



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201523964 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：103104722

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 13 日

(51)Int. Cl. : H01M10/04 (2006.01)

(30)優先權：2013/12/10 世界智慧財產權組織 PCT/JP2013/083063

(71)申請人：日本麥克隆尼股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA NIHON MICRONICS (JP)

日本

刮拉技術有限公司 (日本) GUALA TECHNOLOGY CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：出雲省三 IZUMO, SHOZO (JP)；齋藤友和 SAITO, TOMOKAZU (JP)；中澤明 NAKAZAWA, AKIRA (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：9 共 40 頁

(54)名稱

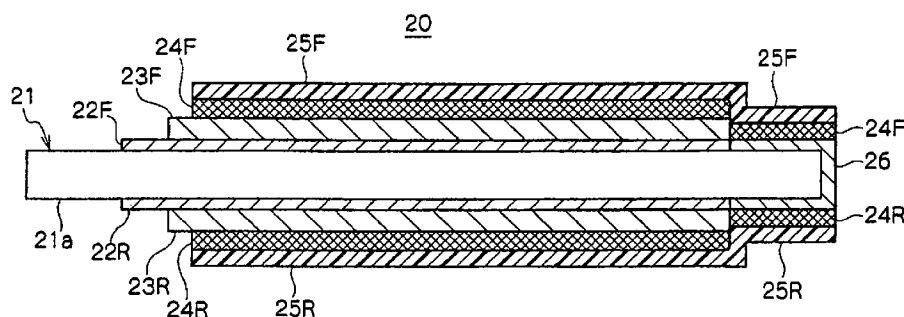
二次電池及其製造方法

(57)摘要

提供一種二次電池，比起歷來，容積面(能量密度之面)和製造面(製造工時)提升。

本發明之二次電池，係具備：發揮作為第 1 電極之功能與作為基材的功能之薄片狀的第 1 電極兼用基材；設於第 1 電極兼用基材之表面側的表面側蓄電層；積層於表面側蓄電層之表面側第 2 電極層；設於第 1 電極兼用基材之背面側的背面側蓄電層；以及積層於背面側蓄電層之背面側第 2 電極層。

圖 6



20 . . . 二次電池

21 . . . 薄片狀負極兼用基材

21a . . . 引出部

22F, 22R . . . n 型金屬氧化物半導體層

23F, 23R . . . 充電層

24F, 24R . . . p 型金屬氧化物半導體層

25F, 25R . . . 正極層

26 . . . 基材端面絕緣部

發明摘要

※申請案號：103104722

※申請日：103 年 02 月 13 日

※IPC 分類：H01M 10/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

二次電池及其製造方法

【中文】

提供一種二次電池，比起歷來，容積面（能量密度之面）和製造面（製造工時）提升。

本發明之二次電池，係具備：發揮作為第 1 電極之功能與作為基材的功能之薄片狀的第 1 電極兼用基材；設於第 1 電極兼用基材之表面側的表面側蓄電層；積層於表面側蓄電層之表面側第 2 電極層；設於第 1 電極兼用基材之背面側的背面側蓄電層；以及積層於背面側蓄電層之背面側第 2 電極層。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(6)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

20：二次電池

21：薄片狀負極兼用基材

21a：引出部

22F,22R：n型金屬氧化物半導體層

23F,23R：充電層

24F,24R：p型金屬氧化物半導體層

25F,25R：正極層

26：基材端面絕緣部

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

二次電池及其製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明有關於二次電池及其製造方法，例如，可應用於基於以下之動作原理的二次電池（以下，有時稱作「量子電池」）：利用金屬氧化物之光激發構造變化，而在能隙中形成新的能階而捕獲電子。

【先前技術】

[0002] 在二次電池方面，已知：鎳氫電池（Ni-MH）和鋰離子二次電池（LIB）等。另一方面，近年來，要求小型且大容量之電池。為此，進行：將單獨作為二次電池而發揮功能之單元（以下，稱作單電池），重疊複數個。

[0003] 在非專利文獻 1 之 319 頁～320 頁中，記載：如圖 1 及圖 2 所示之圓筒型及角型的鎳氫電池（Ni-MH）之構造。圓筒型電池 1A，係將既定形狀之薄板狀的正極 2 及負極 3，隔著隔件 4 而捲繞為螺旋狀（螺旋可視為將單電池重疊），插入於圓筒型之殼體 5，注入電解液後作密閉而作為電池而予以完成。角型電池 1B，係將使隔件 4 介於既定形狀之薄板狀的正極 2 及負極 3 間的構造

作積層，插入於角型之殼體 5，注入電解液後作密閉而作為電池而予以完成。

[0004] 在專利文獻 1 中，記載：如圖 3 所示之角型的鋰離子二次電池之內部構造（極板群）。記載：在折彎為鋸齒之隔件 4 的連續體之谷溝內交互地插入正極板 2 與負極板 3，而按壓於鋸齒方向而作成扁平之極板群 1C。如此之極板群，被插入角型之外裝罐，在電解液被注入後被密閉而完成為角型電池。

[0005] 此外，近年來，作固體薄膜化而構成的全固體型之二次電池被研究、開發，作為實現小型化之二次電池而受期待。於圖 4 中，繪示了全固體型之二次電池的構成之透視圖及剖面圖。圖 4，係省略了：正極端子及負極端子等之端子構材、外裝構材和被覆構材等之實裝構材等。全固體型之二次電池 1D，係在負極層 3 與正極層 2 之間具有在充放電時引起內部變化之固體的層（以下，稱作蓄電層）6 者。作為全固體型之二次電池 1D，係有：上述之量子電池、和全固體型之鋰離子二次電池等。量子電池之情況下，在負極層 3 與正極層 2 之間，設有在充電動作下累積（捕獲）電子，在放電動作下將累積之電子放出之層（如後所述將此層稱作充電層），此充電層相當於蓄電層 6。此外，全固體型之鋰離子二次電池的情況下，在負極層 3 與正極層 2 之間，設有固體電解質層，此固體電解質層相當於蓄電層 6。另外，在如將示於圖 4 之構造作為單電池而積層之情況下，較佳係在蓄電層 6 之周圍等，

設有：將負極層 3 與正極層 2 作絕緣，保護蓄電層 6 之周圍的密封件 7（其中，密封件 7 並非必須的構成要素）。

[0006] 全固體型之二次電池 1D，亦如周知般，可藉將單電池串聯地作積層而提高端子電壓，可藉將單電池並聯地作積層而增加能量密度。

[0007] 圖 5，係繪示將二次電池 1D 作為單電池並將複數之單電池作並聯之可容易想到的二次電池 1E 的剖面圖。在二次電池 1E 中之各單電池（1D）係分別，被負極端子板 8 及正極端子板 9 夾住，某單電池相關之正極端子板 9、及其上段之單電池相關的負極端子板 8 之間係設有絕緣層 10。複數之負極端子板 8 係藉負極端子連結部 8b 而連結，複數之正極端子板 9 係藉正極端子連結部 9b 而連結，負極端子連結部 8b 及正極端子連結部 9b 係分別，在未圖示之實裝構材的外部具有供以使負極端子、正極端子露出用之延長部 8a,9a。二次電池 1D 之端子電壓為 V_o ，能量密度為 I_o ，使二次電池 1D 之積層數（並聯數）為 N 時，是二次電池 1E 之端子電壓 V_o ，容量係成為 $N \times I_o$ （例如，積層數為 6 時 $6 \times I_o$ ）。

[0008] 若欲實現高端子電壓且大能量密度之二次電池，則將單電池之串聯積層與並聯積層作組合即可。例如，將圖 5 之被負極端子板 8 及正極端子板 9 夾住的單電池（1D）之一部分，置換為串聯地積層了複數之單電池者，使得可構成高端子電壓且大能量密度之二次電池。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0009]

〔專利文獻 1〕日本發明專利公開 2009-140707

〔非專利文獻〕

[0010]

〔非專利文獻 1〕電氣化學協會 電池技術委員會編，「電池手冊」，Ohmsha 有限公司，平成 22 年 2 月發行

【發明內容】

〔發明所欲解決之問題〕

[0011] 在示於圖 1～圖 3 之歷來的二次電池方面，係為了使鄰接之單電池的正極與負極作絕緣而需要予以配置隔件，此外，為了確保電解液之收容空間，難以縮小電池之總容積。此外，在示於圖 1～圖 3 之二次電池方面，由於利用了化學反應，故充放電容量會劣化，壽命會降低。此外，由於使用了電解液故伴隨著漏液之風險。再者，在鋰離子型之二次電池方面，有可靠性因過度充電、充放電而降低之虞，並由於使用了電解液故有電極間短路之虞。

