

公 本

申請日期：	91.2.8	案號：	91102319
類別：	H01L 4/62		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 550848

一、 發明名稱	中 文	多層電極構造体，利用該構造体的電池，電氣雙層電容器以及該等器件的製造方法
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 佐藤 貴哉 2. 清水 達夫
	姓 名 (英文)	1. SATO Takaya 2. SHIMIZU Tatsuo
	國 籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所	1. 〒267-0056 日本國千葉縣千葉市綠區大野台一丁目2番3號 2. 〒107-0061 日本國東京都港區北青山 2丁目5番1號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 日清紡績股份有限公司 2. 伊藤忠商事股份有限公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. NISSHINBO INDUSTRIES, INC. 2. ITOCHU CORPORATION
	國 籍	1. 日本 2. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 〒103-8650 日本國東京都中央區日本橋人形町二丁目31番11號 2. 〒541-8577 日本國大阪府大阪府中央區久太郎町四丁目1番3號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 指田 禎一 2. 福田 光昭
	代表人 姓 名 (英文)	1. SASHIDA Yoshikazu 2. FUKUDA Mitsuaki



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

2001/02/16 2001-40475

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

技術領域

本發明涉及一種多層電極構造體，利用該構造體的電池或電氣雙層電容器的製造方法。

背景技術

迄今，製造電極構造體時，都在集電材料面上塗布包括電極材料、粉狀導電物質、粘合劑和溶劑的混合物，附著一層電極層製成電極構造體。

< 一 > 本發明是以製造具有多層電極層的多層電極構造體為目的。

< 二 > 本發明是以獲得附著性良好的多層電極構造體為目的。

< 三 > 本發明是以獲得電阻低的多層電極構造體為目的。

< 四 > 本發明是以獲得具有附著性良好並且電阻低的多層電極構造體的電池或電氣雙層電容器為目的。

發明內容

本發明的一種多層電極構造體，是一種在集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質構成的粘合劑和電極材料的電極層的多層電極構造體，其特徵是接連集電材料配置的第1電極層和配置於第1電極層上的第2電極層是由不同的物質組成或不同的配合比形成；或者

一種多層電極構造體，是在集電材料上多層疊層具有



五、發明說明 (2)

至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料的電極層的多層電極構造體，其特徵是接連集電材料配置的第1電極層粘合劑比第1電極層上配置的第2電極層相比，粘合力強；或者

一種多層電極構造體，是在集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體，其特徵是接連集電材料配置的第1電極層與在第1電極層上配置的第2電極層相比，導電率高；或者

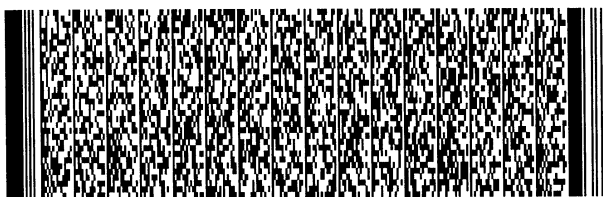
一種多層電極構造體，其特徵是上述多層電極構造體中，至少一層電極層的電極材料用離子導電性聚合物覆蓋；或者

一種多層電極構造體，其特徵是上述多層電極構造體中，第1電極層以外的至少一層電極層的高分子粘合劑使用容易原纖化的粘合劑聚合物；或者

一種電池，是將集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體作為電極並且在電極間配置電解質的電池，其特徵是接連集電材料配置的第1電極層與在第1電極層上配置的第2電極層相比，粘合劑的粘合力強並且導電率高；或者

一種電池，其特徵是在接連電解質的電極層上使用跟電解質相同的或親和性高的粘合劑；或者

一種電氣雙層電容器，是將集電材料上多層疊層具有



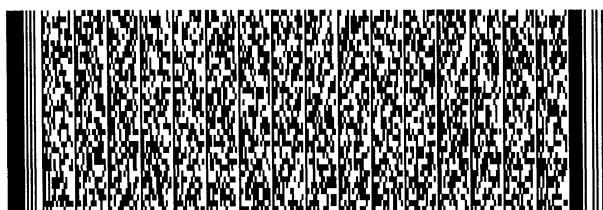
五、發明說明 (3)

至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體作為電極並且在電極間配置的電解質的電氣雙層電容器，其特徵是接連集電材料配置的第1電極層粘合劑與在第1電極層上配置的第2電極層相比，粘合劑的粘合力強並且導電率高；或者

一種電氣雙層電容器，其特徵是在接連電解質的電極層上使用跟電解質相同的或親和性高的粘合劑；或者

一種多層電極構造體的製造方法，是在集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料的電極層的多層電極構造體製造方法，其特徵是集電材料上塗布包括高分子粘合劑、電極物質和溶劑的混合物並乾燥形成第1電極層，在第1電極層上塗布包括高分子粘合劑、電極物質和溶劑的混合物並乾燥形成第2電極層，多層疊層電極層，混合高分子粘合劑使得第1電極層的結合力比第2電極層的結合力強；或者

一種多層電極構造體的製造方法，是在集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體製造方法，其特徵是集電材料上塗布包括高分子粘合劑、電極物質、溶劑和粉狀導電物質的混合物並乾燥形成第1電極層，在第1電極層上塗布包括高分子粘合劑、電極物質、溶劑和粉狀導電物質的混合物並乾燥形成第2電極層，多層疊層電極層，混合粉狀導電物質使得第1電極層的導電率比第2電極層的導電率變成高導電率；或者



五、發明說明 (4)

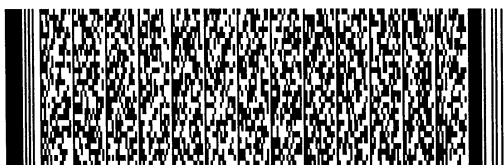
一種多層電極構造體的製造方法，其特徵是在第2電極層上塗布高分子粘合劑、電極物質和溶劑混合後的混合物，使其結合力比第2電極層高分子粘合劑強，乾燥後製成第3電極層，並多層疊層電極層；或者

一種多層電極構造體的製造方法，其特徵是上述多層電極構造體的製造方法中，至少一層電極層的電極材料用離子導電性聚合物覆蓋；或者

一種多層電極構造體的製造方法，其特徵是上述多層電極構造體的製造方法中，第1電極層以外的至少一層電極層的高分子粘合劑使用容易原纖化的粘合劑聚合物；或者

一種多層電極構造體的製造方法，其特徵是第1電極層的粉狀導電物質含有支援電解鹽的物質；或者

一種電池製造方法，是將在集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體作為電極並且在電極間配置電解質的電池製造方法，其特徵是在集電材料上塗布包括高分子粘合劑、電極物質、溶劑和粉狀導電物質的混合物並乾燥形成第1電極層，在第1電極層上塗布包括高分子粘合劑、電極物質、溶劑和粉狀導電物質的混合物並乾燥形成第2電極層，多層疊層電極層，混合的高分子粘合劑使得第1電極層的結合力比第2電極層的結合力強，混合粉狀導電物質使得第1電極層的導電率比第2電極層的導電率變成高導電率；或者



五、發明說明 (5)

一種電氣雙層電容器製造方法，是將在集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體作為電極並且在電極間配置電解質的電氣雙層電容器製造方法，其特徵是集電材料上塗布包括高分子粘合劑、電極物質、溶劑和粉狀導電物質的混合物並乾燥後形成第1電極層，在第1電極層上塗布包括高分子粘合劑、電極物質、溶劑和粉狀導電物質的混合物並乾燥後形成第2電極層，多層疊層電極層，混合高分子粘合劑使得第1電極層的結合比第2電極層的結合強，混合粉狀導電物質使得第1電極層的導電率比第2電極層的導電率變成高導電率。

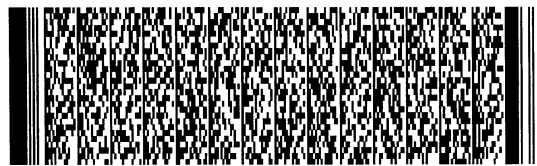
具體實施例

以下，用附圖說明本發明的實施例。

《一》 多層電極構造體

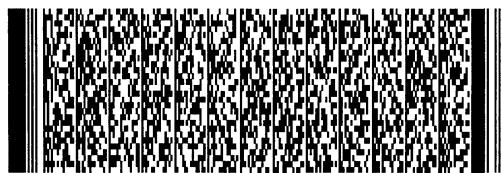
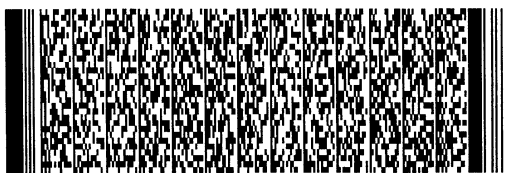
多層電極構造體使用在將電解質介於電極間的電氣構件電極中。電氣部件是電池的情況下，多層電極構造體可與電解質的離子之間進行電交接。電氣部件是電氣雙層電容器的情況下，多層電極構造體是在表面積大的高表面積材料與電解質之間形成電氣雙層電容器的。

圖1表示幾個多層電極構造體的例子。圖1(A)是用作電池正電極使用的，是集電材料13表面上附著由作為電極材料11的粉狀電極活性物質、粉狀導電物質14



五、發明說明 (6)

和粘合劑 17 (即, 粘合劑、結合劑) 構成電極層 18 的電極構造體 1。電極層 18 成為多層, 附圖中由第 1 電極層 181 和第 2 電極層 182 構成, 第 1 電極層 181 比第 2 電極層 182 增加了粉狀導電物質 14 和粘合劑 17 的濃度。作為粉狀電極活性物質, 例如使用 LiCoO_2 。圖 1 (B) 是已用離子導電性聚合物 12 覆蓋著圖 1 (A) 的電極材料 11 的電極構造體。離子導電性聚合物 12 雖然也具有粘合劑的功能, 但是在第 1 電極層 181 上, 為了提高粘結性, 混合有粘合劑 17。第 1 電極層 181 比第 2 電極層 182 增加了粉狀導電物質 14 的濃度。圖 1 (C) 是用作電池的負電極的, 是集電材料 13 的表面上附著由作為電極材料 11 的粉狀電極活性物質和粘合劑 17 構成的電極層 18 的電極構造體 1。作為粉狀電極活性物質, 例如使用石墨粉末。第 1 電極層 181 比第 2 電極層 182 增加了粘合劑 17 的濃度。圖 1 (D) 是用離子導電性聚合物 12 覆蓋圖 1 (C) 的電極材料的電極構造體。離子導電性聚合物 12 雖然也具有粘合劑的功能, 但是在第 1 電極層 181 上, 為了提高粘結性, 混合了粘合劑 17。圖 1 (E) 是用作電氣雙層電容器的電極構造體, 是集電材料 13 的表面上附著由作為電極材料 11 的高表面積材料和粘合劑 17 構成的電極層 18 的電極構造體 1。作為高表面積材料, 例如使用活性碳。第 1 電極層 181 比第 2 電極層 182 增加了粘合劑 17 的濃度。圖 1 (F) 是用離子導電性聚合物 12 覆蓋圖 1 (E) 的粉狀



