



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201415701 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：102131430

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 30 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/66 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

B32B27/00 (2006.01)

H01B1/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/30

日本

2012-190342

2012/08/30

日本

2012-190343

2012/11/14

日本

2012-249957

2012/11/14

日本

2012-249958

2012/11/14

日本

2012-249959

2012/11/14

日本

2012-249960

2012/11/14

日本

2012-249961

2012/11/14

日本

2012-249962

(71)申請人：鐘化股份有限公司 (日本) KANEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：奧聰志 OKU, SATOSHI (JP)；加藤裕介 KATO, YUSUKE (JP)；協晶子 WAKI, AKIKO (JP)；菊池剛 KIKUCHI, TAKASHI (JP)；伊藤卓 ITO, TAKASHI (JP)；小島正寬 KOJIMA, MASAHIRO (JP)；狩野巖大郎 KANO, GENTARO (JP)；井上志保 INOUE, SHIHO (JP)；田中康行 TANAKA, YASUYUKI (JP)；協憲尚 WAKI, NORIHISA (JP)；室屋祐二 MUROYA, YUJI (JP)；宮竹一希 MIYATAKE, KAZUKI (JP)；下井田良雄 SHIMOIDA, YOSHIO (JP)；若林計介 WAKABAYASHI, KEISUKE (JP)；松野智久 MATSUNO, TOMOHISA (JP)；石本靖二 ISHIMOTO, SEIJI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：34 項 圖式數：3 共 118 頁

(54)名稱

電池用集電體及使用其之電池

(57)摘要

一種電池用集電體，其具有：(1)層(1)，其由包含含有選自由以下之(a)~(d)所構成之群中之至少一種的高分子材料 1 及導電性粒子 1 之導電性材料所形成，(a)具有脂環式結構之高分子化合物(b)具有羥基之飽和烴系高分子化合物(c)苯氧樹脂及環氧樹脂(d)胺當量為 120g/eq 以下之胺及環氧樹脂(其中，環氧樹脂與胺之調配比以胺之活性氫數相對於環氧樹脂之官能基數之比計為 1.0 以上)；(2)層(2)，其形成於上述層(1)之至少一表面，為金屬薄膜層、或包含含有高分子材料 2 及碳系導電性粒子 2 之導電性材料之層；及(3)層(3)，其由包含高分子材料 3 及導電性粒子之導電性材料所形成；且該電池用集電體具有對負極之平衡電位環境之穩定性，電阻較低，具有電解液之溶劑阻斷性、電解質中之成分之阻斷性。進而，該電池用集電體具有較高之電容維持率，故而電池之耐久性提昇。若使用該集電體，則可獲得兼具輕量化及長期可靠性之電池。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201415701 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：102131430

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 30 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/66 (2006.01)

B32B15/08 (2006.01)

B32B27/00 (2006.01)

H01B1/20 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/30

日本

2012-190342

2012/08/30

日本

2012-190343

2012/11/14

日本

2012-249957

2012/11/14

日本

2012-249958

2012/11/14

日本

2012-249959

2012/11/14

日本

2012-249960

2012/11/14

日本

2012-249961

2012/11/14

日本

2012-249962

(71)申請人：鐘化股份有限公司 (日本) KANEKA CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：奧聰志 OKU, SATOSHI (JP)；加藤裕介 KATO, YUSUKE (JP)；協晶子 WAKI, AKIKO (JP)；菊池剛 KIKUCHI, TAKASHI (JP)；伊藤卓 ITO, TAKASHI (JP)；小島正寬 KOJIMA, MASAHIRO (JP)；狩野巖大郎 KANO, GENTARO (JP)；井上志保 INOUE, SHIHO (JP)；田中康行 TANAKA, YASUYUKI (JP)；協憲尚 WAKI, NORIHISA (JP)；室屋祐二 MUROYA, YUJI (JP)；宮竹一希 MIYATAKE, KAZUKI (JP)；下井田良雄 SHIMOIDA, YOSHIO (JP)；若林計介 WAKABAYASHI, KEISUKE (JP)；松野智久 MATSUNO, TOMOHISA (JP)；石本靖二 ISHIMOTO, SEIJI (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：34 項 圖式數：3 共 118 頁

(54)名稱

電池用集電體及使用其之電池

(57)摘要

一種電池用集電體，其具有：(1)層(1)，其由包含含有選自由以下之(a)~(d)所構成之群中之至少一種的高分子材料 1 及導電性粒子 1 之導電性材料所形成，(a)具有脂環式結構之高分子化合物(b)具有羥基之飽和烴系高分子化合物(c)苯氧樹脂及環氧樹脂(d)胺當量為 120g/eq 以下之胺及環氧樹脂(其中，環氧樹脂與胺之調配比以胺之活性氫數相對於環氧樹脂之官能基數之比計為 1.0 以上)；(2)層(2)，其形成於上述層(1)之至少一表面，為金屬薄膜層、或包含含有高分子材料 2 及碳系導電性粒子 2 之導電性材料之層；及(3)層(3)，其由包含高分子材料 3 及導電性粒子之導電性材料所形成；且該電池用集電體具有對負極之平衡電位環境之穩定性，電阻較低，具有電解液之溶劑阻斷性、電解質中之成分之阻斷性。進而，該電池用集電體具有較高之電容維持率，故而電池之耐久性提昇。若使用該集電體，則可獲得兼具輕量化及長期可靠性之電池。

發明摘要

※ 申請案號： 102131430

※ 申請日： 102.8.30

※IPC 分類：H01M

4/66 (2006.01)

B33B15/48 (2006.01)

7/65 (2006.01)

H1B (2006.01)

【發明名稱】

電池用集電體及使用其之電池

【中文】

一種電池用集電體，其具有：(1)層(1)，其由包含含有選自由以下之(a)~(d)所構成之群中之至少一種的高分子材料1及導電性粒子1之導電性材料所形成，

(a)具有脂環式結構之高分子化合物

(b)具有羥基之飽和烴系高分子化合物

(c)苯氧樹脂及環氧樹脂

(d)胺當量為120 g/eq以下之胺及環氧樹脂(其中，環氧樹脂與胺之調配比以胺之活性氫數相對於環氧樹脂之官能基數之比計為1.0以上)；

(2)層(2)，其形成於上述層(1)之至少一表面，為金屬薄膜層、或包含含有高分子材料2及碳系導電性粒子2之導電性材料之層；及

(3)層(3)，其由包含高分子材料3及導電性粒子之導電性材料所形成；且

該電池用集電體具有對負極之平衡電位環境之穩定性，電阻較低，具有電解液之溶劑阻斷性、電解質中之成分之阻斷性。進而，該電池用集電體具有較高之電容維持率，故而電池之耐久性提昇。若使用該集電體，則可獲得兼具輕量化及長期可靠性之電池。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

電池用集電體及使用其之電池

【技術領域】

本發明係關於一種電池用集電體及使用其之電池。

【先前技術】

近年來，爲了保護環境，作爲車輛或行動電話之電源，期待小型且具有高輸出密度之二次電池。因此，對以活性物質之輸出密度較高之鋰離子電池爲代表的各種二次電池進行了各種構件之開發。

作爲該構件之一的集電體通常使用金屬箔，例如於專利文獻1中，藉由使用含有碳及2種以上之聚烯烴共聚物之導電性樹脂製集電板作爲氧化還原液流型二次電池之集電板而謀求導電性與脆性的平衡之提昇。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特開2000-200619號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

鋰離子電池中，對於與電極接觸之集電體，要求有於電極中所使用之活性物質與鋰離子之平衡電位環境下之穩定性。其中，對於高分子材料而言，負極活性物質與鋰離子之平衡電位環境爲較嚴格之環境。進而，若電解液成分溢出至系統外，則電池之性能變差，故而集電體亦必需使電解液所含之成分無法透過。

因此，爲了謀求電池之輸出密度之提昇，需要兼具對負極之平

衡電位環境之穩定性及電解液之溶劑阻斷性的高分子材料。

因此，本發明之目的在於提供一種電池用集電體，其具有對負極之平衡電位環境之穩定性，電阻較低，具有電解液之溶劑阻斷性、及電解液中之成分之阻斷性，具有較高之電容維持率。

[解決問題之技術手段]

鑒於上述情況，本發明者等人爲了實現可提昇電池之輸出密度之集電體而進行了研究開發，結果，藉由在集電體中使用特定之高分子材料而成功地使集電體兼具對負極之平衡電位環境之穩定性及電解液之溶劑阻斷性。但是發現，於表現出所需之電池性能時必需維持較低之電阻而抑制電容維持率之下降。

因此，進而反覆進行潛心研究，結果，藉由對於具有包含含有高分子材料及導電性粒子之導電性材料之層的複層集電體，於含有特定之高分子材料之層之至少一表面設置金屬薄膜層或包含含有高分子材料及碳系導電性粒子之導電性材料之層，而成功地解決上述問題，從而達成本發明。

即，本發明之第一態樣係關於一種電池用集電體，其具有：(1)層(1)，其由包含含有選自由以下之(a)～(d)所構成之群中之至少一種的高分子材料1及導電性粒子1之導電性材料所形成，

