



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201316601 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：101127143

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/66 (2006.01)*

H01M10/05 (2010.01)

(30)優先權：2011/07/29 日本

2011-166393

(71)申請人：古河天空股份有限公司 (日本) FURUKAWA-SKY ALUMINUM CORP. (JP)

日本

日本製箔股份有限公司 (日本) NIPPON FOIL MFG. CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：本川幸翁 HONKAWA, YUKIOU (JP)；加藤治 KATO, OSAMU (JP)；齊藤聰平
SAITO, SOHEI (JP)；和佐本充幸 WASAMOTO, MITSUYUKI (JP)；片岡次雄
KATAOKA, TSUGIO (JP)

(74)代理人：葉信金

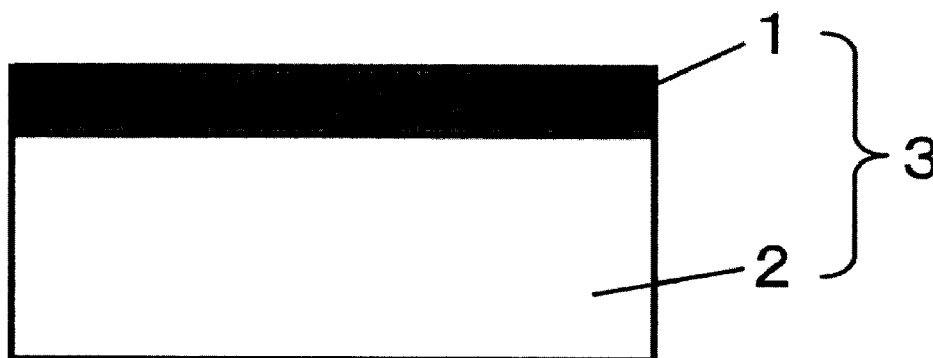
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 14 頁

(54)名稱

集電體、電極結構體、非水電解質電池及蓄電構件

(57)摘要

本發明提供形成了導電性樹脂層的集電體的電化學穩定性得到改善的集電體。本實施方式的集電體(3)，是在導電性基材(2)的至少一面形成導電性樹脂層(1)的集電體(3)。此外，導電性樹脂層(1)包含丙烯類樹脂或硝化棉類樹脂和導電材料。並且，導電性樹脂層(1)中，鋰離子電池的電解液中金屬鋰基準的電極電位+3V 到+4.5V 的範圍內所示的電流響應的最大值，是 10uA/cm² 以下。



1：導電性樹脂層

2：導電性基材

3：集電體



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201316601 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：101127143

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 27 日

(51)Int. Cl. : *H01M4/66 (2006.01)*

H01M10/05 (2010.01)

(30)優先權：2011/07/29 日本

2011-166393

(71)申請人：古河天空股份有限公司 (日本) FURUKAWA-SKY ALUMINUM CORP. (JP)

日本

日本製箔股份有限公司 (日本) NIPPON FOIL MFG. CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：本川幸翁 HONKAWA, YUKIOU (JP)；加藤治 KATO, OSAMU (JP)；齊藤聰平
SAITO, SOHEI (JP)；和佐本充幸 WASAMOTO, MITSUYUKI (JP)；片岡次雄
KATAOKA, TSUGIO (JP)

(74)代理人：葉信金

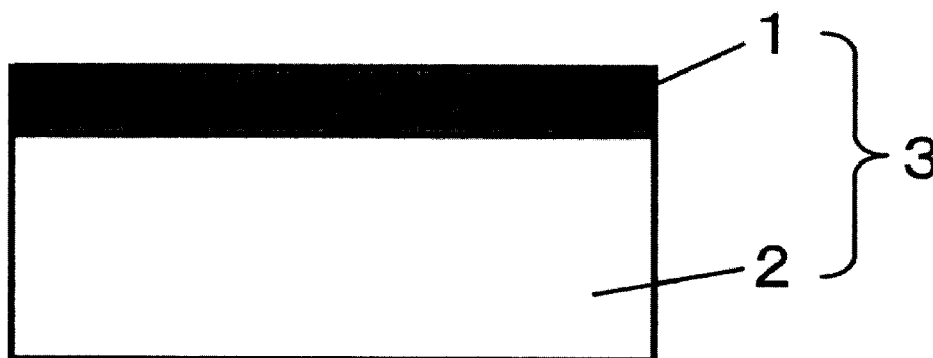
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：2 共 14 頁

(54)名稱

集電體、電極結構體、非水電解質電池及蓄電構件

(57)摘要

本發明提供形成了導電性樹脂層的集電體的電化學穩定性得到改善的集電體。本實施方式的集電體(3)，是在導電性基材(2)的至少一面形成導電性樹脂層(1)的集電體(3)。此外，導電性樹脂層(1)包含丙烯類樹脂或硝化棉類樹脂和導電材料。並且，導電性樹脂層(1)中，鋰離子電池的電解液中金屬鋰基準的電極電位+3V 到+4.5V 的範圍內所示的電流響應的最大值，是 10uA/cm² 以下。



1：導電性樹脂層

2：導電性基材

3：集電體

【發明摘要】

【中文發明名稱】集電體、電極結構體、非水電解質電池及蓄電構件

【中文發明摘要】

本發明提供形成了導電性樹脂層的集電體的電化學穩定性得到改善的集電體。本實施方式的集電體(3)，是在導電性基材(2)的至少一面形成導電性樹脂層(1)的集電體(3)。此外，導電性樹脂層(1)包含丙烯類樹脂或硝化棉類樹脂和導電材料。並且，導電性樹脂層(1)中，鋰離子電池的電解液中金屬鋰基準的電極電位+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值，是10uA/cm²以下。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號說明】

- 1:導電性樹脂層
- 2:導電性基材
- 3:集電體



專利說明書

申請日: 101.7.27
IPC分類: H01M 4/66 (2006.01)
12/5 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】集電體、電極結構體、非水電解質電池及蓄電構件

