

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01B 5/16

H01B 1/24

H01G 9/016



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03814796.3

[43] 公开日 2005年8月31日

[11] 公开号 CN 1663001A

[22] 申请日 2003.6.24 [21] 申请号 03814796.3

[30] 优先权

[32] 2002.6.24 [33] JP [31] 182444/2002

[32] 2002.9.30 [33] JP [31] 286799/2002

[32] 2002.11.25 [33] JP [31] 341121/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007961 2003.6.24

[87] 国际公布 WO2004/001772 英 2003.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.24

[71] 申请人 三菱树脂株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 宫川伦成 今井隆

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

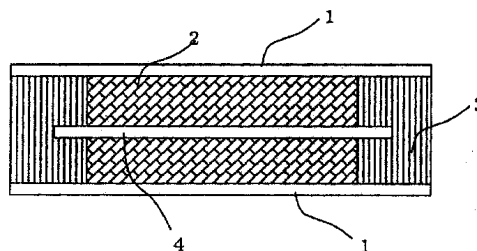
代理人 陈平

权利要求书3页 说明书22页 附图2页

[54] 发明名称 导电树脂薄膜、集电器及其制备方法

[57] 摘要

一种包含低电阻层的导电树脂薄膜，所述的低电阻层含有细微碳纤维和树脂且在厚度方向的体积电阻为0.1至1.0Ω cm，其提供在具有导电性的导电基材层的至少一个表面的最外层上。这种薄膜即使在导电材料混和比低的情况下也具有优异的导电性和耐酸性。



ISSN 1008-4274

1. 一种导电树脂薄膜,其包含导电基材层和在厚度方向的体积电阻为
5 0.1 至 $1.0\Omega\text{cm}$ 的低电阻层,所述的低电阻层作为它最外层的至少一层。

2. 根据权利要求1的导电树脂薄膜,其中所述低电阻层在厚度方向的
体积电阻为所述基材层在厚度方向的体积电阻的 $1/5$ 或更低。

3. 根据权利要求1或2的导电树脂薄膜,其中所述低电阻层是这样一
10 种层,其中热塑性树脂包含作为导电剂的纤维直径为 0.003 至 $0.5\mu\text{m}$ 和纤维
长度为 0.1 至 $100\mu\text{m}$ 的细微碳纤维。

4. 根据权利要求1至3任何一项的导电树脂薄膜,其中所述低电阻层的
厚度为 1 至 $50\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1至4任何一项的导电树脂薄膜,其中所述基材层包
15 含一种导电剂,所述的导电剂选自石墨粉末、片状石墨、碳黑、碳纤维、
碳纳米纤维、碳纳米管、金属碳化物、金属氮化物、金属氧化物、金属纤维
和金属粉末。

6. 一种制备导电树脂薄膜的方法,所述的导电树脂薄膜具有作为它最
20 外层的至少一层的低电阻层,该方法包含以下步骤:向载体的平面涂布在
溶剂中的细微碳纤维和热塑性树脂的液体组合物,然后干燥或固化以形成
涂层薄膜;在导电基材层的至少一个面上放置涂层薄膜;和进行层压。

7. 一种作为双电层电容器用的集电器使用的根据权利要求1至5任何
一项的导电树脂薄膜。

8. 一种双电层电容器用的集电器,其包含根据权利要求7的导电树脂
薄膜。

25 9. 一种包含热塑性树脂的导电树脂薄膜,所述的热塑性树脂包括纤维
直径为 0.001 至 $0.5\mu\text{m}$ 和纤维长度为 0.1 至 $100\mu\text{m}$ 的细微碳纤维,其中当热塑
性树脂与细微碳纤维的混和体积比通过下面的等式表示:

$$\text{热塑性树脂/细微碳纤维} = x/(100-x)$$

和薄膜的体积电阻是以 Ωcm 计的 y 时,在 x - y 平面上的坐标点 (x,y) 在具有四
30 个顶点 $(50,0.01)$, $(50,0.03)$, $(90,0.1)$ 和 $(90,0.5)$ 的四边形所包围的范围内,所

述的范围包括线和顶点。

10. 根据权利要求9的导电树脂薄膜，其中所述导电树脂薄膜的厚度为10至200 μm 。

11. 一种制备导电树脂薄膜的方法，该方法包含以下步骤：向载体的
5 平面涂布在溶剂中的纤维直径为0.001至0.5 μm 和纤维长度为0.1至100 μm 的细微碳纤维和热塑性树脂的液体组合物，接着通过干燥和固化以形成涂层薄膜；然后从所述载体中剥离涂层薄膜。

12. 一种根据权利要求11的方法制备的导电树脂薄膜。

13. 一种作为双电层电容器用的集电器使用的根据权利要求9、10和12
10 任何一项的导电树脂薄膜。

14. 一种双电层电容器用的集电器，其包含根据权利要求13的导电树脂薄膜。

15. 一种双电层电容器用的集电器，所述的集电器由包含含导电剂的热塑性树脂的导电树脂薄膜组成，其中所述薄膜在厚度方向的体积电阻为
15 0.01至5 Ωcm 和根据JIS K7127测量的抗张强度为10至30 MPa。

16. 根据权利要求15的双电层电容器用的集电器，其中所述热塑性树脂选自氟树脂、氟-弹性体、聚烯烃和聚烯烃橡胶。

17. 根据权利要求15或16的双电层电容器用的集电器，其中所述导电剂选自碳纳米管、碳纳米纤维、金属碳化物和金属氮化物。

18. 根据权利要求15至17任何一项的双电层电容器用的集电器，其中
20 所述热塑性树脂与导电剂的体积比为50/50至90/10。

19. 根据权利要求15至18任何一项的双电层电容器用的集电器，其中所述导电树脂薄膜的厚度为0.01 mm至0.5 mm。

20. 根据权利要求15至19任何一项的双电层电容器用的集电器，其中
25 所述导电树脂薄膜的至少一面包括低电阻层。

21. 一种制备双电层电容器用的集电器的方法，该方法包括以下步骤：在可剥离的载体上形成导电层、在导电基材层的至少一面上安置具有载体的导电层以转移导电层，和剥离载体以在导电树脂薄膜的表面上形成低电阻层。

30 22. 一种根据权利要求21的方法制备的双电层电容器用的集电器。

23. 一种根据权利要求15至20和22任何一项的双电层电容器用的集电器，其中所述的双电层电容器包括电解水溶液。

导电树脂薄膜、集电器及其制备方法

5

技术领域

本发明涉及一种具有提高导电性的单层或层压树脂薄膜；特别地，例如，包含具有显著更高耐腐蚀性的细微碳纤维的低电阻层的导电树脂层压薄膜。本发明还涉及制备该导电树脂薄膜的方法，进一步涉及在双电层电容器中使用的集电器。

10

背景技术

在电子学领域中，根据产品和运用，聚合物需要的主要性能包括：可塑性、耐热性、耐久性、高导电性、耐腐蚀性、再充电性(recyclability)和电磁波阻挡效应。一般而言，该领域使用的聚合物包括热固性树脂，如环氧树脂和苯酚树脂；和工程塑料，如聚苯醚、液晶聚合物、聚酰亚胺和聚碳酸酯。

15

但是，尽管非常需要通常具有上述性能的材料，但是制备这种材料通常是困难的，经常产生不利的费用。这些所需要的性能之一是更高的导电性，且除该性能之外，需要进一步显示良好耐腐蚀性的聚合物。

