

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-192418

(P2016-192418A)

(43) 公開日 平成28年11月10日(2016.11.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/66 (2006.01)	H O 1 M 4/66 A	5 H O 1 7
H O 1 M 10/0585 (2010.01)	H O 1 M 10/0585	5 H O 2 9
H O 1 M 4/13 (2010.01)	H O 1 M 4/13	5 H O 5 0
H O 1 M 10/0525 (2010.01)	H O 1 M 10/0525	

審査請求 有 請求項の数 17 O L (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2016-155956 (P2016-155956)	(71) 出願人	000000941
(22) 出願日	平成28年8月8日 (2016.8.8)		株式会社カネカ
(62) 分割の表示	特願2013-516375 (P2013-516375) の分割	(71) 出願人	000003997
原出願日	平成24年5月22日 (2012.5.22)		日産自動車株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2011-114963 (P2011-114963)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(32) 優先日	平成23年5月23日 (2011.5.23)	(74) 代理人	100074561
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 柳野 隆生
(31) 優先権主張番号	特願2011-114974 (P2011-114974)	(74) 代理人	100124925
(32) 優先日	平成23年5月23日 (2011.5.23)		弁理士 森岡 則夫
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100141874
(31) 優先権主張番号	特願2011-114988 (P2011-114988)		弁理士 関口 久由
(32) 優先日	平成23年5月23日 (2011.5.23)	(74) 代理人	100163577
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 中川 正人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性フィルム、これを用いた集電体、電池および双極型電池

(57) 【要約】

【課題】負極の平衡電位環境に対する安定性に優れ、かつ厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低い導電性フィルム、及び負極の平衡電位環境に対する安定性に優れ、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低く、さらに層間密着性に優れた複層導電性フィルムを提供する。

【解決手段】ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーを含む高分子材料1および導電性粒子1を含有する導電性材料1で形成されてなる層1を有する導電性フィルムは、負極の平衡電位環境に対する安定性に優れ、かつ厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低く、複層導電性フィルムとして用いれば、さらに層間密着性に優れ、これらを集電体として用いれば、軽量化および耐久性を両立した電池が得られる。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記（１）、（２）又は（４）のいずれかを含む高分子材料１および導電性粒子１を含有する導電性材料１で形成されてなる層１を有する、導電性フィルムを含む集電体。

（１）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）フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂。

（４）硬化性樹脂およびエラストマー。

【請求項 2】

前記（１）のアミンが、アミン当量が１２０ｇ／ｅｑ以下である、請求項１に記載の集電体。

10

【請求項 3】

前記（１）のアミンが、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミンおよび芳香族ポリアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１又は２に記載の集電体。

【請求項 4】

前記（１）のエポキシ樹脂が、エポキシ当量１，０００ｇ／ｅｑ以下である、請求項１に記載の集電体。

【請求項 5】

前記（２）のフェノキシ樹脂が、ヒドロキシ基当量が１００～５００ｇ／ｅｑの範囲内である、請求項１に記載の集電体。

20

【請求項 6】

前記（２）のフェノキシ樹脂が、重量平均分子量が３０，０００以上である、請求項１に記載の集電体。

【請求項 7】

前記（２）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に記載の集電体。

【請求項 8】

前記（２）のエポキシ樹脂が、数平均分子量が５，０００以下である、請求項１に記載の集電体。

【請求項 9】

前記（２）のフェノキシ樹脂と前記エポキシ樹脂との配合比が、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当量の範囲である、請求項１に記載の集電体。

30

【請求項 10】

（削除）

【請求項 11】

前記（４）の硬化性樹脂が、熱硬化性樹脂である、請求項１に記載の集電体。

【請求項 12】

前記（４）の硬化性樹脂が、付加反応によって硬化する、請求項１に記載の集電体。

【請求項 13】

前記（４）の硬化性樹脂が、

（Ａ）分子中に少なくとも１個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有する飽和炭化水素系重合体、および、

（Ｂ）分子中に少なくとも２個のヒドロシリル基を含有する化合物、を含む、請求項１に記載の集電体。

40

【請求項 14】

前記（Ａ）が、イソブチレン系重合体である、請求項１３に記載の集電体。

【請求項 15】

前記（Ｂ）が、ポリオルガノハイドロジェンポリシロキサンである、請求項１３に記載の集電体。

50

【請求項 16】

前記（B）が、1分子中に含まれるヒドロシリル基の平均個数が2～40個である、請求項13に記載の集電体。

【請求項 17】

前記（A）中の全アルケニル基量に対する、前記（B）中の全ヒドロシリル基量のモル比率（全アルケニル基：全ヒドロシリル基）が1：0.5～1：5である、請求項13に記載の集電体。

【請求項 18】

前記（4）のエラストマーが、主鎖に不飽和炭素結合を含む、請求項1に記載の集電体。

10

【請求項 19】

前記（4）のエラストマーが、ブチルゴムである、請求項1に記載の集電体。

【請求項 20】

前記（4）の硬化性樹脂とエラストマーの重量比率が、硬化性樹脂：エラストマー＝1：99～99：1の範囲である、請求項1に記載の集電体。

【請求項 21】

前記導電性粒子1が、炭素系導電性粒子または金属元素を含有する導電性粒子である、請求項1に記載の集電体。

【請求項 22】

前記導電性粒子1が、金属元素を含有する導電性粒子である、請求項1に記載の集電体。

20

【請求項 23】

前記金属元素が、白金、金、銀、銅、ニッケル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22に記載の集電体。

【請求項 24】

前記導電性粒子1の配合比が、重量比で、導電性粒子1：高分子材料1＝1：99～99：1の範囲である、請求項1に記載の集電体。

【請求項 25】

前記導電性フィルムの厚みが1～100 μm の範囲である、請求項1に記載の集電体。

【請求項 26】

前記導電性フィルムの厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である、請求項1に記載の集電体。

30

【請求項 27】

前記導電性フィルムからなる層1を有する複層導電性フィルムを含む、請求項1に記載の集電体。

【請求項 28】

前記複層導電性フィルムが、さらに、正極電位に耐久性を有する材料からなる層2を有する、請求項27に記載の集電体。

【請求項 29】

前記正極電位に耐久性を有する材料が、高分子材料2と導電性粒子2とを含有する導電性材料2である、請求項28に記載の集電体。

40

【請求項 30】

（3）ヒドロキシシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーを含む高分子材料1および導電性粒子1を含有する導電性材料1で形成されてなる層1、ならびに、高分子材料2と導電性粒子2とを含有する、正極電位に耐久性を有する材料からなる層2を有する複層導電性フィルムを含む、集電体。

【請求項 31】

前記（3）のヒドロキシシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーが、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30に記載の集電体。

50

【請求項 3 2】

前記高分子材料 2 が、芳香族ポリイミド、ポリアミドイミド、およびポリアミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 2 9 又は 3 0 に記載の集電体。

【請求項 3 3】

前記導電性粒子 2 が、炭素系導電性粒子である、請求項 2 9 又は 3 0 に記載の集電体。

【請求項 3 4】

前記高分子材料 2 と導電性粒子 2 との重量比率が、高分子材料 2 : 導電性粒子 2 = 5 0 : 5 0 ~ 9 9 : 1 の範囲である、請求項 2 9 又は 3 0 に記載の集電体。

【請求項 3 5】

前記複層導電性フィルムの厚みが 2 ~ 1 5 0 μm の範囲である、請求項 2 8 又は 3 0 に記載の集電体。 10

【請求項 3 6】

厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が 1 5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である、請求項 2 8 又は 3 0 に記載の集電体。

【請求項 3 7】

請求項 1 又は 3 0 に記載の集電体を含む、電池。

【請求項 3 8】

双極型電池である、請求項 3 7 に記載の電池。

【請求項 3 9】

請求項 1、または請求項 3 0 に記載の集電体、 20
前記集電体の一方側の面に電氣的に接続される負極活物質層、
前記集電体の他方側の面に電氣的に接続される正極活物質層、並びに
前記集電体、前記正極活物質層および前記負極活物質層からなる双極型電池用電極と交互に積層される電解質層、
を有する、双極型電池。

【請求項 4 0】

正極活物質層が前記複層導電性フィルムの層 2 に接してなる、請求項 3 9 に記載の双極型電池。

【請求項 4 1】

正極活物質がリチウムと遷移金属との複合酸化物を含み、負極活物質がリチウムと遷移金属との複合酸化物および／またはカーボンを含む、請求項 3 9 に記載の双極型電池。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、導電性フィルム、これを用いた集電体、電池および双極型電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

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電池が望まれている。中でも、リチウムイオン電池は、活物質の出力密度が高いことから、注目が集まっている。 40

【0 0 0 3】

車両の電源に適用するためには、大出力を確保するため、複数のリチウムイオン電池を直列に接続して用いる必要がある。しかしながら、接続部を介して電池を接続した場合、接続部の電気抵抗により出力低下するという問題がある。また、接続部は、電池の空間的、重量的な不利益となる。

【0 0 0 4】

この問題を解決するものとして、集電体の両側に正極活物質と負極活物質とを配置した双極型電池が開発されている。

【0 0 0 5】

双極型電池の構造上、集電体の正極活物質層形成面には、正極活物質とリチウムイオン 50

の平衡電位環境に対し安定であることが求められ、反対面、即ち、集電体の負極活物質層形成面には、負極活物質とリチウムイオンの平衡電位環境に対し安定であることが求められる。

【0006】

例えば、特許文献1では金属箔を集電体として用いることが開示されている。金属箔を集電体として用いた場合、SUS箔等の金属を選定すれば、上記の正極および負極の平衡電位環境に対して安定であるが、電池の重量が重くなり、出力密度の向上には限界がある。

【0007】

一方、重量が軽くなり、出力密度の向上が期待できるものとして、例えば、特許文献2では高分子材料を含む集電体が提案され、特許文献3では少なくとも一層が高分子材料またはセラミック材料を含む、2層以上からなる集電体が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2004-95400号公報

【特許文献2】特開2006-190649号公報

【特許文献3】特開2007-329004号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、負極の平衡電位環境に対する安定性に優れ、かつ厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低い導電性フィルムを提供することである。

【0010】

また、本発明の目的は、負極の平衡電位環境に対する安定性に優れ、かつ厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低く、さらに層間密着性に優れた複層導電性フィルムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題に鑑み、本発明者らが鋭意検討した結果、特定の高分子材料と導電性粒子を含有する導電性高分子層が上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明は、下記(1)～(4)のいずれかを含む高分子材料1および導電性粒子1を含有する導電性材料1で形成されてなる層1を有する、導電性フィルムに関する。

(1) 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) フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂。

(3) ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマー。

(4) 硬化性樹脂およびエラストマー。

【0013】

本発明の導電性フィルムは、前記(1)のアミンが、アミン当量が120g/eq以下であることが好ましい。

【0014】

本発明の導電性フィルムは、前記(1)のアミンが、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミンおよび芳香族ポリアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0015】

本発明の導電性フィルムは、前記(1)のエポキシ樹脂が、エポキシ当量1,000g

10

20

30

40

50

／e q 以下であることが好ましい。

【0016】

本発明の導電性フィルムは、前記(2)のフェノキシ樹脂が、ヒドロキシ基当量が100～500g／e qの範囲内であることが好ましい。

【0017】

本発明の導電性フィルムは、前記(2)のフェノキシ樹脂が、重量平均分子量が30,000以上であることが好ましい。

【0018】

本発明の導電性フィルムは、前記(2)のエポキシ樹脂が、エポキシ当量が500g／e q以下であることが好ましい。

10

【0019】

本発明の導電性フィルムは、前記(2)のエポキシ樹脂が、数平均分子量が5,000以下であることが好ましい。

【0020】

本発明の導電性フィルムは、前記(2)のフェノキシ樹脂と前記エポキシ樹脂との配合比が、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当量の範囲であることが好ましい。

【0021】

本発明の導電性フィルムは、前記(3)のヒドロシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーが、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。

20

【0022】

本発明の導電性フィルムは、前記(4)の硬化性樹脂が、熱硬化性樹脂であることが好ましい。

【0023】

本発明の導電性フィルムは、前記(4)の硬化性樹脂が、付加反応によって硬化することが好ましい。

【0024】

本発明の導電性フィルムは、前記(4)の硬化性樹脂が、

(A)分子中に少なくとも1個のヒドロシル化反応可能なアルケニル基を含有する飽和炭化水素系重合体、および、

30

(B)分子中に少なくとも2個のヒドロシル基を含有する化合物、を含むことが好ましい。

【0025】

前記(A)は、イソブチレン系重合体であることが好ましい。前記(B)は、ポリオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることが好ましい。前記(B)は、1分子中に含まれるヒドロシル基の平均個数が2～40個であることが好ましい。また、前記(A)中の全アルケニル基量に対する、前記(B)中の全ヒドロシル基量のモル比率(全アルケニル基：全ヒドロシル基)が1：0.5～1：5であることが好ましい。

【0026】

本発明の導電性フィルムは、前記(4)のエラストマーが、主鎖に不飽和炭素結合を含むことが好ましい。

40

【0027】

本発明の導電性フィルムは、前記(4)のエラストマーが、ブチルゴムであることが好ましい。

【0028】

本発明の導電性フィルムは、前記(4)の硬化性樹脂とエラストマーの重量比率が、硬化性樹脂：エラストマー＝1：99～99：1の範囲であることが好ましい。

【0029】

本発明の導電性フィルムは、前記導電性粒子1が、炭素系導電性粒子または金属元素を

50

含有する導電性粒子であることが好ましく、さらに前記導電性粒子 1 が、金属元素を含有する導電性粒子であることがより好ましい。

【0030】

前記金属元素は、白金、金、銀、銅、ニッケルおよびチタンからなる群から選択される少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0031】