【中文發明摘要】

本發明提供形成了導電性樹脂層的集電體的電化學穩定性得到改善的集電體。本實施方式的集電體(3)，是在導電性基材(2)的至少一面形成導電性樹脂層(1)的集電體(3)。此外，導電性樹脂層(1)包含丙烯類樹脂或硝化棉類樹脂和導電材料。並且，導電性樹脂層(1)中，鋰離子電池的電解液中金屬鋰基準的電極電位+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值，是10uA/cm²以下。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號說明】

- 1:導電性樹脂層
- 2:導電性基材
- 3:集電體

【發明說明】

【發明所屬之技術領域】

【0001】

本發明涉及集電體、電極結構體、非水電解質電池及蓄電構件。

【先前技術】

【0002】

近年來，為使電動汽車、混合動力汽車能得到充分的加速性能，要求對驅動用鋰離子二次電池能以大電流密度進行充放電。尤其在以大電流密度進行放電的情況下，為了提高電池電壓及容量難以下降的特性(高倍率(high rate)特性)，需要降低電池的內部電阻。內部電阻有構成要素間介面電阻、電解液中的荷電粒子即離子的移動電阻等。其中重要的內部電阻之一是介面電阻，作為降低該介面電阻的方法之一，周知的有效方法是提高構成要素間之密合性的方法。作為提高集電體和活性物質層的密合性的方法，建議使用導電樹脂覆蓋金屬箔的集電體。

【0003】

專利文獻1公開了一種作為密合性出色的正極的製造方法，即，對金屬箔塗敷以聚丙烯酸或丙烯酸和丙烯酸酯的共聚物為主黏合劑並且含有作為導電填料的碳粉的導電性介質，在該導電性樹脂層上形成正極黏合劑層，並乾燥一體化的正極的製造方法。

【0004】

專利文獻2公開了一種鋰二次電池用負極板，其負極集電體上形成有負極材料層，該負極材料層含有能吸留、釋放鋰離子的碳粉末，由PVDF(聚偏氟乙烯)組成的黏合劑，在該鋰二次電池用負極板中形成有黏合層，該黏合層由在所述負極集電體和所述負極材料層之間混入了導電材料的丙烯類共聚物所組成。

【0005】

專利文獻3中，作為能得到黏合性出色、循環特性出色的電極結構，公開了一種由金屬箔構成的集電體，而該金屬箔上覆蓋有由乙烯-甲基丙烯酸共聚物的離子聚合物和導電性填料組成的樹脂層。

【0006】

專利文獻4公開了負極活性物質層的黏合劑使用硝化纖維素、聚甲基丙烯酸甲酯等的技術。

【現有技術文獻】

【專利文獻】

【0007】

【專利文獻1】日本公開專利 特開昭62-160656號公報

【專利文獻2】日本公開專利 特開平9-35707號公報

【專利文獻3】日本公開專利 特開平11-144737號公報

【專利文獻4】日本公開專利 特開2011-23341號公報

【發明內容】

【發明所要解決的問題】

【0008】

如上所述，為了改善密合性，提出了用導電樹脂覆蓋金屬箔的集電體的方案。可是，該技術並沒有針對電池的耐久性、在電解液中的電化學穩定性給予啟示。

【0009】

本發明的目的是，鑒於上述情況提供一種改善了形成有導電性樹脂層的集電體的電化學穩定性，並且能適用於鋰離子電池、雙電荷層電容器等的集電體。

【解決問題的技術手段】

【0010】

本發明所提供的集電體，其包括導電性基材；以及形成在該導電性基材的至少一面上的具有導電性的樹脂層，其中在非水溶劑的電解液中金屬鋰基準的電極電位+3V至+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值是， $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下。

【0011】

根據上述構成，能得到形成有導電性樹脂層的集電體的電化學穩定性已被改善的集電體。因此，如果使用該集電體，能得到適合在大電流密度下進行充放電並謀求長壽命化的電極結構體。其結果，採用該集電體的非水電解質電池及蓄電構件，具有出色的耐久性，且適合在大電流密度下進行充放電，從而能實現優異的長壽命化。

【0012】

此外，本發明還提供一種使用上述集電體的電極結構體，該電極結構體在具有導電性的樹脂層中含有活性物質，或者形成在上述具有導電性的樹脂層上的活性物質層或電極材料層。

【0013】

根據上述構成，由於使用上述電化學穩定性出色的具有導電性的樹脂層，由此，能得到適合在大電流密度下進行充放電並謀求長壽命化的電極結構體。其結果，採用該電極結構體的非水電解質電池及蓄電構件，具有出色的耐久性，而且適合在大電流密度下進行充放電，從而長壽命化方面也出色。

【0014】

此外，根據本發明提供一種使用了上述電極結構體的非水電解質電池或蓄電構件。

【0015】

根據上述構成，由於使用上述適合在大電流密度下進行充放電並謀求長壽命化的電極結構體，所以非水電解質電池及蓄電構件在耐久性方面得到出色並且適合在大電流密度下進行充放電，從而長壽命化方面也出色。

【發明效果】

【0016】

根據本發明，能得到形成有導電性樹脂層的集電體的電化學穩定性得到改善的集電體。因此，如果使用該集電體，能得到適合在大電流密度下進行充放電並謀求長壽命化的電極結構體。其結果，使用該電極結構體的非水電解質電池及蓄電構件，具有出色的耐久性，而且適合在大電流密度下進行充放電，從而在長壽命化方面也出色。

【實施方式】

【0017】

以下，借助附圖詳細說明本發明的實施方式。在此，全部的附圖中，對於同樣的構成要素標注同樣的符號，並且適當地省略說明。另外，在本說明書中所謂A～B意味著A以上且B以下。此外，在以下說明中，數平均分子量或重量平均分子量，意味著通過GPC(凝膠滲透色譜法；gel permeation chromatograph)測量的值。

【0018】

<實施方式1:集電體>

圖1是表示本發明的一實施方式的集電體結構的截面圖。如圖1所示，本實施方式中的集電體3，是在導電性基材2的至少一面上形成有導電性樹脂層1的集電體3。而且，導電性樹脂層1包含丙烯酸類樹脂或者硝化棉類樹脂的樹脂成分；和導電材料。並且，導電性樹脂層1在鋰離子電池的電解液中的金屬鋰基準的電極電位在+3V至+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值是 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下。

