

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6079782号  
(P6079782)

(45) 発行日 平成29年2月15日(2017.2.15)

(24) 登録日 平成29年1月27日(2017.1.27)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A
B 3 2 B 27/18 (2006.01)	B 3 2 B 27/18 J
HO 1 M 10/0566 (2010.01)	HO 1 M 10/0566

請求項の数 36 (全 73 頁)

(21) 出願番号	特願2014-533066 (P2014-533066)	(73) 特許権者	000000941
(86) (22) 出願日	平成25年8月29日 (2013.8.29)		株式会社カネカ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/073102		大阪府大阪市北区中之島二丁目3番18号
(87) 国際公開番号	W02014/034758	(73) 特許権者	000003997
(87) 国際公開日	平成26年3月6日 (2014.3.6)		日産自動車株式会社
審査請求日	平成27年1月20日 (2015.1.20)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(31) 優先権主張番号	特願2012-190342 (P2012-190342)	(74) 代理人	100074561
(32) 優先日	平成24年8月30日 (2012.8.30)		弁理士 柳野 隆生
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100124925
(31) 優先権主張番号	特願2012-190343 (P2012-190343)		弁理士 森岡 則夫
(32) 優先日	平成24年8月30日 (2012.8.30)	(74) 代理人	100141874
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 関口 久由
(31) 優先権主張番号	特願2012-249957 (P2012-249957)	(74) 代理人	100163577
(32) 優先日	平成24年11月14日 (2012.11.14)		弁理士 中川 正人
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用集電体およびこれを用いた電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 次の(a)、(c)および(d)からなる群から選択される少なくとも一種を含有する高分子材料1および導電性粒子1を含む導電性材料で形成されてなる層(1)、

(a) 脂環式構造を有する高分子化合物

(c) フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂

(d) アミン当量120g/eq以下のアミンおよびエポキシ樹脂(ただし、エポキシ樹脂とアミンとの配合比が、エポキシ樹脂の官能基数に対するアミンの活性水素数比で1.0以上である。)

(2) 前記層(1)の少なくとも一表面に形成されてなり、金属薄膜層、または高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料からなる層(2)、ならびに、

(3) 高分子材料3および導電性粒子を含む導電性材料で形成されてなる層(3)、を有する、電池用集電体。

【請求項2】

(1) (b) ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物を含有する高分子材料1および導電性粒子1を含む導電性材料で形成されてなる層(1)、

(2) 前記層(1)の少なくとも一表面に形成されてなり、金属薄膜層、または高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料からなる層(2)、ならびに、

(3) 高分子材料3および導電性粒子を含む導電性材料で形成されてなる層(3)、を有し、

10

20

層(1)が、次の領域Aおよび領域Bを有する、電池用集電体。

領域A：層(1)の一方の表面に位置し、炭素系導電性粒子を含有している、または、金属元素を含有する導電性粒子を含有しその濃度が領域Bに対して高まっている領域。

領域B：金属元素を含有する導電性粒子を含有している領域。

【請求項3】

(1)(b)ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物を含有する高分子材料1および導電性粒子1を含む導電性材料で形成されてなる層(1)、

(2)前記層(1)の少なくとも一表面に形成されてなり、金属薄膜層、または高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料からなる層(2)、ならびに、

(3)高分子材料3および導電性粒子を含む導電性材料で形成されてなる層(3)、を有し、

10

層(2)の金属薄膜層を集電体の少なくとも一表面に有する、電池用集電体。

【請求項4】

(1)(b)ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物を含有する高分子材料1および導電性粒子1を含む導電性材料で形成されてなる層(1)、

(2)前記層(1)の少なくとも一表面に形成されてなり、金属薄膜層、または高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料からなる層(2)、ならびに、

(3)高分子材料3および導電性粒子を含む導電性材料で形成されてなる層(3)、を有し、

層(3)の導電性粒子が、炭素系導電性粒子を含有し、

20

層(2)に含有される炭素系導電性粒子2の含有率が、層(3)に含有される炭素系導電性粒子の含有率よりも高い、電池用集電体。

【請求項5】

高分子材料2が、エラストマー、変成ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドからなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項6】

高分子材料3が、正極電位に耐久性を有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項7】

30

(a)脂環式構造を有する高分子化合物が、環状オレフィン由来の構造単位を主鎖に有する、請求項1、5、6のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項8】

(a)脂環式構造を有する高分子化合物が、縮合環構造の脂環式構造を有する、請求項1、5～7のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項9】

(a)脂環式構造を有する高分子化合物が、ノルボルネン系重合体および/またはその水素添加物である、請求項1、5～8のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項10】

(b)ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物が、ビニルアルコールの構造単位を主成分として有するビニルアルコール(共)重合体である、請求項2～6のいずれか一項に記載の電池用集電体。

40

【請求項11】

(c)のエポキシ樹脂が、エポキシ当量が500g/eq以下である、請求項1、5、6のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項12】

導電性粒子1が炭素系導電性粒子である、請求項1～11のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項13】

導電性粒子1が金属元素を含有する導電性粒子である、請求項1～11のいずれか一項

50

に記載の電池用集電体。

【請求項 14】

導電性粒子 1 が、金属元素を含有する、アスペクト比が 5 以上の板状形状の導電性粒子である、請求項 13 に記載の電池用集電体。

【請求項 15】

前記金属元素が、白金、金、銀、銅、ニッケル、クロム、ジルコニウムおよびチタンからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 13 または 14 に記載の電池用集電体。

【請求項 16】

層 (2) が、層 (1) と、層 (3) との間に配置されている、請求項 1 ~ 2、4 ~ 15 のいずれか一項に記載の電池用集電体。

10

【請求項 17】

層 (1) を表層に有し、前記表層の少なくとも一方の表面における金属元素の存在率が原子数比で全元素に対して 0.5% 以上である、請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項 18】

層 (1) を表層に有し、前記表層の少なくとも一方の表面に、前記金属元素を含有する導電性粒子が露出している、請求項 2、13、14 のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項 19】

20

層 (1) が、次の領域 A および領域 B を有する、請求項 1、3 ~ 9、11 のいずれか一項に記載の電池用集電体。

領域 A：層 (1) の一方の表面に位置し、炭素系導電性粒子を含有している、または、金属元素を含有する導電性粒子を含有しその濃度が領域 B に対して高まっている領域。

領域 B：金属元素を含有する導電性粒子を含有している領域。

【請求項 20】

層 (2) の金属薄膜層が、銅、ニッケル、クロム、チタン、白金、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、金および銀からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素、もしくはその合金で形成されてなる、請求項 1 ~ 19 のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項 21】

30

層 (2) の金属薄膜層が、物理的蒸着膜または化学的蒸着膜である、請求項 1 ~ 20 のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項 22】

層 (2) の金属薄膜層の厚みが 1  $\mu\text{m}$  未満である、請求項 1 ~ 21 のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項 23】

層 (2) の金属薄膜層を集電体の少なくとも一表面に有する、請求項 1、2、4 ~ 9、11 のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項 24】

層 (1) が、導電性粒子 1 および高分子材料 1 を、重量比で、導電性粒子 1：高分子材料 1 = 1：99 ~ 99：1 の範囲で含有する、請求項 1 ~ 23 のいずれか一項に記載の電池用集電体。

40

【請求項 25】

高分子材料 3 が、ポリ酢酸ビニル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、環状ポリオレフィン、ポリフェニレンスルファイド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、シリコン、ナイロン、ピニロン、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリフェニレンエーテルからなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項 26】

50

層(3)が、高分子材料3および導電性粒子を、重量比で、高分子材料3：導電性粒子 = 1：99～99：1の範囲で含有する、請求項1～25のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項27】

層(3)の導電性粒子が、炭素系導電性粒子を含有する、請求項1～3、5～9、11のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項28】

層(2)に含有される炭素系導電性粒子2の含有率が、層(3)に含有される炭素系導電性粒子の含有率よりも高い、請求項27に記載の電池用集電体。

【請求項29】

層(2)に含まれる炭素系導電性粒子2の含有量が、100重量部の高分子材料2に対して20重量部以上である、請求項1～28のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項30】

層(1)～層(3)が、層(2)、層(1)、層(3)の順番で積層されている、請求項1～15および19～29のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項31】

電池用集電体の厚みが1～100μmである、請求項1～30のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項32】

厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が10Ω・cm<sup>2</sup>以下である、請求項1～31のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項33】

表面抵抗率が100Ω以下である、請求項1～32のいずれか一項に記載の電池用集電体。

【請求項34】

請求項1～33のいずれか一項に記載の電池用集電体を含む、電池。

【請求項35】

電池が双極型電池である、請求項34に記載の電池。

【請求項36】

前記電池用集電体の層(2)の金属薄膜層が負極活物質層に接触している、請求項34または35に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池用集電体、およびこれを用いた電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護のため、車両や携帯電話の電源として、小型で高出力密度を有する二次電池が望まれている。そのため、活物質の出力密度が高いリチウムイオン電池を始めとする各種二次電池について各種部材の開発が進められている。

【0003】

その部材の一つである集電体に関しては、一般的に金属箔が用いられているところ、例えば、特許文献1では、レドックスフロー型二次電池の集電板として、炭素および2種以上のポリオレフィン共重合体を含有する導電性樹脂製のものを使用することによって、導電性と脆性のバランスの向上が図られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2000-200619号公報

10

20

30

40

50

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

リチウムイオン電池においては、電極と接触する集電体は、電極に使用される活物質とリチウムイオンとの平衡電位環境での安定性が求められる。中でも、負極活物質とリチウムイオンとの平衡電位環境は、高分子材料にとって厳しい環境である。さらに、電解液成分が系外に出てしまうと、電池としての性能が悪化するため、集電体は電解液に含まれている成分が透過しないことも必要である。

## 【0006】

そのため、電池の出力密度の向上を図るためには、負極の平衡電位環境に対する安定性および電解液の溶媒遮断性を両立する高分子材料が求められる。

10

## 【0007】

そこで、本発明の目的は、負極の平衡電位環境に対する安定性を有し、電気抵抗が低く、電解液の溶媒遮断性、および、電解液中の成分の遮断性を有し、高い容量維持率を有する電池用集電体を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記事情に鑑み、本発明者らは電池の出力密度を向上できる集電体を実現すべく研究開発を進めてきたところ、集電体に特定の高分子材料を使用することにより負極の平衡電位環境に対する安定性と電解液の溶媒遮断性とを両立することに成功した。しかし、所望の電池性能を発現するには、低い電気抵抗を維持して、容量維持率の低下を抑制する必要があることを見出した。

20

## 【0009】

そこで、更なる鋭意検討を重ねた結果、高分子材料および導電性粒子を含む導電性材料からなる層を有する複層集電体において、特定の高分子材料を含有する層の少なくとも一表面に、金属薄膜層または高分子材料および炭素系導電性粒子を含む導電性材料からなる層を設けることで、上記課題を解決することに成功し、本発明を完成するに至った。

## 【0010】

すなわち、本発明の第一は、(1)次の(a)~(d)からなる群から選択される少なくとも一種を含有する高分子材料1および導電性粒子1を含む導電性材料で形成されてなる層(1)、

30

(a)脂環式構造を有する高分子化合物

(b)ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物

(c)フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂

(d)アミン当量120g/eq以下のアミンおよびエポキシ樹脂(ただし、エポキシ樹脂とアミンとの配合比が、エポキシ樹脂の官能基数に対するアミンの活性水素数比で1.0以上である。)

(2)前記層(1)の少なくとも一表面に形成されてなり、金属薄膜層、または高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料からなる層(2)、ならびに、

(3)高分子材料3および導電性粒子を含む導電性材料で形成されてなる層(3)、  
を有する、電池用集電体に関する。

40

## 【0011】

好ましい実施態様では、高分子材料2が、エラストマー、変成ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドからなる群から選択される少なくとも一種を含む。

## 【0012】

好ましい実施態様では、高分子材料3が、正極電位に耐久性を有する。

## 【0013】

好ましい実施態様では、(a)脂環式構造を有する高分子化合物が、環状オレフィン由来の構造単位を主鎖に有する。

50

## 【 0 0 1 4 】

好ましい実施態様では、( a ) 脂環式構造を有する高分子化合物が、縮合環構造の脂環式構造を有する。

## 【 0 0 1 5 】

好ましい実施態様では、( a ) 脂環式構造を有する高分子化合物が、ノルボルネン系重合体および/またはその水素添加物である。

## 【 0 0 1 6 】

好ましい実施態様では、( b ) ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物が、ビニルアルコールの構造単位を主成分として有するビニルアルコール(共)重合体である。

10

## 【 0 0 1 7 】

好ましい実施態様では、( c ) のエポキシ樹脂が、エポキシ当量が 5 0 0 g / e q 以下である。

## 【 0 0 1 8 】

好ましい実施態様では、導電性粒子 1 が炭素系導電性粒子である。

## 【 0 0 1 9 】

好ましい実施態様では、導電性粒子 1 が金属元素を含有する導電性粒子である。

## 【 0 0 2 0 】

好ましい実施態様では、導電性粒子 1 が、金属元素を含有する、アスペクト比が 5 以上の板状形状の導電性粒子である。

20

## 【 0 0 2 1 】

より好ましい実施態様では、前記金属元素が、白金、金、銀、銅、ニッケル、クロム、ジルコニウムおよびチタンからなる群から選択される少なくとも 1 種である。

## 【 0 0 2 2 】

好ましい実施態様では、層 ( 2 ) が、層 ( 1 ) と、層 ( 3 ) との間に配置されている。

## 【 0 0 2 3 】

好ましい実施態様では、層 ( 1 ) を表層に有し、前記表層の少なくとも一方の表面における金属元素の存在率が原子数比で全元素に対して 0 . 5 % 以上である。

## 【 0 0 2 4 】

好ましい実施態様では、層 ( 1 ) を表層に有し、前記表層の少なくとも一方の表面に、金属元素を含有する導電性粒子が露出している。

30

## 【 0 0 2 6 】

好ましい実施態様では、層 ( 1 ) が、次の領域 A および領域 B を有する。

領域 A :

層 ( 1 ) の一方の表面に位置し、

炭素系導電性粒子を含有している、または、

金属元素を含有する導電性粒子を含有しその濃度が領域 B に対して高まっている領域。

領域 B :

金属元素を含有する導電性粒子を含有している領域。

## 【 0 0 2 7 】

好ましい実施態様では、層 ( 2 ) の金属薄膜層が、銅、ニッケル、クロム、チタン、白金、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、金および銀からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属元素、もしくはその合金で形成されてなる。

40

## 【 0 0 2 8 】

好ましい実施態様では、層 ( 2 ) の金属薄膜層が、物理的蒸着膜または化学的蒸着膜である。

## 【 0 0 2 9 】

好ましい実施態様では、層 ( 2 ) の金属薄膜層の厚みが 1 μ m 未満である。

## 【 0 0 3 0 】

50

好ましい実施態様では、層(2)の金属薄膜層を集電体の少なくとも一表面に有する。

【0031】

好ましい実施態様では、層(1)が、導電性粒子1および高分子材料1を、重量比で、導電性粒子1：高分子材料1 = 1：99～99：1の範囲で含有する。

【0032】

好ましい実施態様では、高分子材料3が、ポリ酢酸ビニル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、環状ポリオレフィン、ポリフェニレンスルファイド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、シリコン、ナイロン、ピニロン、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリフェニレンエーテルからなる群から選択される少なくとも1種である。

10

【0033】

好ましい実施態様では、層(3)が、高分子材料3および導電性粒子を、重量比で、高分子材料3：導電性粒子 = 1：99～99：1の範囲で含有する。

【0034】

好ましい実施態様では、層(3)の導電性粒子が、炭素系導電性粒子を含有する。

【0035】

好ましい実施態様では、層(2)に含有される炭素系導電性粒子2の含有率が、層(3)に含有される炭素系導電性粒子の含有率よりも高い。

【0036】

好ましい実施態様では、層(2)に含まれる炭素系導電性粒子2の含有量が、100重量部の高分子材料2に対して20重量部以上である。

20

【0037】

好ましい実施態様では、層(1)～層(3)が、層(2)、層(1)、層(3)の順番で積層されている。

【0038】

好ましい実施態様では、電池用集電体の厚みが1～100μmである。

【0039】

好ましい実施態様では、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が $10 \cdot \text{cm}^2$ 以下である。

30

【0040】

好ましい実施態様では、表面抵抗率が $100 /$ 以下である。

【0041】

本発明の第二は、上記のような電池用集電体を含む、電池に関する。

【0042】

好ましい実施態様では、前記電池が双極型電池である。

【0043】

好ましい実施態様では、前記電池用集電体の層(2)の金属薄膜層が負極活物質層に接触している。

【発明の効果】

40

【0044】

本発明の電池用集電体は、負極の平衡電位環境に対する安定性を有し、電気抵抗が低く、電解液の溶媒遮断性、電解質中の成分の遮断性を有する。さらに、本発明の電池用集電体は、高い容量維持率を有するため、電池の耐久性が向上する。本発明の電池用集電体を用いれば、軽量化および長期信頼性を両立した電池を得ることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】本発明の電池用集電体の一実施態様を示す断面図である。

【図2】本発明の電池用集電体の他の実施態様を示す断面図である。

【図3】本発明の実施例の、電解液の溶媒遮断性測定の模式図である。

50

## 【発明を実施するための形態】

## 【0046】

本発明の実施形態を挙げると以下の通りであるが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

## 【0047】

本発明の電池用集電体（以下、単に「集電体」ともいう。）は、

(1) 次の(a)～(d)からなる群から選択される少なくとも一種を含有する高分子材料1および導電性粒子1を含む導電性材料で形成されてなる層(1)、

(a) 脂環式構造を有する高分子化合物。

(b) ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物。

(c) フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂。

(d) アミン当量120 g / e q以下のアミンおよびエポキシ樹脂（ただし、エポキシ樹脂とアミンとの配合比が、エポキシ樹脂の官能基数に対するアミンの活性水素数比で1.0以上である。）。

(2) 前記層(1)の少なくとも一表面に形成されてなり、金属薄膜層、または高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料からなる層(2)、ならびに、

(3) 高分子材料3および導電性粒子を含む導電性材料で形成されてなる層(3)、

を有する。

## 【0048】

## [層(1)]

まず、層(1)について説明する。

## 【0049】

層(1)の高分子層は次の(a)～(d)からなる群から選択される少なくとも一種の高分子材料1を含む。

(a) 脂環式構造を有する高分子化合物。

(b) ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物。

(c) フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂。

(d) アミン当量120 g / e q以下のアミンおよびエポキシ樹脂（ただし、エポキシ樹脂とアミンとの配合比が、エポキシ樹脂の官能基数に対するアミンの活性水素数比で1.0以上である。）。

## 【0050】

これらの高分子材料1は負極電位に耐久性を有し、電解液の溶媒遮断性に優れる。

## 【0051】

本発明において、負極電位に耐久性（負極の平衡電位環境に対する安定性）を有するとは、負極活物質とリチウムイオンとの平衡電位環境に対する耐久性を有することを意味する。具体的には、金属リチウムとリチウムイオンの平衡電位に対し、+0 V～+2 Vの環境において、材料の分解等が起こらないことである。

## 【0052】

負極電位の耐久性は、電気化学的手法により測定可能である。具体的には電気化学セルを用い、対極をリチウム金属、作用極を本発明の集電体とし、作用極から対極へ定電流を流した際に、一定時間内に作用極と対極の電位差が+0 V～+2 Vの間の所望の電位差に到達すれば耐久性に優れると判断できる。到達しなければ分解等が生じており、耐久性がないと判断できる。なお、負極電位の耐久性がないと、電池に適用した場合に、充電によって集電体が劣化し、電池の寿命が短くなる。

## 【0053】

本発明において、電解液の溶媒の遮断性とは、リチウムイオン電池に用いられる電解液の溶媒の透過重量の程度を意味し、溶媒がほとんど透過しないと、電解液の溶媒の遮断性に優れることになる。この遮断性は、特に限定されるわけではないが、例えば、集電体の片面にリチウムイオン電池に用いられる電解液の溶媒（例えば、カーボネート系溶媒など）を接触させ、もう一方の片面に乾燥空気を接触させた状態での、一定時間における電解

10

20

30

40

50



液の溶媒の透過量を測定することで評価可能である。具体的には、カーボネート系溶媒と接触している集電体の面積が  $16.6 \text{ cm}^2$  のとき、25 における2週間後の溶媒透過量が  $100 \text{ mg}$  以下の場合、電解液の溶媒の遮断性を有するといえる。 $50 \text{ mg}$  以下であることが好ましく、 $10 \text{ mg}$  以下がさらに好ましい。電解液の溶媒の遮断性が劣ると、双極型電池に適用した場合、溶媒和したイオンが、集電体を經由して集電体の外部へ移動することにより生じる副反応によって、外部に電流を流すことなく放電してしまう。

【0054】

(a) 脂環式構造を有する高分子化合物について説明する。

脂環式構造は、単環構造と縮合環構造に分けられる。縮合環構造とは、2個またはそれ以上の環状構造において、おのおのの環が2個またはそれ以上の原子を共有する環状構造である。機械的強度や電解液の溶媒遮断性から、縮合環構造が好ましい。

10

【0055】

脂環式構造は炭素原子間の結合の形態から、飽和環状炭化水素(シクロアルカン)構造、不飽和環状炭化水素(シクロアルケン、シクロアルキン)構造などに分けることができるが、機械強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造が好ましく、中でもシクロアルカン構造が最も好ましい。

【0056】

脂環式構造を構成する炭素原子数には、格別な制限はないが、4~30個が好ましく、より好ましくは5~20個、さらに好ましくは5~15個の範囲であるときに、機械強度、耐熱性および成形性の特性のバランスがよい。

20

【0057】

脂環式構造は主鎖にあっても良いし、側鎖にあっても良いが、機械強度、耐熱性などの観点から、脂環式構造は主鎖にあるのが好ましく、シクロアルカン由来の構造単位を主鎖に有するのがさらに好ましい。

【0058】

脂環式構造を含む高分子化合物中の、脂環式構造を含有してなる繰り返し単位(脂環式構造を有するモノマー由来の構造単位)の含有割合は、好ましくは50重量%以上、より好ましくは70重量%以上である。脂環式構造を含む高分子中の脂環式構造を含有してなる繰り返し単位の割合がこの範囲にあると電解液の溶媒の遮断性および耐熱性の観点から好ましい。脂環式構造を含む高分子中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部の構造は、格別限定されないが、負極電位に対する耐久性や耐熱性の観点から、飽和炭化水素構造が好ましい。

30

【0059】

脂環式構造を有する高分子化合物の具体例としては、(i)ノルボルネン系重合体、(ii)単環の環状オレフィン系重合体、(iii)環状共役ジエン系重合体、(iv)ビニル脂環式炭化水素系重合体、および(i)~(iv)の水素添加物などが挙げられる。

【0060】

(i)ノルボルネン系重合体

ノルボルネン系重合体としては、ノルボルネン系モノマーの開環重合体、ノルボルネン系モノマーとこれと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体、およびそれらの水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマーとこれと共重合可能なその他のモノマーとの付加共重合体などが挙げられる。

40

【0061】

ノルボルネン系モノマーの開環重合体の水素添加物、および、ノルボルネン系モノマーとこれと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体の水素添加物においては、その水素添加率が99%以上であると、長期安定性や負極電位に対する耐久性等に優れるため、好ましい。

【0062】

ノルボルネン系モノマーとしては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(慣用名:ノルボルネン)、トリシクロ[4.3.0,12,5]デカ-3,7-ジエン(慣用名

50

ジシクロペンタジエン)、7, 8 - ベンゾトリシクロ [ 4 . 3 . 0 . 1 2 , 5 ] デカ - 3 - エン ( 慣用名 : メタノテトラヒドロフルオレン : 1 , 4 - メタノ - 1 , 4 , 4 a , 9 a - テトラヒドロフルオレンともいう )、テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1 2 , 5 . 1 7 , 1 0 ] ドデカ - 3 - エン ( 慣用名 : テトラシクロドデセン ) 等の脂環化合物およびこれらに置換基 ( アルキル基、アルキレン基、アルキリデン基、アルコキシカルボニル基等 ) を有するものが挙げられる。これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。

#### 【 0 0 6 3 】

これらノルボルネン系モノマーの開環重合体、またはノルボルネン系モノマーとこれと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体は、モノマー成分を、開環重合触媒の存在下で重合して得ることができる。開環重合触媒としては、例えば、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物と、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物、および還元剤とからなる触媒、あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いることができる。重合反応は溶媒中または無溶媒で、通常、 $-50 \sim 100$  の重合温度、 $0 \sim 5$  MPa の重合圧力で行われる。ノルボルネン系モノマーと開環共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体などを挙げることができるが、これらに制限されない。

#### 【 0 0 6 4 】

ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物は、通常、上記開環重合体の重合溶液に水素添加触媒を添加し、炭素 - 炭素不飽和結合を水素添加することにより得ることができる。水素添加触媒としては、特に限定されないが、通常、不均一系触媒や均一系触媒が用いられる。

#### 【 0 0 6 5 】

ノルボルネン系モノマー、またはノルボルネン系モノマーとこれと共重合可能なその他のモノマーとの付加 ( 共 ) 重合体は、例えば、モノマー成分を、溶媒中または無溶媒で、チタン、ジルコニウムまたはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒の存在下で、通常、 $-50 \sim 100$  の重合温度、 $0 \sim 5$  MPa の重合圧力で ( 共 ) 重合させて得ることができる。

#### 【 0 0 6 6 】

ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、3 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、3 - エチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ヘキセン、4, 4 - ジメチル - 1 - ヘキセン、4, 4 - ジメチル - 1 - ペンテン、4 - エチル - 1 - ヘキセン、3 - エチル - 1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセンなどの炭素数 2 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィン；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4 - ジメチルシクロペンテン、3 - メチルシクロヘキセン、2 - ( 2 - メチルブチル ) - 1 - シクロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a - テトラヒドロ - 4, 7 - メタノ - 1H - インデンなどの環状オレフィン；1, 4 - ヘキサジエン、4 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1, 4 - ヘキサジエン、1, 7 - オクタジエンなどの非共役ジエン；などが用いられるが、これらに限定されない。これらの中でも、 $\alpha$ -オレフィン、特にエチレンが耐熱性などの観点から好ましい。

#### 【 0 0 6 7 】

これらの、ノルボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。ノルボルネン系モノマーとこれと共重合可能なその他のモノマーとを付加共重合する場合は、付加共重合体中のノルボルネン系モノマー由来の構造単位と共重合可能なその他のモノマー由来の構造単位との割合が、重量比で好ましくは 30 : 70 ~ 99 : 1、より好ましくは 50 : 50 ~ 97 :