本発明の導電性フィルムは、前記導電性粒子 1 の配合比が、重量比で、導電性粒子 1 : 高分子材料 1 = 1 : 99 ~ 99 : 1 の範囲であることが好ましい。

【0032】

本発明の導電性フィルムは、厚みが 1 ~ 100 μm の範囲であることが好ましい。

10

【0033】

本発明の導電性フィルムは、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が 10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

【0034】

本発明の複層導電性フィルムは、本発明の導電性フィルムからなる層 1 を有する。

【0035】

本発明の複層導電性フィルムは、さらに、正極電位に耐久性を有する材料からなる層 2 を有することが好ましい。

【0036】

本発明の複層導電性フィルムは、前記正極電位に耐久性を有する材料が、高分子材料 2 と導電性粒子 2 とを含有する導電性材料 2 であることが好ましい。

20

【0037】

本発明の複層導電性フィルムは、前記高分子材料 2 が、芳香族ポリイミド、ポリアミドイミド、およびポリアミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0038】

本発明の複層導電性フィルムは、前記導電性粒子 2 が、炭素系導電性粒子であることが好ましい。

【0039】

本発明の複層導電性フィルムは、前記高分子材料 2 と導電性粒子 2 との重量比率が、高分子材料 2 : 導電性粒子 2 = 50 : 50 ~ 99 : 1 の範囲であることが好ましい。

30

【0040】

本発明の複層導電性フィルムは、厚みが 2 ~ 150 μm の範囲であることが好ましい。

【0041】

本発明の複層導電性フィルムは、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が 15 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

【0042】

本発明の集電体は、本発明の導電性フィルムまたは本発明の複層導電性フィルムを含む。

【0043】

本発明の電池は、本発明の集電体を含む。

40

【0044】

本発明の電池は、双極型電池であることが好ましい。

【0045】

本発明の電池は、本発明の導電性フィルム、または本発明の複層導電性フィルム、前記導電性フィルムまたは複層導電性フィルムの一方側の面に電氣的に接続される負極活物質層、

前記導電性フィルムまたは複層導電性フィルムの他方側の面に電氣的に接続される正極活物質層、並びに

前記導電性フィルムまたは複層導電性フィルム、前記正極活物質層および前記負極活物

50

質層からなる双極型電池用電極と交互に積層される電解質層、

を有することが好ましく、前記正極活物質層が前記複層導電性フィルムの層2に接していることが好ましい。

【0046】

本発明の双極型電池は、正極活物質がリチウムと遷移金属との複合酸化物を含み、負極活物質がリチウムと遷移金属との複合酸化物および／またはカーボンを含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0047】

本発明の導電性フィルムは、負極の平衡電位環境に対する安定性に優れ、かつ厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低い。

10

【0048】

また、本発明の複層導電性フィルムは、負極の平衡電位環境に対する安定性に優れ、かつ厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低く、さらに層間密着性に優れる。

【0049】

よって、本発明の導電性フィルムまたは複層導電性フィルムを集電体に用いれば、軽量化および耐久性を両立した電池を得ることが可能になる。

【0050】

また、本発明の導電性フィルムは、高分子材料1が前記(1)～(3)を含むと(但し、(1)はアミン当量が120g/eq以下であるアミンの場合に限る。)、負極の平衡電位環境に対する安定性に優れ、電解液の溶媒の遮断性を有し、かつ、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低い。さらに、導電性粒子1が金属元素を含有する導電性粒子であると、前記に加え、電解液に含まれている成分の遮断性に優れる。

20

【図面の簡単な説明】

【0051】

【図1】本発明の実施例における、電解液の溶媒遮断性測定の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0052】

本発明の一実施形態について説明すると以下の通りであるが、本発明はこれに限定されるものではない。

30

【0053】

本発明の導電性フィルムは、下記(1)～(4)のいずれかを含む特定の高分子材料1と、導電性粒子1を含有する導電性材料(以下、「導電性材料1」と称する。)で形成されてなる層1を有することを特徴とする。これにより、本発明の導電性フィルムは、負極の平衡電位環境に対する安定性(以下、「負極電位の耐久性」と称することがある。)を有し、かつ厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低いという効果を奏する。

(1)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)フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂。

(3)ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマー。

40

(4)硬化性樹脂およびエラストマー。

【0054】

本発明において、負極の平衡電位環境に対する安定性を有するとは、負極活物質の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、+0V～+2Vの環境において、材料の分解等が起こらないことである。

【0055】

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(複層)導電性フィルムとし、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+0V～+2Vの間

50

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（複層）導電性フィルムが劣化し、電池の寿命が短くなるため、好ましくない。

【0056】

中でも、高分子材料1が上記（1）～（3）（ただし、（1）のアミンはアミン当量120g/e q以下）のいずれかを含む場合、本発明の導電性フィルムは更に電解液の溶媒の遮断性にも優れる。導電性フィルムを集電体に用いた場合、電解液の溶媒が集電体を透過し、電池内部の電解液の溶媒がドライアップして電池の機能を失う、もしくは、充電状態では溶媒和したリチウムイオンが集電体を經由して移動してしまい、充電状態を長時間保てないといった問題を解消することができる。

10

【0057】

本発明において、電解液の溶媒の遮断性に優れるとは、リチウムイオン電池に用いられる溶媒がほとんど透過しないことである。この遮断性は、特に限定されるわけではないが、例えば、導電性フィルム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フィルム面積が 16.6 cm^2 のとき、 25°C における48時間後、より好ましくは2週間（336時間）後の溶媒透過量が200mg以下であることが好ましく、100mg以下がより好ましく、50mg以下がさらに好ましく、5mg以下が最も好ましい。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、導電性フィルムを經由して導電性フィルム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ため、好ましくない。

20

【0058】

本発明に用いる導電性材料1について説明する。本発明の導電性材料1は、特定の高分子材料1と、導電性粒子1を含有する。

【0059】

本発明の高分子材料1として用いる、（1）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。）を含む高分子材料について説明する。

30

【0060】

ここで用いるエポキシ樹脂は、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。前記エポキシ樹脂は、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。

【0061】

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及びフェノール、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。グリシジルエーテルの原料となる2価のフェノール類（ビスフェノール類）として、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、ハイドロキノン、レゾルシンが挙げられる。グリシジルエーテルの原料となる3価以上のフェノール類として、例えば、トリスー（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1,2,2-テトラキス（4-ヒドロキシフェノール）エタンや、フェノール型、クレゾール型、ナフトール型等のノボラック樹脂、フェノール型、クレゾール型、ナフトール型等のアラルキル樹脂が挙げられる。

40

【0062】

上記グリシジルエーテル型エポキシ樹脂のほかにも、

ジアミノフェニルメタン、ジアミノジフェノルスルホン、アニリン、トルイジン、アミ

50

ノフェノール、アミノクレゾール、メタキシリレンジアミン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、アルキル置換ヒダントイン等のアミンをグリシジル化したグリシジルアミン型エポキシ樹脂や、

水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂、水添フェノールノボラック型エポキシ樹脂、水添クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型ノボラック樹脂、水添ナフタレンジオール型エポキシ樹脂及び水添フェノールジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂等の水素化エポキシ樹脂や、

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキレート、1, 2-エポキシ-ビニルシクロヘキセン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン、リモネンジエポキシド、3, 4-エポキシシクロヘキシルメタノール、ジシクロペンタジエンジエポキシド等のオレフィンをエポキシ化して得られる脂環式エポキシ樹脂も好ましく用いることができる。

【0063】

上記エポキシ樹脂は、1種のみを使用してもよいが、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0064】

上記エポキシ樹脂は、数平均分子量が5, 000以下であることが好ましく、3, 000以下がより好ましく、1, 000以下が特に好ましい。数平均分子量が5, 000以下であると、アミンとの架橋点間距離が小さくなり、電解液の溶媒遮断性により優れる傾向がある。

【0065】

また、ここで用いるエポキシ樹脂は、エポキシ当量が1000 g/e q以下が好ましく、500 g/e qがより好ましく、300 g/e qが特に好ましい。エポキシ当量が1000 g/e q以下であれば、アミンとの架橋点数が多くなり、電解液の溶媒遮断性により優れる傾向がある。

【0066】

本発明に用いるアミンは、特に問われないが、通常、エポキシ樹脂の硬化剤として使用されている、公知のアミンを使用できるが、接着性および耐溶剤性の観点から、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン及び芳香族ポリアミンが好ましい。

【0067】

本発明に用いるアミンは、電解液の溶媒の遮断性に優れる点から、アミン当量が120 g/e q以下であることが好ましく、100 g/e q以下がより好ましく、80 g/e q以下がさらに好ましい。例えば、脂肪族ポリアミンの具体例としては、ジエチレントリアミン(DETA, アミン当量20.7 g/e q)、トリエチレンテトラミン(TETA, アミン当量24.4 g/e q)、テトラエチレンペンタミン(アミン当量27.1 g/e q)、m-キシレンジアミン(アミン当量34.1 g/e q)、トリメチルヘキサメチレンジアミン(アミン当量39.6 g/e q)、2-メチルペンタメチレンジアミン(アミン当量29.0 g/e q)、ジエチルアミノプロピルアミン(アミン当量65.0 g/e q)などが挙げられる。脂環式ポリアミンの具体例としては、イソフォロンジアミン(アミン当量42.6 g/e q)、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(アミン当量35.5 g/e q)、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン(アミン当量52.5 g/e q)、ノルボルネンジアミン(アミン当量38.6 g/e q)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン(アミン当量28.5 g/e q)、ラロミンC-260(アミン当量59.5 g/e q)などが挙げられる。芳香族ポリアミンの具体例としては、ジアミノジフェニルメタン(アミン当量49.6 g/e q)、メタフェニレンジアミン(アミン当量31.0 g/e q)、ジアミノジフェニルスルホン(アミン当量62.1 g/e q)などが挙げられる。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。溶媒遮断性向上の観点からすると、脂肪族ポリアミンがより好ましく、TETA及びDETAが特に好ましい

10

20

30

40

50

。

【0068】

本発明において、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、負極電位の耐久性向上の観点から、1.1以上が好ましく、1.2以上がより好ましい。しかし、3.0以上になると得られる導電性フィルムの強度が低下する場合がある。

【0069】

本発明の高分子材料1として用いる、(2)フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂を含む高分子材料について説明する。

【0070】

本発明において、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。

【0071】

本発明に用いるフェノキシ樹脂は、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。

【0072】

本発明に用いるフェノキシ樹脂は、ヒドロキシ基当量が100~500 g/eqの範囲内が好ましく、150~450 g/eqがより好ましく、200~400 g/eqが特に好ましい。ヒドロキシ基当量が100 g/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。

【0073】

本発明において、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の両方を満たす場合がより好ましい。

【0074】

本発明に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（商品名、新日鐵化学社製、重量平均分子量50,000~70,000）、YP-70（商品名、新日鐵化学社製、重量平均分子量50,000~60,000）、YPB-43C（商品名、新日鐵化学社製、重量平均分子量60,000以上）、FX-316（商品名、新日鐵化学社製、重量平均分子量40,000~60,000）などを挙げることができる。

【0075】

また、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。本発明では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ができる。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

10

20

30

40

50

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。

【0076】

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j E R 828 (商品名、三菱化学社製、平均分子量370、エポキシ当量184~194 g/e q)、j E R 1004 A F (商品名、三菱化学社製、平均分子量1650、エポキシ当量875~975 g/e q)、j E R 806 (商品名、三菱化学社製、エポキシ当量160~170 g/e q)、j E R Y X 4000 (商品名、三菱化学社製、エポキシ当量180~192 g/e q)などを挙げることができる。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、j E R 152 (商品名、三菱化学社製、エポキシ当量176~178 g/e q)、j E R 157 S 70 (商品名、三菱化学社製、エポキシ当量200~220 g/e q)、j E R 1032 H 60 (商品名、三菱化学社製、エポキシ当量163~175 g/e q)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、j E R 871 (商品名、三菱化学社製、エポキシ当量390~470 g/e q)、j E R 872 (商品名、三菱化学社製、エポキシ当量600~700 g/e q)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、j E R 604 (商品名、三菱化学社製、エポキシ当量110~130 g/e q)、j E R 630 (商品名、三菱化学社製、エポキシ当量90~105 g/e q)などを挙げることができる。

【0077】

前記エポキシ樹脂は、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。

【0078】

電解液の溶媒の遮断性の観点から、前記エポキシ樹脂のエポキシ基当量は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以下がさらに好ましい。エポキシ基当量が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。

【0079】

また、前記エポキシ樹脂は数平均分子量およびエポ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基当量の両方を満たす場合がより好ましい。

【0080】

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当量の範囲が好ましく、0.7~1.5当量がより好ましく、0.9~1.2当量がさらに好ましい。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。

【0081】

また、フェノキシ樹脂とエポキシ樹脂との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。硬化促進剤としては、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。

【0082】

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。

【0083】

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。

【0084】

本発明で高分子材料1として用いる、(3)ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーについて説明する。ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーは、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。

【0085】

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、負極電位の耐久性の観点から、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。

【0086】

また、ビニルアルコールの構造単位を「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、負極電位の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（登録商標）N-300（日本合成化学工業製、けん化度98.0～99.0mol%、粘度25～30mPa・s）、NH-18（日本合成化学工業製、けん化度98.0～99.0mol%、粘度25～30mPa・s）、NH-20（日本合成化学工業製、けん化度98.5～99.4mol%、粘度35～43mPa・s）、NH-26、（日本合成化学工業製、けん化度99.4mol%以上、粘度60～68mPa・s）、NM-14（日本合成化学工業製、けん化度99.0mol%以上、粘度20.5～24.5mPa・s）、NM-11（日本合成化学工業製、けん化度99.0mol%以上、粘度13～16mPa・s）、NL-05（日本合成化学工業製、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（登録商標、クラレ製、けん化度99.4%以上）などを挙げることができる。