20

日本专利出版物 No. 1991-77288 提出具有更高导电性的细微碳纤维作为导电材料。但是，当与树脂结合时，这种细微碳纤维可分散性低，导致导电性不足。具体地，如日本专利申请公开出版物 No. 1995-102112 所述，通过以下得到的体积电阻高达约 1Ω 的产品：在干式混和方法中树脂(80 重量%)与细微碳纤维(20 重量%)，然后通过挤压机成型混合物，其导电性不足。日本专利公开出版物 No. 1991-55709 描述了导电薄片，其中在绝缘聚合物材料中分散颗粒中空碳纤维，但是它的体积电阻不足。

25

需要导电性和耐腐蚀性的应用之一是使用电解水溶液的双电层电容器。双电层电容器是由一对可极化电极、集电器和电解质组成的电池。这种集电器一般被分为包含有机溶剂型电解溶液或电解水溶液的那些。

30

与这两种类型的集电器相比，包含电解水溶液的电容器一般可以具有比包含有机溶剂的电解溶液的电容器提供低的输出电压，但是它在电解溶液中具有较高的离子导电性，所以可以降低电容器的内电阻，以提供有利的较大的输出电流。此外，含有电解水溶液的电容器是有利的，因为其处理从安全的角度看是容易的，因为它不包含在含有有机溶剂电解溶液的电容器中使用的易燃液体。

包含电解水溶液的双电层电容器具有如图 1 所示的结构，其中可极化电极 2 通过隔板 4 相互相对安置，在单个可极化电极 2 的外面安置集电器 1，并通过垫圈 3 绝缘。

当为了在包含电解水溶液的双电层电容器中得到更高的输出电压，多个电容器串联连接或并联连接，可以提高作为整体的电容器-复合物的内电阻，导致更低的输出电压。因此，需要尽可能多地降低每个电容器的内电阻。

众所周知的是每个电容器中的内电阻上由电解水溶液、可极化电极、集电器和它们之间的界面产生的。每个电容器中的内电阻的减少已经通过例如降低在集电器中的体积电阻而得到进行。

通常使用的集电器包括导电橡胶薄膜(例如，参见日本专利申请公开出版物 Nos. 2000-12388 和 1993-94925)。这些包含含导电碳的橡胶等，并且具有的体积电阻通常为约 10 至 100 Ω cm。因此，需要具有再更低体积电阻的材料。

另外，包含电解水溶液的双电层电容器包含作为电解溶液的约 25 至 50%硫酸水溶液。因此，集电器必须也是耐酸性的。

上述集电器的已知实例是导电树脂薄膜，其中导电材料是金属(参见日本专利公开出版物 No. 2000-12388)，但是它的缺陷在于它的导电性在酸性环境中不稳定。当使用具有良好的耐腐蚀性的贵金属作为导电材料时，费用变得非常高，而含碳的导电材料具有比金属更低的导电性，导致导电性不够。

参考文献目录

对于导电树脂薄膜，日本专利出版物 No. 1991-77288 和日本专利公开

出版物 Nos. 1995-102112 和 1991-55709;

对于双电层电容器, 日本专利公开出版物 Nos. 2000-12388 和 1993-94925。

5 发明内容

本发明的一个方面的目的是提供具有良好导电性和耐酸性的导电树脂薄膜及其制备方法。

本发明的另一个方面的目的是提供双电层电容器用的集电器, 其具有良好导电性和耐酸性。

10 本发明的第一个方面提供了包含低电阻层的导电树脂薄膜, 其制备方法和由此制备的集电器, 并涉及下面的项(1)至(8):

(1) 一种导电树脂薄膜, 其包含导电基材层和在厚度方向的体积电阻为 0.1 至 $1.0\Omega\text{cm}$ 的低电阻层, 所述的低电阻层作为它最外层的至少一层。

15 (2)如上面(1)描述的导电树脂薄膜, 其中所述低电阻层在厚度方向的体积电阻为所述基材层在厚度方向的体积电阻的 $1/5$ 或更低。

(3)如上面(1)或(2)描述的导电树脂薄膜, 其中所述低电阻层是这样一种层, 其中热塑性树脂包含作为导电剂的纤维直径为 0.003 至 $0.5\mu\text{m}$ 和纤维长度为 0.1 至 $100\mu\text{m}$ 的细微碳纤维。

20 (4)如上面(1)至(3)任一项描述的导电树脂薄膜, 其中所述低电阻层的厚度为 1 至 $50\mu\text{m}$ 。

(5)如上面(1)至(4)任一项描述的导电树脂薄膜, 其中所述基材层包含一种导电剂, 所述的导电剂选自石墨粉末、片状石墨、碳黑、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管、金属碳化物、金属氮化物、金属氧化物、金属纤维和金属粉末。

25 (6) 一种制备导电树脂薄膜的方法, 所述的导电树脂薄膜具有作为它最外层的至少一层的低电阻层, 该方法包含以下步骤: 向载体的平面涂布在溶剂中的细微碳纤维和热塑性树脂的液体组合物, 然后干燥或固化以形成涂层薄膜; 在导电基材层的至少一个面上放置涂层薄膜; 和进行层压。

30 (7)一种作为双电层电容器用的集电器使用的如上面(1)至(5)任一项描述的导电树脂薄膜。

(8)一种双电层电容器用的集电器,其包含如上面(7)描述的导电树脂薄膜。

本发明的第二个方面提供了一种低电阻单层导电树脂薄膜、其制备方法、与此的集电器,并且涉及下面的项(9)至(14):

5 (9)一种包含热塑性树脂的导电树脂薄膜,所述的热塑性树脂包括纤维直径为0.001至0.5 μm 和纤维长度为0.1至100 μm 的细微碳纤维,其中当热塑性树脂与细微碳纤维的混和体积比通过下面的等式表示:

$$\text{热塑性树脂/细微碳纤维} = x/(100-x)$$

和薄膜的体积电阻是以 Ωcm 计的 y 时,在 x - y 平面上的坐标点 (x,y) 在具有四个顶点(50,0.01), (50,0.03), (90,0.1)和(90,0.5)的四边形所包围的范围内,所述的范围包括线和顶点。

(10)如上面(9)所述的导电树脂薄膜,其中所述导电树脂薄膜的厚度为10至200 μm 。

15 (11)一种制备导电树脂薄膜的方法,该方法包含以下步骤:向载体的平面涂布在溶剂中的纤维直径为0.001至0.5 μm 和纤维长度为0.1至100 μm 的细微碳纤维和热塑性树脂的液体组合物,接着通过干燥和固化以形成涂层薄膜;然后从所述载体中剥离涂层薄膜。

(12)一种如上面(11)所述的方法制备的导电树脂薄膜。

20 (13)一种作为双电层电容器用的集电器使用的如上面(9)、(10)和(12)任一项描述的导电树脂薄膜。

(14)一种双电层电容器用的集电器,其包含如上面(13)描述的导电树脂薄膜。

本发明的第三个方面提供具有低电阻和更高抗张强度的集电器,并涉及下面的项(15)至(23)。

25 (15)一种双电层电容器用的集电器,所述的集电器由包含含导电剂的热塑性树脂的导电树脂薄膜组成,其中所述薄膜在厚度方向的体积电阻为0.01至5 Ωcm 和根据JIS K7127测量的抗张强度为10至30 MPa。

