(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 2 月 7 日(07.02.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/018686 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01G 9/016 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069121

(22) 国際出願日: 2012 年 7 月 27 日(27.07.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-166391 2011 年 7 月 29 日(29.07.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 古河スカイ株式会社 **(Furukawa-Sky Aluminum Corp.)** [JP/JP]; 〒1018970 東京都千代田区外神田４丁目１４番１号 Tokyo (JP). 日本製箔株式会社 **(Nippon Foil Mfg. Co., Ltd.)** [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田４丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 治 **(KATO, Osamu)** [JP/JP]; 〒1018970 東京都千代田区外神田４丁目１４番１号 古河スカイ株式会社内 Tokyo (JP). 斉藤 聡平 **(SAITO, Sohei)** [JP/JP]; 〒1018970 東京都千代田区外神田４丁目１４番１号 古河スカイ株式会社内 Tokyo (JP). 本川 幸翁 **(HONKAWA, Yukiou)** [JP/JP]; 〒1018970 東京都千代田区外神田４丁目１４番１号 古河スカイ株式会社内 Tokyo (JP). 和佐本 充幸 **(WASAMOTO, Mitsuyuki)** [JP/JP]; 〒5250042 滋賀県草津市山寺町笹谷６１番８ 日本製箔株式会社滋賀工場内 Shiga (JP). 角脇 賢一 **(KADOWAKI, Kenichi)** [JP/JP]; 〒5250042 滋賀県草津市山寺町笹谷６１番８ 日本製箔株式会社滋賀工場内 Shiga (JP). 山部 郷史 **(YAMABE, Satoshi)** [JP/JP]; 〒5250042 滋賀県草津市山寺町笹谷６１番８ 日本製箔株式会社滋賀工場内 Shiga (JP).

(74) 代理人: ＳＫ特許業務法人, 外 **(SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM** et al.); 〒1508512 東京都渋谷区桜丘町２６－１セルリアンタワー１５階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

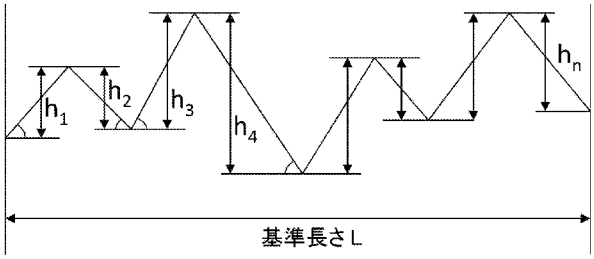
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) **Title**: COLLECTOR AND ELECTRODE STRUCTURE, NON-AQUEOUS ELECTROLYTE CELL, ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR, LITHIUM ION CAPACITOR, OR ELECTRICITY STORAGE COMPONENT USING SAME

(54) 発明の名称 : 集電体及びそれを用いた電極構造体、非水電解質電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ又は蓄電部品

[図1]



AA

AA Baseline height (L)

(57) **Abstract**: The present invention improves the adhesion of an active material or the like to the surface of a conductive resin layer provided to a collector, and improves the high-rate characteristics or electrode life of a non-aqueous electrolyte cell, electrical double layer capacitor, lithium ion capacitor, or the like that uses the collector. Provided is the collector, wherein a conductive resin layer is formed to at least one surface of a conductive substrate. Also, the surface roughness (Ra) of the conductive resin layer is 0.1-1.0 μm inclusive. Furthermore, when the thickness of the conductive resin layer is t (μm) and the average angle of inclination of the roughness at the resin layer surface is θa (degrees), the range $(1/3)t + 0.5 \leq \theta a \leq (1/3)t + 10$ is satisfied.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/018686 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

集電体に設けられた導電性樹脂層の表面と活物質などとの密着性を改善し、その集電体を用いた非水電解質電池、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタなどのハイレート特性又は電極寿命を向上させる。導電性基材の少なくとも片面に導電性を有する樹脂層を形成した集電体が提供される。また、その導電性を有する樹脂層の表面粗度Ｒａは、０．１μｍ以上１．０μｍ以下である。さらに、その導電性を有する樹脂層の膜厚さをｔ［μｍ］、その樹脂層表面の凹凸の平均傾斜角をθａ［度］としたとき、（１／３）ｔ＋０．５≦θａ≦（１／３）ｔ＋１０となる範囲である。

明　細　書

発明の名称 ：

集電体及びそれを用いた電極構造体、非水電解質電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ又は蓄電部品

技術分野

[0001] 本発明は、集電体及びそれを用いた電極構造体、非水電解質電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ又は蓄電部品に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン２次電池には高速充放電や長寿命化が望まれている。そのためにリチウムイオン２次電池用の導電性基材上に導電性樹脂層を設けることで活物質などとの密着性が改善し、高速充放電、密着性が共に向上することが知られている。また、表面の粗さＲａを規定し、密着性を向上させた例もある。

[0003] 特許文献１には、表面粗度Ｒａと厚さｄの比Ｒａ／ｄが０．０３以上１以下である導電性接着剤層について記載されている。

[0004] 特許文献２には、カーボンコート層の表面粗度Ｒａが０．５μｍ～１．０μｍであり、単位面積当たりの表面積Ｓａが３０ｍ^2／ｍ^{2}以下とされ、かつ、カーボンコート層の細孔容積Ｖａが５ｃｃ／ｍ^{2}以下である集電箔について記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１０－１０８９７１号公報

特許文献2：特開２０１０－２１２１６７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記技術では効果が得られない場合があった。本発明者は

、その原因として、導電性樹脂層の膜厚さが薄い場合に、表面粗度を大きくしようとすると、凹凸が密集した状態となることが原因であることを突き止めた。そして、このように凹凸が密集した状態では、活物質ペーストなどを塗工する際に活物質ペーストなどが導電性樹脂層の凹凸の凹部に流れ込みにくく、導電性樹脂層と活物質層又は電極材層との間にわずかな空隙ができる場合があるため好ましくないことを見出した。

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、集電体に設けられた導電性樹脂層の表面と活物質などとの密着性を改善し、その集電体を用いた非水電解質電池、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタなどのハイレート特性又は電極寿命を向上させることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、導電性基材の少なくとも片面に導電性を有する樹脂層を形成した集電体が提供される。また、その導電性を有する樹脂層の表面粗度Ｒａは、０．１μｍ以上１．０μｍ以下である。さらに、その導電性を有する樹脂層の膜厚さをｔ［μｍ］、その樹脂層表面の凹凸の平均傾斜角をθａ［度］としたとき、（１／３）ｔ＋０．５≦θａ≦（１／３）ｔ＋１０となる範囲である。

[0009] この構成によれば、導電性を有する樹脂層の膜厚さ、表面粗度、凹凸の密集状況をバランスのよい範囲内にすることができるため、活物質ペーストなどの塗工性および活物質ペーストなどの密着性という互いにトレードオフの関係にある特性を同時にバランスよく実現することが可能になる。そのため、この構成によれば、導電性樹脂層の表面と活物質などとの密着性を改善することができる。そのため、この集電体を用いることにより、ハイレート特性向上や電極寿命向上に優れる非水電解質電池、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタを得ることができる。

[0010] また、本発明によれば、上記の集電体を用いた電極構造体であって、その導電性を有する樹脂層中に活物質を含有するか、又はその導電性を有する樹

脂層上に形成されている活物質層又は電極材層を有する、電極構造体が提供される。

[0011] この構成によれば、導電性樹脂層の表面と活物質などとの密着性が改善された集電体を用いることにより、活物質ペーストなどを塗工する際に活物質ペーストなどが導電性樹脂層の凹凸の凹部にスムーズに流れ込んだ上で強固に密着するため、非水電解質電池、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタなどのハイレート特性向上や電極寿命向上に役立つ電極構造体を得ることができる。

[0012] また、本発明によれば、上記の電極構造体を用いた、非水電解質電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ又は蓄電部品が提供される。