【0087】

本発明の高分子材料1に用いる、(4)硬化性樹脂とエラストマーを含有する高分子材料について説明する。

【0088】

ここで用いる硬化性樹脂は、化学反応により高分子の網目構造を形成する硬化樹脂成分である。具体的には、化学反応性官能基を分子中に有する樹脂はもちろんのこと、硬化剤が使用される場合は当該硬化剤も含まれる。例えば、空気中の水分などにより硬化が始まる一液性組成物や、樹脂と硬化剤や互いに反応する樹脂を混合する二液性組成物、三液性組成物に使用されている公知の硬化性樹脂や硬化剤を例示することができる。

【0089】

生産性の観点から、加熱によって硬化が起こる熱硬化性樹脂が好ましい。熱硬化性樹脂の硬化反応としては、公知のものが利用可能であり、付加反応や縮合反応などが挙げられる。反応過程において副生成物を発生させないという点から付加反応が好ましい。

【0090】

付加反応を利用する硬化反応としては、例えばヒドロシリル化反応を挙げることができる。ヒドロシリル化反応では、アルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化するので、硬化速度が速く、ライン生産を行う上で好都合である。

【0091】

ヒドロシリル化反応性を有する硬化性樹脂としては、ヒドロシリル化反応可能な樹脂であれば公知のものを使用できるが、硬化後の樹脂の強度の観点から、(A)分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有する飽和炭化水素系重合体((A)成分)、および、(B)分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を含有する化合物((B)成分)を含むものが好ましい。ここで、飽和炭化水素系重合体とは、芳香環以外の炭素-炭素不飽和結合を実質的に含有しない重合体を意味する概念であり、該アルケニル基を除く主鎖を構成する繰り返し単位が炭化水素基から構成されることを意味する。但し、本発明の目的の一つである耐久性を損なわない範囲において、主鎖骨格中に炭素-炭素不飽和結合を少量、好ましくは10%以下の範囲で含有することは許容される。

【0092】

ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基(以下、単に「アルケニル基」と称することがある。)とは、ヒドロシリル化反応に対して活性のある炭素-炭素二重結合を含む基であれば特に制限されるものではない。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基、メタクリル基等が挙げられる。これらの中では、ヒドロシリル化反応に対する活性が高く、アルケニル基の導入が比較的容易であるとの点から、アリル基であることが好ましい。

【0093】

本発明における(A)成分は、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が、飽和炭化水素系重合体の主鎖末端あるいは側鎖にあってもよいし、また両方にあってもよい。特に、アルケニル基が主鎖末端にあるときは、最終的に形成される硬化物に含まれる飽和炭化水素系重合体成分の有効網目鎖量が多くなるため、高強度で高伸びのゴム状硬化物が得られやすくなるなどの点から好ましい。

【0094】

(A)成分の飽和炭化水素系重合体の骨格をなす重合体は、(1)エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブチレンなどのような炭素数2~6のオレフィン系化合物を主成分として重合させる、(2)ブタジエン、イソプレンなどのようなジエン系化合物を単独重合させたり、上記オレフィン系化合物とジエン系化合物とを共重合させたりした後、水素添加する、などの方法により得ることができる。末端に官能基を導入しやすい、分子量を制御しやすい、末端官能基の数を多くすることができるなどの点から、イソブチレン系重合体、水添ブタジエン系重合体あるいは水添イソプレン系重合体であるのが好ましい。

【0095】

前記イソブチレン系重合体は、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有する単量体単位をイソブチレン系重合体中の好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下、さらに好ましくは20重量%

10

20

30

40

50

以下の範囲で含有してもよい。このような単量体単位としては、例えば炭素数4～12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。このような共重合体成分の具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。特に好ましくは、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されたものである。

10

【0096】

前記水添ブタジエン系重合体や水添イソプレン系重合体においても、上記イソブチレン系重合体の場合と同様に、主成分となる単量体単位の他に、他の単量体単位を含有させてもよい。

【0097】

(A)成分の飽和炭化水素系重合体には、本発明の目的が達成される範囲でブタジエン、イソプレン、1,13-テトラデカジエン、1,9-デカジエン、1,7-オクタジエン、1,5-ヘキサジエンのようなポリエン化合物のごとき、重合後、二重結合の残るような単量体単位を少量、好ましくは10重量%以下の範囲で含有させてもよい。

20

【0098】

(A)成分の数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は、その取り扱いやすさ、硬化後のゴム弾性の点から2,000～100,000であるのが好ましく、一般的には数平均分子量が大きいほど、得られる導電性フィルムの柔軟性は増す傾向にある。

【0099】

(A)成分の製造方法としては、特開平3-152164号、特開平7-304969号公報に開示されているような、水酸基などの官能基を有する重合体に不飽和基を有する化合物を反応させ、重合体に不飽和基を導入する方法が挙げられる。またハロゲン原子を有する重合体に不飽和基を導入する方法として、アルケニルフェニルエーテルとフリーデルクラフツ反応を行う方法、ルイス酸存在下でアリルトリメチルシランなどと置換反応を行う方法、種々のフェノール類とフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した上でさらに前記のアルケニル基導入方法を併用する方法などが挙げられる。さらに米国特許第4316973号、特開昭63-105005号公報、特開平4-288309号公報に開示されているような、単量体の重合時に不飽和基を導入する方法も可能である。これらの中でも特に、単量体の重合時に不飽和結合を導入する方法が、(A)成分を低コストで簡便に製造できるため、好ましく用いることができる。

30

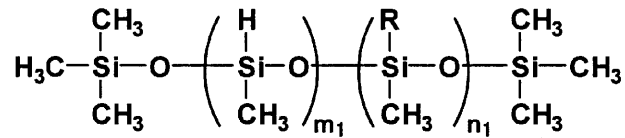
【0100】

本発明に使用される(B)成分は、分子内に少なくとも2個のヒドロシル基を含有するものであれば公知のものを使用することができる。樹脂との相溶性がよい点から、オルガノハイドロジェンポリシロキサンが好ましい。ここでオルガノハイドロジェンポリシロキサンとは、Si原子上に炭化水素基および水素原子を有するポリシロキサンを示し、具体的には、

40

【0101】

【化 1】

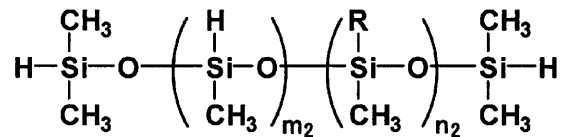


(ここで、 $2 \leq m_1 + n_1 \leq 50$ 、 $2 \leq m_1$ 、 $0 \leq n_1$ 、Rは主鎖の炭素数が1～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)、

10

【0102】

【化 2】

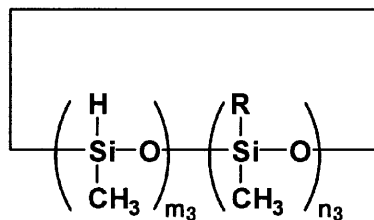


(ここで、 $0 \leq m_2 + n_2 \leq 50$ 、 $0 \leq m_2$ 、 $0 \leq n_2$ 、Rは主鎖の炭素数が1～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)、

20

【0103】

【化 3】



30

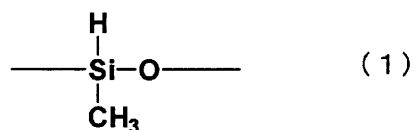
(ここで、 $3 \leq m_3 + n_3 \leq 20$ 、 $2 \leq m_3 \leq 19$ 、 $1 \leq n_3 \leq 18$ 、Rは主鎖の炭素数が1～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)、
などで示される鎖状、環状のものが挙げられる。

【0104】

なお、上記で例示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンにおいて、

【0105】

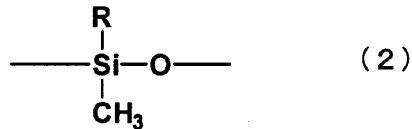
【化 4】



40

【0106】

【化 5】



(ここで、Rは主鎖の炭素数が1～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい。)で表されるシロキシ基の位置は特定されたものではなく、それぞれが複数個含有される場合に、交互に配置されていても良く、ランダムに配置されていてもよい。

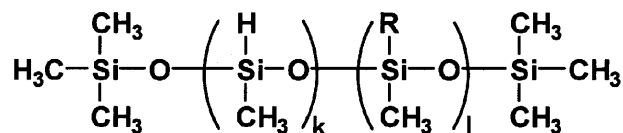
10

【0107】

(A)成分に対する相溶性が良好である点から、特に次の式で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンが好ましい。

【0108】

【化 6】



20

(ここで、 $2 < k < 10$ 、 $0 < l < 5$ 、Rは炭素数が8～20の炭化水素基)

【0109】

上記式中、式(1)および(2)で表されるシロキシ基は、交互に配置されていても良く、ランダムに配置されていてもよい。

【0110】

(B)成分に含まれるヒドロシリル基の数については、少なくとも1分子中に2個あればよいが、2～40個の範囲で含まれることが好ましく、3～30個の範囲で含まれることがより好ましい。ここで、ヒドロシリル基1個とはSiH基1個を指す。同一Si原子に水素原子が2個結合している場合はヒドロシリル基2個と数える。ヒドロシリル基の数が2～40個の範囲であれば、良好な硬化速度と、(B)成分の安定性とを両立することができる。

30

【0111】

(A)成分中の全アルケニル基量と(B)成分中の全ヒドロシリル基量とのモル比率(全アルケニル基：全ヒドロシリル基)は、1：0.5～1：5であるのが好ましい。硬化後に得られる導電性フィルムの柔軟性及び表面粘着性を適度に発現させる観点からは、1：0.7～1：4がより好ましい。十分な架橋構造の構築による良好な硬化性を示し、且つ硬化不良やボイド・クラックの発生などが無い点では、(A)成分中の全アルケニル基量と(B)成分中の全ヒドロシリル基量とのモル比率が1：1～1：4が好ましい。

40

【0112】

(B)成分である硬化剤1分子中のヒドロシリル基の個数、および／又は(A)成分中の全アルケニル基量と(B)成分中の全ヒドロシリル基量とのモル比率により、硬化後に得られる導電性フィルムの柔軟性及び表面粘着性を容易に制御することができる。

【0113】

生産効率の観点から、(A)成分および(B)成分は、ヒドロシリル化触媒を使用して反応させることが好ましい。

【0114】

ヒドロシリル化触媒には、公知のものを使用することができ、特に限定されるわけではないが、具体的には、塩化白金酸、白金の単体、又はアルミナ、シリカ、或いはカーボン

50

ブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金－ビニルシロキサン錯体 {例えば、 $Pt_n (ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt [(MeViSiO)_4]_m$ }；白金－ホスフィン錯体 {例えば、 $Pt (PPh_3)_4$ 、 $Pt (PBu_3)_4$ }；白金－ホスファイト錯体 {例えば、 $Pt [P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt [P(OBu)_3]_4$ }（前記式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す。以下同様。）、 $Pt (acac)_2$ などが挙げられる（前記式中、acacはアセチルアセトナート基を表す。以下同様。）。Ashbyらの米国特許第3159601号及び米国特許第3159662号中に記載された、白金－オレフィン錯体などの白金－炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号中に記載された白金アルコラート触媒も挙げられる。なお、白金－ビニルシロキサン錯体を用いる場合においては、白金(Pt)と配位子との比率は、反応活性の点から、モル比で白金：配位子＝1：0.2～1：4であることが好ましい。

10

【0115】

白金化合物以外の触媒の具体例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。

【0116】

これらのヒドロシリル化触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。上記のヒドロシリル化触媒においては、触媒活性の点から、塩化白金酸、白金－オレフィン錯体、白金－ビニルシロキサン錯体、 $Pt(acac)_2$ 等が好ましい。

20

【0117】

用いる触媒量については特に制限はないが、経済的、かつ、硬化時の腐食性や水素ガス大量発生による発泡の抑止の観点から、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して $10^{-1} \sim 10^{-8}$ モルが好ましい。反応活性の点から、 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ モルがより好ましい。

【0118】

前記硬化性樹脂とともに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、塩化ビニル系、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。柔軟性の観点から、主鎖に不飽和炭素結合を含むものが好ましく、特に、ブチルゴムが負極電位に対する高い耐久性を有することから、より好ましい。硬化性樹脂にエラストマーを混合させることによって、負極電位の耐久性がより優れた導電性フィルムを得ることができる。

30

【0119】

硬化性樹脂とエラストマーの混合比は、重量比率で硬化性樹脂：エラストマー＝1：99～99：1であることが好ましく、5：95～95：5であることがより好ましく、10：90～90：10であることがさらに好ましい。硬化性樹脂が上記範囲であれば、負極電位の耐久性が良好であり、導電性が維持され、品質が安定する。

40

本発明の高分子材料1には、本発明の効果を損なわない範囲で、上述の(1)～(4)の他の樹脂を含有させてもよい。

【0120】

本発明に使用される導電性粒子1は、電子導電性を有する粒子状固体をさす。

【0121】

導電性粒子1としては、印加される負極電位に耐えうる材料が好ましく、特に限定されるわけではないが、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。

【0122】

50

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、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。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挙げられる。その中でも特に導電性に優れるため、#3950B（三菱化学製）、Black Pearls 2000（キャボット社製）、Printex XE2B（デグサ社製）、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。

10

【0123】

導電性粒子1に炭素系導電性粒子を用いる場合には、炭素系導電性粒子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。