(16)如上面(15)描述的双电层电容器用的集电器,其中所述热塑性树脂选自氟树脂、氟-弹性体、聚烯烃和聚烯烃橡胶。

30 (17)如上面(15)或(16)描述的双电层电容器用的集电器,其中所述导电

剂选自碳纳米管、碳纳米纤维、金属碳化物和金属氮化物。

(18)如上面(15)至(17)任一项描述的双电层电容器用的集电器，其中所述热塑性树脂与导电剂的体积比为50/50至90/10。

5 (19)如上面(15)至(18)任一项描述的双电层电容器用的集电器，其中所述导电树脂薄膜的厚度为0.01 mm至0.5 mm。

(20)如上面(15)至(19)任一项描述的双电层电容器用的集电器，其中所述导电树脂薄膜的至少一面包括低电阻层。

(21)一种制备双电层电容器用的集电器的方法，该方法包括以下步骤：在可剥离的载体上形成导电层、在导电基材层的至少一面上安置具有载体的导电层以转移导电层，和剥离载体以在导电树脂薄膜的表面上形成低电阻层。

(22)一种如上面(21)描述的方法制备的双电层电容器用的集电器。

(23)如上面(15)至(20)和(22)任一项描述的双电层电容器用的集电器，其中所述双电层电容器包括电解水溶液。

15

附图简述

图1所示为水性双电层电容器的一个实施方案。

图2所示为一种测量厚度方向的体积电阻的仪器的示意图。

20 图3A和3B分别是导电树脂薄膜的剖面 and 表面的SEM图像，所述的导电树脂薄膜的表面由包含作为导电剂的细微碳纤维的低电阻层组成。

在附图中，符号具有下面的含义：

1：集电器，2：可极化电极，3：垫圈，4：隔离板，11：黄铜电极(具有镀金表面)，12：样品。

25 实施本发明的最佳方式

将详细描述本发明。

在本发明中，厚度方向的体积电阻是一个通过将包括表面的接触电阻的薄膜厚度方向的电阻改变为体积电阻而得到的值。测量的具体方法描述于实施例中。

30 «材料描述»

<作为薄膜组分的树脂>

优选用于本发明的薄膜的树脂是热塑性树脂。热塑性树脂的实例包括但不限于：聚烯烃(PO)树脂和聚烯烃橡胶如含乙烯的均聚物和共聚物；无定形聚烯烃树脂(APO)如环状聚烯烃；聚苯乙烯树脂如聚苯乙烯(PS)、ABS
5 和SBS，和氢化苯乙烯弹性体如SEBS；聚氯乙烯(PVC)树脂；聚偏二氯乙烯(PVDC)树脂；(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸类树脂，如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和共聚合丙烯酸类(acryls)；聚酯树脂如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)；聚酰胺(PA)树脂，如Nylon 6、Nylon 12和共聚合Nylons；聚乙烯醇树脂，如聚乙烯醇(PVA)树脂和乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)；聚酰亚胺(PI)
10 树脂；聚醚酰亚胺(PEI)树脂；聚砜(PS)树脂；聚醚砜(PES)树脂；聚酰胺酰亚胺(PAI)树脂；聚醚-醚酮(PEEK)树脂；聚碳酸酯(PC)树脂；聚乙烯醇缩丁醛(PVB)树脂；聚烯丙化物(polyallylate)(PAR)树脂；聚苯硫(PPS)树脂；和氟树脂和氟-弹性体。

在这些热塑性树脂中，优选使用具有良好耐热性和耐酸性的树脂，包
15 括聚烯烃(PO)树脂和聚烯烃橡胶、氢化苯乙烯弹性体如SEBS，和氟树脂和氟-弹性体。

氟树脂和氟-弹性体可以包括选自下列中的至少一种或多种的氟树脂或氟-弹性体：PTFE(聚四氟乙烯)、PFA(四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物)、FEP(四氟乙烯-六氟丙烯共聚物)、EPE(四氟乙烯-六氟丙烯-全氟烷基
20 乙烯基醚共聚物)、ETFE(四氟乙烯-乙烯共聚物)、PCTFE(聚氯三氟乙烯)、ECTFE(氯三氟乙烯-乙烯共聚物)、PVDF(聚偏二氟乙烯)、PVF(聚氟乙烯)、THV(四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物)、VDF-HFP(偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物)、TFE-P(偏二氟乙烯-丙烯共聚物)、含氟的硅橡胶、含氟的乙烯基醚橡胶、含氟的磷腈橡胶和含氟的热塑性弹性体。

25 在这些当中，根据可塑性，特别优选的是含有偏二氟乙烯的PVDF、THV、VDF-HFP和TFE-P。

聚烯烃树脂和聚烯烃橡胶的实例可以包括选自下列的至少一种或多种的聚烯烃和聚烯烃橡胶：聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚己烯、聚辛烯、氢化苯乙烯-丁二烯橡胶、EPDM、EPM和EBM。

30 在这些当中，根据耐热性和可塑性，特别优选的是聚乙烯、聚丙烯、

EPDM和氢化苯乙烯-丁二烯橡胶。

<导电剂>

在本发明中使用的导电剂使树脂薄膜导电。

5 碳导电剂的实例包括石墨粉末如天然石墨、热解石墨和结晶石墨；通过在酸性溶液中浸渍上述石墨、然后通过加热使其膨胀而制备的片状石墨；通过例如炉法制备的Ketjen Black、乙炔黑和碳黑；碳纤维如PAN-基型和沥青基型；和通过例如电弧放电、激光气化和气相生长而制备的碳纳米纤维、碳纳米管和碳纳米突(nanohorn)。

10 金属碳化物导电剂的实例包括碳化钨、碳化硅、碳化锆、碳化钛、碳化铌、碳化钼、碳化钒、碳化铬和碳化钨。在这些当中，从要求导电性和耐酸性的应用考虑，特别优选碳化钨、碳化钛和碳化铬。

金属氧化物导电剂的实例包括金属氧化物如氧化钛、氧化钌(rhutenium oxide)和氧化铟。

15 金属氮化物导电剂的实例包括金属氮化物如氮化铬、氮化铝、氮化钼、氮化锆、氮化钽、氮化钛、氮化镓、氮化铌、氮化钒和氮化硼。在这些当中，从要求导电性和耐酸性的应用考虑，特别优选氮化钛和氮化锆。

金属导电剂的实例包括金属纤维如铁纤维、铜纤维和不锈钢纤维；和金属粉末如钛粉末、镍粉末、锡粉末、钽粉末和铌粉末。

20

<本发明的第一方面：其中最外层包含低电阻层的导电树脂薄膜>

根据本发明的第一方面，导电树脂薄膜包含基材层和由至少在一个面上的低电阻组成的最外层。低电阻层的体积电阻，其比基材层的体积电阻低，显著地有利于降低薄膜与接触物品(即，与薄膜接触的物品或部件)的
25 接触电阻。它也有利于总体上降低在薄膜中的导电剂的总混和百分比。

特别地，当使用本发明的导电树脂薄膜作为双电层电容器用的集电器时，接触物品是碳电极或外套(例如，不锈钢套)。在这种情况下，在导电树脂薄膜中的低电阻层的体积电阻，其比基材层的体积电阻低，有利于降低与接触物品的接触电阻，因此降低了双电层电容器的内部电阻。