[0013] この構成によれば、活物質ペーストなどが導電性樹脂層の凹凸の凹部にスムーズに流れ込んだ上で強固に密着した電極構造体を用いるため、ハイレート特性向上や電極寿命向上に優れる非水電解質電池、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタを得ることができる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、導電性樹脂層の表面と活物質などとの密着性を改善することができる。そのため、この集電体を用いることにより、ハイレート特性向上や電極寿命向上に優れる非水電解質電池、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]平均傾斜角θaの計算方法を説明するための概念図である。

[図2]θａ大の場合（上限値θａ≦（１／３）ｔ＋１０）の塗布性および密着性について説明するための概念図である。

[図3]θａ小の場合（下限値（１／３）ｔ＋０．５≦θａ）の塗布性および密着性について説明するための概念図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。以下の説明

において、数平均分子量又は重量平均分子量は、ＧＰＣ（ゲル排除クロマトグラフ）によって測定したものを意味する。

[0017] 本実施形態によれば、導電性基材の少なくとも片面に導電性を有する樹脂層を形成した集電体が提供される。以下、各構成について詳しく説明する。

[0018] ＜１．導電性基材＞

本実施形態で用いる導電性基材としては、各種金属箔が使用可能である。金属箔としては電極構造体用、非水電解質電池用、電気二重層キャパシタ用、リチウムイオンキャパシタ用、及び蓄電部品用電極として用いられる公知の金属箔を使用することができ、特に制限されるものではなく、例えば、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔、負極用として銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔、負極活物質がチタン酸リチウム等の高電位タイプの場合はアルミニウム箔やアルミニウム合金箔などが使用可能である。その中でも導電性の高さとコストのバランスからアルミニウム箔、アルミニウム合金箔、銅箔が好ましい。箔の厚さとしては用途に応じて適宜調整できるが、７～１００μｍ、特に１０～５０μｍが好ましい。厚さが薄すぎると箔の強度が不足して活物質層の塗工が困難になる場合がある。一方、厚すぎるとその分活物質層あるいは電極材層等の他の構成を薄くせざるを得ず、十分な容量が得られなくなる場合がある。

[0019] ＜２．導電性を有する樹脂層＞

本実施形態で用いる導電性を有する樹脂層（以下、単に「樹脂層」とも称する）は、上記導電性基材の片面又は両面に設けられ、樹脂と導電性粒子とを含む。なお、この導電性を有する樹脂層は、特に限定せず任意の従来公知の導電性を有する樹脂層を用いてもよいが、例えば、導電性基材および活物質などに対する密着性と優れた塗工性とを両立させる面からは、硝化綿系樹脂、アクリル系樹脂又はキトサン系樹脂のいずれかを含むことが好ましい。

[0020] 本実施形態で用いる導電性を有する樹脂層の形成方法は特に限定されないが、導電性を有する樹脂層と導電性粒子とを含む溶液や分散液を導電性基材上に塗工することが好ましい。塗工方法としてはロールコーター、グラビア

コーター、スリットダイコーター等が使用可能である。焼付温度は導電性基材の到達温度として１００～２５０℃、焼付時間は１０～６０秒が好ましい。１００℃未満では硝化綿系樹脂が十分に硬化せず、２５０℃を超えると活物質層との密着性が低下する場合がある。本実施形態に用いる樹脂は硝化綿系樹脂、アクリル系樹脂又はキトサン系樹脂のいずれかを含むことが好ましい。導電性樹脂層には導電性を持たせるために導電材（導電性粒子）を添加するが、その分散性が大きく電気特性に影響する。種々の樹脂に導電性粒子を添加して樹脂層の体積固有抵抗を調査した結果、硝化綿系樹脂、アクリル系樹脂又はキトサン系樹脂のいずれかを含む場合には、導電性基材および活物質などに対する密着性と優れた塗工性とを両立させることができるという本発明者の知見に基づくものである。

[0021] ＜２－１．硝化綿系樹脂＞

本実施形態において、硝化綿系樹脂は、樹脂成分として硝化綿を含む樹脂であり、硝化綿のみからなるものであってもよく、硝化綿と別の樹脂とを含有するものであってもよい。硝化綿はセルロースの１種であるが、ニトロ基を有する点に特徴がある。硝化綿はニトロ基を有するセルロースであるが、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）等の他のセルロースと比較して、電極に使用する用途としては知られておらず、従来、樹脂フィルムや塗料の原料として用いられている。

[0022] 本発明者らは、この硝化綿に導電材を分散して硝化綿系樹脂組成物を得て、導電性基材上に硝化綿系樹脂と導電材を含有する樹脂層を形成することにより、非水電解質電池のハイレート特性を飛躍的に向上させることができることを知見した。本発明に用いる硝化綿の窒素濃度は１０～１３％、特に１０．５～１２．５％が好ましい。窒素濃度が低すぎると、導電材の種類によっては十分分散できない場合があり、窒素濃度が高すぎると、硝化綿が化学的に不安定になり、電池に用いるには危険だからである。窒素濃度はニトロ基の数に依存するため、窒素濃度の調整はニトロ基数を調整することによって行うことができる。また、上記硝化綿の粘度は、ＪＩＳ　Ｋ－６７０３に

基づく測定値が、通常１～６．５秒、特に１．０～６秒、酸分は０．００６％以下、特に０．００５％以下であることが推奨される。これらの範囲を逸脱すると、導電材の分散性、電池特性が低下する場合がある。

[0023] 本実施形態の硝化綿系樹脂は、硝化綿を１００質量部であるものを使用できるが、他の樹脂成分と併用して使用することもでき、併用する場合には少なくとも硝化綿系樹脂を全樹脂成分に対して２０質量部以上、特に２５質量部以上含むことが好ましい。種々の樹脂に導電材を添加して樹脂層の抵抗を調査した結果、硝化綿系樹脂を２０質量部以上含むと樹脂層の抵抗が飛躍的に低減化でき、十分なハイレート特性が得られることがわかった。これは硝化綿の配合量が少なすぎると導電材の分散に対する硝化綿配合による改善効果が得られず、２０質量部以上の硝化綿系樹脂を添加することにより、樹脂層の抵抗を十分低くできないできるためと推定される。

[0024] 本実施形態の硝化綿系樹脂は、上述した硝化綿と併用して種々の樹脂を添加することが可能である。本実施形態においては、電池性能（キャパシタ性能を含む。以下同じ）を調査した結果、メラミン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、エポキシ系樹脂を添加することにより、樹脂成分として硝化綿を１００％使用した場合と同様かそれ以上に電池性能を向上させることができることがわかった。以下にそれぞれの添加について説明する。

[0025] 硝化綿系樹脂は、メラミン系樹脂を含有することが好ましい。メラミン系樹脂は硝化綿と架橋反応を起こすため、樹脂の硬化性が向上し、導電性基材との密着性も向上することにより、電池性能が向上するものと推定される。添加量は、硝化綿を１００質量％としたときの割合が５～２００質量％、より好ましくは１０～１５０質量％である。５質量％未満では添加する効果が低く、２００質量％を超えると樹脂層が硬くなりすぎ、切断時や捲回時にかえって剥離しやすくなり、放電レート特性が低下する場合がある。メラミン系樹脂としてはブチル化メラミン、イソブチル化メラミン、メチル化メラミンなどを用いることができる。