五、發明說明 (7)

活性炭的電極構造體。離子導電性聚合物 12 雖然也具有粘合劑的功能，但是在第 1 電極層 181 上，為了提高粘結性，混合了粘合劑 17。另外，用離子導電性聚合物覆蓋的電極材料以後再詳細敘述。

《二》多層電極

多層電極是不同特性多層重疊的。使特性不同的方法有多種，除圖 1 (A) ~ (F) 以外，改變配合物質的配合比或種類。

圖 2 (A) ~ (B) 是使用粉狀電極活性物質作為電極材料，並將以離子導電性聚合物 12 覆蓋粉狀電極活性物質的和不覆蓋的電極構造體用於第 1 電極層和第 2 電極層的例子。圖 2 (C) ~ (D) 是使用活性炭作為電極材料，並將以離子導電性聚合物 12 覆蓋活性炭的和不覆蓋的電極構造體用於第 1 電極層和第 2 電極層的例子。

並且，在第 2 電極層上作為粘合劑，如使用原纖化容易的粘合劑聚合物，就可以用少量粘合劑結合電極材料或粉狀導電物質。但是，原纖化容易的粘合劑聚合物跟集電材料結合力弱，因而使用於第 1 電極層以外。

並且，要是電極層中含有支持電解鹽，Li 離子密度將提高，Li 離子的傳遞速度會加快。特別是，若進入第 1 電極層，則第 1 電極層 Li 離子的移動容易傳遞到第 2 電極層去。

並且，把多層電極構造體使用於電池或電氣雙層電容器等上時，在連接電解質的電極層中，可以使用跟該電解



五、發明說明 (8)

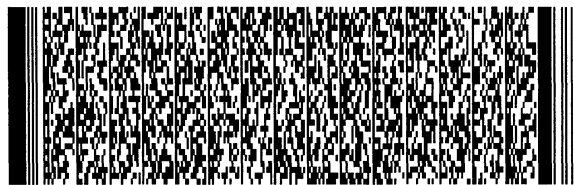
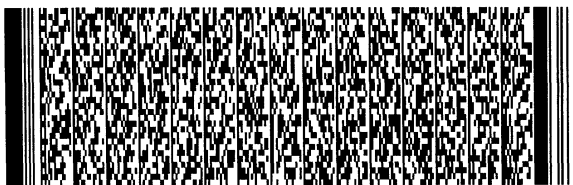
質相同的聚合物或親和性高的粘合劑聚合物。例如，第2電極層上配置第3電極層，在第3電極層上也可以使用跟電解質相同的聚合物或親和性高的粘合劑聚合物。

並且，或者使用牢固粘結集電材料的粘合劑聚合物、或者改變每個層中粉狀導電物質的種類、或者改變粉狀電極活性物質的平均粒徑、或者使用的離子導電性的粘合劑聚合物、或者使用作為電解質使用的離子導電性聚合物，用以上各種方法都可以改變多層的特性。

《三》多層電極構造體製造方法

圖3表示多層電極構造體製造方法的例子。多層電極構造體1是用混合器3混合電極材料11、粉狀導電物質14、粘合劑17和溶劑19，使其變成泥漿成為混合物31。將混合物31薄薄地塗布到集電材料13的表面上。塗布的裝置有刮刀敷料器等。從塗布後的混合物中蒸發溶劑，使之乾燥，作為第1電極層181附著於集電材料13而製成。在這裏，蒸發溶劑使其乾燥之際，利用熱風加熱裝置或紅外線照射裝置對集電材料上的混合物31吹熱風或照射紅外線。接著，在第1電極層181上同樣形成第2電極層182。另外，形成第2電極層時，也可以在第1電極層乾燥處理之前進行。

熱風加熱裝置6，例如圖4的樣子，用傳送帶63把由在集電材料13上塗布了電極層18構成的電極構造體移動到筐體62內，從熱風吹出口61向電極層18吹出熱風65，使電極層18裏含有的溶劑蒸發。熱風通過筐體



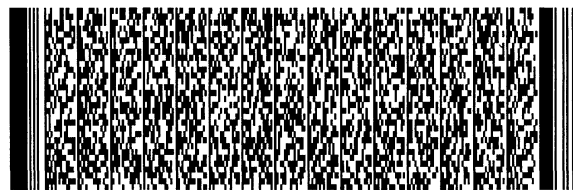
五、發明說明 (9)

的出口 6 4 向外部移送溶劑。

紅外線照射裝置 5，例如圖 5 的樣子，用傳送帶 5 8 把在集電材料 1 3 塗布了電極層 1 8 移動到筐體 5 4 內，照射由紅外線發生器 5 1 發生的紅外線 5 2。在筐體 5 4 與紅外線發生器 5 1 之間配置透射紅外線的紅外線透射隔壁 5 3。並且，在因蒸發的氣體種類或濃度等對紅外線發生器 5 1 不會發生問題時，就不用配置紅外線透射隔壁 5 3。從電極層 1 8 蒸發出的溶劑 1 9，用紅外線透射隔壁 5 3 跟紅外線發生器 5 1 隔斷。筐體 5 4 內充滿的溶劑 1 9 濃度一升高到平衡濃度，就限制蒸發，因此用風扇 5 6 從筐體 5 4 內向溶劑回收器 5 5 吸引，進行回收。此時，為了使筐體 5 4 內的氣壓跟外面氣壓平衡，向筐體 5 4 內供應外氣 5 7，可是該外氣 5 7 通過送風不是用於蒸發溶劑 1 9，而是在打破溶劑濃度平衡的程度就可以。流速也取決於筐體 5 4 的大小，因而例如 0.5m / 分以下就行。另外，集電材料 1 3 的兩面都塗布電極層 1 8 時，可以從電極構造體 1 的兩面照射紅外線。

紅外線包括從接近可見光的近紅外線到中紅外線進而直至接近電波的遠紅外線，然而若不是由空氣的熱傳播加熱混合物，而是可以幾乎不通過空氣相距遙遠地加熱混合物，也可以使用任何的紅外線。由於遠紅外線比近紅外線透過混合物內部的比率高，所以能夠加熱內部。

作為蒸發溶劑 1 9 並使混合物 3 1 乾燥的方法如果使用紅外線，混合物 3 1 乾燥起來的電極層 1 8 跟電極材料



五、發明說明 (10)

1 1 良好附著，而且，電極層 1 8 的電阻會降低。圖 6 強調地表示使覆蓋於集電材料 1 3 的混合物中溶劑 1 9 蒸發時的混合物 3 1 內狀態。

圖 6 (A) 的情況下，可以認為溶劑蒸發的機理如下。首先，熱風 6 5 衝撞混合物表面，混合物 3 1 表面附近受熱風迅速變暖，使表面附近的溶劑活躍蒸發，同時隨熱風 6 5 飛去。因此，表面附近的溶劑迅速蒸發，混合物內部或集電材料附近的溶劑向表面附近移動，使其補充。此時，溶劑中混合著的粘合劑或粉狀導電物質跟溶劑一起向混合物 3 1 的表面附近運動。其結果，混合物的集電材料側的粘合劑或粉狀導電物質濃度變薄。

對此，在本發明圖 6 (B) 的情況下，可以認為溶劑蒸發的機理如下。首先，向混合物表面照射紅外線 5 2，紅外線 5 2 透入到混合物內部，加熱整個混合物。與此同時，由於沒有吹出熱風，所以溶劑徐徐從混合物表面蒸發。因此，粘合劑、粉狀導電物質 1 4 的濃度全體變得均勻起來。其結果，混合物 3 1 乾燥起來的電極層中，因為集電材料附近的粘合劑濃度不變薄，使電極層跟集電材料 1 3 附著良好。並且，集電材料附近的粉狀導電物質濃度也不變薄，因而電極層的整個電阻降低。利用這種紅外線的效果，在多層整個厚度厚時是特別有效的。

《四》 集電材料

集電材料 1 3 只要是容易導電的物質即可，根據電氣部件選擇形狀和材料為例，把鋁、銅等導電物質形成板



五、發明說明 (11)

狀、箔或網狀。在板狀體或箔的集電材料情況下，根據電氣部件的構造使用單面或兩面。

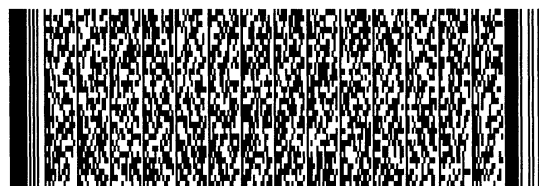
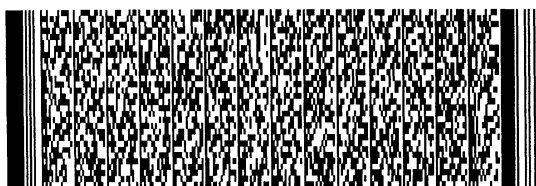
緊貼集電材料 1 3 的電極層 1 8，可以壓緊到集電材料上使其更靠緊。為了使之緊貼，例如，用圖 1 2 的這種貼緊裝置 4 來進行。把由塗布混合物後的集電材料構成的電極構造體 1 夾到壓力滾筒 4 1 之間，通過用壓力裝置 4 3 給倒轉滾筒 4 2 施加壓力使其旋轉，就能夠把電極層緊貼到集電材料上。