【0019】

因此，若用本實施方式的集電體3，則能大幅改善形成有導電性樹脂層1的集電體3的電化學穩定性，因此能得到適合在大電流密度下進行充放電並謀求長壽命化的電極結構體。其結果，採用這種電極結構體的鋰離子二次電池、雙電荷層電容器等非水電解質電池及蓄電構件的耐久性出色，而且適合在大電流密度下進行充放電，從而長壽命化方面也出色。即，根據本實施方式，能得到降低非水電解質電池的內部電阻而提高高倍率特性，且提高電化學穩定性並確保電池的耐久性，並能優選用於鋰離子二次電池等蓄電構件的集電體3。

【0020】

以下，對各構成要素進行詳細說明。

【0021】

(1)導電性基材

作為在本實施方式中使用的導電性基材1，能使用各種金屬箔。作為正極或負極用途能使用鋁箔及鋁合金箔、銅箔、不銹鋼箔或鎳箔等。從導電性的高低和成本的平衡來看，優選的是鋁箔、鋁合金箔、銅箔。在作為正極採用鋁箔的情況下，能採用公知的3000系列、1000系列的鋁箔，但是從高倍率特性的觀點來看，優選使用導電性的高的JIS A1085等的純鋁系列。箔的厚度優選為 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下。如果厚度薄於 $5\mu\text{m}$ 則強度不足，有時難以形成導電性樹脂層。另一方面，若超越 $50\mu\text{m}$ 則不得不相應地減薄其他的構成要素的厚度，特別是活性物質層或電極材料層，電池會得不到足夠的容量。

【0022】

對在本實施方式中所用的形成導電性樹脂層2的導電性基材1實施預處理，以有效提高基材表面的密合性。在作為導電性基材1使用經軋製製造的金屬箔的情況下，有時會殘留軋製用油或磨損粉，此時能夠利用脫脂等方法除去這些，從而能夠提高密合性。此外，通過電暈放電處理這樣的幹式活性化處理也能夠提高密合性。

【0023】

(2)導電性樹脂層

在本實施方式中，在導電性基材1上形成含有導電材料的導電性樹脂層2。形成方法沒有特別限定，但是，優選在導電性基材1上塗敷樹脂的溶液或分散液。作為塗敷方法，能採用輥塗法、凹版式塗法、縫模塗敷法等。本發明的發明人研究應該能提高非水電解質電池的耐久性的各種樹脂的結果，發現使用丙烯酸類樹脂及硝化棉類樹脂，在塗敷後以適宜的溫度進行乾燥，在以每分鐘 100°C 以上的速度冷卻的情況下，能得到特別出色的耐久性。另外，該冷卻速度，可為選自下列任意2個數值的範圍內的值，即：85、90、95、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、300、400、500、600、700、800、900、 1000°C 。

【0024】

圖2是表示本發明的一實施方式的集電體的陽極極化曲線及比較例的陽極極化曲線的圖表。如後述的實施例所示，本發明的發明人詳細調查了該集電體3在電池電解液中的陽極極化曲線，其結果發現如果金屬鋰基準的電極電位在+3V至+4.5V的範圍內時所示的電流響應的最大值為 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($0.10\text{mA}/\text{cm}^2$)以下，就能得到適合在大電流密度下進行充放電且謀求長壽命化、適合於非水電解質電池的集電體3。另一方面，耐久性差的非水電解質電池的集電體3，在同樣的條件下的電流回應的大小

比 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($0.10\text{mA}/\text{cm}^2$)大。另外，上述的電流響應的最大值，也可為下列任意一個數值以下，或者，在任意2個數值的範圍內的值，即：1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70、80、90、 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

【0025】

這個差異的原因之一認為是：根據導電性樹脂層2所包含的樹脂及導電材料的種類及製造方法而在導電性樹脂層2的電化學穩定性上產生差異，不穩定的導電性樹脂層2由於氧化的分解而有電流流動。因而，陽極極化時的電流回應的最大值，是導電性樹脂層2的電化學穩定性的指標。該電流回應越大，導電性樹脂層2越容易被氧化分解。電流回應的最大值是為了賦予作為集電體的特性所能容許的最大值，比該值大時導電性樹脂層2容易分解、作為集電體的特性差，特別是電極結構體的情況下變得不穩定，對非水電解質電池的耐久性產生不良影響。

【0026】

在本實施方式中，導電性樹脂層2包含樹脂成分和導電材料，但是，特別優選為包含丙烯酸類樹脂和含導電材料的丙烯酸類樹脂或包含硝化棉類樹脂和導電材料的硝化棉類樹脂層。通過使用這樣的組成的導電性樹脂層2，能夠得到可改善電化學穩定性的集電體，因此能得到適合在大電流密度下進行充放電且謀求長壽命化的電極結構體。

【0027】

本實施方式使用的丙烯酸類樹脂，是由丙烯酸或甲基丙烯酸或以它們的衍生物為主要成分的單體形成的樹脂。丙烯酸類樹脂的單體中丙烯酸組分的比例，例如是50質量%(固體含量(Solid Content)，以下同樣)以上，優選為80質量%以上。對上限並沒有特別規定，丙烯酸類樹脂的單體實質上僅也可以由丙烯組分構成。

【0028】

此外，丙烯酸類樹脂的單體，既可以單獨包含丙烯組分一種，或者，也可以包含二種以上。在丙烯酸類樹脂中，優選的是，作為單體含有甲基丙烯酸或以其衍生物和含極性基丙烯酸類化合物中至少一種的丙烯共聚物。這是因為通過採用含這些單體的丙烯共聚物，會進一步提高高倍率特性。作為甲基丙烯酸或其衍生物，能列舉甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸異丙酯等。作為含極性基的丙烯酸類化合物有丙烯酸腈、甲基丙烯酸腈、丙烯酸胺、甲基丙烯酸胺等。而且在含極性基的丙烯酸類化合物中優選的也是具有醯胺基的丙烯酸化合物。作為具有醯胺基的丙烯酸化合物有丙烯酸胺、N-羥甲基丙烯酸胺、雙丙酮丙烯酸胺等。