[0026] 硝化綿系樹脂は、アクリル系樹脂を含有することが好ましい。アクリル系

樹脂は導電性基材、特にアルミニウム、銅との密着性に優れることから、添加することによりさらに導電性基材との密着性が向上する。添加量は、硝化綿を１００質量％としたときの割合が５～２００質量％、特に１０～１５０質量％が好ましい。５質量％未満では添加する効果が低く、２００質量％を超えると導電材の分散に悪影響を及ぼして放電レート特性が低下する場合がある。アクリル系樹脂としてはアクリル酸あるいはメタクリル酸およびそれらの誘導体を主成分とする樹脂、また、これらのモノマを含むアクリル共重合体を用いることができる。具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソプロピルなどやその共重合体である。また、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどの極性基含有アクリル系化合物やその共重合体を用いることもできる。アクリル系樹脂の重量平均分子量は、例えば、３万～１００万であり、具体的には例えば３万，４万，５万，６万，７万，８万，９万，１０万，１５万，２０万，３０万，４０万，５０万，６０万，７０万，８０万，９０万，１００万であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0027] 硝化綿系樹脂は、固形分としての成分を硝化綿単独で使用しても良いが、本発明においては、硝化綿とポリアセタール系樹脂を併用することが好ましい。ポリアセタール系樹脂は可撓性、硝化綿との相溶性に優れていることから、樹脂層に適度な柔軟性を与え、捲回後における合剤層との密着性が向上するものと推定される。添加量は、硝化綿を１００質量％（固形分）としたときの割合が５～２００質量％、特に２０～１５０質量％が好ましい。５質量％未満では添加する効果が低く、２００質量％を超えると導電材の分散に悪影響を及ぼして放電レート特性が低下する場合がある。ポリアセタール系樹脂としては、ポリビニルブチラール、ポリアセトアセタール、ポリビニルアセトアセタールなどが使用可能である。ポリアセタール系樹脂の重量平均分子量は、例えば、１万～５０万であり、具体的には例えば１万，２万，３万，４万，５万，６万，７万，８万，９万，１０万，１５万，２０万，５０

万であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0028] 硝化綿系樹脂は、エポキシ系樹脂を含有することが好ましい。エポキシ系樹脂は金属との密着性に優れることから、添加することによりさらに導電性基材との密着性が向上する。添加量は、硝化綿を１００質量％としたときの割合が５～２００質量％、特に１０～１５０質量％が好ましい。５質量％未満では添加する効果が低く、２００質量％を超えると導電材の分散に悪影響を及ぼして放電レート特性が低下する場合がある。エポキシ系樹脂としてはビスフェノールＡ型エポキシ、ビスフェノールＦ型エポキシ、テトラメチルビフ

ェニル型といったグリシジルエーテル型が好ましい。エポキシ系樹脂の重量平均分子量は、例えば、３００～５万であり、具体的には例えば３００，５００，１０００，２０００，３０００，４０００，５０００，１万，２万，５万であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。

[0029] このように、硝化綿系樹脂は、メラミン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、エポキシ系樹脂のうちの少なくとも一種と、硝化綿とを含むことが好ましい。

[0030] また、硝化綿系樹脂は、アクリル系樹脂とポリアセタール系樹脂のうちの少なくとも一種と、メラミン系樹脂と、硝化綿とを含むことがさらに好ましい。このような組み合わせの場合に、放電レート特性が特に良好になるからである。また、アクリル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、メラミン系樹脂、及び硝化綿の合計を１００質量％としたとき、メラミン系樹脂が１０～４０質量％であり、硝化綿が５０～７０質量％であることがさらに好ましい。この場合に、放電レート特性がさらに良好になるからである。

[0031] ＜２－２．アクリル系樹脂＞

本実施形態で用いるアクリル系樹脂は、アクリル酸若しくはメタクリル酸、又はこれらの誘導体を主成分とするモノマから形成された樹脂である。アクリル系樹脂のモノマ中のアクリル成分の割合は、例えば５０質量％以上で

あり、好ましくは、８０質量％以上である。上限は、特に規定されず、アクリル系樹脂のモノマが実質的にアクリル成分のみで構成されてもよい。また、アクリル系樹脂のモノマは、アクリル成分一種を単独で又はを二種以上含んでいてもよい。

[0032] アクリル系樹脂の中でもメタクリル酸又はその誘導体と極性基含有アクリル系化合物の中から少なくともひとつをモノマとして含むアクリル共重合体が好ましい。これらのモノマを含むアクリル共重合体を用いることにより、ハイレート特性がさらに向上するからである。メタクリル酸又はその誘導体としては、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピルなどが挙げられる。極性基含有アクリル系化合物としてはアクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどがある。さらに極性基含有アクリル系化合物の中でもアミド基を有するアクリル化合物が好ましい。アミド基を有するアクリル化合物としてアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどがある。

[0033] アクリル系樹脂の重量平均分子量は、特に限定されないが、３００００以上、２０００００以下が好ましい。分子量が小さすぎると、樹脂層の柔軟性が低く、小さい曲率半径で集電体を捲回すると樹脂層にクラックが発生して電池等の容量が低下する場合があり、分子量が大きすぎると、密着性が低くなる傾向があるからである。重量平均分子量は、導電材添加前の樹脂液にてＧＰＣ（ゲル排除クロマトグラフィー）を用いて測定することができる。

[0034] ＜２－３．キトサン系樹脂＞

本実施形態において、キトサン系樹脂は、樹脂成分としてキトサン誘導体を含む樹脂である。キトサン系樹脂は、キトサン誘導体が１００質量％であるものを使用できるが、他の樹脂成分と併用して使用することもでき、併用する場合には少なくともキトサン誘導体を全樹脂成分に対して５０質量％以上、特に８０質量％以上含むことが好ましい。キトサン誘導体は、例えばヒドロキシアルキルキトサンであり、具体的には、ヒドロキシエチルキトサン

、ヒドロキシプロピルキトサン、ヒドロキシブチルキトサン、グリセリル化キトサン、グリセリル化キトサン等が挙げられる。

[0035] キトサン系樹脂は、好ましくは、有機酸を含む。有機酸としては、ピロメリット酸、テレフタル酸などが挙げられる。有機酸の添加量は、キトサン誘導体１００質量％に対して２０～３００質量％が好ましく、５０～１５０質量％がさらに好ましい。有機酸の添加量が少なすぎても多すぎても所望の凹凸形状を得ることが困難になる。

[0036] キトサン誘導体の重量平均分子量は、例えば、３万～５０万であり、具体的には例えば３万，４万，５万，６万，７万，８万，９万，１０万，１５万，２０万，５０万であり、ここで例示した数値の何れか２つの間の範囲内であってもよい。重量平均分子量は、ＧＰＣ（ゲル排除クロマトグラフ）によって測定したものを意味する。

[0037] ＜２－４．導電性粒子＞

集電体は電極から対極に移動する電子の通路となるので、その表面にも導電性が必要である。硝化綿系樹脂、アクリル系樹脂又はキトサン誘導体は、いずれも絶縁性を有するので、導電性を付与するために導電性粒子を添加しなければならない。本実施形態で用いる導電性粒子としては炭素粉末、金属粉末などが使用可能であるが、その中でも炭素粉末が好ましい。炭素粉末としてはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラック、カーボンナノチューブなどが使用可能である。また、導電性があれば炭素繊維やカーボンナノチューブなども使用可能である。これらの中でも、比較的アグリゲートが長くかつ比較的少ない添加量で導電性を向上させることができるアセチレンブラックを用いることが好ましい。添加量を少なくすることで活物質層あるいは電極材層との密着性の低下を抑えることができる。導電性粒子の添加量は、樹脂層の樹脂１００質量部に対して２０質量部以上、８０質量部以下が好ましい。２０質量部未満では樹脂層の抵抗が高くなり、８０質量部を超えると樹脂層表面の活物質層あるいは電極材層との密着性が低下する場合があるからである。導電材を樹脂液に分散するにはプラネタリミキ

サ、ボールミル、ホモジナイザ等を用いることによって分散することが可能である。

[0038] ＜３．樹脂層表面の粗度Ｒａ＞

本実施形態に用いる導電性を有する樹脂層の表面粗度Ｒａは、０．１μｍ以上１．０μｍ以下であることが好ましい。具体的な測定方法としては、中心線平均粗さＲａを株式会社小坂研究所製表面粗さ測定器ＳＥ－３０Ｄを用いてＪＩＳＢ０６０１（１９８２）に沿って測定を行えばよい。この表面粗度Ｒａが１．０μｍ超であると凹凸が大きく、溝が深くなるため、活物質ペーストが流れ込みにくくなる。一方、この表面粗度Ｒａが０．１μｍ未満であると凹凸が小さく、溝が浅くなるため、流れ込んだ活物質ペーストが強固に密着しにくくなる。この表面粗度Ｒａは、０．１、０．２、０．３、０．４、０．５、０．６、０．７、０．８、０．９、１．０μｍのうち任意の２つの数値の範囲内であってもよい。