【0124】

また、高分子材料を負極と接触する集電体に用いる場合、高分子材料には、負極の平衡電位環境に対する安定性ととも、電解液成分の漏洩を防ぐため電解液の溶媒遮断性も有することが望ましい。しかし、本発明者らの検討によれば、高分子材料に導電性粒子としてカーボンを添加した場合、電池性能が徐々に悪化していく傾向が見られた。そこで、さらに検討を重ねた結果、電解液中のリチウムイオンがカーボン粒子を透過することを発見し、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高分子材料を使用するとともに、さらに、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で、電池性能を更に向上させることができることを見いだした。これらの検討をもとに、鋭意検討を重ね、負極の平衡電位環境に対する安定性ならびに電解液の溶媒の遮断性に優れた高分子材料を用い、かつ金属元素を含有する導電性粒子を使用することで電池性能を向上させることができることを見出した。

20

【0125】

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導電性フィルム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、作用極を本発明の導電性フィルムとし、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、導電性フィルムの断面のリチウム元素の存在分布を測定する。フィルム表面からのリチウム元素の浸入の深さが5 μ m以下であれば好ましく、3 μ m以下であればより好ましく、1 μ m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を経由して層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。

30

40

【0126】

従って、導電性フィルムを電池用集電体として用いた場合の長期安定性の観点からは、導電性粒子1としては、金属元素を含有する導電性粒子が好ましく、金属元素の単体、合金、酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、ホウ化物、リン化物が好ましい。これらのなかでも、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。

【0127】

前記金属元素は、特に限定されるわけではないが、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、ニッケル、パラジウム、クロム、

50

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、チタンがより好ましい。また、金属元素の合金としては、S U S、ニクロム、コンスタンタン、ニッケルシルバーなどがあげられる。

【0128】

金属元素を含有する導電性粒子の形状は、特に限定されないが、導電性フィルム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。

【0129】

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0.05~100 μm 、好ましくは0.1~75 μm 、更に好ましくは0.1~50 μm 、特に好ましくは0.5~25 μm である。平均粒径が0.05 μm 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、100 μm 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。平均粒径はレーザー回折式粒度分布により測定できる。

【0130】

本発明においては、導電性粒子1として、上記粒子の他、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマー粒子などを用いることもでき、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物を用いてもよい。

【0131】

本発明においては、導電性粒子1を分散させるために溶媒を使用してもよい。使用できる溶媒としては、高分子材料1の成分が溶解または分散する溶媒が好ましく、特に限定されない。例えば、高分子材料1が、(1)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。)を含む場合、または(2)フェノキシ樹脂およびエポキシ樹脂を含む場合は、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。また、高分子材料1が、(3)ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーを含む場合には、ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーが高極性を有するため、極性溶媒が好ましい。特に限定されないが、純水またはジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の高極性有機溶剤が使用可能であり、工業的な観点から、有機溶剤を廃棄物として生じない水を使用することが特に好ましい。また、これらを2種以上混合して使用することも出来る。さらに、高分子材料1が、(4)硬化性樹脂およびエラストマーを含む場合には、トルエン、キシレン、ヘプタン、石油系溶媒などの炭化水素系溶媒、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶媒、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンなどのシリコーン系溶媒を例示することができる。

【0132】

本発明の導電性フィルムにおける導電性粒子1の配合比は、重量比で、導電性粒子1：高分子材料1=1：99~99：1の範囲であることが好ましく、1：99~50：50がより好ましく、5：95~40：60がさらに好ましく、10：90~20：80が最も好ましい。配合比が上記好ましい範囲であれば、導電性が維持され、導電性フィルムとしての機能が損なわれず、また、導電性フィルムとしての強度があり、容易に取り扱うことができる。

【0133】

本発明の導電性フィルム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なくてもよく、導電性フィルムの内部で導電性粒子1の分布が変化していてもよい。複数

10

20

30

40

50

種の導電性粒子が用いられ、導電性フィルムの内部で導電性粒子の分布が変化してもよい。

【0134】

また、本発明の導電性フィルムには、層間密着性が向上することから、絶縁性板状無機粒子を含むことがより好ましい。前記絶縁性板状無機粒子としては、天然、合成を問わず、公知の絶縁性板状無機粒子を使用することが出来る。導電性の板状無機粒子と異なり、絶縁性板状無機粒子は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に流れる過電流による電池の破損を生じない。例えば、鱗片状または薄片状の雲母、マイカ、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、バーミキュライト、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、マイカ、二酸化チタン、アルミナが好ましく、タルク、カオリナイト、雲母がより好ましい。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。

【0135】

本発明における絶縁性板状無機粒子のアスペクト比は、絶縁性板状無機粒子の微粉末を走査型電子顕微鏡（S-4800、日立製作所社製）にて、3万～10万倍で観察し、断面の観察が可能な粒子を任意で10個選び出し、それぞれの断面の厚みと長さを測定した上で、その長さ／厚みを計算し、算術平均を算出することで求めることができる。本発明における絶縁性板状無機粒子のアスペクト比は5以上であることが好ましく、7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、導電性フィルム内で絶縁性板状無機粒子が配向しやすく、厚み方向の抵抗値が上昇しにくい。また、絶縁性板状無機粒子の長径は、0.1 μm から約100 μm であることが好ましく、より好ましくは0.2 μm から50 μm である。この範囲内であれば、導電性フィルムの強度が確保され、取り扱いが容易となる。

【0136】

本発明における絶縁性板状無機粒子は、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、導電性フィルムの機械的強度、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、公知の乾式、湿式表面処理方法が使用できる。

【0137】

絶縁性板状無機粒子として商業的に入手可能なものは、Aシリーズ（ヤマグチマイカ製）、Bシリーズ（ヤマグチマイカ製）、Cシリーズ（ヤマグチマイカ製）、SJシリーズ（ヤマグチマイカ製）、エルプライヤシリーズ（ヤマグチマイカ製）、ミカレットシリーズ（ヤマグチマイカ製）、Yシリーズ（ヤマグチマイカ製）、SAシリーズ（ヤマグチマイカ製）、EXシリーズ（ヤマグチマイカ製）、CTシリーズ（ヤマグチマイカ製）などの雲母、RC-1（竹原化学工業製）、Glomax LL（竹原化学工業製）、Satintone W（竹原化学工業製）、Satintone No. 5（竹原化学工業製）、NNカオリンクレ（竹原化学工業製）などのカオリナイト、マイクロース（日本タルク製）、ナノース（日本タルク製）、J/Mシリーズ（富士タルク工業製）、M/Mシリーズ（富士タルク工業製）、R/Mシリーズ（富士タルク工業製）、RCPシリーズ（富士タルク工業製）、FTシリーズ（富士タルク工業製）、MFシリーズ（富士タルク工業製）、PSシリーズ（浅田製粉製）、SWシリーズ（浅田製粉製）、JETシリーズ（浅田製粉製）などのタルク、などが挙げられる。

【0138】

導電性フィルムにおける絶縁性板状無機粒子の分散状態は、均一であってもよいし均一でなくてもよく、導電性フィルムの内部で絶縁性板状無機粒子の分散状態が変化していても良い。

【0139】

高分子材料 1 と、絶縁性板状無機粒子との配合比率は、高分子材料 1 の 100 重量部に対して、絶縁性板状無機粒子を 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 重量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導電性フィルムの強度が確保され、取り扱いが容易となる。

【0140】

また、導電性フィルムを複層化する際、層 1 の線膨張係数が他の層の線膨張係数よりも大きい場合、導電性フィルムの層 1 に絶縁性板状無機粒子を含むと、他の層との積層時の反りを低減できる効果をも奏する。ここで、導電性フィルムの反り具合は、その一部を 5 cm² 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導電性フィルムの浮きを測定することで評価することが可能である。静置した際に導電性フィルムが自発的に 1 周以上巻かない、かつ、浮き上がりが 1 cm 以下であることが好ましく、浮き上がりが 7 mm 以下であることがより好ましく、5 mm 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、1 cm よりも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。

【0141】

本発明の導電性フィルムは、特に限定されるわけではないが、厚みは 1～100 μm であることが好ましく、1.5～75 μm がより好ましく、2～50 μm がさらに好ましい。100 μm よりも厚いと、電池に使用した場合に、電池の出力密度等の性能が低下したり、また、導電性フィルム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 より薄いと取り扱いが難しくなる場合がある。

【0142】

本発明の導電性フィルムは、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は、10 Ω・cm² 以下であることが好ましい。抵抗値が 10 Ω・cm² 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。電池の内部抵抗を下げ、出力密度に優れる点で、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は、5 Ω・cm² 以下がより好ましく、1 Ω・cm² 以下が更に好ましい。

【0143】

本発明の導電性フィルムは、フィルム強度や耐熱性向上の観点から更なる層を積層した複層導電性フィルムとしてもよい。本発明の複層導電性フィルムは、本発明の導電性フィルムを層 1 として有するため、負極電位の耐久性を有する。電池など導電性を必要とされる用途に適用する場合には、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。ただし、層数が多すぎると各層間での界面抵抗の影響により、複層導電性フィルムとしての厚み方向の電気抵抗が大きくなり、結果として電池性能が低下する傾向があるため、5 層以下であることが好ましい。層 1 以外の層も導電性を有していることが好ましく、使用できるものとしては導電性を有するものであれば特に限定されない。

【0144】

本発明の複層導電性フィルムの各層は、電解液の遮断性を有していることが好ましい。電解液の溶媒の遮断性を有していると、双極型電池に適用した場合、溶媒和したイオンが各層へ移動すること、もしくは各層を経由して複層導電性フィルムの外部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を減らすことができる。

【0145】

双極型電池に適用した場合において、電池のサイクル特性が優れる点から、本発明の複層導電性フィルムは、正極電位に耐久性を有する層 2 が設けられていることが好ましい。正極電位の耐久性を発揮できる点から、層 2 が複層導電性フィルムのいずれか一方の表面に存在することが好ましい。正極電位に耐久性を有する材料としては、アルミ、SUS、ニッケル等の金属、ITO や TiO₂ 等の金属化合物、高分子材料と導電性粒子の複合体、セラミックスやガラスなどの無機材料と導電性粒子の複合体が挙げられ、一般的に導電性層として使用されているものを使用できる。これらは各層において単独で用いても複数

用いても良い。本発明においては、双極型リチウムイオン電池性能向上、特に軽量化のためには重量密度の小さな材料である点から、層2には高分子材料2と導電性粒子2との複合体（以下、「導電性材料2」と称する。）が含まれることがより好ましい。

【0146】

以下、本発明の複層導電性フィルムの好ましい一形態である、本発明の導電性フィルムからなる層1、および、高分子材料2と導電性粒子2とを含有する導電性材料2からなる層2を有する複層導電性フィルムについて説明する。

【0147】

本発明において、正極電位に耐久性を有するとは、正極活物質の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である。こ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、作用極を本発明の複層導電性フィルムとし、対極に対する作用極の電位を+4V～+5V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所定以下であれば耐久性を有すると判断できる。具体的には、負極電位の耐久性試験と同様の手法により測定が可能であり、電極Bに対する電極Aの電位が4.2Vになるように定電位で保持したときの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。

【0148】

高分子材料2としては、正極電位に耐久性を示す材料であれば特に限定されず各種高分子材料を用いることが可能である。例えば、芳香族ポリイミド、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、ポリエステルは、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く、芳香族ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアミドがさらに好ましく、特に芳香族ポリイミドが好ましい。

【0149】

ポリアミド、ポリアミドイミドは、ジアミン類と、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1種の酸化合物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。

【0150】

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。

【0151】

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。

【0152】

ジアミン類としては、例えば、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジ

10

20

30

40

50

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及びそれらの類似物などが挙げられる。

10

【0153】

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、上記酸二無水物と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5～35wt%、好ましくは10～30wt%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。

20

【0154】

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。従って、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。代表的な重合方法として次のような方法が挙げられる。

30

【0155】

1) 芳香族ジアミンを有機極性溶媒中に溶解し、これと実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物を反応させて重合する方法。

2) 芳香族テトラカルボン酸二無水物と、これに対し過小モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端に酸無水物基を有するプレポリマーを得る。続いて、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる方法。

3) 芳香族テトラカルボン酸二無水物と、これに対し過剰モル量の芳香族ジアミン化合物とを有機極性溶媒中で反応させ、両末端にアミノ基を有するプレポリマーを得る。続いてここに芳香族ジアミン化合物を追加添加後、全工程において芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミン化合物が実質的に等モルとなるように芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いて重合する方法。

40

4) 芳香族テトラカルボン酸二無水物を有機極性溶媒中に溶解及び／または分散させた後、実質的に等モルとなるように芳香族ジアミン化合物を用いて重合させる方法。

5) 実質的に等モルの芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの混合物を有機極性溶媒中で反応させて重合する方法。

これら方法を単独で用いても良いし、部分的に組み合わせて用いることもできる。

【0156】

本発明において、上記のいかなる重合方法を用いて得られたポリアミド酸を用いてもよ

50

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る適当なテトラカルボン酸二無水物は、例えば、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)及びそれらの類似物を含む。これらは単独で、または任意の割合の混合物が好ましく用いることができる。

10

20

【0159】

これら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い。これらは、1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できる。

【0160】

本発明において使用し得る適当な芳香族ジアミンとしては、例えば、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、1, 4-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及びそれらの類似物などが挙げられる。

30

40

【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

50

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、1, 4-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1種を用いることが好ましく、適宜組み合わせることもできる。

10

【0162】

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-ジメチルフォルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどであり、N, N-ジメチルフォルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドが特に好ましく用いられる。

【0163】

本発明の複層導電性フィルムの層2に用いられる導電性粒子2は、印加される正極電位に耐えうる材料が好ましく、特に限定されるわけではないが、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り、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。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。

20

【0164】

これらの中でも特に導電性に優れるため、#3950B (三菱化学製)、Black Pearls 2000 (キャボット社製)、Printex XE2B (デグサ社製)、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。

30

【0165】

導電性粒子2としては、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。

【0166】

層2における導電性粒子2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2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2内部で導電性粒子2の分布が変化してもよい。