【0029】

對丙烯酸類樹脂的重量平均分子量並沒有特別限定，但優選為30000以上且200000以下。這是因為若分子量過小，則導電性樹脂

層2的柔軟性低，而當以較小的曲率半徑卷回集電體時，則導電性樹脂層2上會發生裂紋而降低電池等的容量，而分子量過大，則有導電性樹脂層2對導電性基材1的密合性變差的傾向。重量平均分子量也在導電材料添加前的樹脂液中利用GPC(凝膠滲透色譜法: gel permeation chromatograph)來測量。

【0030】

在通過塗敷形成丙烯酸樹脂層並使其乾燥時，導電性基材1的優選到達溫度為100~240℃，優選乾燥時間為10~60秒，優選的冷卻速度為每分鐘100℃以上。在這樣的條件下，能形成電化學性穩定的導電性樹脂層2，在+3V至+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值，成為10 μ A/cm²以下。該導電性基材1的到達溫度也可以選自下列任意2個數值的範圍內：85、90、95、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250℃。

【0031】

在本實施方式中，導電性樹脂層2也可以包含硝化棉類樹脂和導電材料的硝化棉類樹脂層。通過用這種組成的導電性樹脂層2能得到改善了電化學穩定性的集電體，因此能得到適合在大電流密度下進行充放電並謀求長壽命化的電極結構體。

【0032】

在本實施方式中，硝化棉類樹脂是作為樹脂成分含有硝化棉的樹脂，既可以僅由硝化棉組成，也可以含有硝化棉和另外的樹脂。硝化棉是多糖類的纖維素的1種，不過具有硝基這點上有特徵。硝化棉是具有硝基的纖維素，但是與CMC等的其他纖維素相比，並不以適用於電極上的用途而被人所知，以往用作樹脂膜、塗料的原料。

【0033】

本發明的發明人發現在該硝化棉中分散導電材料而得到硝化棉類樹脂組成物，並在導電性基材上形成含有硝化棉類樹脂和導電材料的樹脂層，能飛躍性地提高非水電解質電池的高倍率特性。在本實施方式中使用的硝化棉的氮濃度為10~13%，特別優選10.5~12.5%。這是因為如果氮濃度過低，會有因導電材料的種類而不能充分地分散的情況，如果氮濃度過高，則硝化棉的化學性變得不穩定，使用在電池上時會有危險。由於氮濃度依賴於硝基的數量，因此能夠通過調整硝基數來進行氮濃度的調整。此外，上述硝化棉的黏度推薦為基於JIS K-6703的測量值通常是1~6.5秒、特別是1.0~6秒，含酸量為0.006%以下、特別是0.005%以下。如果超出這些範圍，則會降低導電材料的分散性、電池特性。

【0034】

本實施方式的硝化棉類樹脂，能使用硝化棉為100質量份的樹脂，也可以與其他的樹脂成分一起使用，在一起使用時，優選的是相對於全樹脂成分至少含有20質量份以上，特別是含有25質量份以上的硝化棉類樹脂。向各種樹脂添加導電材料後調查了樹脂層的電阻的結果，得知含有20質量份以上的硝化棉類樹脂能使樹脂層的電阻飛躍性地降低，能得到充分的高倍率特性。其理由推定為當硝化棉的配合量過少時不能得到硝化棉配合對導電材料的分散的改善效果，通過添加20質量份以上的硝化棉類樹脂，不能充分地降低樹脂層的電阻。

【0035】

本實施方式使用的硝化棉類樹脂，即使是單體也能沒有問題地使用，當然也能並用其他的樹脂成分。本發明的發明人調查電池性能(包含電容器性能。以下相同)的結果，得知通過添加密胺類樹脂、丙烯酸樹脂、聚縮醛類樹脂、環氧類樹脂，能使電池性能與作為樹脂成分使用了100%硝化棉時的情況相同或者更好。

【0036】

在本實施方式使用的硝化棉類樹脂，優選含有密胺類樹脂。密胺類樹脂與硝化棉類樹脂起硬化反應，因此推定通過提高導電性樹脂層2的固化性，並也提高與導電性基材1的密合性，能提高電池性能。作為密胺類樹脂的添加量，相對硝化棉類樹脂含5~160質量%(固體含量，以下相同)，更優選為含10~50質量%。如果含量低於5質量%時添加的效果低，若超過160質量%則樹脂層變得過硬，在切斷時或卷回時反而會變得容易剝離，有放電率特性下降的情況。作為密胺類樹脂可以採用丁基醚化密胺、異丁基醚化密胺、甲基醚化密胺等。密胺類樹脂的數平均分子量例如為500~5萬，具體來講，例如可以是500、1000、2000、2500、3000、4000、5000、1萬、2萬、5萬，也可以是在所例示的任意2個數值間的範圍內的值。

【0037】

本實施方式中使用的硝化棉類樹脂，優選含有丙烯酸樹脂。丙烯酸樹脂與導電性基材，特別是與鋁、銅的密合性出色，因此通過添加丙烯酸樹脂能進一步提高與導電性基材的密合性。在將硝化棉設為100質量%時，丙烯酸樹脂的添加量的比例優選為5~200質量%、特別優選為10~150質量%。在小於5質量%時添加的效果低，當超過200質量%時對導電材料的分散帶來不良影響而會降低放電率特性。作為丙烯酸樹脂能夠採用丙烯酸或者以甲基丙烯酸及以它們的衍生物為主要成分的樹脂，此外，還能採用含有這些的單體的丙烯酸共聚物。具體來講是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸異丙酯等或其共聚物。此外，也能夠採用丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等的含極性基的丙烯酸化合物或其共聚物。丙烯酸樹脂的重量平均分子量、例如為3萬~100萬，具體來講，例如是3萬、4萬、5萬、6萬、7萬、8萬、9萬、10萬、15萬、20萬、30萬、40萬、50萬、60萬、70萬、80萬、90萬、100萬，也可在所例示的任意2個數值間的範圍內的值。