10

20

30

40

50

3、更に好ましくは70：30～95：5の範囲となるように適宜選択される。割合が上記範囲であれば、電解液の溶媒遮断性や機械的強度に優れる。

【0068】

開環重合によって得られる重合体としては、ZEONEX（登録商標；日本ゼオン株式会社製）、ZEONOR（登録商標；日本ゼオン株式会社製）、ARTON（登録商標；JSR株式会社製）などの、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が挙げられ、付加重合体としては、APEL（登録商標；三井化学株式会社製）、TOPAS（登録商標；ポリプラスチックス株式会社製）などのノルボルネン系モノマーとエチレンとの付加重合体が挙げられる。

【0069】

電解液の遮断性の点から、ノルボルネン系重合体および/またはその水素添加物が好ましく、ノルボルネン系モノマーの開環重合体およびその水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ならびに、ノルボルネン系モノマーとビニル系単量体との付加重合体からなる群から選択される少なくとも1種を使用することがより好ましい。負極電位耐性や長期安定性などから、極性基を有しない、ノルボルネン系モノマーの開環重合体（登録商標：ZEONEX、ZEONOR、日本ゼオン株式会社製）が特に好ましい。

【0070】

(ii) 単環の環状オレフィン系重合体

単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環状オレフィン系単量体の付加重合体を用いることができる。

【0071】

(iii) 環状共役ジエン系重合体

環状共役ジエン系重合体としては、例えば、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエンなどの環状共役ジエン系単量体を1, 2-または1, 4-付加重合した重合体およびその水素添加物などを用いることができる。

【0072】

(iv) ビニル脂環式炭化水素重合体

ビニル脂環式炭化水素重合体としては、例えば、ビニルシクロヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂環式炭化水素系単量体の重合体およびその水素添加物；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分の水素添加物；などが挙げられ、ビニル脂環式炭化水素重合体やビニル芳香族系単量体と、これらの単量体と共重合可能な他の単量体とのランダム共重合体、ブロック共重合体などの共重合体およびその水素添加物など、いずれでもよい。ブロック共重合体としては、ジブロック、トリブロック、またはそれ以上のマルチブロックや傾斜ブロック共重合体などが挙げられ、特に制限はない。

【0073】

脂環式構造を有する高分子化合物の分子量は、適宜選択されるが、シクロヘキサン溶液（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン溶液）のゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリイソブレンまたはポリスチレン換算の重量平均分子量Mwで、好ましくは5,000～1,000,000、より好ましくは8,000～800,000、更に好ましくは10,000～500,000の範囲であるときに、成形体の機械的強度、および成形加工性のバランスがよい。

【0074】

本発明の層(1)に用いられる、(b)ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物について説明する。

【0075】

本発明において使用される、ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物は特に限定されないが、ビニルアルコールの構造単位を主成分として有するビニルアルコール(共)重合体であることが好ましい。ここで、「ビニルアルコール(共)重合体」は、「ビ

10

20

30

40

50

ニルアルコール重合体および/またはビニルアルコール共重合体」を示す。

【0076】

本発明において、「ビニルアルコールの構造単位」とは、ビニルアルコールをモノマー単位として二重結合部位が連結し、残るヒドロキシル基を官能基として有する直鎖型飽和脂肪族構造のことを指す。「ビニルアルコール(共)重合体」とは、ビニルアルコールの構造単位を有するポリマーを指す。例えばポリビニルアルコール、またはビニルアルコールと他の不飽和炭素-炭素結合を有するモノマーの共重合体などが挙げられる。不飽和炭素-炭素結合を有するモノマーは特に限定されないが、負極電位に対する耐久性の観点から、重合後に飽和脂肪族炭化水素骨格となるエチレンや1-シクロヘキセン、およびその類似体が好ましい。

10

【0077】

本発明におけるヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物は、ビニルアルコールの構造単位を主成分として有することが好ましい。「主成分として有する」とは、樹脂構造中において、「ビニルアルコールの構造単位」の含有量を示すけん化度(mol%)が50mol%以上であることを意味する。特に制限はないが、70~100mol%の範囲が好ましく、90~100mol%であることがより好ましく、98~100mol%であることが特に好ましい。けん化度が低いポリビニルアルコール樹脂は、精製時の中間体であるアセチル基の含有量が増え負極電位に対する耐久性に悪影響を及ぼす場合がある。具体的には、入手可能な市販品として、N型ゴーセノールN-300(日本合成化学工業株式会社製、けん化度98.0~99.0mol%、粘度25~30mPa·s)、NH-18(日本合成化学工業株式会社製、けん化度98.0~99.0mol%、粘度25~30mPa·s)、NH-20(日本合成化学工業株式会社製、けん化度98.5~99.4mol%、粘度35~43mPa·s)、NH-26(日本合成化学工業株式会社製、けん化度99.4mol%以上、粘度60~68mPa·s)、NM-14(日本合成化学工業株式会社製、けん化度99.0mol%以上、粘度20.5~24.5mPa·s)、NM-11(日本合成化学工業株式会社製、けん化度99.0mol%以上、粘度13~16mPa·s)、NL-05(日本合成化学工業株式会社製、けん化度99.0mol%以上、粘度4.6~6.0mPa·s)、また、ビニルアルコールとエチレンの共重合体であるエパール(株式会社クラレ製、けん化度99.4%以上)などを挙げることができる。

20

30

【0078】

本発明の層(1)に用いられる、(c)フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂について説明する。

【0079】

フェノキシ樹脂としては、公知のフェノキシ樹脂であればよく、例えばビスフェノール類とエピハロヒドリンとから製造されたり、フェノール類エポキシ樹脂とビスフェノール類の付加重合により製造されるものが挙げられる。フェノキシ樹脂の原材料として用いられるビスフェノール類は代表的には2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、3,4,5,6-ジベンゾ-1,2-オキサホスファン-2-オキサイドヒドロキノンなどが挙げられる。フェノキシ樹脂は上記のビスフェノール類およびそのエポキシ樹脂、またはエピハロヒドリンの反応モル比率を調整することで公知の方法で容易に製造することができる。あるいは、上記のビスフェノール類を複数組み合わせることで、共重合フェノキシ樹脂も同様に得られる。

40

【0080】

フェノキシ樹脂は重量平均分子量が30,000以上が好ましく、40,000以上がより好ましく、50,000以上がさらに好ましい。分子量が30,000未満では、エポキシ樹脂と硬化させた場合、電解液の溶媒の遮断性が不十分になることがある。使用できる溶剤の自由度や、エポキシ樹脂との取り扱い易さの観点から、上限は80,000であることが好ましい。

50

## 【0081】

フェノキシ樹脂は、ヒドロキシ基当量が100～500g/eqの範囲内が好ましく、150～450g/eqがより好ましく、200～400g/eqが特に好ましい。ヒドロキシ基当量が100g/eq未満の場合、エポキシ樹脂との反応点が多く、硬化収縮の度合いが大きくなることがある。一方、ヒドロキシ基当量が100～500g/eqの範囲内であれば、複層にした場合に層間密着性に優れる。

## 【0082】

フェノキシ樹脂は重量平均分子量およびヒドロキシ基当量のいずれかが上記好ましい範囲内であれば、電解液の溶媒の遮断性、あるいは層間密着性を有するフィルムが得られやすい。電解液の溶媒の遮断性および層間密着性が優れる点で、上記好ましい重量平均分子量およびヒドロキシ基当量を満たす場合がより好ましい。使用できるフェノキシ樹脂として入手可能な市販品には、例えば、YP-50S（新日本住金化学株式会社製、重量平均分子量50,000～70,000）、YP-70（新日本住金化学株式会社製、重量平均分子量50,000～60,000）、YPB-43C（新日本住金化学株式会社製、重量平均分子量60,000以上）、FX-316（新日本住金化学株式会社製、重量平均分子量40,000～60,000）などを挙げるができる。

## 【0083】

エポキシ樹脂としては、1分子あたり2つ以上のエポキシ基が存在する化合物であればよく、必ずしもポリエーテルである必要はない。公知のエポキシ樹脂を使用でき、例えば、ポリエーテルタイプのエポキシ樹脂や、多官能型エポキシ樹脂、ダイマー酸型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、芳香族アミノエポキシ樹脂等を挙げることもできる。中でも、電解液の溶媒の遮断性の観点から、ポリエーテルタイプのエポキシ樹脂や、多官能型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、芳香族アミノエポキシ樹脂を好ましく用いることが出来る。

## 【0084】

ポリエーテルタイプのエポキシ樹脂は単量体エポキシ化合物、主にエピハロヒドリンとビスフェノール類とを反応させて、グリシジルエーテルを得ることにより製造される。エポキシ樹脂の原材料として用いられるビスフェノール類は代表的には2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、3,4,5,6-ジベンゾ-1,2-オキサホスファン-2-オキサイドヒドロキノンなどが挙げられる。このようなビスフェノール類より製造されるポリエーテルタイプのエポキシ樹脂の入手可能な市販品としては、例えばjER 828（三菱化学株式会社製、平均分子量370、エポキシ当量184～194g/eq）、jER 1004AF（三菱化学株式会社製、平均分子量1650、エポキシ当量875～975g/eq）、jER 806（三菱化学株式会社製、エポキシ当量160～170g/eq）、jER YX4000（三菱化学株式会社製、エポキシ当量180～192g/eq）などを挙げるができる。多官能型エポキシ樹脂の入手可能な市販品としては、例えば、jER 152（三菱化学株式会社製、エポキシ当量176～178g/eq）、jER 157S70（三菱化学株式会社製、エポキシ当量200～220g/eq）、jER 1032H60（三菱化学株式会社製、エポキシ当量163～175g/eq）などが挙げられる。ダイマー酸型エポキシ樹脂の入手可能な市販品としては、例えば、jER 871（三菱化学株式会社製、エポキシ当量390～470g/eq）、jER 872（三菱化学株式会社製、エポキシ当量600～700g/eq）などが挙げられる。芳香族アミノエポキシ樹脂の入手可能な市販品としては、例えば、jER 604（三菱化学株式会社製、エポキシ当量110～130g/eq）、jER 630（三菱化学株式会社製、エポキシ当量90～105g/eq）などを挙げるができる。

## 【0085】

エポキシ樹脂は数平均分子量が5,000以下が好ましく、電解液の溶媒の遮断性の観点から3,000以下がより好ましく、1,000以下がさらに好ましい。数平均分子量

10

20

30

40

50

が5,000より大きいと、フェノキシ樹脂との架橋点間分子量が大きくなることがあり、結果として電解液の溶媒の遮断性に劣ることがある。

【0086】

電解液の溶媒の遮断性の観点から、エポキシ樹脂のエポキシ当量が500 g / e q以下が好ましく、400 g / e q以下がより好ましく、300 g / e q以下が特に好ましい。エポキシ当量が500 g / e qより大きいと、フェノキシ樹脂との架橋密度が小さくなることがある。

【0087】

エポキシ樹脂は数平均分子量およびエポキシ当量のいずれかが上記好ましい範囲内であれば、電解液の溶媒の遮断性を有するフィルムが得られやすい。電解液の溶媒の遮断性に優れる点で、上記好ましい数平均分子量およびエポキシ当量を満たす場合がより好ましい。

10

【0088】

フェノキシ樹脂とエポキシ樹脂の配合比は、フェノキシ樹脂のヒドロキシ基1.0当量に対してエポキシ樹脂のエポキシ基が0.5~2.0当量が好ましく、0.7~1.5当量がより好ましく、0.9~1.2当量が特に好ましい。0.5当量より小さいと、フェノキシ樹脂とエポキシ樹脂の架橋密度が低くなることがある。逆に、2.0当量より大きいと、未反応エポキシ基によって負極の平衡電位環境に対して不安定になることがある。

【0089】

硬化反応を進めるような触媒能を持つ硬化促進剤を適宜用いることも可能である。硬化促進剤として例えば、第3級アミン系化合物、アルカリ金属化合物、有機リン酸化合物、第4級アンモニウム塩、環状アミン類、イミダゾール類が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。この中でも、負極の平衡電位環境に対してより安定であることを鑑み、第3級アミン系化合物を特に好ましく用いることができる。

20

【0090】

第3級アミン系化合物としては、例えば、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリエタノールアミン、ベンジルジメチルアミンを特に好ましく用いることができる。これらも同様に単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。

【0091】

硬化促進剤の添加量は反応固形分中0.01~5重量%程度で良い。0.01重量%より少ないと触媒としての効果が得られないことがある。逆に5重量%より多くしても触媒としての機能は既に十分であり意味をなさないことがある。

30

【0092】

本発明の層(1)に用いられる、(d)アミン当量120 g / e q以下のアミンおよびエポキシ樹脂について説明する。

【0093】

エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、適当な硬化剤によって3次元化した硬化物を与える化合物である。エポキシ樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基が存在する化合物であればよく、その代表的なものとしてグリシジルエーテル型エポキシ樹脂が挙げられる。

40

【0094】

グリシジルエーテル型エポキシ樹脂は単量体エポキシ化合物、主にエピハロヒドリンとアルコールおよびフェノール、主にビスフェノール類とを反応させて、グリシジルエーテルを得ることにより製造される。例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フルオレンビスフェノール、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ヒドロキノン、レゾルシン等の2価のフェノール類、あるいは、トリス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンや、フェノール、クレゾール、ナフトール等のノボラック樹脂、フェノール、クレゾール、ナフトール等のアラルキル樹脂等の3価以上のフェノール類のグリシジルエーテ

50



上記アミンおよびエポキシ樹脂の配合比は、エポキシ樹脂の官能基数（エポキシ基数）に対するアミンの活性水素数比で1.0以上であるが、負極耐性向上の観点から、1.1以上が好ましく、1.2以上がより好ましい。逆に3.0以上になると得られる集電体の強度が落ちてくる場合がある。

【0101】

本発明の電池用集電体に含まれる導電性粒子について説明する。本発明において、導電性粒子とは電子伝導性を有する粒子状固体をさす。

【0102】

層(1)に含まれる導電性粒子1は、特に限定されないが、導電性の観点からは、炭素系導電性粒子、金属元素を含有する導電性粒子などが好適である。

10

【0103】

炭素系導電性粒子は電位窓が非常に広く、正極電位および負極電位の双方に対して幅広い範囲で安定であり、さらに導電性に優れている。また、炭素系導電性粒子は非常に軽量なため、集電体の質量の増加が最小限になる。さらに、炭素系導電性粒子は、電極の導電助剤として用いられることが多いため、導電助剤と接触しても、同材料であるがゆえに接触抵抗が非常に低くなる。

【0104】

炭素系導電性粒子としては、具体的にはアセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブなどが例示される。炭素系導電性粒子の中でも特に導電性に優れる観点からカーボンブラックが好ましく、入手可能な市販品として、#3950B（三菱化学株式会社製）、Black Pearl 2000（キャボットジャパン株式会社製）、Printex XE2B（エポニック デグサ ジャパン株式会社製）、ケッチェンブラック EC-600JD（ライオン株式会社製）、ECP-600JD（ライオン株式会社製）、EC-300J（ライオン株式会社製）、ECP（ライオン株式会社製）が好ましく用いることができる。

20

【0105】

導電性粒子は、上記粒子のほか、いわゆるフィラー系導電性樹脂組成物として実用化されているものを用いることができる。また、例えば、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマー粒子を用いることもできる。

【0106】

本発明の電池用集電体の層(1)の導電性粒子1としては、金属元素を含有する導電性粒子を使用することも好ましい。層(1)に使用される(a)~(d)の高分子材料は、負極の平衡電位環境に対する安定性、および、電解液の溶媒の遮断性を有する。しかし、これら高分子材料に導電性粒子として炭素系導電性粒子を添加した場合、電解液中のリチウムイオンが炭素系導電性粒子を透過し、電池の性能が低下する場合がある。一方、金属元素を含有する導電性粒子は、電解液に含まれる成分(イオン)の遮断性を向上させることができ、電池性能を更に向上させることができ、電池の長期安定性を図ることができる。

30

【0107】

本発明において、電解液に含まれる成分の遮断性に優れるとは、リチウムイオン電池の電解液に含まれている成分が透過しにくいことを意味する。電解液に含まれる成分の遮断性の評価方法は、特に限定されるわけではないが、電気化学的手法により所定の電位環境にさらした後の電池用集電体の断面のリチウム元素の分布を測定することでも評価可能である。具体的には、電気化学セルを用い、対極をリチウム金属、作用極を本発明の電池用集電体とし、作用極と対極の電位差が+0V~+2Vの間の所望の電位差を保持するように1週間電流を制御し続けたのち、電池用集電体の断面のリチウム元素の存在分布を測定する。電池用集電体表面からのリチウム元素の浸入の深さが5μm以下であれば好ましく、3μm以下であればより好ましく、1μm以下であればさらに好ましい。電解液に含まれる成分の遮断性に優れると、電池に適用した場合に、電解液に含まれる成分が層(1)を經由して層(1)以外の層へ移動することによって生じる副反応や、電解液に含まれる

40

50



成分が減少することにより発生する過電圧を抑制することができ、電池の劣化が抑制される。

【0108】

金属元素を含有する導電性粒子とは、導電性を有し、電荷移動媒体として用いられるイオンに関して伝導性を有さず、かつ金属元素を一種以上含有する材料である。金属元素を含有する導電性粒子は特に限定されないが、集電体の長期安定性の観点から、金属元素の単体、合金、ならびに、金属酸化物、金属炭化物、金属窒化物、金属ケイ化物、金属ホウ化物および金属リン化合物といったセラミックスが好ましく、導電性の観点から、金属元素の単体がより好ましい。金属元素を含有する導電性粒子は、複合材料でもよい。活物質との接触抵抗を低くできるため、金属元素の純物質であることが好ましい。

10

【0109】

上記金属元素は、特に限定されないが、印加される負極電位に耐えうる材料が好ましく、白金、金、銀、銅、錫、ビスマス、亜鉛、鉄、ニッケル、パラジウム、クロム、インジウム、アンチモン、アルミニウム、ゲルマニウム、シリコン、ベリリウム、タングステン、モリブデン、マンガン、タンタル、チタン、ネオジウム、マグネシウム、ジルコニウムなどが好ましく、白金、金、銀、銅、ニッケル、クロム、ジルコニウムおよびチタンが、印加される負極電位に対する耐久性が優れることからより好ましい。また、金属元素の合金としては、SUS、ニクロム、コンスタンタン、ニッケルシルバーなどが挙げられる。

【0110】

また、金属元素を含有する導電性粒子1としては、セラミックスの導電性粒子も使用することができる。セラミックスの導電性粒子1としては、特に限定されないが、白金、金、銀、銅、錫、ビスマス、亜鉛、鉄、ニッケル、パラジウム、アルミニウム、クロム、インジウム、アンチモン、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、シリコン、ベリリウム、タングステン、モリブデン、マンガン、タンタル、ネオジウムおよびマグネシウムから選択される金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、ホウ化物またはリン化合物を含むことが好ましい。中でも、導電性および印加される負極電位に対する耐久性を有することから、金、銀、銅、ニッケル、クロム、チタンおよびジルコニウムからなる群から選択される金属の炭化物、窒化物、ケイ化物、ホウ化物およびリン化合物を少なくとも含むことがより好ましい。好ましい具体例として、炭化物としてはTiC、ZrC、WCおよびTaCを、窒化物としてはTiNおよびZrNを、ケイ化物としてはTiSi<sub>2</sub>、ZrSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>およびWSi<sub>2</sub>を、ホウ化物としてTiB<sub>2</sub>およびZrB<sub>2</sub>を、リン化合物としては、NiPを例示することができる。

20

30

【0111】

前記金属元素を含有する導電性粒子1の形状は、特に限定されないが、集電体の導電性に優れることから、樹状、針状、板状、薄片状、鱗片状などが好ましい。

【0112】

金属元素を含有する導電性粒子の粒子径は特に限定されるものではないが、平均粒径が好ましくは0.05~100μm、より好ましくは0.1~75μm、更に好ましくは0.1~50μm、特に好ましくは0.5~25μmである。平均粒径が0.05μmを下回ると、金属元素を含有する導電性粒子の界面抵抗により、電気抵抗が大きくなる傾向があり、一方、100μmを上回ると表面性を大きく損なったり、機械的特性が大きく低下したりする可能性がある。導電性粒子の平均粒径はレーザー回折式粒度分布により測定できる。

40

【0113】

前記金属元素を含有する導電性粒子1は、アスペクト比が5以上の板状形状である(板状導電性粒子)ことがより好ましい。本発明におけるアスペクト比とは、導電性粒子1の一個体の最大径/最小径の値を指す。板状形状の導電性粒子では、最小径のことを厚みと称することが一般的である。アスペクト比は、粒子粉末を走査型電子顕微鏡(S-4800、株式会社日立製作所製)にて、3万~10万倍で観察し、任意の粒子10個について、それぞれの厚み(最小径)と最大径を測定した上で、その最大径/厚みを計算し、算術

50

平均を算出することで求めることができる。平均厚みについても、同様の操作で測定された厚みの算術平均を算出することで求めることができる。本発明で用いる導電性粒子のアスペクト比は5以上であることが好ましいが、10以上であることがより好ましい。アスペクト比が5以上であれば、集電体の内部で導電性粒子が配向しやすく、表面平滑性に優れた集電体が得られやすい。また、平均厚みが0.5～50 $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは1～30 $\mu\text{m}$ である。この範囲内であれば、集電体は、表面平滑性に加え、強度が確保され、取り扱いが容易となる。

#### 【0114】

板状導電性粒子1は公知の技術により製造されたものを用いることができる。例えば、アスペクト比が5に満たない略球形状の粒子をボールミル、ロールミル、スタンプミルなどを用いて処理を施すことで、アスペクト比が5以上の板形状にすることが可能である。前述の処理が可能な略球形状の粒子として、ニッケル粒子(商品名: Ni255、福田金属箔粉工業株式会社製)や銅粒子(商品名: MAC-025K、三井金属鉱業株式会社製)を例示することができる。

10

#### 【0115】

ここで、表面平滑性はレーザー顕微鏡を用いて測定することが可能であり、最大高さRz(JIS2001に基づく)の値が10 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、7.5 $\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。Rzの値が10 $\mu\text{m}$ を超えると、集電体の凹凸が影響して形成される電極活物の質量や密度が不均一になり、電池の品質が安定しなくなる場合がある。

20

#### 【0116】

板状導電性粒子を使用する場合は、層(1)以外に層(3)をさらに有することから、フィルムの反りが抑制される効果を奏する。例えば、層(3)に芳香族ポリイミド、ポリアミドイミド、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイドが使用された場合が挙げられ、中でも芳香族ポリイミドが使用された場合に効果的である。ここで、集電体の反り具合は、その一部を5cmの正方形に切り出して絶乾させ、露点が-30以下の低水分環境下で水平面上に静置した際に集電体の浮きを測定することで評価することが可能である。静置した際に集電体が自発的に1周以上巻かない、かつ、浮き上がりが1cm以下であることが好ましく、浮き上がりが7mm以下であることがより好ましく、5mm以下であることがもっとも好ましい。一周以上巻いてしまう、または、1cmより大きく集電体が浮いていると、取り扱いが困難になる場合がある。

30

#### 【0117】

本発明の電池用集電体の層(1)には、前記のような導電性粒子を1種または2種以上を組み合わせて使用してもよい。

#### 【0118】

層(1)における導電性粒子1の分布は、均一であってもよいし均一ではなくてもよく、層内部で粒子の分布が変化していてもよい。複数種の導電性粒子が用いられ、層内部で導電性粒子の分布が変化してもよい。

#### 【0119】

層(1)における導電性粒子1と高分子材料1との混合比は、重量比で、導電性粒子1:高分子材料1=1:99～99:1の範囲が好ましく、導電性粒子1:高分子材料1=1:99～50:50がより好ましく、5:95～40:60がさらに好ましい。高分子材料1が上記範囲内であれば、導電性が維持され、集電体としての機能が損なわれず、また、集電体としての強度があり、取り扱いが容易となる。

40

#### 【0120】

本発明の層(1)には線膨張係数を層(3)に合わせて調整し、反りを軽減するために板状無機粒子を添加することもできる。板状無機粒子には、天然、合成を問わず、公知の板状無機粒子を使用することが出来る。板状無機粒子は絶縁性であってもよいし、導電性であってもよい。絶縁性板状無機粒子を使用する場合、導電性の板状無機粒子と異なり、面内方向の電気抵抗を適正に制御することが出来るため、ショート時に集電体の面内方向

50

に流れる過電流による電池の破損を生じない利点がある。

【0121】

板状無機粒子としては、例えば、鱗片状または薄片状の雲母、セリサイト、イライト、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト、スメクタイト、パーミキュライト、板状または薄片状の二酸化チタン、チタン酸カリウム、チタン酸リチウム、ペーサイト及びアルミナ等を挙げることができる。中でも、板状または薄片状のタルク、カオリナイト、雲母、二酸化チタン、アルミナが好ましく、タルク、カオリナイト、雲母が最も好ましい。なお、本発明において、板状とは、板状物の他に、薄片状物、鱗片状物等を包含するものとする。

【0122】

板状無機粒子は、カップリング剤等で表面処理してもよい。カップリング剤等で表面処理することにより、本発明の集電体の機械的強度、電池性能を向上させることができる。カップリング剤としては特に限定されず、シラン系、チタネート系、アルミナート系等一般的なカップリング剤を用いることができる。表面処理方法としては、従来の乾式、湿式表面処理方法が使用できる。

【0123】

板状無機粒子として商業的に入手可能なものは、絶縁性板状無機粒子であれば、Aシリーズ(株式会社ヤマグチマイカ)、Bシリーズ(株式会社ヤマグチマイカ)、Cシリーズ(株式会社ヤマグチマイカ)、S Jシリーズ(株式会社ヤマグチマイカ)、エルプライヤシリーズ(株式会社ヤマグチマイカ)、ミカレットシリーズ(株式会社ヤマグチマイカ)、Yシリーズ(株式会社ヤマグチマイカ)、S Aシリーズ(株式会社ヤマグチマイカ)、E Xシリーズ(株式会社ヤマグチマイカ)、C Tシリーズ(株式会社ヤマグチマイカ)などの雲母、R C - 1 (竹原化学工業株式会社)、G l o m a x L L (竹原化学工業株式会社)、S a t i n t o n e W (竹原化学工業株式会社)、S a t i n t o n e N o . 5 (竹原化学工業株式会社)、N Nカオリンクレー(竹原化学工業株式会社)などのカオリナイト、ミクロエース(日本タルク株式会社)、ナノエース(日本タルク株式会社)、J / Mシリーズ(富士タルク工業株式会社)、M / Mシリーズ(富士タルク工業株式会社)、R / Mシリーズ(富士タルク工業株式会社)、R C Pシリーズ(富士タルク工業株式会社)、F Tシリーズ(富士タルク工業株式会社)、M Fシリーズ(富士タルク工業株式会社)、P Sシリーズ(浅田製粉株式会社)、S Wシリーズ(浅田製粉株式会社)、J E Tシリーズ(浅田製粉株式会社)などのタルク、などが挙げられる。