(a)具有脂環式結構之高分子化合物

(b)具有羥基之飽和烴系高分子化合物

(c)苯氧樹脂及環氧樹脂

(d)胺當量爲120 g/eq以下之胺及環氧樹脂(其中，環氧樹脂與胺之調配比以胺之活性氫數相對於環氧樹脂之官能基數之比計爲1.0以上)；

(2)層(2)，其形成於上述層(1)之至少一表面，爲金屬薄膜層、或包含含有高分子材料2及碳系導電性粒子2之導電性材料之層；以及

(3)層(3)，其由含有高分子材料3及導電性粒子之導電性材料所形成。

於較佳之實施態樣中，高分子材料2包含選自由彈性體、經改性之聚烯烴、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺所構成之群中之至少一種。

於較佳之實施態樣中，高分子材料3對正極電位具有耐久性。

於較佳之實施態樣中，(a)具有脂環式結構之高分子化合物於主鏈具有來自環狀烯烴之結構單元。

於較佳之實施態樣中，(a)具有脂環式結構之高分子化合物具有縮合環結構之脂環式結構。

於較佳之實施態樣中，(a)具有脂環式結構之高分子化合物為降萜烯系聚合物及/或其氫化物。

於較佳之實施態樣中，(b)具有羥基之飽和烴系高分子化合物為具有乙烯醇之結構單元作為主成分之乙烯醇(共)聚合物。

於較佳之實施態樣中，(c)之環氧樹脂之環氧當量為500 g/eq以下。

於較佳之實施態樣中，導電性粒子1為碳系導電性粒子。

於較佳之實施態樣中，導電性粒子1為含金屬元素之導電性粒子。

於較佳之實施態樣中，導電性粒子1為含有金屬元素且縱橫比為5以上之板狀形狀之導電性粒子。

於更佳之實施態樣中，上述金屬元素為選自由鉑、金、銀、銅、鎳、鉻、鋅及鈦所構成之群中之至少1種。

於較佳之實施態樣中，層(2)配置於層(1)與層(3)之間。

於較佳之實施態樣中，在表層具有層(1)，上述表層之至少一表面的金屬元素之存在率以原子數比計相對於全部元素為0.5%以上。

於較佳之實施態樣中，於表層具有層(1)，上述表層之至少一表面係去除高分子而使上述含金屬元素之導電性粒子露出。

於較佳之實施態樣中，上述表層之表面係藉由電暈處理、電漿處理、噴射處理、研磨處理、刷洗處理、離子束處理之任一者而去除高分子。

於較佳之實施態樣中，層(1)具有以下之區域A及區域B。

區域A：

位於層(1)之一表面，

含有碳系導電性粒子、或

含有含金屬元素之導電性粒子且其濃度相對於區域B變高之區域；

區域B：

含有含金屬元素之導電性粒子之區域。

於較佳之實施態樣中，層(2)之金屬薄膜層係由選自由銅、鎳、鉻、鈦、鉑、鐵、鋁、鋅、金及銀所構成之群中之至少1種之金屬元素、或者其合金、氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硼化物及磷化物之任一者所形成。

於較佳之實施態樣中，層(2)之金屬薄膜層係藉由物理成膜法及/或化學成膜法而形成。

於較佳之實施態樣中，層(2)之金屬薄膜層之厚度未達1 μm 。

於較佳之實施態樣中，於集電體之至少一表面具有層(2)之金屬薄膜層。

於較佳之實施態樣中，層(1)以重量比計於導電性粒子1：高分子材料1 = 1：99～99：1之範圍內含有導電性粒子1及高分子材料1。

於較佳之實施態樣中，高分子材料3為選自由聚乙酸乙烯酯、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、

聚對苯二甲酸丁二酯、環狀聚烯烴、聚苯硫醚、聚四氟乙烯、聚醚醚酮、聚矽氧、尼龍、維尼綸、聚乙烯、聚丙烯及聚苯醚所構成之群中之至少1種。

於較佳之實施態樣中，層(3)以重量比計於高分子材料3：導電性粒子 = 1：99 ~ 99：1 之範圍內含有高分子材料3及導電性粒子。

於較佳之實施態樣中，層(3)之導電性粒子含有碳系導電性粒子。

於較佳之實施態樣中，層(2)所含有之碳系導電性粒子2之含有率高於層(3)所含有之碳系導電性粒子之含有率。

於較佳之實施態樣中，層(2)所含有之碳系導電性粒子2之含量相對於100重量份之高分子材料2為20重量份以上。

於較佳之實施態樣中，使層(1) ~ 層(3)以層(2)、層(1)、層(3)之順序積層。

於較佳之實施態樣中，電池用集電體之厚度為1 ~ 100 μm 。

於較佳之實施態樣中，厚度方向之每單位面積之電阻為10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下。

於較佳之實施態樣中，表面電阻率為100 $\Omega/\square$ 以下。

本發明之第二態樣係關於一種電池，其包含如上所述之電池用集電體。

於較佳之實施態樣中，上述電池為雙極型電池。

於較佳之實施態樣中，上述電池用集電體之層(2)之金屬薄膜層與負極活性物質層接觸。

[發明之效果]

本發明之電池用集電體具有對負極之平衡電位環境之穩定性，電阻較低，具有電解液之溶劑阻斷性、電解質中之成分之阻斷性。進而，本發明之電池用集電體具有較高之電容維持率，故而電池之耐久

性提昇。若使用本發明之電池用集電體，則可獲得兼具輕量化及長期可靠性之電池。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明之電池用集電體之一實施態樣之剖面圖。

圖2係表示本發明之電池用集電體之另一實施態樣之剖面圖。

圖3係本發明之實施例之電解液之溶劑阻斷性測定之示意圖。

【實施方式】

若列舉本發明之實施形態，則如下所述，但本發明並不限定於該等實施形態。

本發明之電池用集電體(以下，亦僅稱為「集電體」)具有：

(1)層(1)，其由包含含有選自由以下之(a)～(d)所構成之群中之至少一種的高分子材料1及導電性粒子1之導電性材料所形成，

(a)具有脂環式結構之高分子化合物

(b)具有羥基之飽和烴系高分子化合物

(c)苯氧樹脂及環氧樹脂

(d)胺當量為120 g/eq以下之胺及環氧樹脂(其中，環氧樹脂與胺之調配比以胺之活性氫數相對於環氧樹脂之官能基數之比計為1.0以上)；

(2)層(2)，其形成於上述層(1)之至少一表面，為金屬薄膜層、或包含含有高分子材料2及碳系導電性粒子2之導電性材料之層；以及

(3)層(3)，其由含有高分子材料3及導電性粒子之導電性材料所形成。

[層(1)]

首先，對層(1)進行說明。

層(1)之高分子層包含選自由以下之(a)～(d)所構成之群中之至少一種高分子材料1。

(a)具有脂環式結構之高分子化合物。

(b)具有羥基之飽和烴系高分子化合物。

(c)苯氧樹脂及環氧樹脂。

(d)胺當量為120 g/eq以下之胺及環氧樹脂(其中，環氧樹脂與胺之調配比以胺之活性氫數相對於環氧樹脂之官能基數之比計為1.0以上)。

該等高分子材料1對負極電位具有耐久性，電解液之溶劑阻斷性優異。

於本發明中，所謂對負極電位具有耐久性(對負極之平衡電位環境之穩定性)，係指對負極活性物質與鋰離子之平衡電位環境具有耐久性。具體而言，相對於金屬鋰與鋰離子之平衡電位在+0 V~+2 V之環境下不會引起材料之分解等。

負極電位之耐久性可藉由電化學方法而進行測定。具體而言，使用電化學電池，將相對電極設為鋰金屬，將工作電極設為本發明之集電體，自工作電極向相對電極流通定電流時，若工作電極與相對電極之電位差於一定時間內達到+0 V~+2 V之間的所需之電位差，則可判斷耐久性優異。若未達到，則產生分解等，可判斷無耐久性。再者，若無負極電位之耐久性，則於應用於電池之情形時，集電體因充電而劣化，電池之壽命變短。

於本發明中，所謂電解液之溶劑之阻斷性，係指鋰離子電池所使用的電解液之溶劑之透過重量之程度，若溶劑幾乎未透過，則電解液之溶劑之阻斷性優異。該阻斷性並無特別限定，例如可藉由如下方式進行評價：於使集電體之單面與鋰離子電池所使用之電解液之溶劑(例如，碳酸酯系溶劑等)接觸並使另一單面與乾燥空氣接觸之狀態下，測定一定時間內的電解液之溶劑之透過量。具體而言，與碳酸酯系溶劑接觸之集電體之面積為16.6 cm²時，於25℃下之2週後的溶劑透

過量為100 mg以下之情形時，可認為具有電解液之溶劑之阻斷性。較佳為50 mg以下，進而較佳為10 mg以下。若電解液之溶劑之阻斷性較差，則於應用於雙極型電池之情形時，由於經溶劑合之離子經由集電體向集電體之外部移動而產生副反應，藉此使電流不會流通至外部而放電。

對(a)具有脂環式結構之高分子化合物進行說明。

脂環式結構分為單環結構與縮合環結構。所謂縮合環結構，係2個或2個以上之環狀結構中，各環共同具有2個或2個以上之原子之環狀結構。就機械強度或電解液之溶劑阻斷性而言，較佳為縮合環結構。