【0038】

本實施方式使用的硝化棉類樹脂，優選含有聚縮醛類樹脂。聚縮醛類樹脂在可撓性、與硝化棉的相溶性方面出色，因此推定為對樹脂層給予適度的柔軟性，提高卷回後與混合劑層之間的密合性。在將硝化棉設為100質量%時，聚縮醛類樹脂的添加量的比例優選為5~200質量%、特別優選為20~150質量%。在小於5質量%時添加的效果低，當超過200質量%時對導電材料的分散帶來不良影響而會降低放電率特性。作為聚縮醛類樹脂，能夠使用聚乙烯醇縮丁醛、聚乙醯縮醛、聚乙炔乙醯縮醛等。聚縮醛類樹脂的重量平均分子量例如為1萬~50萬，具體來講例如是1萬、2萬、3萬、4萬、5萬、6萬、7萬、8萬、9萬、10萬、15萬、20萬、50萬，也可在所例示的任意2個數值間的範圍內的值。

【0039】

本實施方式使用的硝化棉類樹脂，優選含有環氧類樹脂。環氧類樹脂與金屬的密合性出色，因此通過添加環氧類樹脂進一步提高與導電性基材的密合性。在將硝化棉的量設為100質量%時，環氧類樹脂的添加量的比例優選為5~200質量%、特別優選為10~150質量%。在小於5質量%時添加的效果低，當超過200質量%時對導電材料的分散帶來不良影響而會降低放電率特性。作為環氧類樹脂優選為雙酚A型環氧、雙酚F型環氧、稱為四甲基聯苯型的縮水甘油醚型。環氧類樹脂的重量平均分子量例如為300~5萬，具體來講，例如是300、500、1000、2000、3000、4000、5000、1萬、2萬、5萬，也可為在所例示的任意2個數值間的範圍內的值。

【0040】

這樣，本實施方式中使用的硝化棉類樹脂，優選含有選自密胺類樹脂、丙烯類樹脂、聚縮醛類樹脂、環氧類樹脂中的至少一種和硝化棉。

【0041】

此外，本實施方式中使用的硝化棉類樹脂，優選包含選自丙烯類樹脂和聚縮醛類樹脂中的至少一種、密胺類樹脂和硝化棉。這是因為在這樣的組合下放電率特性特別好。此外，在將丙烯類樹脂、聚縮醛類樹脂、密胺類樹脂、及硝化棉的合計量設為100質量%時，密胺類樹脂的優選含量是10~40質量%、硝化棉的優選含量是50~70質量%。這是因為在這種情況下放電率特性會變得更加良好。

【0042】

通過塗敷形成硝化棉類樹脂層並將其乾燥時，導電性基材1的到達溫度優選為100~250℃、乾燥時間優選為10~60秒、冷卻速度為每分鐘100℃以上。在這樣的條件下，能形成電化學性穩定的導電性樹脂層2，從+3V至+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值會達到 $10 \mu A/cm^2$ 以下。該導電性基材1的到達溫度，也可在下列任意2個數值之間的範圍內：85、90、95、100、110、120、130、140、150、160、170、180、190、200、210、220、230、240、250℃。

【0043】

由於集電體3成為從一側電極向相反側的極移動的電子的通道，因此其表面也需要導電性。導電性樹脂層2通常顯示絕緣性，因此為了使其具有導電性必須添加導電材料。作為在本實施方式中採用的導電材料，能夠使用碳粉末、金屬粉末等，但在其中優選的是碳粉末。作為碳粉末，能夠使用乙炔碳黑(acetylene black)、科琴碳黑(ketjen black)、爐法炭黑(furnace black)、碳納米管等。此外，如果只要有導電性還能使用碳纖維或碳納米管等。其中，優選使用聚集(aggregate)較長且以較少的添加量也容易提高導電性的乙炔碳黑。相對於導電性樹脂層的樹脂成分(固體含量)100質量份，導電材料的添加量優選為20質量份以上且80質量份以下。在小於20質量份時丙烯類樹脂層的電阻變高，當超過80質量份時黏合劑的量會變得相對過少，從而有與活性物質層或者電極材料層的密合性降低的情況。在對樹脂成分配合、分散導電材料時，能通過使用行星式混合器、球磨機、均化器等來進行分散。

【0044】

導電性樹脂層2的厚度能按照電極的用途適宜地調整，優選為0.1~5 μm ，特別優選為0.3~3 μm 。在小於0.1 μm 時會存在不能完全覆蓋的部分，從而不能得到充分的電池特性。若超過5 μm 則在做成電池時，不得不相應地減薄活性物質層，因此不能得到充分的容量密度，導致不能對應電池、電容器等的各種小型化的情況。此外，在用於角型電池的情況下，將電極結構體與隔膜(separator)組合並卷回時，有在曲率半徑非常小的最內側卷部中，樹脂層會發生龜裂而導致與活性物質層剝離的部分。再者，樹脂層的厚度能用膜厚測量機測量，可從樹脂層形成部和未形成部(僅金屬箔部分)的厚度之差來算出樹脂層的厚度。

【0045】

<實施方式2:電極結構體>

本實施方式的電極結構體具備，上述的集電體3，以及形成在該集電體3的導電性樹脂層2上的活性物質層或電極材料層。即，在本實施方式中，通過在形成於導電性基材1的至少一面上的導電性樹脂層2上形成活性物質層，能得到電極結構體。這時，活性物質層也可以在導電性樹脂層2上以新的層構成。或是，也可以在樹脂中配合活性物質後將導電性樹脂層2作為活性物質層。總之，由於集電體的電化學穩定性得到了改善，所以能得到適合在大電流密度下充放電並謀求長壽命化的電極結構體。