[0039] 本実施形態に用いる導電性を有する樹脂層の膜厚さをｔ［μｍ］、その樹脂層表面の凹凸の平均傾斜角をθａ［度］としたとき、集電体のｔ［μｍ］およびθａ［度］は、（１／３）ｔ＋０．５≦θａ≦（１／３）ｔ＋１０となる好適な範囲に収まることが好ましい。集電体のｔ［μｍ］およびθａ［度］がこの範囲内であれば、活物質ペーストが全体に流れ込みやすい電性樹脂層表面とすることができることにくわえて、活物質の樹脂層表面への密着性も向上することができる。なお、樹脂層の膜厚さｔ［μｍ］は、フィルム厚み測定機　計太郎Ｇ（セイコーｅｍ製）を用いて、樹脂層形成部と未形成部（アルミ箔のみの部分）の厚みの差から算出可能である。

[0040] 図１は、平均傾斜角θaの計算方法を説明するための概念図である。平均傾斜角θaの計算方法は以下のとおりである。まず、表面凹凸を測定する装置を用いて、樹脂層表面を針にてなぞり、表面形状を装置が読み取る。このとき、表面凹凸の形状が数値として読み取られているので、各山と谷の差を計算することができる。このとき、θaは各高さｈの三角形の角度を表している。こうして得られた各山の高さの和と基準長さＬを用いたときの角度を以下の

式で計算する。

[0041] [数1]

$$\theta a = \tan^{-1}\left(\frac{h_1 + h_2 + h_3 + \cdots + h_n}{L}\right)$$

[0042] 具体的な平均傾斜角θａの測定法としては、株式会社小坂研究所製表面粗さ測定器ＳＥ－３０Ｄを用いて測定を行えばよい。そして、測定結果に基づいて基準長さＬ間における各凹凸の高さをそれぞれｈ１、ｈ２、ｈ３、・・・ｈｎとしたとき、上記の式にて平均傾斜角θａを算出すればよい。

[0043] ＜３－１．厚さｔと平均山高さθａの関係＞

図２は、θａ大の場合（上限値θａ≦（１／３）ｔ＋１０）の塗布性および密着性について説明するための概念図である。導電性樹脂層表面の凹凸の状態を規定する値に凹凸の平均傾斜角θａ［度］がある。この図に示すように、同じ平均傾斜角θａ［度］を持っている導電性樹脂層において膜厚さｔ［μｍ］が変化した場合、活物質ペーストの流れ込みやすさが変化する。膜厚さｔが薄い場合、塗料のレベリング性は悪くなり、導電性樹脂層の山の凹部と凸部の先端は尖るような形状となる。膜厚さｔが厚い場合では同じ塗料物性であっても凹部のレベリング性が進みやすく、凹部と凸部は丸くなりやすくなる。そのため、同じθａの値であっても膜厚さｔが薄い方が上塗りの塗料が流れ込みにくくなる。すなわち、同じθaであっても膜厚ｔが大きいほうが活物質ペーストが流れ込みやすい。逆に言うと、膜厚ｔが薄い場合に、θａが大きくなると凹凸は密集している状態となり、活物質ペーストが完全に流れ込んでいかない場合がある。

[0044] そのため、同じθaであっても膜厚ｔの違いによって流れ込みにくさが異なり、大きな平均傾斜角θａに対して膜厚ｔが小さく、θａ＞（１／３）ｔ＋１０のような条件になると、導電性樹脂層の表面に凹凸が密集し、塗料が流れ込みにくくなるため、ハイレート特性の向上は見られなくなる。言い換えれ

ば、大きな平均傾斜角θａに対して膜厚ｔが小さいと、活物質ペーストなどを塗工する際に活物質ペーストなどが導電性樹脂層の凹凸の凹部に流れ込みにくく、導電性樹脂層と活物質層又は電極材層との間にわずかな空隙ができる場合があるため電池特性が低下しやすい。したがって、平均傾斜θａが大きい場合、膜厚さｔが大きいほうが電池特性が良い。

[0045] 図３は、θａ小の場合（下限値(１／３)ｔ＋０．５≦θａ）の塗布性および密着性について説明するための概念図である。この図に示すように、平均傾斜角θａ小の場合には、膜厚ｔの大小にかかわらずどちらも活物質ペーストが流れ込みやすいが、膜厚ｔが厚いとレベリング性によって丸みを帯びることによって導電性樹脂層の表面が平坦に近づく。すなわち、小さな平均傾斜角θａに対して膜厚ｔが大きく、θａ＜(１／３)ｔ＋０．５のような条件になると、活物質ペーストは流れ込みやすいが、導電性樹脂層の表面と活物質との接触面積は増加せず、密着性も上がらないため、ハイレート特性の向上は見られない。言い換えると、平均傾斜角θａ小の場合には膜厚さｔが厚いと、同じ塗料物性であっても凹部のレベリング性が進みやすく、凹部と凸部は丸くなりやすくなる。その結果、導電性樹脂層の表面と活物質との接触面積が低下し、密着性が低下するためため電池特性が低下しやすい。したがって、平均傾斜θａが小さい場合、膜厚さｔが薄いほうが電池特性が良い。

[0046] 本実施形態で用いる導電性樹脂層を形成するための導電性ペーストをグラビアコーターにて導電性基材の表面に塗工した際、粘度や表面張力を調整し、レベリング性を落とした塗料では、グラビア版の形状のまま基材に転写することができる。また、粘度、表面張力を変えることによりレベリング性を上げ、版形状よりもなだらかな表面を得ることができる。このとき、θａ＜(１／３)ｔ＋０．５である場合、活物質塗料は導電性樹脂層の表面の凹部に流れ込みやすいが、接触面積は増加せず、密着性も上がらないため、ハイレート特性の向上は見られない。一方で、θａ＞(１／３)ｔ＋１０を上回る場合、導電性樹脂層の表面の凹凸が密集し、導電性樹脂層の表面の凹部に活物質塗料が流れ込みにくくなるため、ハイレート特性の向上は見られない。した

がって、本実施形態における導電性を有する樹脂層の膜厚さをｔ［μｍ］、樹脂層表面の凹凸の平均傾斜角をθａ［度］としたとき、平均傾斜角θａおよび膜厚ｔは、（１／３）ｔ＋０．５≦θａ≦（１／３）ｔ＋１０の数式の範囲内に収まることが好ましい。

[0047] このように、平均傾斜角θａおよび膜厚ｔは、（１／３）ｔ＋０．５≦θａ≦（１／３）ｔ＋１０の数式の範囲内に収まる場合には、後述する実施例で示すように、活物質ペーストが全体に流れ込みやすく、活物質との密着性にも優れる導電性樹脂層表面とすることができる。すなわち、このようにすれば、導電性を有する樹脂層の膜厚さ、表面粗度、凹凸の密集状況をバランスのよい範囲内にすることができるため、活物質ペーストなどの塗工性および活物質ペーストなどの密着性という互いにトレードオフの関係にある特性を同時にバランスよく実現することが可能になる。そのため、この構成によれば、導電性樹脂層の表面と活物質などとの密着性を改善することができる。そのため、この集電体を用いることにより、ハイレート特性向上や電極寿命向上に優れる非水電解質電池、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタを得ることができる。

[0048] ＜３－２．厚さｔと平均山高さθａの調整方法＞

ここで、導電性樹脂層表面のＲａとθａ（本明細書では、両者をあわせて粗度という）は、樹脂の種類、配合量、塗料物性（粘度、表面張力）よって変えることができる。また、スムージングロールの使用などによっても変えることができる。