[0012] 伴隨利用了電解液的情況之不妥，係大部分藉全固體型之二次電池而被解決。

[0013] 如上所述，藉使複數之單電池作並聯，可增加二次電池之能量密度。然而，如此之二次電池 1E，係如圖 5 所示，需要在鄰接之單電池的負極端子板 8 及正極

端子板 9 之間設置絕緣層 10，此外，需要僅設置單電池之負極層 3 的個數之負極端子板 8，同時僅設置單電池之正極層 2 的個數之正極端子板 9，二次電池 1E 之容積會變大。

[0014] 一般而言，電池之容積效率，係以對於電池之總容積的電池之有效容積的比而求出。考量二次電池之充電周期時，雖要求增加二次電池之能量密度，但在增加能量密度之情況下電池之總容積仍小者較佳。此外，電池之總容積縮小時，亦導致二次電池之小型化。負極端子板 8 及正極端子板 9 係電池之構成上必要者，但絕緣層 10 對於充電無直接幫助故成為能量密度提升之抑制因素。

[0015] 期望之能量密度變越大，使並聯之單電池的積層數增加即可。然而，隨著積層數之增大，絕緣層 10 之個數亦會增加（負極端子板 8 和正極端子板 9 之個數亦增加），使總容積更加變大。

[0016] 無論並聯還是串聯，在積層複數之單電池的二次電池方面，係各單電池之定位的要求為高的。示於圖 5 之二次電池 1E 的情況下，負極端子連結部 8b 和正極端子連結部 9b 靠近單電池 1D 者（圖 5 之間隙 L 為短者）就總容積之減輕的觀點而言較佳。例如，任一單電池偏向圖 5 之右邊而積層，該單電池之負極層 3 接觸正極端子連結部 9b 之情況下會形成短路徑。為此，各單電池之定位的要求為高，亦存在招致生產效率之降低的可能性。

[0017] 此外，在積層程序中，係需要將僅積層數之

單電池進行積層處理，成為製造工時多者。

[0018] 為此，期望一種二次電池及其製造方法，係將蓄電層以正極層與負極層夾住之全固體型的二次電池，能量密度為高的，製程為少的。

〔解決問題之技術手段〕

[0019] 為了解決相關課題，第 1 個本發明之二次電池，係一種二次電池，特徵在於：具備：（1）發揮作為第 1 電極之功能與作為基材的功能之薄片狀的第 1 電極兼用基材；（2）設於上述第 1 電極兼用基材之表面側的表面側蓄電層；（3）積層於上述表面側蓄電層之表面側第 2 電極層；（4）設於上述第 1 電極兼用基材之背面側的背面側蓄電層；以及（5）積層於上述背面側蓄電層之背面側第 2 電極層。

[0020] 第 2 個本發明之二次電池的製造方法，係一種二次電池的製造方法，特徵在於：包含：（1）在發揮作為第 1 電極之功能與作為基材的功能的薄片狀之第 1 電極兼用基材之表面側及背面側積層第 1 氧化物半導體層之程序；（2）在表面側之上述第 1 氧化物半導體層積層表面側充電層之程序；（3）在背面側之上述第 1 氧化物半導體層積層背面側充電層之程序；（4）對於上述表面側充電層及上述背面側充電層照射紫外線之程序；（5）在上述表面側充電層積層第 2 氧化物半導體層及第 2 電極層之程序；以及（6）在上述背面側充電層積層第 2 氧化物

半導體層及第 2 電極層之程序。

[0021] 第 3 個本發明之二次電池的製造方法，係一種二次電池的製造方法，特徵在於：包含：（1）以在發揮作為第 1 電極之功能與作為基材的功能的薄片狀之第 1 電極兼用基材之表面與背面之間連續的方式積層第 1 氧化物半導體層之程序；（2）以覆蓋上述第 1 氧化物半導體層之一部分或全部的方式積層充電層之程序；（3）對於上述充電層照射紫外線之程序；以及（4）以覆蓋上述充電層之一部分或全部的方式積層第 2 半導體氧化物層及第 2 電極層之程序。

〔對照先前技術之功效〕

[0022] 本發明之二次電池及其製造方法，係由於 1 個第 1 電極層（第 1 電極兼用基材）兼任相對於其互相形成於相反側之 2 個單電池的第 1 電極層，可一方面維持作為基材之強度，一方面有效地將第 1 電極層之厚度作減半因而有助於能量密度提升。此外，由於可藉 1 次的第 1 電極層（第 1 電極兼用基材）之製造而形成 2 個單電池，故亦具有製程削減效果。

[0023] 再者，1 個第 1 電極層（第 1 電極兼用基材）兼任相對於其互相形成於相反側之 2 個單電池的第 1 電極層，係在如 2 個單電池作並聯之情況下，可省略第 1 電極層彼此之連接程序，藉此，亦具有防止該程序時之熱處理所造成之積層結束部分的氧化之效果。

【圖式簡單說明】

[0024]

〔圖 1〕剖開一部分的歷來之圓筒型的鎳氫電池（Ni-MH）之內部構造而繪示的透視圖。

〔圖 2〕剖開一部分的歷來之角型的鎳氫電池（Ni-MH）之內部構造而繪示的透視圖。

〔圖 3〕繪示記載於專利文獻 1 之角型的鋰離子二次電池之內部構造（極板群）的透視圖。

〔圖 4〕繪示全固體型之二次電池的構成之透視圖及剖面圖。

〔圖 5〕繪示使全固體型之二次電池為單電池並將複數之單電池作並聯之所想到的二次電池之構成的剖面圖。

〔圖 6〕繪示第 1 實施形態之二次電池的構成之剖面圖。

〔圖 7〕繪示第 1 實施形態之二次電池的製造方法之說明圖。

〔圖 8〕繪示第 1 實施形態之二次電池的實裝構造例之說明圖。

〔圖 9〕繪示在第 1 實施形態之二次電池中的端面絕緣構材相關之變化實施形態的說明圖。

【實施方式】

[0025] （A）第 1 實施形態以下，有關於依照本發明

之二次電池及其製造方法的第 1 實施形態，一方面參見圖式一方面作說明。第 1 實施形態之二次電池係量子電池。

[0026]

(A-1) 第 1 實施形態之二次電池的基本構造

圖 6，係繪示第 1 實施形態相關的二次電池 20 之構成的剖面圖，係從與上述之圖 4 (B) 同樣的方向觀看之剖面圖。圖 6，係比面方向之尺寸強調而繪示厚度方向之尺寸。

[0027] 在圖 6 中，第 1 實施形態之二次電池 20，係具有：薄片狀負極兼用基材 21、表面側之 n 型金屬氧化物半導體層 22F、表面側之充電層 23F、表面側之 p 型金屬氧化物半導體層 24F、表面側之正極層 25F、背面側之 n 型金屬氧化物半導體層 22R、背面側之充電層 23R、表面側之 p 型金屬氧化物半導體層 24R、背面側之正極層 25R 及基材端面絕緣部 26。

[0028] 以薄片狀負極兼用基材 21、表面側之 n 型金屬氧化物半導體層 22F、表面側之充電層 23F、表面側之 p 型金屬氧化物半導體層 24F 及表面側之正極層 25F，構成表面側之二次單電池（單電池），以薄片狀負極兼用基材 21、背面側之 n 型金屬氧化物半導體層 22R、背面側之充電層 23R、表面側之 p 型金屬氧化物半導體層 24R 及背面側之正極層 25R，構成背面側之二次單電池（單電池）。

[0029] 二次電池 20，係特徵為在基材之兩面同時形

成有單電池者，係無法使兩面之任一面為表面者，但在以下之說明中，方便起見，將在圖 6 中之上側的面稱作表面，將在圖 6 中之下側的面稱作背面。此外，在以下，當作二次電池 20 為短邊與長邊之差為大的大約矩形之薄片狀者而作說明（參見後述之圖 7）。酌情，將在圖 6 中之左右方向稱作寬度方向，將圖 6 紙面之法線方向稱作長邊方向。