【0046】

在本實施方式中所形成的活性物質層也可以為以往提案作為用於非水電解質電池的層。例如，作為鋰離子電池的正極，在作為金屬箔使用鋁箔的本實施方式的集電體3，以公知的方法塗敷糊劑(paste)，從而能得到本實施方式的正極結構體，其中該糊劑是：使用 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiFePO_4$ 等作為活性物質，使用乙炔碳黑等的碳黑作為導電材料(導電粒子)，將這些分散在同時具有黏合劑即PVDF、PTFE的有機溶劑或水後形成的糊劑。

【0047】

作為鋰離子電池的負極，例如，使用黑鉛、石墨、中間相碳微球等作為活性物質，並將這些物質分散到作為增稠劑的CMC後，與作為黏合劑的SBR混合形成一糊劑，在使用銅箔作為金屬箔的本實施方式的集電體3，塗敷前述糊劑，能得到本實施方式的負極結構體。

【0048】

除此之外，以蓄電構件的一個例子，作為雙電荷層電容器的電極，在使用鋁箔的本實施方式的集電體3，以公知的方法塗敷糊劑，從而能得到本實施方式的電極結構體，其中該糊劑是：使用活性炭，作為導電材料使用科琴碳黑等作為活性物質，將這些物質與作為黏合劑的PVDF一起分散到有機溶劑後形成的糊劑。

【0049】

<實施方式3:電極結構體的用途>

用了本實施方式的集電體3的電極結構體，作為各種電極能以各種用途使用，例如，能作為非水電解質電池、雙電荷層電容器、鋰離子電容器及蓄電構件使用。

【0050】

<實施方式4:非水電解質電池>

將隔膜設置於介於正極結構體和負極結構體之間，並浸漬在非水電解質溶液中，從而能構成本實施方式的非水電解質電池。作為非水電解質溶液及隔膜，可以使用現有的用於非水電解質電池的物質。例如，電解液作為溶劑，能用碳酸酯(carbonate)類、內酯類等，例如，在EC(碳酸伸乙酯(ethylene carbonate))和EMC(乙基甲基碳酸酯)的混合液中溶解了 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 作為電解質的溶劑。作為隔膜(亦稱隔離器或分離器；separator)，例如能用具有聚烯烴制的微孔的膜。

【0051】

<實施方式3:蓄電構件(雙電荷層電容器、鋰離子電容器等)>

本實施方式的電極在大電流密度下充放電而求得長壽命化的雙電荷層電容器或鋰離子電容器也能適應，能用公知的方法製造。這時，本實施方式的雙電荷層電容器用中，通常，電極材料層由正極、負極一起，電極材料、導電材料、黏合劑等構成，不過，在本發明的電極適宜地用上述的電極結構體能夠進行製造，由該電極結構體和隔膜、電解液等，能製造雙電荷層電容器。在本實施方式的雙電荷層電容器用電極結構體及雙電荷層電容器中，電極以外的構件，可以用公知的雙電荷層電容器用的構件。具體來講，電極材料能夠使用以往用作為雙電荷層電容器用電極材料的材料。例如，能夠使用活性炭、黑鉛等的碳粉末、碳纖維。作為導電材料能夠使用乙炔碳黑等的碳黑。作為黏合劑，能夠使用例如，PVDF、SBR。通過對本發明的電極結構體來著隔膜而固定，並

使電解液滲入隔膜，能構成雙電荷層電容器。作為隔膜，能夠使用例如具有聚烯烴制的微孔的膜、雙電荷層電容器用不織布。電解液能用例如碳酸脂(carbonate)類、內酯類作為溶劑，電解質可以用四乙基胺鹽、三乙基甲基胺鹽等作為陽離子，用六氟化磷酸鹽、四氟化硼酸鹽等作為陰離子。鋰離子電容器組合了鋰離子電池的負極、雙電荷層電容器的正極。

【0052】

以上，參照附圖闡述了本發明的實施方式，但是這些是本發明的例示，能夠採用上述以外各種各樣的構成。

【實施例】

【0053】

以下，通過實施例進一步說明本發明，但是本發明並不限定於此。

【0054】

1. 覆蓋樹脂的金屬箔的製作

(實施例1~4、18~21)

將作為單體含丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲酯的丙烯酸共聚物，以固體含量的重量比5:45:50、重量平均分子量落於90000~120000範圍的方式進行聚合，使用介面活性劑製作了分散到水的樹脂液。對該樹脂液，添加對於樹脂的固體含量60質量%的乙炔碳黑，用球磨機分散8小時而作為塗料。用棒式塗敷機對厚20 μ m的鋁箔(JIS A1085)的一面塗敷該塗料，以使導電性基材1的到達溫度如表1及表2所示那樣成為100℃、125℃、150℃、175℃、200℃的任意溫度的方式加熱30秒鐘進行乾燥，此後以每分鐘100℃的速度進行冷卻而製作了集電體3。烘烤後的導電性樹脂層2的膜厚為2 μ m。再者，樹脂層的厚度使用膜厚測量機—計太郎G(精工em制)，從樹脂層形成部和未形成部(僅鋁箔的部分)的厚度之差算出樹脂層的厚度(以下相同)。

【0055】

(實施例5~8、22~25)

對將作為主樹脂80質量%(硝化棉的重量均為固體含量的重量)的硝化棉(JIS K6703L1/4)和作為硬化劑20質量%的丁基醚化密胺溶解到有機溶劑後的樹脂液，添加相對於樹脂成分(樹脂的固體含量，以下相同) 60質量%的乙炔碳黑，用球磨機分散8小時而作為塗料。用棒式塗敷機對厚20 μ m的鋁箔(JIS A1085)的一面塗敷該塗料，以使導電性基材1的到達溫度如表1及表2所示那樣成為100℃、150℃、200℃、240℃的任意溫度的方式加熱30秒鐘進行乾燥，此後以每分鐘100℃的速度進行冷卻而製作了集電體。烘烤後的導電性樹脂層2的膜厚為2 μ m。

【0056】

(比較例9、26)

如表1及表2所示，使導電性基材1的到達溫度為260℃，除了導電性基材1的到達溫度以外與實施例2同樣。

【0057】

(比較例10、27)