脂環式結構可根據碳原子間之結合形態而分為飽和環狀烴(環烷烴)結構、不飽和環狀烴(環烯烴、環炔烴)結構等，就機械強度、耐熱性等之觀點而言，較佳為環烷烴結構或環烯烴結構，其中最佳為環烷烴結構。

構成脂環式結構之碳原子數並無特別限定，於較佳為4～30個、更佳為5～20個、進而較佳為5～15個之範圍時，機械強度、耐熱性及成形性之特性之平衡較佳。

脂環式結構可位於主鏈，亦可位於側鏈，就機械強度、耐熱性等觀點而言，較佳為脂環式結構位於主鏈，進而較佳為於主鏈具有來自環烷烴之結構單元。

具有脂環式結構之高分子化合物中的具有脂環式結構之重複單元(來自具有脂環式結構之單體之結構單元)之含有比率較佳為50重量%以上，更佳為70重量%以上。若具有脂環式結構之高分子中的具有脂環式結構之重複單元之比率在該範圍內，則就電解液之溶劑之阻斷性及耐熱性之觀點而言較佳。具有脂環式結構之高分子中的具有脂環式結構之重複單元以外之剩餘部分之結構並無特別限定，就對於負極

電位之持久性或耐熱性之觀點而言，較佳為飽和烴結構。

作為具有脂環式結構之高分子化合物之具體例，可列舉(i)降萜烯系聚合物、(ii)單環之環狀烯烴系聚合物、(iii)環狀共軛二烯系聚合物、(iv)乙烯基脂環式烴系聚合物、及(i)~(iv)之氫化物等。

(i)降萜烯系聚合物

作為降萜烯系聚合物，可列舉降萜烯系單體之開環聚合物、降萜烯系單體與可與其開環共聚合之其他單體之開環共聚物、及該等之氫化物、降萜烯系單體之加成聚合物、降萜烯系單體與可與其共聚合之其他單體之加成共聚物等。

降萜烯系單體之開環聚合物之氫化物、及降萜烯系單體與可與其開環共聚合之其他單體之開環共聚物的氫化物中，若其氫化率為99%以上，則長期穩定性或對負極電位之持久性等優異，故而較佳。

作為降萜烯系單體，可列舉：雙環[2.2.1]庚-2-烯(慣用名：降萜烯)、三環[4.3.0,12,5]癸-3,7-二烯(慣用名：二環戊二烯)、7,8-苯三環[4.3.0.12,5]癸-3-烯(慣用名：亞甲基四氫萘，亦稱為1,4-亞甲基-1,4,4 α ,9 α -四氫萘)、四環[4.4.0.12,5.17,10]十二-3-烯(慣用名：四環十二烯)等脂環化合物，及於該等中具有取代基(烷基、伸烷基、亞烷基、烷氧羰基等)者。該等降萜烯系單體可分別單獨或組合2種以上使用。

該等降萜烯系單體之開環聚合物、或降萜烯系單體與可與其開環共聚合之其他單體之開環共聚物可使單體成分於開環聚合觸媒之存在下聚合而獲得。作為開環聚合觸媒，例如可使用：包含釷、銻、鈹、鐵、銻、鉑等金屬之鹵化物、及硝酸鹽或乙醯丙酮化合物、以及還原劑之觸媒；或者包含鈦、鈮、鋯、鎢、鉬等金屬之鹵化物或乙醯丙酮化合物及有機鋁化合物之觸媒。聚合反應係於溶劑中或無溶劑之條件下、通常在-50℃～100℃之聚合溫度下且在0～5 MPa之聚合壓力

下進行。作為可與降萜烯系單體開環共聚合之其他單體，例如可列舉環己烯、環庚烯、環辛烯等單環之環狀烯烴系單體等，但並不限定於該等。

降萜烯系單體之開環聚合物氫化物通常可藉由於上述開環聚合物之聚合溶液中添加氫化觸媒並使碳-碳不飽和鍵氫化而獲得。作為氫化觸媒，並無特別限定，通常可使用不均勻系觸媒或均勻系觸媒。

降萜烯系單體、或降萜烯系單體與可與其共聚合之其他單體之加成(共)聚合物，例如可於溶劑中或無溶劑之條件下，在包含鈦、鋯或鈮化合物及有機鋁化合物的觸媒之存在下，通常在 $-50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 之聚合溫度下且在 $0 \sim 5 \text{ MPa}$ 之聚合壓力下，使單體成分(共)聚合而獲得。

作為可與降萜烯系單體共聚合之其他單體，例如可使用：乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-己烯、4,4-二甲基-1-戊烯、4-乙基-1-己烯、3-乙基-1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯等碳數2～20之 α -烯烴；環丁烯、環戊烯、環己烯、3,4-二甲基環戊烯、3-甲基環己烯、2-(2-甲基丁基)-1-環己烯、環辛烯、3 α ,5,6,7 α -四氫-4,7-亞甲基-1H-茚等環狀烯烴；1,4-己二烯、4-甲基-1,4-己二烯、5-甲基-1,4-己二烯、1,7-辛二烯等非共軛二烯等；但並不限定於該等。該等之中，就耐熱性等之觀點而言，較佳為 α -烯烴、尤其是乙烯。

該等可與降萜烯系單體共聚合之其他單體可分別單獨或組合2種以上而使用。於使降萜烯系單體與可與其共聚合之其他單體加成共聚合之情形時，適當選擇加成共聚物中之來自降萜烯系單體之結構單元與來自可共聚合之其他單體之結構單元的比率而使其成為以重量比計較佳為30：70～99：1、更佳為50：50～97：3、進而較佳為70：30～

95：5之範圍。若比率為上述範圍，則電解液之溶劑阻斷性或機械強度優異。

作為藉由開環聚合所獲得之聚合物，可列舉ZEONEX(註冊商標；日本ZEON股份有限公司製造)、ZEONOR(註冊商標；日本ZEON股份有限公司製造)、ARTON(註冊商標；JSR股份有限公司製造)等降萜烯系單體之開環聚合物氫化物；作為加成聚合物，可列舉APEL(註冊商標；三井化學股份有限公司製造)、TOPAS(註冊商標；POLYPLASTICS股份有限公司製造)等降萜烯系單體與乙烯之加成聚合物。

就電解液之阻斷性之方面而言，較佳為降萜烯系聚合物及/或其氫化物，更佳為使用選自由降萜烯系單體之開環聚合物及其氫化物、降萜烯系單體之加成聚合物、及降萜烯系單體與乙烯系單體之加成聚合物所構成之群中之至少1種。就負極電位耐性或長期穩定性等而言，尤佳為不具有極性基之降萜烯系單體之開環聚合物(註冊商標：ZEONEX、ZEONOR；日本ZEON股份有限公司製造)。

(ii)單環之環狀烯烴系聚合物

作為單環之環狀烯烴系聚合物，例如可使用環己烯、環庚烯、環辛烯等單環之環狀烯烴系單體之加成聚合物。

(iii)環狀共軛二烯系聚合物

作為環狀共軛二烯系聚合物，例如可使用對環戊二烯、環己二烯等環狀共軛二烯系單體進行1,2-或1,4-加成聚合而成之聚合物及其氫化物等。

(iv)乙烯基脂環式烴系聚合物

作為乙烯基脂環式烴系聚合物，例如可列舉：乙烯基環己烯、乙烯基環己烷等乙烯基脂環式烴系單體之聚合物及其氫化物；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等乙烯基芳香族系單體之聚合物的芳香環部分之氫化物₅

等；且可為乙烯基脂環式烴聚合物或乙烯基芳香族系單體與可與該等單體共聚合之其他單體的無規共聚物、嵌段共聚物等共聚物及其氫化物等之任一者。作為嵌段共聚物，並無特別限制，可列舉二嵌段、三嵌段、或三嵌段以上之多嵌段或傾斜嵌段共聚物等。

具有脂環式結構之高分子化合物之分子量可適當選擇，於以環己烷溶液(於聚合物樹脂不溶解之情形時，為甲苯溶液)之由凝膠滲透層析法測定之經聚異戊二烯或聚苯乙烯換算之重量平均分子量 M_w 計較佳為5,000~1,000,000、更佳為8,000~800,000、進而較佳為10,000~500,000之範圍時，成形體之機械強度及成形加工性之平衡較佳。

對本發明之層(1)所使用之(b)具有羥基之飽和烴系高分子化合物進行說明。

本發明所使用之具有羥基之飽和烴系高分子化合物並無特別限定，較佳為具有乙烯醇之結構單元作為主成分之乙烯醇(共)聚合物。此處，「乙烯醇(共)聚合物」表示「乙烯醇聚合物及/或乙烯醇共聚物」。

於本發明中，所謂「乙烯醇之結構單元」，係指雙鍵部位以乙烯醇作為單體單位而連結且具有剩餘之羥基作為官能基的直鏈型飽和脂肪族結構。所謂「乙烯醇(共)聚合物」，係指具有乙烯醇之結構單元之聚合物。例如可列舉聚乙烯醇、或乙烯醇與其他具有不飽和碳-碳鍵之單體之共聚物等。具有不飽和碳-碳鍵之單體並無特別限定，就對負極電位之耐久性之觀點而言，較佳為聚合後成為飽和脂肪族烴骨架之乙烯或1-環己烯、及其類似物。