[0049] （１）塗料物性によって制御する方法

本実施形態において、導電性樹脂層表面の粗度の調整は、樹脂配合比や塗料物性、塗工してから焼付けるまでの時間を制御することにより可能である。樹脂配合比では添加樹脂による硬化によって網目構造ができ、粗度の増加が見られる。また、塗料物性においては粘度、表面張力が重要である。粘度が低く、表面張力の低い塗料はレベリング性が高く、Ｒａやθａは低くなり、粘度、表面張力が高い場合には、Ｒａ、θａが高くなる。樹脂組成や用い

られている溶剤によってそれぞれ好ましい粘度や表面張力の範囲があり、その範囲によってＲａとθａをコントロールすることができる。表面張力もしくは粘度のどちらかが低くなると、Ｒａとθａがそれぞれ下がることになる。

[0050] 塗料の表面張力が５０～７５ｍＮ／ｍの範囲内であるとき、粘度は１ｍＰａ・ｓ以上１００００ｍＰａ・ｓ以下が好ましい。さらに好ましくは１０ｍＰａ・ｓ以上５０００ｍＰａ・ｓである。塗料の表面張力が２０～５０ｍＮ／ｍの範囲内であるとき、粘度は１０ｍＰａ・ｓ以上、１００００ｍＰａ・ｓ以下が好ましい。さらに好ましくは５０ｍＰａ・ｓ以上５０００ｍＰａ・ｓ以下である。

[0051] （２）樹脂によって制御する方法

樹脂の種類によって主にＲａが変化する。樹脂によって硬化時に３次元網目構造を取る樹脂や、平滑な２次元になる樹脂もある。メラミンやエポキシ、セルロース類などの硬化性樹脂においてはミクロな３次元網目構造になり、それに伴いＲａが高くなり、オレフィン系などの樹脂ではＲａは低くなる。

[0052] 導電性樹脂層を形成する樹脂は硝化綿系樹脂、キトサン誘導体、アクリル系樹脂が好ましい。導電性樹脂層には導電性を持たせるために導電材を添加するが、その分散性が大きく電気特性に影響する。各種樹脂において実験を行い検討した結果、硝化綿系樹脂、キトサン誘導体、アクリル系樹脂が好ましいことがわかっている。また、上記樹脂にエポキシ樹脂やメラミン樹脂、多価カルボン酸などの硬化剤を添加してもよい。

[0053] ＜４．電極構造体＞

本実施形態の集電体の少なくとも片面に活物質層又は電極材層を形成することによって、本発明の電極構造体を得ることができる。電極材層を形成した蓄電部品用の電極構造体については後述する。まず、活物質層を形成した電極構造体の場合、この電極構造体とセパレータ、非水電解質等を用いて非水電解質電池を製造することができる。本発明の非水電解質電池用電極構造

体および非水電解質電池において集電体以外の部材は、公知の非水電池用部材を用いることが可能である。

[0054] 本実施形態において形成される活物質層は、従来、非水電解質電池用として提案されているものでよい。例えば、正極としてはアルミニウム箔を用いた本発明の集電体に、活物質として$LiCoO_2$、$LiMnO_2$、$LiNiO_2$等を用い、導電材としてアセチレンブラック等のカーボンブラックを用い、これらをバインダであるＰＶＤＦに分散したペーストを塗工することにより、本実施形態の正極構造体を得ることができる。

[0055] 負極としては、導電性基材として銅箔を用いた本発明の集電体に活物質として例えば黒鉛、グラファイト、メソカーボンマイクロビーズ等を用い、これらを増粘剤であるＣＭＣに分散後、バインダであるＳＢＲと混合したペーストを塗工することにより、本発明の負極構造体を得ることができる。

[0056] ＜５．非水電解質電池＞

上記の正極構造体と負極構造体の間に非水電解質を有する非水電解質電池用電解液を含浸させたセパレータで挟むことにより、本実施形態の非水電解質電池を構成することができる。非水電解質およびセパレータは公知の非水電解質電池用として用いられているものを使用可能である。電解液は溶媒として、カーボネート類やラクトン類等を用いることができ、例えば、ＥＣ（エチレンカーボネイト）とＥＭＣ（エチルメチルカーボネイト）の混合液に電解質として$LiPF_6$や$LiBF_4$を溶解したものを用いることができる。セパレータとしては例えばポリオレフィン製のマイクロポーラスを有する膜を用いることができる。

[0057] ＜６．蓄電部品（電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ等）＞

本実施形態の集電体は大電流密度での放電が必要な電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタ等の蓄電部品にも適応可能である。本実施形態の蓄電部品用電極構造体は本実施形態の集電体に電極材層を形成することによって得られ、この電極構造体とセパレータ、電解液等によって、電気二重

層キャパシタやリチウムイオンキャパシタ等の蓄電部品を製造することができる。本実施形態の電極構造体および蓄電部品において集電体以外の部材は、公知の電気二重層キャパシタ用やリチウムイオンキャパシタ用の部材を用いることが可能である。

[0058] 電極材層は正極、負極共、電極材、導電材、バインダよりなる。本発明においては、本実施形態の集電体の少なくとも片側に前記電極材層を形成することによって電極構造体を得ることができる。ここで、電極材には従来、電気二重層キャパシタ用、リチウムイオンキャパシタ用電極材料として用いられているものが使用可能である。例えば、活性炭、黒鉛などの炭素粉末や炭素繊維を用いることができる。導電材としてはアセチレンブラック等のカーボンブラックを用いることができる。バインダとしては、例えば、ＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン）やＳＢＲ（スチレンブタジエンゴム）を用いることができる。また、本発明の蓄電部品は、本発明の電極構造体にセパレータを挟んで固定し、セパレータに電解液を浸透させることによって、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタを構成することができる。セパレータとしては例えばポリオレフィン製のマイクロポーラスを有する膜や電気二重層キャパシタ用不織布等を用いることができる。電解液は溶媒として例えばカーボネート類やラクトン類を用いることができ、電解質は陽イオンとしてはテトラエチルアンモニウム塩、トリエチルメチルアンモニウム塩等、陰イオンとしては六フッ化りん酸塩、四フッ化ほう酸塩等を用いることができる。リチウムイオンキャパシタはリチウムイオン電池の負極、電気二重層キャパシタの正極を組み合わせたものである。これらの製造方法は本実施形態の集電体を用いる以外は、公知の方法に従って行うことができ、特に制限されるものではない。

[0059] 以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

実施例

[0060] 以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定さ

れるものではない。

[0061] ＜実施例１～３＞

表１に示すように、主樹脂として硝化綿（ＪＩＳ　Ｋ６７０３Ｌ１／４）５４質量部（硝化綿の重量はいずれも固形分の重量である）、アクリル樹脂としてアクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体（アクリル酸メチル：メタクリル酸＝９５：５、重量平均分子量７００００）１６質量部、メラミン樹脂としてメチロールメラミン樹脂（数平均分子量２７００）３０量部をＭＥＫに溶解した樹脂液に、樹脂成分（樹脂の固形分、以下同じ）に対して６０質量％のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が５００ｍＰａ・ｓ、表面張力が３５ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗布し、塗膜厚さが１、２、４μｍとなるように集電体を作製した。樹脂層の厚さはフィルム厚み測定機　計太郎Ｇ（セイコーｅｍ製）を用いて、樹脂層形成部と未形成部（アルミ箔のみの部分）の厚みの差から樹脂層の厚さを算出した（以下、同様である）。

[0062] ＜実施例４～６＞

表１に示すように、主樹脂として硝化綿（ＪＩＳ　Ｋ６７０３Ｌ１／４）５４質量部（硝化綿の重量はいずれも固形分の重量である）と、ポリアセタールとしてポリビニルブチラール樹脂（重量平均分子量９００００）１６質量部、メラミン樹脂としてメチロールメラミン樹脂（数平均分子量２７００）３０量部をＭＥＫに溶解した樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量％のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、本発明例４～６に用いる塗料の粘度が５０、２０００、８０００ｍＰａ・ｓ、表面張力が３５、３８、４１ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さが２μｍになるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0063] ＜実施例７＞