【0167】

高分子材料2と導電性粒子2の混合比は、重量比率で高分子材料2：導電性粒子2 = 50：50～99：1が好ましく、60：40～95：5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、導電性フィルムとしての機能が損なわれず、また、導電性フィルムとしての強度があり、取り扱いが容易となる。

40

【0168】

本発明の導電性フィルムに使用される導電性材料1や、複層導電性フィルムの層2に使用される導電性材料2は、工業的に利用可能な公知の方法にて、高分子成分と導電性粒子を複合化し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、以下の方法をあげることができる：

(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、

50

- (i i i) 高分子成分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、
(i v) 高分子成分の前駆体と導電性粒子を複合化・分散させる方法、など。

【 0 1 6 9 】

本発明の導電性フィルムの成形においては、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。高分子材料 2 として、可溶性のポリイミドを使用する場合、ポリイミド溶液と導電性粒子を複合化・分散させることも出来る。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。高分子材料 2 として、芳香族ポリイミドを使用する場合、分散剤としてポリアミド酸を用いることもできる。

10

【 0 1 7 0 】

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、ローラーミルなどを用いることが好ましく、メディア径は 1 0 mm 以下が好ましい。

特に炭素系導電性粒子を用いる場合、その後のフィルム化工程で導電性材料または導電性材料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。

【 0 1 7 1 】

本発明の導電性フィルム、複層導電性フィルムの層 1 および／または層 2 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、カールの改善等のフィルム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。

20

【 0 1 7 2 】

フィラーの粒子径は、改質すべきフィルム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、一般的には平均粒径が 0 . 0 5 ~ 1 0 0 μ m、好ましくは 0 . 1 ~ 7 5 μ m、より好ましくは 0 . 1 ~ 5 0 μ m、さらに好ましくは 0 . 1 ~ 2 5 μ m である。前記平均粒径が 0 . 0 5 μ 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、1 0 0 μ 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。

【 0 1 7 3 】

また、フィラーの添加部数についても、改質すべきフィルム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。一般的にフィラーの添加量は高分子成分 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 2 0 0 重量部、好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 0 0 重量部、更に好ましくは 0 . 0 2 ~ 8 0 重量部である。フィラー添加量が 0 . 0 1 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、2 0 0 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。

30

【 0 1 7 4 】

本発明の導電性フィルム、複層導電性フィルムの層 1 や層 2 にフィラーを含有させる場合は、上記複合化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。

40

【 0 1 7 5 】

本発明の導電性フィルムの成形方法について説明する。

本発明の導電性フィルムの好適な成形方法を例示すると、

a) 金属箔の表面上に、溶液にした導電性材料 1 の塗膜を形成し、乾燥により溶媒を除去し、必要に応じて硬化させた後に金属箔から剥離する方法、

b) プラスチックフィルムの表面上に、溶液にした導電性材料 1 の塗膜を形成し、乾燥により溶媒を除去し、必要に応じて硬化させた後にプラスチックフィルムから剥離する方法、

c) 溶融押出成形機により導電性材料 1 を加熱溶融し、フィルム状に押出し、必要に応じて硬化させた後に回収する方法、

50

等を挙げることができる。

【0176】

高分子材料1が、(1)のアミンおよびエポキシ樹脂を含む場合、または(2)のフェノキシ樹脂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。また、金属用エッチング液には塩化第二鉄水溶液を主成分とする溶液が公知であり、金属箔として銅箔やアルミニウム箔を用いた際に特に好ましく用いることが出来る。硬化時間及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、(1)のアミンおよびエポキシ樹脂を含む場合は、導電性材料1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1を硬化させる。また、(2)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1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1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1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1が分解してしまうことがある。

10

【0177】

また、高分子材料1が、(3)のヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーの場合、生産性の観点から、a)またはb)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1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。乾燥の時間及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、乾燥時に導電性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ボイドが生じる欠陥となる場合があるため好ましくない。

20

【0178】

さらに、高分子材料1が、(4)の硬化性樹脂およびエラストマーを含む場合は、導電性粒子1、硬化性樹脂およびエラストマーを含有する導電性材料1を溶融押出成型する方法、導電性粒子1、硬化性樹脂およびエラストマーを含有する導電性材料1の分散溶液を支持体上で乾燥する方法等を挙げることができる。硬化性樹脂の硬化は、室温で行ってもよく、必要に応じて、加熱、加湿、紫外線照射などの処理を加えると良い。また、硬化性樹脂に、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有する飽和炭化水素系重合体と分子中に少なくとも2個のヒドロシシル基を含有する化合物とを含む場合、50℃以上に加熱して硬化させることが好ましく、80℃以上がより好ましく、120℃以上がさらに好ましい。加熱硬化であれば、硬化時間が短縮でき、生産性が向上する。加熱時間は10秒以上が好ましく、60秒以上がより好ましく、180秒以上がさらに好ましい。加熱時間が上記の範囲であれば、硬化が十分進み、導電性フィルムの機械的強度に優れる。加熱方法は工業的に利用可能な公知の方法が利用可能であり、熱風や遠赤外線による加熱などを例示することができる。

30

40

【0179】

次に、本発明の複層導電性フィルムの成形方法について説明する。

【0180】

本発明の好適な一形態である、本発明の導電性フィルムからなる層1と、高分子材料2と導電性粒子2とを含有する導電性材料2からなる層2とを有する複層導電性フィルムにおける各層の形成方法を例示すると、

a) 先ず層2を形成し、次いで溶解または溶融させた導電性材料1を層2上に形成し、

50

必要に応じて乾燥、硬化させる方法、

b) 先ず層1を形成し、次いで溶解または溶融させた導電性材料2、導電性材料2の前駆体のいずれかを層1上に塗布し、必要に応じて乾燥、導電性材料2の前駆体を反応させる方法、

c) 溶解または溶融させた導電性材料1と、溶解または溶融させた導電性材料2および導電性材料2の前駆体のいずれかとを、共押出法により支持体に塗布し、必要に応じて、乾燥、硬化、導電性材料2の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、導電性材料1を塗布、押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3の表面に、導電性材料2またはその前駆体を塗布、押出し等の方法で形成し、必要に応じて溶媒乾燥、硬化、導電性材料2の前駆体の反応を行う方法、

e) 層1と層2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。

【0181】

また、密着性向上のため、コロナ処理、プラズマ処理等を適宜実施することも可能である。生産性の観点から、先ず層2を形成し、次いで溶解させた導電性材料1を層2上に形成し、溶媒を乾燥、硬化する方法が好ましい。

【0182】

層2に高分子材料2および導電性粒子を含有する導電性材料2を使用する場合、層2を製造する方法、具体的には層2のフィルムの製造方法について説明する。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2と導電性粒子2を溶融押出成形する方法、高分子材料2と導電性粒子2の分散溶液を支持体上で乾燥する方法等を挙げることができる。

【0183】

層2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、脱水剤及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。

【0184】

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、一義的に限定されるものではないが、一般的には1～600秒程度の範囲で適宜設定される。

【0185】

尚、上記方法により得られた層2は、次の加工プロセスで形成される層1、正極活物質層、負極活物質層との密着性を向上させる為に、コロナ処理、プラズマ処理等を適宜実施することも可能である。

【0186】

層1および層2の厚みは、各々の層の乾燥・硬化前の塗膜の厚みや固形分の濃度などによって決定されうるが、本発明の複層導電性フィルムは、全体の厚みは2～150μmであることが好ましい。150μm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、複層導電性フィルム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2μmより薄いと取り扱いが難しくなる場合がある。フィルム

10

20

30

40

50

の強度および柔軟性のバランスに優れるため、全体の厚みは $2 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $2 \sim 50 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0187】

本発明の複層導電性フィルムにおける層1の厚みは、特に限定されるわけではないが、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。本発明の複層導電性フィルムが層2を有する場合、層2の厚みは、乾燥・硬化前の塗膜の厚みや固形分の濃度などによって適宜決定されるが、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。さらに層2以外の層を含んでいても良いが、本発明の複層導電性フィルム全体の厚みの好ましい範囲($2 \sim 150 \mu\text{m}$)内となるように各層の厚みが調整されることが好ましい。

【0188】

本発明の複層導電性フィルムは、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は、 $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。抵抗値が $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 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。電池の内部抵抗を下げ、出力密度に優れる点で、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は $7.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $1.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下が更に好ましい。

【0189】

本発明の導電性フィルムや複層導電性フィルムは、異物付着防止や物性維持のため、導電性フィルムや複層導電性フィルムの表面に剥離可能な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の合成樹脂製フィルムをあげることができる。

【0190】

本発明の導電性フィルムや複層導電性フィルムは、電池の集電体やタブ、容器などに使用されうるが、中でも負極の平衡電位環境に対する安定性を有する点から、集電体に好適である。本発明の導電性フィルムまたは複層導電性フィルムにより、電池性能向上、特に軽量化を図ることができる。

【0191】

本発明の導電性フィルムや複層導電性フィルムは、双極型電池の集電体にも適用できる。中でも、正極電位に耐久性を有する層2を有する場合には、双極型電池の集電体に最適である。具体的には、正極電位に耐久性を有する層2側の面に電氣的に接続される正極活物質層(正極)が形成され、他方の面に電氣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が構成されうる。特に、軽量化の観点から、複層導電性フィルムが正極電位に耐久性を有する高分子材料2を使用してなる層2を有する場合には、正極活物質層が層2に接してなるように構成されることが好ましい。本発明の導電性フィルムまたは複層導電性フィルムを使用した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。電解液の溶媒遮断性および正極電位に耐久性を有する高分子材料を双極型電池に適用する場合、溶媒和したイオンが、層2を経由して層2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を減らすことができる。

【0192】

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、電池がリチウムイオン電池である場合には、正極活物質としては、 LiCoO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 LiNiO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、スピネル LiMn_2O_4 などの $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物、 LiFeO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Fe}$ 系複合酸化物などが挙げられる。その他、 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； V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 MoO_3 などの遷移金属酸化物や硫化物； PbO_2 、 AgO 、 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。

【0193】

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。

【0194】

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。電池がリチウムイオン電池である場合には、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、などが挙げられる。

10

【0195】

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。

【0196】

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。

20

【0197】

電解質としてゲルポリマー電解質層を用いることで、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。ゲルポリマー電解質のホストポリマーとしては、PEO、PPO、PVDF、ポリフッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVDF-HFP）、PAN、PMA、PMMMA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。

【0198】

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、PMMMA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。

30

【0199】

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。

40

【0200】

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。電池がリチウムイオン電池である場合には、支持塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、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シド系高分子は、前述の通り、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 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。

【0201】

電池は、直列に、並列に、または直列と並列とに、複数個組み合わせて、組電池を構成

50

してもよい。直列、並列化することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。

【0202】

組電池における電池の数および接続の仕方は、電池に求める出力および容量に応じて決定されるとよい。組電池を構成した場合、素電池と比較して、電池としての安定性が増す。組電池を構成することにより、1つのセルの劣化による電池全体への影響を低減しうる。

【0203】

電池または組電池は、好ましくは、車両の駆動用電源として用いられうる。本発明の電池または組電池を、ハイブリット車や電気自動車に用いた場合、車両の寿命および信頼性を高めうる。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、例えば、電車に適用することも可能である。

【実施例】

【0204】

本発明について、実施例および比較例に基づいて効果をより具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。当業者は本発明の範囲を逸脱することなく、種々の変更、修正、および改変を行うことができる。

【0205】

実施例または比較例で得られた導電性フィルムまたは複層導電性フィルムについて、負極耐久性、正極耐久性、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、半電池の不可逆容量、テープ剥離試験、電解液に含まれている成分の遮断性を以下の試験方法で測定・評価した。

【0206】

(負極耐久性)

電極セルはフラットセル(宝泉株式会社)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の円形に切り抜いたセルガード2500(PP製、セルガード株式会社)、作用極は直径30mmの円形に切り抜いた、実施例または比較例で製造した(複層)導電性フィルム、電解液は1mol/L LiPF₆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製)を用いた。

【0207】

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(複層導電性フィルムについては、層1面がセパレーターと接触するように設置)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。

【0208】

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。このとき、電極Aと電極Bの電位差が5mV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(20μm厚み)で測定した5mVに達するまでの時間を1として、測定サンプルでの5mV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10以下であれば、負極電位の耐久性に優れる。銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間が1に近いほど、負極電位の耐久性が高い。

【0209】

(正極耐久性)

セルの構成、作製手順は、上記負極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4.2Vになるように定電位で保持したときの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。

【0210】

(厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗)

実施例および比較例で得られた導電性フィルムまたは複層導電性フィルムを各々15mm□のサイズに切り抜き、切り抜いたフィルムの両面の中央部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(LCRハイテスタ(登録商標)3522-50、日置電機株式会社製)、測定値 V/I を厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗値(面直方向抵抗)とした。

【0211】

(電解液の溶媒遮断性)

合成例、実施例、比較例で得られた各導電性フィルムを、各々直径8cmの円形に切り抜き、電解液の溶媒遮断性試験のサンプル用フィルムとした。なお、実施例2~5、7~10および比較例1~4で得られた複層導電性フィルムについては、層間接着面で強制的に層1と層2とを分離し、層1の単層導電性フィルムを得、得られた層1の単層導電性フィルムを直径8cmの円形に切り抜き、電解液の溶媒遮断性試験のサンプル用フィルムとした。

【0212】

溶媒遮断性試験には、図1に示す各部品として以下の治具を用いた：

テフロンブロック(1)：片側に直径4cmの円形で深さ1cmの溝がある、直径10cm、高さ2cm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4.44cm、太さ0.31cmのリング。