《五》 電池

電池是將圖 1 (A) 或圖 1 (B) 的多層電極構造體作為正電極，將圖 1 (C) 或圖 1 (D) 的多層電極構造體作為負電極，形成其間配置電解物質的結構。圖 7 表示將圖 1 (B) 的多層電極構造體作為正電極和將圖 1 (D) 的多層電極構造體作為負電極的電池例子。圖 7 (A) 是電解物質為電解液 1 6 的情況，電極間配置有隔板 1 5。圖 7 (B) 表示電解物質為固體的離子導電性聚合物 1 2 的情況。隔板 1 5 是為了分開一對多層電極構造體 1 而配置，即使電解物質是固體等，也可根據需要加以使用。

《六》 電氣雙層電容器

電氣雙層電容器是將圖 1 (E) 的多層電極構造體作為一對電極，或將圖 1 (F) 的多層電極構造體作為一對電極，形成其間配置電解物質的構成。以圖 8 (A) 示出採用圖 1 (E) 的多層電極構造體的電氣雙層電容器，以圖 8 (B) 示出採用圖 1 (F) 的多層電極構造體的電氣



五、發明說明 (12)

雙層電容器。圖 8 (A) 是電解物質為電解液 16 的情況，電極間配置有隔板 15。圖 8 (B) 表示電解物質為固體的離子導電性聚合物 12 的情況。隔板 15 是為了分開一對多層電極構造體 1 而配置，即使電解物質是固體等，也可根據需要加以使用。

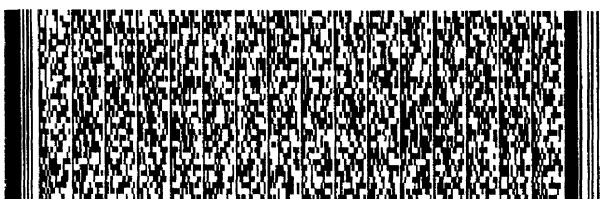
以下，說明多層電極構造體的實施例。

《一》多層電極構造體試料的製造

對 4 種多層電極構造體的試料 1 ~ 4，用熱風加熱和紅外線加熱的二種加熱方法使其乾燥，測定其剝離強度和電阻。各試料的多層電極材料、粉狀導電物質、粘合劑、溶劑的材料以及比例都在表 1 裏表示出來。試料的測定測出剝離強度和電阻。表 2 裏示出其結果。

表 1

試料	電極物質組成 (重量份)						
	電極層	電極材料	粉狀導電物質 (碳黑)	粘合劑			電極厚度
				聚合物 Al	聚四氫 乙烯	PVDF	
1	第1	(活性炭) 18	2	0.8			75
	第2	(活性炭) 18	2	0.6			250
2	第1	(活性炭) 18	2	1.2			75
	第2	(活性炭) 18	2	0.8	0.24		250



五、發明說明 (13)

3	第1	(活性炭) 20		1			50	NMP(30)
	第2	(活性炭) 20			0.5		250	NMP(34)
4	第1	(LiCoO ₂) 91	6	8			20	NMP(30)
	第2	(LiCoO ₂) 91	6			3	60	NEK(20)+NMP (10)
比較例 1	第1	(活性炭) 18	2	0.8	0.24		330	NMP(34)
比較例 2	第1	(LiCoO ₂) 91	6			3	80	NEK(20)+NMP (10)

表 二

試料	紅外線加熱			紅外線加熱	
	乾燥強度	剝離強度	阻抗	剝離強度	阻抗
1	30V、1hr	A	0.1	b	0.5
2	30V、1hr	A	0.15	b	0.7
3	30V、1hr	A	0.7	b	6
4	30V、1hr	A	0.9	b	2.3
比較例1	30V、1hr	B	0.2	c	1.2
比較例2	30V、1hr	B	2	c	6



五、發明說明 (14)

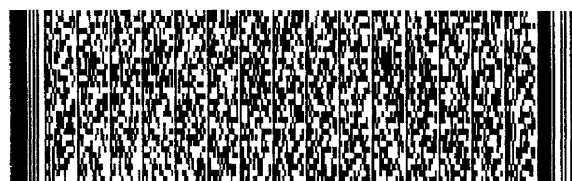
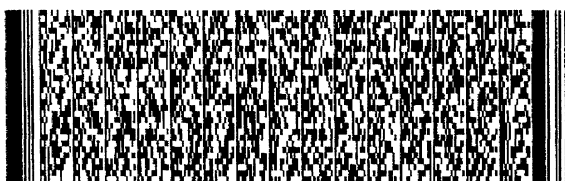
熱風加熱裝置使熱風從熱風吹出口吹向混合物的表面。熱風被控制在大約 $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度下，約 $15 \sim 25\text{ m / 分}$ 的流速。

紅外線照射裝置使用遠紅外線陶瓷板加熱器 PH-100、iPH100C (阪口電熱株式會社製造) 全部試料的紅外線乾燥條件是 30 V ，1 小時。

試料 1 是電容器用電極，第 1 電極層在作為電極材料原來酚醛的活性炭 (關西化學 (株) 製造) 中作為粉狀導電物質添加碳黑，利用混合器進行幹式混合。而後，作為粘合劑添加聚合物 A1 進行混合。進而，作為溶劑加上 NMP (N 甲基吡咯烷酮) 進行混合。混合以後，用刮刀敷料器塗布到集電體上。用紅外線或熱風乾燥試料。電極厚度為 $75\text{ }\mu\text{m}$ 。第 2 電極層，減少聚合物 A1 的比例，增加稀釋溶劑的比例，在第 1 電極層上邊大致用同樣的方法形成。電極厚度為 $250\text{ }\mu\text{m}$ 。

試料 2 跟試料 1 大致同樣製造，試料 2 的第 2 電極層，作為粘合劑加入聚合物 A1 並添加聚四氟乙烯。聚四氟乙烯是原纖化容易的聚合物。

試料 3 是電容器用電極，跟試料 1 或試料 2 大致同樣製造，試料 3 的多層電極，第 1 電極層和第 2 電極層哪一層也不添加碳黑。並且，第 1 電極層添加聚合物 A1 作為粘合劑，第 2 電極層添加聚四氟乙烯。另外，聚合物 A1 是離子導電性聚合物原料，如表 3 所示。



五、發明說明 (15)

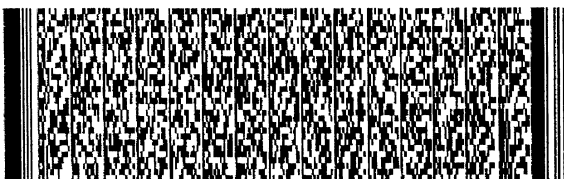
表 3

離子導電性聚合物原料 (A1) San Nics

物質名稱	混合比 (重量部分)
三官能團 (丙二醇· 乙二醇) 無序共聚物 Sannics F A-103 (PO/EO=2/ 8, Mw=3.282, 三洋化成工業 (株) 製造)	8.36
二官能團多元醇的 1,4-丁二醇	0.34
乙撐氟醇	1.27
反應催化劑 NC-IM (三共 Airproductz (株) 製造)	0.03
合計	10

試料 4 是電池正電極用的電極構造體，第 1 電極層和第 2 電極層的哪一層都使用 LiCoO_2 作為電極材料並使用碳黑作為粉狀導電物質。第 1 電極層添加聚合物 A1 作為粘合劑，第 2 電極層添加 P V D F。另外，P V D F (聚偏二氟乙烯) 是原纖化容易的聚合物。作為溶劑，第 1 電極層使用 N M P (N 甲基吡咯烷酮)，第 2 電極層使用 N M P (N 甲基吡咯烷酮) 和 M E K (丁酮)。

表 1 的比較例 1 是省去試料 2 的第 1 電極層，加厚第 2 電極層製成一層的例子，表 1 的比較例 2 是省去試料 4



五、發明說明 (16)

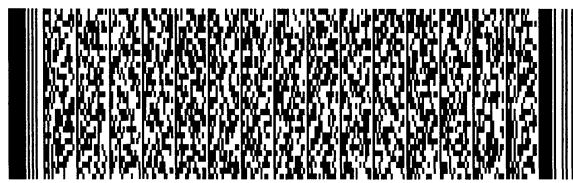
的第 1 電極層，加厚第 2 電極層製成一層的例子。比較例 1 的情況，如表 2 所示，與試料 2 比較，無論用紅外線加熱還是用熱風加熱，剝離強度都小，並且，電阻將增大。比較例 2 的情況，如表 2 所示，與試料 4 比較，無論用紅外線加熱還是用熱風加熱，剝離強度都小，並且，電阻將增大。這樣，在多層電極構造體中，可以獲得既剝離強度又電阻都比單層優良的特性。

《二》層電極構造體的試料測定結果

剝離強度的測定方法是：把纖維帶粘貼到集電材料表面製成的電極層上，採用撕下來的辦法，電極層粘附於纖維帶從集電材料剝離。按照該剝離量就可以給剝離強度分等級。圖 9 顯示電極層粘附於纖維帶上的狀態（從照片發生的圖）。圖 9（A）是描繪電極層的上層部分僅僅薄薄剝去一部的狀態圖（黑色部分為電極層剝去部分），並作為等級 a。圖 9（B）是描繪從電極層中層部分薄薄剝去的狀態圖（黑色部分為電極層剝去部分），並作為等級 b。圖 9（C）是描繪電極層從集電材料上完全剝離的狀態圖（黑色部分為電極層剝去部分），並作為等級 c。

電阻測定法是：將集電體上形成的電極夾到直徑 2 cm、厚度 5 mm 的銅板間，從上下加 4.5 kg/cm^2 壓力壓緊，利用電阻分析器，測定交流 10 K Hz 的電阻值。

如果用同一試料批號對比紅外線加熱和熱風加熱的試料，無論哪一種試料，用紅外線照射，剝離強度也全部是等級 a，用溫風加熱全部是等級 b，紅外線照射一方具有



五、發明說明 (17)

1 級上的剝離強度。並且，電阻也是用紅外線照射的一方電阻小，特別，顯示試料 2 用紅外線照射一方，電阻值小 2 個數量級。

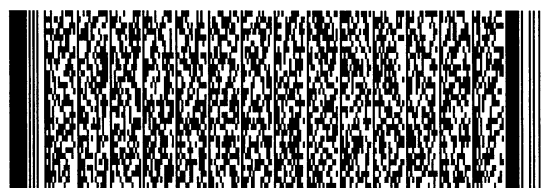
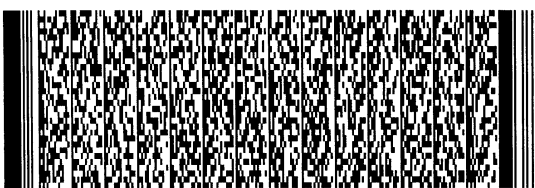
以下，說明有關用離子導電性聚合物覆蓋的電極材料。