本發明中之具有羥基之飽和烴系高分子化合物較佳為作為主成分而具有乙烯醇之結構單元。所謂「作為主成分而具有」，係指樹脂結構中表示「乙烯醇之結構單元」之含量之皂化度(mol%)為50 mol%以上。皂化度並無特別限制，較佳為70~100 mol%之範圍，更佳為

90~100 mol%，尤佳為98~100 mol%。皂化度較低之聚乙烯醇樹脂存在作為純化時之中間物的乙醯基之含量增加並對於對負極電位之耐久性造成不良影響之情況。具體而言，作為可獲取之市售品，可列舉N型Gosenol N-300(日本合成化學工業股份有限公司製造，皂化度98.0~99.0 mol%，黏度25~30 mPa·s)、NH-18(日本合成化學工業股份有限公司製造，皂化度98.0~99.0 mol%，黏度25~30 mPa·s)、NH-20(日本合成化學工業股份有限公司製造，皂化度98.5~99.4 mol%，黏度35~43 mPa·s)、NH-26(日本合成化學工業股份有限公司製造，皂化度99.4 mol%以上，黏度60~68 mPa·s)、NM-14(日本合成化學工業股份有限公司製造，皂化度99.0 mol%以上，黏度20.5~24.5 mPa·s)、NM-11(日本合成化學工業股份有限公司製造，皂化度99.0 mol%以上，黏度13~16 mPa·s)、NL-05(日本合成化學工業股份有限公司製造，皂化度99.0 mol%以上，黏度4.6~6.0 mPa·s)，另外，可列舉作為乙烯醇與乙烯之共聚物之EVAL(可樂麗股份有限公司製造，皂化度99.4%以上)等。

對本發明之層(1)所使用之(c)苯氧樹脂及環氧樹脂進行說明。

作為苯氧樹脂，只要為公知之苯氧樹脂即可，例如可列舉由雙酚類及表鹵醇所製造、或由酚類環氧樹脂與雙酚類之加成聚合所製造者。作為可用作苯氧樹脂之原材料之雙酚類之有代表性者，可列舉2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、雙(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基苯基)砒、雙(4-羥基苯基)硫醚、3,4,5,6-二苯并-1,2-氧雜磷-2-氧化對苯二酚等。苯氧樹脂可藉由調整上述雙酚類及其環氧樹脂、或表鹵醇之反應莫耳比率而利用公知之方法容易地製造。或者，藉由組合複數種上述雙酚類，亦可同樣地獲得共聚合苯氧樹脂。

苯氧樹脂之重量平均分子量較佳為30,000以上，更佳為40,000以上，進而較佳為50,000以上。若分子量未達30,000，則於使環氧樹脂₅

硬化之情形時，存在電解液之溶劑之阻斷性變得不充分之情況。就可使用之溶劑之自由度、或與環氧樹脂的操作之容易性之觀點而言，上限較佳為80,000。

苯氧樹脂之羥基當量較佳為100~500 g/eq之範圍內，更佳為150~450 g/eq，尤佳為200~400 g/eq。於羥基當量未達100 g/eq之情形時，存在與環氧樹脂之反應點較多、硬化收縮程度變大之情況。另一方面，若羥基當量在100~500 g/eq之範圍內，則於複層之情形時，層間密接性優異。

若苯氧樹脂之重量平均分子量及羥基當量均在上述較佳之範圍內，則容易獲得具有電解液之溶劑之阻斷性、或層間密接性之膜。就電解液之溶劑之阻斷性及層間密接性優異之方面而言，更佳為滿足上述較佳之重量平均分子量及羥基當量之情形。作為可使用之苯氧樹脂，於可獲取之市售品中，例如可列舉YP-50S(新日本住金化學股份有限公司製造，重量平均分子量50,000~70,000)、YP-70(新日本住金化學股份有限公司製造，重量平均分子量50,000~60,000)、YPB-43C(新日本住金化學股份有限公司製造，重量平均分子量60,000以上)、FX-316(新日本住金化學股份有限公司製造，重量平均分子量40,000~60,000)等。

作為環氧樹脂，只要為每1分子存在2個以上之環氧基之化合物即可，並非必需為聚醚。可使用公知之環氧樹脂，例如亦可列舉聚醚型環氧樹脂、或多官能型環氧樹脂、二聚酸型環氧樹脂、脂環型環氧樹脂、芳香族胺基環氧樹脂等。其中，就電解液之溶劑之阻斷性之觀點而言，可較佳地使用聚醚型環氧樹脂、或多官能型環氧樹脂、脂環型環氧樹脂、芳香族胺基環氧樹脂。

聚醚型環氧樹脂係藉由如下方式製造：使單體環氧化合物主要是表鹵醇與雙酚類進行反應而獲得縮水甘油醚。作為用作環氧樹脂之

原材料之雙酚類之有代表性者，可列舉2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、雙(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基苯基)砒、雙(4-羥基苯基)硫醚、3,4,5,6-二苯并-1,2-氧雜磷-2-氧化對苯二酚等。作為由此種雙酚類所製造之聚醚型環氧樹脂之可獲取之市售品，例如可列舉jER 828(三菱化學股份有限公司製造，平均分子量370，環氧當量184～194 g/eq)、jER 1004AF(三菱化學股份有限公司製造，平均分子量1650，環氧當量875～975 g/eq)、jER 806(三菱化學股份有限公司製造，環氧當量160～170 g/eq)、jER YX4000(三菱化學股份有限公司製造，環氧當量180～192 g/eq)等。作為多官能型環氧樹脂之可獲取之市售品，例如可列舉jER 152(三菱化學股份有限公司製造，環氧當量176～178 g/eq)、jER 157S70(三菱化學股份有限公司製造，環氧當量200～220 g/eq)、jER 1032H60(三菱化學股份有限公司製造，環氧當量163～175 g/eq)等。作為二聚酸型環氧樹脂之可獲取之市售品，例如可列舉jER 871(三菱化學股份有限公司製造，環氧當量390～470 g/eq)、jER 872(三菱化學股份有限公司製造，環氧當量600～700 g/eq)等。作為芳香族胺基環氧樹脂之可獲取之市售品，例如可列舉jER 604(三菱化學股份有限公司製造，環氧當量110～130 g/eq)、jER 630(三菱化學股份有限公司製造，環氧當量90～105 g/eq)等。

環氧樹脂之數量平均分子量較佳為5,000以下，就電解液之溶劑之阻斷性之觀點而言，更佳為3,000以下，進而較佳為1,000以下。若數量平均分子量大於5,000，則存在與苯氧樹脂之交聯點間分子量變大之情況，結果存在電解液之溶劑之阻斷性較差之情況。

就電解液之溶劑之阻斷性之觀點而言，環氧樹脂之環氧當量較佳為500 g/eq以下，更佳為400 g/eq以下，尤佳為300 g/eq以下。若環氧當量大於500 g/eq，則存在與苯氧樹脂之交聯密度變小之情況。

若環氧樹脂之數量平均分子量及環氧當量均為上述較佳之範圍，

內，則容易獲得具有電解液之溶劑之阻斷性的膜。就電解液之溶劑之阻斷性優異之方面而言，更佳為滿足上述較佳之數量平均分子量及環氧當量之情形。

苯氧樹脂與環氧樹脂之調配比係相對於苯氧樹脂之羥基1.0當量而環氧樹脂之環氧基較佳為0.5～2.0當量，更佳為0.7～1.5當量，尤佳為0.9～1.2當量。若小於0.5當量，則存在苯氧樹脂與環氧樹脂之交聯密度變低之情況。相反，若大於2.0當量，則存在因未反應環氧基而對負極之平衡電位環境變得不穩定之情況。

亦可適當使用具有促進硬化反應之觸媒功能之硬化促進劑。作為硬化促進劑，例如可列舉三級胺系化合物、鹼金屬化合物、有機磷酸化合物、四級銨鹽、環狀胺類、咪唑類。該等可單獨使用，亦可混合2種以上使用。其中，就對負極之平衡電位環境更穩定之方面而言，可尤其較佳地使用三級胺系化合物。

作為三級胺系化合物，例如可尤其較佳地使用2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚、三乙胺、三正丙胺、三正丁胺、三乙醇胺、二甲苄胺。該等同樣亦可單獨使用，亦可混合2種以上使用。

硬化促進劑之添加量於反應固形物成分中較佳為0.01～5重量%左右。若少於0.01重量%，則存在無法獲得作為觸媒之效果之情況。相反，若多於5重量%，亦存在作為觸媒之功能不充分之情況。

對本發明之層(1)所使用之(d)胺當量為120 g/eq以下之胺及環氧樹脂進行說明。

環氧樹脂係於1分子中具有2個以上之環氧基並利用適當之硬化劑提供三維化之硬化物的化合物。環氧樹脂只要為於1分子中存在2個以上之環氧基之化合物即可，作為其代表性者，可列舉縮水甘油醚型環氧樹脂。