30 低电阻层在厚度方向的体积电阻必须在0.1至1.0 Ω cm范围内。如果它超

过 $1.0\Omega\text{cm}$ ，不能得到足够的导电性。低电阻层在厚度方向的体积电阻为基材层在厚度方向的体积电阻的 $1/5$ 或以下，优选为 $1/8$ 或以下。如果低电阻层在厚度方向的体积电阻超过基材层在厚度方向的体积电阻的 $1/5$ ，与接触物品的接触电阻趋向于被提高。

5 低电阻层包含树脂和导电剂。树脂优选为热塑性树脂，依赖于应用，其可以适宜地选自在“作为薄膜组分的树脂”中所列出的热塑性树脂。特别优选的是聚烯烃(PO)树脂和聚烯烃橡胶；氢化苯乙烯弹性体如SEBS；和具有良好耐热性和耐酸性的氟树脂和氟-弹性体。

10 优选低电阻层中的导电剂是细微纤维，特别是碳纤维，其显示了良好的耐腐蚀性和导电性。细微碳纤维的纤维直径为 0.003 至 $0.5\mu\text{m}$ ，优选为 0.08 至 $0.2\mu\text{m}$ ，且它的纤维长度为 0.1 至 $100\mu\text{m}$ ，优选为 1 至 $50\mu\text{m}$ ，以得到良好的导电性。这种细微碳纤维的实例包括碳纳米纤维和碳纳米管等。

15 在低电阻层的树脂(特别是热塑性树脂)与细微碳纤维的混和比率可以适当选择，以便低电阻层在厚度方向的体积电阻达到 0.1 至 $1.0\Omega\text{cm}$ 且为基材层在厚度方向的体积电阻为 $1/5$ 或更少。优选热塑性树脂与细微碳纤维的体积比为 $15/85$ 至 $85/15$ 。

20 低电阻层的厚度为 1 至 $50\mu\text{m}$ ，优选为 3 至 $20\mu\text{m}$ 。如果低电阻层的厚度低于 $1\mu\text{m}$ ，该层是如此薄以至于针孔趋向于在低电阻层中形成，导致具有更大体积电阻的部分存在。如果低电阻层的厚度超过 $50\mu\text{m}$ ，导电树脂薄膜趋向于易脆。低电阻层可以在基材层的一个或两个表面上形成。

接着，将描述在导电树脂薄膜中的基材层。

25 优选的基材层为含有导电剂的树脂。优选树脂为热塑性树脂，依赖于应用，其可以适宜地选自“作为薄膜组分的树脂”中所列出的热塑性树脂。特别优选为聚烯烃(PO)树脂和聚烯烃橡胶；氢化苯乙烯弹性体如SEBS；和具有良好耐热性和耐酸性的氟树脂和氟-弹性体。

基材层中可以包含的导电剂可以选自“导电剂”中所列出的那些。特别优选耐酸性导电剂，如用于需要耐酸性应用的碳导电剂。

30 优选基材层中的热塑性树脂与导电剂的体积比为但不限于 $30/70$ 至 $90/10$ 。如果基材层中的热塑性树脂与导电剂的体积比低于 $30/70$ ，导电剂的比率是如此的高，以至于树脂的流动性可能是不足以形成薄的薄膜且导

电树脂薄膜可能易脆。如果基材层中的热塑性树脂与导电剂的体积比高于90/10，导电剂的比率太低以至于不能赋予足够的导电性。

基材层的厚度可以根据应用而适宜地选择。一般而言，由基材层和低电阻层组合的导电树脂薄膜的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 0.5 mm ，优选为 $10\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。总体上，导电树脂薄在厚度方向的体积电阻为 0.01 至 5Ω ，优选为 3Ω 或更低。

根据本发明的这个方面，将描述制备导电树脂薄膜的方法。

通过普通的方法如但不限制于挤压成形和辊压成形，可以形成基材层。

低电阻层可以通过不限于这样的方法形成，在该方法中，向载体的平面涂布溶剂中的细微碳纤维和热塑性树脂的液体组合物，干燥或固化以在载体上形成低电阻层。然后，安置载体，以便低电阻层侧面对形成基材层的至少一个面。通过例如热压粘合用低电阻层层压基材层后，将载体剥离。在液体组合物中，可以分散细微碳纤维，同时将热塑性树脂溶解或部分或全部分散，优选溶解在在溶剂中。

载体可以选自各种已知的薄膜；例如聚酯、聚碳酸酯(plycarbonates)、三乙酰纤维素、玻璃纸、聚酰胺、芳族聚酰胺、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯硫、聚砜、聚醚砜和聚丙烯。为了改善低电阻层和载体之间的释放性，可以用脱模剂如硅氧烷处理载体的表面。在这些当中，优选聚丙烯或聚酯薄膜，因为它适宜的强度、可使用性和成本。

载体的厚度可以为 5 至 $500\mu\text{m}$ ，优选为 10 至 $300\mu\text{m}$ 。如果它低于 $5\mu\text{m}$ ，基材薄膜具有不足以防止起皱的强度，而如果它超过 $500\mu\text{m}$ ，薄膜变得太硬而不能实现良好的可处理性或可使用性。

根据本制备方法的低电阻层可以显示良好的导电性，即使当细微碳纤维的比率较低，因为细微碳纤维在树脂中均匀地分散。在本发明这个方面的包括低电阻层作为最外层的导电树脂薄膜中，细微碳纤维暴露在表面，导致显著低了与接触物品的接触电阻。

这种制备方法具有一个优点，即通过普通的方法可以形成具有良好生产率如挤压成形和辊压成形的基材层，导致消除薄膜变形、针孔和残余溶剂的问题，更容易形成厚膜和生产率更高。换言之，这种制备方法可以解决薄膜性能和导电性能的问题。

这种导电树脂层压薄膜具有高导电性，因此可以显著地降低与接触物品的接触电阻。因此，当被用作元件例如存储装置和发电机时，它可以显著地降低内部电阻。此外，因为它具有高耐酸性，可以特别将其用作在包含电解水溶液的双电层电容器中的集电器。

- 5 可以包含该导电树脂薄膜的双电层电容器具有例如图1中所示的结构。当低电阻层在基材层的两个面上形成时，可以显著降低它与可极化电极和外接的接触电阻。此外，当低电阻在基材层的一个表面上形成时，可以显著降低与上面所述中的一种的接触电阻。

10 <本发明的第二方面：单层低电阻薄膜>

本发明的第二方面涉及一种单层低电阻导电树脂薄膜。具体地，它涉及一种包含热塑性树脂的导电树脂薄膜，所述的热塑性树脂包括纤维直径为0.001至0.5 μm 和纤维长度为0.1至100 μm 的细微碳纤维，其中当热塑性树脂与细微碳纤维的混和体积比通过下面的等式表示：

15 热塑性树脂/细微碳纤维 = $x/(100-x)$

和薄膜的体积电阻是以 Ωcm 计的 y 时，在 x - y 平面上的坐标点 (x,y) 在具有四个顶点 $(50,0.01)$, $(50,0.03)$, $(90,0.1)$ 和 $(90,0.5)$ 的四边形所包围的范围内，所述的范围包括线和顶点。

- 20 因此，热塑性树脂与细微碳纤维的体积混和比为：热塑性树脂/细微碳纤维 = 50/50至90/10。在体积混和比为50/50的薄膜中的体积电阻是0.01至0.03 Ωcm ，在体积混和比为90/10的薄膜中的体积电阻是0.1至0.5 Ωcm 。