[0030] 薄片狀負極兼用基材 21，係作為薄膜形成處理時之薄片狀基材而發揮功能，同時作為負極本體而發揮功能者。繪示上述之歷來的二次電池（量子電池）1D 的圖 4，係繪示：在歷經對於基材上之各種的薄膜形成處理而獲得之後，從基材取下之二次電池。對於此歷來之二次電池（量子電池）1D 進行比較時，第 1 實施形態之二次電池 20，係特徵在於：1 個負極層（薄片狀負極兼用基材 21）兼任相對於其而面對稱之 2 個單電池之負極層。薄片狀負極兼用基材 21 之寬度方向（圖 6 之左右方向）的一方的端部（在圖 6 係左側之端部）21a，係未被覆有氧化物半導體層 22F,22R、充電層 23F,23R、p 型金屬氧化物半導體層 24F,24R、正極層 25F,25R，作成為作為負極之引出部而發揮功能。

[0031] 薄片狀負極兼用基材 21，係可為以 1 種類之導電性材質而形成者，此外，在導體或絕緣體之表面，藉濺鍍和電鍍等而使導電性薄膜予以附著而形成者亦可。作為薄片狀負極兼用基材 21，例如，可應用不鏽鋼薄片

(SUS 薄片) 。

[0032] 各面之充電層 23F,23R，係在充電動作下蓄積電子，在放電動作下放出蓄電電子，在未進行充放電之狀態下將電子進行保持（蓄電）之層。若欲充電層持有如此之功能，則例如，如揭露於國際公開 WO2008／053561 般，進行基於光激發構造變化之往充電層中之能隙的陷捕集能階之形成即可。亦即，形成是為具有既定值以上之能隙的半導體之具有透光性的金屬氧化物被絕緣被覆之微粒子狀態者形成層的充電層，於該處進行紫外線照射而使在價帶之電子激發至導帶時，一部分之電子從藉絕緣皮膜而形成之能障壁移動至負電極。藉充電層中之電子的脫離部位之原子間距離在此之間產生變化的構造變化，電子之脫離空乏準位在能隙中移動而成為陷捕集能階。藉充分之量的光照射，而於能隙內予以產生多數個陷捕集能階後，對於充電層在負電極之相反側隔著藉絕緣物等之能障壁而設置正電極，並對於兩電極間施加電壓時，藉往此陷捕集能階之電子的捕獲、放出而可進行充放電。此即為在量子電池中之充電層的運作。

[0033] 各面之 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R，係在充電層 23F,23R 中，與金屬氧化物之周圍的絕緣層同樣，具有成為能障壁之功能，可防止：金屬氧化物因某些原因而未隔著絕緣層與直接負電極接觸因而形成能障壁不存在的部分。構成 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 之材質非限定者，但例如，可應用二氧化鈦（TiO₂）。

[0034] 將量子電池，與一般的二次電池同樣地，視為以保持電能之部分、及 2 個電極所構成之情況下，n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R，係可視為負極之要素。

[0035] 各面之正極層 25F,25R，係作為導電層而形成者即可。正極層 25F,25R 之材質係不限的，但例如，可應用鋁（Al）。量子電池之情況下，為了防止不必要的電子從正極層 25F,25R 注入充電層 23F,23R，以接觸於充電層 23F,23R 的方式具有 p 型金屬氧化物半導體層 24F,24R。p 型金屬氧化物半導體層 24F,24R 之材質雖不限定，但例如，可應用氧化鎳（NiO）。

[0036] 基材端面絕緣部 26，係供以防止在作為負極而發揮功能之薄片狀負極兼用基材 21、及正極層 25F,25R 之間的未設有充電層 23F,23R 之薄片狀負極兼用基材 21 的一方之端部的短路而設者。基材端面絕緣部 26 之材質不限，但例如，可使用橡膠系材料、聚烯烴製材料、氟樹脂等，此外，可應用礬土（ Al_2O_3 ）和二氧化矽（ SiO_2 ）。另外，基材端面絕緣部 26，係可比 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 前面而形成，亦可在 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 之形成後亦即比充電層 23F,23R 前面而形成，亦可比充電層 23F,23R 後面而形成。在充電層 23F,23R 之形成時由於亦進行高溫處理，故在比充電層前面而形成之情況下，係作為基材端面絕緣部 26 之材質而應用耐熱性之材質較佳。

[0037] 在圖 6 之例方面，係 n 型金屬氧化物半導體

層 22F,22R 及充電層 23F,23R，從薄片狀負極兼用基材 21 之一方的端面形成至稍微跟前，繪示基材端面絕緣部 26 被形成為剖面 C 字狀之例子。薄片狀負極兼用基材 21 之表面及背面之基材端面絕緣部 26 的厚度，係 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 之厚度程度。此外，充電層 23F,23R 之基材端面絕緣部 26 側的邊緣與 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 之基材端面絕緣部 26 側的邊緣係大致對齊。其結果，基材端面絕緣部 26 之表面、背面、及充電層 23F,23R 之緣部係產生階差。在圖 6 之例方面，係在基材端面絕緣部 26 之表面及背面上，亦積層了 p 型金屬氧化物半導體層 24F,24R 及正極層 25F,25R。其結果，在薄片狀負極兼用基材 21 之一方的端部側，正極層 25F,25R 本身成為具有階差者。

[0038] 在未設有基材端面絕緣部 26 之薄片狀負極兼用基材 21 的寬度方向之端部，係薄片狀負極兼用基材 21 露出之外部既定長度（引出部 21a），表面及背面共同，至端面的距離，係 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 最短，充電層 23F,23R 次短，p 型金屬氧化物半導體層 24F,24R 及正極層 25F,25R 最長。藉如此之階差構造，作成防止薄片狀負極兼用基材 21 與正極層 25F,25R 之短路。

[0039] 另外，基板端部之構造只要為可防止正極層 25F,25R 之短路的構造則不限於此。

[0040] 在圖 6 中，係繪示基材端面絕緣部 26 之端面

（非表面及背面之面）露出至外部者，但亦可作成以 p 型金屬氧化物半導體層和正極層覆蓋基材端面絕緣部 26 之端面。在此情況下，亦可將表面及背面之 p 型金屬氧化物半導體層 24F 及 24R 作成，被覆之 p 型金屬氧化物半導體層連絡，同時將表面及背面之正極層 25F 及 25R 作成，被覆之正極層連絡。

[0041] 此外，在圖 6 中，係繪示基材端面絕緣部 26 之表面側部分及背面側部分覆蓋薄片狀負極兼用基材 21 之端部側者（換言之，積層於薄片狀負極兼用基材 21 之端部側者），但作成覆蓋形成於薄片狀負極兼用基材 21 上之 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 的端部側亦可。

[0042] 在以上，係說明有關於在薄片狀負極兼用基材 21 的寬度方向之一方的端部之短路防止構成。另外，雖背離第 1 實施形態之特徵，但在薄片狀負極兼用基材 21 之長邊方向的一方或兩方之端部，亦可應用與上述同樣之短路防止構成。此外，在薄片狀負極兼用基材 21 之長邊方向的一方或兩方之端部，亦可進行與上述之引出部 21a 相同之處理。

[0043]

（A-2）第 1 實施形態之二次電池的製造方法

接著，說明具有示於圖 6 之構造的第 1 實施形態的二次電池 20 之製造方法。圖 7，係繪示第 1 實施形態之二次電池的製造方法之說明圖。圖 7（A1）～（A4）為示意透視圖，圖 7（B1）～（B4）為剖面圖。圖 7（B1）～

(B4)之剖面圖，係與示於上述之圖6的剖面圖作比較，為二次電池之中間形成狀態和將完成品順時針方向僅旋轉90度之剖面圖。

[0044] 首先，如圖7(A1)及(B1)所示，在薄片狀負極兼用基材21之寬度方向的一邊近傍，予以形成基材端面絕緣部26。雖亦取決於形成方法，但在此形成時，係將非形成區域作遮蔽。例如，作為薄片狀負極兼用基材21而應用SUS薄片，在其一端部形成基材端面絕緣部26。例如，在基材端面絕緣部26之材質為樹脂之情況下，係藉一般的樹脂被膜之成膜方法（例如，噴吹塗抹）而形成基材端面絕緣部26。另外例如，在基材端面絕緣部26之材質為礬土（ Al_2O_3 ）和二氧化矽（ SiO_2 ）等之情況下，係藉濺鍍法、蒸鍍法、CVD法（化學氣相沉積法）、塗布熱分解法等而形成基材端面絕緣部26（成膜）。