如表1及表2所示，使導電性基材1的到達溫度為80℃，除了導電性基材1的到達溫度以外與實施例2同樣。

【0058】

(比較例11、28)

如表1及表2所示，使導電性基材1的冷卻速度為每分鐘80℃，其他與實施例2同樣。

【0059】

(比較例12~14、29~31)

對將酚醛樹脂溶解到甲基乙基甲酮(以下，稱為MEK)的樹脂液，添加相對於樹脂的固體含量60質量%的乙炔碳黑，用球磨機分散8小時而作為塗料。用棒式塗敷機對厚20 μ m的鋁箔(JIS A1085)的一面塗敷該塗料，以使導電性基材1的到達溫度如表1及表2所示那樣成為100℃、150℃、200℃的任意溫度的方式加熱30秒鐘，此後以每分鐘100℃的速度進行冷卻而製作了集電體3。烘烤後的導電性樹脂層2的膜厚為2 μ m。

【0060】

(比較例15~17、32~34)

對將環氧樹脂和密胺樹脂以配合比95:5溶解到MEK的樹脂液，添加相對於樹脂的固體含量60%的乙炔碳黑，用球磨機分散8小時而作為塗料。用棒式塗敷機對厚20 μ m的鋁箔(JIS A1085)的一面塗敷該塗料，以使導電性基材1的到達溫度如表1及表2所示那樣成為100℃、150℃、200℃的任意溫度的方式加熱30秒鐘。烘烤後的導電性樹脂層2的膜厚為2 μ m。

【0061】 【表1】

【0062】 【表2】

【0063】

2. 陽極極化曲線的測量

以作用極為試料片，相反側的極為Li金屬，參考極為Li金屬。對具有取烯烴制的微孔的隔膜，浸潤電解液1mol/L的LiPF₆合EC:EMC(組成比=3:7)，構成了測量用三極單元(cell)。將自然電位測量30分鐘後，以60mV/分鐘的回掃速度一邊將電極電位從自然電位回掃到5.5V，一邊測量電流。測量溫度為25℃。結果示於表1及表2。

【0064】

3. 鋰離子電池的製作和循環特性/放電率特性的評價(實施例1~比較例17)

正極活性物質用LiCoO₂，導電材料用乙炔碳黑。將黏合劑PVDF(聚偏氟乙烯)溶解到溶劑NMP(N-甲基吡咯烷酮)，加入正極活性物質和導電材料混練調製了糊劑。各組分的重量比為正極活性物質:導電材料:黏合劑:溶劑=90:5:5:100。用附屬裝置(applicator)和自動塗敷裝置對上述的集電體3進行塗敷，在120℃乾燥10分鐘。用輥壓機加壓而得到厚80 μ m的正極結構體。負極是在對CMC(羧甲基纖維素)分散活性物質的黑鉛後，將與黏合劑的SBR(苯乙烯丁二烯橡膠)混合後的糊劑塗敷到厚20 μ m的銅箔上，得到厚70 μ m的負極結構體。在這些電極結構體上夾著聚丙稀制微孔隔膜收納到電池殼體，製作鈕扣型電池。作為電解液使用了對EC(碳酸仲乙酯(ethylene carbonate))和EMC(碳酸甲乙酯)的混合液添加1M的LiPF₆的電解液。

【0065】

遵照JIS C8711“可攜式設備用鋰二次電池”的、7.5 循環壽命的方法，測量了放電容量達到小於額定容量的60%為止的充放電循環數。例如，在25℃、0.2C的電流條件下充電到4.2V後，在0.2C的電流條件下放電到放電終止電壓2.8V。測量了將該充放電循環

反復幾次，直至放電容量成為小於額定容量的60%為止。將結果示於表1及表2表。

◎:450次以上

○:400次以上且小於450次

×:小於400次

【0066】

在從正極活性物質的每重量的理論容量算出的0.2C的電流條件下，充電到充電上限電壓4.2V，其後放電到放電終止電壓2.8V。此後，在所述同樣的條件下充電後，從以1C、5C、10C、20C放電而得到的放電曲線算出了放電容量。算出了在各速率中的放電容量用0.2C基準相當於幾%。將結果示於表1及表2中。

【0067】

4.雙電荷層電容器的製作和循環特性/放電率特性的評價

(實施例18~比較例34)

調製出對溶劑用NMP混練活性物質的活性炭、導電材料的科琴碳黑及黏合劑的PVDF的糊劑。各組分的重量比為活性物質:導電材料:黏合劑:溶劑=80:5:15:300。用附屬裝置和自動塗敷裝置塗敷在上述的集電體3，在120℃乾燥了10分鐘。用輥壓機加壓而得到厚90 μ m的電極結構體。將2個該電極結構體夾著浸漬電解液的雙電荷層電容器用不織布固定，構成了雙電荷層電容器。電解液採用對溶劑即碳酸丙烯酯添加了1.5M的TEMA(三乙基甲基胺)和四氟化硼酸的液體。

【0068】

在充電上限電壓2.8V、充電電流1C、充電結束條件2h、放電結束電壓0V、溫度25℃、放電電流速率100C、300C、500C的條件下，測量了這些雙電荷層電容器的放電容量(以1C基準，單位%)。將結果示於表1及表2中。

【0069】

在電解液溫度40℃中，以上限電壓2.8V、充電電流500C充電後，以放電電流500C放電到結束電壓0V為止，測量相對於第1循環的放電容量，放電容量成為小於80%的次數，用以下基準進行評價。將結果示於表1及表2中。

◎:4500次以上

○:4000次以上且小於4500次

×:小於4000次

【0070】

<評價結果>

在表1示出將上述的實施例、比較例的集電體3適用於鋰離子電池時的評價結果，在表2示出適用於雙電荷層電容器時的評價結果。

【0071】

實施例1~8中金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值都是10 μ A/cm²以下，鋰離子電池顯示了充分的循環壽命。