【0124】

板状無機粒子を配合する場合は、高分子材料100重量部に対して、板状無機粒子を1~200重量部の範囲で含有することが好ましく、10~150重量部の範囲で含有することがより好ましく、15~100部の範囲で含有することがもっとも好ましい。上記の範囲内であれば層(1)の強度が確保され、取り扱いが容易となる。

【0125】

[層(2)]

本発明の電池用集電体は、金属薄膜層、または高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料からなる層(2)を、前記層(1)の少なくとも一表面に有する。

【0126】

[層(2)の金属薄膜層]

層(2)の金属薄膜層の成形方法は、特に限定されないが、物理的成膜法および/または化学的成膜法で形成されることが好ましい。物理的成膜法および/または化学的成膜法としては、工業的に利用可能な公知の方法が利用可能であり、具体的には、金属の蒸着、金属の溶射および金属のめっきを挙げることができる。中でも、導電性層を均質に形成し、かつ、厚みを制御しやすいことから、金属の蒸着を特に好ましく適用することが出来る。

【0127】

金属の蒸着法として、例えば物理的成膜法の一つである物理的蒸着法(PVD法、例え

10

20

30

40

50

ばスパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法)、化学的成膜法の一つである化学的蒸着法(CVD法、例えばプラズマCVD法)等を挙げることができる。特に、均質な導電性層が得られやすいことからスパッタリング法、真空蒸着法が好ましく適用できる。導電性層の形成は、上記の物理的成膜法および/または化学的成膜法どちらか一方のみを利用して良いし、両方とも、例えば先に化学的成膜法を利用し、その上に物理的成膜法を利用して良い。

#### 【0128】

スパッタリング法は、真空チャンバー内に薄膜としてつけたい所定の金属種、セラミック種からなる材料をターゲットとして設置し、高電圧を印加して放電することでイオン化して加速された希ガス元素(スパッタガス、典型的にはアルゴン)をターゲットに衝突させることによって、または直接イオン銃でスパッタガスイオンをターゲットに衝突させることによってターゲット原子を叩き出し、該ターゲット表面から叩き出されたターゲット原子を基材(例えば、層(3)または層(1))に堆積させて薄膜を形成する方法である。かかるスパッタリング法の方式として、上記スパッタガスをイオン化させる方法に応じて、直流スパッタ、高周波スパッタ、マグネトロンスパッタ、イオンビームスパッタ等が挙げられる。本発明における金属薄膜層の形成法として、上記スパッタリング法のいずれの方式を用いてもよい。

10

#### 【0129】

また、真空蒸着法は、真空にした容器の中で、薄膜としてつけたい蒸着材料を加熱し気化もしくは昇華して、基材の表面に付着させ、薄膜を形成する。蒸着材料、基材の種類に応じて、抵抗加熱、電子ビーム、高周波誘導、レーザーなどの方法で加熱される。

20

#### 【0130】

なお、このようなスパッタリング法、真空蒸着法による金属薄膜層の形成は、バッチ処理方式または連続処理方式の一般的な市販の真空蒸着装置を使用することで実施される。また、このような真空蒸着装置には、アッシング処理等の付随処理が同一真空チャンバー内で実施できる機能が搭載されていることがある。この場合には、例えば、蒸着前の基材に対して、アルゴン等によるアッシング処理を実施することができるので好ましい。1~5分程度のアッシング処理を行うと基材に付着している油付着物等を洗浄し得る効果が認められるからである。

#### 【0131】

上記スパッタリング法、真空蒸着法により形成された金属薄膜層の内部応力は、スパッタ条件、真空蒸着条件、特にスパッタリングの場合、スパッタガス圧条件および膜厚に大きく左右される。このため、所定の膜厚で金属薄膜層を形成するには、スパッタガス圧条件を調節して内部応力を制御すればよい。ターゲットとなる金属種によって、そのスパッタガス圧の閾値は異なるが、一定の膜厚で成膜する際、典型的にはスパッタガスにアルゴンガスを用いる場合、このスパッタガス圧をある値(閾値)以上に上昇させると、形成されるスパッタ薄膜の内部応力は引張り応力となる傾向がある。この傾向は、スパッタガス圧が高ければ、ターゲット粒子(イオン)がスパッタガス粒子(イオン)と衝突する頻度(確率)の増加により大きく散乱され易く、基材に対する斜め入射成分が多くなるためだと考えられている。これと反対に、上記スパッタガス圧を低くすると、上記内部応力は圧縮応力となる傾向がある。この傾向は、スパッタガス圧が低ければ、ターゲット粒子(イオン)の平均自由行程が長くなって、基材にまで到達する粒子の中に、エネルギーの高いターゲット粒子がより多く含まれるようになり、形成されるスパッタ薄膜中に上記ターゲット粒子が入り込んで緻密な膜になるためだと考えられている。

30

40

#### 【0132】

このようなスパッタガス圧条件としては、例えばアルゴンガスをスパッタガスとして銅の金属薄膜層をスパッタ蒸着法にて形成する際、好ましいスパッタガス圧条件は、スパッタガスをアルゴンガスとし、成膜速度を $0.1 \text{ nm/s} \sim 10 \text{ nm/s}$ とすると、 $0.25 \text{ Pa}$ 以上である。このスパッタガス圧条件であれば、常温に戻したときに引張り応力を有するような好ましい金属薄膜層が形成され得る。また、同じ条件でニッケルの金属薄膜

50

層を形成する際も、0.25 Pa以上のスパッタガス圧が好ましい。

【0133】

層(2)の金属薄膜層を形成する金属元素としては、特に限定されないが、導電性の観点から、白金、金、銀、銅、錫、ビスマス、亜鉛、鉄、ニッケル、パラジウム、アルミニウム、クロム、インジウム、アンチモン、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、シリコン、ペリリウム、タングステン、モリブデン、マンガン、タンタル、ネオジウムおよびマグネシウムからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

【0134】

電極との密着性、電気コンタクトの向上、炭素系導電性粒子を使用した場合の高抵抗被膜形成の抑制、または、層間密着性に優れる点から、層(2)としての金属薄膜層は、白金、金、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、クロム、チタンおよびジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。前記金属薄膜層を形成する金属の形態としては、導電性および層間密着性の観点から単体の金属が特に好ましいが、上記に挙げた金属を含む合金であってもよい。好ましい合金として、具体的には、SUS、ニクロム、コンスタンタン、ニッケルシルバーなどを例示することができる。

【0135】

さらに、層(2)としての金属薄膜層は、金属の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、ホウ化物およびリン化物からなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。この金属としては、白金、金、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、クロム、チタンおよびジルコニウムからなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。好ましい具体例として、炭化物としてはTiC、ZrC、WCおよびTaCを、窒化物としてはTiNおよびZrNを、ケイ化物としてはTiSi<sub>2</sub>、ZrSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>およびWSi<sub>2</sub>を、ホウ化物としてはTiB<sub>2</sub>およびZrB<sub>2</sub>を、リン化物としてはNiPを例示することができる。

【0136】

複数種の金属を使用する場合、合金をターゲットとして使用しても良いし、多元蒸着(スパッタ)など公知の方法を用いても良い。また、金属種を変更して複数回処理を実施し複層構成の金属薄膜層を形成しても良い。

【0137】

層(2)としての金属薄膜層の様態として、上記に挙げた群から選択される1種類からなる1層のみであっても良いし、2種類以上からなる複数の層からなる金属薄膜層であっても良い。

【0138】

本発明における金属薄膜層からなる層(2)の厚みは、特に限定されないが、1 μm未満が好ましい。より好ましくは0.001 μm以上1 μm未満、さらに好ましくは0.002 μm以上1 μm未満、なおさら好ましくは0.01 μm以上1 μm未満、特に好ましくは0.02 μm以上0.5 μm未満である。1 μm未満の金属薄膜層であれば、好ましい成形方法である金属の蒸着法(スパッタリング法、真空蒸着法)を用いて形成する場合、適度な処理時間で済むため、生産性を低下させることなく量産が可能であるため好ましい。

【0139】

[層(2)の導電性材料]

次に、高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料からなる層(2)について説明する。

【0140】

層(2)の高分子材料2は、特に限定されない。電池組み立て時の取り扱いに優れるため、高分子材料2は、層(1)および/または層(3)と接着性を有することが好ましい。層(1)および層(3)との高い接着性を示す点から、エラストマー、変性ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミドが好ましく、エラストマー、変性ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体がより好ま

10

20

30

40

50

しく、エラストマー、エチレン - 酢酸ビニル共重合体がさらに好ましい。これらの樹脂は単独で使用される他に、2種類以上を混合して使用することも出来る。

【0141】

層(2)に接着性を有する高分子材料を使用すると、本発明の電池用集電体は層間密着性に優れる。この場合、層間とは、具体的に、層(1)、層(2)および層(3)の相互の層との間を指す。密着性はT字剥離試験を行うことにより測定が可能であり、好ましくは0.05N/mm以上、より好ましくは0.1N/mm以上、さらに好ましくは0.2N/mm以上である。剥離強度が0.05N/mmを下回ると、層間の密着性を長期にわたって維持できない場合がある。

【0142】

高分子材料2として用いるエラストマーは特に限定されず、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソブチレンゴム、イソプレンゴム、アクリルニトリルブタジエンゴム、クロロプレンゴム、エチレン - プロピレンゴム、エチレン - プロピレンターポリマー、ブチルゴム、アクリルゴム、クロルスルホン化ポリエチレン、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムなどの熱硬化性エラストマーや、スチレン系、オレフィン系、エステル系、ウレタン系、塩ビ系、アラミド系の熱可塑性エラストマーを例示することができる。中でも積層時のひずみから発生する応力を緩和する点から、ウレタンゴム、ポリイソブチレンゴム、ブチルゴム、スチレン系エラストマーが好ましく、スチレン系エラストマーがより好ましく、中でも変性スチレン系エラストマーが特に好ましい。変性スチレン系エラストマーは、例えば、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体(SIS)、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン - エチレン - プロピレン - スチレンブロック共重合体(SEPS)、スチレン - エチレン - エチレン - プロピレン - スチレンブロック共重合体(SEEPS)、スチレン - ブタジエン - ブチレン - スチレンブロック共重合体(SBBS)などのスチレン系エラストマーを、マレイン酸やアミンで変性させたものを使用できる。中でも吸水性が低いためアミン変性SEBSが好ましい。本発明に使用できる変性スチレン系エラストマーとして入手可能な市販品は、酸変性SEBS(クレイトンFGシリーズ、クレイトンポリマー・ジャパン株式会社製)、ヒドロキシ基末端SEEPS(セプトンHG-252、株式会社クラレ製)、変性SEBS(タフテックMシリーズ、旭化成株式会社)、アミン変性SEBS(f-Dynaron 8630P、JSR株式会社製)などを挙げる事が出来る。

【0143】

高分子材料2として用いる変性ポリオレフィンとは、有機過酸化物等のラジカル発生剤存在下、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系高分子化合物にエチレン性不飽和化合物(例えば、ビニル化合物あるいは不飽和カルボン酸等)をグラフト重合させて、オレフィン系高分子化合物の側鎖に接着性を有する極性官能基が導入されているものを指す。本発明で用いる変性ポリオレフィンとしては、特に限定されないが、無水マレイン酸などの酸で変性されたポリオレフィン(酸変性ポリオレフィン)等が挙げられる。入手可能な市販品として、アドマー(三井化学株式会社製)、モディック(三菱化学株式会社製)、メルセン(東ソー株式会社製)、アウローレン(日本製紙ケミカル株式会社製)、ハードレンシリーズ(東洋紡株式会社製)、ユニストールP、R、Hシリーズ(三井化学株式会社製)、アローベース(ユニチカ株式会社製)などを例示することができる。中でも、薄膜化が容易なことから、アウローレン、ユニストール、ハードレンなどの溶液タイプ、アローベースなどのエマルジョンタイプの変性ポリオレフィンが好ましい。

【0144】

高分子材料2として用いるエチレン - 酢酸ビニル共重合体は、特に限定されず、公知のものを用いることが出来る。具体的には、エチレン - 酢酸ビニル共重合体重量に対して、酢酸ビニル単位が、好ましくは3~40重量%程度、より好ましくは14~40重量%程度含有されているものが適している。本発明に使用できるエチレン - 酢酸ビニル共重合体として入手可能な市販品は、サンテック - EVA(旭化成株式会社)、UBEポリエチレン

10

20

30

40

50

- EVA (宇部丸善ポリエチレン株式会社) X、エバテート (住友化学株式会社)、ノバテック EVA (日本ポリエチレン株式会社)、エバフレックス (三井・デュポンポリケミカル株式会社) などが挙げられる。

【0145】

高分子材料 2 には、接着性向上のために、他の高分子化合物、シランカップリング剤、粘着付与剤、可塑剤等を添加してもよい。

【0146】

次に、層 (2) に含有される炭素系導電性粒子 2 について説明する。

炭素系導電性粒子 2 は、導電性を有する材料の粒子であれば特に限定されず、具体的にはアセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。その中でも特に導電性に優れるためカーボンブラックが好ましく、入手可能な市販品として、#3950B (三菱化学株式会社製)、Black Pearls 2000 (キャボットジャパン株式会社製)、Printex XE2B (エポニック デグサ ジャパン株式会社製)、ケッチェンブラック EC-600JD (ライオン株式会社製)、ECP-600JD (ライオン株式会社製)、EC-300J (ライオン株式会社製)、ECP (ライオン株式会社製) を好ましく用いることができる。

【0147】

炭素系導電性粒子 2 の表面に疎水性処理を施すことにより電解質のなじみ性を下げ、集電体の空孔に電解質が染み込みにくい状況を作ることにも可能である。

【0148】

炭素系導電性粒子 2 の含有量は、集電体の厚み方向の単位体積あたりの導電性に優れる点から、高分子材料 2 の 100 重量部に対して 20 重量部以上であることが好ましく、50 重量部以上であることがより好ましく、80 重量部以上であることがさらに好ましい。また、炭素系導電性粒子 2 の含有量は、層間剥離強度に優れる点から、高分子材料 2 の 100 重量部に対して 10,000 重量部以下であることが好ましく、1,000 重量部以下であることがより好ましい。本発明の集電体においては、層 (2) における炭素系導電性粒子の含有率が、層 (3) における炭素系導電性粒子の含有率よりも高くなるように炭素系導電性粒子の含有量が調整されることが好ましい。

【0149】

[層 (3)]

層 (3) の高分子材料 3 は特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、環状ポリオレフィン、ポリフェニレンスルファイド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、シリコン樹脂、ナイロン、ピニロン、ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。中でも、ポリ酢酸ビニル、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、環状ポリオレフィン、ポリフェニレンスルファイド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、シリコン、ナイロン、ピニロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンエーテルは正極電位に耐久性を有する (正極の平衡電位環境に対する安定性) 点で好ましい。これらは 1 種のみで使用してもよいし、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0150】

本発明において、正極電位に耐久性 (正極の平衡電位環境に対する安定性) を有するとは、正極活物質とリチウムイオンとの平衡電位環境に対する耐久性を有することを意味する。通常、金属リチウムとリチウムイオンとの平衡電位に対し、+4V ~ +5V の環境において、材料の分解等が起こらないことを指す。正極電位に対する耐久性は電気化学的

10

20

30

40

50

法により測定可能であり、具体的には電気化学セルを用い、対極をリチウム金属、作用極を本発明の集電体とし、対極に対する作用極の電位を + 4 V ~ + 5 V の間の所望の電位差になるように制御した条件下で、1 日後に対極から作用極に流れる電流が、1 分後に流れる電流の 1 / 2 以下であれば、正極電位に耐久性を有するとすることができる。1 日後に対極から作用極に流れる電流が、1 分後に流れる電流の 1 / 5 であれば好ましく、1 / 10 であれば特に好ましい。

#### 【0151】

上記のなかでも、正極電位に耐久性を示す高分子材料 3 としては、芳香族ポリイミド、脂肪族ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、シリコーン、ポリフェニレンエーテル、ナイロン、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトンは、正極電位に対する耐久性、さらにリチウムイオン電池中で用いられる電解質溶媒、電極作製時の溶媒に対する耐溶媒性にも優れている点で好ましい。電解液の溶媒の遮断性に優れている点から芳香族ポリイミド、脂肪族ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ナイロン、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトンが好ましい。電解液の溶媒の遮断性に優れると、双極型電池に適用した場合、溶媒和したイオンが、層(3)を經由して層(3)以外の層へ移動することによって生じる副反応を抑止することができ、充放電による電気量のロスが減らすことができる。中でも、芳香族ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミドがより好ましく、特に芳香族ポリイミドが好ましい。

#### 【0152】

ポリアミド、ポリアミドイミドは、ジカルボン酸、ジカルボン酸の反応性酸誘導体、トリカルボン酸、およびトリカルボン酸の反応性酸誘導体から選ばれる少なくとも一種の酸化化合物とジアミン類とを反応させて得られるものであれば、特に限定されず、公知のものを使用できる。

#### 【0153】

前記ジカルボン酸又はその反応性酸誘導体としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オキシジ安息香酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの反応性酸誘導体等を挙げることができる。

#### 【0154】

前記トリカルボン酸又はその反応性酸誘導体としては、例えば、トリメリット酸、3, 3, 4'-ベンゾフェノントリカルボン酸、2, 3, 4'-ジフェニルトリカルボン酸、2, 3, 6-ピリジントリカルボン酸、3, 4, 4'-ベンズアニリドトリカルボン酸、1, 4, 5-ナフタレントリカルボン酸、2'-メトキシ-3, 4, 4'-ジフェニルエーテルトリカルボン酸、2'-クロロベンズアニリド-3, 4, 4'-トリカルボン酸等を挙げることができる。

#### 【0155】

芳香族ポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを用いるものであればその分子構造は特に限定されない。芳香族ポリイミドは、ポリアミド酸を前駆体として用いて製造される。ポリアミド酸の製造方法としては公知のあらゆる方法を用いることができ、通常、芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンを、実質的等モル量を有機溶媒中に溶解させて、制御された温度条件下で、上記芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの重合が完了するまで攪拌することによって製造される。これらのポリアミド酸溶液は通常 5 ~ 35 wt %、好ましくは 10 ~ 30 wt % の濃度で得られる。この範囲の濃度である場合に適当な分子量と溶液粘度を得る。

#### 【0156】



重合方法としてはあらゆる公知の方法およびそれらを組み合わせた方法を用いることができる。ポリアミド酸の重合における重合方法の特徴はそのモノマーの添加順序にあり、このモノマー添加順序を制御することにより得られるポリイミドの諸物性を制御することができる。従い、本発明においてポリアミド酸の重合にはいかなるモノマーの添加方法を用いても良い。

【0157】

ここで、本発明に使用できる、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液に用いられる材料について説明する。

【0158】

本発明において用いうる適当な芳香族テトラカルボン酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシフタル酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、オキシジフタル酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、p-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、エチレンビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)、ビスフェノールAビス(トリメリット酸モノエステル酸無水物)およびそれらの類似物を含み、これらを単独または、任意の割合の混合物が好ましく用い得る。

【0159】

これら芳香族テトラカルボン酸二無水物の中で特にはピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物は工業的に入手しやすい点から好ましく、一種のみを使用してもよいが、2種以上を適宜組み合わせ用いることも可能である。

【0160】

ポリアミド酸組成物において使用し得る適当な芳香族ジアミンとしては、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ベンジジン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、2, 2'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジメトキシベンジジン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-オキシジアニリン、3, 3'-オキシジアニリン、3, 4'-オキシジアニリン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ジアミノジフェニルジエチルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルシラン、4, 4'-ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノジフェニル N-メチルアミン、4, 4'-ジアミノジフェニル N-フェニルアミン、1, 4-ジアミノベンゼン(p-フェニレンジアミン)、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 2-ジアミノベンゼン、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノンおよびそれらの類似物などが挙げられる。

【0161】

これら芳香族ジアミンの中で特には4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'

- ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - オキシジアニリン、3, 3' - オキシジアニリン、3, 4' - オキシジアニリン、1, 5 - ジアミノナフタレン、4, 4' - ジアミノジフェニルシラン、4, 4' - ジアミノジフェニルエチルホスフィンオキシド、4, 4' - ジアミノジフェニル N - メチルアミン、4, 4' - ジアミノジフェニル N - フェニルアミン、1, 4 - ジアミノベンゼン (p - フェニレンジアミン)、1, 3 - ジアミノベンゼン、1, 2 - ジアミノベンゼン、ビス { 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル } スルホン、ビス { 4 - ( 4 - アミノフェノキシ ) フェニル } プロパン、ビス { 4 - ( 3 - アミノフェノキシ ) フェニル } スルホン、4, 4' - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ビフェニル、4, 4' - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ビフェニル、1, 3 - ビス ( 3 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、1, 3 - ビス ( 4 - アミノフェノキシ ) ベンゼン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノンは工業的に入手しやすく、これらから選択される少なくとも一種を用いることが好ましく、適宜組み合わせることも可能である。

10

## 【 0 1 6 2 】

ポリアミド酸を合成するための好ましい溶媒は、ポリアミド酸を溶解する溶媒であればいかなるものも用いることができるが、アミド系溶媒すなわち N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドンなどがあり、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミドが特に好ましく用い得る。

## 【 0 1 6 3 】

また、層 ( 3 ) に含まれる導電性粒子は、特に限定されないが、印加される正極電位に耐えうる材料が好ましく、アルミニウム粒子、SUS粒子、炭素系導電性粒子、銀粒子、金粒子、銅粒子、チタン粒子、合金粒子などが好適である。これらの、中でも、正極電位環境で安定である点から、アルミニウム粒子、SUS粒子、および炭素系導電性粒子がより好ましく、炭素系導電性粒子が特に好ましい。

20

## 【 0 1 6 4 】

層 ( 3 ) に含まれる炭素系導電性粒子としては、具体的には、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなどのカーボンブラック、グラファイト、グラフェン、カーボンナノチューブなどが例示される。これらの中でも特に導電性に優れるため、カーボンブラックが好ましく、具体的には # 3 9 5 0 B ( 三菱化学株式会社製 )、Black Pearls 2 0 0 0 ( キャボットジャパン株式会社製 )、Printex XE 2 B ( エポニック  
デグサ ジャパン製 )、ケッチェンブラック EC - 6 0 0 J D ( ライオン株式会社製 )、ECP - 6 0 0 J D ( ライオン株式会社製 )、EC - 3 0 0 J ( ライオン株式会社製 )、ECP ( ライオン株式会社製 ) が好ましく用いることができる。

30

## 【 0 1 6 5 】

層 ( 3 ) には、これらの導電性粒子を 1 種または 2 種以上を組み合わせる使用してもよい。

## 【 0 1 6 6 】

層 ( 3 ) における導電性粒子の分布は、均一であってもよいし均一ではなくてもよく、層 ( 3 ) 内部で粒子の分布が変化していてもよい。複数の導電性粒子が用いられ、層 ( 3 ) 内部で導電性粒子の分布が変化してもよい。

40

## 【 0 1 6 7 】

高分子材料 3 と導電性粒子の混合比は、重量比で高分子材料 3 : 導電性粒子 = 1 : 9 9 ~ 9 9 : 1 が好ましく、6 0 : 4 0 ~ 9 5 : 5 がより好ましい。高分子材料 2 が上記範囲内であれば、導電性が維持され、集電体としての機能が損なわれず、また、強度があり、取り扱いが容易となる。

## 【 0 1 6 8 】

層 ( 3 ) に含まれる導電性粒子は、上記粒子のほか、導電性ポリマー粒子や、いわゆるフィラー系導電性樹脂組成物として実用化されているものを用いることができる。

## 【 0 1 6 9 】

[ 導電性材料のフィラー ]

50

また、本発明の電池用集電体の高分子材料からなる各層には、すべり性、摺動性、熱伝導性、導電性、耐コロナ性、ループスティフネス、カールの改善等の諸特性を改善する目的でフィラーを含有させてもよい。フィラーとしてはいかなるものを用いても良い。

【0170】

フィラーの粒子径は改質すべき特性と添加するフィラーの種類によって決定されるため、特に限定されるものではないが、平均粒径が好ましくは0.05~100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.1~75 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは0.1~50 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.1~25 $\mu\text{m}$ である。粒子径が0.05 $\mu\text{m}$ を下回ると改質効果が現れにくくなる傾向があり、一方、100 $\mu\text{m}$ を上回ると表面性を大きく損なったり、機械的特性が大きく低下したりする可能性がある。また、フィラーの添加部数についても改質すべき特性やフィラー粒子径などにより決定されるため特に限定されるものではない。

10

【0171】

フィラーの添加量は高分子材料100重量部に対して好ましくは0.01~200重量部、より好ましくは0.01~100重量部、更に好ましくは0.02~80重量部である。フィラー添加量が0.01重量部を下回るとフィラーによる改質効果が現れにくい場合があり、一方、200重量部を上回るとフィルムの機械的特性が大きく損なわれる可能性がある。

【0172】

フィラーの形状としては、カールなどの物性を改善するために必要な添加量を少なくできるため、板状無機粒子、薄片状無機粒子、鱗片状物粒子などの非球形粒子が好ましい。

20

【0173】

非球形粒子には、天然、合成を問わず、公知の非球形無機物を使用することができる。例えば、鱗片状または薄片状の雲母、セリサイト、イライト、タルク、カオリナイト、モンモリロナイト、スメクタイト、パーミキュライト、板状または薄片状の二酸化チタン、チタン酸カリウム、チタン酸リチウム、ベーマイトおよびアルミナ等を挙げることができる。中でもタルク、カオリナイト、雲母が好ましく、タルクが最も好ましい。