《一》 用離子導電性聚合物覆蓋電極層

圖 1 中，粉狀電極活性物質 1 1 具有如 LiCoO_2 由結合粒構成粒子的形狀，並顯示用離子導電性聚合物 1 2 覆蓋的過程。所謂覆蓋，就是在離子導電性聚合物 1 2 與粉狀電極活性物質 1 1 整個表面之間處於接連著的狀態使離子能夠充分移動，離子導電性聚合物 1 2 覆蓋在粉狀電極活性物質 1 1 的表面，用離子導電性聚合物 1 2 掩蓋。粉狀電極活性物質 1 1 雖然粒子變成越細越有活性，可是因為用離子導電性聚合物 1 2 覆蓋會抑制活性並成為穩定。如果覆蓋的離子導電性聚合物 1 2 的厚度厚的話，導電率將降低，集電效率就會惡化，因而以較薄為佳。另外，有關用離子導電性聚合物覆蓋的電極構造體的發明，在本申請人在先申請的發明（特願平 1 1 - 2 5 0 1 號、特願平 1 1 - 2 6 2 5 0 2 號）中已有記載。

另外，所謂粉狀電極活性物質 1 1、粉狀導電物質 1 4 等的粉狀是指細小粒狀物質。又叫做集聚許多物質的集合狀態。按照不同情況，也稱為細小粒狀物質許多集合的狀態。

《二》 粉狀電極活性物質



五、發明說明 (18)

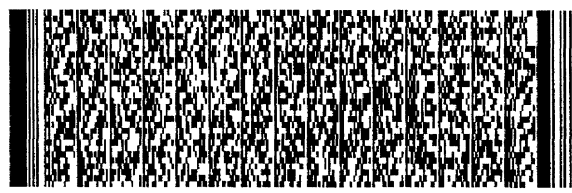
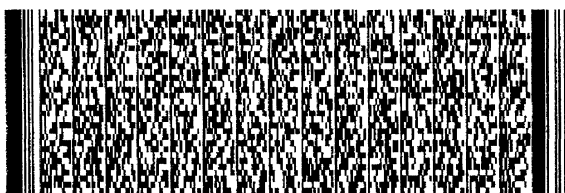
粉狀電極活性物質可以使用離子可插入脫離的材料或 π 共軛導電性高分子材料等。例如，作為非水電解液電池的正電極使用的電極活性物質雖然沒有特別限定，但是在可充電電池的情況下，可以使用鋰離子可插入脫離的硫族化合物或含有鋰的複合硫族化合物。

作為上述硫族化合物，可以舉出 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等。作為含有上述鋰的複合硫族化合物，可以舉出用 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （其中，M表示從過渡金屬或Al中選擇的至少一種以上的金屬元素，最好表示從Co、Mn、Ti、Cr、V、Al中選擇的至少一種以上的金屬元素，而且是 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）表示的鋰複合氧化物、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 。這些是把鋰、鈷、鎳、錳等的氧化物、鹽類、或氫氧化物等作為初始原料，根據組成混合這些初始原料，在氧氣氛下 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 的溫度範圍內通過燒結而獲得。

並且，作為水電解液電池的負電極使用的電極活性物質雖然沒有特別限定，但是可以使用鋰離子可插入脫離的材料，可以使用鋰金屬、鋰合金（鋰與鋁、鉛、銻等的合金）、碳質材料等。

並且，作為 π 共軛導電性高分子材料，可以舉出聚乙炔類、聚苯胺類、聚吡咯類、聚噻吩類、聚- ρ （para）-苯撐類、聚吡啶類、聚氮烯類、硫磺聚合物類等。

特別，在非水電解液一次電池中，如果鋰金屬使用於



五、發明說明 (19)

負電極，就可獲得大的電池容量。

並且，在非水電解液電池中，如果把可插入脫離鋰的碳材料用於負電極，就可獲得優良的循環壽命。作為碳材料雖然沒有特別限定，但是可以舉出熱分解碳類、焦碳類（瀝青焦碳、針狀焦碳、石油焦碳等）、石墨類、玻璃狀碳類、有機高分子化合物燒結體（在適當溫度燒結酚醛樹脂、喃樹脂等碳化物）、碳纖維、活性炭等。

《三》粉狀導電物質

粉狀導電物質是提高電極構造體導電性的物質，雖然沒有特別限定，但是可使用金屬粉末、碳粉末等。特別，就碳粉末而言，碳黑等的熱分解碳、以及其石墨化產品、人造和天然的鱗片狀石墨粉、碳纖維及其石墨化產品等都適合。並且，也使用這些碳粉末的混合品。

《四》離子導電性聚合物

離子導電性聚合物能在 0.1 M （摩爾／ l ）以上濃度可以溶解以下舉出的至少鋰鹽，而且，溶解了 0.1 M 以上濃度鋰鹽的聚合物是在室溫下顯示 10^{-8} S （西門子）／ cm 電傳導性的聚合物。另外，特別理想的是，離子導電性聚合物是至少溶解鋰鹽成 $0.8 \text{ M} \sim 1.5 \text{ M}$ 的濃度，並顯示 $10^{-3} \text{ S} / \text{cm} \sim 10^{-5} \text{ S} / \text{cm}$ 電傳導性。

所謂鋰鹽，使用將 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2\text{N}^-$ 等作為陰離子的鋰鹽任一種以上。

離子導電性聚合物原料是從外部給予能量，通過聚



五、發明說明 (23)

《二》 可以得到電阻低的多層電極構造體。

《三》 可以得到粘附性良好並且電阻低的多層電極層的電池、電氣雙層電容器。



圖式簡單說明

- 62 筐體
- 63 傳送帶
- 64 出口
- 65 熱風



四、中文發明摘要 (發明之名稱：多層電極構造体，利用該構造体的電池，電氣雙層電容器以及該等器件的製造方法)

一種粘附性良好，電阻低的多層電極構造體、電池和電氣雙層電容器，是接連集電材料配置的第1電極層和第1電極層上配置的第2電極層為不同物質組成或不同配合比形成的多層電極構造體，使用該多層電極構造體的電池以及電氣雙層電容器。

英文發明摘要 (發明之名稱：)



六、申請專利範圍

1、一種多層電極構造體，是在集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料的電極層的多層電極構造體，其特徵是：接連集電材料配置的第1電極層和配置於第1電極層上的第2電極層是由不同的物質組成或不同的配合比形成。

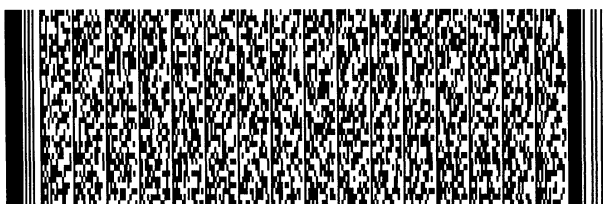
2、一種多層電極構造體，是在集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料的電極層的多層電極構造體，其特徵是：與第1電極層上配置的第2電極層比接連集電材料配置的第1電極層的粘合劑的粘合力要強。

3、一種多層電極構造體，是在集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體，其特徵是：與第1電極層上配置的第2電極層比接連集電材料配置的第1電極層的導電率要高。

4、根據申請專利範圍1、2或3項所述的多層電極構造體，其特徵是至少一層電極層的電極材料是用離子導電性聚合物覆蓋的。

5、根據申請專利範圍1、2或3任一項所述的多層電極構造體，其特徵是上述第1電極層以外的至少一層電極層的高分子粘合劑使用原纖化容易的粘合劑聚合物。

6、一種電池，是將集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體作為電極並且在電極間配置有電解質的



六、申請專利範圍

電池，其特徵是：接連集電材料配置的第1電極層比第1電極層上配置的第2電極層，粘合劑的粘合力強，而且導電率高。

7、根據申請專利範圍6所述的電池，其特徵是在接連電解質的電極層上使用跟電解質相同的或親和性高的粘合劑。

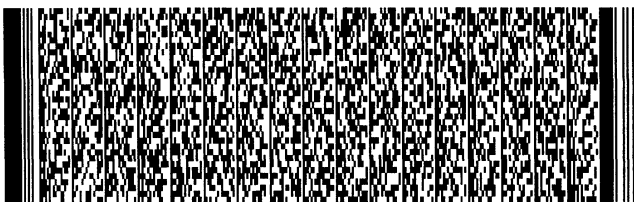
8、一種電氣雙層電容器，是將集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體作為電極並且在電極間配置電解質的電氣雙層電容器，其特徵是：

接連集電材料配置的第1電極層比第1電極層上配置的第2電極層，粘合劑的粘合力強，而且導電率高。

9、根據申請專利範圍8所述的電氣雙層電容器，其特徵是在接連電解質的電極層上使用跟電解質相同的或親和性高的粘合劑。

10、一種多層電極構造體製造方法，是在集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料的電極層的多層電極構造體製造方法，其特徵是：集電材料上塗布包括高分子粘合劑、電極物質和溶劑的混合物，乾燥後形成第1電極層；第1電極層上塗布包括高分子粘合劑、電極物質和溶劑的混合物，乾燥後形成第2電極層，並多層疊層電極層；以及混合高分子粘合劑，使其第1電極層的結合力比第2電極層的結合力強。