【0072】

比較例9中由於乾燥溫度過高而導電性樹脂層2化學性不穩定，所以金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值超過10 μ A/cm²，鋰離子電池的循環壽命劣化。比較例10中由於乾燥溫度過低而導電性樹脂層2化學性不穩定，所以金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值超過10 μ A/cm²，鋰離子電池的循環壽命劣化。比較例11中由於冷卻速度過慢而導電性樹脂層2化學性不穩定，所以金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值超過10 μ A/cm²，鋰離子電池的循環壽命劣化。

【0073】

比較例12~14由於酚醛樹脂電化學性不穩定，所以金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值超過10 μ A/cm²，鋰離子電池的循環壽命劣化。比較例15~17由於環氧樹脂電化學性不穩定，所以金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值超過10 μ A/cm²，鋰離子電池的循環壽命劣化。

【0074】

實施例18~25中金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值都是10 μ A/cm²以下，雙電荷層電容器顯示了充分的循環壽命。

【0075】

比較例26中由於乾燥溫度過高而導電性樹脂層2化學性不穩定，所以金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值超過10 μ A/cm²，雙電荷層電容器的循環壽命劣化。比較例27中由於乾燥溫度過低而導電性樹脂層2化學性不穩定，所以金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值超過10 μ A/cm²，雙電荷層電容器的循環壽命劣化。比較例28中由於冷卻速度過慢而導電性樹脂層2化學性不穩定，所以金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值超過10 μ A/cm²，雙電荷層電容器的循環壽命劣化。

【0076】

比較例29~31由於酚醛樹脂電化學性不穩定，所以金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值超過10 μ A/cm²，雙電荷層電容器的循環壽命劣化。比較例32~34由於環氧樹脂電化學性不穩定，所以金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值超過10 μ A/cm²，雙電荷層電容器的循環壽命劣化。

【0077】

以上，根據實施例說明了本發明。該實施例到底還是例示，本領域的技術人員應當瞭解可以進行各種變形例，此外這種變形例也在本發明的範圍內。

【圖式簡單說明】

【0078】

圖1是表示涉及本發明的一實施方式的集電體的結構的截面圖。

圖2是表示涉及本發明的一實施方式的集電體的陽極極化曲線，以及比較例相關的陽極極化曲線的圖表。

【主要元件符號說明】

【0079】

- 1:導電性樹脂層
- 2:導電性基材
- 3:集電體

1



【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種集電體，包括：

導電性基材；和

形成在所述導電性基材的至少一面上的具有導電性的樹脂層，

其中在非水溶劑的電解液中金屬鋰基準的電極電位在+3V到+4.5V的範圍內所示的電流響應的最大值，是 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下。

【請求項2】如申請專利範圍第1項所述的集電體，其中，所述具有導電性的樹脂層，是包含丙烯類樹脂和導電材料的丙烯類樹脂層。

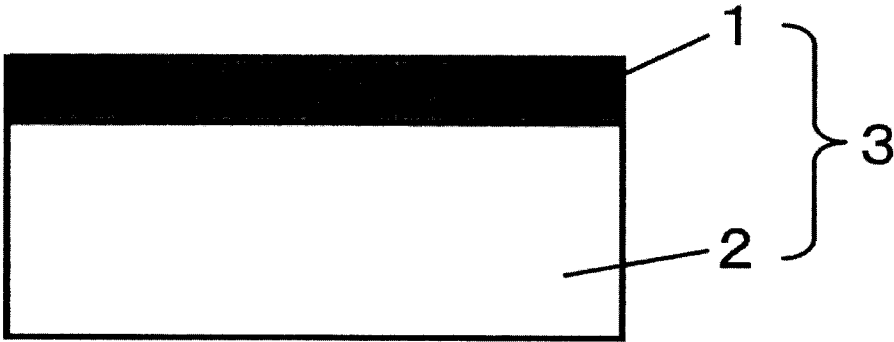
【請求項3】如申請專利範圍第1項所述的集電體，其中，所述具有導電性的樹脂層，是包含硝化棉類樹脂和導電材料的硝化棉類樹脂層。

【請求項4】一種電極結構體，其使用了如申請專利範圍第1項所述的集電體，其中，所述具有導電性的樹脂層中含有活性物質，或者所述電極結構體具有一活性物質層或一電極材料層，所述活性物質層或電極材料層形成於所述具有導電性的樹脂層上。

【請求項5】一種非水電解質電池，其使用了如申請專利範圍第4項所述的電極結構體。

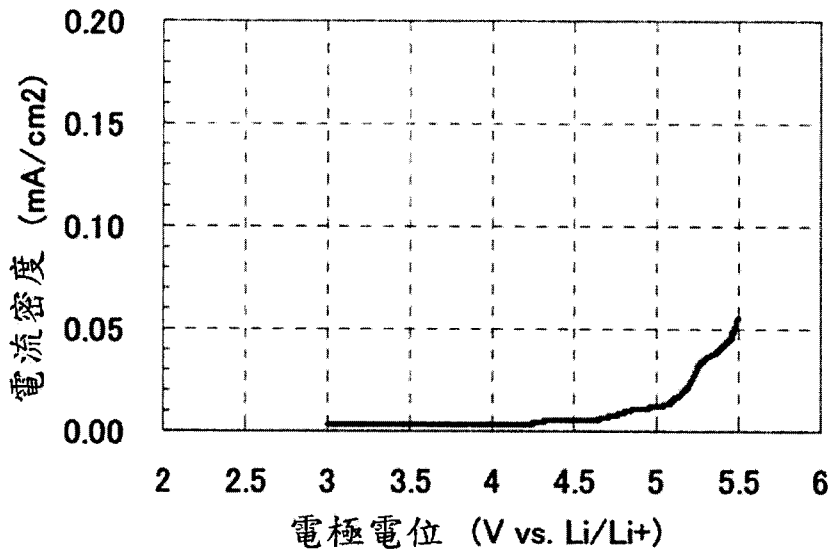
【請求項6】一種蓄電構件，其使用了如申請專利範圍第4項所述的電極結構體。

【發明圖式】
【圖1】



【圖2】

本發明的實施例2



比較例13