縮水甘油醚型環氧樹脂係藉由如下方式製造：使單體環氧化合

物主要是表鹵醇與醇及酚主要是雙酚類進行反應而獲得縮水甘油醚。例如可列舉：雙酚A、雙酚F、雙酚S、茈雙酚、4,4'-聯苯酚、2,2'-聯苯酚、對苯二酚、間苯二酚等2價酚類；或三(4-羥基苯基)甲烷、1,1,2,2-四(4-羥基苯基)乙烷、或苯酚、苯甲酚、萘酚等之酚醛樹脂，苯酚、苯甲酚、萘酚等之芳烷基樹脂等3價以上之酚類之縮水甘油醚化物。

除上述縮水甘油醚型環氧樹脂以外，亦可較佳地使用：使二胺基苯基甲烷、二胺基二苯基砵、苯胺、甲苯胺、胺基苯酚、胺基苯甲酚、間苯二甲胺、1,3-雙胺基甲基環己烷、經烷基取代之乙內醯脲等胺縮水甘油化而成之縮水甘油胺型環氧樹脂；或氫化雙酚A型環氧樹脂、氫化雙酚F型環氧樹脂、氫化聯苯酚型環氧樹脂、氫化苯酚酚醛型環氧樹脂、氫化苯甲酚酚醛型環氧樹脂、氫化雙酚A型酚醛樹脂、氫化萘二醇型環氧樹脂及氫化苯酚二環戊二烯酚醛型環氧樹脂等氫化環氧樹脂；或3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧環己烷羧酸酯、1,2-環氧-乙烷基環己烯、雙(3,4-環氧環己基甲基)己二酸酯、1-環氧乙基-3,4-環氧環己烷、檸檬烯二環氧化物、3,4-環氧環己基甲醇、二環戊二烯二環氧化物等使烯烴環氧化而獲得之脂環式環氧樹脂。該等環氧樹脂可僅使用1種，亦可組合2種以上而使用。

環氧樹脂之數量平均分子量較佳為5,000以下，更佳為3000以下，尤佳為1,000以下。若數量平均分子量為5,000以下，則有與胺之交聯點間距離變小而電解液之溶劑阻斷性更優異之傾向。

環氧樹脂之環氧當量較佳為1000 g/eq以下，更佳為500 g/eq，尤佳為300 g/eq。若環氧當量為1000 g/eq以下，則有與胺之交聯點數變多而電解液之溶劑阻斷性更優異之傾向。

胺只要為胺當量為120 g/eq以下之胺即可，與胺之種類無關。通常可使用可用作環氧樹脂之硬化劑的公知之胺，就接著性及耐溶劑性₅

之觀點而言，較佳為脂肪族聚胺、脂環式聚胺及芳香族聚胺。作為脂肪族聚胺之具體例，可列舉二乙烯三胺(DETA，胺當量20.7 g/eq)、三乙烯四胺(TETA，胺當量24.4 g/eq)、四乙烯五胺(胺當量27.1 g/eq)、間苯二甲胺(胺當量34.1 g/eq)、三甲基六亞甲基二胺(胺當量39.6 g/eq)、2-甲基五亞甲基二胺(胺當量29.0 g/eq)、二乙基胺基丙胺(胺當量65.0 g/eq)等。作為脂環式聚胺之具體例，可列舉異佛爾酮二胺(胺當量42.6 g/eq)、1,3-雙胺基甲基環己烷(胺當量35.5 g/eq)、雙(4-胺基環己基)甲烷(胺當量52.5 g/eq)、降苜烯二胺(胺當量38.6 g/eq)、1,2-二胺基環己烷(胺當量28.5 g/eq)、LAROMIN C-260(胺當量59.5 g/eq)等。作為芳香族聚胺之具體例，可列舉二胺基二苯基甲烷(胺當量49.6 g/eq)、間苯二胺(胺當量31.0 g/eq)、二胺基二苯基砜(胺當量62.1 g/eq)等。該等可單獨使用，亦可混合2種以上使用。就溶劑阻斷性提昇之觀點而言，更佳為脂肪族聚胺，尤佳為TETA及DETA。

胺之胺當量為120 g/eq以下，就溶劑阻斷性提昇之觀點而言，較佳為100 g/eq以下，更佳為80 g/eq以下。

上述胺及環氧樹脂之調配比以胺之活性氫數相對於環氧樹脂之官能基數(環氧基數)之比計為1.0以上，就負極耐性提昇之觀點而言，較佳為1.1以上，更佳為1.2以上。相反，若成為3.0以上，則存在所獲得之集電體之強度下降之情況。

對本發明之電池用集電體所含有之導電性粒子進行說明。本發明中，所謂導電性粒子，係指具有電子傳導性之粒子狀固體。

層(1)所含有之導電性粒子1並無特別限定，就導電性之觀點而言，較佳為碳系導電性粒子、含金屬元素之導電性粒子等。

碳系導電性粒子係電位範圍非常大，相對於正極電位及負極電位之兩者於廣泛之範圍內較穩定，進而導電性優異。另外，碳系導電性粒子由於非常輕量，故而集電體之質量之增加成為最小限度。進

而，碳系導電性粒子大多用作電極之導電助劑，因此即便與導電助劑接觸，亦由於為相同材料而接觸電阻變得非常低。

作為碳系導電性粒子，具體而言，可例示乙炔黑、科琴黑等碳黑、石墨、石墨烯、奈米碳管等。碳系導電性粒子中，尤其是就導電性優異之觀點而言，較佳為碳黑，作為可獲取之市售品，可較佳地使用#3950B(三菱化學股份有限公司製造)、Black Pearls 2000(Capote Japan股份有限公司製造)、Printex XE2B(Evonik Degussa Japan股份有限公司製造)、Ketjen black EC-600JD(Lion股份有限公司製造)、ECP-600JD(Lion股份有限公司製造)、EC-300J(Lion股份有限公司製造)、ECP(Lion股份有限公司製造)。

除上述粒子以外，導電性粒子亦可使用作為所謂填料系導電性樹脂組合物而實用化者。另外，亦可使用例如聚吡咯、聚苯胺等導電性聚合物粒子。

作為本發明之電池用集電體之層(1)之導電性粒子1，亦較佳為使用含金屬元素之導電性粒子。層(1)所使用之(a)~(d)之高分子材料具有對負極之平衡電位環境之穩定性、及電解液之溶劑之阻斷性。但是，於該等高分子材料中添加碳系導電性粒子作為導電性粒子之情形時，存在電解液中之鋰離子透過碳系導電性粒子而電池之性能下降之情況。另一方面，含金屬元素之導電性粒子可提昇電解液所含有之成分(離子)之阻斷性，可進而提昇電池性能，可謀求電池之長期穩定性。

於本發明中，所謂電解液所含有之成分之阻斷性優異，係指鋰離子電池之電解液所含有之成分難以透過。電解液所含有之成分之阻斷性之評價方法並無特別限定，亦可藉由利用電化學方法測定暴露於特定電位環境下之後的電池用集電體剖面之鋰元素分佈而進行評價。具體而言，使用電化學電池，將相對電極設為鋰金屬，將工作電極設

為本發明之電池用集電體，以工作電極與相對電極之電位差保持+0 V ~ +2 V之間的所需電位差之方式持續控制1週電流後，立即測定電池用集電體剖面之鋰元素之存在分佈。鋰元素自電池用集電體表面之浸入深度較佳為5 μm 以下，更佳為3 μm 以下，進而較佳為1 μm 以下。若電解液所含有之成分之阻斷性優異，則於用於電池之情形時，可抑制因電解液所含有之成分經由層(1)向層(1)以外之層移動而產生的副反應、或因電解液所含有之成分減少而產生的過電壓，從而抑制電池之劣化。

所謂含金屬元素之導電性粒子，係具有導電性、對於用作電荷移動介質之離子不具有傳導性、且含有一種以上金屬元素之材料。含金屬元素之導電性粒子並無特別限定，就集電體之長期穩定性之觀點而言，較佳為金屬元素之單體、合金、及金屬氧化物、金屬碳化物、金屬氮化物、金屬矽化物、金屬硼化物及金屬磷化物等陶瓷，就導電性之觀點而言，更佳為金屬元素之單體。含金屬元素之導電性粒子亦可為複合材料。由於可降低與活性物質之接觸電阻，故而較佳為金屬元素之純物質。

上述金屬元素並無特別限定，較佳為可耐受所施加之負極電位之材料，較佳為鉑、金、銀、銅、錫、鈹、鋅、鐵、鎳、鈮、鉻、鈮、銻、鋁、鎳、矽、鈹、鎢、鈳、錳、鈹、鈦、鈳、鎂、鋅等，就對於所施加之負極電位之耐久性優異之方面而言，更佳為鉑、金、銀、銅、鎳、鉻、鋅及鈦。另外，作為金屬元素之合金，可列舉SUS、鎳鉻、康銅(Constantan)、鎳銀等。

另外，作為含金屬元素之導電性粒子1，亦可使用陶瓷之導電性粒子。作為陶瓷之導電性粒子1，並無特別限定，較佳為包含選自鉑、金、銀、銅、錫、鈹、鋅、鐵、鎳、鈮、鋁、鉻、鈮、銻、鎳、鈳、矽、鈹、鎢、鈳、錳、鈹、鈳及鎂中之金屬之氧化物、碳化