11、一種多層電極構造體的製造方法，是在集電材料上



圖式

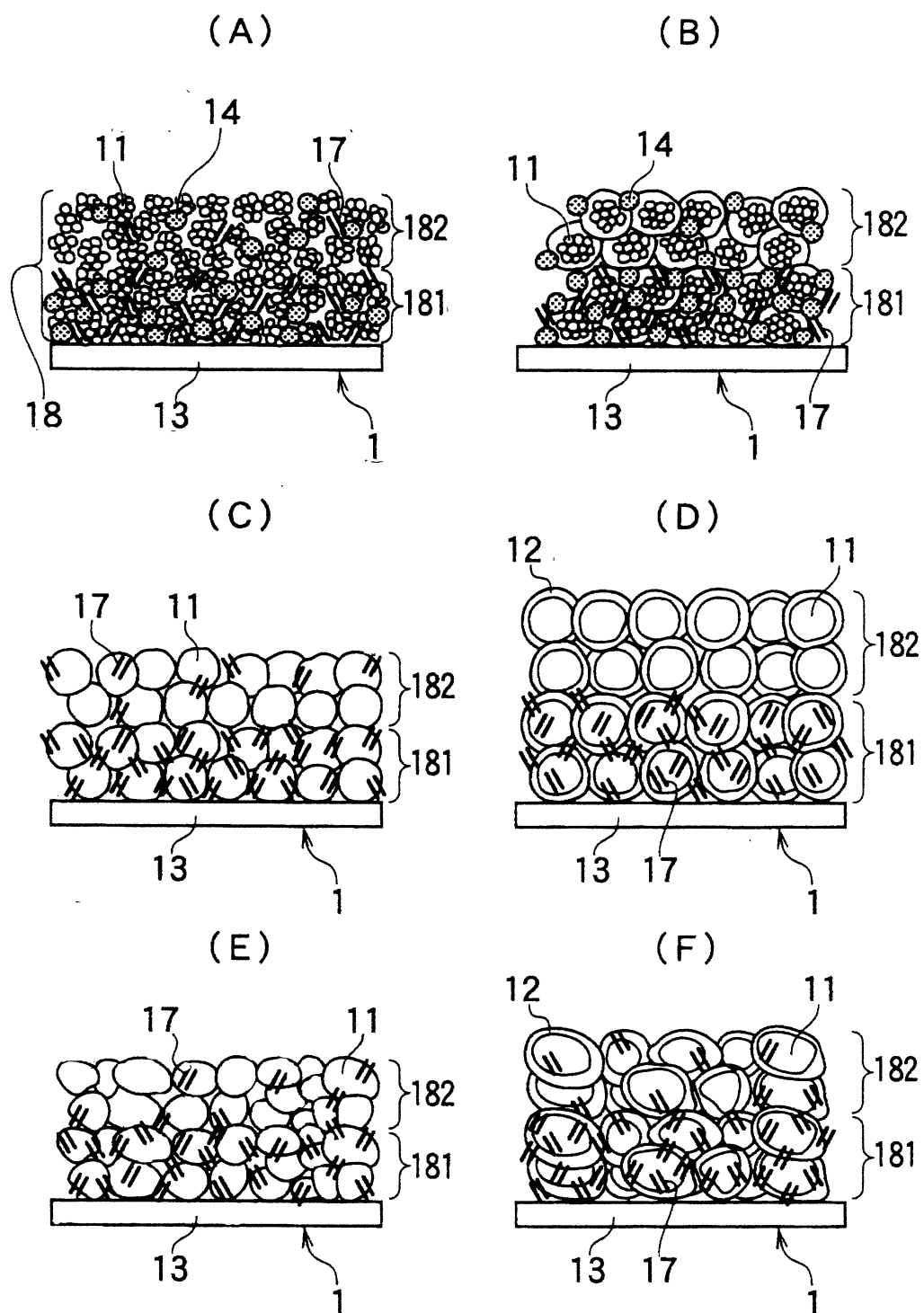


圖 一

圖式

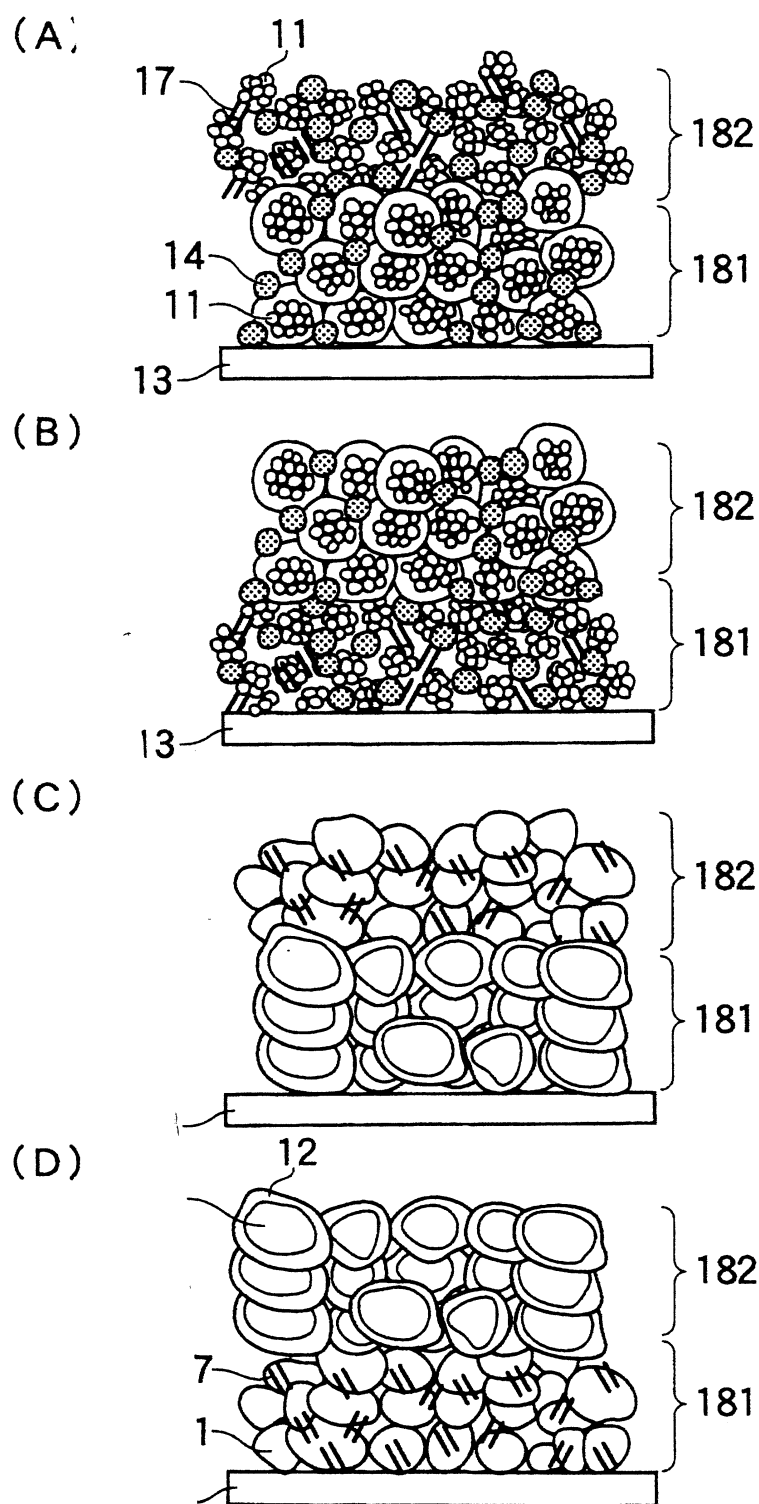


圖 二

圖式

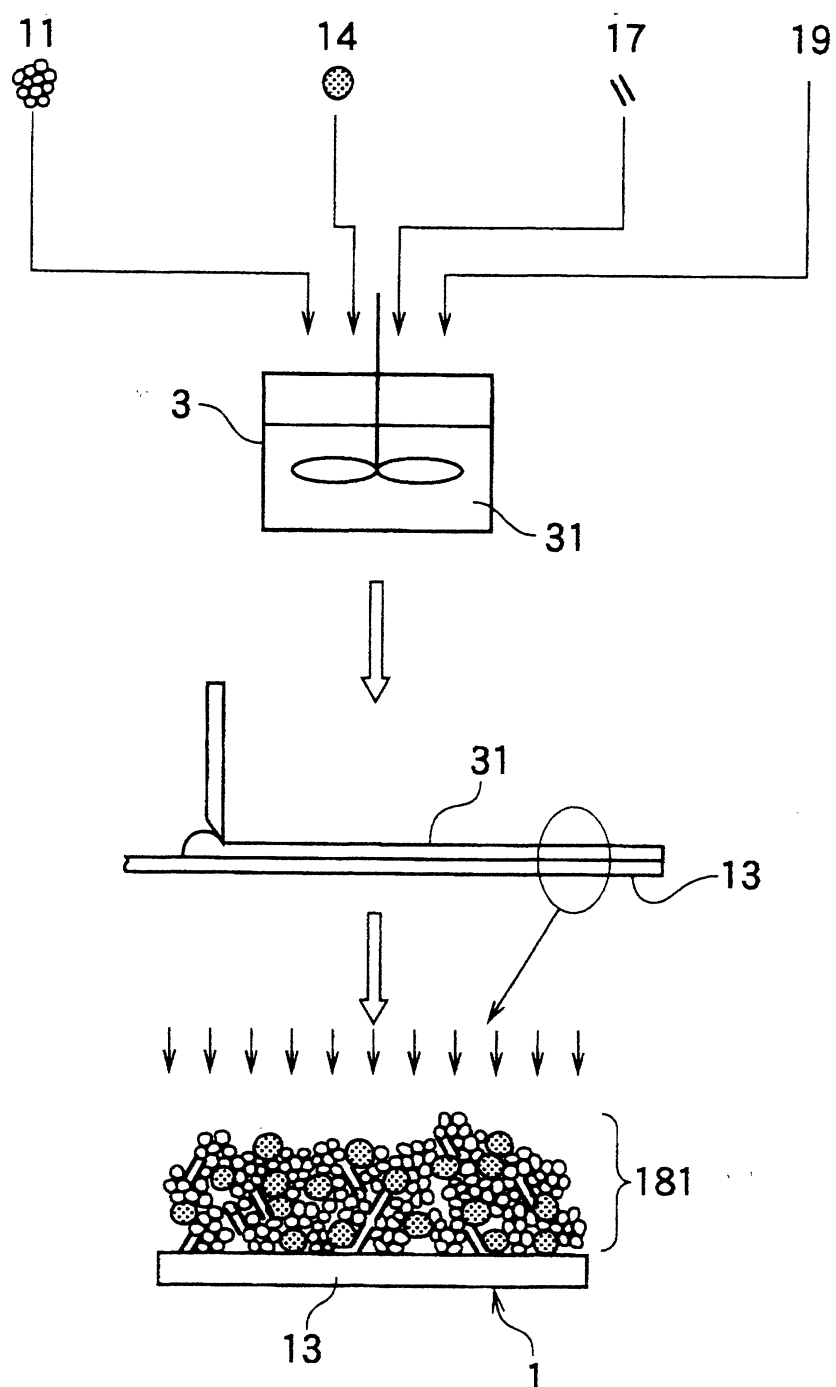


圖 三

圖式

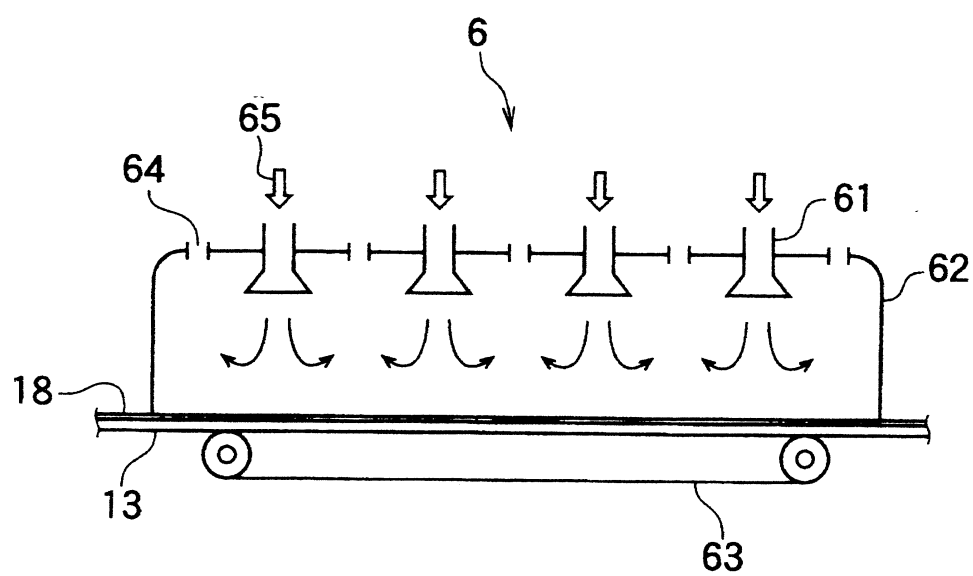