[0045] 接著，如圖7(A2)及(B2)所示，確保在薄片狀負極兼用基材21之引出部21a，且以在基材端面絕緣部26上不積層的方式適宜遮蔽，而形成n型金屬氧化物半導體層22F,22R。例如，作為n型金屬氧化物半導體層22F,22R之材質而應用二氧化鈦（ TiO_2 ），藉濺鍍法、蒸鍍法、CVD法、塗布熱分解法等，形成n型金屬氧化物半導體層22F,22R。於此，可作成同時形成表面及背面之n型金屬氧化物半導體層22F及22R，此外，亦可單面單面地形成。

[0046] 另外，示於圖 6 之第 1 實施形態的二次電池 20 之情況下，基材端面絕緣部 26、及 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 係無積層關係，故與上述者不同，亦可作成：在 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 之形成（成膜）後，形成基材端面絕緣部 26。

[0047] 接著，如圖 7（A3）及（B3）所示，將在薄片狀負極兼用基材 21 之引出部 21a 以 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 之一部分露出的方式作確保，且以在基材端面絕緣部 26 上不積層的方式適宜遮蔽，而形成充電層 23F 及 23R。充電層 23F,23R 之形成方法的細節，係記載於國際公開 WO2012/046325。於此，可作成同時形成表面及背面之充電層 23F 及 23R，此外，亦可單面單面地形成。

[0048] 接著，如圖 7（A4）及（B4）所示，將在薄片狀負極兼用基材 21 之引出部 21a 以 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 之一部分與充電層 23F,23R 之一部分露出的方式作確保，且以在基材端面絕緣部 26 之端面不形成 p 型金屬氧化物半導體層和正極層的方式作適宜遮蔽，而形成 p 型金屬氧化物半導體層 24F 及 24R，之後，形成正極層 25F 及 25R。另外，圖 7（A4）及（B4），係繪示形成正極層 25F 及 25R 後之狀態。例如，作為 p 型金屬氧化物半導體層 24F,24R 之材質而應用氧化鎳（NiO），藉濺鍍法、蒸鍍法、CVD 法、塗布熱分解法等，形成 p 型金屬氧化物半導體層 24F,24R 後，作為正極層 25F,25R 之材

質而應用鋁（Al），藉濺鍍法、蒸鍍法、CVD法、塗布熱分解法等，形成正極層25F,25R。於此，可作成同時形成表面及背面之p型金屬氧化物半導體層24F及24R，此外，亦可單面單面地形成。此外，可作成同時形成表面及背面之正極層25F及25R，此外，亦可單面單面地形成。

[0049] 經過以上之程序，而形成具有示於圖6之構造的第1實施形態的二次電池20。

[0050] 在以上，係有關於n型金屬氧化物半導體層22F,22R、充電層23F,23R、p型金屬氧化物半導體層24F,24R、正極層25F,25R之形成，雖例示並行地進行薄片狀負極兼用基材21之兩面的處理者，但例如，亦可作成：一起進行表面側之形成處理，在表面側之形成處理結束後，進行背面側之形成處理。亦即，對於形成有基材端面絕緣部26之薄片狀負極兼用基材21，依序形成：表面側之n型金屬氧化物半導體層22F、充電層23F、p型金屬氧化物半導體層24F、正極層25F；之後，作成依序形成背面側之n型金屬氧化物半導體層22R、充電層23R、p型金屬氧化物半導體層24R、正極層25R亦可。

[0051] 亦可作成：配合第1實施形態的二次電池20的實裝構造，而變更一部分之上述程序中之處理。

[0052] 例如，將所製造的第1實施形態之二次電池20，在長邊方向上按既定長度切開而供於實裝之情況下，在切斷位置，係亦可作成：使薄片狀負極兼用基材21露出於寬度方向。

[0053] 另外例如，將所製造之第 1 實施形態的二次電池 20 折彎成蛇腹狀而收容於殼體之情況下，亦作成：不形成折彎時成為內側之折彎部分的既定種類之薄膜而減輕折彎時之應力。例如，亦可作成：在折彎部分不形成正極層 25F,25R；此外，亦可作成在折彎部分不形成：正極層 25F,25R 與 p 型金屬氧化物半導體層 24F,24R、充電層 23F,23R。或者亦可：藉將折彎部之薄膜在形成後以雷射等選擇性除去以減輕折彎時之應力。

[0054]

(A-3) 第 1 實施形態之二次電池的實裝構造

接著，說明具有示於圖 6 之構造的第 1 實施形態的二次電池 20 之實裝構造的一例。

[0055] 說明具有示於圖 6 之構造的第 1 實施形態的二次電池 20 之實裝方法可為任意的。例如，亦可作成：保持平面薄片狀，而作為需要二次電池 20 之裝置的電源部而貼上。另外例如，亦可作成：將所製造之二次電池 20，在長邊方向上按既定長度切開而供於實裝。

[0056] 於此，反映是為在兩面之每一者形成有作為二次電池而發揮功能之構造的薄片狀之特徵時，可例舉如圖 8 所示之實裝構造。

[0057] 亦即，如圖 8 (A) 之影像性的平面圖所示，於圓筒狀之芯材 30 捲繞第 1 實施形態的二次電池 20，予以形成二次電池 20 之捲取輥 31。在捲取輥 31 之形成後，可將芯材 30 就這樣留著；此外，亦可作成：將芯材

30 除去。將可應用於電極之導電性材質附著於表面者用作為芯材 30，為芯材 30 作為外部之正極構材而發揮功能者亦可。圖 8 (B)，係表現從稍微上側觀看沿著圖 8 (A) 之 VIIIB - VIIIB 線的剖面之影像性的透視圖。另外，在以下之實裝構造的說明中，係沿著圖 8 (B) 之上下方向而論及上下。圖 8 (A) 及 (B)，係省略二次電池 20 之層構造而描繪。

[0058] 在捲取輥 31 中，某匝數之二次電池部分的表面側之正極層 25F，與比其多 1 之匝數的二次電池部分之背面側的正極層 25R 接觸，藉捲繞，正極層不會與其他層接觸。

[0059] 在捲取輥 31 之薄片狀負極兼用基材 21 的引出部 21a 側，係藉外部之負極端子所接觸之以導電性材質所成之露出負極構材 32 (可視為上蓋) 而被蓋。露出負極構材 32，係具有：圓形之頂板、從其周緣往下方作垂設之與引出部 21a 的寬度方向之長度同樣的長度之圓筒構材。在露出負極構材 32 之內部，係進入匝不同之引出部 21a 間の間隙而與引出部 21a 接觸之導電性構材，從圓形頂板之內面往下方作垂設亦可。如此之導電性構材，係不限定於薄片狀者，亦可為不織布狀和刷狀者。

[0060] 在捲取輥 31 之引出部 21a 的相反側之端部，係藉外部之正極端子所接觸之以導電性材質所成之露出正極構材 33 (可視為下蓋) 而被蓋。露出正極構材 33，係具有：圓形之底板、從其周緣往上方作垂設之具有與因正

極層 25F,25R 之段而變低之部分的寬度方向之長度同樣的長度之圓筒構材。在露出正極構材 33 之內部，係進入匝不同之正極層 25F,25R 的低階部分間之間隙而與低階部分作接觸之導電性構材，從圓形底板之內面往上方作垂設亦可。如此之導電性構材，係不限定於薄片狀者，亦可為不織布狀和刷狀者。

[0061] 圖 8 (C)，係繪示將露出負極構材 32 及露出正極構材 33，裝於捲取輥 31 之狀態。將此大致圓筒狀之狀態的側面，如圖 8 (D) 所示，以薄片狀之絕緣構材 34 作覆蓋而予以完成供於實用的二次電池 35。

[0062] 在以上，係說明在裝上露出負極構材 32 及露出正極構材 33 後裝上薄片狀之絕緣構材 34 的順序，但亦可作成：以在裝上薄片狀之絕緣構材 34 後裝上露出負極構材 32 及露出正極構材 33 之順序予以完成二次電池 35。

[0063] 以上，說明了捲繞 1 個二次電池 20 之情況，但亦可作成：將複數個二次電池 20 在予以重疊之狀態下捲繞。於此，寬度方向雖一致，但亦可作成：在長邊方向上偏移而重疊。

[0064]