物、氮化物、矽化物、硼化物或磷化物。其中，就具有導電性及對於所施加之負極電位之耐久性之方面而言，更佳為至少包含選自由金、銀、銅、鎳、鉻、鈦及鋯所構成之群中之金屬之碳化物、氮化物、矽化物、硼化物及磷化物。作為較佳之具體例，作為碳化物，可例示TiC、ZrC、WC及TaC，作為氮化物，可例示TiN及ZrN，作為矽化物，可例示TiSi₂、ZrSi₂、MoSi₂及WSi₂，作為硼化物，可例示TiB₂及ZrB₂，作為磷化物，可例示NiP。

上述含金屬元素之導電性粒子1之形狀並無特別限定，就集電體之導電性優異之方面而言，較佳為樹狀、針狀、板狀、薄片狀、鱗片狀等。

含金屬元素之導電性粒子之粒徑並無特別限定，平均粒徑較佳為0.05～100 μm，更佳為0.1～75 μm，進而較佳為0.1～50 μm，尤佳為0.5～25 μm。若平均粒徑小於0.05 μm，則因含金屬元素之導電性粒子之界面電阻而有電阻變大傾向，另一方面，若大於100 μm，則有嚴重損害表面性、或機械特性大幅下降之可能性。導電性粒子之平均粒徑可根據雷射繞射式粒度分佈而進行測定。

上述含金屬元素之導電性粒子1更佳為縱橫比為5以上之板狀形狀(板狀導電性粒子)。所謂本發明中之縱橫比，係指導電性粒子1之一個體的最大直徑/最小直徑之值。板狀形狀之導電性粒子通常將最小直徑稱為厚度。縱橫比可藉由如下方式求出：利用掃描式電子顯微鏡(S-4800、日立製作所股份有限公司製造)以3萬～10萬倍觀察粒子粉末，對任意之10個粒子測定各自之厚度(最小直徑)及最大直徑後，計算其最大直徑/厚度並算出算術平均值。平均厚度亦可藉由算出利用相同操作測得之厚度之算術平均值而求出。本發明中所使用之導電性粒子之縱橫比較佳為5以上，更佳為10以上。若縱橫比為5以上，則導電性粒子容易配向於集電體之內部，容易獲得表面平滑性優異之集電

體。另外，平均厚度較佳為0.5～50 μm 之範圍，更佳為1～30 μm 。若於該範圍內，則集電體不僅可確保表面平滑性，而且可確保強度，操作變得容易。

板狀導電性粒子1可使用利用公知之技術所製造者。例如可藉由利用球磨機、輥磨機、搗碎機等對縱橫比未達5之大致球狀之粒子實施處理而形成縱橫比為5以上之板狀形狀。作為可實施上述處理之大致球狀之粒子，可例示鎳粒子(商品名：Ni255、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)或銅粒子(商品名：MAC-025K、三井金屬礦業股份有限公司製造)。

此處，表面平滑性可使用雷射顯微鏡進行測定，最大高度Rz(依據JIS2001)之值較佳為10 μm 以下，更佳為7.5 μm 以下。若Rz之值超過10 μm ，則存在受集電體之凹凸的影響而可形成之電極活物之質量或密度變得不均勻、電池之品質變得不穩定之情況。

於使用板狀導電性粒子之情形時，除層(1)以外，進而具有層(3)，因此發揮抑制膜之翹曲之效果。例如，若列舉於層(3)中使用芳香族聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、芳香族聚醯胺、聚苯醚、聚苯硫醚之情形，則其中使用芳香族聚醯亞胺之情形時較為有效。此處，集電體之翹曲情況可藉由如下方式進行評價：將其一部分切割成5 cm $\square$ 之正方形並使其絕對乾燥，於露點為-30℃以下之低水分環境下靜置於水平面上時測定集電體之隆起。較佳為靜置時集電體未自發地捲曲1周以上且隆起為1 cm以下，隆起更佳為7 mm以下，最佳為5 mm以下。若捲曲一周以上、或集電體之隆起大於1 cm，則存在操作變得困難之情況。

於本發明之電池用集電體之層(1)中，亦可使用1種或組合2種以上而使用如上所述之導電性粒子。

層(1)中之導電性粒子1之分佈可均勻，亦可不均勻，粒子之分佈

亦可於層內部變化。亦可使用複數種導電性粒子且導電性粒子之分佈於層內部變化。

層(1)中之導電性粒子1與高分子材料1之混合比以重量比計較佳為導電性粒子1：高分子材料1=1：99～99：1之範圍，更佳為導電性粒子1：高分子材料1=1：99～50：50，進而較佳為5：95～40：60。若高分子材料1於上述範圍內，則可維持導電性，不損害作為集電體之功能，另外，具有作為集電體之強度，操作變得容易。

對於本發明之層(1)，可根據層(3)而調整線膨脹係數，為了減少翹曲，亦可添加板狀無機粒子。於板狀無機粒子中，無論天然、合成，均可使用公知之板狀無機粒子。板狀無機粒子可為絕緣性，亦可為導電性。於使用絕緣性板狀無機粒子之情形時，與導電性板狀無機粒子不同，可適當地控制面內方向之電阻，故而有不會產生由短路時朝集電體之面內方向流通之過電流所導致的電池之破損之優點。

作為板狀無機粒子，例如可列舉鱗片狀或薄片狀之雲母、絹雲母、伊利石、滑石、高嶺石、蒙脫石、膨潤石、蛭石、板狀或薄片狀之二氧化鈦、鈦酸鉀、鈦酸鋰、軟水鋁石及氧化鋁等。其中，較佳為板狀或薄片狀之滑石、高嶺石、雲母、二氧化鈦、氧化鋁，最佳為滑石、高嶺石、雲母。再者，本發明中，所謂板狀，除板狀物以外，亦包含薄片狀物、鱗片狀物等。

板狀無機粒子亦可利用偶合劑等進行表面處理。藉由利用偶合劑等進行表面處理，可提昇本發明之集電體之機械強度、電池性能。作為偶合劑，並無特別限定，可使用矽烷系、鈦酸酯系、鋁酸鹽系等通常之偶合劑。作為表面處理方法，可使用先前之乾式、濕式表面處理方法。

關於作為板狀無機粒子而於商業上可獲得者，若為絕緣性板狀無機粒子，則可列舉：A Series(Yamaguchi-mica股份有限公司)、B₅

Series(Yamaguchi-mica股份有限公司)、C Series(Yamaguchi-mica股份有限公司)、SJ Series(Yamaguchi-mica股份有限公司)、L Pryor Series(Yamaguchi-mica股份有限公司)、Micalet Series(Yamaguchi-mica股份有限公司)、Y Series(Yamaguchi-mica股份有限公司)、SA Series(Yamaguchi-mica股份有限公司)、EX Series(Yamaguchi-mica股份有限公司)、CT Series(Yamaguchi-mica股份有限公司)等雲母；RC-1(竹原化學工業股份有限公司)、Glomax LL(竹原化學工業股份有限公司)、Satintone W(竹原化學工業股份有限公司)、Satintone No.5(竹原化學工業股份有限公司)、NN Kaolin Clay(竹原化學工業股份有限公司)等高嶺石；Micro Ace(日本滑石股份有限公司)、Nano Ace(日本滑石股份有限公司)、J/M Series(富士滑石工業股份有限公司)、M/M Series(富士滑石工業股份有限公司)、R/M Series(富士滑石工業股份有限公司)、RCP Series(富士滑石工業股份有限公司)、FT Series(富士滑石工業股份有限公司)、MF Series(富士滑石工業股份有限公司)、PS Series(淺田製粉股份有限公司)、SW Series(淺田製粉股份有限公司)、JET Series(淺田製粉股份有限公司)等滑石等。

於調配板狀無機粒子之情形時，相對於高分子材料100重量份，較佳為於1～200重量份之範圍內含有板狀無機粒子，更佳為於10～150重量份之範圍內含有，最佳為於15～100份之範圍內含有。若於上述範圍內，則可確保層(1)之強度，操作變得容易。

[層(2)]

本發明之電池用集電體於上述層(1)之至少一表面具有金屬薄膜層、或包含含有高分子材料2及碳系導電性粒子2之導電性材料之層(2)。

[層(2)之金屬薄膜層]

層(2)之金屬薄膜層之成形方法並無特別限定，較佳為利用物理

成膜法及/或化學成膜法而形成。作為物理成膜法及/或化學成膜法，可利用於工業上可利用之公知之方法，具體而言，可列舉金屬之蒸鍍、金屬之熔射及金屬之鍍敷。其中，就均質地形成導電性層且容易控制厚度之方面而言，可尤其較佳地利用金屬之蒸鍍。

作為金屬之蒸鍍法，例如可列舉作為物理成膜法之一的物理蒸鍍法(PVD(Physical Vapor Deposition，物理氣相沈積)法、例如濺鍍法、真空蒸鍍法、離子鍍著法)、作為化學成膜法之一的化學蒸鍍法(CVD(Chemical Vapor Deposition，化學氣相沈積)法、例如電漿CVD法)等。尤其是就容易獲得均質之導電性層之方面而言，可較佳地應用濺鍍法、真空蒸鍍法。導電性層之形成可僅利用上述物理成膜法及/或化學成膜法之任一者，亦可利用兩者，例如首先利用化學成膜法、其後利用物理成膜法。