圖 四

圖式

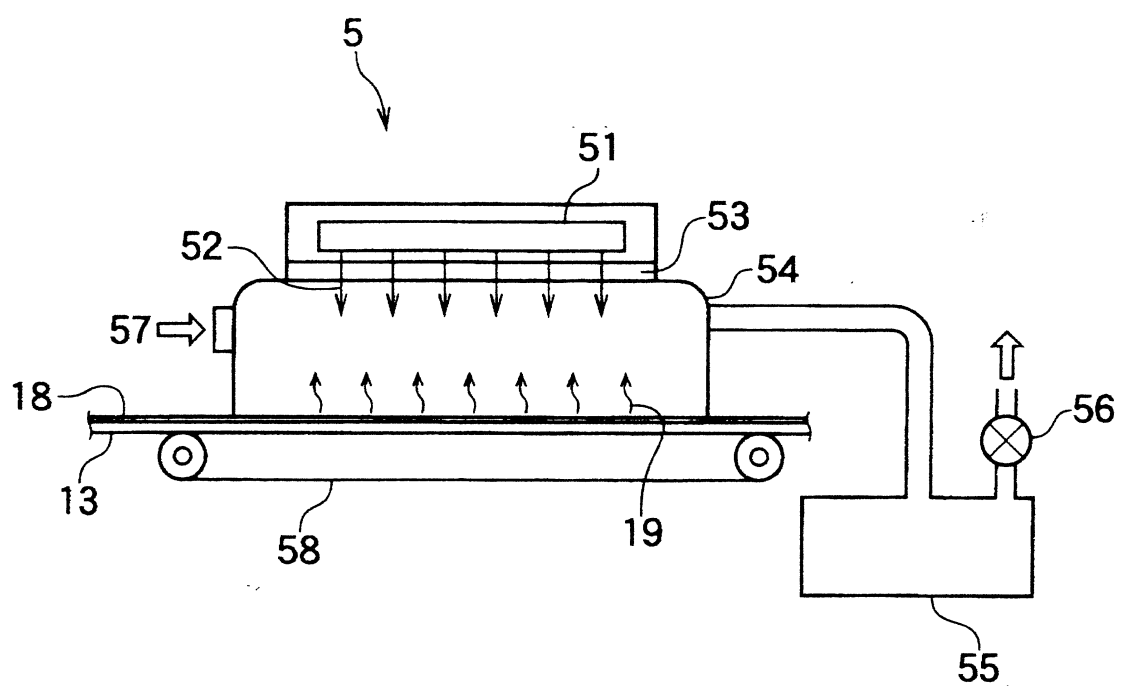
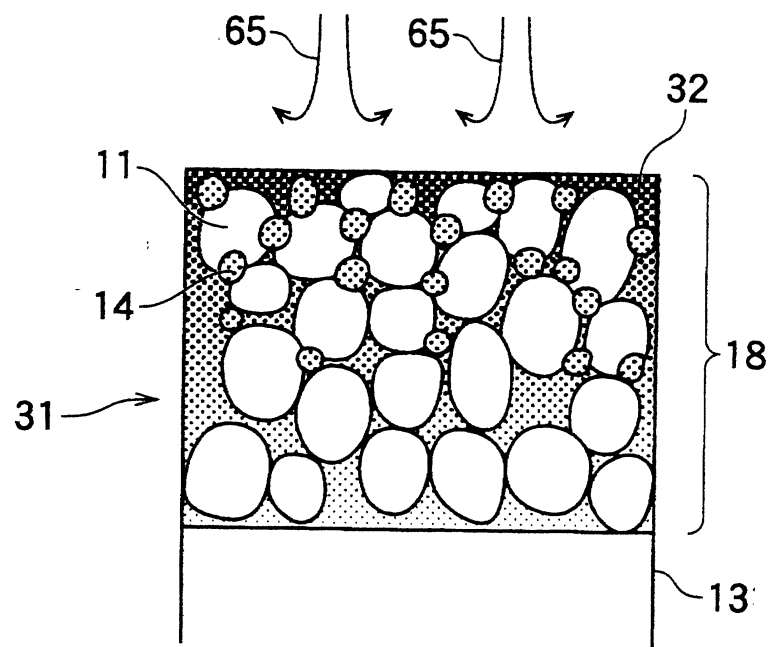


圖 五

圖式

(A)



(B)

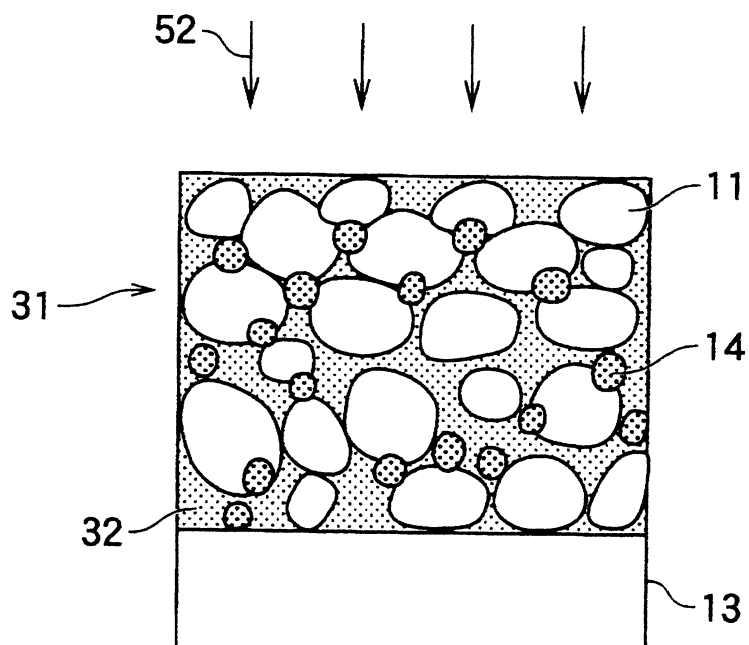
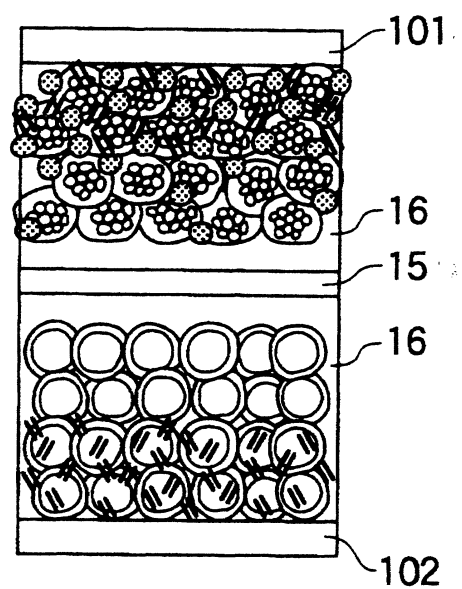


圖 六

圖式

(A)



(B)