表１に示すように、主樹脂として硝化綿（ＪＩＳ　Ｋ６７０３Ｌ１／４）４０質量部（硝化綿の重量はいずれも固形分の重量である）と、ポリアセタールとしてポリビニルブチラール樹脂（重量平均分子量９００００）１６質量部、メラミン樹脂としてメチロールメラミン樹脂（数平均分子量２７００）３０質量部、エポキシ樹脂としてビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（重量平均分子量２９００）１４質量部をＭＥＫに溶解した樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量％のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が３５００ｍＰａ・ｓ、表面張力が２９ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さが２μｍになるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0064] ＜実施例８＞

表１に示すように、主樹脂として硝化綿（ＪＩＳ　Ｋ６７０３Ｌ１／４）８０質量部（硝化綿の重量はいずれも固形分の重量である）と、メラミン樹脂としてメチロールメラミン樹脂（数平均分子量２７００）２０量部をＭＥＫに溶解した樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量％のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が５００ｍＰａ・ｓ、表面張力が３３ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さが２μｍになるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0065] ＜実施例９＞

表１に示すように、主樹脂として硝化綿（ＪＩＳ　Ｋ６７０３Ｌ１／４）１００質量部（硝化綿の重量はいずれも固形分の重量である）をＭＥＫに溶解した樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量％のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が５００ｍＰａ・ｓ、表面張力が３２ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さが２μｍになるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0066] ＜比較例１＞

表１に示すように、主樹脂として硝化綿（ＪＩＳ　Ｋ６７０３Ｌ１／４）５４質量部（硝化綿の重量はいずれも固形分の重量である）、アクリル樹脂としてアクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体（アクリル酸メチル：メタクリル酸＝９５：５、重量平均分子量７００００）１６質量部、メラミン樹脂としてメチロールメラミン樹脂（数平均分子量２７００）３０量％をＭＥＫに溶解した樹脂液に、樹脂成分（樹脂の固形分、以下同じ）に対して６０質量％のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が１１０００ｍＰａ・ｓ、表面張力が３５ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さが２μｍとなるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0067] ＜比較例２＞

表１に示すように、主樹脂として硝化綿（ＪＩＳ　Ｋ６７０３Ｌ１／４）５４質量部（硝化綿の重量はいずれも固形分の重量である）と、ポリアセタールとしてポリビニルブチラール樹脂１６質量部、メラミン樹脂としてメチロールメラミン樹脂３０量部をＭＥＫに溶解した樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量％のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し粘度を２０　ｍＰａ・ｓ、表面張力を２８ｍＮ／ｍに調整し塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さが２μｍになるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0068] ＜比較例３＞

表１に示すように、主樹脂としてポリエチレン（重量平均分子量８０００）のエマルジョン樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量％のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が１０００ｍＰａ・ｓ、表面張力が６８ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコー

ターにて塗膜厚さが２μｍになるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0069] ＜比較例４＞

主樹脂としてポリプロピレン（重量平均分子量１００００００）のエマルジョン樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量%のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が１０００ｍＰａ・ｓ、表面張力が６１ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さが２μｍになるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0070] [表1]

	樹脂1	質量%	樹脂2	質量%	樹脂3	質量%	樹脂4	質量%
実施例1	硝化綿	54	アクリル	16	メラミン	30	−	−
実施例2	硝化綿	54	アクリル	16	メラミン	30	−	−
実施例3	硝化綿	54	アクリル	16	メラミン	30	−	−
実施例4	硝化綿	54	ポリアセタール	16	メラミン	30	−	−
実施例5	硝化綿	54	ポリアセタール	16	メラミン	30	−	−
実施例6	硝化綿	54	ポリアセタール	16	メラミン	30	−	−
実施例7	硝化綿	40	ポリアセタール	16	メラミン	30	エポキシ	14
実施例8	硝化綿	80	−	−	メラミン	20	−	−
実施例9	硝化綿	100	−	−	−	−	−	−
比較例1	硝化綿	54	アクリル	16	メラミン	30	−	−
比較例2	硝化綿	54	ポリアセタール	16	メラミン	30	−	−
比較例3	ポリエチレン	100	−	−	−	−	−	−
比較例4	ポリプロピレン	100	−	−	−	−	−	−

[0071] ＜実施例１０～１２＞

表２に示すように、アクリル樹脂（モノマとしてアクリル酸６０質量%、メチルアクリレート２０質量%、ブチルアクリレート２０質量%、重量平均分子量１１００００）のエマルジョン樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量%のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が５００ｍＰａ・ｓ、表面張力が６５ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さがそれぞれ１、２、４μｍとなるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0072] ＜実施例１３～１５＞

表２に示すように、アクリル樹脂（モノマとしてアクリル酸５０質量%、ブチルアクリレート２０質量%、アクリルアミド３０質量%、重量平均分子量１００００００）のエマルジョン樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量%のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、実施例１３～１５の粘度が１００、５００、４５００ｍＰａ・ｓ、表面張力が７５、６５、５５ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さがそれぞれ２μｍとなるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0073] ＜実施例１６＞

表２に示すように、アクリル樹脂（モノマとしてメタクリル酸６０質量%、ブチルメタクリレート２０質量%、アクリロニトリル２０質量%、重量平均分子量１１００００）のエマルジョン樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量%のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が２０００ｍＰａ・ｓ、表面張力が６５ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さがそれぞれ２μｍとなるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0074] ＜実施例１７＞

表２に示すように、アクリル樹脂（モノマとしてメタクリル酸８０質量%、ブチルアクリレート１０質量%、アクリルアミド１０質量%、重量平均分子量１４００００）のエマルジョン樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量%のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が２０００ｍＰａ・ｓ、表面張力が５７ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さがそれぞれ２μｍとなるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0075] ＜実施例１８＞

表２に示すように、アクリル樹脂（モノマとしてアクリル酸５０質量%、メチルメタクリレート１５質量%、ブチルアクリレート１０質量%、メタクリル酸エチル２５質量%、重量平均分子量１１００００）のエマルジョン樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量%のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が５００ｍＰａ・ｓ、表面張力が６５ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さがそれぞれ２μｍとなるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0076] ＜比較例５＞

表２に示すように、アクリル樹脂（モノマとしてアクリル酸６０質量%、メチルアクリレート２０質量%、ブチルアクリレート２０質量%、重量平均分子量１１００００）のエマルジョン樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量%のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、溶剤の量を調整して、粘度が１０ｍＰａ・ｓ、表面張力が５１ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さがそれぞれ２μｍとなるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0077] ＜比較例６＞

表２に示すように、アクリル樹脂（モノマとしてメタクリル酸５０質量%、ブチルアクリレート２０質量%、アクリロニトリル３０質量%、重量平均分子量１１００００）のエマルジョン樹脂液に、樹脂成分に対して６０質量%のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、粘度が１００００ｍＰａ・ｓ、表面張力が６１ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さがそれぞれ２μｍとなるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0078]

[表2]

	モノマー1	質量%	モノマー2	質量%	モノマー3	質量%	モノマー4	質量%
実施例10	アクリル酸	60	メチルアクリレート	20	ブチルアクリレート	20	-	-
実施例11	アクリル酸	60	メチルアクリレート	20	ブチルアクリレート	20	-	-
実施例12	アクリル酸	60	メチルアクリレート	20	ブチルアクリレート	20	-	-
実施例13	アクリル酸	50	ブチルアクリレート	20	アクリルアミド	30	-	-
実施例14	アクリル酸	50	ブチルアクリレート	20	アクリルアミド	30	-	-
実施例15	アクリル酸	50	ブチルアクリレート	20	アクリルアミド	30	-	-
実施例16	メタクリル酸	60	ブチルメタクリレート	20	アクリロニトリル	20	-	-
実施例17	メタクリル酸	80	ブチルアクリレート	10	アクリルアミド	10	-	-
実施例18	アクリル酸	50	メチルメタクリレート	15	ブチルアクリレート	10	メタクリル酸エチル	25
比較例5	アクリル酸	60	メチルアクリレート	20	ブチルアクリレート	20	-	-
比較例6	メタクリル酸	50	ブチルメタクリレート	20	アクリロニトリル	30	-	-