【0174】

非球形粒子のアスペクト比（非球形粒子の長径/非球形無機粒子の厚さ、以下、単に「アスペクト比」という）が5以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましい。アスペクト比が5より低いと、カールの改善効果が低い場合がある。また非球形粒子の長径は、0.1~100 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.2~50 $\mu\text{m}$ がより好ましい。非球形粒子の長径が上記範囲だと、非球形粒子の添加部数を減らすことができるため、好ましい。

30

【0175】

非球形粒子は、カップリング剤等で表面処理してもよい。カップリング剤等で表面処理することにより、集電体の機械的強度、電池性能を向上させることができる。カップリング剤としては特に限定されず、シラン系、チタネート系、アルミナート系等一般的なカップリング剤を用いることができる。表面処理方法としては、従来 of 乾式、湿式表面処理方法が使用できる

【0176】

本発明の電池用集電体においては、導電性材料からなる層(1)~(3)に、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて他の高分子や各種添加剤を配合してもよい。例えば、集電体の柔軟性向上の観点から、エラストマーを添加することも可能である。エラストマーは特に限定されず、天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソpreneゴム、アクリルニトリルブタジエンゴム、クロロpreneゴム、エチレンプロピレンゴム、エチレンプロピレンターポリマー、ブチルゴム、アクリルゴム、クロルスルホン化ポリエチレン、ウレタンゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴムなどの熱硬化性エラストマーや、スチレン系、オレフィン系、エステル系、ウレタン系、塩ビ系、アラミド系の熱可塑性エラストマーを例示することができる。

40

【0177】

50

## [ 電池用集電体の構成 ]

本発明の電池用集電体は、層(1)の少なくとも一表面に層(2)が形成される構成であることを特徴とする。この構成により、集電体の電気抵抗の上昇が抑えられ、高い容量維持率を有することができる。

## 【0178】

本発明の電池用集電体では、コストや集電体の軽量化の観点から導電性粒子として炭素系導電性粒子を分散させた層を有することが好ましい。一方で、炭素系導電性粒子は電解液に含まれる成分(イオン)を透過させる傾向があるため、それを抑制したい場合は金属元素を含有する粒子を用いることが好ましい。

## 【0179】

しかし、層(1)と層(3)のどちらか一方または両方に導電性粒子として金属元素を含有する粒子を用いた場合、層間の密着性が不十分であったり、層間における導電性粒子同士の電氣的な接触抵抗が大きくなり、結果として電池の性能が大きく低下してしまう場合がある。従って、本発明の電池用集電体は層(1)の層(3)と対面する側の表面に層(2)が配置された構成であることが好ましい。

## 【0180】

この構成において、層(2)が高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料からなる層である場合は、層(2)における炭素系導電性粒子の含有率が、層(3)における炭素系導電性粒子の含有率よりも高くなるように炭素系導電性粒子の含有量が調整されていることが効果的である。

## 【0181】

また、層(1)に金属元素を含有する導電性粒子を用いた場合、層(1)と電極との密着性不足、層(1)表面と負極活物質との電氣的コンタクト不足、および活物質の反応の面内ばらつきによるLi析出が発生し、電池性能が低下する場合がある。従って、本発明の電池用集電体は層(1)の負極側表面に金属薄膜層、または高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料で形成されてなる層(2)が配置された構成であることが好ましい。

## 【0182】

一方、層(1)が集電体の表層に配置される構成であっても、層(1)の表面における金属元素を含有する導電性粒子が表面に露出しにくい傾向を改善することによって、負極活物質との電氣的コンタクト不足、および活物質の反応の面内ばらつきによるLi析出が発生し、電池性能が低下する問題も解決することができる。層(1)の少なくとも一表面が金属元素を含有する導電性粒子が露出している場合は、当該表面が集電体の表層表面に位置し金属元素を含有する導電性粒子が露出していることにより、活物質との電氣的コンタクトが良好になる。具体的には、層(1)からなる集電体表層の表面における金属元素の存在率が原子量比で全元素に対して0.5%以上であることが好ましく、1%以上であることがより好ましい。表層の表面における金属元素の存在率が大きいほど、集電体を電池に適用した場合に、電極の活物質との電氣的コンタクトに優れる。ここで、「表層の表面における金属元素の存在率」は、X線光電子分光法(X線光電子分光装置(Quantum2000、アルバック・ファイ株式会社製、X線源AlK、出力25W))による表面の元素分析を行ったときの金属元素の原子数を全元素の原子数の和で割った値である。

## 【0183】

また、層(1)を、高分子材料1と金属元素を含有する導電性粒子1とを含有する導電性材料で形成した場合、金属元素を含有する導電性粒子1は層(1)の高分子層の表面に露出しにくい。そのため、層(1)の表面は、導電性粒子1が露出するまで表層の高分子材料が除去されていることが好ましい。高分子材料を除去する方法としては、特に限定されないが、コロナ処理、プラズマ処理、ブラスト処理、研磨処理、ブラッシング処理、イオンビーム処理などを例示できる。処理によるダメージが少ないことから、ブラスト処理、研磨処理、ブラッシング処理がより好ましい。

## 【0184】

もう一つの形態として、本発明の集電体は、層(1)が、以下の領域Aおよび領域Bを有することも好ましい態様である。

## 【0185】

先ず、領域Aについて説明する。

本発明の集電体は、層(1)の一方の表面側に、炭素系導電性粒子を含有している領域(以下、「領域A1」と称することがある。)を有するか、または、金属元素を含有する導電性粒子を含有しその濃度が領域Bに対して高まっている領域(以下、「領域A2」と称することがある。)を有することが好ましい。

## 【0186】

領域A1は、炭素系導電性粒子が含有されている領域であればよく、電極活物質と層(1)との電気的コンタクトおよび領域A1の強度の観点から、領域A1における炭素系導電性粒子が含有率で1~99重量%が好ましく、2~99重量%がより好ましく、5~90重量%が更に好ましく、20~85重量%が最も好ましい。領域A1内において、炭素系導電性粒子は均一に分散している状態であってもよいが、不均一に分散されていてもよいし、濃度勾配のある状態であってもよい。

## 【0187】

領域A2は、金属元素を含有する導電性粒子の濃度が、領域Bにおける金属元素を含有する導電性粒子の濃度よりも高まっている領域を指す。具体的には、領域Bにおける金属元素を含有する導電性粒子の濃度に対して、1.1倍以上であることが好ましく、1.2倍以上がより好ましく、1.5倍以上であることが更に好ましい。

## 【0188】

導電性粒子の濃度が高まっている領域A2は、金属元素を含有する導電性粒子を、重量比で、導電性粒子：高分子材料=5：95~99.5：0.5の範囲で含有することが導電性の観点から好ましい。

## 【0189】

領域A2に使用される金属元素を含有する導電性粒子は、領域Bに使用される金属元素を含有する導電性粒子と同一であっても異なってもよい。

## 【0190】

領域A(A1またはA2)は層(1)の一方の表面に位置していればよいが、抵抗の均一化の観点から、層(1)の一方の表面の面全体を覆っている状態であることが好ましい。電極活物質と層(1)の電気的コンタクトがより優れる点から、領域Aは集電体の表面に位置していることが好ましい。

## 【0191】

続いて、領域Bについて説明する。

層(1)は、金属元素を含有する導電性粒子を含有している領域Bを有することが好ましい。領域Bを含むことで、電解液に含まれる成分(イオン)の遮断性を向上させることができる。

## 【0192】

層(1)において、領域Bは、領域Aが存在しない層(1)のもう一方の表面に存在していることが好ましい。例えば、領域A1または領域A2と領域Bとが層状になっていることが好ましい。なお、領域A1または領域A2に含有される高分子材料1と、領域Bに含有される高分子材料1とが同一種または相溶性である場合は、明確な層の界面が存在しない場合もある。

## 【0193】

領域Bにおいては、高分子材料1と導電性粒子の含有比は、重量比で高分子材料1：金属元素を含有する導電性粒子=1：99~99.5：0.5が好ましく、50：50~99.5：0.5がより好ましく、60：40~98：2がさらに好ましく、70：30~95：5が最も好ましい。高分子材料1が上記範囲内であれば、導電性が維持され、集電体としての機能が損なわれず、また、強度があり、取り扱いが容易となる。

10

20

30

40

50

## 【0194】

負極電極と接する層(1)に炭素系導電粒子を用いると、電極との密着性不足、ならびに負極側表面への高抵抗被膜形成により、電池性能が低下する場合がある。従って、本発明の電池用集電体は、層(1)の負極側表面に金属薄膜からなる層(2)が配置された構成であることが好ましい。

## 【0195】

本発明の電池用集電体の一実施態様としては、前記層(2)が、前記層(1)と、前記層(3)との間に配置されている形態が挙げられる。即ち、図1に示すように、電池用集電体10は、高分子材料1および導電性粒子1を含む導電性材料で形成されてなる層(1)、金属薄膜層、または高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料からなる層(2)、ならびに、高分子材料3および導電性粒子を含む導電性材料で形成されてなる層(3)が、この順で積層された構造を有していることが好ましい。

10

## 【0196】

金属薄膜層からなる層(2)が、高分子材料1および導電性粒子1を含む層(1)および高分子材料3および導電性粒子を含む導電性材料からなる層(3)との間に配置されている実施態様においては、層(1)と層(3)との間に存在する金属薄膜層からなる層(2)が、層(1)と層(3)との層間における導電性粒子同士の層間密着性を向上させ、電氣的な接触抵抗を下げ、高抵抗膜の形成を抑制することができる。

## 【0197】

さらに、表面に位置する高分子材料1および導電性粒子1を含む層(1)が、表層の表面における金属元素の存在率が原子数比で全元素に対して0.5%以上である態様、前記表層の表面が、高分子材料が除去されて金属元素を含有する導電性粒子が露出している態様、前記表層の表面が、コロナ処理、プラズマ処理、ブラスト処理、研磨処理、ブラッシング処理、イオンビーム処理のいずれかによって高分子材料が除去されている態様では、電極(負極)との密着性が向上するとともに、集電体表面と負極活物質との良好な電氣的コンタクトが維持でき、集電体表面の面方向の導電性が向上するので、活物質の反応の面内ばらつきも解消される。

20

## 【0198】

また、本発明の電池用集電体の他の実施態様としては、層(1)~層(3)が、層(2)、層(1)、層(3)の順番で積層されている形態が挙げられる。即ち、図2に示すように、電池用集電体10は、金属薄膜層、または高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料からなる層(2)、高分子材料1および導電性粒子1を含む導電性材料で形成されてなる層(1)、ならびに、高分子材料3および導電性粒子を含む導電性材料で形成されてなる層(3)が、この順で積層された構造を有している。当該実施形態では、層(1)と層(3)との間に、層(2)を更に含んでもよい。

30

## 【0199】

図2のように、金属薄膜層からなる層(2)を集電体の表面に設け、層(1)~層(3)が、層(2)、層(1)、層(3)の順番で積層されている電池用集電体10においては、層(2)の金属薄膜層が負極接触面となるように表面に存在すると、負極との密着性が向上するとともに、集電体表面と負極活物質との良好な電氣的コンタクトが維持でき、高抵抗膜の生成が抑制される。さらに、中間に位置する高分子材料1および導電性粒子1を含む層(1)が、金属元素を含む導電性粒子1を含む場合には、層(2)の金属薄膜層による負極との密着性の向上に加えて、集電体表面の面方向の導電性が向上するので、活物質の反応の面内ばらつきも解消される。

40

## 【0200】

本発明に係る電池用集電体においては、層(2)は、金属薄膜層、または高分子材料2および炭素系導電性粒子2を含む導電性材料から構成されている。以下、層(2)の構成ごとに分けて、本発明の電池用集電体の成形方法について説明する。

## 【0201】

[集電体の成形方法(1)]

50

層(2)が導電性材料からなる本発明の集電体の成形方法について説明する。

この場合、層(1)～層(3)の全てが、高分子材料と導電性粒子とを含む導電性材料から構成される。この電池用集電体における各層の形成方法を例示すると、例えば、以下の方法を挙げることができる：例示すると、

(A)：先ず層(3)となるフィルムを形成し、次いで溶解または溶融させた層(2)の導電性材料を層(3)上に形成し、必要に応じて乾燥、硬化させ、次いで溶解または溶融させた層(1)の導電性材料を層(2)上に形成し、必要に応じて乾燥、硬化させる方法、

(B)：先ず層(1)となるフィルムを形成し、次いで溶解または溶融させた層(2)の導電性材料を層(1)上に形成し、必要に応じて乾燥、硬化させ、次いで溶解または溶融させた層(3)の導電性材料を層(2)上に形成し、必要に応じて乾燥、硬化させる方法、

(C)：層(3)となるフィルムを形成し、溶解または溶融させた層(1)の導電性材料と、溶解または溶融させた層(2)の導電性材料とを、共押出法により層(3)に塗布し、必要に応じて、乾燥、硬化させる方法、

(D)：先ず層(1)となるフィルムを形成し、溶解または溶融させた層(2)の導電性材料と、溶解または溶融させた層(3)の導電性材料とを、共押出法により層(1)に塗布し、必要に応じて、乾燥、硬化させる方法、

(E)：層(2)となるフィルムの片方の表面に、層(1)の導電性材料を塗布、押し出し等の方法で形成し、必要に応じて溶媒乾燥、硬化を行い、次いで層(1)を形成していない側の層(2)の表面に、層(3)の導電性材料を塗布、押し出し等の方法で形成し、必要に応じて溶媒乾燥、硬化を行う方法、

(F)：導電性材料からなる層(1)の導電性フィルム、導電性材料からなる層(2)のフィルムおよび導電性材料からなる層(3)のフィルムを別々に製造し、熱圧着等により接着、複層化する方法、

等を挙げることができ、これらを適宜組み合わせることも可能である。また、密着性向上のため、各層の表面にコロナ処理、プラズマ処理等適宜実施することも可能である。

#### 【0202】

なお、各層のフィルム成形前に、高分子材料の成分(高分子成分)と導電性粒子とを複合物にしておくことが好ましい。

#### 【0203】

高分子成分と導電性粒子との複合物は、工業的に利用可能な公知の方法にて作製することができ、特に限定されるわけではないが、例えば、以下の方法を挙げることができる：

- (i) 高分子成分を溶融させた状態で導電性粒子を複合化・分散させる方法、
- (ii) 高分子成分を溶媒に溶かした状態で導電性粒子を複合化・分散させる方法、
- (iii) 高分子成分原料の重合反応と同時に導電性粒子を複合化・分散させる方法、
- (iv) 高分子成分の前駆体と導電性粒子とを複合化・分散させる方法、

など。

#### 【0204】

本発明の集電体の成形においては、生産安定性の観点から、高分子成分を溶融させた状態、または、溶媒に溶かした状態で導電性粒子を複合化・分散させる方法が好ましい。また、導電性粒子を良好に分散させ、また分散状態を安定化させるために分散剤、増粘剤等をフィルム物性に影響を及ぼさない範囲内で用いることもできる。導電性粒子を分散させる溶媒としては、使用する高分子材料、その原料または前駆体が溶解または分散する溶媒を適宜選択すればよく、特に限定されないが、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘキサノン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどを例示することが出来る。

#### 【0205】

層(1)の高分子材料が、(a)脂環式構造を有する高分子化合物を含む場合、集電体

10

20

30

40

50

の生産安定性の観点から、上記(A)の方法において、高分子材料1および導電性粒子1を含有する導電性材料の分散溶液を塗膜し、乾燥する方法を特に好ましく用いることができる。塗布には工業的に利用可能な公知の方法を用いることができ、特に限定されない。乾燥の時間および温度は適宜設定することができ、特に限定されないが、通常は、段階的に、まず室温付近の低温で乾燥させ、続いて高温で乾燥させる手法が好ましい。乾燥の温度は、低すぎると乾燥が不十分であることがあり、逆に、高すぎると、乾燥時にフィルムの分解が生じる場合がある。高温乾燥のみを適用すると、多量に残存する溶剤の瞬間的な蒸発によりフィルムにポイドが生じる欠陥となる場合があるため好ましくない。

#### 【0206】

また、高分子材料1が、(b)のヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物の場合、生産性の観点から、上記(A)の方法において、高分子材料1および導電性粒子1を含有する導電性材料の分散溶液を塗膜し、乾燥する方法を特に好ましく用いることができる。塗布には工業的に利用可能な公知の方法を用いることができ、特に限定されない。乾燥の時間および温度は適宜設定することができ、特に限定されるものではないが、通常は段階的にまず室温付近の低温で乾燥させ、続いて100~150 付近の高温で乾燥させる手法が好ましい。乾燥の温度は、低すぎると乾燥が不十分であることがあり、逆に、高すぎると、乾燥時にフィルムの分解が生じる場合がある。高温乾燥のみを適用すると、多量に残存する溶剤の瞬間的な蒸発によりフィルムにポイドが生じる欠陥となる場合があるため好ましくない。

#### 【0207】

高分子材料1が、(c)のフェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂を含む場合、または(d)のアミンおよびエポキシ樹脂を含む場合には、生産性の観点から、上記(A)の方法を好ましく用いることができる。塗膜の形成には工業的に利用可能な公知の方法を用いることができ、特に限定されない。硬化時間および温度は適宜設定することができ、特に限定されるものではない。例えば、(d)のアミンおよびエポキシ樹脂を含む場合は、導電性材料の分散溶媒の沸点以下の20~80 程度の温度で1~60分ほど高分子材料1の硬化を促進させ、次いで、沸点以上の80~300 程度の温度で1~600分ほどかけて導電性材料を硬化させる。また、(c)のフェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂を含む場合は、導電性材料の分散溶媒の沸点以下の30~80 程度の温度で1~60分ほど高分子材料1の硬化を促進させ、次いで、沸点以上の80~200 程度の温度で1~120分ほどかけて導電性材料を硬化させる。硬化の時間は短すぎると硬化が不十分であることがあり、好ましくない。逆に、長すぎると一度硬化した導電性材料が分解してしまうことがある。硬化の温度は、低すぎると硬化の促進効果が短時間では現れにくくなることがあり、逆に高すぎると、一度硬化した導電性材料が分解してしまうことがある。

#### 【0208】

複合化・分散させる溶媒は、高分子成分が溶解または分散する溶媒を適宜選択すればよい。

(a)脂環式構造を有する高分子化合物を用いる場合は、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロヘキサノン、エチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、キシレン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、トルエンを例示することができる。

(b)ヒドロシリル基を有する飽和炭化水素系高分子化合物を用いる場合は、極性溶媒が好ましく、純水、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどを例示することができる。

(c)フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂を含む材料の硬化性樹脂または(d)アミン当量120g/eq以下のアミンおよびエポキシ樹脂の硬化性樹脂(ただし、エポキシ樹脂とアミンとの配合比が、エポキシ樹脂の官能基数に対するアミンの活性水素数比で1.0以上である。)を用いる場合は、エポキシ樹脂が溶解または分散する溶媒であれば特に限定されず、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、N,N-ジメチルホルムア

10

20

30

40

50



ミド、N,N-ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノール、シクロヘキサノンを例示することができる。

【0209】

上記複合化・分散は、ボールミル、ビーズミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、自転・公転ミキサー、薄膜旋回型高速ミキサー、ホモジナイザーなどを用いることが好ましく、メディア径は10mm以下が好ましい。その後のフィルム化工程で複合物または複合物の溶液の取り扱いを良好にする為に、ビーズミル、ボールミル、自転・公転ミキサー、薄膜旋回型高速ミキサー、ホモジナイザー等の方法で流動性のある液体状態になるように分散させることが好ましい。

【0210】

高分子材料として接着性樹脂を使用する場合は、溶剤キャスト法が好ましい。具体的には、接着性樹脂を溶媒に溶解または分散した状態で、層(3)、層(1)または層(2)上に塗布し乾燥する。溶剤キャスト法を用いることで、接着性樹脂の使用量を必要最小限にすることができる。複合化・分散させる溶剤としては、接着性樹脂が溶解または分散する溶媒であれば特に限定されず、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタレン、トリメチルベンゼン、トルエン、シクロヘキサノン、エチルエーテル、THF、キシレン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンを例示することができる。またこれらを2種以上混合して使用することもできる。

【0211】

接着性樹脂の溶液または分散液を塗布する方法については特に限定されず、ワイヤーコーター法、ロールコーター法、ダイコート法、スクリーン印刷法などの各種方法を用いることが出来る。乾燥方式、乾燥温度および乾燥時間については使用する溶剤の種類および量によって決定され、乾燥中に接着性樹脂の塗布面に外観異常を生じず、残留溶剤量が0.2重量%以下になるように適宜調整されることが好ましい。

【0212】

層(3)の好ましい態様の一つである、芳香族ポリイミドと炭素系導電性粒子を含有するフィルムを成形する場合は、例えば、炭素系導電性粒子が分散してなるポリアミド酸溶液をポリイミドフィルムに成形することが挙げられる。具体的には、炭素系導電性粒子が分散してなるポリアミド酸溶液を流延塗布法等により金属ドラムや金属ベルト等の支持体上に塗膜し、室温から200程度の温度で自己支持性乾燥フィルムを得た後、さらに金属枠に固定し、最終温度が400から600程度の温度まで加熱し、ポリイミドフィルムを得る。この際、ポリアミド酸構造をポリイミド構造に化学反応させる必要があるが、加熱イミド化する方法、脱水剤および触媒を用いる化学イミド化法がある。何れの方法を採用してもよい。熱キュアの温度は、高い方がイミド化が起こりやすいため、キュア速度を速くすることができ、生産性の面で好ましい。但し、温度が高すぎると熱分解を起こす可能性がある。一方、加熱温度が低すぎると、ケミカルキュアでもイミド化が進みにくく、キュア工程に要する時間が長くなってしまう。

【0213】

イミド化時間に関しては、実質的にイミド化および乾燥が完結するのに十分な時間を取ればよく、一義的に限定されないが、一般的には1~600秒程度の範囲で適宜設定される。

【0214】

層(1)~層(3)のいずれかにフィラーを含有させる場合は、上記複合化・分散させる方法が同様に適用でき、導電性粒子を複合化・分散させる際にフィラーを同時に行なっても良い。

【0215】

層(1)~層(3)をフィルム状の形態に製造する場合は、工業的に利用可能な公知の方法にてフィルム化することが可能であり、特に限定されない。高分子材料と導電性粒子との複合物を溶融成形する方法、高分子材料3と導電性粒子との複合物の分散溶液を支持

10

20

30

40

50

体上に塗布し、乾燥、必要に応じて硬化する方法等を挙げることができる。

【0216】

分散溶液を塗布する方法としては、ダイコート法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法、インクジェット法、スクリーン印刷法、スリットコート法などの公知の方法を適宜採用することが出来る。

【0217】

溶融成形する方法としては、Tダイを用いた方法やインフレーション法などの溶融押し出し法、カレンダー法、熱プレス法、射出成形法などがある。

【0218】

上記の方法で成形したフィルムは、無延伸のまま用いてもよく、あるいは延伸、例えば1軸延伸、または2軸延伸してもよい。

【0219】

[集電体の成形方法(2)]

次に、層(2)が金属薄膜層からなる本発明の集電体の成形方法について説明する。

【0220】

層(2)が金属薄膜層からなる集電体としては、例えば、図1に示すように、高分子材料1および導電性粒子1を含む導電性材料で形成されてなる層(1)、金属薄膜層からなる層(2)、ならびに高分子材料3及び導電性粒子を含む導電性材料で形成されてなる層(3)が、この順番で積層されて、電池用集電体10が構成されている実施態様と、例えば、図2に示すように、金属薄膜層からなる層(2)、高分子材料1および導電性粒子1を含む導電性材料で形成されてなる層(1)、ならびに高分子材料3および導電性粒子を含む導電性材料から形成されてなる層(3)が、この順番で積層されて、集電体10が構成されている実施態様と、を採用することができる。後者の実施態様においては、高分子材料1および導電性粒子1を含む導電性材料で形成されてなる層(1)、および、高分子材料3および導電性粒子を含む導電性材料で形成されてなる層(3)の間に、金属薄膜層または高分子材料および導電性粒子を含む導電性材料からなる層からなる層(2)がさらに形成されていてもよい。

【0221】

この場合も、層(1)と層(3)の高分子材料の成分と導電性粒子とを複合物にして、予め導電性材料を調製しておくことが好ましい。高分子成分と導電性粒子との複合物は、先に述べた(i)~(iv)の方法など、工業的に利用可能な公知の方法により実施することができる。

【0222】

本発明の好ましい実施形態の一つである、層(2)が金属薄膜層からなる集電体における各層の形成方法を例示すると、

(A): 先ず層(3)となるフィルムを形成し、次いで溶解または溶融させた高分子材料1と導電性粒子1との複合物を層(3)となるフィルム上に塗布し、必要に応じて乾燥、硬化させて層(1)を形成する方法、

(B): 先ず層(1)となるフィルムを形成し、次いで溶解または溶融させた高分子材料3と導電性粒子との複合物を層(1)となるフィルム上に塗布し、必要に応じて乾燥、硬化させて層(3)を形成する方法、

(C): 層(1)を構成する高分子材料1と導電性粒子1またはその前駆体と、層(3)を構成する高分子材料3と導電性粒子またはその前駆体とを共押し出しにより支持体に塗布し、乾燥、必要に応じて前駆体を反応させる方法、

(D): フィルム状の層(3)の片方の表面に、金属薄膜層を形成して層(2)とし、次いで層(2)上に、高分子材料1と導電性粒子1との複合物を塗布、押し出し等の方法で形成、必要に応じて溶媒乾燥を行って層(1)とする方法、

(E): 層(1)となるフィルムと層(3)となるフィルムとを別々に製造し、熱圧着等により接着、複層化する方法、

等を挙げることができ、これらを適宜組み合わせることも可能である。また、密着性向上

10

20

30

40

50

のため、コロナ処理、プラズマ処理等適宜実施することも可能である。

【0223】

上記(A)、(B)、(C)、(E)のような方法により層(1)と層(3)からなる複合フィルムを形成したのち、層(1)の表面に既述の方法により金属薄膜層を形成することで、本発明の電池用集電体が得られる。もちろん、層(1)と層(3)との間に金属薄膜層または高分子材料2および炭素系導電粒子2を含む導電性材料からなる層(2)が配置されている複合フィルムを形成したものについても同様に層(1)の表面に同様に金属薄膜層を形成してもよい。

なお、層(1)および層(3)の形成等は、既述の「集電体の成形方法(1)」と同様にすればよい。

【0224】

[その他の層]

本発明の電池用集電体は、上記層(1)~層(3)を有すればよく、強度や耐熱性向上の観点から更なる層を有していてもよく、導電性を損なわない範囲であれば何層形成されていてもよい。