根据本发明的这个方面的导电树脂薄膜是具有低电阻的新薄膜，即使包含的细微碳纤维的量等于传统薄膜中包含的细微碳纤维的量(例如，日本公开专利公开出版物No. 1995-102112)。

- 25 取决于应用，热塑性树脂可以适宜地选自“作为薄膜组分的树脂”中所列出的热塑性树脂。特别优选的是聚烯烃(PO)树脂和聚烯烃橡胶；氢化苯乙烯弹性体如SEBS；和具有良好耐热性和耐酸性的氟树脂和氟-弹性体。

- 30 考虑到提高的导电性，优选在热塑性树脂中的细微碳纤维具有的纤维直径为0.001至0.5 μm ，优选为0.005至0.3 μm ，且纤维长度为0.1至100 μm ，优选为0.5至30 μm ，且可以与作为导电剂的另外的碳导电材料组合。这种

另外的碳导电材料的实例包括：人造石墨、天然石墨、碳黑、片状石墨、碳纤维和短碳纤维。

这种薄膜可以通过各种方法形成，但是优选通过这样一种方法形成，其中通过适宜的涂布方法，如口模式涂布将在溶剂中的细微碳纤维和热塑性树脂的液体组合物连续涂布到可剥离载体的平面上，干燥或固化，且将得到的涂层薄膜从载体上剥离。在液体组合物中，分散细微碳纤维，同时将热塑性树脂溶解或部分或全部分散，优选溶解在溶剂中。

与通过干燥混和然后挤压成形而形成的薄膜相比，在通过这种方法形成的薄膜中，细微碳纤维更均匀地分散在所述的薄膜中。因此，即使更低体积混和比的细微碳纤维也可以充分地有利于改善导电性，导致薄膜的内电阻降低。此外，虽然通过干燥混和然后挤压成形而形成的薄膜与接触物品如电极具有更大的接触电阻，原因在于薄膜表面的树脂皮层的存在，通过上面所述的本发明方法而形成的薄膜可以显著地降低与接触物品如电极的接触电阻，因为在薄膜表面中暴露部分细微碳纤维。

优选根据本发明第二方面的导电树脂薄膜的厚度为10至200 μm 。如果它低于10 μm ，薄膜是如此薄以至于它容易破碎或更差的可处理性。如果薄膜的厚度超过200 μm ，在厚度方向的体积电阻趋向于提高。

因为该薄膜具有高导电性，当被用作元件例如存储装置或发电机等，它可以极大地降低内电阻。此外，因为它具有高耐酸性，可以特别将其用作在包含电解水溶液的双电层电容器中的集电器，例如，图1所示。

<本发明的第三方面：双电层电容器用的集电器>

本发明的第三方面涉及一种双电层电容器用的集电器，其中薄膜在厚度方向，即垂直于表面的方向的体积电阻为0.01至5 Ωcm ，优选为0.01至3 Ωcm 。在实践中，低于0.01 Ωcm 的值是不可能达到的，且超过5 Ωcm 的值对集电器的性能是不够的。根据JIS K 7127测定的抗张强度为10至30 MPa，优选为20至30 MPa。如果它低于10 MPa，集电器就实际使用而言是太弱。如果它超过30 MPa，集电器太硬和处理变得更困难。

虽然低电阻和高抗张强度都是集电器需要的性能，但是还没有集电器能满足这些要求。根据本发明上面所述的第一和第二方面的一些导电树脂

薄膜可以用作本发明第三方面中的集电器。

本实施方案中使用的热塑性树脂可以选自在“作为薄膜组分的树脂”中所列出的热塑性树脂。特别优选的是氟树脂、氟-弹性体、聚烯烃树脂和聚烯烃橡胶。考虑到可塑性，特别优选的是包含偏二氟乙烯的PVDF、THV、
5 VDF-HFP和TFE-P。考虑到耐热性和可塑性，特别优选聚乙烯和EPDM。

在这方面可以适宜使用的导电剂的实例包括碳纳米纤维和碳纳米突、金属碳化物和金属氮化物。

考虑到提高的导电性，碳纳米管和碳纳米纤维具有的纤维直径为0.001至0.5 μm ，优选为0.003至0.2 μm ，且纤维长度为1至100 μm ，优选为1至30 μm 。
10 导电剂可以与另外的碳导电剂结合。这种另外的碳导电剂的实例包括：人造石墨、天然石墨、碳黑、片状石墨和碳纤维。

优选的金属碳化物是显示良好导电性和耐酸性的碳化钨、碳化钛和碳化铬。优选的金属氮化物是显示良好导电性和耐酸性的氮化钛和氮化锆。

热塑性树脂与导电剂的体积比为50/50至90/10，优选体积比为60/40至
15 85/15。如果热塑性树脂与导电剂的体积比低于50/50，热塑性树脂的比率太低以致于不能适宜地进行成形。如果它的体积比超过90/10，导电剂的比率太低不能以致于不能得到良好的导电性。

包含热塑性树脂和导电剂的导电树脂薄膜的厚度理想地为0.01mm至0.5mm。如果薄膜的厚度低于0.01mm，薄膜易脆和易破裂，导致低劣的处理性。如果该厚度大于0.5 mm，集电器是如此厚以至于提高了双电层电容器中的内部电阻且增大了双电层电容器的尺寸。
20

用于集电器的导电树脂薄膜可以通过但不限于普通的挤压成形或辊轧成形方法来制备。例如，通过适当的装置如双螺杆挤出机预混和热塑性树脂和导电剂，可以通过挤压成形或辊轧成形来加工混合物，以形成导电树脂薄膜。如“第二方面”中所述，可以通过向可剥离载体的平面上涂布混合物形成薄膜，干燥或固化，然后从载体剥离薄膜。
25

当作为单层使用这种导电树脂薄膜时，通过适宜地选择树脂和导电剂，以及例如其混和比例，可以提供同时满足体积电阻为0.01至5 Ωcm 和抗张强度为10至30Mpa的集电器。

30 为了进一步降低与电极的接触电阻，优选在导电树脂薄膜的至少一个

面上形成低电阻层。

可以通过在导电树脂薄膜的表面上形成包括导电剂的树脂层，或将导电剂掩埋于导电树脂薄膜表面，来形成低电阻层。导电树脂薄膜的实例可以包括在“导电剂”中所述的碳导电剂、金属碳化物导电剂和金属氮化物导电剂。具体地，根据使用的导电剂，向可剥离载体上涂布单独在溶剂中的导电剂分散液或以适当的比例与热塑性树脂混和的导电剂分散液(优选树脂被溶解)，干燥或固化，以形成导电剂层。在将它转移到导电层后，(单独形成导电树脂薄膜)，剥离载体，且粘附低电阻层以形成低电阻层。载体可以是聚酯薄膜等。

在其表面具有低电阻层的这种集电器是如第一方面中所述的包含低电阻层的导电树脂薄膜，低电阻层即在基材层的最外层上的体积电阻为0.1至1.0 Ω cm的层。根据导电剂的种类，例如可以将颗粒剂如碳化钨掩埋于表面(可以加入作为粘合剂的热塑性树脂)。

在其表面包含具有低电阻层的导电树脂薄膜的集电器具有一个优点，即因为导电剂以更高密度分散在表面，可以降低整个薄膜在厚度方向的体积电阻。因此，因为在基材层含有相当低量的导电材料可以给予集电器足够的导电性，可以达到所需要的低电阻和高抗张强度。

实施例

将参考但不限于实施例来描述本发明。

<在厚度方向的体积电阻的测量方法>

本实施例中的层或薄膜在厚度方向(垂直于薄膜表面的方向)的体积电阻评估如下。

25

1. 测量装置

电阻表: Type YMR-3 (Yamasaki-seiki Co., Ltd.)

