對正極活性物質層12及負極活性物質層13進行沖壓。各活性物質層之沖壓後的厚度，正極為 $100\mu\text{m}$ ，負極為 $70\mu\text{m}$ 。此外，設計最佳值為 $85\mu\text{m}$ 。此外，所得到之雙極

型電極 14，以目視確認到反翹非常大。其次，以與實施例 1 相同之方法，形成雙極型二次電池 10。

[評估試驗方法]

<電容確認試驗>

針對各 20 個之實施例 1-6 及比較例 1 之雙極型二次電池 10，依下述要領，首先，實施電容確認試驗。電容確認試驗，以相當於電池電容之 0.1C 之電流，至 13.5V 為止進行定電流充電（CC），其後，為定電壓充電（CV），進行合計 15 小時之充電後，以 0.1C 之電流放電至 7.5V，來實施充放電容量之確認。

<充放電周期試驗>

其次，針對各 20 個之實施例 1-6 及比較例 1 之雙極型二次電池 10，依下述要領，實施充放電周期試驗。試驗，以相當於電池電容之 0.5C 之電流，至 13.5V 為止進行定電流充電（CC），其後，進行定電壓充電（CV），進行合計 5 小時充電後，以 0.5C 之電流放電至 7.5V，以該周期做為 1 周期，實施 100 周期之充放電周期實驗。其次，測定 100 周期之充放電周期後之充放電容量，於第一次充放電周期後之充放電容量為 100% 時，以所保持之某種程度之充放電容量做為周期保持率。

<加振試驗>

其次，針對各 20 個之實施例 1-6 及比較例 1 之雙極型二次電池 10，以相當於電池電容之 0.5C 之電流，至 13.5V 為止進行定電流充電（CC），其後，以定電壓進行充電（CV），合計進行 5 小時充電後，依下述要領，長時間使其振動，其後，進行電壓測定，來實施電壓維持率之測定。振動試驗，針對確實固定之各二次電池 10，以垂直方向之振幅為 3mm、50Hz 之單調振動，實施 200 小時。其次，各 20 個之各二次電池 10 於振動試驗後，針對是否有從密封部 21 發生液漏進行評估，同時，測定振動試驗後之輸出電壓，實施相對於振動試驗前之輸出電壓之電壓維持率 V 的評估。

表 1，係實施例 1-6 及比較例 1 之雙極型二次電池 10 之充放電 100 周期後之周期保持率 %、及是否有從密封部 21 發生液漏之評估、以及加振試驗後之電壓維持率（相對於振動試驗前之輸出電壓的電壓降低量 V）之評估結果。

[表1]

	周期保持率(100cyc後)	加振試驗
實施例1	85%	15/20無液漏OK 平均-0.2V
實施例2	93%	17/20無液漏OK 平均-0.12V
實施例3	94%	18/20無液漏OK 平均-0.11V
實施例4	93%	18/20無液漏OK 平均-0.19V
實施例5	94%	17/20無液漏OK 平均-0.18V
實施例6	91%	20/20無液漏OK 平均-0.10V
比較例1	50%	2/20無液漏OK 平均-4.5V (密封部液界而發生電位下降)

如表 1 所示，充放電周期試驗之試驗結果時，將比較例 1 與實施例 1-6 進行比較，比較例 1 時，負極活性物質層 13 之厚度為設計最佳值 $85\mu\text{m}$ ，相對於此，因為 $70\mu\text{m}$ 即

過度沖壓，充放電容量大幅降低成周期保持率50%。

相對於此，負極活性物質層13之厚度為等於或稍小於設計最佳值之實施例1-6時，保持周期保持率85-94%之良好充放電容量。

此外，將1-6進行比較，負極活性物質層13之厚度稍小於設計最佳值之實施例1時，充放電容量的降低為較大之周期保持率85%。然而，負極活性物質層13之厚度等於設計最佳值之實施例2-6時，得到充放電容量僅少許降低之周期保持率91-94%的良好結果。

此外，加振試驗之結果時，將比較例1與實施例1-6進行比較，比較例1時，電壓維持率平均為大幅降低之-4.5V。其原因，應係密封部21液漏使集電體11間產生液界短路而導致電位下降。此外，20個當中之18個沒有液漏，只有2個發生液漏。