濺鍍法係於真空室內設置欲形成為薄膜之包含特定金屬種、陶瓷種之材料作為靶，使藉由施加高電壓進行放電而離子化並加速之稀有氣體元素(濺鍍氣體、典型為氬氣)碰撞靶、或者直接利用離子槍使濺鍍氣體離子碰撞靶，藉此擊出靶原子，使自該靶表面擊出之靶原子堆積於基材(例如層(3)或層(1))上而形成薄膜之方法。作為該濺鍍法之方式，根據使上述濺鍍氣體離子化之方法，可列舉直流濺鍍、高頻濺鍍、磁控濺鍍、離子束濺鍍等。作為本發明中之金屬薄膜層之形成方法，可利用上述濺鍍法之任一方式。

另外，真空蒸鍍法係於設為真空之容器中對欲形成為薄膜之蒸鍍材料進行加熱並使其汽化或昇華而附著於基材之表面，形成薄膜。根據蒸鍍材料、基材之種類而利用電阻加熱、電子束、高頻誘導、雷射等方法進行加熱。

再者，此種利用濺鍍法、真空蒸鍍法之金屬薄膜層之形成係藉由使用分批處理方式或連續處理方式的通常之市售之真空蒸鍍裝置而

實施。另外，此種真空蒸鍍裝置存在搭載有可於同一真空室內實施灰化處理等隨附處理之功能之情形。於該情形時，例如可對蒸鍍前之基材實施利用氬氣等之灰化處理，因此較佳。其原因在於，若進行1~5分鐘左右之灰化處理，則確認有可洗淨附著於基材上之油附著物等之效果。

由上述濺鍍法、真空蒸鍍法所形成之金屬薄膜層之內部應力在較大程度上受濺鍍條件、真空蒸鍍條件影響，尤其是於濺鍍之情形時，在較大程度上受濺鍍氣壓條件及膜厚影響。因此，以特定膜厚形成金屬薄膜層時，只要調節濺鍍氣壓條件而控制內部應力即可。該濺鍍氣壓之閾值根據成為靶之金屬種而不同，於以一定膜厚成膜時，典型而言於濺鍍氣體中使用氬氣之情形時，若使該濺鍍氣壓上升至一定值(閾值)以上，則有所形成之濺鍍薄膜之內部應力成為拉伸應力之傾向。可認為該傾向之原因在於，若濺鍍氣壓較高，則靶粒子(離子)因與濺鍍氣體粒子(離子)碰撞之頻度(機率)增加而容易大範圍地散射，相對於基材之傾斜入射成分變多。與此相反，若降低上述濺鍍氣壓，則有上述內部應力成為壓縮應力之傾向。可認為該傾向之原因在於，若濺鍍氣壓較低，則靶粒子(離子)之平均自由行程變長，於達到基材之粒子中包含更多的能量較高之靶粒子，上述靶粒子進入至所形成之濺鍍薄膜中而成為緻密之膜。

作為此種濺鍍氣壓條件，例如於以氬氣作為濺鍍氣體而利用濺鍍蒸鍍法形成銅之金屬薄膜層時，若將濺鍍氣體設為氬氣，將成膜速度設為0.1 nm/s~10 nm/s，則較佳之濺鍍氣壓條件為0.25 Pa以上。若為該濺鍍氣壓條件，則可形成恢復至常溫時具有拉伸應力之較佳之金屬薄膜層。另外，於相同條件下形成鎳之金屬薄膜層時，亦較佳為0.25 Pa以上之濺鍍氣壓。

作為形成層(2)之金屬薄膜層之金屬元素，並無特別限定，就導

電性之觀點而言，較佳為包含選自由鉑、金、銀、銅、錫、鈹、鋅、鐵、鎳、鈮、鋁、鉻、鈮、銻、鎳、鈦、鋳、矽、鉍、鎢、鉬、錳、鈾、鈾及鎂所構成之群中之至少1種。

就提昇與電極之密接性、電性接觸，抑制使用碳系導電性粒子之情形時之高電阻覆膜形成，或者層間密接性優異之方面而言，作為層(2)之金屬薄膜層更佳為包含選自由鉑、金、銀、銅、鐵、鎳、鋁、鉻、鈦及鋅所構成之群中之至少1種。作為形成上述金屬薄膜層之金屬之形態，就導電性及層間密接性之觀點而言，尤佳為單體之金屬，亦可為包含上述所列舉之金屬的合金。作為較佳之合金，具體而言，可例示SUS、鎳鉻、康銅、鎳銀等。

進而，作為層(2)之金屬薄膜層更佳為包含選自由金屬之氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硼化物及磷化物所構成之群中之至少1種。作為該金屬，較佳為包含選自由鉑、金、銀、銅、鐵、鎳、鋁、鉻、鈦及鋇所構成之群中之至少1種。作為較佳之具體例，作為碳化物，可例示TiC、ZrC、WC及TaC，作為氮化物，可例示TiN及ZrN，作為矽化物，可例示TiSi₂、ZrSi₂、MoSi₂及WSi₂，作為硼化物，可例示TiB₂及ZrB₂，作為磷化物，可例示NiP。

於使用複數種金屬之情形時，可使用合金作為靶，亦可使用多元蒸鍍(濺鍍)等公知之方法。另外，亦可變更金屬種並實施複數次處理而形成複層構成之金屬薄膜層。

作為層(2)之金屬薄膜層之態樣可為包含選自上述所列舉之群中之1種的僅1層，亦可為包括包含2種以上之複數層之金屬薄膜層。

本發明中之包括金屬薄膜層之層(2)之厚度並無特別限定，較佳為未達1 μm 。更佳為0.001 μm 以上且未達1 μm ，進而較佳為0.002 μm 以上且未達1 μm ，進而更佳為0.01 μm 以上且未達1 μm ，尤佳為0.02 μm 以上且未達0.5 μm 。若為未達1 μm 之金屬薄膜層，則於使用作為

較佳之成形方法的金屬蒸鍍法(濺鍍法、真空蒸鍍法)而形成之情形時，可於適度之處理時間內完成，故而可於不降低生產性之情況下量產，因此較佳。

[層(2)之導電性材料]

其次，對包含含有高分子材料2及碳系導電性粒子2之導電性材料之層(2)進行說明。

層(2)之高分子材料2並無特別限定。爲了電池組裝時之操作優異，高分子材料2較佳爲與層(1)及/或層(3)具有接著性。就顯示與層(1)及層(3)之較高之接著性之方面而言，較佳爲彈性體、經改性之聚烯烴、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺，更佳爲彈性體、經改性之聚烯烴、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，進而較佳爲彈性體、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。該等樹脂可單獨使用，除此以外，亦可混合2種類以上而使用。

若於層(2)中使用具有接著性之高分子材料，則本發明之電池用集電體之層間密接性優異。於該情形時，所謂層間，具體而言，係指層(1)、層(2)及層(3)之層彼此之間。密接性可藉由進行T字剝離試驗而測定，較佳爲0.05 N/mm以上，更佳爲0.1 N/mm以上，進而較佳爲0.2 N/mm以上。若剝離強度小於0.05 N/mm，則存在無法長期維持層間之密接性之情況。

用作高分子材料2之彈性體並無特別限定，可例示：天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、異丁烯橡膠、異戊二烯橡膠、丙烯腈丁二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、乙烯-丙烯-三聚合物、丁基橡膠、丙烯酸系橡膠、氯磺化聚乙烯、胺基甲酸乙酯橡膠、聚矽氧橡膠、氟橡膠等熱固性彈性體；或者苯乙烯系、烯烴系、酯系、胺基甲酸乙酯系、氯乙烯系、芳族聚醯胺系熱固性彈性體。其中，就緩和自積層時之應變產生之應力之方面而言，較佳爲胺基甲酸

乙酯橡膠、聚異丁烯橡膠、丁基橡膠、苯乙烯系彈性體，更佳為苯乙烯系彈性體，其中尤佳為經改性之苯乙烯系彈性體。經改性之苯乙烯系彈性體例如可列舉：以順丁烯二酸或胺使苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)、苯乙烯-乙炔-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)、苯乙烯-乙炔-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEPS)、苯乙烯-乙炔-乙炔-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEEPS)、苯乙烯-丁二烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBBS)等苯乙烯系彈性體改性者。其中，由於吸水性較低，故而較佳為經胺改性之SEBS。可作為可用於本發明之經改性之苯乙烯系彈性體而獲得之市售品可列舉：經酸改性之SEBS(Kraton FG Series, Kraton Polymers Japan股份有限公司製造)、經羥基封端之SEEPS(Septon HG-252、可樂麗股份有限公司製造)、經改性之SEBS(Tuftec M Series、旭化成股份有限公司)、將胺改性之SEBS(f-Dynaron 8630P、JSR股份有限公司製造)等。