负荷装置: Type YSR-8 (Yamasaki-seiki Co., Ltd.)

电极: 两块黄铜板(面积: 6.45 cm², 镜面抛光, 镀金表面)。

30

2. 测量条件

方法：四端子法(four-terminal method)

外加电流：10 mA (交流电，287 Hz)

开放端子电压：20 mV 峰值或以下

5 负载(压力)：1.8 MPa (18.6 kgf/cm²)。

3. 测量方法

使用如图2中所示的测量装置，将测量样品12夹在黄铜电极11之间，同时施加给定的负载(压力)，通过四端子法测定给定电流下的电压。

10

4. 计算体积电阻的方法

由根据上面的方法测定的电阻R(Ω)、电极面积(6.45 cm²)和样品厚度t(cm)，通过下面的等式计算厚度方向的体积电阻：

厚度方向的体积电阻(Ωcm) = R×(6.45 cm²/t)。

15

«第一方面的实施例»

<基材层的形成>

以表1中所述的比率，通过双螺杆挤出机(挤出机的温度：230°C)混和热塑性树脂和导电剂。

20 通过单螺杆挤出机(挤出机的温度：230°C)从喷嘴挤出所得到的混合物，形成导电基材薄膜。

得到的所有基材薄膜具有的厚度为100 μm ，在薄膜厚度方向的体积电阻如表1中所示。

下面是表1中的热塑性树脂和导电剂。

25

1. 聚烯烃橡胶

“T31OE”，Idemitsu Kosan Co., Ltd.，比重：0.88

2. 苯乙烯弹性体

“Tuftec H1041”，Asahi Kasei Corporation，比重：0.91

30 3. 氟-弹性体

“THV220G”, Sumitomo 3M Ltd., 比重: 2

4. 碳黑

Ketjen Black, Lion Corporation, 比重: 1.5

5. 人造石墨粉末

5 “UFG-30”, Showa Denko K.K., 比重: 2.2

6. 碳化钛

“碳化钛”, Allied Material Corp. 比重: 4.9

<低电阻层A的形成>

10 在THF(四氢呋喃)中以60/40的比率混和SEBS (Tuftec H1041, Asahi Kasei Corporation, 比重: 0.91)和细微碳纤维(“气相沉积碳纤维VGCF”, Showa Denko K.K., 比重: 2), 以便固体浓度为8重量%, 制备分散液。

使用的细微碳纤维具有的纤维直径为150 nm、纤维长度为10至20 μm , 体积比重为0.035 g/cc和真比重为2.0 g/cc。

15 使用绕线棒刮涂器(Matsuo Sangyo Co. Ltd., No. 70)在载体(聚丙烯薄膜: 厚度 = 50 μm)涂布分散液, 且在80°C干燥, 以形成载体和低电阻层的层压材料。

从得到的载体-低电阻层复合物的层压材料中移走低电阻层A。测量低电阻层A的厚度和体积电阻, 得到的厚度为20 μm 和厚度方向的体积电阻为
20 0.94 Ωcm 。

<低电阻层B的形成>

在MIBK(甲基异丁基酮)中以60/40的体积比率混和氟-弹性体(THV220G, Sumitomo 3M Ltd., 比重: 2)和细微碳纤维(“气相沉积碳纤维
25 VGCF”, Showa Denko K.K., 比重: 2), 以便固体浓度为8重量%, 制备分散液。

使用的细微碳纤维具有的纤维直径为150 nm、纤维长度为10至20 μm , 体积比重为0.035 g/cc和真比重为2.0 g/cc。

使用绕线棒刮涂器(Matsuo Sangyo Co. Ltd., No. 70)在载体(聚丙烯薄
30 膜: 厚度 = 50 μm)涂布分散液, 在80°C干燥, 以形成载体-低电阻层复合物

的层压材料。

从得到的载体-低电阻层复合物的层压材料中移走低电阻层B。测量低电阻层B的厚度和体积电阻，得到的厚度为20 μm 和厚度方向的体积电阻为0.73 Ωcm 。

5

实施例1至6

<导电树脂层压薄膜的形成>

将根据上面所述制备的基材薄膜和低电阻A和/或B按表2中所述的组合以低电阻层)/(基材层)/(低电阻层)的顺序安置，且通过热压层压，以形成

10

导电树脂层压薄膜。

热压条件是：加热温度为140 $^{\circ}\text{C}$ 和压力为4.9 $\times 10^6$ Pa (50 kgf/cm 2)。

因此得到的导电树脂层压薄膜具有的厚度为130 μm 和厚度方向的体积电阻示于表2中。

表1

	树脂成分(体积%)	导电剂(体积%)	体积电阻
基材1	聚烯烃橡胶(88%)	碳黑(12%)	8.2 Ωcm
基材2	苯乙烯弹性体(88%)	碳黑(12%)	29.8 Ωcm
基材3	聚烯烃橡胶(40%)	人造石墨粉末(60%)	20.2 Ωcm
基材4	苯乙烯弹性体(40%)	人造石墨粉末(60%)	16.5 Ωcm
基材5	聚烯烃橡胶(65%)	碳化钛(35%)	50.3 Ωcm
基材6	苯乙烯弹性体(70%)	碳化钛(30%)	41.1 Ωcm

15

表2

	基材层	低电阻层	体积电阻
实施例1	基材1	低电阻层A	1.66 Ωcm
实施例2	基材2	低电阻层A	2.41 Ωcm
实施例3	基材3	低电阻层A	1.87 Ωcm
实施例4	基材4	低电阻层A	1.76 Ωcm
实施例5	基材5	低电阻层A	2.01 Ωcm
实施例6	基材6	低电阻层B	1.89 Ωcm

表2的结果表明：与表1中没有低电阻层的导电薄膜相比，根据本发明方法形成的包含低电阻层的导电树脂层压薄膜在薄膜厚度方向的体积电阻低得多，即具有更好的导电性。

- 5 图3A和3B分别是导电树脂薄膜的剖面 and 表面的SEM图像，其表面由包含作为导电剂的细微碳纤维的低电阻层组成。这些可以表明：使用特殊的细微碳纤维，导电剂暴露在表面，因此在接触物品和导电剂之间的直接接触的机会增加，导致更低的接触电阻。

10 <第二方面的实施例>

在MIBK(甲基异丙酮)中以50/50、60/40、70/30、80/20或90/10的体积比混和氟-弹性体(THV220G, Sumitomo 3M Ltd., 比重: 2)和细微碳纤维(“气相沉积碳纤维VGCF”, Showa Denko K.K., 比重: 2), 以便固体浓度为20重量%, 以制备五种分散液。

- 15 使用的细微碳纤维具有的纤维直径为150nm, 纤维长度为10至20 μm , 体积比重为0.035 g/cc和真比重2.0 g/cc。

通过口模式涂布, 在厚度为200 μm 的聚酯薄膜上涂布这五种分散液中每一种, 在烘箱中干燥直到剩余溶剂浓度变为0.1重量%或以下, 然后除去聚酯薄膜, 得到五种导电薄膜。所有的这五种导电薄膜的厚度都为100 μm 。