【0225】

例えば、層間密着性の向上の観点から、接着性樹脂層が挙げられる。

本発明における接着性樹脂は、層(1)~層(3)と接着するものが好ましく、公知の接着性を有する高分子を用いることが可能である。層(1)~層(3)との高い接着性を示す点から、エラストマー、変性ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体が好ましく、エラストマー、エチレン-酢酸ビニル共重合体がより好ましい。これらの樹脂は単独で使用される他に、2種類以上を混合して使用することも出来る。エラストマー、変性ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体としては、前述の高分子材料2で挙げられた具体例が同様に挙げられ、接着性樹脂層においても同様に好ましく適用できる。

【0226】

接着性樹脂層には、接着性向上のために、他の高分子化合物、シランカップリング剤、粘着付与剤、可塑剤等を添加してもよい。

【0227】

接着性樹脂層に、必要に応じて導電性粒子や、導電性高分子を添加して厚さ方向の電気抵抗を適宜調整してもよい。

【0228】

接着性樹脂層に添加することが出来る導電性粒子は、導電性を有する材料の粒子であれば特に限定されず、例えば、前述の層(1)などに使用される導電性粒子として例示されているものが同様に使用できる。

【0229】

導電性粒子の配合比率は、接着性樹脂100重量部に対して、導電性粒子を0~500重量部の範囲であることが好ましく、0~150重量部の範囲がより好ましく、0~100重量部の範囲が更に好ましい。厚み方向の電気抵抗が低く調整できるのであれば導電性粒子を接着性樹脂に配合しなくてもよいが、厚み方向の電気抵抗をより低く調整したい場合には導電性粒子を配合することが好ましい。導電性粒子を配合させる場合、導電性粒子の上記配合比率において最小値が1重量部であることが好ましく、2重量部であることがより好ましく、5重量部であることが更に好ましい。導電性粒子として炭素系導電性粒子を配合する場合は、導電性粒子の上記配合比率において最大値が100重量部であることが好ましく、40重量部であることがより好ましい。一方、炭素系導電性粒子を配合する場合、上記配合比率の好ましい最小値は1重量部であり、より好ましくは5重量部である。上記の範囲内であれば接着層の強度が確保され、取り扱いが容易となる。

【0230】

層(1)および/または層(3)の形成において、高分子成分を溶解または分散させる溶媒として、接着性樹脂を溶解させることができるものを使用する場合、接着性樹脂の上

10

20

30

40

50

に、他層の導電性材料を塗布して積層させると、接着性樹脂が溶媒によって溶解し、他層から導電性粒子が接着層に流入する。接着性樹脂の厚さが4 μm以下の場合には、あらかじめ接着性樹脂に導電性粒子を分散させなくても接着性樹脂部分の導電性が確保でき、積層体の厚み方向に電気が流れるようになる。接着性樹脂の厚さが4 μmを上回る場合には、厚さ方向の導電性を確保するために導電性粒子を添加することが好ましい。

#### 【0231】

##### [電池用集電体の厚み]

本発明の電池用集電体は、全体の厚みは1 ~ 100 μmであることが好ましい。100 μmよりも厚いと電池の出力密度等の性能が低下したり、また、集電体の厚み方向の抵抗が大きくなり、電池の内部抵抗増加につながったりする場合がある。逆に1 μmより薄い

10

#### 【0232】

本発明の電池用集電体における層(1)および層(3)の厚み構成は、集電体全体としての強度および柔軟性、導電性、出力密度などのバランスを鑑みて適宜調整すればよい。また、層(2)が金属薄膜層である場合の厚みは10 ~ 500 nmが好ましく、50 ~ 200 nmがより好ましい。上記範囲より層(2)の厚みが薄い場合、層(1)および/または層(3)の表面の露出が増えるために十分な効果が得られないことがある。逆に上記範囲より金属薄膜層の厚みが厚い場合、処理コストが増えていくため好ましくない。また

20

#### 【0233】

##### [電池用集電体の電気抵抗]

本発明の電池用集電体は、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は、 $10 \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。抵抗値が $10 \cdot \text{cm}^2$ を超えると、電池に使用した場合に、電池の内部抵抗が上昇し、出力密度が低下する場合がある。

#### 【0234】

本発明の電池用集電体は、表面抵抗率は、 $100 /$ 以下であることが好ましい。抵抗率が $100 /$ を超えると、電池に使用した場合に電池の内部抵抗が上昇し、出力密度が低下する場合がある。

30

#### 【0235】

##### [保護フィルム]

本発明の電池用集電体の異物付着防止や物性維持のため、集電体の表面に剥離可能な保護フィルムを付けることも可能である。剥離可能なフィルムについては特に限定されず、公知のものが利用可能であり、例えばPETフィルムやポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンなどをあげることができる。

#### 【0236】

##### [電池用集電体の表面処理]

本発明の電池用集電体は、電極との密着性や電気的コンタクトを向上するため、表面処理をすることが好ましい。表面処理については特に限定されず、例えばコロナ処理、プラズマ処理、プラスト処理などをあげることができる。

40

#### 【0237】

本発明の電池用集電体は、薄膜型や双極型にも適用可能であるが、双極型電池の集電体に好適である。具体的には、層(3)側の面に電気的に接続される正極活物質層(正極)が形成され、他方の面(層(1)または層(2)が配置されている側の面)に電気的に接続される負極活物質層(負極)が形成されて双極型電池用電極を構成されることが好ましい。この双極型電池用電極は電解質層を交互に積層される構造を有する双極型電池に好適である。

#### 【0238】

50

### [電池の具体的構成]

正極および負極の構成については、特に限定されず、公知の正極および負極が適用可能である。電極には、電極が正極であれば正極活物質、電極が負極であれば負極活物質が含まれる。正極活物質および負極活物質は、電池の種類に応じて適宜選択すればよい。例えば、電池がリチウム二次電池である場合には、正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ などの $\text{Li}\cdot\text{Co}$ 系複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などの $\text{Li}\cdot\text{Ni}$ 系複合酸化物、スピネル $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの $\text{Li}\cdot\text{Mn}$ 系複合酸化物、 $\text{LiFeO}_2$ などの $\text{Li}\cdot\text{Fe}$ 系複合酸化物などが挙げられる。この他、 $\text{LiFePO}_4$ などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物； $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ などの遷移金属酸化物や硫化物； $\text{PbO}_2$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{NiOOH}$ などが挙げられる。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。

10

#### 【0239】

負極活物質としては、結晶性炭素材や非結晶性炭素材などの炭素材料（カーボン）や、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ などのリチウムと遷移金属との複合酸化物といった金属材料が挙げられる。具体的には、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、活性炭、カーボンファイバー、コークス、ソフトカーボン、ハードカーボンなどが挙げられる。場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。

#### 【0240】

電極は、導電助剤、イオン伝導性高分子、支持塩などの他成分を含んでいてもよい。導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイトなどが挙げられる。導電助剤を含ませることによって、電極で発生した電子の伝導性を高めて、電池性能を向上させうる。イオン伝導性高分子としては、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）などが挙げられる。支持塩は、電池の種類に応じて選択すればよい。電池がリチウム電池である場合には、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_5)_2$ 、などが挙げられる。

20

#### 【0241】

活物質、リチウム塩、導電助剤などの電極の構成材料の配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定することが好ましい。

#### 【0242】

活物質は単体では膜とした際に脆く、使用に耐えうる強度を有した電極を形成できないため、通常はバインダー樹脂を添加して必要強度を確保する。バインダー樹脂として使用するポリマーとしては、PEO、PPO、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVDF-HFP）、ポリアクリルニトリル（PAN）、ポリ（メチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などが挙げられる。このうち、PVDFが一般的に用いられる。バインダーは電極の作製しやすさから、非水溶媒または水に、溶解または分散されていることが好ましい。非水溶媒は、特に限定されないが、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、およびテトラヒドロフランなどを挙げることができる。これらに分散剤、増粘剤を加えてもよい。

30

40

#### 【0243】

電解質層は、液体、ゲル、固体のいずれの層であってもよい。電解質層の溶媒としては、環状の非プロトン性溶媒及び/又は鎖状の非プロトン性溶媒を含むことが好ましい。環状の非プロトン性溶媒としては、環状カーボネート、環状エステル、環状スルホン及び環状エーテルなどが例示される。鎖状の非プロトン性溶媒としては、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル及び鎖状エーテルなどが例示される。また、上記に加えアセトニトリルなどの一般的に非水電解質の溶媒として用いられる溶媒を用いても良い。より具体的には、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン

50

、スルホラン、ジオキソラン、プロピオン酸メチルなどを用いることができる。これら溶媒は1種類で用いてもよいし、2種類以上混合しても用いてもよいが、後述の支持塩を溶解させやすさ、リチウムイオンの伝導性の高さから、2種類以上混合した溶媒を用いることが好ましい。

【0244】

電解質層は、液体、ゲル、固体のいずれの相であってもよいが、電池が破損した際の安全性や液絡の防止を考慮すると、電解質層は、ゲルポリマー電解質層、または全固体電解質層であることが好ましい。一方、電池性能を重視するのであれば、電解質層は、イオン伝導性の高い液体であることが好ましい。本発明の集電体は電解液の溶媒遮断性を有するため、電解質層が液体の場合に好適である。

10

【0245】

電解質としてゲルポリマー電解質層を用いる場合、電解質の流動性がなくなり、集電体への電解質の流出をおさえ、各層間のイオン伝導性を遮断することが可能になる。ゲル電解質のホストポリマーとしては、PEO、PPO、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVDF-HFP)、ポリアクリルニトリル(PAN)、ポリ(メチルアクリレート(PMA)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などがあげられる。また、可塑剤としては通常リチウムイオン電池に用いられる電解液を用いることが可能である。

【0246】

電解質として全固体電解質層を用いた場合も、電解質の流動性がなくなるため、集電体への電解質の流出がなくなり、各層間のイオン伝導性を遮断することが可能になる。

20

【0247】

ゲルポリマー電解質は、PEO、PPOなどの全固体型高分子電解質に、通常リチウムイオン電池で用いられる電解液を含ませることにより作製される。PVDF、PAN、PMMAなど、リチウムイオン伝導性をもたない高分子の骨格中に、電解液を保持させることにより作製されてもよい。ゲルポリマー電解質を構成するポリマーと電解液との比率は、特に限定されず、ポリマー100%を全固体高分子電解質、電解液100%を液体電解質とすると、その中間体はすべてゲルポリマー電解質の概念に含まれる。また、全固体電解質は高分子あるいは無機固体などLiイオン伝導性を持つ電解質すべてが含まれる。

【0248】

電解質層中には、イオン伝導性を確保するために支持塩が含まれることが好ましい。電池がリチウム二次電池である場合には、支持塩としては、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。PEO、PPOのようなポリアルキレンオキド系高分子は、前述の通り、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>などのリチウム塩をよく溶解しうる。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。

30

【実施例】

【0249】

実施例および比較例で得られた集電体の、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗、電解液の溶媒遮断性、負極電位に対する耐久性(負極電位耐久性)、正極電位に対する耐久性(正極電位耐久性)、容量維持率、電解液に含まれている成分(リチウム元素)の遮断性、負極に対する密着性、および厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗上昇率(高抵抗被膜の形成確認)は、以下の方法により測定・評価した。

40

【0250】

(厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗の測定)

作製した集電体を15mmのサイズに切り抜き、集電体の両面の中央部10mmの領域に金薄膜をスパッタ法により形成させた。金薄膜にそれぞれ銅箔を1MPaの加圧により密着させ、2つの銅箔の間に電流Iを流したときの、電位Vを測定し、測定値V/Iを厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗値とした。

50

## 【0251】

(電解液の溶媒遮断性)

各実施例および比較例で作製した、集電体または評価用フィルムを直径8 cm円形にくりぬき、サンプル用フィルムとした。

溶媒遮断性試験には、以下の治具(各括弧内の記号は図3の記号を示す)を用いた:

テフロンブロック(1):片側に直径4 cm円形深さ1 cmの溝がある、直径10 cm、高さ2 cmの円柱状のテフロンブロック(「テフロン」は登録商標。)

リング(2):内径4.44 cm、太さ0.31 cmのリング。

フィルム押さえ(4):内径4 cm、外径10 cm、厚さ0.2 mmのSUS304製のフィルム押さえ。

10

溶媒透過量は以下の手順で測定した。

テフロンブロック(1)の溝に、カーボネート系溶媒0.5 g(5)を入れ、リング(2)とサンプル用フィルム(3)、フィルム押さえ(4)の順に上に重ねた。フィルム押さえ(4)とテフロンブロック(1)の間に圧力をかけ、リング(2)とサンプル用フィルム(3)とテフロンブロック(1)の間からカーボネート系溶媒(5)が漏洩しないようにした。上下ひっくり返してフィルム押さえ(4)が下になるようにし(図3)、全体の重量を測定した。その後、図3に示す状態で、乾燥空气中、25 雰囲気で2週間静置した後、再度重量を測定した。このときの重量の差を、溶媒透過量とした。溶媒透過量が100 mg以下であれば、電解液の溶媒の遮断性に優れる。

本測定において、溶媒と接しているフィルムの面積は16.6 cm<sup>2</sup>である。

20

## 【0252】

(負極電位に対する耐久性の測定)

電極セルはフラットセル(宝泉株式会社製)を用いた。対極は、直径15 mm、厚さ0.5 mmの円筒形Li箔、セパレーターは直径19 mmに切り抜いたセルガード2500(ポリプロピレン製、セルガード株式会社製)、作用極は直径30 mmに切り抜いた、実施例または比較例で作製した集電体、電解液は1 mol/L LiPF<sub>6</sub>の、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネート混合溶液(体積比3:7、商品名:LBG-96533、キシダ化学株式会社)を用いた。

セルの作製は、以下の手順で、アルゴン雰囲気下で行った。セル中に対極、電解液を含浸させたセパレーター、作用極(層(2)、または、表面に層(2)が形成されていない集電体は層(1)がセパレーターに対向する)の順に重ねた。このとき、対極とセパレーターは直径15 mmの円形領域、作用極とセパレーターは直径16 mmの円形領域のみが接触し、作用極と対極が接触しないようにした。次いで、対極と作用極にSUS304製電極をそれぞれ接続(それぞれ電極A、電極Bとする)し、セル中にガスの出入りが起こらないようにセルを密閉系にした。

30

測定は以下の手順で行った。セルを55 の恒温槽に入れ、1時間静置し、セルの電極A、Bをソーラートロン(Solartron)社製マルチスタット1470Eに接続した。ついで、電極Aと電極Bの電位差を測定しながら、電極Bから電極Aに20.1 μAの定電流を流した。このとき、電極Aと電極Bの電位差が5 mVに達するまでの時間を、測定した。一般にリチウムイオン電池の集電体に用いられている銅箔(20 μm厚み)で測定した5 mVに達するまでの時間を1として、測定サンプルでの5 mVに達するまでの時間を、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間とした。銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間が1以下であれば、負極電位の耐久性に優れると判断した。

40

## 【0253】

(正極電位に対する耐久性の測定)

セルの構成、作製手順は、作用極を層(3)に対向させる以外は、上記負極電位に対する耐久性の試験方法と同様とした。

測定は以下の手順で行った。セルを55 の恒温槽に入れ、1時間静置し、セルの電極A、Bをソーラートロン(Solartron)社製マルチスタット1470Eに接続した。ついで、電極Bに対する電極Aの電位が4.2 Vになるように定電位で保持したとき

50

の1分後の電流 a と1日後の電流 b を測定し、 $b/a$  を算出した。 $b/a$  が  $1/2$  以下であれば、正極電位に耐久性を有するとする。

#### 【0254】

(容量維持率)

##### 1. 負極活物質スラリーの作製

負極活物質として人造黒鉛 95 重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (KF 9130 : 株式会社クレハ製) 5 重量部に、N-メチル-2-ピロリドン (和光純薬工業株式会社製) 95 重量部を添加して、攪拌および脱泡を行い、負極活物質スラリーを得た。

##### 2. 負極電極の作製

各実施例および比較例で作製した集電体を各々直径 15 mm の円形に切り抜いた。次いで、上記 1. で作製した負極活物質スラリーを、集電体の表面の第 1 層〔層 (2)、または、表面に層 (2) が形成されていない集電体は層 (1)〕上の中心にドクターブレードを用いて直径 13 mm の円形に塗布し、乾燥、プレスを行い、負極活物質層を持つ負極電極を得た。

##### 3. 正極活物質スラリーの作製

正極活物質としてコバルト酸リチウム 88 重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (KF 9130 : 株式会社クレハ製) 6 重量部、導電助剤としてアセチレンブラック 6 重量部に、N-メチル-2-ピロリドン (和光純薬工業株式会社製) 95 重量部を添加して、攪拌および脱泡を行い、正極活物質スラリーを得た。

##### 4. 正極電極の作製

20  $\mu$ m 厚みのアルミニウム箔を直径 15 mm の円形に切り抜いた。次いで、上記 3. で作製した正極活物質スラリーを、上記アルミニウム箔上の中心にドクターブレードを用いて直径 12 mm の円形に塗布し、乾燥、プレスを行い、正極活物質層を持つ正極電極を得た。

##### 5. 電池の作製

電極セルはフラットセル (宝泉株式会社製) を用いた。セパレーターは直径 19 mm の円形に切り抜いたセルガード 2500 (ポリプロピレン製、セルガード株式会社製)、負極電極は上記 2. で作製した負極電極、正極電極は上記 4. で作製した正極電極、電解液は 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> の、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネート混合溶液 (体積比 3 : 7、商品名 : LBG-96533、キシダ化学株式会社) を用いた。

セルの作製は、以下の手順で、アルゴン雰囲気で行った。セル中に正極電極、電解液を含浸させたセパレーター、負極電極の順に重ねた。このとき、正極活物質とセパレーター、ならびに負極活物質層とセパレーターがそれぞれ接触するようにした。測定用フィルムについては、層 (3) と電解液が触れないようにした。次いで、正極電極と負極電極に SUS 304 製電極にそれぞれ接続 (それぞれ電極 A、電極 B とする) し、セル中にガスの出入りが起こらないようにセルを密閉系にした。

##### 6. 充放電測定

測定は以下の手順で行った。セルを 45 の恒温槽に入れ、24 時間静置した。

45 にて定電流定電圧方式 (CCCV、電流 : 0.1 C、電圧 : 4.2 V) で 10 時間充電を行なった。その後、定電流 (CC、電流 : 0.1 C) で 2.5 V まで放電した。この充放電過程を 1 サイクルとし、5 サイクル繰り返した。

次に、45 にて定電流定電圧方式 (CCCV、電流 : 1 C、電圧 : 4.2 V) で 1 時間充電を行なった。その後、定電流 (CC、電流 : 1 C) で 2.5 V まで放電した。この充放電過程を 1 サイクルとし、50 サイクル繰り返した。

同様に電流 0.1 C で 5 サイクル充放電、電流 1 C で 50 サイクル充放電、電流 0.1 C で 5 サイクル充放電、電流 1 C で 100 サイクル充放電を繰り返した。

電流 1 C での放電容量に着目し、一番最初の放電容量を 100 とし、電流 1 C での合計 200 サイクル充放電後の放電容量から相対値で放電容量維持率を算出した。放電容量維持率が 35% 以上で合格、45% 以上であれば良好であると評価できる。

10

20

30

40

50



## 【0255】

(電解液に含まれる成分の遮断性)

電極セルはフラットセル(宝泉株式会社製)を用いた。対極は、直径15mm、厚さ0.5mmの円筒形Li箔、セパレーターは直径19mmに切り抜いたセルガード2500(ポリプロピレン製、セルガード株式会社製)、作用極は直径30mmに切り抜いた、実施例または比較例で作製した集電体、電解液は1mol/L LiPF<sub>6</sub>の、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネート混合溶液(体積比3:7、商品名:LBG-96533、キシダ化学株式会社)を用いた。

セルの作製は、以下の手順で、アルゴン雰囲気下で行った。セル中に対極、電解液を含浸させたセパレーター、作用極(層(1)または層(2)がセパレーターに対向する)の順に重ねた。このとき、対極とセパレーターは直径15mmの円形領域、作用極とセパレーターは直径16mmの円形領域のみが接触し、作用極と対極が接触しないようにした。次いで、対極と作用極にSUS304製電極にそれぞれ接続(それぞれ電極A、電極Bとする)し、セル中にガスの出入りが起こらないようにセルを密閉系にした。

分析用サンプル作製は以下の手順で行った。セルを55の恒温槽に入れ、1時間静置し、セルの電極A、Bをソーラートロン(Solartron)社製マルチスタット1470Eに接続した。ついで、電極Aと電極Bの電位差を測定しながら、電極Aと電極Bの電位差が5mVに達するまで電極Bから電極Aに20.1μAの定電流を流し続け、さらに、電極Aと電極Bの電位差が5mVで保持するように1週間電流を制御し続けた。その後、セルから作用極(集電体)を取りだし、付着した電解液を除去した後、樹脂包埋をして、マイクロトームにて断面出しをし、ION-TOF GmbH社製TOF.SIMS5を用いた飛行時間型2次イオン質量分析法にて、断面のリチウム元素の分布を観測し、集電体表面からのリチウム元素の浸入の深さを測定した。リチウム元素の浸入の深さが5μm以下であれば、電解液に含まれる成分の遮断性に優れると判断した。

## 【0256】

(負極に対する密着性)

負極に対する密着性は、負極バインダー樹脂との密着性を評価することにより代用した。

PVdF溶液(商品名:KF9130、溶媒;N-メチル-2-ピロリドン、固形分濃度13%、株式会社クレハ製)を、実施例ならびに比較例で作製した集電体の表面の第1層〔層(2)の金属薄膜層、または、表面に層(2)の金属薄膜層が形成されていない集電体は層(1)〕に乾燥厚み10μmとなる厚みで塗工した後、80で5分、120で10分乾燥させた。形成されたPVdF層表面にアルミニウムテープ(商品名:AT-50、日東電工株式会社製)を貼り付け、幅20mmの短冊状に加工し、アルミニウムテープの端部と集電体の端部をアタッチメントに固定した。両端部を引挿し、PVdF層と第1層の層間でT字型に剥離するときの強度を測定することで評価した。剥離の引挿速度は60mm/minとし、測定にはデジタルフォースゲージ(型式:DS2-20N、株式会社イマダ製)を用いた。銅箔/PVdF界面の密着強度を100とし、相対比較で80以上を良好とした。

## 【0257】

(厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗上昇率)

セルの構成、作製手順は、上記負極電位に対する耐久性の測定方法と同様にした。

測定は以下の手順で行った。セルを55の恒温槽に入れ、1時間静置し、セルの電極A、Bをソーラートロン(Solartron)社製マルチスタット1470Eに接続した。ついで、電極Aと電極Bの電位差を測定しながら、電極Bから電極Aに20.1μAの定電流を流した。電極Aと電極Bの電位差が5mVに達した後も定電圧で電流を流し続けた。流れた電流の総量が2.9Cに達した時点で電流を停止し、セルを分解して集電体を取り出し、ジエチルカーボネートで表面を洗浄した。乾燥させて洗浄溶剤を揮発させた後、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗の測定を実施した。

銅箔を集電体として使用した場合を基準(100)とし、試験前後での厚み方向の単位

面積あたりの電気抵抗上昇率が300以下を合格とした。

【0258】

(合成例1)

出発原料としてテトラカルボン酸二無水物として3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、BPDA)、ジアミンとして4,4'-オキシジアニン(以下、ODA)を用い、溶媒としてN,N-ジメチルアセトアミド(以下、DMAc)を用いた。

容量2000mlのガラス製フラスコにDMAcを735g、ODAを54.66g入れ、攪拌してODAを溶解したのち、BPDAを78.73g添加して更に攪拌を続けた。これとは別にDMAc30gとBPDA1.61gのスラリーを調製し、上記反応溶液の粘度に注意しながらこのスラリーを添加し、粘度が200Pa・sに達したところで添加、攪拌をやめ、樹脂固形分濃度15%のポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液、ケッチェンブラック(EC600JD,ライオン株式会社製)およびN,N-ジメチルホルムアミド(以下、DMF)を重量比で10:1:20の割合で調製し、5mmのジルコニア球を用いてボールミル分散を行い、分散液を得た。分散条件はバッチ250g、ジルコニア球500g、回転数600rpm、30分とした。

さらに、上記分散液およびポリアミド酸溶液を重量比で100:183で混合し、均一になるまで攪拌することで炭素系導電性粒子分散ポリアミド酸溶液を得た。

得られた炭素系導電性粒子分散ポリアミド酸溶液50gに対し、イソキノリン2.5g、無水酢酸9.52g、DMF2.5gからなるキュア溶剤を全量添加して氷浴下でよく攪拌させたものを、40μmのアルミニウム箔上に最終厚みが25μmになるよう流延し、160で70秒間乾燥を行った。乾燥後、自己支持性フィルムをアルミニウム箔から剥離した後、金属製のピン枠に固定し、300で11秒間乾燥し、続けて450で1分間乾燥し、イミド化を行った。これにより、ポリアミドにカーボン粒子が分散された層(3)のフィルムを得た。

【0259】

(合成例2)

環状ポリオレフィン(商品名:ZEONOR 1410R、日本ゼオン株式会社製)10gをエチルシクロヘキサン30gに溶解させ、銅粉(商品名:MF-D1、平均粒径5.9μm、三井金属鉱業株式会社製)10gを添加し、自転・公転ミキサー(製品名:「あわとり練太郎(登録商標)」ARE-310、株式会社シンキー製)を用いて分散、脱泡し、層(1)用導電性材料の分散液を得た。分散条件は、公転速度2000rpmで90秒とした。

【0260】

(合成例3)

合成例2において、銅粉(商品名:MF-D1、平均粒径5.9μm、三井金属鉱業株式会社製)をニッケル粉(商品名:Ni-255、平均粒径2.2μm、福田金属箔粉工業株式会社製)に変えた以外は、合成例2と同様にして層(1)用導電性材料の分散液を得た。

【0261】

(合成例4)

合成例2において、銅粉(商品名:MF-D1、平均粒径5.9μm、三井金属鉱業株式会社製)を炭化チタン粉(TiC、粒径1~2μm、日本新金属株式会社製)に変えた以外は、合成例2と同様にして層(1)用導電性材料の分散液を得た。

【0262】

(合成例5)

ポリビニルアルコール(商品名:N型ゴーセノール(登録商標)N-300、日本合成化学工業株式会社製)10gを純水30gに溶解させ、銅粉(商品名:MF-D1、平均粒径5.9μm、三井金属鉱業株式会社製)10gを添加し、自転・公転ミキサー(製品