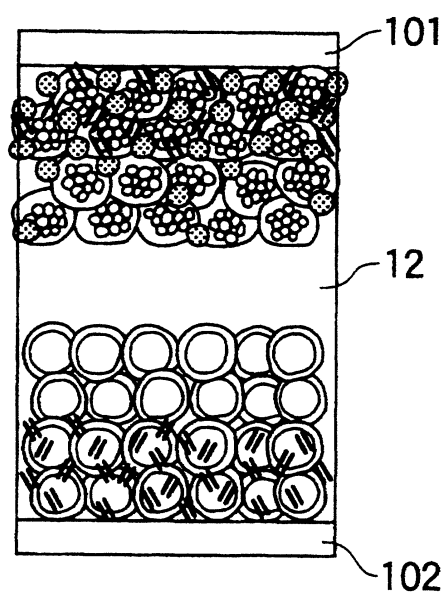


圖 七

圖式

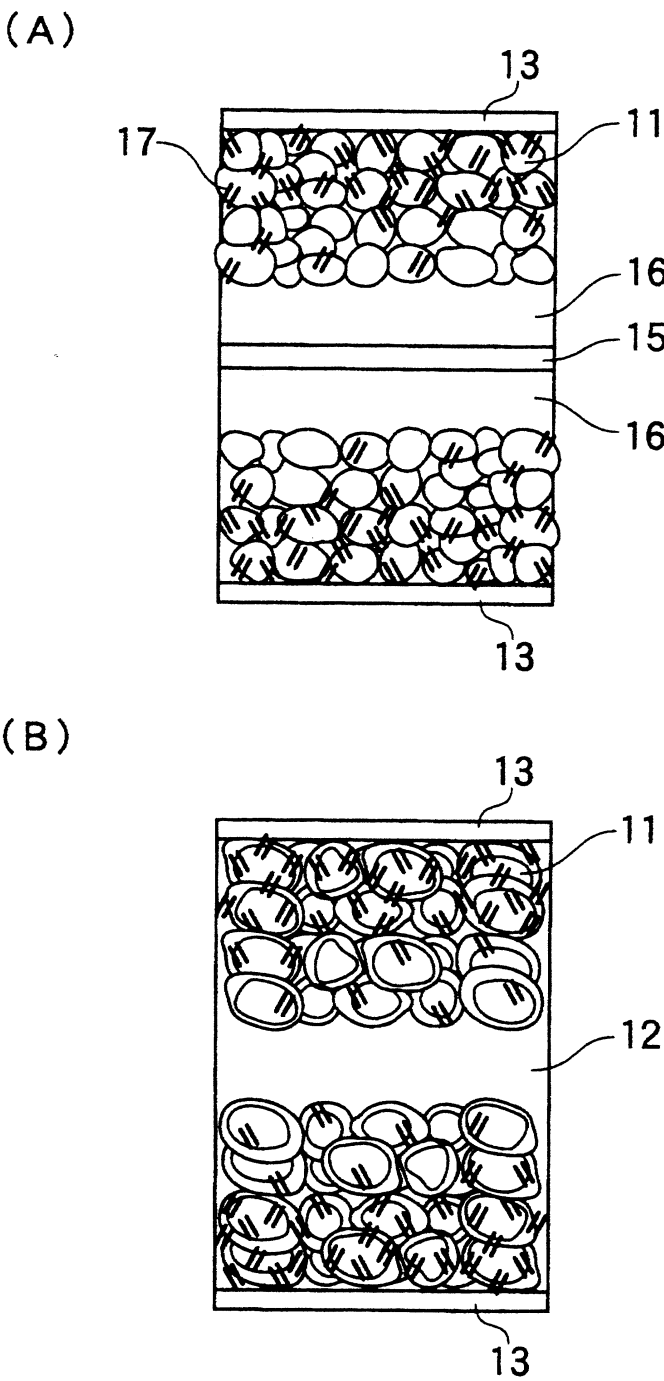
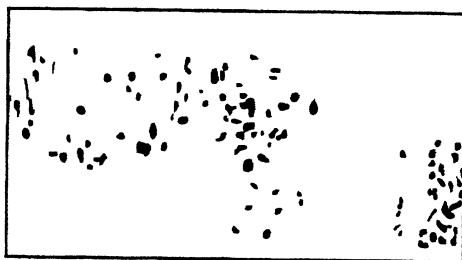


圖 八

圖式

(A)



(B)



(C)

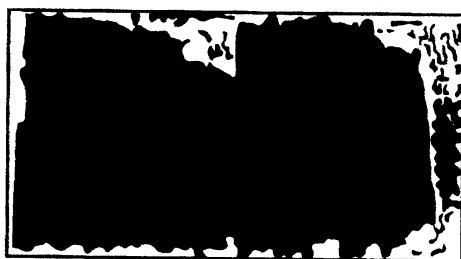


圖 九

圖式

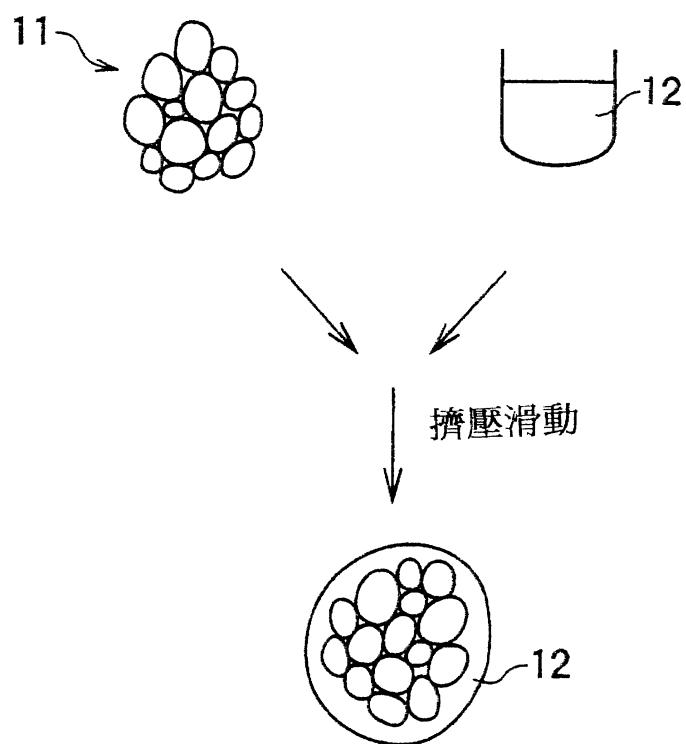
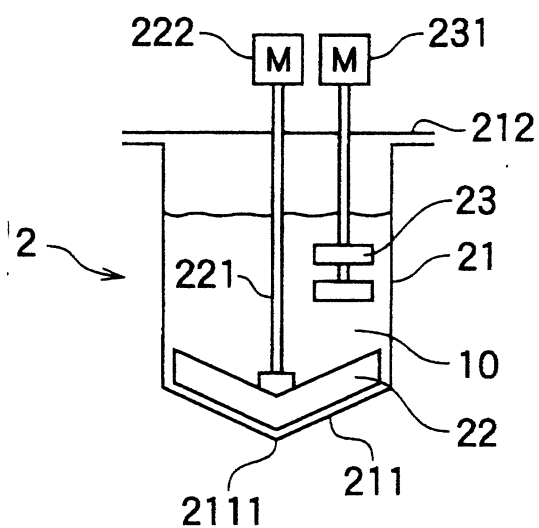


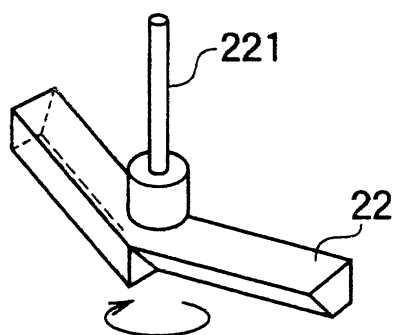
圖 十

圖式

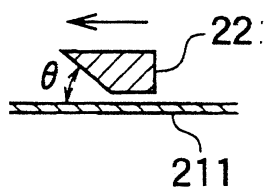
(A)



(B)



(C)



(D)

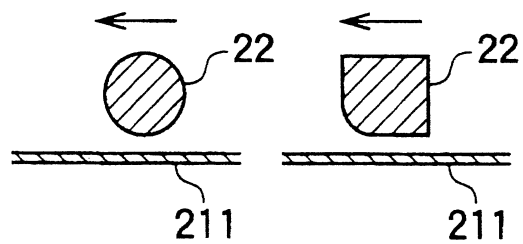


圖 十一

圖式

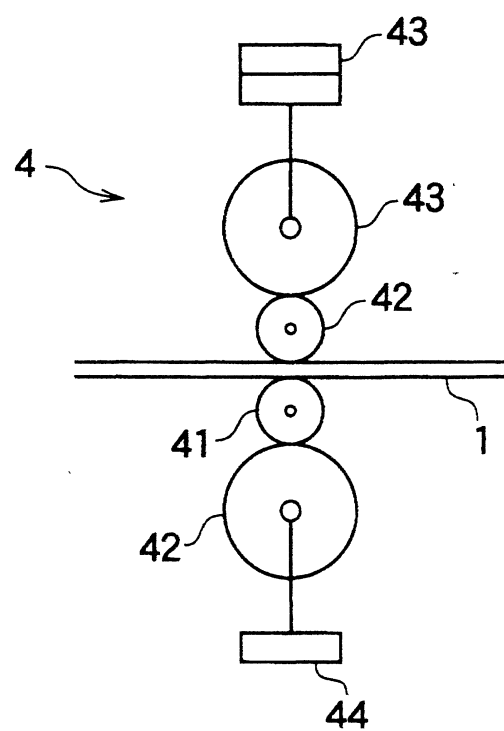


圖 十二

五、發明說明 (20)

合、交聯等變成離子導電性聚合物，並且，其原料本身也是聚合物。所謂能量就是熱、紫外線、光、電子射線等。以下，說明用離子導電性聚合物覆蓋電極材料的方法

《一》 電極構造體的製造方法

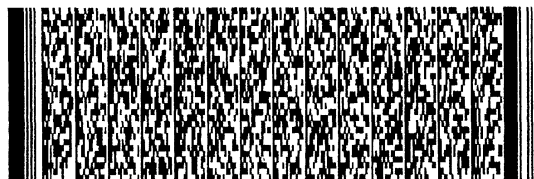
用離子導電性聚合物覆蓋電極材料的方法，如圖 10 所示，使離子導電性聚合物和粉狀電極活性物質相互擠壓滑動及/或擦動。這時，規定離子導電性聚合物為微量，以離子導電性聚合物覆蓋粉狀電極活性物質粒子表面而沒有空隙，並使粉狀物質相互的間隙減少。

《二》 擠壓滑動及/或擦動

所謂擠壓滑動及/或擦動是使離子導電性聚合物 12 和粉狀物質 11 的混合物 10 一邊相互擠壓一邊滑動及/或擦動（移動）的動作。對混合物加上外力，使混合物相互壓緊，粒子旋轉，如此重複而獲得擠壓滑動及/或擦動混合物。

《三》 擠壓滑動及/或擦動混勻裝置

擠壓滑動及/或擦動混勻裝置，例如圖 11 所示。把離子導電性聚合物 12 和粉狀物質 11 的混合物 10，或添加其化合物和溶劑等的混合物 10 裝入容器 21 中，主攪拌片 22。容器 21 的底 211 與主攪拌片 22 的底面具有間隙，通過主攪拌片 22，一部分混合物 10 進入容器的底 211 與主攪拌片 22 之間，受擠壓滑動及/或擦動並混勻。如此重複使離子導電性聚合物 12 覆蓋到粉狀物質上。擠壓滑動及/或擦動混勻裝置 2 的容器 21 內備有分散攪拌片 23，高速旋轉分散攪拌片 23，分散擠壓



五、發明說明 (21)