20

<参考实施例>

- 对于参考实施例, 在双螺杆挤出机(混和温度: 250°C)中以50/50、60/40、70/30、80/20或90/10的体积比混和氟-弹性体(THV220G, Sumitomo 3M Ltd., 比重: 2)和细微碳纤维(“气相沉积碳纤维VGCF”, Showa Denko K.K., 比重: 2), 从喷嘴中挤出, 以试图形成导电薄膜。但是, 在氟树脂/细微碳纤维的体积比为50/50至60/40的情况下, 细微碳纤维的量太高以至于不能混和在树脂中, 因此只制备了体积比为70/30、80/20和90/10的三种导电薄膜。所有的这三种导电薄膜的厚度都为100 μm 。

- 25 在这些实施例和参考实施例中, 通过下面的测量方法, 测量得到的导电薄膜的根据JIS K 7194的体积电阻, 其确定了整个薄膜的体积电阻。

30

1. 测量装置

Loresta HP (Mitsubishi Chemical Corporation)

2. 测量方法

5 四端子四探针方法(ASP型探针)

3. 在测量期间施加的电流

100 mA

表3所示为通过上面的方法测得的体积电阻。

10

表3

		导电薄膜的体积电阻	
树脂的体积比	细微碳纤维的体积比	实施例	参考实施例
50%	50%	0.02Ω	不能形成薄膜
60%	40%	0.05Ω	不能形成薄膜
70%	30%	0.08Ω	0.24Ω
80%	20%	0.11Ω	1.20Ω
90%	10%	0.27Ω	50Ω

如表3所示,与通过挤压形成的具有相同组成的导电薄膜的体积电阻相比,通过本发明方法形成的包含细微碳纤维的导电薄膜具有的体积电阻在本发明可以接受的范围内,并且具有相当低的体积电阻,即具有更好的导电性。

15

«第三方面的实施例»

<实施例C-1>

在双螺杆挤出机(twin extruder)(挤出机的温度=250°C)中,混和23重量份(体积比:70%)的氟树脂(THV220G, Sumitomo 3M Ltd., 比重:2)和77重量份(体积比:30%)的导电填料(碳化钨WC20, Allied Material Corp. 比重:15.5)。

20

使用单螺杆挤出机(挤出机的温度=250°C),从喷嘴中挤出所得到的混

合物，以形成导电树脂薄膜。得到的导电树脂薄膜(样品1)具有的厚度为0.3mm。

<实施例C-2>

5 在双螺杆挤出机(挤出机的温度= 250°C)中，混和70重量份(体积比：70%)的氟树脂(THV220G, Sumitomo 3M Ltd., 比重：2)和30重量份(体积比：30%)碳纳米管(气相沉积碳纤维VGCF, Showa Denko K.K., 比重：2)。碳纳米管的直径为0.15 μm ，长度为1至20 μm 和体积比重为0.04 g/cm³。

10 使用单螺杆挤出机(挤出机的温度= 250°C)，从喷嘴中挤压得到的混合物，以形成导电树脂薄膜。得到的导电树脂薄膜(样品2)的厚度为0.3mm。

<比较例C-1>

15 在双螺杆挤出机(挤出机的温度= 250°C)中，混和75重量份(体积比：70%)的氟树脂(THV220G, Sumitomo 3M Ltd., 比重：2)和25重量份(体积比：30%)短碳纤维(HTA-0040, TOHO TENAX Co., Ltd., 比重：1.77)。短碳纤维的直径为4至7 μm ，长度为40至1,000 μm 且体积比重为0.07 g/cm³。

使用双螺杆挤出压机(挤出机的温度= 250°C)，从喷嘴中挤出所得到的混合物，以形成导电树脂薄膜。得到的导电树脂薄膜(样品3)的厚度为0.3mm。

20

<比较例C-2>

25 在双螺杆挤出机(挤出机的温度= 250°C)中，混和63重量份(体积比：60%)的氟树脂(THV220G, Sumitomo 3M Ltd., 比重：2)和37重量份(体积比：40%)短碳纤维(HTA-0040, TOHO TENAX Co., Ltd., 比重：1.77)。该短碳纤维与比较例1中所使用的相同。使用双螺杆挤出机(挤出机的温度= 250°C)，从喷嘴中挤出所得到的混合物，以形成导电树脂薄膜。得到的导电树脂薄膜(样品4)的厚度为0.3mm。

根据“在厚度方向的体积电阻的测量方法”中所述的方法，确定上述样品薄膜在厚度方向的体积电阻。

30 根据如下描述，按照JIS K7127确定样品薄膜的抗张强度。

1. 抗张强度试验机
 万能材料试验机
 2. 测试温度
5 23°C
 3. 试样的形状
 第2种类型试样
 4. 测试速度
 50.0 mm/分钟
- 10 表4所示为体积电阻和抗张强度的结果。

表4

实施例	树脂		导电剂		体积电阻 Ωcm	抗张强度 (MPa)
	树脂名称	体积%	导电剂	体积%		
实施例C-1 样品1	THV220	70%	碳化钨	30%	1.3	19.6
实施例C-2 样品2	THV220	70%	碳纳米管	30%	0.52	25.5
比较例C-1 样品3	THV220	70%	短碳纤维	30%	55	15.5
比较例C-2 样品4	THV220	60%	短碳纤维	40%	4.8	5.0

15 如表4所示，体积电阻为0.01至5 Ωcm 的包含碳化钨的样品1和包含纳米管的样品2显示了比在氟树脂中包含短碳纤维的样品3具有更好的导电性。在氟树脂中包含更短碳纤维的样品4比样品3具有更低的体积电阻，但是具有更低的抗张强度。但是，体积电阻在本发明可接受范围内的包含碳化钨的样品1和包含纳米管的样品2具有更高的和足够的抗张强度，其为10至30 MPa。

<实施例C-3>

在本实例中，低电阻层形成为表面层。

低电阻层的形成

- 5 在MIBK(甲基异丙酮)中以55/45的体积比混和氟-弹性体(THV220G, Sumitomo 3M Ltd., 比重: 2)和细微碳纤维(“气相沉积碳纤维VGCF”, Showa Denko K.K., 比重: 2), 以便固体浓度为8重量%, 制备分散液。

使用的细微碳纤维的纤维直径为150nm、纤维长度为10至20 μm 、体积比重为0.035 g/cc和真比重为2.0 g/cc。

- 10 使用绕线棒刮涂器(Matsuo Sangyo Co. Ltd., No. 70)在载体(聚丙烯: 厚度 = 50 μm)上涂布分散液, 且在80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥, 以形成载体-低电阻层复合物的层压材料。

从得到的载体-低电阻层复合物的层压材料中移走低电阻层。测量低电阻层B的厚度和体积电阻, 得到的厚度为20 μm 和厚度方向的体积电阻为

- 15 0.65 Ωcm 。

导电树脂薄膜的形成

- 20 将在比较例C-1中得到的导电树脂薄膜(样品3)用作基材层, 并且将上述的电阻层按照低电阻层/基材层/低电阻层的顺序安置, 通过热压层压, 以形成包含低电阻层的导电树脂薄膜。