10

20

30

40

50

名：「あわとり練太郎（登録商標）」ARE-310、株式会社シンキー製）を用いて分散、脱泡し、層（1）用導電性材料の分散液を得た。分散条件は、公転速度2000rpmで90秒とした。

【0263】

（実施例1）

合成例1で得た層（3）のフィルム表面に、スパッタリング装置（製品名：NSP-6、株式会社昭和真空製）および銅（単体）のターゲットを使用し、スパッタガス圧13.5Pa（アルゴンガス）、出力900W下で30秒間成膜し、厚み40nmの層（2）の金属薄膜層を形成した。

【0264】

さらに、合成例2で得た層（1）用導電性材料の分散液を層（2）の金属薄膜層上に、最終の合計厚みが43μmになるよう均一に流延し、80℃で4分間乾燥を行い、続けて120℃で4分、180℃で4分、230℃で4分加熱することで、層（1）を形成し、集電体を得た。

【0265】

（比較例1）

合成例1で得た層（3）のフィルム表面上に、合成例2で得た層（1）用導電性材料の分散液を、最終厚みが43μmになるよう均一に流延し、80℃で4分間乾燥を行い、続けて120℃で4分、180℃で4分、230℃で4分加熱することで、層（1）を形成し、集電体を得た。

【0266】

（実施例2）

実施例1において、合成例2で得た層（1）用導電性材料の分散液を、合成例3で得た層（1）用導電性材料の分散液に変えた以外は、実施例1と同様にして、集電体を得た。

【0267】

（比較例2）

比較例1において、合成例2で得た層（1）用導電性材料の分散液を、合成例3で得た層（1）用導電性材料の分散液に変えた以外は、比較例1と同様にして、集電体を得た。

【0268】

（実施例3）

実施例1において、合成例2で得た層（1）用導電性材料の分散液を、合成例4で得た層（1）用導電性材料の分散液に変えた以外は、実施例1と同様にして、集電体を得た。

【0269】

（比較例3）

比較例1において、合成例2で得た層（1）用導電性材料の分散液を、合成例4で得た層（1）用導電性材料の分散液に変えた以外は、比較例1と同様にして、集電体を得た。

【0270】

（実施例4）

実施例1において、合成例2で得た層（1）用導電性材料の分散液を、合成例5で得た層（1）用導電性材料の分散液に変えた以外は、実施例1と同様にして、集電体を得た。

【0271】

（比較例4）

比較例1において、合成例2で得た層（1）用導電性材料の分散液を、合成例5で得た層（1）用導電性材料の分散液に変えた以外は、比較例1と同様にして、集電体を得た。

【0272】

（実施例5）

合成例1で得た層（3）のフィルム表面に、スパッタリング装置（製品名：NSP-6、株式会社昭和真空製）およびニッケル（単体）のターゲットを使用し、スパッタガス圧13.5Pa（アルゴンガス）、出力900W下で60秒間成膜し、厚み40nmの層（2）の金属薄膜層を形成した。

10

20

30

40

50

さらに、合成例2で得た層(1)用導電性材料の分散液を層(2)の金属薄膜層上に、最終合計厚みが43 $\mu$ mになるよう均一に流延し、80 $^{\circ}$ Cで4分間乾燥を行い、続けて120 $^{\circ}$ Cで4分、180 $^{\circ}$ Cで4分、230 $^{\circ}$ Cで4分加熱することで、層(1)を形成し、集電体を得た。

【0273】

(実施例6)

合成例1で得た層(3)のフィルム表面に、スパッタリング装置(製品名:JFC-1600、日本電子株式会社製)および金(単体)のターゲットを使用し、スパッタガス圧15Pa(大気)、40mA電流条件下で90秒間成膜し、厚み20nmの層(2)の金属薄膜層を形成した。

さらに、合成例2で得た層(1)用導電性材料の分散液を層(2)の金属薄膜層上に、最終合計厚みが43 $\mu$ mになるよう均一に流延し、80 $^{\circ}$ Cで4分間乾燥を行い、続けて120 $^{\circ}$ Cで4分、180 $^{\circ}$ Cで4分、230 $^{\circ}$ Cで4分加熱することで、層(1)を形成し、集電体を得た。

【0274】

実施例1~6および比較例1~4で得られた集電体の、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗、表面抵抗率、T字剥離による層間密着性の試験、負極電位に対する耐久性の測定、正極電位に対する耐久性、および容量維持率を測定・評価した結果を表1に示す。

なお、表面抵抗率、T字剥離による層間密着性は、以下の方法により測定・評価した。

【0275】

(表面抵抗率の測定)

測定には、低抵抗率計LORESTA-GP(MCP-T610、株式会社三菱化学アナリティック製)を用い、4探針プローブを、作製した集電体の層(1)側の表面に押し当てて表面抵抗率を測定した。

【0276】

(T字剥離による層間密着性の試験)

作製した集電体の層(1)側にアルミニウムテープ(商品名:AT-50、日東電工株式会社製)を貼り付け、幅20mmの短冊状に加工し、アルミニウムテープの端部と多層導電フィルムの端部をアタッチメントに固定した。両端部を引挿し、アルミニウムテープと層(1)、層(1)と層(2)あるいは層(3)と層(2)のいずれかの層間でT字型に剥離するときの強度を測定することで評価した。剥離の引挿速度は60mm/minとし、測定にはデジタルフォースゲージ(型式:DS2-20N、株式会社イマダ製)を用いた。

【0277】

10

20

30

【表 1】

表1

	層(1)		層(2) 金属薄膜層	層(3)		厚み方向の 単位面積 あたりの 電気抵抗 (mΩ・cm <sup>2</sup> )	表面抵抗 率 (Ω/□)	T字剥離 強度 (N/mm)	層(1)の 負極電位 耐久性	層(3)の 正極電位 耐久性 (b/a)	容量 維持率 (%)
	高分子材料1	導電性粒子1		高分子材料3	導電性粒子3						
実施例1	環状ポリオレフィン	銅粉	銅(スパッタ)	ポリイミド	カーボン粒子	140	1.8	0.3	3	0.02	44
実施例2	環状ポリオレフィン	ニッケル粉	銅(スパッタ)	ポリイミド	カーボン粒子	150	4	0.37	3	0.02	43
実施例3	環状ポリオレフィン	炭化チタン粉	銅(スパッタ)	ポリイミド	カーボン粒子	420	3.5	0.2	2	0.02	40
実施例4	ポリビニルアルコール	銅粉	銅(スパッタ)	ポリイミド	カーボン粒子	150	4.1	0.3	3	0.02	40
実施例5	環状ポリオレフィン	銅粉	ニッケル(スパッタ)	ポリイミド	カーボン粒子	300	7	0.35	3	0.02	44
実施例6	環状ポリオレフィン	銅粉	金(スパッタ)	ポリイミド	カーボン粒子	250	3.2	0.05	3	0.02	43
比較例1	環状ポリオレフィン	銅粉	なし	ポリイミド	カーボン粒子	450000	1300	0.01	3	0.02	0.1
比較例2	環状ポリオレフィン	ニッケル粉	なし	ポリイミド	カーボン粒子	15000	1100	0.005	2	0.02	0.5
比較例3	環状ポリオレフィン	炭化チタン粉	なし	ポリイミド	カーボン粒子	300000	1100	0.005	3	0.02	0.2
比較例4	ポリビニルアルコール	銅粉	なし	ポリイミド	カーボン粒子	400000	1300	0.02	3	0.02	0.1

【0278】

表1に示される通り、実施例1～4のように、層(1)と層(3)との間に層(2)と

10

20

30

40

50

して銅の金属薄膜層を形成させた集電体では、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗および表面抵抗が大幅に低くなるだけでなく、層間密着性をも改善されたことが分かる。また、実施例 5、6 のように金属薄膜層としてニッケルや金を用いた場合も、実施例 1 と同様に、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗および表面抵抗が低く、かつ、層間密着性が高い集電体が得られることがわかる。これらより、本発明の電池用集電体が、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗および表面抵抗に優れ、かつ、層間密着性に優れることは明らかである。さらに実施例の集電体を用いたセルの容量維持率はいずれも良好であったことから、電池の耐久性が向上することは明らかである。

## 【0279】

(合成例 6)

環状ポリオレフィン(商品名: ZEONOR 1410R、日本ゼオン株式会社製) 4 g、ケッチェンブラック(商品名: EC600JD、ライオン株式会社製) 6.6 g、エチルシクロヘキサノール 176 g および 5 mm のジルコニア球 450 g をジルコニア製容器に入れ、ボールミル分散を行い、層(1)用導電性材料の分散液を得た。分散条件は回転数 500 rpm、45分とした。

## 【0280】

(合成例 7)

合成例 1 で得られたフィルムに表面コロナ処理を施し、層(3)のフィルムを得た。

## 【0281】

(合成例 8)

ポリビニルアルコール(商品名: N型ゴーセノール(登録商標)N-300、日本合成化学工業株式会社製)とケッチェンブラック(商品名: ECP600JD、ライオン株式会社製)と純水を重量比で 20:3:180 の割合で混合したものを、ボールミルで分散処理を施し、層(1)用導電性材料の分散液を得た。分散には 5 mm のジルコニア球を用い、回転数 500 rpm で 30 分間の処理を要した。

## 【0282】

(合成例 9)

フェノキシ樹脂(商品名: YP 50S、新日本住金化学株式会社製、重量平均分子量 50000~70000、ヒドロキシ基当量 280~290 g/eq)とケッチェンブラック(商品名: ECP600JD、ライオン株式会社製)とシクロヘキサノールを重量比で 28:3.8:140 の割合で混合したものを、ボールミルで分散処理を施し、カーボン分散液を得た。分散には 5 mm のジルコニア球を用い、回転数 500 rpm で 30 分間の処理を要した。

上記カーボン分散液とエポキシ樹脂(商品名: jER630、三菱化学株式会社製、数平均分子量 277、エポキシ当量 90~105 g/eq)と 2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(商品名: DMP-30、日新EM株式会社製)を重量比で 171.8:10:2 の割合で混合し、層(1)用導電性材料の分散液を得た。

## 【0283】

(合成例 10)

フェノキシ樹脂(YP 50S、新日本住金化学株式会社製、重量平均分子量 50000~70000、ヒドロキシ基当量 280~290 g/eq)とケッチェンブラック(商品名: ECP600JD、ライオン株式会社製)とシクロヘキサノールを重量比で 28.5:12.1:280 の割合で混合したものを、ボールミルで分散処理を施し、カーボン分散液を得た。分散には 5 mm のジルコニア球を用い、回転数 500 rpm で 30 分間の処理を要した。

上記カーボン分散液とエポキシ樹脂(商品名: jER1004AF、三菱化学株式会社製、数平均分子量 1650、エポキシ当量 280~290 g/eq)と 2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(商品名: DMP-30、日新EM株式会社製)を重量比で 320.6:92.5:10 の割合で混合し、層(1)用導電性材料の分散液を得た。

10

20

30

40

50

## 【0284】

(合成例11)

エポキシ樹脂(商品名: j E R 8 2 8、三菱化学株式会社製、エポキシ当量184~194 g / e q)とケッチェンブラック(商品名: E C P 6 0 0 J D、ライオン株式会社製)とキシレンを重量比で29.2:3.3:67.4の割合で混合したものを、ボールミルで分散処理を施し、カーボン分散液を得た。分散には5mmのジルコニア球を用い、回転数500rpmで30分間の処理を要した。

上記カーボン分散液とトリエチレンテトラミン(T E T A、アミン当量24.4 g / e q)を重量比で10:1.6の割合で混合し、層(1)用導電性材料の分散液を得た。

## 【0285】

(合成例12)

ポリイソブチレン(E P 4 0 0、株式会社カネカ製)、ケッチェンブラック(E C 6 0 0 J D、ライオン株式会社製)、およびトルエンを重量比で9.07:1:30の割合で調整し、5mmのジルコニア球を用いてボールミル分散を行った。分散条件はバッチ250g、ジルコニア球500g、回転数600rpm、30分とした。さらに上記重量比で0.93相当の硬化剤(( S i - O - )繰り返しユニットを平均して7.5個もつメチルヒドロジェンシリコーンに白金触媒存在下全ヒドロシリル基量の2当量の - オレフィンを添加し、1分子中に平均約5.5個のヒドロシリル基を有する化合物。この化合物の S i - H 基含有量は6mmol / gであった。)、上記重量比で0.017相当の硬化遅延剤(サーフィノール61、日信化学工業株式会社製)および上記重量比で0.012相当の硬化触媒(P t - V T S - 3 . 0 X、ユミコアジャパン株式会社製)を添加して攪拌および脱泡を行って、層(1)用導電性材料の分散液を得た。

## 【0286】

(実施例7)

合成例6で得られた分散液を、コーティング装置(商品名: コンマコーター(登録商標)、株式会社ヒラノテクシ ド製)を用いて合成例7で得られた層(3)のフィルム(厚み25μm)上に最終合計厚みが43μmになるよう流延し、80℃で4分間乾燥を行い、続けて120℃で4分間、180℃で4分間、230℃で4分間加熱することで層(3)上に層(1)を形成し、積層フィルムを得た。

得られた積層フィルムの層(1)側表面に、スパッタリング装置(製品名: N S P - 6、株式会社昭和真空製)および銅(単体)のターゲットを使用し、スパッタガス圧13.5Pa(アルゴンガス)、出力900W下で成膜し、厚み100nmの層(2)の銅薄膜層を形成して集電体を得た。

一方、合成例7で得られたフィルム(層(3))の代わりにアルミニウム箔(厚み30μm)を使用して合成例6で得られた分散液を流延し、80℃で4分間乾燥を行った後、アルミニウム箔を剥離により除去し、続けて120℃、180℃、230℃で各4分間加熱することにより、電解液の溶媒遮断性評価用のフィルムを得た。

得られた集電体について、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗、負極電位耐久性、正極電位耐性、電解液の溶媒遮断性、負極(負極バインダー樹脂)に対する密着性の測定、ならびに厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗上昇率の測定(高抵抗被膜の形成確認)を行った。なお、負極電位耐久性の試験においては、セパレーターと層(2)の銅薄膜層が接触するように作用極を設置して測定した。また、正極電位耐久性の試験においては、セパレーターと層(3)が接触するように作用極を設置したときのb/aを算出した。

## 【0287】

(実施例8)

銅箔膜層の厚みを200nmに変更する以外は実施例7と同様の操作を実施し、集電体を得た。

## 【0288】

(実施例9)

スパッタリング装置の代わりに真空蒸着装置(製品名: E B H - 6、株式会社アルパッ

10

20

30

40

50

ク製)を使用して層(2)の銅薄膜層を形成する以外は実施例7と同様の操作を行い、集電体を得た。

【0289】

(実施例10)

層(2)の銅薄膜層の厚みを200nmに変更する以外は実施例9と同様の操作を実施し、集電体を得た。

【0290】

(実施例11)

層(2)の金属薄膜層として、クロム(単体)ターゲットを使用して2nm厚みのクロム薄膜層を設けた後、銅(単体)ターゲットを用いて100nm厚みの銅薄膜層を設けること以外は実施例7と同様の操作を行い、集電体を得た。

10

【0291】

(実施例12)

層(2)の金属薄膜層として、ニッケル(単体)ターゲットを使用して2nm厚みのニッケル薄膜層を設けた後、銅(単体)ターゲットを用いて100nm厚みの銅薄膜層を設けること以外は実施例7と同様の操作を行い、集電体を得た。

【0292】

(実施例13)

合成例8で得られた分散液を、コーティング装置(商品名:コンマコーター(登録商標)、株式会社ヒラノテクシード製)を用いて層(3)上に最終合計厚みが15 $\mu$ mになるよう流延し、30 $^{\circ}$ で1時間、150 $^{\circ}$ で5分加熱することで層(3)上に層(1)を形成し、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムを使用して実施例7と同様の操作を行い、層(2)を形成して集電体を得た。

20

一方、合成例7で得られたフィルムの代わりにアルミニウム箔(厚み30 $\mu$ m)を使用して合成例8で得られた分散液を流延し、30 $^{\circ}$ で1時間乾燥を行った後、アルミニウム箔を剥離により除去し、続けて150 $^{\circ}$ で5分間加熱することにより、電解液の溶媒遮断性評価用のフィルムを得た。

【0293】

(実施例14)

合成例9で得られた分散液を、コーティング装置(商品名:コンマコーター(登録商標)、株式会社ヒラノテクシード製)を用いて層(3)上に最終合計厚みが15 $\mu$ mになるよう流延し、50 $^{\circ}$ で1時間、150 $^{\circ}$ で1時間、180 $^{\circ}$ で1時間加熱して硬化させることで層(3)上に層(1)を形成し、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムを使用して実施例7と同様の操作を行い、層(2)を形成して集電体を得た。

30

一方、合成例7で得られたフィルムの代わりにPETフィルム(商品名;ルミラー、東レ株式会社製 厚み125 $\mu$ m)を使用して合成例9で得られた分散液を流延し、50 $^{\circ}$ で1時間乾燥を行った後、PETフィルムを剥離により除去し、続けて150 $^{\circ}$ で1時間、180 $^{\circ}$ で1時間加熱して硬化させることにより、電解液の溶媒遮断性評価用のフィルムを得た。

【0294】

(実施例15)

合成例10で得られた分散液を、コーティング装置(商品名:コンマコーター(登録商標)、株式会社ヒラノテクシード製)を用いて層(3)上に最終合計厚みが15 $\mu$ mになるよう流延し、50 $^{\circ}$ で1時間、150 $^{\circ}$ で1時間、180 $^{\circ}$ で1時間加熱して硬化させることで層(3)上に層(1)を形成し、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムを使用して実施例7と同様の操作を行い、層(2)を形成して集電体を得た。

40

一方、合成例7で得られたフィルムの代わりにPETフィルム(商品名;ルミラー、東レ株式会社製 厚み125 $\mu$ m)を使用して合成例10で得られた分散液を流延し、50 $^{\circ}$ で1時間乾燥を行った後、PETフィルムを剥離により除去し、続けて150 $^{\circ}$ で1時間、180 $^{\circ}$ で1時間加熱して硬化させることにより、電解液の溶媒遮断性評価用のフィ

50



ルムを得た。

【0295】

(実施例16)

合成例11で得られた分散液を、コーティング装置(商品名:コンマコーター(登録商標)、株式会社ヒラノテクシード製)を用いて層(3)上に最終合計厚みが15 $\mu$ mになるよう流延し、150 $^{\circ}$ Cで3時間加熱して硬化させることで層(3)上に層(1)を形成し、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムを使用して実施例7と同様の操作を行い、層(2)を形成して集電体を得た。

一方、合成例7で得られたフィルムの代わりにPETフィルム(商品名;ルミラー、東レ株式会社製 厚み125 $\mu$ m)を使用して合成例11で得られた分散液を流延し、50 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥を行った後、PETフィルムを剥離により除去し、続けて150 $^{\circ}$ Cで3時間加熱して硬化させることにより、電解液の溶媒遮断性評価用のフィルムを得た。

【0296】

(比較例5)

層(2)の銅薄膜層を設けない以外は実施例7と同様の操作を実施し、集電体を得た。

【0297】

(比較例6)

層(2)の銅薄膜層を設けない以外は実施例13と同様の操作を実施し、集電体を得た。

【0298】

(比較例7)

層(2)の銅薄膜層を設けない以外は実施例14と同様の操作を実施し、集電体を得た。

【0299】

(比較例8)

層(2)の銅薄膜層を設けない以外は実施例15と同様の操作を実施し、集電体を得た。

【0300】

(比較例9)

層(2)の銅薄膜層を設けない以外は実施例16と同様の操作を実施し、集電体を得た。

【0301】

(比較例10)

合成例12で得られた分散液を、ワイヤーバー(ロッドNo.30、塗工速度1cm/秒)を用いて層(3)上に最終合計厚みが40 $\mu$ mになるよう流延し、150 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥硬化させることで層(3)上に層(2)を形成し、積層フィルムを得た。得られた積層フィルムを集電体とし、各種物性を評価した。

一方、合成例7で得られたフィルムの代わりにテフロン(登録商標)を用いて合成例12で得られた分散液を流延し、150 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥硬化した後、テフロンを剥離により除去し、電解液の溶媒遮断性評価用のフィルムを得た。

【0302】

(比較例11)

比較例10で得られた積層フィルムを使用して実施例7と同様の操作を行い、層(2)を形成して集電体を得た。

【0303】

以上の実施例7~16、比較例5~11で得たフィルムおよび集電体の評価結果を表2に示す。

【0304】

10

20

30

40

【表 2】

表 2

	実施例										比較例						
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	5	6	7	8	9	10	11
電解液の溶媒遮断性 (mg)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	2.0	1.0	90	0.8	1.3	2.0	1.0	90	0.8	4000	4000
厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗 (mΩ・cm <sup>2</sup> )	60	60	60	60	60	63	60	60	60	60	70	70	70	70	70	170	150
負極電位耐久性	2	2	2	2	2	2	2	2	2	7	2	2	2	2	7	6	6
正極電位耐久性 (b/a)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
負極に対する密着性	90	100	90	100	100	100	100	100	100	100	1	1	10	20	20	200	100
厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗上昇率	200	150	200	150	150	200	200	200	200	200	15000	14000	16000	16000	15000	20000	1000

表 2 に示す通り、層 ( 1 ) の負極側表面に層 ( 2 ) の金属薄膜層がない比較例 5 ~ 1 1 の集電体においては、高分子基材自体が正極ならびに負極耐性を有していても、高抵抗被膜が形成され、負極に対する密着性が不十分である結果となった。高分子基材自体が溶媒遮断性を有していない比較例 1 0、更にその負極側表面に金属薄膜層を追加した比較例 1 1 においても、高抵抗被膜が形成される結果となった。これに対し層 ( 2 ) の金属薄膜層が設けられた実施例 7 ~ 1 6 の集電体は、負極に対する密着性が向上し、上記課題が解決される結果となった。これにより本発明の電池用集電体が、負極の平衡電位環境に対する安定性、低電気抵抗であることは明らかである。さらに、負極との密着性、高抵抗被膜の生成が抑制されていることが明らかな通り、本発明の電池用集電体は充放電での電気抵抗の上昇が抑制される。

10

## 【 0 3 0 6 】

( 合成例 1 3 )

環状ポリオレフィン ( 商品名 : Z E O N O R 1 4 1 0 R、日本ゼオン株式会社製 ) 4 0 g、ケッチェンブラック ( 商品名 : E C P 6 0 0 J D、ライオン株式会社製 ) 4 g、板状タルク ( 商品名 : S G - 9 5、日本タルク株式会社製 ) 2 4 g、エチルシクロヘキサン 1 9 2 g および 5 m m のジルコニア球 4 5 0 g をジルコニア製容器に入れ、ボールミル分散を行い、層 ( 1 ) 用導電性材料の分散液を得た。分散条件は回転数 5 0 0 r p m で 4 5 分間とした。

## 【 0 3 0 7 】

( 合成例 1 4 )

酸変性ポリオレフィン溶液 ( 商品名 : ユニストール ( 登録商標 ) H - 1 0 0、三井化学株式会社製 ) を固形分濃度が 1 0 w t % となるようにメチルシクロヘキサンで希釈し、プライマー溶液を得た。

20

## 【 0 3 0 8 】

( 合成例 1 5 )

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 ( 商品名 : スミテート ( 登録商標 ) K A - 3 0、住友化学株式会社製 ) 1 0 g、ケッチェンブラック ( 商品名 : E C P 6 0 0 J D、ライオン株式会社製 ) 1 g、トルエン 1 9 0 g および 5 m m のジルコニア球 4 5 0 g をジルコニア製容器に入れ、ボールミル分散を行い、プライマー溶液を得た。分散条件は回転数 5 0 0 r p m で 4 5 分間とした。

30

## 【 0 3 0 9 】

( 合成例 1 6 )

変性ポリオレフィン ( 商品名 : アドマー ( 登録商標 ) Q F 5 0 0、三井化学株式会社製 ) 1 0 g、ケッチェンブラック 1 0 g、ケッチェンブラック ( 商品名 : E C P 6 0 0 J D、ライオン株式会社製 ) 1 g、オルトジクロロベンゼン 1 9 0 g および 5 m m のジルコニア球 4 5 0 g をジルコニア製容器に入れ、ボールミル分散を行い、プライマー溶液を得た。分散条件は回転数 5 0 0 r p m で 4 5 分間とした。

## 【 0 3 1 0 】

( 合成例 1 7 )

酸変性 S E B S ( 商品名 : タフテック ( 登録商標 ) M 1 9 4 3、旭化成株式会社製 ) 1 0 g をエチルシクロヘキサン 9 0 g に攪拌しながら 5 0 で溶解して、プライマー溶液を得た。

40

## 【 0 3 1 1 】

( 合成例 1 8 )

合成例 1 7 において、酸変性 S E B S をアミン変性 S E B S ( 商品名 : f - D Y N A R O N ( 登録商標 ) 8 6 3 0 P、J S R 株式会社製 ) に変えた以外は合成例 1 7 と同様の手順でアミン変性 S E B S プライマー溶液を得た。

## 【 0 3 1 2 】

( 合成例 1 9 )

アミン変性 S E B S ( 商品名 : f - D Y N A R O N ( 登録商標 ) 8 6 3 0 P、J S R

50

株式会社製) 20 g、ケッチェンブラック(商品名: ECP600JD、ライオン株式会社製) 2 g、エチルシクロヘキサン180 gおよび5 mm のジルコニア球450 gをジルコニア製容器に入れ、ボールミル分散を行い、カーボン添加アミン変性SEBSプライマー溶液を得た。分散条件は回転数500 rpmで45分間とした。

### 【0313】

(実施例17)

合成例1で得た層(3)の単層フィルムの片面にコロナ処理を施した。コロナ処理を施した面に合成例14のプライマー溶液をワイヤーバー(ロッドNo. 5、塗工速度約3 cm/秒)で塗布し、80 で4分、120 で4分、180 で4分乾燥して、接着層を積層した層(3)を得た。次に、合成例13で得た分散液を乾燥膜厚が18 μmとなるように接着層の上に塗布し、80 で4分、120 で4分、180 で4分乾燥して層(1)を形成した。

10

得られた積層フィルムの、合成例13で得た分散液を塗布乾燥した層(1)側の面に、スパッタリング装置(製品名: NSP-6、株式会社昭和真空製)および銅(単体)のターゲットを使用し、スパッタガス圧13.5 Pa(アルゴンガス)、出力900 W下で成膜し、厚み200 nmの層(2)の銅薄膜層を形成して集電体を得た。