(A-4) 第 1 實施形態之二次電池的效果

依照第 1 實施形態之二次電池 20，可發揮以下之效果。

[0065] 負極，係具有供以與外部之電極構材（例如

露出負極構材 32) 接觸的蓄意性之引出部 21a。關於正極，亦使成膜之區域朝向寬度方向之端面而增大以形成與外部之電極構材（例如露出正極構材 33）接觸之部分，故可將與外部之電極構材作接觸之部分形成為薄的，且供以形成之工時亦可為少的。

[0066] 在採用捲狀之實裝方法的情況下，係成為正極 25F,25R 被捲繞為捲狀之棒狀的引出部。藉此，簡便且低電阻之電性連接為可能的，充放電時之損失變少。此外，與於正極、負極外置引出電極之工法比較下可減少製造工時。

[0067] 第 1 實施形態之二次電池 20，係在薄片狀負極兼用基材 21 之兩面同時構成單電池（次單電池），故可使能量密度提升。例如，以使用 2 個在基材（其中，亦可為負極兼用基材）上所構成之基材留著不動之歷來的二次電池，將基材之背面彼此作接著而在兩面構成單電池之二次電池作為比較對象時，第 1 實施形態之二次電池 20，係可使基材之厚度為比較對象之二次電池的一半程度，藉此可提高能量密度。

[0068] 在第 1 實施形態之二次電池 20 方面，係 2 個單電池共用薄片狀負極兼用基材 21 而並聯了 2 個單電池。在作成欲以不同形體之 2 個單電池實現與第 1 實施形態的二次電池 20 相同之物理量之情況下，需要供以使不同形體之 2 個單電池作並聯的構成要素，此情況下，第 1 實施形態的二次電池 20 可為構造及製程變成簡單的。

[0069] 充電層 23F,23R 之形成等製程中包含熱處理。薄片狀負極兼用基材 21 係兩面在初期階段同時以 n 型金屬氧化物半導體層 22F,22R 被覆，故在熱處理時之氧化等的問題，係變成小於歷來之二次電池。

[0070] 第 1 實施形態之二次電池 20，係排除在薄片狀負極兼用基材 21 之引出部 21a 時露出之大半為正極層 25F,25R。為此，複數之二次電池 20 即使重疊，將 1 個或複數之二次電池 20 捲繞亦或折彎，接觸者仍為正極層彼此。藉此，變成：無需使用絕緣構材等，仍可取得多樣的實裝構造。

[0071]

(B) 其他實施形態

在上述第 1 實施形態之說明中，亦論及各種變化實施形態，但可進一步例舉如以下例示之變化實施形態。

[0072] (B-1) 在第 1 實施形態中，係例示負極與基材兼用者，但相反地，正極與基材兼用者亦可。在此情況下，係變成在正極兼用基材上，依序成膜：p 型金屬氧化物半導體層、充電層、n 型金屬氧化物半導體層、負極層。或者，作成在已形成 p 型金屬氧化物半導體層之正極兼用基材上，依序成膜：充電層、n 型金屬氧化物半導體層、負極層。

[0073] 在將第 1 實施形態的二次電池與此變化實施形態的二次電池重疊之情況下，係可實現單層二次電池之串聯，可將端子電壓予以增大。

[0074] (B-2) 在第 1 實施形態中，係例示成為二次電池之基底的負極兼用基材為短邊與長邊之差大的矩形之薄片狀者，但負極兼用基材，係不限定於第 1 實施形態者。例如，亦可為縱橫之長度為相同程度的矩形者，亦可為圓形和六角形等之其他形狀。在圓形和六角形之情況下，係較佳為作成：對於基本形狀附加相當於引出部之部分的形狀。

[0075] 另外例如，亦可作成：將負極兼用基材形成為圓筒狀，對於圓筒側面（在有底之情況，係包含底面亦可）之外面與內面之兩面，與第 1 實施形態同樣地構成單電池。

[0076] (B-3) 在第 1 實施形態中，係例示在負極兼用基材 21 之兩面同時，確保作為負極之引出部 21a 而發揮功能之部分者，但亦可作成：在一方之面（例如背面）不設置作為引出部 21a 而發揮功能之部分，使背面之幾乎整面作為單電池而發揮功能。

[0077] 此外，在負極兼用基材 21 為帶狀之情況下，亦可作成：在長邊方向之一方或兩方之端部設置引出部 21a，至於寬度方向係兩方之端部同時，不設置作為引出部 21a 而發揮功能之部分。

[0078] (B-4) 在第 1 實施形態中，係例示負極之引出部 21a 為平板狀者，但不限定於此。例如，負極之引出部 21a 為梳齒狀和鋸齒狀亦可。此外，圓筒或圓棒所嵌合之開口具有負極之引出部 21a 亦可。

[0079] (B-5) 在第 1 實施形態中，係例示將基材端面絕緣部 26 藉薄膜形成處理時而積極地形成者，但亦可作成：藉其他方法而形成基材端面絕緣部 26。例如，在薄片狀負極兼用基材 21 為在絕緣體之表面藉濺鍍和電鍍而使導電性薄膜作附著而形成者之情況下，係亦可作成：藉阻止對於成為基材端面絕緣部 26 之區域的導電性薄膜之附著而構成基材端面絕緣部 26。

[0080] (B-6) 在第 1 實施形態中，係例示基材端面絕緣部 26 被設為剖面 C 字狀者，但基材端面絕緣部 26 之附著的方法不限定於此。此外，只要在基板之端面近傍可確保正極層與負極層之絕緣，則亦可作成：不設置基材端面絕緣部 26。圖 9 (A)，係繪示：不設置於薄片狀負極兼用基材 21 之表面和背面側而以僅覆蓋薄片狀負極兼用基材 21 之端面的方式設置基材端面絕緣部 26 的情況。圖 9 (B)，係繪示：在薄片狀負極兼用基材 21 之端面，亦以在表面與背面之間連續的方式，藉設置 n 型金屬氧化物半導體層、充電層、p 型金屬氧化物半導體層及正極層而不需基材端面絕緣部 26 之情況。

[0081] (B-7) 第 1 實施形態之二次電池 20 的實裝構造，係非限定如上述般者。舉數例的上述之捲取輥以外的實裝構造時為如下所述。

[0082] 可在二次電池 20 之長邊方向的中心位置作成 2 折而供於實裝，此外，亦可作成：將作成 2 折者在寬度方向上並且以正極與負極不短路的方式折彎之作成 4 折者

實裝於殼體等。再者，亦可將交互變換折彎方向而作成蛇腹狀者實裝於殼體等，亦可將作為每個折彎之折彎方向為相同的布狀者實裝於殼體等。在作成蛇腹狀和布狀之情況下，亦可予以作成：利用細的圓筒或圓棒而折彎，應用如作為此圓筒或圓棒而利用於電極之導電性材質，擔負將正極層與外部之正極構材作電性連絡之功能。此外，亦可作成：以相對於長邊方向 90 度以外之既定角度（例如 45 度）作折彎，將沿著水平方向而延伸者變更成從途中延伸於其他方向者供於實裝。亦可作成：將二次電池 20 之長邊方向的兩端作物理性連結（可電性連結，亦可為電性上為絕緣狀態下作連結者），在此無端狀態下供於實裝。亦可作成：以複數之細的圓筒或圓棒，對於此無端帶狀的二次電池賦予張力，各圓筒或圓棒，與上述者同樣地，擔負將正極層與外部之正極構材作電性連絡之功能。

[0083] (B-8) 亦可作成：實裝時，使絕緣薄片和絕緣板等適宜介於之間。此外，亦可作成：將連絡正極層 25F, 25R 與露出正極構材之正極連結構材，藉實裝而利用。

[0084] (B-9) 在第 1 實施形態中，係例示單電池為量子電池者，但非限定於量子電池者，只要為薄片狀（平行平板狀）之二次電池即可。例如，亦可使固體鋰離子二次電池為設於負極兼用基材或正極兼用基材之兩面的單電池。

【符號說明】

[0085]