热压条件是: 加热温度为140 $^{\circ}\text{C}$ 和压力为 $4.9 \times 10^6 \text{ Pa}$ (50 kgf/cm 2)。

因此得到的导电树脂层压薄膜具有的厚度为330 μm 和厚度方向的体积电阻和抗张强度示于表5中。

25

表5

实施例	基材层	低电阻层	体积电阻 (Ωcm)	抗张强度 (MPa)
实施例C-3	样品3	双面	4.1	15.4

如表5所示, 所形成的在样品3的双面中包含低电阻层的薄膜具有基本

上可以与样品3相比的抗张强度，并且比样品3在厚度方向的体积电阻低得多。因此，所形成的薄膜满足了更低电阻和更高抗张强度的要求。

工业适用性

- 5 根据本发明的导电树脂薄膜具有特别是在薄膜厚度方向的更低体积电阻和改善的耐腐蚀性，且可以以相对低的成本制备。因此，它可以在双电层电容器用的集电器中使用。

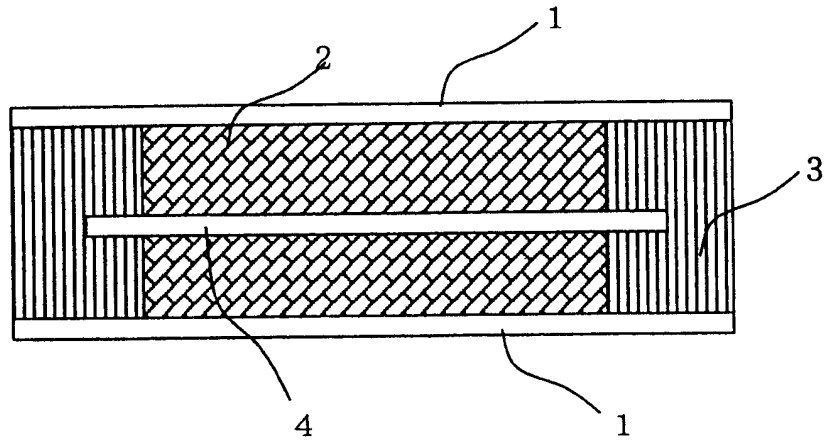


图 1

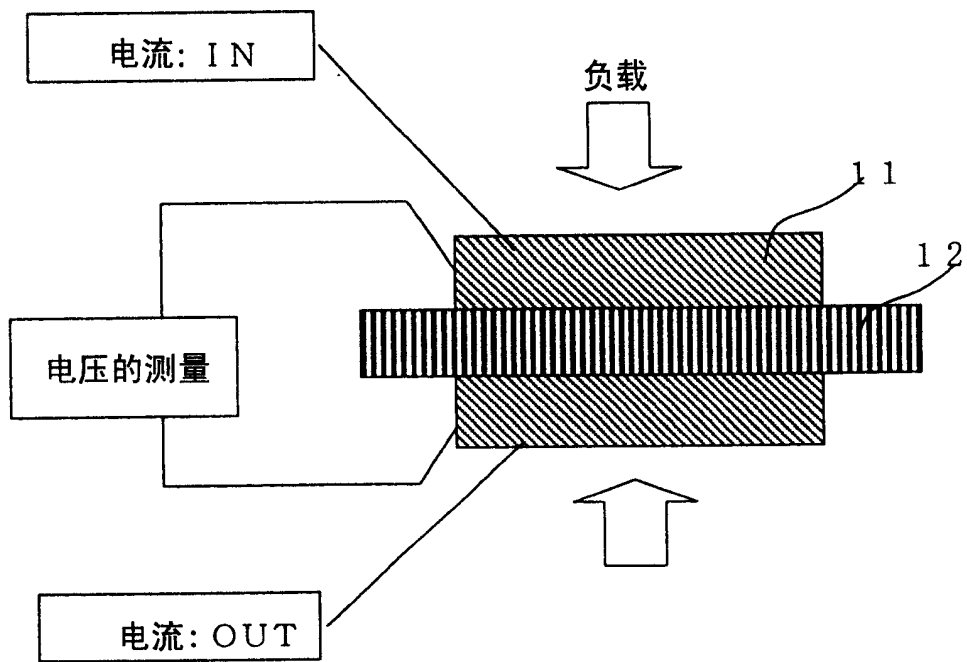
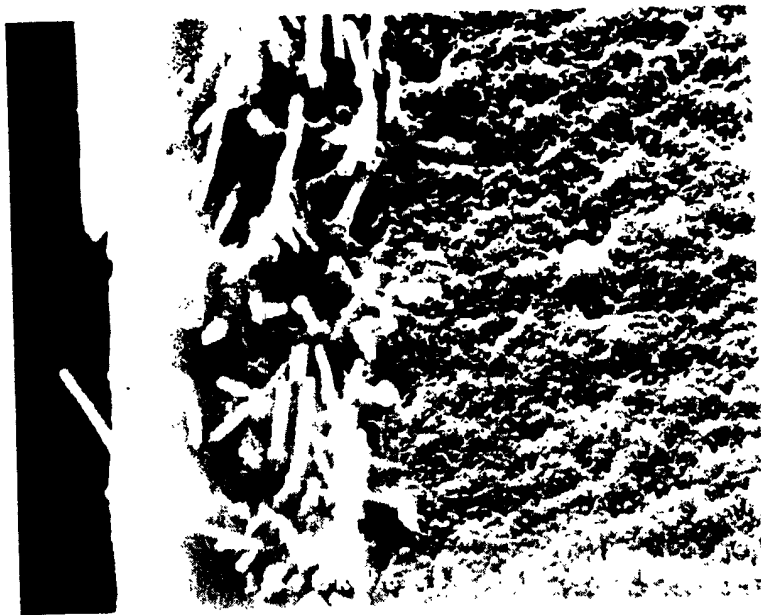
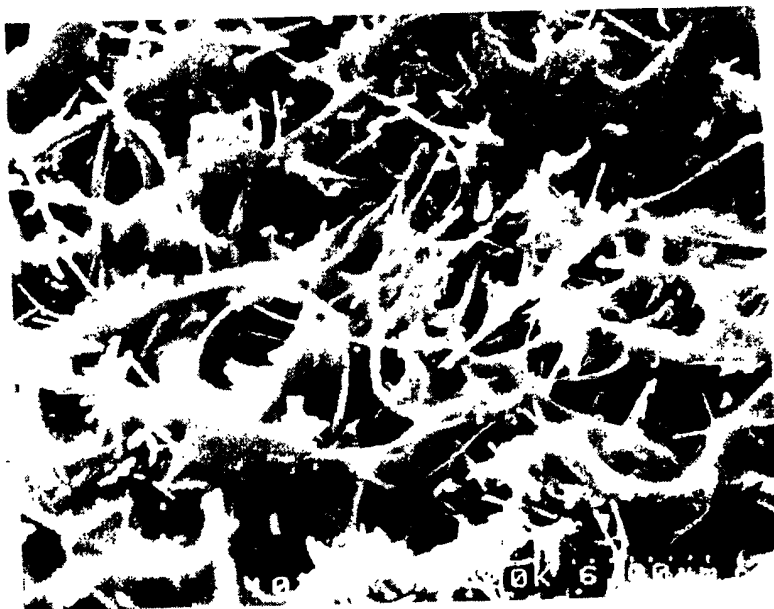


图 2



x 10,000

图 3A



x 5,000

图 3B