相對於此，實施例1-6時，電壓維持率平均抑制於少許降低之-0.1V至0.2V。此外，有無發生液漏之目視評估時，實施例1時，20個當中有5個發生液漏，實施例2-5時，20個當中有少數之2-3個發生液漏，此外，實施例6時，沒有發生液漏。其原因，應該是實施例1時，負極活性物質層13之厚度稍小於設計最佳值，而使雙極型電極14發生反翹，而該反翹導致密封不良。另一方面，實施例2-6時，應是負極活性物質層13之厚度保持與設計最佳值相等，抑制了雙極型電極14之反翹，因而抑制該反翹所導致的密封不良。尤其是，實施例6時，因為將負極活性物質層13

及正極活性物質層12之沖壓時的延伸率調整成相同，應是雙極型電極14未發生反翹，所以，大幅抑制密封不良。

以上，係針對本發明之實施形態進行說明，然而，上述實施形態只是本發明之適用例之一部分，本發明之技術範圍並未受限於上述實施形態之具體構成。

本專利申請，依據2010年7月28日向日本國特許廳提出之日本特願2010-168984，主張優先權，該申請書之全部內容可供本說明書參照使用。

【圖式簡單說明】

第1圖係本發明之一實施形態之雙極型二次電池之整體構造模式的概略剖面圖。

第2A圖係將密度調整用添加劑混合於負極活性物質之雙極型電極之沖壓前之狀態的說明圖。

第2B圖係第2A圖之雙極型電極之沖壓後之狀態的說明圖。

第3圖係將粒徑較大之密度調整用添加劑混合於負極活性物質之雙極型電極之沖壓後之狀態的說明圖。

第4圖係將具備異向性形狀之密度調整用添加劑混合於負極活性物質之雙極型電極之沖壓後之狀態的說明圖。

第5圖係將當做活性物質使用之密度調整用添加劑混合於負極活性物質之雙極型電極之沖壓後之狀態的說明圖。

第6A圖係將具有與正極活性物質層所具有之沖壓壓

力-延伸關係相同之機械特性之密度調整用添加劑混合於負極活性物質之雙極型電極之沖壓前之狀態的說明圖。

第6B圖係第6A圖之雙極型電極之沖壓後之狀態的說明圖。

第7圖係相對於正負極活性物質及密度調整用添加劑之沖壓壓力之面方向延伸的特性圖。

第8A圖係將相當於密度調整用添加劑之突起設置於集電體之實施例之集電體之透視圖。

第8B圖係由第8A圖之集電體所構成之雙極型電極之沖壓後之狀態的說明圖。

第9A圖係利用公知技術之雙極型電極之沖壓前之狀態的說明圖。

第9B圖係第9A圖之雙極型電極之沖壓後之狀態的說明圖。

【主要元件符號說明】

10：雙極型二次電池

11：集電體

11a：集電體

11b：集電體

12：正極活性物質層

13：負極活性物質層

14：雙極型電極

14a：正極側電極

14b：負極側電極

15：電解質層

16：單電池層

17：電池要素

18：正極集電板

19：負極集電板

20：外裝材

21：密封部

22：隔板

25：密度調整用添加劑

26：壓花突起

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100126579

※申請日：100 年 07 月 27 日

※IPC 分類：

H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

雙極型電極及使用其之雙極型二次電池以及雙極型電極之製造方法

二、中文發明摘要：

由：於集電體之一面形成含有第一活性物質來做為第一活性物質層之例如正極活性物質層；及於集電體之另一面形成含有壓縮強度小於第一活性物質之第二活性物質來做為第二活性物質層之例如負極活性物質層；所構成之雙極型電極。其次，使第二活性物質層含有壓縮強度大於第二活性物質之壓縮強度之添加材料的密度調整用添加劑。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種雙極型電極，係由：以含有第一活性物質之方式形成於集電體之一面的第一活性物質層，及以含有壓縮強度小於第一活性物質之第二活性物質之方式形成於前述集電體之另一面的第二活性物質層；所構成之雙極型電極，其特徵為：