滑動及/或擦動後的混合物 1 0。

《四》 容器

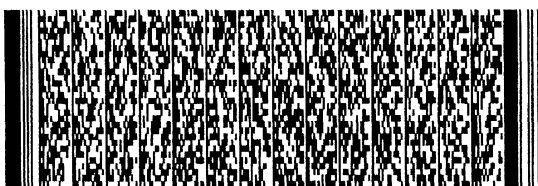
容器 2 1 是擠壓滑動及/或擦動混合物 1 0 並裝入用於攪拌的混合物 1 0 的容器。容器 2 1 的底面具有一部分較低的低部 2 1 1 1，從低部 2 1 1 1 沿著周邊部分具有逐漸升高的傾斜。例如，中央部分低，沿周邊具有上升的梯度。例如形成研鉢狀的底 2 1 1，其低部 2 1 1 1 的角度例如為 1 2 0 度。容器底 2 1 1 具有耐磨耗性，例如，使用 S U S，並用鎢或碳化物噴鍍形成。另外，也可以在底面上形成多個這樣的低部 2 1 1 1。

《五》 主攪拌片

主攪拌片 2 2 是對容器 2 1 的底面共同發生作用，擠壓滑動及/或擦動混合物並進行攪拌的。主攪拌片 2 2，例如正如圖 1 1 (B) 的那樣，將軸安裝到對應於容器 2 1 的低部 2 1 1 1 的位置，從低部 2 1 1 1 沿容器的底向上曲折。主攪拌片 2 2 的刀刃數，如圖(B)所示，從中央部分安裝 2 片，也可以多於 2 片，1 0 片以上也行，要由混合物的量或種類決定。

驅動主攪拌片的主軸 2 2 1 的主馬達 2 2 2 的轉速，擠壓滑動及/或擦動時，是低速，例如為 1 2 0 R M P 以下。

容器 2 1 的底面與主攪拌片 2 2 底面的間隙狹窄能進行混合物擠壓滑動及/或擦動的程度，其間隙例如為 1 5 mm 以下。該間隙距離取決於擠壓滑動及/或擦動混勻裝置 2 的容量、主攪拌片的形狀等。



五、發明說明 (22)

主攪拌片 2 2 的進行方向 (擠壓滑動及/或擦動方向) 的面這樣形成, 使其對容器 2 1 底面的擠壓角稱為銳角。例如, 如圖 1 1 (C) 的那樣, 主攪拌片 2 2 的剖面為倒臺形的情況下, 擠壓角加工成 3 度~70 度。並且, 主攪拌片 2 2 的剖面, 如圖 1 1 (D) 的那樣, 也可以是圓形、圓角形狀等。主攪拌片的材料性質具有耐磨耗性, 例如, 使用 S U S, 並以鎢或碳化物噴射形成。

同主攪拌片 2 2 的進行方向 (擠壓滑動及/或擦動方向) 相反方向的面, 對底面大致形成垂直, 或鈍角。因此, 如果使主軸 2 2 1 倒轉的話, 就可以使混合物 1 0 集中到主軸 2 2 1 的周圍。

另外, 底面上若具有多個低部 2 1 1 1, 則主攪拌片 2 2 的中心部也要配置在與其個數對應的低部位置。

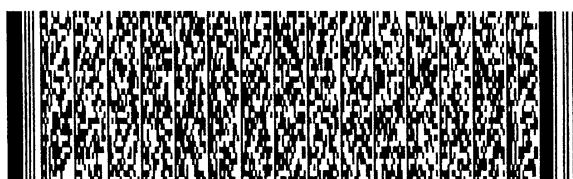
《六》 分散攪拌片

分散攪拌片 2 3 是分散用主攪拌片 2 2 擠壓滑動及/或擦動的混合物 1 0 的。分散攪拌片 2 3 配置於能夠分散混合物 1 0 的位置, 以 1 0 0 0 ~ 4 0 0 0 轉/分的高速旋轉。通過高速旋轉, 使粉狀物質 1 1 的粒子表面上包覆的離子導電性聚合物 1 2 或其原料, 均勻地分散成全體粉狀物質。

發明效果

本發明可獲得如下效果。

《一》可以得到對集電材料粘附性良好的多層電極構造體。



圖式簡單說明

附圖說明

- 圖 1 是表示各種多層電極構造體構造的圖。
- 圖 2 是表示另一個多層電極構造體構造的圖。
- 圖 3 是電極構造體的製造示意圖。
- 圖 4 是熱風加熱裝置的示意圖。
- 圖 5 是紅外線照射裝置的示意圖。
- 圖 6 是熱風和紅外線使混合物乾燥的說明圖。
- 圖 7 表示電池構造的圖。
- 圖 8 表示電氣雙層電容器構造的圖。
- 圖 9 表示剝離強度層面的圖。
- 圖 10 覆蓋離子導電性聚合物的說明圖。
- 圖 11 是擠壓滑動及/或擦動攪拌裝置的說明圖。
- 圖 12 是密封裝置的說明圖。

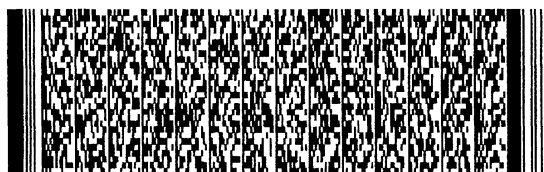
圖號說明

- | | |
|----|----------|
| 1 | 電極構造體 |
| 11 | 電極材料 |
| 12 | 離子導電性聚合物 |
| 13 | 集電材料 |
| 14 | 粉狀導電物質 |
| 15 | 隔板 |
| 16 | 電解液 |
| 17 | 粘合劑 |



圖式簡單說明

- 18 電極層
- 181 第1電極層
- 182 第2電極層
- 19 溶劑
- 2 擠壓滑動及/或擦動混勻裝置
- 21 容器
- 2111 低部
- 22 主攪拌片
- 221 主軸
- 23 分散攪拌片
- 3 混合器
- 31 混合物
- 4 密封裝置
- 5 紅外線照射裝置
- 51 紅外線發生器
- 52 紅外線
- 53 紅外線透射隔壁
- 54 筐體
- 55 溶劑回收器
- 56 風扇
- 57 外氣
- 58 傳送帶
- 6 熱風加熱裝置
- 61 熱風吹出口



六、申請專利範圍

多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體製造方法，其特徵是：在集電材料上塗布包括高分子粘合劑、電極物

質、溶劑和粉狀導電物質的混合物，乾燥後並形成第1電極層；第1電極層上塗布包括高分子粘合劑、電極物質、溶劑和粉狀導電物質的混合物，乾燥後形成第2電極層，並多層疊層電極層；以及混合粉狀導電物質，使其第1電極層的導電率比第2電極層的導電率成為高導電率。

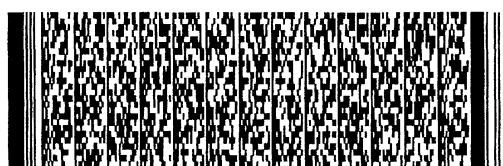
12、根據申請專利範圍10或11所述的多層電極構造體的製造方法，其特徵是：在第2電極層上塗布使其結合能力比第2電極層高分子粘合劑強的那種高分子粘合劑、電極物質和溶劑混合後的混合物，乾燥後製成第3電極層，並多層疊層電極層。

13、根據申請專利範圍10或11項所述多層電極構造體的製造方法，其特徵是至少一層電極層的電極材料是用離子導電性聚合物覆蓋。

14、根據申請專利範圍10或11項所述多層電極構造體的製造方法，其特徵是第1電極層以外的至少一層電極層的高分子粘合劑，使用原纖化容易的粘合劑聚合物。

15、根據申請專利範圍10或11項所述多層電極構造體的製造方法，其特徵是第1電極層的粉狀導電物質含有支援電解鹽的物質。

16、一種電池的製造方法，是將在集電材料上多層疊層



六、申請專利範圍

具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體作為電極並且在電極間配置電解質的電池製造方法，其特徵是：集電材料上塗布包括高分子粘合劑、電極物質、溶劑和粉狀導電物質的混合物並乾燥後形成第1電極層；第1電極層上塗布包括高分子粘合劑、電極物質、溶劑和粉狀導電物質的混合物，乾燥後形成第2電極層，並多層疊層電極層；以及混合高分子粘合劑使得第1電極層的結合比第2電極層的結合強，和混合粉狀導電物質使得第1電極層的導電率比第2電極層的導電率成為高導電率。

17、一種電氣雙層電容器製造方法，是將在集電材料上多層疊層具有至少由高分子物質組成的粘合劑和電極材料及粉狀導電物質的電極層的多層電極構造體作為電極並且在電極間配置電解質的電氣雙層電容器製造方法，其特徵是：集電材料上塗布包括高分子粘合劑、電極物質、溶劑和粉狀導電物質的混合物並乾燥後形成第1電極層；第1電極層上塗布包括高分子粘合劑、電極物質、溶劑和粉狀導電物質的混合物，乾燥後形成第2電極層，並多層疊層電極層；以及混合高分子粘合劑使得第1電極層的結合比第2電極層的結合強，和混合粉狀導電物質使得第1電極層的導電率比第2電極層的導電率變成高導電率。

18、如申請專利範圍第10項或11項之多層電極構造體之製造方法，其係以較第2電極層之黏合劑形成更高結合比之方式，將高分子黏合劑與電極物質與溶劑所混合所



六、申請專利範圍

成之混合物塗布於第2電極層上並加以乾燥而作成第3電極層而將電極層積層成多層，而其至少一層之電極層之電極材料係被覆有離子導電型聚合物者。

19、如申請專利範圍第10項或11項之多層電極構造體之製造方法，其係以較第2電極層之黏合劑形成更高結合力之方式，將高分子黏合劑與電極物質與溶劑所混合所成之混合物塗布於第2電極層上並加以乾燥而作成第3電極層而將電極層積層成多層，其第1電極層以外之至少一層之電極層之高分子黏合物係使用易於原纖化之黏合物聚合物者。

20、如申請專利範圍第10項或11項之多層電極構造體之製造方法，其係以較第2電極層之黏合劑形成更高結合力之方式，將高分子黏合劑與電極物質與溶劑所混合所成之混合物塗布於第2電極層上並加以乾燥而作成第3電極層而將電極層積層成多層，其第一電極層之粉狀導電物質係含有支持電解鹽者。