[0079] ＜実施例１９～２１＞

表３に示すように、ヒドロキシアルキルキトサン（重量平均分子量８００００）６０質量%、トリメリット酸を４０質量%をＮＭＰに溶解させた樹脂成分に対して６０質量%のアセチレンブラックを添加し、ボールミルにて８時間分散し、実施例１９～２１の粘度が２００、２０００、４５００ｍＰａ・ｓ、表面張力が４５、４１、４１ｍＮ／ｍとなるように調整し、塗料とした。この塗料を厚さ２０μｍのアルミニウム箔（ＪＩＳ　Ａ１０８５）の片面にグラビアコーターにて塗膜厚さがそれぞれ２μｍとなるように塗布し、３０秒加熱して集電体を作製した。

[0080] [表3]

	樹脂1	質量%	添加剤1	質量%
実施例19	ヒドロキシアルキルキトサン	60	トリメリット酸	40
実施例20	ヒドロキシアルキルキトサン	60	トリメリット酸	40
実施例21	ヒドロキシアルキルキトサン	60	トリメリット酸	40

[0081] ＜特性評価＞

（１）物性評価

（１－１）中心線平均粗さＲａの測定方法

中心線平均粗さＲａを株式会社小坂研究所製表面粗さ測定器ＳＥ－３０Ｄを用いてＪＩＳＢ０６０１（１９８２）に沿って測定を行った。評価結果を表４、表５、表６に示す。

[0082] （１－２）平均傾斜角θａの測定法

株式会社小坂研究所製表面粗さ測定器ＳＥ－３０Ｄを用いて測定を行い、測定結果に基づいて基準長さＬ間における各凹凸の高さをそれぞれｈ１、ｈ２、ｈ３、・・・ｈｎとしたとき、下記の式にて平均傾斜角θａを算出した。評価結果を表４、表５、表６に示す。

[0083] [数2]

$$\theta a = \tan^{-1}\left(\frac{h_1 + h_2 + h_3 + \cdots + h_n}{L}\right)$$

[0084] （２）リチウムイオン電池の放電レート特性評価、電極寿命評価

（２－１）リチウムイオン電池の製造方法

正極には、活物質のＬｉＣｏＯ$_2$と導電材のアセチレンブラックをバインダであるＰＶＤＦ（ポリフッ化ビニリデン）に分散したペーストを厚さ７０μｍにて上記の各集電体に塗工したものを用いた。負極には、活物質の黒鉛をＣＭＣ（カルボキシメチルセルロース）に分散後、バインダであるＳＢＲ（スチレンブタジエンゴム）と混合したペーストを厚さ２０μｍの銅箔に厚さ７０μｍにて塗工したものを用いた。これらの電極構造体にポリプロピレン製マイクロポーラスセパレータを挟んで電池ケースに収め、コイン電池を作製した。電解液としてはＥＣ（エチレンカーボネート）とＥＭＣ（エチルメチルカーボネート）の混合液に１ＭのＬｉＰＦ$_6$を添加した電解液を用いた。

[0085] （２－２）放電レート特性評価方法

充電上限電圧４．２Ｖ、充電電流０．２Ｃ、放電終了電圧２．８Ｖ、温度２５℃において、放電電流レート２０Ｃの条件で、これらのリチウムイオン電池の放電容量（０．２Ｃ基準、単位％）を測定した。（１Ｃはその電池の電流容量（Ａｈ）を１時間（ｈ）で取り出すときの電流値（Ａ）である。２０Ｃでは１／２０ｈ＝３ｍｉｎでその電池の電流容量を取り出すことができる。あるいは充電することができる。）評価結果を表４、表５、表６に示す

。

[0086] ０．２Ｃを１００％としたときの２０Ｃにおける放電レートの評価基準

◎７０％以上

○６０％以上７０％未満

△５０％以上６０％未満

×５０％未満

[0087] （３）電気二重層キャパシタの放電レート特性評価、電極寿命評価

（３－１）電気二重層キャパシタの製造方法

電極材の活性炭、導電材のケッチェンブラックをバインダのＰＶＤＦに分散したペーストを厚さ８０μｍにて上記の集電体に塗工し、正極、負極共同じ電極構造体とした。この電極構造体２枚に電解液を含浸した電気二重層キャパシタ用不織布を挟んで固定し、電気二重層キャパシタを構成した。電解液は溶媒であるプロピレンカーボネートに１．５ＭのＴＥＭＡ（トリエチルメチルアンモニウム）と四フッ化ほう酸を添加したものを用いた。

[0088] （３－２）放電レート特性評価方法）

充電上限電圧２．８Ｖ、充電電流１Ｃ、充電終了条件２ｈ、放電終了電圧０Ｖ、温度２５℃、放電電流レート５００Ｃの条件で、これらの電気二重層キャパシタの放電容量（１Ｃ基準、単位％）を測定した。評価結果を表４、表５、表６に示す。

[0089] １Ｃを１００％としたときの５００Ｃにおける放電レートの評価基準

◎８０％以上

○７０％以上８０％未満

△６０％以上７０％未満

×６０％未満

[0090]

[表4]

	粘度	表面張力	膜厚（μm）	平均粗さRa(μm)	平均傾斜角θa(度)	放電レート特性（LIB）	放電レート特性（キャパシタ）
実施例1	500	35	1	0.18	3.1	◎	◎
実施例2	500	35	2	0.33	4.3	◎	◎
実施例3	500	35	4	0.61	9.5	◎	◎
実施例4	50	35	2	0.12	1.2	○	○
実施例5	2000	38	2	0.56	6.4	◎	◎
実施例6	8000	41	2	0.95	10.6	○	○
実施例7	3500	29	2	0.25	3.9	◎	◎
実施例8	500	33	2	0.18	2.0	○	○
実施例9	500	32	2	0.28	3.5	○	○
比較例1	11000	35	2	1.2	11.0	△	△
比較例2	20	28	2	0.08	0.5	△	△
比較例3	1000	68	2	0.07	0.4	×	×
比較例4	1000	61	2	0.09	0.6	×	×

[0091] [表5]

	粘度	表面張力	膜厚（μm）	平均粗さRa(μm)	平均傾斜角θa(度)	放電レート特性（LIB）	放電レート特性（キャパシタ）
実施例10	500	65	1	0.22	2.0	◎	◎
実施例11	500	65	2	0.31	5.8	◎	◎
実施例12	500	65	4	0.42	9.0	◎	◎
実施例13	100	75	2	0.15	1.5	○	○
実施例14	500	65	2	0.44	2.6	◎	◎
実施例15	4500	55	2	0.88	10.0	○	○
実施例16	2000	65	2	0.55	7.6	◎	◎
実施例17	2000	57	2	0.76	8.2	◎	◎
実施例18	500	65	2	0.23	3.2	◎	◎
比較例5	10	51	2	0.07	1.0	△	△
比較例6	10000	61	4	1.05	10.8	△	△

[0092] [表6]

	粘度	表面張力	膜厚（μm）	平均粗さRa(μm)	平均傾斜角θa(度)	放電レート特性（LIB）	放電レート特性（キャパシタ）
実施例19	200	45	2	0.13	1.8	○	○
実施例20	2000	41	2	0.69	5.0	◎	◎
実施例21	4500	41	2	0.83	9.1	○	○