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

【0213】

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(5)0.5gを入れ、リング(2)、サンプル用フィルム(3)、フィルム押え(4)の順に上に重ねた。フィルム押え(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え(4)が下になるようにし(図1)、全体の重量を測定した。その後、図1に示す状態で、乾燥空气中、25℃雰囲気、48時間または2週間(336時間)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100mg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16.6cm²である。

【0214】

(3サイクルにおける半電池の不可逆容量)

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。

【0215】

2. 負極電極の作製

実施例11、15および合成例1(比較例5)で得られた導電性フィルム、並びに実施例12~14で得られた複層導電性フィルムを各々直径15mm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、層 1 上の中心にドクターブレードを用いて直径 8 mm の円形に 130 μ m 厚みで塗布し、乾燥、プレスを行い、負極活物質層を持つ負極電極を得た。

【0216】

3. 電池の作製

電極セルはフラットセル（宝泉株式会社）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 の円形に切り抜いたセルガード 2500（PP 製、セルガード株式会社）、負極電極は 2. で作製した負極電極、電解液は 1 mol/L LiPF₆ 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。

10

【0217】

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、負極電極の順に重ねた。このとき、負極活物質層とセパレーターが接触するようにした。複層導電性フィルムについては、層 2 と電解液が触れないようにした。次いで、対極と負極電極に 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。

【0218】

4. 充放電測定

測定は以下の手順で行った。セルを 45 $^{\circ}$ C の恒温槽に入れた。

25 $^{\circ}$ C にて定電流定電圧方式（CCCV、電流：0.1 C、電圧：0.005 V）で 12 時間充電を行なった。その後、定電流（CC、電流：0.1 C）で 1.5 V まで放電した。この充放電過程を 1 サイクルとし、3 サイクル繰り返した。

20

3 サイクル目の充電容量と 3 サイクル目の放電容量の差を、活物質の質量で規格化した値を不可逆容量とした。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 μ m 厚み）で測定した不可逆容量を 1 として、測定サンプルの不可逆容量を、銅箔の不可逆容量に対する相対不可逆容量とした。相対不可逆容量が小さければ、電池を作製したときのサイクル特性に優れていると評価できる。

【0219】

（テープ剥離試験）

実施例または比較例で得られた複層導電性フィルムの両面に粘着テープ（CT-405、ニチバン社製）を圧着させた後、該粘着テープを T 字型に強制剥離したときの 2 層の剥離度合いを目視で観察して 2 層間の層間密着性を評価した。

30

【0220】

（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）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（PP 製、セルガード株式会社）、作用極は直径 30 mm に切り抜いた導電性フィルム、電解液は 1 mol/L LiPF₆ 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（LBG-96533、キシダ化学株式会社）を用いた。

【0221】

40

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。複層導電性フィルムについては、セパレーターと層 1 が接触するように作用極を設置した。次いで、対極と作用極に 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。

【0222】

分析用サンプル作製は以下の手順で行った。セルを 55 $^{\circ}$ C の恒温槽に入れ、1 時間静置し、セルの電極 A、B をソーラートロン製マルチスタット 1470E に接続した。ついで

50

、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 5 mV に達するまで電極 B から電極 A に 20.1 μ A の定電流を流し続け、さらに、電極 A と電極 B の電位差が 5 mV で保持するように 1 週間電流を制御し続けた。その後、セルから導電性フィルムを取りだし、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 社製 TOF. SIMS 5 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、フィルム表面からのリチウム元素の浸入の深さを測定した。フィルム表面からのリチウム元素の浸入の深さが 5 μ m 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。

【0223】

(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 (BPDA)、ジアミン化合物として 4, 4'-オキシジアニリン (ODA) を用い、溶媒として N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) を用いた。

容量 2000 ml のガラス製フラスコに DMAc を 735 g、ODA を 54.66 g 入れ、攪拌して ODA を溶解したのち、BPDA を 78.73 g 添加して更に攪拌を続けた。これとは別に DMAc 30 g と BPDA 1.61 g 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 200 Pa $\cdot$ s に達したところで添加、攪拌をやめ、樹脂固形分濃度 15 重量% 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 (商品名: ECP600JD、ライオン株式会社製) および N, N-ジメチルフォルムアミド (以下、DMF) を重量比で 10 : 1 : 20 の割合で調製し、5 mm ϕ 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、上記割合で混合した混合物 250 g、ジルコニア球 500 g、回転数 600 rpm、30 分とした。

さらに、ここに上記重量比で 56.67 に相当する該ポリアミド酸溶液を添加し、均一になるまで攪拌し、炭素系導電性粒子分散ポリアミド酸溶液を得た。

この炭素系導電性粒子分散ポリアミド酸溶液 50 g に対し、イソキノリン 2.5 g、無水酢酸 9.52 g、DMF 2.5 g 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、40 μ m のアルミ箔上に最終厚みが 25 μ m になるよう流延し、160 $^{\circ}$ C で 70 秒間乾燥を行った。乾燥後の自己支持性フィルムをアルミ箔から剥離した後、金属製のピン枠に固定し、300 $^{\circ}$ C で 11 秒間乾燥し、続けて 450 $^{\circ}$ C で 1 分間乾燥イミド化を行って層 2 の単層導電性フィルム (25 μ m 厚み) を得た。

【0224】

(実施例 1)

エポキシ樹脂 (商品名: jER828、三菱化学社製、エポキシ当量; 184~194 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) とキシレンを重量比率で 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 5 mm ϕ 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トリエチレントトラミン (TETA) を重量比率で 10 : 0.45 の割合で混合し、均一な塗液とした。

得られた塗液を銅箔上に最終厚みが 15 μ m になるよう塗膜し、150 $^{\circ}$ C で 3 時間加熱して硬化した。続いて、これを金属箔用エッチング液 (商品名: H-200A、サンハヤト社製) に浸し、3 時間かけて銅箔を溶解・除去して導電性フィルム (15 μ m 厚み) を得た。

得られた導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は 8.0 であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は 13 m $\Omega \cdot$ cm² であり、電気抵抗は低く良好である。また、電解液の溶媒遮断性測定において、48 時間後の溶媒透過量が 0.8 mg であり、電解液の溶媒遮断性に優れる。

【0225】

(実施例 2)

エポキシ樹脂（商品名：j E R 8 2 8、三菱化学社製、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率で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5mmφ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トトラミン（T E T A）を重量比率で10：0.45の割合で混合し、均一な塗液とした。

得られた塗液を、合成例1で得た層2の単層導電性フィルムの片面に、最終厚みが15μmになるよう塗膜し、150℃で3時間加熱して硬化することで複層導電性フィルム（40μm厚み）を得た。

得られた複層導電性フィルムについて、負極耐久性、電解液の溶媒遮断性、層間密着性、および、厚み方向の電気抵抗を測定した。

負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は8.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は33mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。

層1の単層導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、48時間後の溶媒透過量が0.8mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。

【0226】

（実施例3）

実施例2において、アミンをジエチレントリアミン（D E T A）にしてカーボン分散液とD E T Aを重量比率で10：1.3にしたこと以外は実施例2と同様の方法で複層導電性フィルムの作製及び評価を行った。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は8.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は47mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。

層1の単層導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、48時間後の溶媒透過量が2.0mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。

【0227】

（実施例4）

エポキシ樹脂（商品名：j E R 8 2 8、三菱化学社製、エポキシ当量；184～194 g/e q）とニッケル粉（N i - 2 5 5：平均粒径2.2μm、福田金属箔粉工業株式会社製）とキシレンを重量比率で29.2：33.67.4の割合で混合したものを、自転・公転ミキサー（あわとり練太郎（登録商標）A R E - 3 0 0、株式会社シンキー製）を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。

上記分散液とトリエチレントトラミン（T E T A）を重量比率で10：0.34の割合で混合し、均一な塗液とした。

得られた塗液を、合成例1で得た層2の単層導電性フィルムの片面に、最終厚みが15μmになるよう塗膜し、150℃で3時間加熱して硬化することで複層導電性フィルム（40μm厚み）を得た。

得られた複層導電性フィルムについて、負極耐久性、電解液の溶媒遮断性、層間密着性、および、厚み方向の電気抵抗を測定した。

負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は8.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は40mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。

層1の単層導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、48時間後の溶媒透過量が0.8mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。さらに、電解液に含まれる成分の遮断性の評価において、フィルム表面からのリチウムイ元素の侵入深さは1μm以下で

10

20

30

40

50

あり、電解液に含まれる成分の遮断性に優れる。

【0228】

(実施例5)

実施例2において、アミンをダイマー酸のジアミン（商品名：Pr i a m i n e 1 0 7 4、C R O D A社製）にしてカーボン分散液とPr i a m i n e 1 0 7 4を重量比率で10：8.6にしたこと以外は実施例2と同様の方法で複層導電性フィルム（40 μm厚み）の作製及び評価を行った。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は4.0であり、負極電位の耐久性に優れるものの、層1の単層導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、48時間後の溶媒透過量が451mgであった。また、厚み方向の電気抵抗は21 mΩ・cm²であり、テープ剥離試験において2層間の剥離は発生しなかった。

10

【0229】

(比較例1)

実施例2において、カーボン分散液とトリエチレンテトラミンを重量比率で10：1.0にしたこと以外は実施例2と同様の方法で複層導電性フィルム（40 μm厚み）の作製及び評価を行った。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、負極電位に到達せず、負極耐久性に劣るものであった

厚み方向の電気抵抗は41 mΩ・cm²であり、テープ剥離試験において2層間の剥離は発生しなかった。また、層1の単層導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、48時間後の溶媒透過量が12.3mgであった。

20

【0230】

(比較例2)

実施例2において、アミンをダイマー酸のジアミン（商品名：Pr i a m i n e 1 0 7 4、C R O D A社製、アミン当量136 g／eq）にしてカーボン分散液とPr i a m i n e 1 0 7 4を重量比率で10：5.7にしたこと以外は実施例2と同様の方法で複層導電性フィルム（40 μm厚み）の作製及び評価を行った。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、負極電位に到達せず、負極耐久性に劣るものであり、また、厚み方向の電気抵抗は23 mΩ・cm²であり、層1の単層導電性フィルムの電解液の溶媒遮断性は、48時間後の溶媒透過量が861mgであった。

30

【0231】

以上の実施例1～5および比較例1～2の結果を表1に示す。

【0232】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
エポキシ樹脂	jER828	jER828	jER828	jER828	jER828	jER828	jER828
エポキシ基当量(g/eq)	184~194	184~194	184~194	184~194	184~194	184~194	184~194
アミン	TETA	TETA	DETA	TETA	ダイマー酸の ジアミン	TETA	ダイマー酸の ジアミン
アミン当量(g/eq)	24.4	24.4	20.7	24.4	136	24.4	136
導電性粒子1	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック	ニッケル粉	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック
配合比 (エポキシ樹脂のエポキシ基： アミンの活性水素)	1:1.2	1:1.2	1:1.2	1:1.2	1:1.2	1:0.8	1:0.8
導電性粒子1の含有量 (重量%)	9	9	9	50	9	9	9
負極耐久性	8.0	8.0	8.0	8.0	4.0	負極電位に 到達せず	負極電位に 到達せず
層1の電解液の 溶媒遮断性(48hr)	0.8mg	0.8mg	2.0mg	0.8mg	451mg	12.3mg	861mg
電気抵抗($m\Omega \cdot cm^2$)	13	33	47	40	21	41	23
テープ剥離試験	—	層間剥離なし	層間剥離なし	層間剥離なし	層間剥離なし	層間剥離なし	層間剥離なし

10

20

30

40

50

【0233】

表1から明らかなように、実施例1の導電性フィルム及び2～5の複層導電性フィルムは、負極の平衡電位環境に対する安定性に優れ、かつ厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低い。また、実施例1の導電性フィルム及び2～4の複層導電性フィルムは、電解液の溶媒の遮断性にも優れる。さらに、実施例4の複層導電性フィルムは、電解液に含まれる成分の遮断性にも優れる。したがって、本発明の導電性フィルム及び複層導電性フィルムを集電体に用いれば、軽量化および耐久性を両立した電池を得ることが可能になる。

【0234】

(実施例6)

フェノキシ樹脂（商品名：YP-50S、新日鐵化学社製、ヒドロキシ基当量；280～290g/e p）とケッチェンブラック（商品名：ECP600JD、ライオン株式会社製）とシクロヘキサノンを重量比率で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5mmφ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エポキシ樹脂（商品名：jER 630、三菱化学社製、エポキシ当量；90～105g/e q）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社製）を重量比率で171.8：10：2の割合で混合し、均一な塗液とした。

得られた塗液を銅箔上に最終厚みが15μmになるよう塗膜し、50℃で1時間、150℃で1時間、180℃で1時間加熱して硬化させた。

続いて、これを金属箔用エッチング液（商品名：H-200A、サンハヤト社製）に浸し、3時間かけて銅箔を溶解・除去して導電性フィルムを得た。

得られた導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は1.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は40mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。また、電解液の溶媒遮断性測定において48時間後の溶媒透過量が1mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。

【0235】

(実施例7)

フェノキシ樹脂（商品名：YP-50S、新日鐵化学社製、ヒドロキシ基当量；280～290g/e p）とケッチェンブラック（商品名：ECP600JD、ライオン株式会社製）とシクロヘキサノンを重量比率で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5mmφ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エポキシ樹脂（商品名：jER 630、三菱化学社製、エポキシ当量；90～105g/e q）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社製）を重量比率で171.8：10：2の割合で混合し、均一な塗液とした。

得られた塗液を、合成例1で得た層2の単層導電性フィルムの片面に、最終厚みが15μmになるよう塗膜し、50℃で1時間、150℃で1時間、180℃で1時間乾燥させて複層導電性フィルム（40μm厚み）を得た。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は1.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は60mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。また、層1の単層導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、48時間後の溶媒透過量が1mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。

【0236】

(実施例8)