1A：圓筒型電池

1B：角型電池

1C：極板群

1D：二次電池

1E：二次電池

2：正極

3：負極

4：隔件

5：殼體

6：蓄電層

7：密封件

8：負極端子板

8a：延長部

8b：負極端子連結部

9：正極端子板

9a：延長部

9b：正極端子連結部

10：絕緣層

20：二次電池

21：薄片狀負極兼用基材

21a：引出部

22F,22R：n型金屬氧化物半導體層

23F,23R：充電層

24F,24R：p型金屬氧化物半導體層

25F,25R：正極層

26：基材端面絕緣部

30：芯材

31：捲取輥

32：露出負極構材

33：露出正極構材

34：絕緣構材

35：二次電池

申請專利範圍

1. 一種二次電池，特徵在於：

具備：

發揮作為第 1 電極之功能與作為基材的功能之薄片狀的第 1 電極兼用基材；

設於上述第 1 電極兼用基材之表面側的表面側蓄電層；

積層於上述表面側蓄電層之表面側第 2 電極層；

設於上述第 1 電極兼用基材之背面側的背面側蓄電層；以及

積層於上述背面側蓄電層之背面側第 2 電極層。

2. 如申請專利範圍第 1 項之二次電池，其中，

上述表面側蓄電層及上述背面側蓄電層係分別以如下之充電層而成：氧化物半導體，引起在能隙內產生多數個電子不存在的能階之光激發構造變化，藉在能階將電子予以捕獲而充電，藉將所捕獲之電子予以放出而放電，

進一步具備：

設於上述第 1 電極兼用基材與上述表面側充電層之間的表面側第 1 氧化物半導體層；

設於上述第 1 電極兼用基材與上述背面側充電層之間的背面側第 1 氧化物半導體層；

設於上述表面側充電層與上述表面側第 2 電極層之間的表面側第 2 氧化物半導體層；以及

設於上述背面側充電層與上述背面側第 2 電極層之間

的背面側第 2 氧化物半導體層。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之二次電池，其中，將未設有上述表面側充電層及上述表面側第 2 電極層之區域、及未設有上述背面側充電層及上述背面側第 2 電極層之區域的至少一方，作為將上述第 1 電極與外部之第 1 電極構材作連接之區域而具有。

4. 如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之二次電池，其中，在上述第 1 電極兼用基材之至少一部分的端面，設有：防止上述表面側第 2 電極層及上述背面側第 2 電極層、及上述第 1 電極之短路的基材端面絕緣部。

5. 如申請專利範圍第 1～4 項中任一項之二次電池，其中，上述表面側第 1 氧化物半導體層及上述背面側第 1 氧化物半導體層係 n 型金屬氧化物半導體，上述表面側第 2 氧化物半導體層及上述背面側第 2 氧化物半導體層係 p 型金屬氧化物半導體。

6. 如申請專利範圍第 1～4 項中任一項之二次電池，其中，上述表面側第 1 氧化物半導體層及上述背面側第 1 氧化物半導體層係 p 型金屬氧化物半導體，上述表面側第 2 氧化物半導體層及上述背面側第 2 氧化物半導體層係 n 型金屬氧化物半導體。