[0093] ＜結果の考察＞

上記の実施例・比較例の実験結果から、平均傾斜角θａおよび膜厚ｔが、

（１／３）ｔ＋０．５≦θａ≦（１／３）ｔ＋１０の数式の範囲内に収まる

場合には、活物質ペーストが全体に流れ込みやすく、活物質との密着性にも優れる導電性樹脂層表面とすることができる。すなわち、このようにすれば、導電性を有する樹脂層の膜厚さ、表面粗さ、凹凸の密集状況をバランスのよい範囲内にすることができるため、活物質ペーストなどの塗工性および活物質ペーストなどの密着性という互いにトレードオフの関係にある特性を同時にバランスよく実現することが可能になる。そのため、この構成によれば、導電性樹脂層の表面と活物質などとの密着性を改善することができる。そのため、この集電体を用いることにより、ハイレート特性向上や電極寿命向上に優れる非水電解質電池、電気二重層キャパシタやリチウムイオンキャパシタを得ることができる。

[0094] 以上、本発明を実施例に基づいて説明した。この実施例はあくまで例示であり、種々の変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

請求の範囲

［請求項1］ 導電性基材の少なくとも片面に導電性を有する樹脂層を形成した集電体であって、

前記導電性を有する樹脂層の表面粗度Ｒａが０．１μｍ以上１．０μｍ以下であり、かつ、

前記導電性を有する樹脂層の膜厚さをｔ［μｍ］、前記樹脂層表面の凹凸の平均傾斜角をθａ［度］としたとき、

（１／３）ｔ＋０．５≦θａ≦（１／３）ｔ＋１０

となる範囲である、集電体。

［請求項2］ 前記導電性を有する樹脂層が、硝化綿系樹脂、アクリル系樹脂又はキトサン系樹脂のいずれかの樹脂成分を含む、請求項１に記載の集電体。

［請求項3］ 前記導電性を有する樹脂層が、硝化綿系樹脂にくわえて、アクリル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂からなる群から選ばれる１種以上をさらに含む、請求項１に記載の集電体。

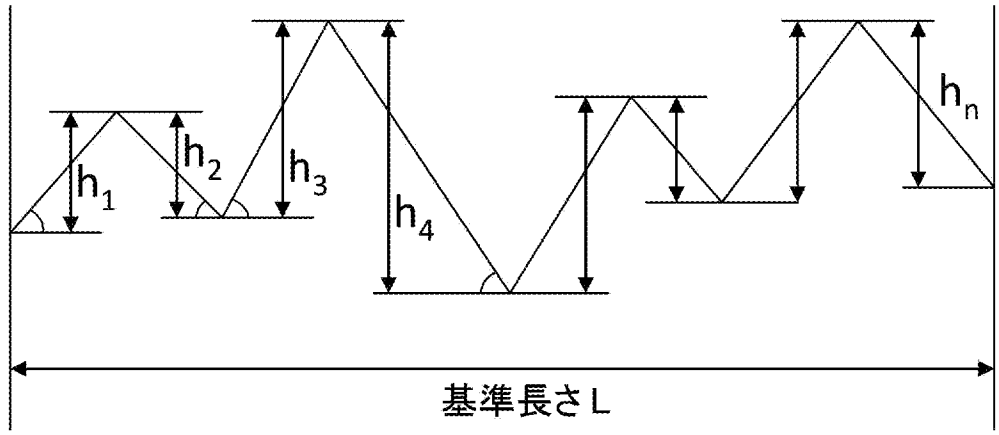
［請求項4］ 請求項１に記載の集電体を用いた電極構造体であって、

前記導電性を有する樹脂層中に活物質を含有するか、又は前記導電性を有する樹脂層上

に形成されている活物質層又は電極材層を有する、電極構造体。

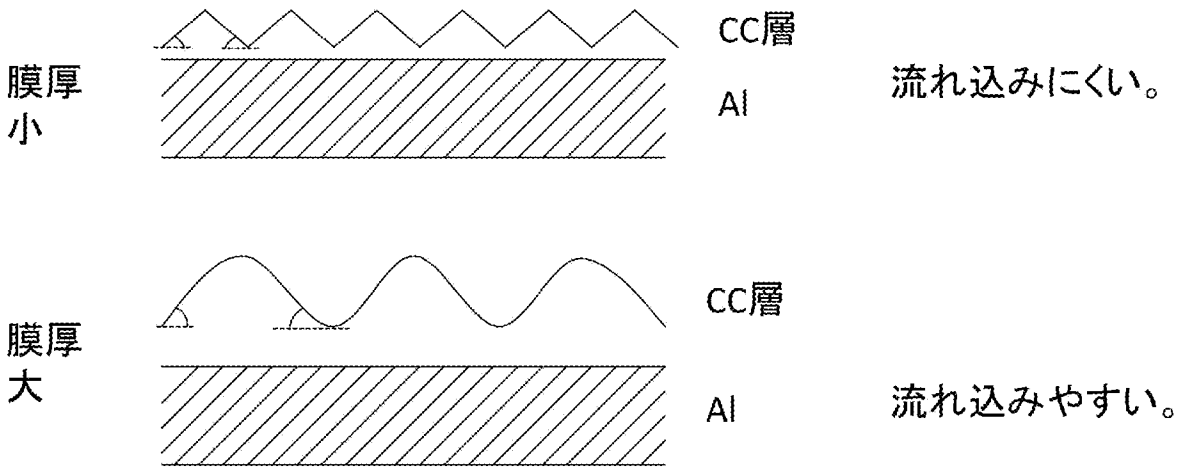
［請求項5］ 請求項３に記載の電極構造体を用いた、非水電解質電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ又は蓄電部品。

[図1]



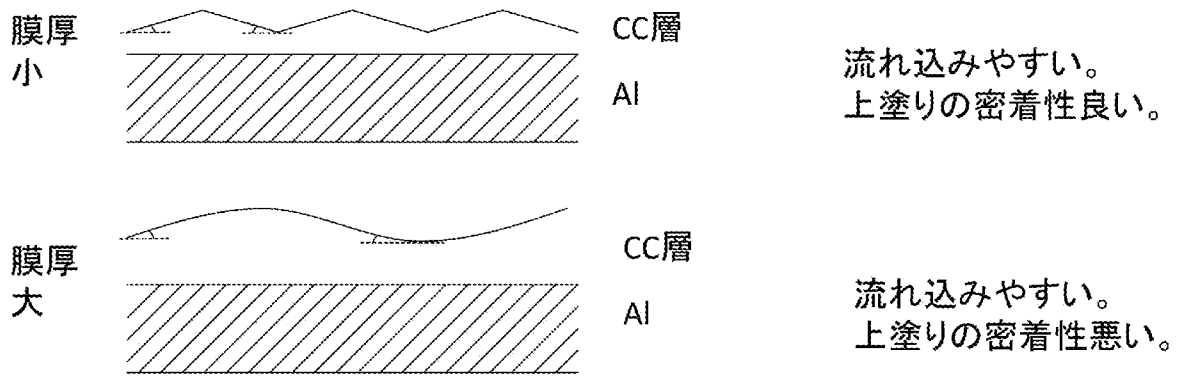
[図2]

θa大の場合 （上限値 θa≦(1/3)t + 10）



[図3]

θa小の場合 （下限値 (1/3) t + 0.5 ≦ θa）



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/069121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/66(2006.01)i, *H01G9/016*(2006.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/66, H01G9/016, H01M4/13

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-108971 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2009-295474 A (NEC Tokin Corp.), 17 December 2009 (17.12.2009), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2006-172973 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 29 June 2006 (29.06.2006), entire text (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 October, 2012 (05.10.12)	16 October, 2012 (16.10.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/069121

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-66633 A (Sony Corp.), 15 March 2007 (15.03.2007), entire text (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６９１２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/66(2006.01)i, H01G9/016(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/66, H01G9/016, H01M4/13

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-108971 A（日本ゼオン株式会社）2010.05.13, 全文（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2009-295474 A（ＮＥＣトーキン株式会社）2009.12.17, 全文（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2006-172973 A（松下電器産業株式会社）2006.06.29, 全文（ファミリーなし）	1-5

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０５．１０．２０１２	国際調査報告の発送日 １６．１０．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｋ　４４２７ 岸　智之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2007-66633 A（ソニー株式会社）2007.03.15，全文（ファミリーなし）	1-5