フェノキシ樹脂（商品名：YP-50S、新日鐵化学社製、ヒドロキシ基当量；280～290g/e p）とケッチェンブラック（ECP600JD、ライオン株式会社製）と

シクロヘキサノンを重量比率で28.5:4.6:140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5mmφ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エポキシ樹脂（商品名：jER 828、三菱化学社製、エポキシ当量；184～194g/eq）と2,4,6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP-30）を重量比率で171.1:18.5:3.7の割合で混合し、均一な塗液とした。

得られた塗液を、合成例1で得た層2の単層導電性フィルムの片面に、最終厚みが15μmになるよう塗膜し、50℃で1時間、150℃で1時間、180℃で1時間乾燥させて複層導電性フィルム（40μm厚み）を得た。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は1.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は60mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。また、層1のフィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、48時間後の溶媒透過量が3mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。

【0237】

（実施例9）

フェノキシ樹脂（YP-50S、新日鐵化学社製、ヒドロキシ基当量；280～290g/eq）とケッチェンブラック（商品名：ECP600JD、ライオン株式会社製）とシクロヘキサノンを重量比率で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5mmφ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エポキシ樹脂（商品名：jER 1004AF、三菱化学社製、エポキシ当量；875～975g/eq）と2,4,6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（DMP-30）を重量比率で320.6:92.5:10の割合で混合し、均一な塗液とした。

得られた塗液を、合成例1で得た層2の単層導電性フィルムの片面に、最終厚みが15μmになるよう塗膜し、50℃で1時間、150℃で1時間、180℃で1時間乾燥させて複層導電性フィルム（40μm厚み）を得た。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は1.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は60mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。また、層1のフィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、48時間後の溶媒透過量が100mgであった。

【0238】

（実施例10）

フェノキシ樹脂（商品名：YP-50S、新日鐵化学社製、ヒドロキシ基当量；280～290g/eq）とニッケル粉（Ni-255；平均粒径2.2μm、福田金属箔粉工業株式会社製）とシクロヘキサノンを重量比率で28:38:140の割合で混合したものを、自転・公転ミキサー（あわとり練太郎（登録商標）ARE-300、株式会社シンキー製）を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。

上記分散液とエポキシ樹脂（商品名：jER 630、三菱化学社製、エポキシ当量；90～105g/eq）と2,4,6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノール（商品名：DMP-30、日新EM社製）を重量比率で206:10:2の割合で混合し、均一な塗液とした。

得られた塗液を、合成例1で得た層2の単層導電性フィルムの片面に、最終厚みが15μmになるよう塗膜し、50℃で1時間、150℃で1時間、180℃で1時間乾燥させて複層導電性フィルム（40μm厚み）を得た。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に

10

20

30

40

50

達するまでの時間は1.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は $60\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ であり、電気抵抗は低く良好である。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。

層1の単層導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、48時間後の溶媒透過量が 1 mg であり、電解液の溶媒遮断性に優れる。電解液に含まれる成分の遮断性の評価において、フィルム表面からのリチウム元素の侵入深さは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、電解液に含まれる成分の遮断性に優れる。

【0239】

(比較例3)

フェノキシ樹脂(商品名:YP-50S、新日鐵化学社製、ヒドロキシ基当量; $280\sim 290\text{ g/e p}$)とケッチェンブラック(商品名: ECP600JD、ライオン株式会社製)とシクロヘキサノンを重量比率で28:2.8:140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 $5\text{ mm}\phi$ 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。

得られたカーボン分散液を、合成例1で得た層2の単層導電性フィルムの片面に、最終厚みが $15\text{ }\mu\text{m}$ になるよう塗膜し、 50°C で1時間、 150°C で1時間、 180°C で1時間乾燥させて複層導電性フィルム($40\text{ }\mu\text{m}$ 厚み)を得た。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は13であり、負極電位の耐久性に劣る。また、層1のフィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、48時間後の溶媒透過量が 480 mg であり、電解液の溶媒遮断性に劣る。

【0240】

(比較例4)

エポキシ樹脂(商品名: jER 828、三菱化学社製; エポキシ当量; $184\sim 194\text{ g/e q}$)とケッチェンブラック(商品名: ECP600JD、ライオン株式会社製)とシクロヘキサノンを重量比率で10:1:100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 $5\text{ mm}\phi$ 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2, 4, 6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール(DMP-30)を重量比で111:1の割合で混合し、均一な塗液とした。

得られた塗液を、合成例1で得た層2の単層導電性フィルムの片面に、最終厚みが $15\text{ }\mu\text{m}$ になるよう塗膜し、 50°C で1時間、 150°C で1時間、 180°C で1時間乾燥させて複層導電性フィルム($40\text{ }\mu\text{m}$ 厚み)を得た。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、負極電位に到達せず、負極電位の耐久性に劣る。

【0241】

以上の実施例6~10および比較例3~4の結果を表2に示す。

【0242】

10

20

30

【表 2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 3	比較例 4
フェノキシ樹脂	YP-50S	YP-50S	YP-50S	YP-50S	YP-50S	YP-50S	使用せず
重量平均分子量 Mw	50000~70000	50000~70000	50000~70000	50000~70000	50000~70000	50000~70000	
ヒドロキシ基当量(g/eq)	280~290	280~290	280~290	280~290	280~290	280~290	
エポキシ樹脂	jER630	jER630	jER828	jER1004AF	jER630	使用せず	jER828
数平均分子量 Mn	277	277	370	1650	277		370
エポキシ基当量(g/eq)	90~105	90~105	184~194	875~975	90~105		184~194
導電性粒子	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック	ニッケル粉	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック
グレード	ECP600JD	ECP600JD	ECP600JD	ECP600JD	Ni-255	ECP600JD	ECP600JD
ヒドロキシ基 1.0 当量に対する エポキシ基の当量	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	
導電性粒子の重量部数 (フェノキシ樹脂とエポキシ樹脂の総 量を 100 重量部とする)	10 重量部	10 重量部	10 重量部	10 重量部	100 重量部	10 重量部	10 重量部
負極耐久性	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	13.0	負極電位に 到達せず
電気抵抗 ($m\Omega \cdot cm^2$)	40	60	60	60	60	60	100
テープ剥離試験	—	層間剥離なし	層間剥離なし	層間剥離なし	層間剥離なし	層間剥離なし	層間剥離なし
層 1 の電解液の溶媒遮断性 (48hr)	1mg	1mg	3mg	100mg	1mg	480mg	1.2mg

10

20

30

40

50

【0243】

表2から明らかなように、実施例6の導電性フィルム及び7～10の複層導電性フィルムは、負極の平衡電位環境に対する安定性に優れ、かつ厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が低い。さらに、実施例10の複層導電性フィルムは、電解液に含まれる成分の遮断性にも優れる。したがって、本発明の導電性フィルム及び複層導電性フィルムを集電体に用いれば、軽量化および耐久性を両立した電池を得ることが可能になる。

【0244】

(実施例11)

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）と純水を重量比率で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、カーボン分散液を得た。分散には5mmφ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。

得られた塗液をアルミ箔の片面に最終厚みが15μmになるように塗膜し、30℃で1時間、150℃で5分乾燥させた後に剥離し導電性フィルム（15μm厚み）を得た。

得られた導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は1.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は46.1mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。この導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、2週間後の溶媒透過量が2mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。また、半電池の不可逆容量測定において、3サイクルの不可逆容量は1.1であり良好であった。

【0245】

(実施例12)

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）と純水を重量比率で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、カーボン分散液を得た。分散には5mmφ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。

得られたカーボン分散液を、合成例1で得た層2の単層導電性フィルムの片面に、最終厚みが15μmになるよう塗膜し、30℃で1時間、150℃で5分乾燥させて複層導電性フィルム（40μm厚み）を得た。

層1の溶媒遮断性を評価するために、層1の単層導電性フィルムを次の方法で作製した。得られたカーボン分散液をアルミ箔上に塗布し、30℃で1時間、150℃で5分乾燥させてアルミ箔から剥離し、層1の単層導電性フィルム（15μm厚み）を得た。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は1.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は45.3mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。また、層1の単層導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、2週間後の溶媒透過量が2mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。また、半電池の不可逆容量測定において、3サイクルの不可逆容量は1.1であり良好であった。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。

【0246】

(実施例13)

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）と純水を重量比率で20：2：180の割合で混合したものを、ボールミルで分散処理を施し、カーボン分散液を得た。分散には5mmφ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。

得られたカーボン分散液を、合成例1で得た層2の単層導電性フィルムの片面に、最終厚みが15μmになるよう塗膜し、30℃で1時間、150℃で5分乾燥させて複層導電

性フィルム（40 μm厚み）を得た。

層1の溶媒遮断性を評価するために、層1の単層導電性フィルムを次の方法で作製した。得られたカーボン分散液をアルミ箔上に塗布し、30℃で1時間、150℃で5分乾燥させてアルミ箔から剥離し、層1の単層導電性フィルム（15 μm厚み）を得た。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は1.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は257.4 mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。また、層1の単層導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、2週間後の溶媒透過量が3 mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。また、半電池の不可逆容量測定において、3サイクルの不可逆容量は1.2であり良好であった。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。

10

【0247】

（実施例14）

エチレンーポリビニルアルコール共重合体（商品名：エパール（登録商標）、クラレ製）とケッチェンブラック（商品名：ECP600JD、ライオン株式会社製）と純水を重量比率で20：2：180の割合で混合したものを、ボールミルで分散処理を施し、カーボン分散液を得た。分散には5 mmφ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。

得られたカーボン分散液を、合成例1で得た層2の単層導電性フィルムの片面に、最終厚みが15 μmになるよう塗膜し、30℃で1時間、150℃で5分乾燥させて複層導電性フィルム（40 μm厚み）を得た。

20

層1の溶媒遮断性を評価するために、層1の単層導電性フィルムを次の方法で作製した。得られたカーボン分散液をアルミ箔上に塗布し、30℃で1時間、150℃で5分乾燥させてアルミ箔から剥離し、層1の単層導電性フィルム（15 μm厚み）を得た。

得られた複層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は1.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は155.6 mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。また、層1の単層導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、2週間後の溶媒透過量が2 mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。また、半電池の不可逆容量測定において、3サイクルの不可逆容量は1.3であり良好であった。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。

30

【0248】

（実施例15）

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、日本合成化学製）とニッケル粉（Ni-255、平均粒径2.2 μm、福田金属箔粉工業株式会社製）と純水とを、重量比で、20：20：180の割合で混合したものを、自転・公転ミキサー（あわとり練太郎（登録商標）ARE-300、株式会社シンキー製）を用いて分散、脱泡し、分散液を得た。

得られた分散液を、アルミ箔の片面に最終厚みが15 μmになるように塗膜し、30℃で1時間、150℃で5分間乾燥させた後に剥離し、導電性フィルムを得た。

40

得られた導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は1.0であり、負極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は40 mΩ・cm²であり、電気抵抗は低く良好である。この導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において、2週間後の溶媒透過量が2 mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。また、半電池の不可逆容量測定において、3サイクルの不可逆容量は1.1であり良好であった。さらに、電解液に含まれる成分の遮断性の評価において、フィルム表面からのリチウム元素の侵入深さは1 μm以下であり、電解液に含まれる成分の遮断性に優れる。

【0249】

（比較例5）

合成例1で得た層2の単層導電性フィルムをそのまま使用した。

50

単層導電性フィルムは、負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に到達せず、負極電位の耐久性を有しなかった。一方、正極耐久性試験において、1日後の電流は1分後の電流と比較して0.03であり、正極電位の耐久性に優れる。厚み方向の電気抵抗は $30\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、電気抵抗は低く良好である。また、層2の単層導電性フィルムは、電解液の溶媒遮断性測定において溶媒透過量が0.1mgであり、電解液の溶媒遮断性に優れる。しかし、半電池の不可逆容量測定において、3サイクルの不可逆容量は10であり、不良であった。

【0250】

以上の実施例11～15および比較例5の結果を表3に示す。

【0251】

【表 3】

複層樹脂構造	配合	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	比較例5
層1(負極側)	ポリマー	PVOH(N-300)	PVOH(N-300)	PVOH(N-300)	EVOH(エバール)	PVOH(N-300)	—
	導電性粒子	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック	ニッケル粉	—
	導電性粒子部数	ECP600JD 15	ECP600JD 15	ECP600JD 10	ECP600JD 10	Ni-255 100	—
層2(正極側)※	ポリマー	—	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	—	ポリイミド
	導電性粒子	—	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック	ケッチェンブラック	—	ケッチェンブラック
	導電性粒子添加量	—	ECP600JD 10	ECP600JD 10	ECP600JD 10	ECP600JD 10	ECP600JD 10
評価項目	溶媒遮断性(層1) (2週間、336hr)	2mg	2mg	3mg	2mg	2mg	—
	溶媒遮断性(層2) (2週間、336hr)	—	0.1mg	0.1mg	0.1mg	—	0.1mg
	負極耐久性	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	負極電位に到達せず
	面直方向抵抗($m\Omega \cdot cm^2$)	46.1	45.3	257.4	155.6	40.0	30.0
	3サイクルにおける 半電池の不可逆容量	1.1	1.1	1.2	1.3	1.1	10
テープ剥離試験		—	層間剥離なし	層間剥離なし	層間剥離なし	—	—

※比較例5の場合は正負極を兼ねる。

※導電性粒子部数および導電性粒子添加量は、ポリマーの重量を100重量部としたときの重量部数。

表 3 から明らかなように、実施例 1 1 および 1 5 の導電性フィルム及び 1 2 ～ 1 4 の複層導電性フィルムは、負極の平衡電位環境に対する安定性に優れ、かつ電解液の溶媒の遮断性にも優れる。そして、これらの導電性フィルム及び複層導電性フィルムは、優れた負極半電池サイクルを奏する。さらに、実施例 1 5 の導電性フィルムは、電解液に含まれる成分の遮断性にも優れる。したがって、本発明の導電性フィルム及び複層導電性フィルムを集電体に用いれば、軽量化および耐久性を両立した電池を得ることが可能になる。