前述第二活性物質層含有壓縮強度大於第二活性物質之壓縮強度的添加材料。

2.如申請專利範圍第1項所記載之雙極型電極，其中前述添加材料之粒徑，大於第二活性物質之粒徑。

3.如申請專利範圍第1或2項所記載之雙極型電極，其中

前述添加材料之壓縮強度，等於第一活性物質之壓縮強度。

4.如申請專利範圍第1或2項所記載之雙極型電極，其中前述添加材料之壓縮強度，大於第一活性物質之壓縮強度。

5.如申請專利範圍第1至4項之任一項所記載之雙極型電極，其中

前述添加材料，係其本身可當做活性物質使用者。

6.一種雙極型二次電池，

使用如申請專利範圍第1至5項之任一項所記載之雙極型電極。

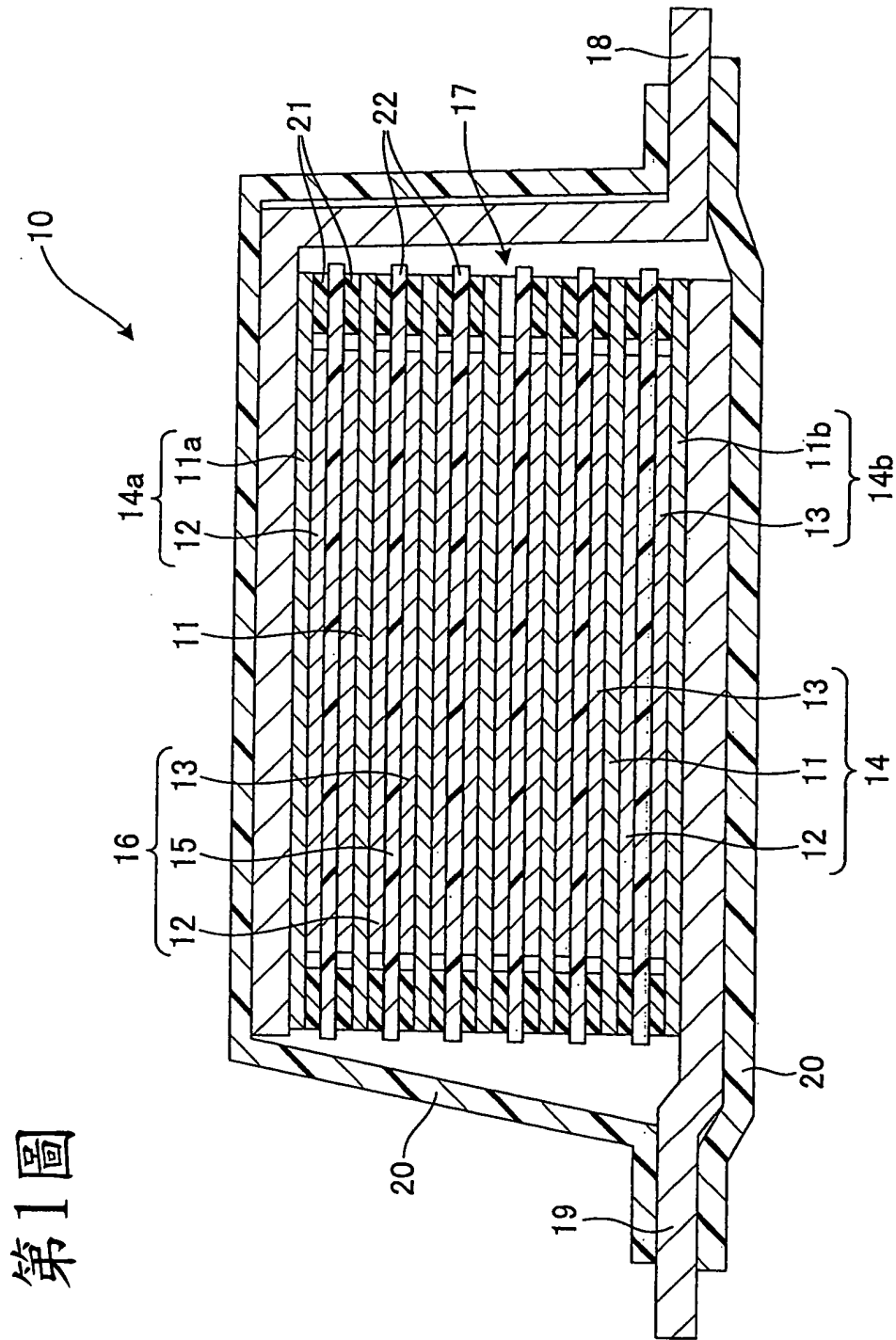
7.一種雙極型電極之製造方法，含有：

於集電體之一面塗佈含有第一活性物質之漿體的工程
；及

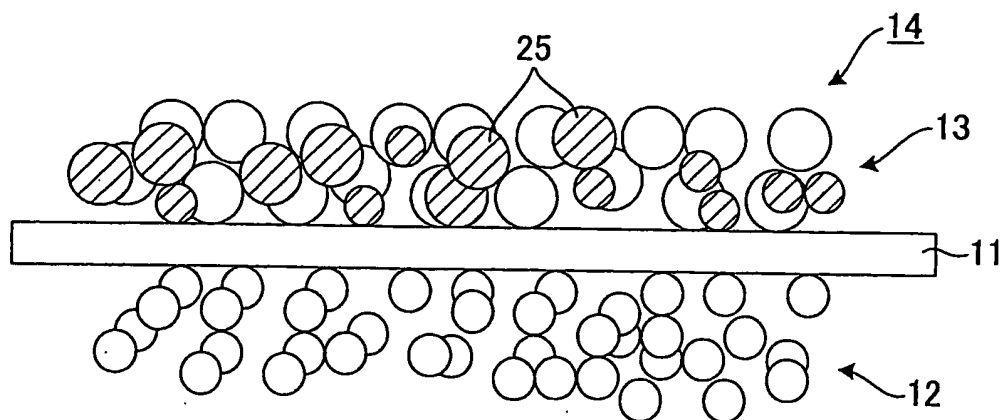
於前述集電體之另一面塗佈混合著壓縮強度小於前述
第一活性物質之第二活性物質、與壓縮強度大於第二活性
物質之壓縮強度之添加材料之漿體的工程。

8.如申請專利範圍第7項所記載之雙極型電極之製造
方法，其中

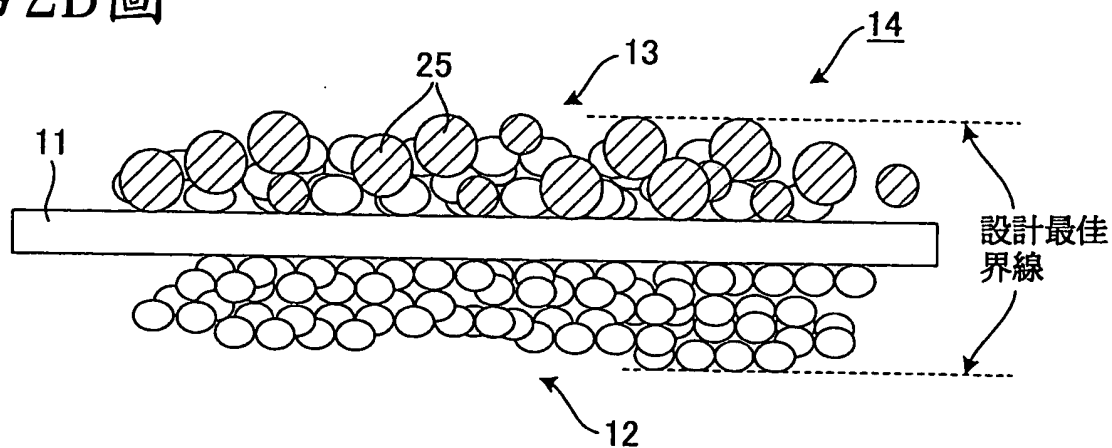
壓縮強度大於前述第二活性物質之壓縮強度之添加材
料的粒徑，設定成與第二活性物質層之厚度設計值相等。