7. 一種二次電池的製造方法，特徵在於：

包含：

在發揮作為第 1 電極之功能與作為基材的功能的薄片狀之第 1 電極兼用基材之表面側及背面側積層第 1 氧化物

半導體層之程序；

在表面側之上述第 1 氧化物半導體層積層表面側充電層之程序；

在背面側之上述第 1 氧化物半導體層積層背面側充電層之程序；

對於上述表面側充電層及上述背面側充電層照射紫外線之程序；

在上述表面側充電層積層第 2 氧化物半導體層及第 2 電極層之程序；以及

在上述背面側充電層積層第 2 氧化物半導體層及第 2 電極層之程序。

8. 如申請專利範圍第 7 項之二次電池的製造方法，其中，進一步具有：在上述薄片狀之第 1 電極兼用基材的端部形成基材端面絕緣部之程序。

9. 一種二次電池的製造方法，特徵在於：

包含：

以在發揮作為第 1 電極之功能與作為基材的功能的薄片狀之第 1 電極兼用基材之表面與背面之間連續的方式積層第 1 氧化物半導體層之程序；

以覆蓋上述第 1 氧化物半導體層之一部分或全部的方式積層充電層之程序；

對於上述充電層照射紫外線之程序；以及

以覆蓋上述充電層之一部分或全部的方式積層第 2 半導體氧化物層及第 2 電極層之程序。

圖式

圖 1

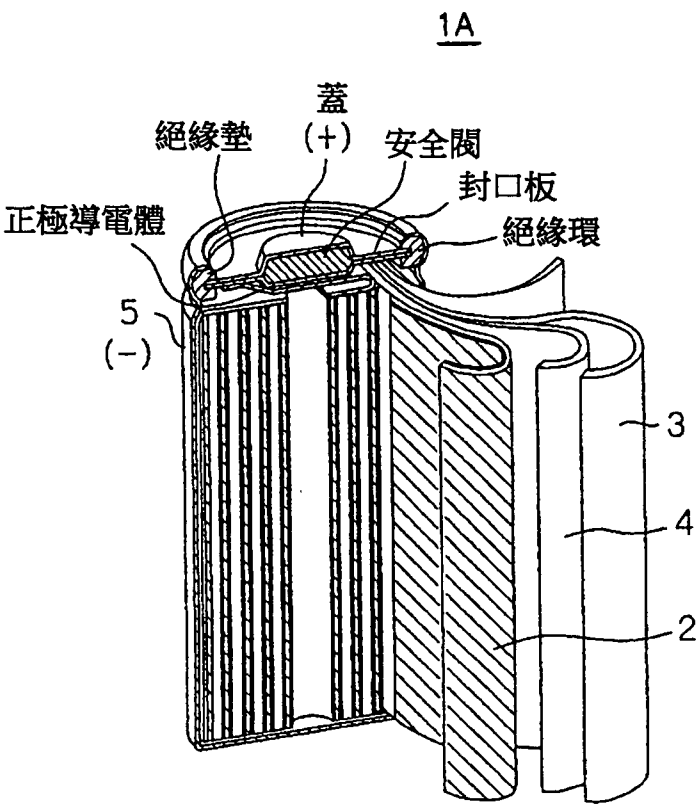


圖 2

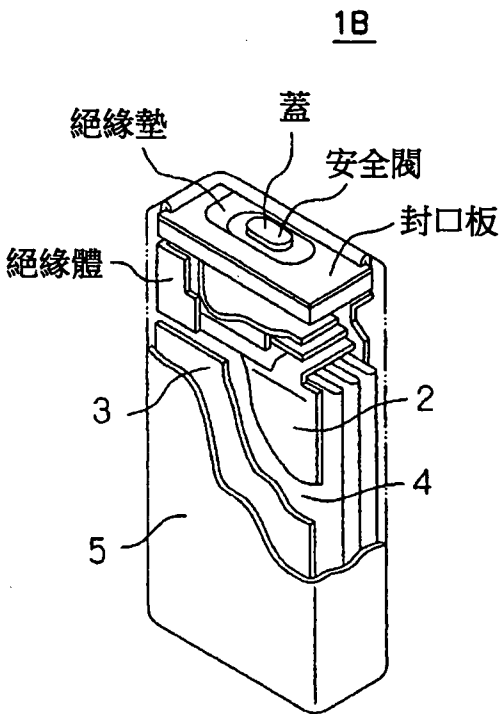


圖 3

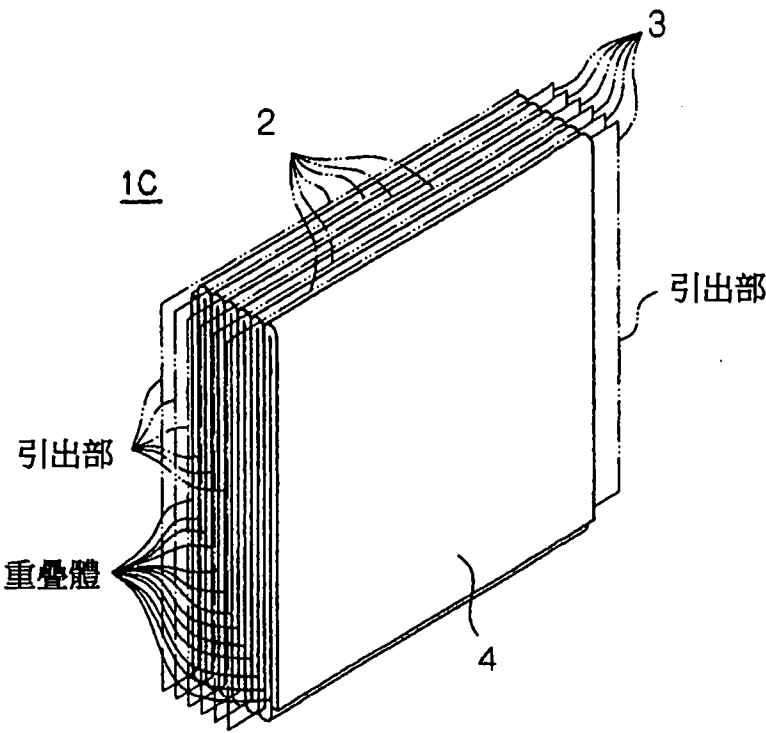


圖 4

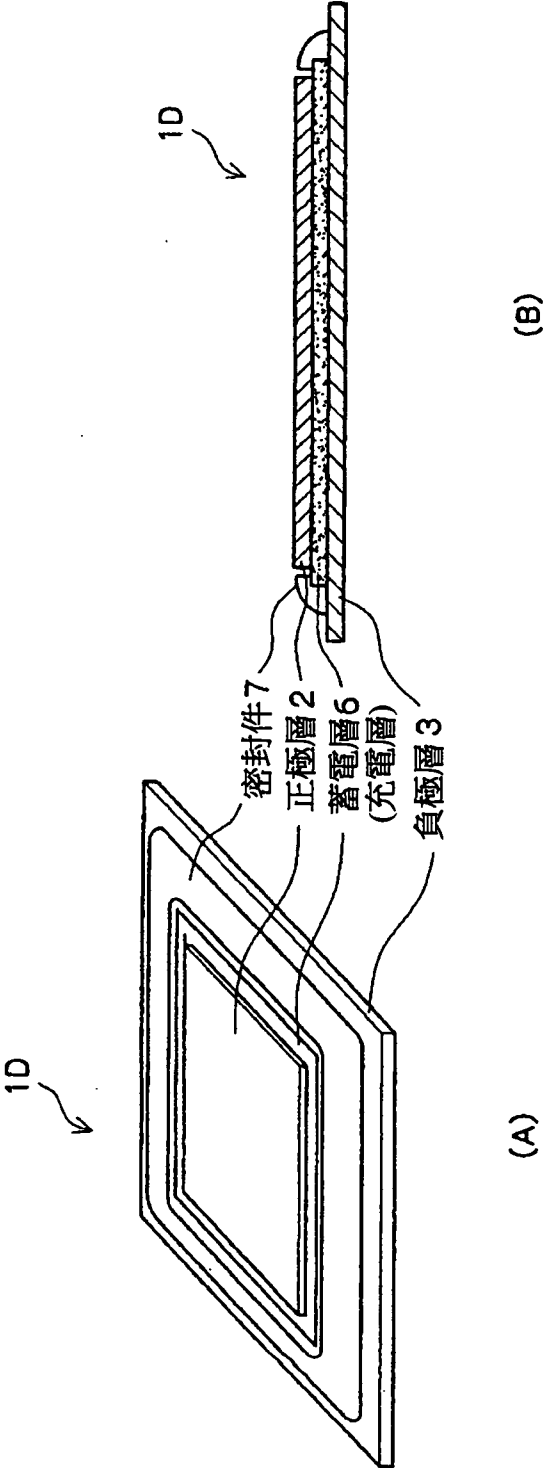


圖 5

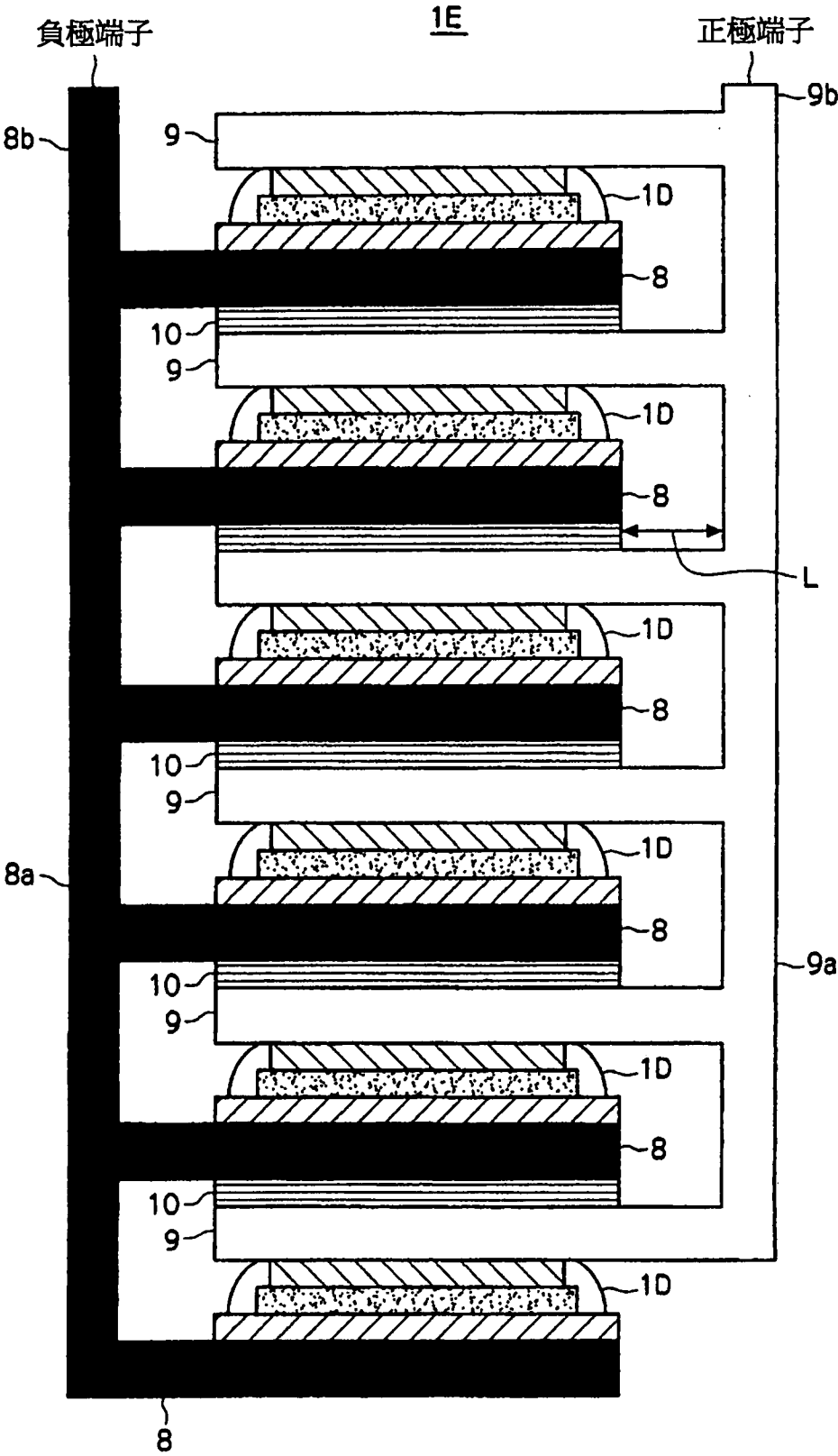


圖 6

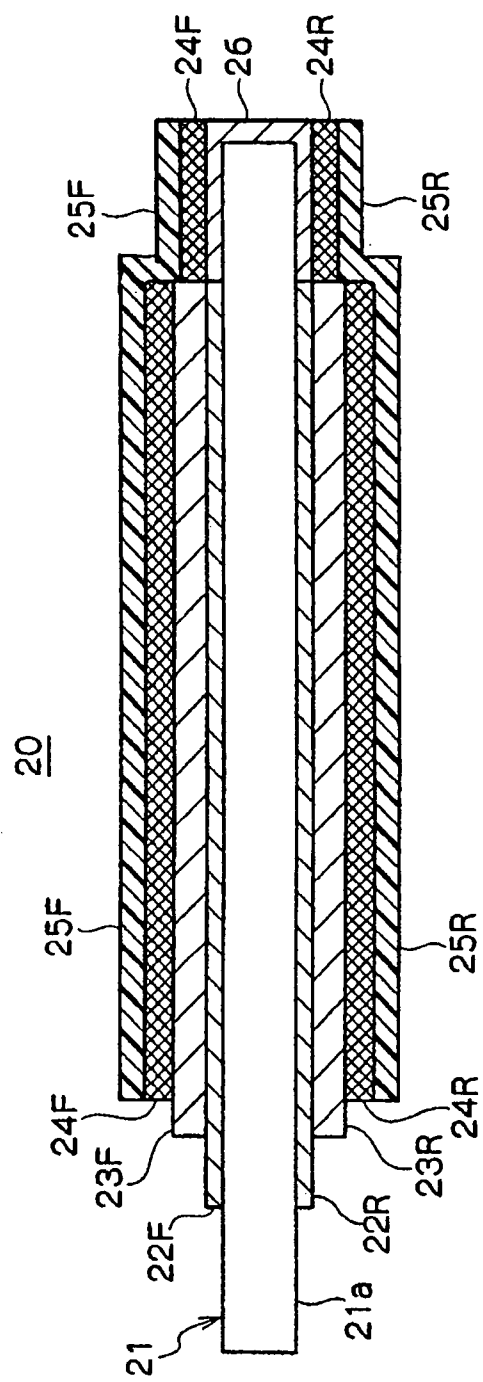


圖 7

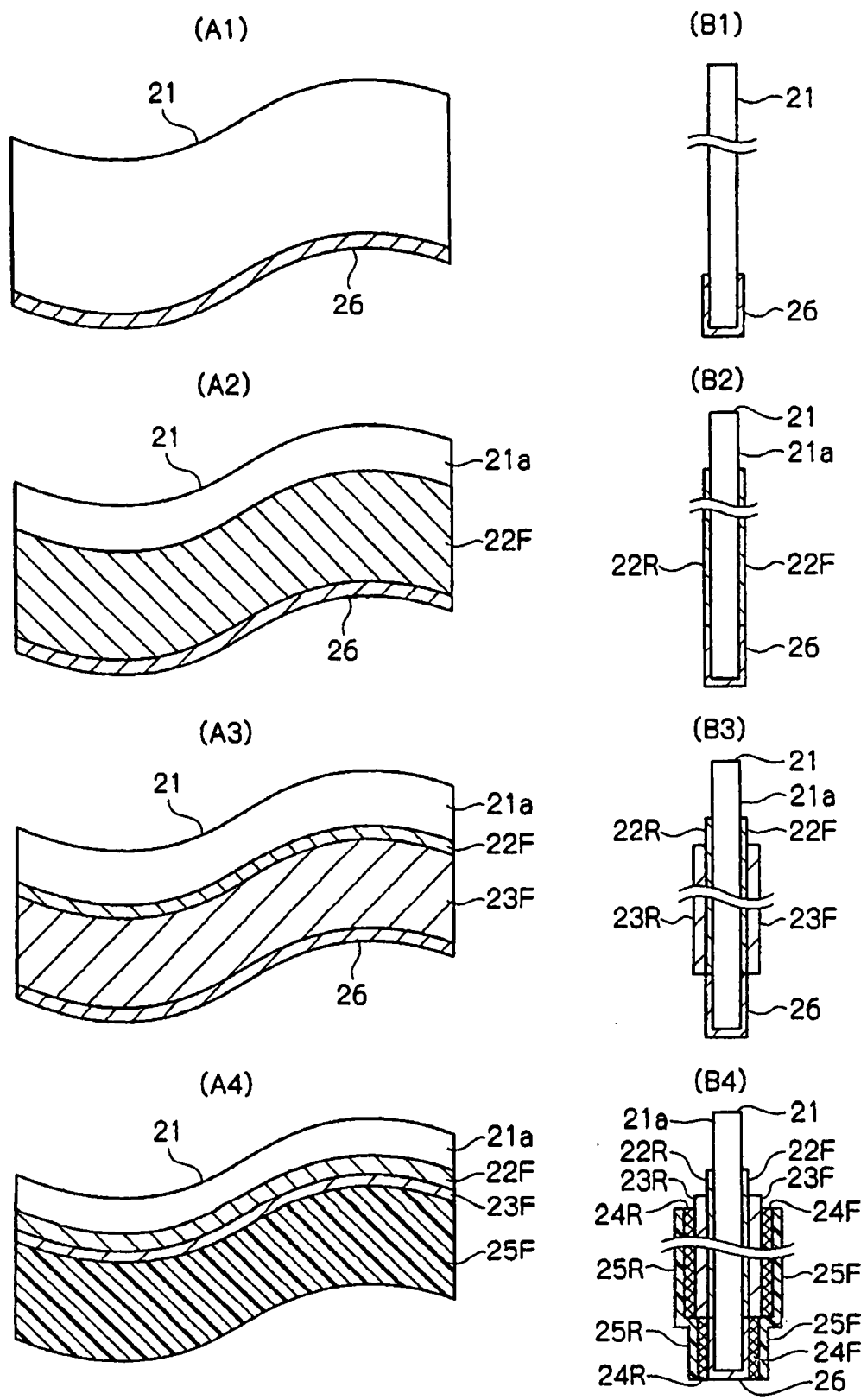


圖 8

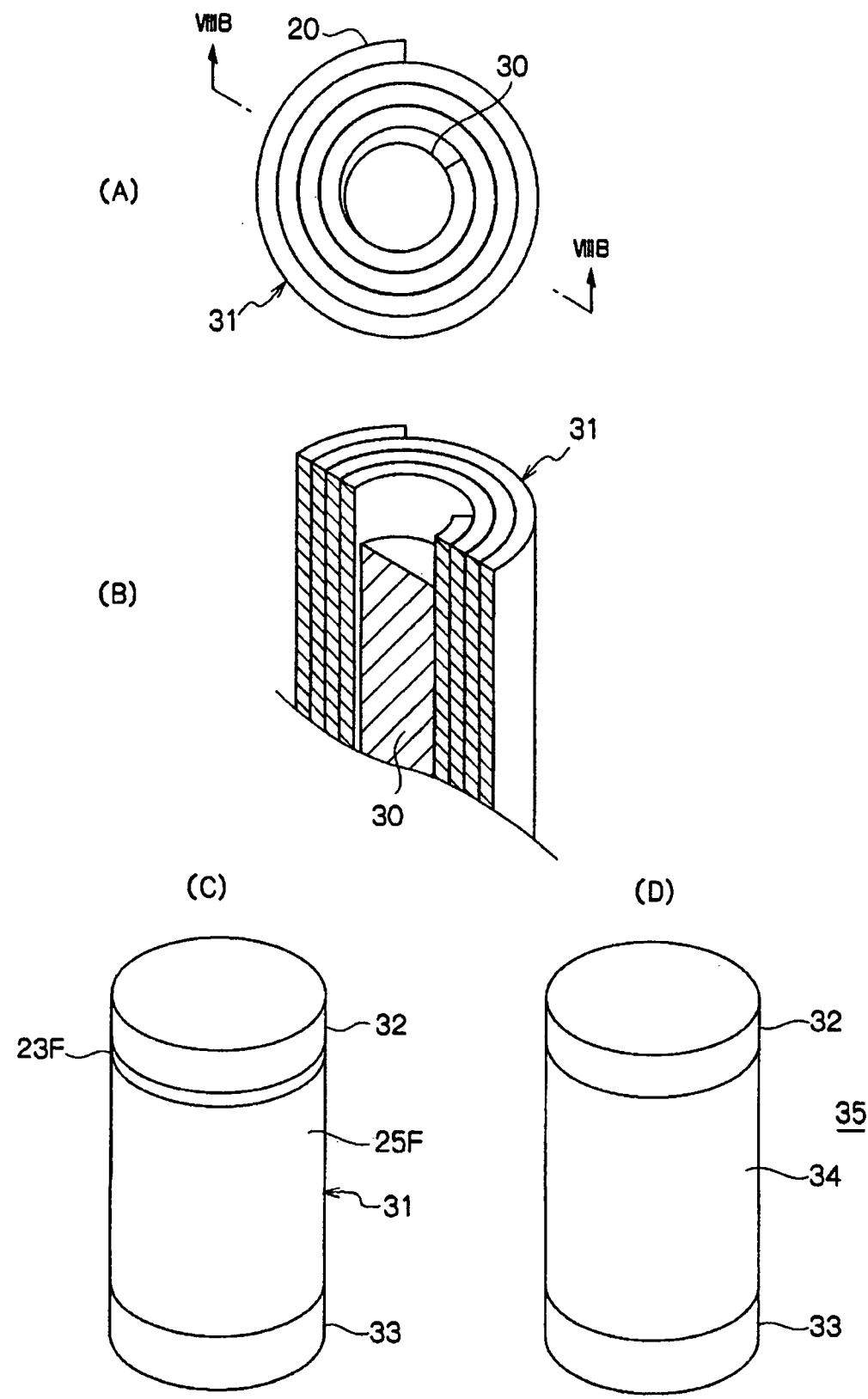


圖 9