【0253】

(合成例 2)

ポリイソブチレン (EP400、カネカ社製)、ブチルゴム (IIR365、日本ブチル社製)、ケッチェンブラック (EC600JD、ライオン株式会社製)、およびトルエンを重量比で 4.43 : 5 : 1 : 30 の割合で調製し、5 mm φ のジルコニア球を用いてボールミル分散を行った。分散条件は上記割合で調製した混合物 250 g、ジルコニア球 500 g、回転数 600 rpm、30 分とした。さらに上記重量比で 0.57 相当の硬化剤、上記重量比で 0.009 相当の硬化遅延剤 (サーフィノール 61、日信化学工業社製) および上記重量比で 0.006 相当の硬化触媒 (Pt-VTS-3.0X、ユミコアジャパン社製) を添加して攪拌および脱泡を行って導電性材料を得た。

なお、ここで使用した硬化剤は、(—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ーンに、白金触媒存在下、全ヒドロシリル基量の 2 当量の α-オレフィン を添加して得られた、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である。この化合物の Si—H 基含有量は 6 mmol / g であった。

【0254】

(合成例 3)

ポリイソブチレン (EP400、カネカ社製)、ケッチェンブラック (EC600JD、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、5 mm φ のジルコニア球を用いてボールミル分散を行った。分散条件は上記割合で調製した混合物 250 g、ジルコニア球 500 g、回転数 600 rpm、30 分とした。さらに上記重量比で 0.93 相当の硬化剤、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、ユミコアジャパン社製) を添加して攪拌および脱泡を行って導電性材料を得た。

なお、硬化剤は合成例 2 と同じものを使用した

【0255】

(比較例 6)

合成例 3 で合成した導電性材料をワイヤーバー (ロッド No. 30、塗工速度 1 cm / 秒) を用いてテフロン (登録商標) シート上に塗布し、150 °C で 10 分間乾燥硬化させた。その後、テフロン (登録商標) シートを剥離により除去することで、導電性フィルム (20 μm 厚み) を得た。

得られた導電性フィルムの、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は、120 mΩ · cm² (20 μm 厚み) であった。負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は 6 であった。

【0256】

(実施例 1 6)

比較例 6 において、合成例 3 で合成した導電性材料を、合成例 2 で合成した導電性材料に変えた以外は比較例 6 と同様の方法で導電性フィルム (20 μm 厚み) を作製した。

得られた導電性フィルムの、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は、300 mΩ · cm² (20 μm 厚み) であった。負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は 1.9 であり、比較例 6 に比して負極電位の耐久性がより一層上がっている。

【0257】

(合成例 4)

ブチルゴム（IIR365、日本ブチル社製）、ケッチェンブラック（EC600JD、ライオン株式会社製）、およびトルエンを重量比で10：1：30の割合で調整し、5mmφのジルコニア球を用いてボールミル分散を行った。分散条件は上記割合で調製した混合物250g、ジルコニア球500g、回転数600rpm、30分とした。その後、脱泡を行って導電性材料を得た。

【0258】

（比較例7）

実施例16において、合成例2で合成した導電性材料を、合成例4で合成した導電性材料に変えた以外は実施例16と同様の方法で導電性フィルム（20μm厚み）を作製した。

得られた導電性フィルムの、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は、 $1000\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ （20μm厚み）であった。負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は20であり、負極電位の耐久性に劣ると判断した。

【0259】

（合成例5）

出発原料としてテトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物（PMDA）、ジアミンとして4,4'-オキシジアニリン（ODA）を用い、溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）を用いた。

容量2000mlのガラス製フラスコにDMFを681g、ODAを90.46g入れ、攪拌してODAを溶解したのち、PMDAを96.57g添加して更に攪拌を続け、反応溶液を調製した。これとは別にDMF30gとPMDA1.97g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、攪拌を停止し、樹脂固形分濃度21%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DMFを重量比で7.14：1：30の割合で調製し、5mmφのジルコニア球を用いてボールミル分散を行った。分散条件は上記割合で調製した混合物250g、ジルコニア球500g、回転数600rpm、30分とした。

さらにここに上記重量比で40.46に相当する該ポリアミド酸溶液を添加し、均一になるまで攪拌し炭素系導電性粒子分散ポリアミド酸溶液を得た。

この炭素系導電性粒子分散ポリアミド酸溶液を125μmのPETフィルム（SG-1、パナック社製）上に最終厚みが25μmになるよう流延し、70℃で10分間乾燥を行った。乾燥後の自己支持性フィルムをPETから剥離した後、金属製のピン杵に固定し、160℃から300℃まで7分30秒かけて乾燥し、続けて400℃で3分間乾燥イミド化を行って層2のフィルム（25μm厚み）を得た。

【0260】

（比較例8）

合成例3で合成した導電性材料をワイヤーバー（ロッドNo.30、塗工速度1cm/秒）を用いて合成例5で作製した層2上に塗布し、150℃で10分間乾燥硬化させ、複層導電性フィルム（40μm厚み）を得た。

得られた複層導電性フィルムの、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は、 $170\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ （40μm厚み）であった。負極耐久性試験において、セパレーターと層1が接触するように作用極を設置したとき、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は6であった。

【0261】

（実施例17）

比較例8において、合成例3で合成した導電性材料を合成例2で合成した導電性材料に変えた以外は比較例8と同様の方法で複層導電性フィルム（40μm厚み）を作製した。

得られた複層導電性フィルムの、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は、 $340\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ （40μm厚み）であった。負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は1.9であり、比較例8に比して負極電位の耐久性がより一層上が

10

20

30

40

50

っている。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。

【0262】

(実施例18)

実施例17において、合成例5で作製した層2を合成例1で作製した層2に変えた以外は実施例17と同様の方法で複層導電性フィルム(40 μm厚み)を作製した。

得られた複層導電性フィルムの、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は、 $380 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (40 μm厚み)であった。負極耐久性試験において、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は1.9であり、比較例8に比して負極電位の耐久性がより一層上がっている。また、テープ剥離試験を実施したところ、2層間の剥離は発生せず、層間密着性に優れる。

10

【0263】

(比較例9)

実施例18において、合成例2で合成した導電性材料を合成例3で合成した導電性材料に変えた以外は実施例18と同様の方法で複層導電性フィルム(40 μm厚み)を作製した。

得られた複層導電性フィルムの、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗は、 $1050 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (40 μm厚み)であった。負極耐久性試験において、セパレーターと層1が接触するように作用極を設置したとき、銅箔と比較した負極電位に達するまでの時間は20であり、層1は負極電位の耐久性に劣ると判断した。

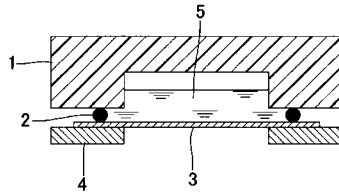
20

【符号の説明】

【0264】

1. テフロン(登録商標)ブロック
2. Oリング
3. フィルム
4. フィルム押え
5. カーボネート系溶媒

【図 1】



【手続補正書】

【提出日】平成28年9月6日(2016.9.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーを含む高分子材料 1 および導電性粒子 1 を含有する導電性材料 1 で形成されてなる層 1、ならびに、高分子材料 2 と導電性粒子 2 とを含有する、正極電位に耐久性を有する材料からなる層 2 を有する複層導電性フィルムを含む、集電体。

【請求項 2】

前記ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーが、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 1 に記載の集電体。

【請求項 3】

前記ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーが、ポリビニルアルコール及び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よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 又は 2 に記載の集電体。

【請求項 4】

前記高分子材料 2 が、芳香族ポリイミド、ポリアミドイミド、およびポリアミドからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の集電体。

【請求項 5】

前記導電性粒子 2 が、炭素系導電性粒子である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の

集電体。

【請求項 6】

前記高分子材料 2 と導電性粒子 2 との重量比率が、高分子材料 2 : 導電性粒子 2 = 50 : 50 ~ 99 : 1 の範囲である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項 に記載の集電体。

【請求項 7】

前記導電性粒子 1 が、炭素系導電性粒子または金属元素を含有する導電性粒子である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項 に記載の集電体。

【請求項 8】

前記導電性粒子 1 が、金属元素を含有する導電性粒子である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項 に記載の集電体。

【請求項 9】

前記金属元素が、白金、金、銀、銅、ニッケル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 7 又は 8 に記載の集電体。

【請求項 10】

前記導電性粒子 1 の配合比が、重量比で、導電性粒子 1 : 高分子材料 1 = 1 : 99 ~ 99 : 1 の範囲である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項 に記載の集電体。

【請求項 11】

前記複層導電性フィルムの厚みが $2 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲である、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項 に記載の集電体。

【請求項 12】

厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項 に記載の集電体。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項 に記載の集電体を含む、電池。

【請求項 14】

双極型電池である、請求項 13 に記載の電池。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項 に記載の集電体、
前記集電体の一方側の面に電氣的に接続される負極活物質層、
前記集電体の他方側の面に電氣的に接続される正極活物質層、並びに
前記集電体、前記正極活物質層および前記負極活物質層からなる双極型電池用電極と交互に積層される電解質層、
を有する、双極型電池。

【請求項 16】

正極活物質層が前記集電体の層 2 に接してなる、請求項 15 に記載の双極型電池。

【請求項 17】

正極活物質がリチウムと遷移金属との複合酸化物を含み、負極活物質がリチウムと遷移金属との複合酸化物および／またはカーボンを含む、請求項 15 又は 16 に記載の双極型電池。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

すなわち、本発明は、ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーを含む高分子材料 1 および導電性粒子 1 を含有する導電性材料 1 で形成されてなる層 1、ならびに、高分子材料 2 と導電性粒子 2 とを含有する、正極電位に耐久性を有する材料からなる層 2 を有する複層導電性フィルムを含む、集電体に関する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0013
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正4】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0014
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正5】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0015
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正6】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0016
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正7】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0017
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正8】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0018
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正9】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0019
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正10】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0020
【補正方法】削除
【補正の内容】
【手続補正11】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0021
【補正方法】変更
【補正の内容】
【0021】

本発明の集電体は、ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーが、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）重合体であることか好ましい。

【手続補正12】
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 2】

本発明の集電体は、ヒドロキシル基を有する飽和炭化水素系ポリマーが、ポリビニルアルコール及び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よりなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

【手続補正 1 3】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 3】

本発明の集電体は、前記高分子材料 2 が、芳香族ポリイミド、ポリアミドイミド、およびポリアミドからなる群から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

【手続補正 1 4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 4】

本発明の集電体は、前記導電性粒子 2 が、炭素系導電性粒子であることが好ましい。

【手続補正 1 5】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 5】

本発明の集電体は、前記高分子材料 2 と導電性粒子 2 との重量比率が、高分子材料 2 : 導電性粒子 2 = 5 0 : 5 0 ~ 9 9 : 1 の範囲であることが好ましい。

【手続補正 1 6】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 6

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 6】

本発明の集電体は、前記導電性粒子 2 が、炭素系導電性粒子であることが好ましい。

【手続補正 1 7】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 2 7】

本発明の集電体は、前記高分子材料 2 と導電性粒子 2 との重量比率が、高分子材料 2 : 導電性粒子 2 = 5 0 : 5 0 ~ 9 9 : 1 の範囲であることが好ましい。

【手続補正 1 8】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 2 8

【補正方法】 削除

【補正の内容】

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

本発明の集電体は、前記導電性粒子1が、炭素系導電性粒子または金属元素を含有する導電性粒子であることが好ましく、さらに前記導電性粒子1が、金属元素を含有する導電性粒子であることがより好ましい。

【手続補正 20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

本発明の集電体は、前記導電性粒子1の配合比が、重量比で、導電性粒子1：高分子材料1＝1：99～99：1の範囲であることが好ましい。

【手続補正 21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

本発明の集電体は、厚みが $2 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【手続補正 30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

本発明の集電体は、厚み方向の単位面積あたりの電気抵抗が $15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

【手続補正 31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

本発明の電池は、本発明の集電体、
前記集電体の一方側の面に電氣的に接続される負極活物質層、
前記集電体の他方側の面に電氣的に接続される正極活物質層、並びに
前記集電体、前記正極活物質層および前記負極活物質層からなる双極型電池用電極と交互に積層される電解質層、

を有することが好ましく、前記正極活物質層が前記集電体の層2に接していることが好ましい。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願2011-114994(P2011-114994)

(32)優先日 平成23年5月23日(2011.5.23)

(33)優先権主張国 日本国(JP)

(72)発明者 加藤 裕介

日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内

(72)発明者 伊藤 卓

日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内

(72)発明者 ▲柳▼田 正美

日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内

(72)発明者 奥 聡志

日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内

(72)発明者 荻野 弘幸

日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内

(72)発明者 日下部 正人

日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内

(72)発明者 向井 竜太郎

日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内

(72)発明者 小島 正寛

日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内

(72)発明者 菊池 剛

日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内

(72)発明者 脇 晶子

日本国大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 株式会社カネカ内

(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 井深 重夫

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 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 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 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

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS03 CC01 DD06 EE01 EE04 EE05 EE06 EE07 EE09

HH01 HH03 HH10

5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK01 AK02 AK03 AK05 AL03 AL06 AL07

AL08 AM02 AM16 BJ17 DJ07 DJ17 EJ01 EJ04 EJ12

5H050 AA07 AA08 AA12 BA17 CA01 CA02 CA05 CA06 CA07 CA08

CA09 CA11 CB03 CB07 CB08 CB09 DA02 DA04 FA03 FA18