得られた集電体について、厚み方向の単位面積当たりの電気抵抗、充放電試験前後の集電体の密着力、負極(負極バインダー樹脂)に対する密着性の測定、ならびに厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗上昇率の測定(高抵抗被膜の形成確認)を実施した。

なお、集電体の密着力(積層時の層間密着力)は、以下の方法により測定・評価した。

20

### 【0314】

(積層時の層間密着力)

製造された集電体(充放電試験前の集電体)、および、後述の充放電試験後の集電体を各々2 cm x 4 cmのサイズに切り出し、層(2)の銅薄膜層側に強粘着アルミニウムテープ(商品名: AT-50、日東電工株式会社製)を貼り付け、長手方向にT字状を保ったまま層(2)に貼り付けたアルミニウムテープと層(3)を引っ張り試験機で引っ張って集電体の層間密着力を評価した。測定には、デジタルフォースゲージ(型式: DS2-20 N、株式会社イマダ製)を用いた。層間密着力が1.0 N/20 mm以上であれば密着力に優れているといえる。

### 【0315】

30

(充放電試験後の集電体)

#### 1. 負極活物質スラリーの作製

負極活物質として人造黒鉛95重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(KF9130: 株式会社クレハ製)5重量部に、N-メチル-2-ピロリドン(和光純薬工業株式会社製)95重量部を添加して、攪拌および脱泡を行い、負極活物質スラリーを得た。

#### 2. 負極電極の作製

各実施例および比較例で作製した集電体に、上記1.で作製した負極活物質スラリーを、集電体の表面の第1層〔層(2)の金属薄膜層、または、表面に層(2)の金属薄膜層が形成されていない集電体は層(1)〕上にドクターブレードを用いて塗布し、乾燥、プレスを行い、負極活物質層を持つ負極電極を得た。

40

#### 3. 正極活物質スラリーの作製

正極活物質としてコバルト酸リチウム88重量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(KF9130: 株式会社クレハ製)6重量部、導電助剤としてアセチレンブラック6重量部に、N-メチル-2-ピロリドン(和光純薬工業株式会社製)95重量部を添加して、攪拌および脱泡を行い、正極活物質スラリーを得た。

#### 4. 正極電極の作製

面積が負極集電体と同じで、厚みが20 μmのアルミニウム箔上に、上記3.で作製した正極活物質スラリーを、ドクターブレードを用いて塗布、乾燥、プレスを行い、正極活物質層を持つ正極電極を得た。

50

## 5. 電池の作製

上記2. で作製した負極電極、正極電極および負極電極より大きく切り抜いたポリプロピレン製のセパレーター(セルガード2500、セルガード株式会社製)、上記4. で作製した正極電極、電解液は1 mol/L  $\text{LiPF}_6$ のエチレンカーボネートおよびジエチルカーボネート混合溶液(体積比3:7、商品名:LBG-96533、キシダ化学株式会社)を用いて電池セルを作製した。

電池セルの作製は、以下の手順で、アルゴン雰囲気下で行った。セル中に、正極電極、電解液を含浸させたセパレーター、負極電極の順に重ねた。このとき、正極活物質層とセパレーター、ならびに負極活物質層とセパレーターがそれぞれ接触するようにした。集電体については、層(3)と電解液が触れないようにした。次いで、正極電極と負極電極の外側から二枚のSUS304製の平板電極(それぞれ電極A、電極Bとする)で挟み込んで加圧し、ガスの出入りが起こらないように電池セルを密閉系にした。

10

## 6. 充放電測定

測定は以下の手順で行った。電池セルを45℃の恒温槽に入れ、24時間静置した。45℃にて定電流定電圧方式(CCCV、電流:0.1C、電圧:4.2V)で10時間充電を行なった。その後、定電流(CC、電流:0.1C)で2.5Vまで放電した。この充放電過程を1サイクルとし、5サイクル繰り返した。

次に、45℃にて定電流定電圧方式(CCCV、電流:1C、電圧:4.2V)で1時間充電を行なった。その後、定電流(CC、電流:1C)で2.5Vまで放電した。この充放電過程を1サイクルとし、300サイクル繰り返した。

20

その後電池セルを解体して電極を取り出し、ジメチルカーボネート、N-メチルピロリドンで洗浄・乾燥して活物質層を除去して充放電試験後の集電体を得た。

### 【0316】

#### (実施例18)

実施例17において、合成例14のプライマー溶液を合成例15のプライマー溶液に、プライマー溶液塗布時のワイヤーバーの番手をNo.5からNo.12に、プライマー塗布後の乾燥時間を80℃で4分とした以外は実施例17と同様の方法で集電体を得、厚み方向の単位面積当たりの電気抵抗、充放電試験前後の集電体の密着力、負極バインダー樹脂に対する密着性の測定、ならびに厚み方向の単位面積当たりの電気抵抗上昇率の測定(高抵抗被膜の形成確認)を実施した。

30

### 【0317】

#### (実施例19)

実施例18において、合成例15のプライマー溶液を合成例16のプライマー溶液に変えた以外は実施例18と同様の方法で集電体を得、厚み方向の単位面積当たりの電気抵抗、充放電試験前後の集電体の密着力、負極(負極バインダー樹脂)に対する密着性の測定、ならびに厚み方向の単位面積当たりの電気抵抗上昇率の測定(高抵抗被膜の形成確認)を実施した。

### 【0318】

#### (実施例20)

実施例17において、合成例14のプライマー溶液を合成例17のプライマー溶液に変え、プライマー塗布後の乾燥時間を80℃で4分に変更した以外は実施例17と同様の方法で集電体を得、厚み方向の単位面積当たりの電気抵抗、充放電試験前後の集電体の密着力、負極(負極バインダー樹脂)に対する密着性の測定、ならびに厚み方向の単位面積当たりの電気抵抗上昇率の測定(高抵抗被膜の形成確認)を実施した。

40

### 【0319】

#### (実施例21)

実施例20において、合成例17のプライマー溶液を合成例18のプライマー溶液に変えた以外は実施例20と同様の方法で集電体を得、厚み方向の単位面積当たりの電気抵抗、充放電試験前後の集電体の密着力、負極(負極バインダー樹脂)に対する密着性の測定、ならびに厚み方向の単位面積当たりの電気抵抗上昇率の測定(高抵抗被膜の形成確認)

50

を実施した。

【0320】

(実施例22)

実施例20において、合成例17のプライマー溶液を合成例19のプライマー溶液に変えた以外は実施例20と同様の方法で集電体を得、厚み方向の単位面積当たりの電気抵抗、充放電試験前後の集電体の密着力、負極(負極バインダー樹脂)に対する密着性の測定、ならびに厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗上昇率の測定(高抵抗被膜の形成確認)を実施した。

【0321】

(比較例12)

合成例1で得た層(3)の導電性高分子層の単層フィルムの片面にコロナ処理を施した。次に、合成例13で得た分散液を乾燥膜厚が18 $\mu$ mとなるように塗布し、80 $^{\circ}$ Cで4分、120 $^{\circ}$ Cで4分、180 $^{\circ}$ Cで4分乾燥し、集電体を得た。得られた集電体について、厚み方向の単位面積当たりの電気抵抗、充放電試験前後の集電体の密着力、負極(負極バインダー樹脂)に対する密着性の測定、ならびに厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗上昇率の測定(高抵抗被膜の形成確認)を実施した。

【0322】

以上の実施例17~22および比較例12の測定結果を表3に示す。

【0323】

【表 3】

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	比較例12
充放電試験前の単位面積あたりの電気抵抗( $m\Omega \cdot cm^2$ )	180	200	200	190	200	150	110
充放電試験前の集電体の密着力(N/20mm)	3	2	3	2.5	2	3.5	0.3
充放電試験後の集電体の密着力(N/20mm)	3	2	3	2.5	2	3.5	0.3
負極に対する密着性	100	100	100	100	100	100	1
厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗上昇率	150	200	150	150	200	200	15000

表3

## 【0324】

比較例12で得られた集電体は低電気抵抗であるものの、層間密着性に劣るため、取り扱い難い。一方、実施例17~22で得られた集電体は、低電気抵抗を維持しつつ充放電試験前後のいずれにおいても層間密着性に優れる。また、電極バインダー樹脂(負極)に対する密着性に優れ、高抵抗被膜の形成も抑制されて電池性能に優れる。実施例17、20および21で得られた集電体は、接着性樹脂にカーボンブラックを添加していないにも関わらず、厚み方向の導電性を確保できている。

10

20

30

40

50

## 【 0 3 2 5 】

( 合成例 2 0 )

エチレン - 酢酸ビニル共重合体(商品名：スミテート(登録商標)KA - 30、住友化学株式会社製)10 g、アセチレンブラック(商品名：デンカ ブラック(登録商標)粉状品、電気化学工業株式会社製)5 g、トルエン200 gおよび5 mm のジルコニア球450 gをジルコニア製容器に入れ、ボールミル分散を行い、層(2)用導電性材料の分散液を得た。分散条件は回転数500 rpmで45分間とした。

## 【 0 3 2 6 】

( 合成例 2 1 )

合成例20において、アセチレンブラック5 gをアセチレンブラック10 gに変えた以外は、合成例20と同様にして層(2)用導電性材料の分散液を得た。

10

## 【 0 3 2 7 】

( 合成例 2 2 )

合成例20において、アセチレンブラック5 gをアセチレンブラック20 gに変えた以外は、合成例20と同様にして層(2)用導電性材料の分散液を得た。

## 【 0 3 2 8 】

( 実施例 2 3 )

合成例1で得られた層(3)のフィルムの表面に、合成例20で得られた層(2)用導電性材料の分散液を、最終の層(2)の厚みが1 μmとなるように均一に流延し、80 で4分乾燥を行うことで、層(3)のフィルム上に層(2)の高分子層を形成した。

20

さらに、合成例2の層(1)用導電性材料の分散液を層(2)の高分子層上に、最終の合計厚みが44 μmになるよう均一に流延し、80 で4分間乾燥を行い、続けて120 で4分、180 で4分、230 で4分加熱することで、層(1)の高分子層を形成し、層(1)の高分子層、層(2)の高分子層および層(3)の高分子層の順に積層したフィルム状の集電体を得た。

## 【 0 3 2 9 】

( 比較例 1 3 )

合成例1の層(3)のフィルムの表面に、合成例2の層(1)用導電性材料の分散液を、最終の合計厚みが43 μmになるよう均一に流延し、80 で4分間乾燥を行い、続けて120 で4分、180 で4分、230 で4分加熱することで、層(1)の高分子層を形成し、集電体を得た。

30

## 【 0 3 3 0 】

( 実施例 2 4 )

実施例23において、合成例2の層(1)用導電性材料の分散液を、合成例3の層(1)用導電性材料の分散液に変えた以外は、実施例23と同様にして集電体を得た。

## 【 0 3 3 1 】

( 実施例 2 5 )

実施例24において、合成例20の層(2)用導電性材料の分散液を、合成例21で得られた層(2)用導電性材料の分散液に変えた以外は、実施例24と同様にして集電体を得た。

40

## 【 0 3 3 2 】

( 実施例 2 6 )

実施例24において、合成例20の層(2)用導電性材料の分散液を、合成例22で得られた層(2)用導電性材料の分散液に変えた以外は、実施例24と同様にして集電体を得た。

## 【 0 3 3 3 】

( 比較例 1 4 )

比較例13において、合成例2の層(1)用導電性材料の分散液を、合成例3の層(1)用導電性材料の分散液に変えた以外は、比較例13と同様にして集電体を得た。

## 【 0 3 3 4 】

50



(実施例 27)

実施例 23 において、合成例 2 の層 (1) 用導電性材料の分散液を、合成例 4 の層 (1) 用導電性材料の分散液に変えた以外は、実施例 23 と同様にして集電体を得た。

【0335】

(比較例 15)

比較例 13 において、合成例 2 の層 (1) 用導電性材料の分散液を、合成例 4 の層 (1) 用導電性材料の分散液に変えた以外は、比較例 13 と同様にして集電体を得た。

【0336】

(実施例 28)

実施例 23 において、合成例 2 の層 (1) 用導電性材料の分散液を、合成例 5 の層 (1) 用導電性材料の分散液に変えた以外は、実施例 23 と同様にして集電体を得た。

10

【0337】

(比較例 16)

比較例 13 において、合成例 2 の層 (1) 用導電性材料の分散液を、合成例 5 の層 (1) 用導電性材料の分散液に変えた以外は、比較例 12 と同様にして集電体を得た。

【0338】

実施例 23 ~ 28 および比較例 13 ~ 16 で作製された集電体の各種測定結果を表 4 に示す。なお、面方向の導電性は、以下の方法により測定・評価した。

【0339】

(面方向の導電性)

20

測定には、低抵抗率計ロスタ - GP (MCP - T610、三菱アナリテック社製) を用い、LSP プローブ (MCP - TPLSP、三菱アナリテック社製) を、作製した集電体の層 (3) 側表面に押し当てて表面抵抗率を測定した。

【0340】

【表4】

	厚み方向の 単位面積あたりの 電気抵抗 ( $m\Omega \cdot cm^2$ )	面方向の 導電性 ( $\Omega/\square$ )	電解液の 溶媒遮断性 (mg)	負極電位 耐久性	正極電位 耐久性	電解液に 含まれる成分の 遮断性 ( $\mu m$ )	容量維持率 (%)
実施例23	2000	700	0.7	3	0.03	1以下	40
実施例24	1550	700	0.7	3	0.02	1以下	40
実施例25	700	600	0.7	3	0.02	1以下	40
実施例26	550	500	0.7	3	0.02	1以下	40
実施例27	2500	700	0.7	3	0.02	1以下	40
実施例28	2000	700	2	3	0.02	1以下	40
比較例13	450000	1300	0.7	3	0.02	1以下	10
比較例14	15000	1100	0.7	3	0.02	1以下	5
比較例15	300000	1100	0.7	3	0.02	1以下	5
比較例16	400000	1300	2	3	0.02	1以下	10

表4

## 【0341】

表4に示される通り、比較例13～16のように層(2)の高分子層を有さない集電体では、電解液の遮断性、電解液に含まれる成分(イオン)の遮断性、負極の平衡電位環境に対する安定性および正極の平衡電位環境に対する安定性を有し、面方向の導電性は高いものの、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が高い。また、容量維持率は非常に低い。

一方、実施例23～28のように、層(1)の高分子層と層(3)の高分子層との間に層(2)の高分子層を形成させた集電体では、電解液の遮断性、電解液に含まれる成分(イオン)の遮断性、負極の平衡電位環境に対する安定性および正極の平衡電位環境に対する安定性を有し、面方向の導電性および厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗、ならびに容量維持率がいずれも優れている。

## 【0342】

(合成例23)

環状ポリオレフィン(商品名: ZEONOR 1410R、日本ゼオン株式会社製) 10gをエチルシクロヘキサン30gに溶解させ、ニッケル粉(商品名: Ni-255、平

10

20

30

40

50

均粒径  $2.2 \mu\text{m}$ 、福田金属箔粉工業株式会社製)  $10 \text{g}$  を添加し、自転・公転ミキサー (製品名: 「あわとり練太郎 (登録商標)」 ARE - 310、株式会社シンキー製) を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。分散条件は、公転速度  $2000 \text{rpm}$  で  $90$  秒とした。

【0343】

(合成例24)

ポリビニルアルコール (商品名: N型ゴーセノール (登録商標) N - 300、日本合成化学工業株式会社製)  $20 \text{g}$  を純水  $180 \text{g}$  に溶解させ、ニッケル粉 (商品名: Ni - 255、平均粒径  $2.2 \mu\text{m}$ 、福田金属箔粉工業株式会社製)  $20 \text{g}$  を添加し、自転・公転ミキサー (製品名: 「あわとり練太郎 (登録商標)」 ARE - 310、株式会社シンキー製) を用いて分散、脱泡し、層 (1) 用導電性材料の分散液を得た。分散条件は、公転速度  $2000 \text{rpm}$  で  $90$  秒とした。

10

【0344】

(合成例25)

フェノキシ樹脂 (商品名: YP 50S、新日本住金化学株式会社製、重量平均分子量  $50000 \sim 70000$ 、ヒドロキシ基当量  $280 \sim 290 \text{g/eq}$ )  $15 \text{g}$  をシクロヘキサノン  $140 \text{g}$  に溶解させ、ニッケル粉 (商品名: Ni - 255、平均粒径  $2.2 \mu\text{m}$ 、福田金属箔粉工業株式会社製)  $15 \text{g}$  を添加し、自転・公転ミキサー (製品名: 「あわとり練太郎 (登録商標)」 ARE - 310、株式会社シンキー製) を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。分散条件は、公転速度  $2000 \text{rpm}$  で  $90$  秒とした。

20

上記分散液とエポキシ樹脂 (商品名: jER630、三菱化学株式会社製、数平均分子量  $277$ 、エポキシ基当量  $90 \sim 105 \text{g/eq}$ ) と  $2, 4, 6$ -トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール (商品名: DMP - 30、日新EM株式会社製) を重量比率で  $320 : 7 : 10 : 2$  の割合で混合し、層 (1) 用導電性材料の分散液を得た。

【0345】

(合成例26)

フェノキシ樹脂 (商品名: YP 50S、新日本住金化学株式会社製、重量平均分子量  $50,000 \sim 70,000$ 、ヒドロキシ基当量  $280 \sim 290 \text{g/eq}$ )  $25 \text{g}$  をシクロヘキサノン  $280 \text{g}$  に溶解させ、ニッケル粉 (商品名: Ni - 255、平均粒径  $2.2 \mu\text{m}$ 、福田金属箔粉工業株式会社製)  $25 \text{g}$  を添加し、自転・公転ミキサー (製品名: 「あわとり練太郎 (登録商標)」 ARE - 310、株式会社シンキー製) を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。分散条件は、公転速度  $2,000 \text{rpm}$  で  $90$  秒とした。

30

上記分散液とエポキシ樹脂 (商品名: jER1004AF、三菱化学株式会社製、数平均分子量  $1650$ 、エポキシ基当量  $280 \sim 290 \text{g/eq}$ ) と  $2, 4, 6$ -トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール (商品名: DMP - 30、日新EM株式会社製) を重量比率で  $359.0 : 92.5 : 10$  の割合で混合し、層 (1) 用導電性材料の分散液を得た。

【0346】

(合成例27)

エポキシ樹脂 (商品名: jER828、三菱化学株式会社製、エポキシ基当量  $184 \sim 194 \text{g/eq}$ )  $29.2 \text{g}$  をキシレン  $67.4 \text{g}$  に溶解させ、ニッケル粉 (商品名: Ni - 255、平均粒径  $2.2 \mu\text{m}$ 、福田金属箔粉工業株式会社製)  $29.2 \text{g}$  を添加し、自転・公転ミキサー (製品名: 「あわとり練太郎 (登録商標)」 ARE - 310、株式会社シンキー製) を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。分散条件は、公転速度  $2000 \text{rpm}$  で  $90$  秒とした。

40

上記分散液とトリエチレンテトラミン (TETA、アミン当量  $24.4 \text{g/eq}$ ) を重量比率で  $10 : 1.6$  の割合で混合し、層 (1) 用導電性材料の分散液を得た。

【0347】

(合成例28)

ニッケル粉を窒化チタン粉 (TiN、平均粒径  $1.9 \mu\text{m}$ 、日本新金属株式会社製) に

50

変更する以外は合成例 23 と同様の操作を実施し、層 (1) 用導電性材料の分散液を得た。

【0348】

(合成例 29)

ポリイソブチレン (EP400、株式会社カネカ製) 9.07 g をトルエン 30 g に溶解させ、ニッケル粉 (商品名: Ni-255、平均粒径 2.2 μm、福田金属箔粉工業株式会社製) 9.07 g を添加し、自転・公転ミキサー (製品名: 「あわとり練太郎 (登録商標)」 ARE-310、株式会社シンキー製) を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。分散条件は、公転速度 2000 rpm で 90 秒とした。さらに上記重量比で 0.93 相当の硬化剤 ( (-Si-O-) 繰り返しユニットを平均して 7.5 個もつメチルヒドロジェンシリコンに白金触媒存在下全ヒドロシリル基量の 2 当量の -オレフィンを添加し、1 分子中に平均約 5.5 個のヒドロシリル基を有する化合物。この化合物の Si-H 基含有量は 6 mmol/g であった。)、上記重量比で 0.017 相当の硬化遅延剤 (サーフィノール 61、日信化学工業株式会社製) および上記重量比で 0.012 相当の硬化触媒 (Pt-VTS-3.0X、ユミコアジャパン株式会社製) を添加して攪拌および脱泡を行って、層 (1) 用導電性材料の分散液を得た。

10

【0349】

(実施例 29)

合成例 1 で得られた層 (3) 用フィルム一方の表面に、真空蒸着装置 (製品名: EBH-6、株式会社アルバック製) を使用して 40 nm 厚みの層 (2) の銅薄膜層を形成した。

20

上記層 (3) における層 (2) の銅薄膜層を形成した面に、合成例 23 で得られた分散液を、コーティング装置 (商品名: コンマコーター (登録商標)、株式会社ヒラノテクシド製) を用いて最終合計厚みが 43 μm になるよう流延し、80 °C で 4 分間乾燥を行い、続けて 120 °C で 4 分間、180 °C で 4 分間、230 °C で 4 分間加熱することで層 (1) を形成し、積層フィルムを得た。

得られた積層フィルムの層 (1) 側表面に、スパッタリング装置 (製品名: NSP-6、株式会社昭和真空製) および銅 (単体) のターゲットを使用し、スパッタガス圧 13.5 Pa (アルゴンガス)、出力 900 W 下で成膜し、厚み 100 nm の層 (2) の銅薄膜層を形成して集電体を得た。

30

一方、合成例 1 で得られた層 (3) 用フィルムの代わりにアルミニウム箔 (厚み 30 μm) を使用して合成例 23 で得られた分散液を流延し、80 °C で 4 分間乾燥を行った後、アルミニウム箔を剥離により除去し、続けて 120 °C、180 °C、230 °C で各 4 分間加熱することにより、電解液の溶媒遮断性評価用のフィルムを得た。

得られた集電体について、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗、電解液の溶媒遮断性、電解液に含まれる成分の遮断性、負極電位に対する耐久性、正極電位に対する耐久性、負極 (バインダー樹脂) に対する密着性、および容量維持率の測定を行った。なお、負極電位耐久性の試験においては、セパレーターと層 (1) 側表面の層 (2) の金属薄膜層が接触するように作用極を設置して測定した。また、正極電位耐久性の試験においては、セパレーターと層 (3) が接触するように作用極を設置したときの b/a を算出した。

40

【0350】

(実施例 30)

合成例 23 で得られた分散液を合成例 24 で得られた分散液に変更する以外は実施例 29 と同様の操作を実施し、集電体を得た。一方、合成例 1 で得られた層 (3) 用フィルムの代わりにアルミニウム箔 (厚み 30 μm) を使用して合成例 24 で得られた分散液を流延し、30 °C で 1 時間乾燥を行った後、アルミニウム箔を剥離により除去し、続けて 150 °C で 5 分間加熱することにより、電解液の溶媒遮断性評価用のフィルムを得た。

【0351】

(実施例 31)

合成例 23 で得られた分散液を合成例 25 で得られた分散液に変更する以外は実施例 2

50

9と同様の操作を実施し、集電体を得た。一方、合成例1で得られた層(3)用フィルムの代わりにPETフィルム(商品名;ルミラー、東レ株式会社製 厚み125 $\mu$ m)を使用して合成例25で得られた分散液を流延し、50 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥を行った後、PETフィルムを剥離により除去し、続けて150 $^{\circ}$ Cで1時間、180 $^{\circ}$ Cで1時間加熱して硬化させることにより、電解液の溶媒遮断性評価用のフィルムを得た。

**【0352】**

(実施例32)

合成例23で得られた分散液を合成例26で得られた分散液に変更する以外は実施例29と同様の操作を実施し、集電体を得た。一方、合成例1で得られた層(3)用フィルムの代わりにPETフィルム(商品名;ルミラー、東レ株式会社製 厚み125 $\mu$ m)を使用して合成例26で得られた分散液を流延し、50 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥を行った後、PETフィルムを剥離により除去し、続けて150 $^{\circ}$ Cで1時間、180 $^{\circ}$ Cで1時間加熱して硬化させることにより、電解液の溶媒遮断性評価用のフィルムを得た。

10

**【0353】**

(実施例33)

合成例23で得られた分散液を合成例27で得られた分散液に変更する以外は実施例29と同様の操作を実施し、集電体を得た。一方、合成例1で得られた層(3)用フィルムの代わりにPETフィルム(商品名;ルミラー、東レ株式会社製 厚み125 $\mu$ m)を使用して合成例27で得られた分散液を流延し、50 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥を行った後、PETフィルムを剥離により除去し、続けて150 $^{\circ}$ Cで3時間加熱して硬化させることにより、電

20

**【0354】**

(実施例34)

層(1)側表面の層(2)の金属薄膜層の形成方法として、スパッタリング装置の代わりに真空蒸着装置(製品名:E B H - 6、株式会社アルバック製)を使用して層(2)の銅薄膜層を形成する以外は実施例29と同様の操作を行い、集電体を得た。

**【0355】**

(実施例35)

合成例23で得られた分散液を合成例28で得られた分散液に変更する以外は実施例29と同様の操作を実施し、集電体を得た。

30

**【0356】**

(実施例36)

層(1)側表面に層(2)の銅薄膜層を形成しない以外は実施例29と同様の操作を実施し、集電体を得た。

**【0357】**

(実施例37)

層(1)側表面に層(2)の銅薄膜層を形成しない以外は実施例30と同様の操作を実施し、集電体を得た。

**【0358】**

(実施例38)

層(1)側表面に層(2)の銅薄膜層を形成しない以外は実施例31と同様の操作を実施し、集電体を得た。

40

**【0359】**

(実施例39)

層(1)側表面に層(2)の銅薄膜層を形成しない以外は実施例32と同様の操作を実施し、集電体を得た。

**【0360】**

(実施例40)

層(1)側表面に層(2)の銅薄膜層を形成しない以外は実施例33と同様の操作を実施し、集電体を得た。

50

## 【0361】

(比較例17)

合成例1で得られた層(3)用フィルム的一方の表面に、真空蒸着装置(製品名:EBH-6、株式会社アルバック製)を使用して40nm厚みの層(2)の銅薄膜層を形成した。