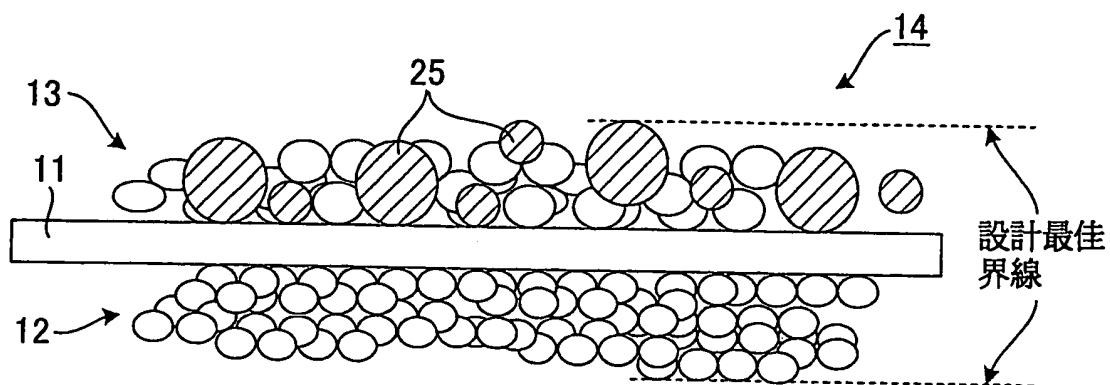
第2A圖



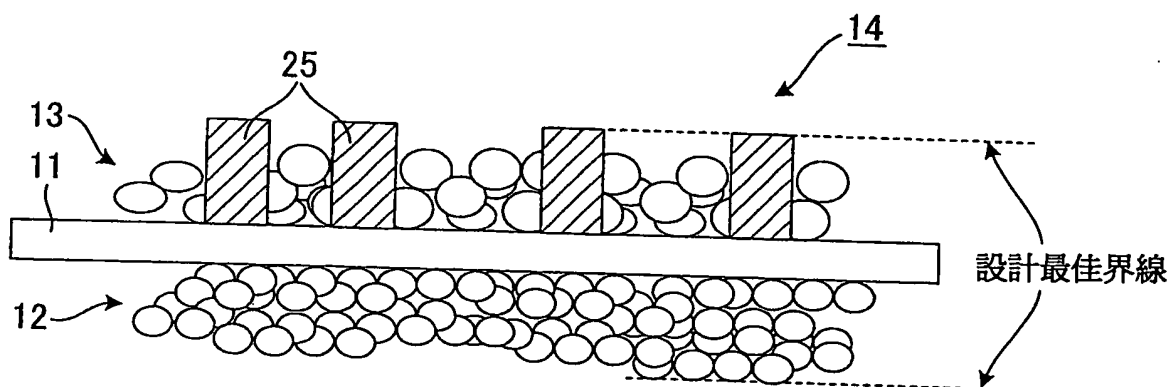
第2B圖



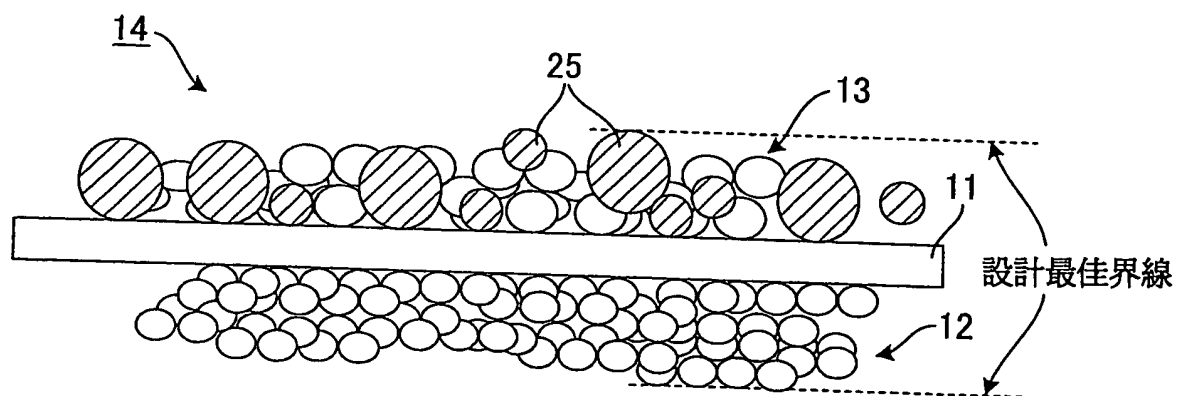
第3圖



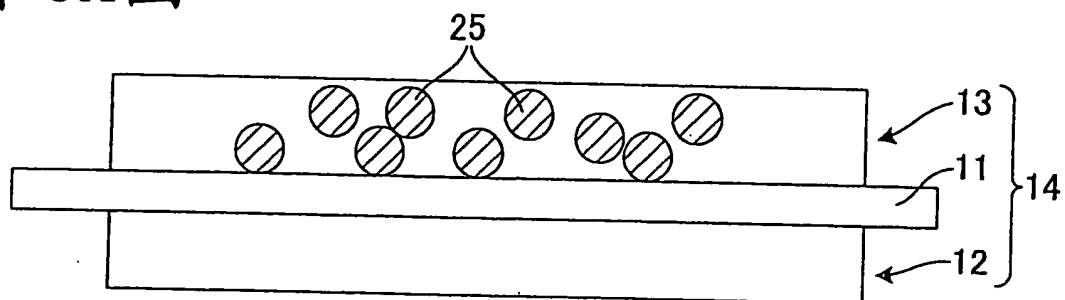
第4圖



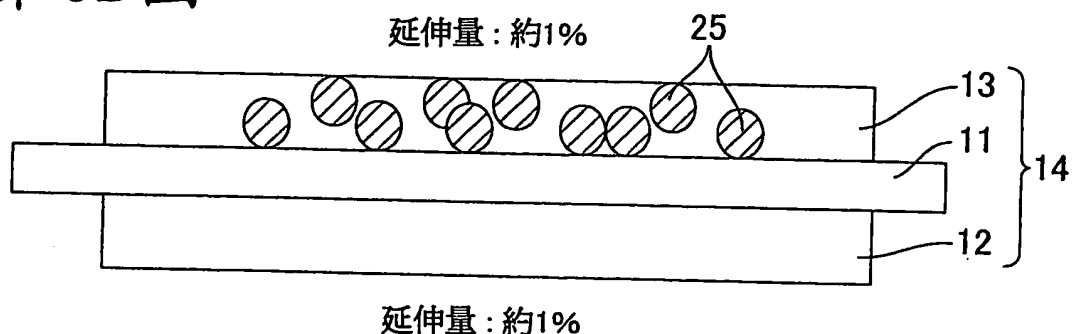
第5圖



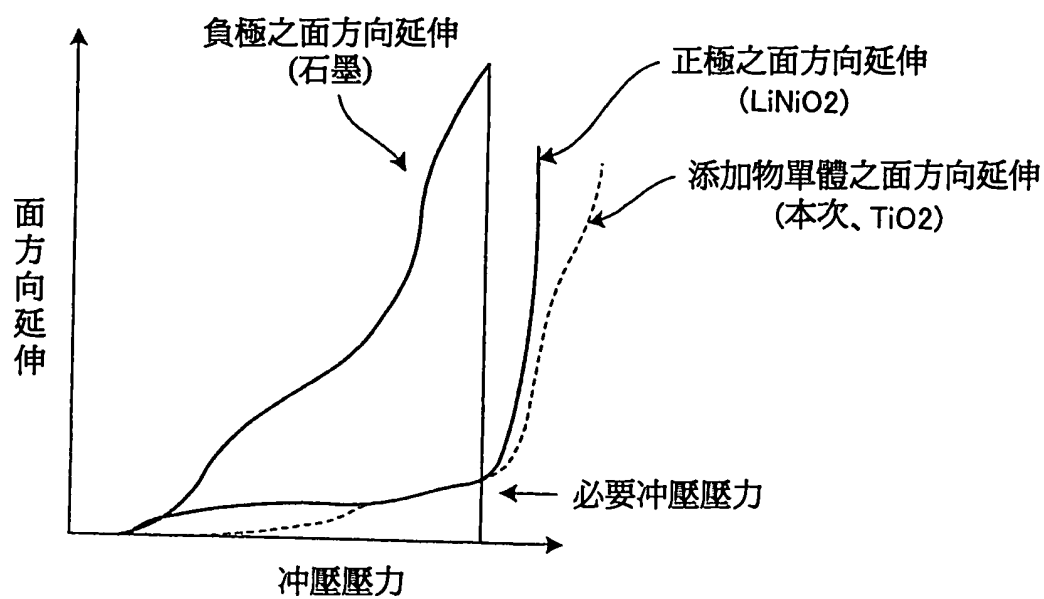
第6A圖



第6B圖

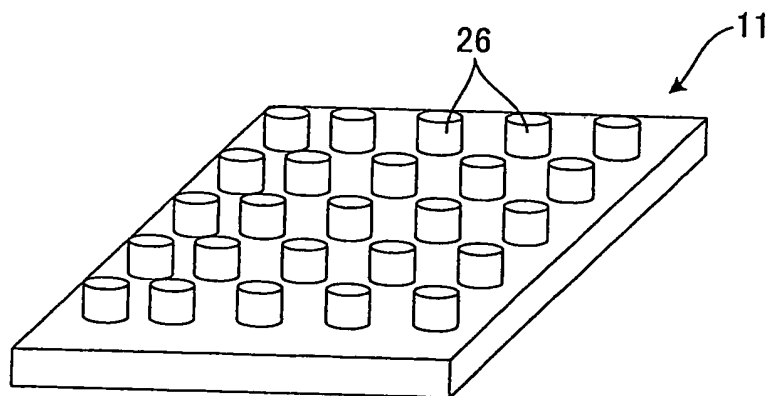


第7圖

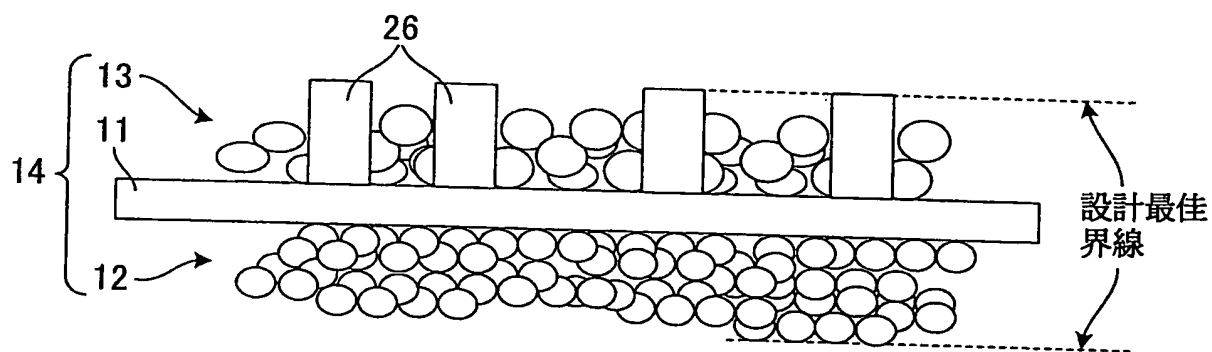


粉體之壓力-面方向延伸曲線

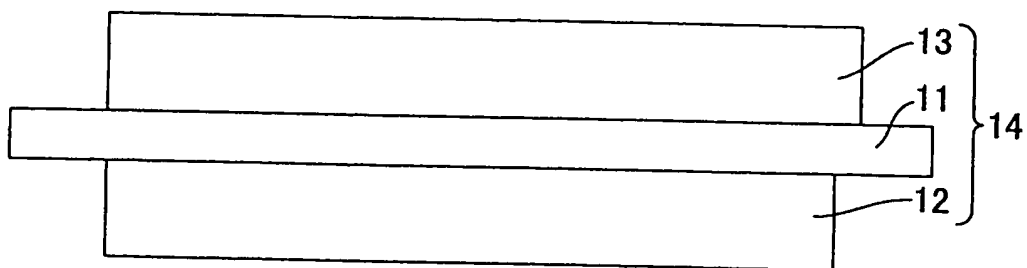
第8A圖



第8B圖

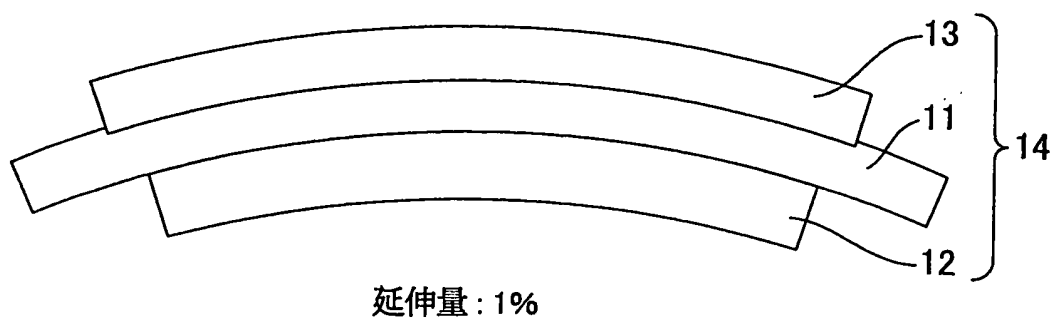


第9A圖



第9B圖

延伸量：約3%



延伸量：1%

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(3)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

11：集電體

12：正極活性物質層

13：負極活性物質層

14：雙極型電極

25：密度調整用添加劑

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無