上記層(3)における銅薄膜層を形成した面に、合成例29で得られた分散液をワイヤーバー(ロッドNo.30、塗工速度1cm/秒)を用いて最終合計厚みが40μmになるよう流延し、150℃で10分間乾燥硬化させることで層(1)を形成し、積層フィルムを得た。

得られた積層フィルムの層(1)側表面に、スパッタリング装置(製品名:NSP-6、株式会社昭和真空製)および銅(単体)のターゲットを使用し、スパッタガス圧13.5Pa(アルゴンガス)、出力900W下で成膜し、厚み100nmの層(2)の銅薄膜層を形成して集電体を得た。

一方、合成例1で得られた層(3)用フィルムの代わりにテフロン(登録商標)を用いて合成例29で得られた分散液を流延し、150℃で10分間乾燥硬化した後、テフロンを剥離により除去し、電解液の溶媒遮断性評価用のフィルムを得た。

10

## 【0362】

(比較例18)

合成例1で得られた層(3)用フィルム的一方の表面に、スパッタリング装置(製品名:NSP-6、株式会社昭和真空製)および銅(単体)のターゲットを使用し、スパッタガス圧13.5Pa(アルゴンガス)、出力900W下で成膜し、厚み100nmの層(2)の銅薄膜層を形成して集電体を得た。得られた集電体について、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗、電解液の溶媒遮断性、電解液に含まれる成分の遮断性、負極電位に対する耐久性、正極電位に対する耐久性、負極(負極バインダー樹脂)に対する密着性、および容量維持率の確認を行った。なお、負極電位耐久性の試験においては、集電体に銅薄膜層を設けた状態で、セパレーターと銅薄膜層が接触するように作用極を設置して測定した。また、電解液の溶媒遮断性については、銅薄膜層を形成した状態で測定した。

20

電解液に含まれる成分の遮断性、負極電位に対する耐久性ならびに容量維持率の確認については、試験中に集電体が分解してしまい正常に評価することが出来なかった。

## 【0363】

(比較例19)

合成例1で得られた層(3)用フィルムを集電体とし、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗、電解液の溶媒遮断性、電解液に含まれる成分の遮断性、および、負極電位に対する耐久性、正極電位に対する耐久性、負極(負極バインダー樹脂)に対する密着性、容量維持率の確認を行った。

電解液に含まれる成分の遮断性、負極電位に対する耐久性ならびに容量維持率の確認については、試験中に集電体が分解してしまい正常に評価することが出来なかった。

30

## 【0364】

(参考例)

厚み20μmの銅箔を集電体として使用し、容量維持率の確認を行った。

40

## 【0365】

実施例29~40および比較例17~19および参考例で評価・測定した各種結果を表5に示す。

## 【0366】

【表 5】

表5	実施例																	参考例
	比較例																	
	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	17	18	19			
厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗 ( $m\Omega \cdot cm^2$ )	70	70	70	70	70	70	120	85	85	85	85	160	180	70	70	-		
電解液の溶媒遮断性 (mg)	1.3	2	1	90	0.8	1.3	1.3	1.3	2	1	90	0.8	4000	1	1	-		
電解液に含まれる成分の遮断性 ( $\mu m$ )	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	$\leq 1$	18	評価不可	評価不可	-		
負極電位耐久性	2	2	2	2	7	2	2	2	2	2	2	2	6	評価不可	評価不可	-		
正極電位耐久性 (b/a)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-		
負極に対する密着性	100	100	100	100	100	100	90	60	60	60	60	50	100	100	50	-		
容量維持率 (%)	65	65	60	60	60	65	55	40	40	40	40	35	10	評価不可	評価不可	60		

【0367】

表5に示す通り、高分子基材自体が溶媒遮断性を有していない比較例17においては、

10

20

30

40

50

負極側表面に金属薄膜層を設けていたとしても容量維持率が不十分となる結果となった。負極電位耐久性樹脂層である層(1)を有しない比較例18においては、負極側表面に金属薄膜層を有していたとしても材料が分解してしまい、電池試験を実施できなかった。比較例18から、さらに金属薄膜層を省いた比較例19についても負極電位耐久性の評価時に材料が分解してしまい、電池試験を実施できなかった。

【0368】

これに対し表5に示す通り、層(2)の金属薄膜層が設けられた実施例29~40の集電体は、上記課題が解決される結果となった。これにより本発明の集電体が、負極の平衡電位環境に対する安定性、低電気抵抗であることは明らかである。さらに、実施例29~35に示すとおり、負極との密着性に優れ、容量維持率の低下が抑制されており、本発明の集電体は充放電での負極活物質との電氣的コンタクトを維持でき、活物質の反応の面内ばらつきを抑制できる。

10

【0369】

(合成例30)

合成例1で得られた層(3)用フィルムの片面に、スパッタリング装置(製品名: NSP-6、株式会社昭和真空製)および銅(単体)のターゲットを使用し、スパッタガス圧13.5 Pa(アルゴンガス)、出力900 W下で30秒間成膜し、厚み40 nmの層(2)の金属薄膜層を形成した。

【0370】

(実施例41)

略球形状ニッケル粒子(商品名: Ni255、平均粒径2.2 μm、福田金属箔粉工業株式会社製)を10 g準備し、高速スタンプミル(型式: ANS-143PL、日陶科学株式会社製)を用いて60分処理を行い、アスペクト比が15、平均厚みが0.6 μmの板状ニッケル粒子を得た。

20

この板状ニッケル粒子10 g、環状ポリオレフィン樹脂(商品名: ZEONOR 1410R、日本ゼオン株式会社製)10 g、およびエチルシクロヘキサン30 gを自転・公転ミキサー(製品名: 「あわとり練太郎(登録商標)」ARE-310、株式会社シンキー製)を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。分散条件は、公転速度2000 rpmで90秒とした。

この分散液を、コーティング装置(商品名: コンマコーター(登録商標)、株式会社ヒラノテクシード製)を用いて合成例30で得られた層(2)の金属薄膜層上に最終厚みが12 μmになるよう流延し、80 で4分間乾燥を行い、続けて180 で4分間加熱し、層(1)を形成して積層のフィルム(37 μm厚み)を得た。

30

得られた積層フィルムの(1)側表面に、スパッタリング装置(製品名: NSP-6、株式会社昭和真空製)および銅(単体)のターゲットを使用し、スパッタガス圧13.5 Pa(アルゴンガス)、出力900 W下で成膜し、厚み100 nmの層(2)の銅薄膜層を形成して集電体を得た。

得られた集電体のフィルムについて、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗、負極電位耐久性、正極電位耐久性、表面平滑性、集電体の反り具合、ならびに容量維持率の測定を行った。

40

【0371】

なお、表面平滑性、集電体の反り具合、ならびに導電性粒子のアスペクト比、平均厚みは、以下のようにして測定した。

【0372】

(表面平滑性)

実施例で得られた、層(2)形成前の集電体の層(1)側表面の最大高さRz(JIS 2001に基づく)を測定した。Rzの値が10 μm以下であれば、表面平滑性に優れると判断した。測定には走査型共焦点レーザー顕微鏡(型式: VK-8700、株式会社キーエンス製)を用いた。

【0373】

50



(集電体の反り具合)

露点が - 40 のドライルーム中で、実施例で得られた集電体(製造後すぐにアルミニウムチャック袋で密封保管)を、5 cm の正方形にくりぬき、水平な板上に静置した際、各頂点から板までの距離を平均化し、集電体の反りとした。なお、反りは、各頂点が板から浮き上がる向きにして静置して測定した。また、反りが大きすぎて一周以上巻いてしまった場合は x (NG) とした。なお、反りの測定は、乾燥後、低温環境下で行った。集電体の反りが 5 mm 以下であれば優れているといえる。

【0374】

(導電性粒子のアスペクト比、平均厚みの測定方法)

実施例で得られた導電性粒子 1 を走査型電子顕微鏡(S-4800、株式会社日立製作所製)にて、3万~10万倍で観察し、任意の粒子 10 個について、それぞれの厚み(最小径)と最大径を測定した上で、その最大径/厚みを計算し、算術平均を算出することでアスペクト比を見積もった。また、同様にして平均厚みを見積もった。

10

【0375】

(実施例 42)

略球形状ニッケル粒子(商品名: Ni255、平均粒径 2.2 μm、福田金属箔粉工業株式会社製)を 10 g 準備し、高速スタンプミル(型式: ANS-143PL、日陶科学株式会社製)を用いて 60 分処理を行い、アスペクト比が 15、平均厚みが 0.6 μm の板状ニッケル粒子を得た。この板状ニッケル粒子 10 g、エポキシ樹脂(商品名: jER828、三菱化学株式会社製、エポキシ当量; 184~194 g/eq) 8.7 g、トリエチレンテトラミン(TETA) 1.3 g、およびキシレン 30 g を自転・公転ミキサー(製品名: 「あわとり練太郎(登録商標)」ARE-310、株式会社シンキー製)を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。分散条件は、公転速度 2000 rpm で 90 秒とした。

20

実施例 41 において、分散液を上記分散液に変更し、150 で 3 時間加熱して硬化した以外は実施例 41 と同様の操作を実施し、集電体を得た。

得られた集電体について、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗、負極電位耐久性、正極電位耐久性、表面平滑性、集電体の反り具合、ならびに容量維持率の測定を行った。

【0376】

(実施例 43)

略球形状ニッケル粒子(商品名: Ni255、平均粒径 2.2 μm、福田金属箔粉工業株式会社製)を 10 g 準備し、高速スタンプミル(型式: ANS-143PL、日陶科学株式会社製)を用いて 30 分処理を行い、アスペクト比が 10、平均厚みが 1 μm の板状ニッケル粒子を得た。この板状ニッケル粒子 10 g、フェノキシ樹脂(商品名: YP-50S、新日本住金化学株式会社製、重量平均分子量 50000~70000、ヒドロキシ基当量; 280~290 g/ep) 7.4 g、シクロヘキサノン 40 g を、自転・公転ミキサー(製品名: 「あわとり練太郎(登録商標)」ARE-310、株式会社シンキー製)を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。

30

さらに、上記分散液にエポキシ樹脂(商品名: jER630、三菱化学株式会社製、数平均分子量 277、エポキシ当量; 90~105 g/eq) 2.6 g と 2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(商品名: DMP-30、日新EM株式会社製) 0.5 g を追加し、合成例 30 で得られた層(2)の金属薄膜層上に最終厚みが 12 μm になるよう塗膜し、順に 50 で 1 時間、100 で 1 時間、150 で 1 時間加熱して硬化して層(1)を形成した以外は実施例 41 と同様の操作を実施し、集電体のフィルムを得た。

40

得られた集電体のフィルムについて、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗、負極電位耐久性、正極電位耐久性、表面平滑性、集電体の反り具合、ならびに容量維持率の測定を行った。

【0377】

(実施例 44)

略球形状ニッケル粒子(商品名: Ni255、平均粒径 2.2 μm、福田金属箔粉工

50

業株式会社製)を10g準備し、高速スタンプミル(型式:ANS-143PL、日陶科学株式会社製)用いて10分処理を行い、アスペクト比が5、平均厚みが3 $\mu$ mの板状ニッケル粒子を得た。この板状ニッケル粒子10g、ポリビニルアルコール(商品名:N型ゴーゼノール(登録商標)N-300、日本合成化学工業株式会社製)10g、および純水40gを、自転・公転ミキサー(製品名:「あわとり練太郎(登録商標)」ARE-310、株式会社シンキー製)を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。

実施例41において、分散液を上記分散液に変更し、30で1時間、150で5分間乾燥させた以外は実施例41と同様の操作を実施し、集電体を得た。

得られた集電体について、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗、負極電位耐久性、正極電位耐久性、表面平滑性、集電体の反り具合、ならびに容量維持率の測定を行った。

【0378】

実施例41~44で測定した値を表6に示す。

【0379】

【表6】

表6

	実施例			
	41	42	43	44
厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗 ( $m\Omega \cdot cm^2$ )	80	110	95	95
負極電位耐久性	3	3	3	3
正極電位耐久性 (b/a)	0.03	0.03	0.03	0.03
表面平滑性 ( $\mu m$ )	1.5	1.5	3	5
集電体の反り具合 (mm)	3	2	2	3
容量維持率 (%)	55	53	53	55

【0380】

表6に示すとおり、負極側表面に金属薄膜層を有する本発明の集電体は、負極の平衡電位環境に対する安定性および電解液の溶媒遮断性を有し、且つ厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低いことは明らかである。また、高い容量維持率を示し、電池の耐久性にも優れることが明らかである。さら、板状形状の導電性粒子により、高分子材料の線膨張係数を低くすることが可能であるため、線膨張係数の大きく異なる高分子材料を積層した複層構成の集電体であっても、反り発生が抑えられる。よって、本発明の集電体を用いれば、電池の軽量化が可能であり、さらに集電体が表面平滑性に優れ、複層構成であっても反りが抑えられることから、品質が安定した電池を得ることが出来る。

【0381】

(製造例1)

合成例30で得られた層(2)の金属薄膜層上に、合成例2で得られた層(1)用導電性材料の分散液を、最終の合計厚みが43 $\mu$ mになるよう均一に流延し、80で4分間乾燥を行い、続けて120で4分、180で4分、230で4分加熱することで、層(1)の高分子導電性層を形成し、層(2)の金属薄膜層および層(3)からなる複層フィルムを得た。

【0382】

(製造例2)

製造例1において、合成例2の分散液を合成例3で得られた層(1)用導電性材料の分散液に変えた以外は、製造例1と同様にして層(1)の高分子導電性層を形成し、層(1)の高分子導電性層、層(2)の金属薄膜層および層(3)からなる複層フィルムを得た。

【0383】

## (実施例45)

製造例1で得られた複層フィルムの層(1)側表面にコロナ処理(700W・min/m<sup>2</sup>)を行い、集電体を得た。

得られた集電体の厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は130m<sup>2</sup>・cm<sup>2</sup>、溶媒透過量は0.7mg、負極電位耐久性は3、正極電位耐久性は0.03、リチウム元素の浸入深さは1μm以下、表層の表面における金属元素の存在率は0.8%、容量維持率は45%であった。

なお、表層の表面における金属元素の存在率は、以下のようにして測定した。

## 【0384】

(表層の表面における金属元素の存在率)

集電体の層(1)側表面を、X線光電子分光装置(Quantum2000、アルバック・ファイ株式会社製、X線源AlK、出力25W)により元素分析を行った。このとき、全検出元素に対する金属元素の原子量比での割合を、金属元素の存在率とした。

## 【0385】

## (実施例46)

製造例1で得られた複層フィルムの層(1)側表面を紙やすり(#1000、三共理化株式会社製)にて20回研磨し、集電体を得た。

得られた集電体の厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は125m<sup>2</sup>・cm<sup>2</sup>、溶媒透過量は0.7mg、負極電位耐久性は3、正極電位耐久性は0.03、リチウム元素の浸入深さは1μm以下、表層の表面における金属元素の存在率は1.0%、容量維持率は50%であった。

## 【0386】

## (実施例47)

実施例45において、製造例1で得られた複層フィルムを、製造例2で得られた複層フィルムに変えた以外は、実施例45と同様にして集電体を得た。

得られた集電体の厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は140m<sup>2</sup>・cm<sup>2</sup>、溶媒透過量は0.7mg、負極電位耐久性は3、正極電位耐久性は0.03、リチウム元素の浸入深さは1μm以下、表層の表面における金属元素の存在率は0.7%、容量維持率は35%であった。

## 【0387】

## (実施例48)

実施例46において、製造例1で得られた複層フィルムを、製造例2で得られた複層フィルムに変えた以外は、実施例46と同様にして集電体を得た。

得られた集電体の厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は130m<sup>2</sup>・cm<sup>2</sup>、溶媒透過量は0.7mg、負極電位耐久性は3、正極電位耐久性は0.03、リチウム元素の浸入深さは1μm以下、表層の表面における金属元素の存在率は1.1%、容量維持率は50%であった。

## 【0388】

## (合成例31)

合成例1で得られた層(3)のフィルム表面に、スパッタリング装置(製品名: NSP-6、株式会社昭和真空製)および銅(単体)のターゲットを使用し、スパッタガス圧13.5Pa(アルゴンガス)、出力900W下で30秒間成膜し、厚み40nmの層(2)の金属薄膜層を形成した。

## 【0389】

## (合成例32)

環状ポリオレフィン(商品名: ZEONOR 1410R、日本ゼオン株式会社製)10gをエチルシクロヘキサン30gに溶解させ、銅粉(商品名: MF-D1、平均粒径5.9μm、三井金属鉱業株式会社製)10gを添加し、自転・公転ミキサー(製品名: 「あわとり練太郎(登録商標)」ARE-310、株式会社シンキー製)を用いて分散、脱泡し、層(1)の領域B用分散液を得た。分散条件は、公転速度2000rpmで90秒

10

20

30

40

50

とした。

【0390】

(合成例33)

合成例32において、銅粉(商品名:MF-D1、平均粒径5.9 $\mu$ m、三井金属鉱業株式会社製)をニッケル粉(商品名:Ni-255、平均粒径2.2 $\mu$ m、福田金属箔粉工業株式会社製)に変えた以外は、合成例32と同様にして層(1)の領域B用分散液を得た。

【0391】

(合成例34)

ポリビニルアルコール(商品名:N型ゴーゼノール(登録商標)N-300、日本合成化学工業株式会社製)10gを純水30gに溶解させ、銅粉(商品名:MF-D1、平均粒径5.9 $\mu$ m、三井金属鉱業株式会社製)10gを添加し、自転・公転ミキサー(製品名:「あわとり練太郎(登録商標)」ARE-310、株式会社シンキー製)を用いて分散、脱泡し、層(1)の領域B用分散液を得た。分散条件は、公転速度2000rpmで90秒とした。

10

【0392】

(合成例35)

環状ポリオレフィン(商品名:ZEONOR 1410R、日本ゼオン株式会社製)10gをエチルシクロヘキサン30gに溶解させ、ニッケル粉(商品名:商品名:Ni-255、平均粒径2.2 $\mu$ m、福田金属箔粉工業株式会社製)40gを添加し、自転・公転ミキサー(製品名:「あわとり練太郎(登録商標)」ARE-310、株式会社シンキー製)を用いて分散、脱泡し、層(1)の領域A用分散液を得た。分散条件は、公転速度2000rpmで90秒とした。

20

【0393】

(合成例36)

合成例35において、ニッケル粉(商品名:Ni-255、平均粒径2.2 $\mu$ m、福田金属箔粉工業株式会社製)をアセチレンブラック(商品名:デンカブラック(登録商標)粉状品、電気化学工業株式会社製)に変えた以外は、合成例35と同様にして層(1)の領域A用分散液を得た。

【0394】

(合成例37)

合成例36において、アセチレンブラック40gをアセチレンブラック10gに変えた以外は、合成例36と同様にして層(1)の領域A用分散液を得た。

30

【0395】

(合成例38)

合成例35において、ニッケル粉(商品名:Ni-255、平均粒径2.2 $\mu$ m、福田金属箔粉工業株式会社製)をカーボンナノチューブ(VGCF-H(登録商標)、昭和電工株式会社製)に変えた以外は、合成例35と同様にして層(1)の領域A用分散液を得た。

【0396】

(合成例39)

エチレン-酢酸ビニル共重合体(商品名:スミテート(登録商標)KA-30、住友化学株式会社製)10g、アセチレンブラック(商品名:デンカブラック(登録商標)粉状品、電気化学工業株式会社製)40g、トルエン200gおよび5mmのジルコニア球450gをジルコニア製容器に入れ、ボールミル分散を行い、層(2)用導電性材料の分散液を得た。分散条件は回転数500rpmで45分間とした。

40

【0397】

(実施例49)

合成例31で得られたフィルムの層(2)の金属薄膜層上に、合成例32で得られた層(1)の領域B用分散液を、最終の合計厚みが43 $\mu$ mになるよう均一に流延し、80

50

で4分間乾燥を行い、続けて120 で4分、180 で4分、230 で4分加熱した。

さらに、合成例35で得られた層(1)の領域A用分散液を、最終の合計厚みが44 $\mu$ mになるよう均一に流延し、80 で4分間乾燥を行い、続けて120 で4分、180 で4分、230 で4分加熱することで、層(1)、層(2)の金属薄膜層、および層(3)の複層フィルムからなる集電体を得た。

【0398】

(実施例50)

実施例49において、合成例35で得られた層(1)の領域A用分散液を、合成例36で得られた層(1)の領域A用分散液に変えた以外は、実施例49と同様にして集電体を得た。

10

【0399】

(実施例51)

実施例49において、合成例35で得られた層(1)の領域A用分散液を、合成例37で得られた層(1)の領域A用分散液に変えた以外は、実施例49と同様にして集電体を得た。

【0400】

(実施例52)

実施例49において、合成例35で得られた層(1)の領域A用分散液を、合成例38で得られた層(1)の領域A用分散液に変えた以外は、実施例49と同様にして集電体を得た。

20

【0401】

(実施例53)

実施例49において、合成例32で得られた層(1)の領域B用分散液を、合成例33で得られた層(1)の領域B用分散液に変えた以外は、実施例49と同様にして集電体を得た。

【0402】

(実施例54)

実施例53において、合成例35で得られた層(1)の領域A用分散液を、合成例36で得られた層(1)の領域A用分散液に変えた以外は、実施例53と同様にして集電体を得た。

30

【0403】

(実施例55)

実施例53において、合成例35で得られた層(1)の領域A用分散液を、合成例37で得られた層(1)の領域A用分散液に変えた以外は、実施例53と同様にして集電体を得た。

【0404】

(実施例56)

実施例53において、合成例35で得られた層(1)の領域A用分散液を、合成例38で得られた層(1)の領域A用分散液に変えた以外は、実施例53と同様にして集電体を得た。

40

【0405】

(実施例57)

実施例49において、合成例32で得られた層(1)の領域B用分散液を、合成例34で得られた層(1)の領域B用分散液に変えた以外は、実施例49と同様にして集電体を得た。

【0406】

(実施例58)

実施例57において、合成例35で得られた層(1)の領域A用分散液を、合成例39で得られた層(2)用導電性材料の分散液に変えた以外は、実施例57と同様にして集電

50

体を得た。

【0407】

以上の実施例49～58で得られた集電体についての各種測定・評価結果を表7に示す。

【0408】

【表7】

表7

	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58
高分子層1	領域Aの導電性粒子の濃度(重量%)	80	80	50	80	80	50	80	80	80
	領域Bの導電性粒子の濃度(重量%)	銅粉	銅粉	銅粉	銅粉	ニッケル粉	ニッケル粉	ニッケル粉	銅粉	銅粉
	領域Aの導電性粒子の濃度(重量%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	領域Bの導電性粒子の濃度(重量%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗( $m\Omega \cdot cm^2$ )	150	200	1000	200	160	240	1200	250	160	160
容量維持率(%)	45	50	40	50	45	50	35	50	45	45
電解液の溶媒遮断性(mg)	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
負極電位耐久性	3	8	5	7	3	8	5	7	3	8
正極電位耐久性	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
電解液に含まれる成分の遮断性( $\mu m$ )	2以下	2以下	2以下	2以下	2以下	2以下	2以下	2以下	2以下	2以下

10

20

30

40

50

## 【0409】

表7に示される通り、実施例49～57のように、層(1)の金属元素を含有する導電性粒子を含有している領域Bの表面に、炭素系導電性粒子を含有している、または、金属元素を含有する導電性粒子を含有しその濃度が領域Bに対して高まっている領域Aが存在する集電体は、容量維持率が高いことから、電気的コンタクトおよび活物質の反応の面内ばらつきが改善されていることがわかる。層(2)を表面に有する実施例58の集電体も同様である。

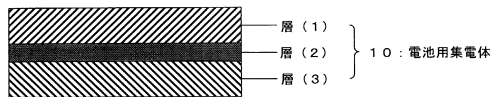
## 【符号の説明】

## 【0410】

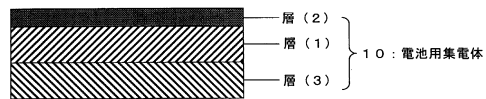
1. テフロンブロック
2. オリング
3. サンプル用フィルム
4. フィルム押え
5. カーボネート系溶媒
10. 電池用集電体

10

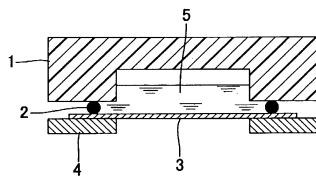
## 【図1】



## 【図2】



## 【図3】



## フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 特願2012-249958(P2012-249958)  
(32)優先日 平成24年11月14日(2012.11.14)  
(33)優先権主張国 日本国(JP)  
(31)優先権主張番号 特願2012-249959(P2012-249959)  
(32)優先日 平成24年11月14日(2012.11.14)  
(33)優先権主張国 日本国(JP)  
(31)優先権主張番号 特願2012-249960(P2012-249960)  
(32)優先日 平成24年11月14日(2012.11.14)  
(33)優先権主張国 日本国(JP)  
(31)優先権主張番号 特願2012-249961(P2012-249961)  
(32)優先日 平成24年11月14日(2012.11.14)  
(33)優先権主張国 日本国(JP)  
(31)優先権主張番号 特願2012-249962(P2012-249962)  
(32)優先日 平成24年11月14日(2012.11.14)  
(33)優先権主張国 日本国(JP)

- (72)発明者 奥 聡志  
日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社力ネ力内  
(72)発明者 加藤 裕介  
日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社力ネ力内  
(72)発明者 脇 晶子  
日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社力ネ力内  
(72)発明者 菊池 剛  
日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社力ネ力内  
(72)発明者 伊藤 卓  
日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社力ネ力内  
(72)発明者 小島 正寛  
日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社力ネ力内  
(72)発明者 狩野 巖太郎  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
(72)発明者 井上 志保  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
(72)発明者 田中 康行  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
(72)発明者 脇 憲尚  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
(72)発明者 室屋 祐二  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
(72)発明者 宮竹 一希  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
(72)発明者 下井田 良雄  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
(72)発明者 若林 計介  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
(72)発明者 松野 智久  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内  
(72)発明者 石本 靖二  
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内



審査官 辻 弘輔

(56)参考文献 特表2011-501383(JP,A)  
特開2010-257628(JP,A)  
特開2010-092664(JP,A)  
特開2008-207404(JP,A)  
特開2011-008981(JP,A)  
特開2011-093297(JP,A)  
国際公開第12/161181(WO,A1)  
国際公開第12/161180(WO,A1)  
特開2013-026192(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/84  
H01M 10/05 - 10/0587  
B32B 27/18