所謂用作高分子材料2之經改性之聚烯烴，係指於有機過氧化物等自由基產生劑存在下，使聚乙烯、聚丙烯等烯烴系高分子化合物與乙烯性不飽和化合物(例如乙烯化合物或不飽和羧酸等)接枝聚合而於烯烴系高分子化合物之側鏈導入具有接著性之極性官能基者。作為本發明所使用之經改性之聚烯烴，並無特別限定，可列舉經順丁烯二酸酐等酸改性之聚烯烴(經酸改性之聚烯烴)等。作為可獲取之市售品，Admer(三井化學股份有限公司製造)、Modic(三菱化學股份有限公司製造)、Melthene(東梭股份有限公司製造)、Auroren(日本製紙化學股份有限公司製造)、Hardlen Series(東洋紡股份有限公司製造)、Unistole P,R,H Series(三井化學股份有限公司製造)、Arrow Base(Unitika股份有限公司製造)等。其中，就薄膜化較容易之方面而言，較佳為Auroren、Unistole、Hardlen等溶液型之經改性之聚烯烴、Arrow Base等乳液型之經改性之聚烯烴。

用作高分子材料2之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物並無特別限定，可使用公知者。具體而言，較佳為相對於乙烯-乙酸乙烯酯共聚物重量而含有較佳為3~40重量%左右、更佳為14~40重量%左右之乙酸乙烯酯單位者。可作為可用於本發明之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物而獲得之市售品可列舉：Suntech EVA(旭化成股份有限公司)、UBE聚乙烯-EVA(宇部九善聚乙烯股份有限公司)X、Evatate(住友化學股份有限公司)、Novatec EVA(日本聚乙烯股份有限公司)、Evaflex(三井杜邦聚化學股份有限公司)等。

於高分子材料2中，為了提昇接著性，亦可添加其他高分子化合物、矽烷偶合劑、黏著賦予劑、塑化劑等。

其次，對層(2)所含有之碳系導電性粒子2進行說明。

碳系導電性粒子2只要為具有導電性之材料之粒子，則並無特別限定，具體而言，可列舉乙炔黑、科琴黑等碳黑、石墨、石墨烯、奈米碳管等。其中，尤其是就導電性優異之方面而言，較佳為碳黑，作為可獲取之市售品，可較佳地使用#3950B(三菱化學股份有限公司製造)、Black Pearls 2000(Cabot Japan股份有限公司製造)、Printex XE2B(Evonik Degussa Japan股份有限公司製造)、Ketjen black EC-600JD(Lion股份有限公司製造)、ECP-600JD(Lion股份有限公司製造)、EC-300J(Lion股份有限公司製造)、ECP(Lion股份有限公司製造)。

藉由對碳系導電性粒子2之表面實施疏水性處理而降低電解質之適應性，亦可形成電解質難以浸入至集電體之孔隙內之情況。

關於碳系導電性粒子2之含量，就集電體於厚度方向之每單位體積之導電性優異之方面而言，相對於高分子材料2之100重量份，較佳為20重量份以上，更佳為50重量份以上，進而較佳為80重量份以上。另外，關於碳系導電性粒子2之含量，就層間剝離強度優異之方面而

言，相對於高分子材料2之100重量份，較佳為10,000重量份以下，更佳為1,000重量份以下。於本發明之集電體中，較佳為以層(2)中之碳系導電性粒子之含有率高於層(3)中之碳系導電性粒子之含有率之方式調整碳系導電性粒子之含量。

[層(3)]

層(3)之高分子材料3並無特別限定，例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚乙酸乙烯酯、氯化乙烯、聚乙烯醇、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚縮醛、聚碳酸酯、聚苯醚、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、環狀聚烯烴、聚苯硫醚、聚四氟乙烯、聚砜、聚醚砜、聚醚醚酮、矽樹脂、尼龍、維尼綸、聚酯、環氧樹脂、苯氧樹脂、三聚氰胺樹脂等。其中，就對正極電位具有耐久性(對正極之平衡電位環境之穩定性)之方面而言，較佳為聚乙酸乙烯酯、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、環狀聚烯烴、聚苯硫醚、聚四氟乙烯、聚醚醚酮、聚矽氧、尼龍、維尼綸、聚乙烯、聚丙烯、聚苯醚。該等可僅使用1種，亦可組合2種以上而使用。

於本發明中，所謂對正極電位具有耐久性(對正極之平衡電位環境之穩定性)，係指對正極活性物質與鋰離子之平衡電位環境具有耐久性。通常係指對於金屬鋰與鋰離子之平衡電位於+4 V~+5 V之環境下不會引起材料之分解等。對正極電位之耐久性可藉由電化學方法而進行測定，具體而言，使用電化學電池，將相對電極設為鋰金屬，將工作電極設為本發明之集電體，於以成為+4 V~+5 V之間的所需電位差之方式控制工作電極相對於相對電極之電位之條件下，若1天後自相對電極流通至工作電極之電流為1分鐘後流通之電流的1/2以下，則可認為對正極電位具有耐久性。若1天後自相對電極流通至工作電極之電流為1分鐘後流通之電流的1/5，則較佳，若為1/10，則尤其較

佳。

上述中，作為對正極電位顯示耐久性之高分子材料3，就對正極電位之耐久性優異，進而對鋰離子電池中所使用之電解質溶劑、製作電極時之溶劑之耐溶劑性亦優異之方面而言，較佳為芳香族聚醯亞胺、脂肪族聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯胺、聚乙烯、聚丙烯、聚矽氧、聚苯醚、尼龍、聚對苯二甲酸丁二酯、聚苯硫醚、聚醚醚酮。就電解液之溶劑之阻斷性優異之方面而言，較佳為芳香族聚醯亞胺、脂肪族聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯胺、聚苯醚、尼龍、聚對苯二甲酸丁二酯、聚苯硫醚、聚醚醚酮。若電解液之溶劑之阻斷性優異，則於用於雙極型電池之情形時，可抑制因經溶劑合之離子經由層(3)向層(3)以外之層移動而產生之副反應，可減少由充放電所導致的電量之損失。其中，更佳為芳香族聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯胺，尤佳為芳香族聚醯亞胺。

聚醯胺、聚醯胺醯亞胺只要為使選自二甲酸、二甲酸之反應性酸衍生物、三甲酸及三甲酸之反應性酸衍生物中之至少一種酸化合物與二胺類反應而獲得者，則並無特別限定，可使用公知者。

作為上述二甲酸或其反應性酸衍生物，例如可列舉：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、環己烷二甲酸、二聚酸等脂肪族二羧酸；鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、萘二甲酸、氧基二苯甲酸、4,4'-二苯基醚二甲酸、4,4'-二苯基砜二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸等芳香族二羧酸及該等之反應性酸衍生物等。

作為上述三羧酸或其反應性酸衍生物，例如可列舉偏苯三甲酸、3,3,4'-二苯甲酮三甲酸、2,3,4'-二苯基三甲酸、2,3,6-吡啶三甲酸、3,4,4'-苯甲醯苯胺三甲酸、1,4,5-萘三甲酸、2'-甲氧基-3,4,4'-二苯基醚三甲酸、2'-氯苯甲醯苯胺-3,4,4'-三甲酸等。

芳香族聚醯亞胺只要為使用芳香族四甲酸二酐及芳香族二胺者，則其分子結構並無特別限定。芳香族聚醯亞胺係使用聚醯胺酸作為前驅物而製造。作為聚醯胺酸之製造方法，可利用公知之所有方法，通常藉由如下方式製造：使芳香族四甲酸二酐及芳香族二胺以實質上等莫耳量溶解於有機溶劑中，於經控制之溫度條件下進行攪拌直至上述芳香族四甲酸二酐與芳香族二胺之聚合完成為止。該等聚醯胺酸溶液通常以5~35 wt%、較佳為10~30 wt%之濃度獲得。於為該範圍之濃度之情形時，獲得適當之分子量及溶液黏度。

作為聚合方法，可利用所有公知之方法及組合該等之方法。聚醯胺酸之聚合之聚合方法之特徵在於其單體之添加順序，藉由控制該單體添加順序，可控制所獲得之聚醯亞胺之各物性。因此，於本發明中，聚醯胺酸之聚合可使用任一種單體添加方法。

此處，對可用於本發明之作為聚醯亞胺之前驅物的聚醯胺酸溶液所使用之材料進行說明。

可用於本發明之適當之芳香族四甲酸二酐包括均苯四甲酸二酐、2,3,6,7-萘四甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐、2,3,3',4'-聯苯四甲酸二酐、1,2,5,6-萘四甲酸二酐、2,2',3,3'-聯苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、4,4'-氧鄰苯二甲酸二酐、2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、3,4,9,10-二萘嵌苯四甲酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)丙烷二酐、1,1-雙(2,3-二羧基苯基)乙烷二酐、1,1-雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、雙(2,3-二羧基苯基)甲烷二酐、雙(3,4-二羧基苯基)乙烷二酐、氧二鄰苯二甲酸二酐、雙(3,4-二羧基苯基)砒二酐、對伸苯基雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、乙烯雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)、雙酚A雙(偏苯三甲酸單酯酸酐)及該等之類似物，該等可單獨或作為任意比率之混合物而較佳地使用。

該等芳香族四甲酸二酐中，就工業上容易獲得之方面而言，尤₅

佳為均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、4,4'-氧鄰苯二甲酸二酐、3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐，可僅使用一種，亦可適當組合2種以上使用。

作為可用於聚醯胺酸組合物之適當之芳香族二胺，可列舉：4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、聯苯胺、3,3'-二氯聯苯胺、3,3'-二甲基聯苯胺、2,2'-二甲基聯苯胺、3,3'-二甲氧基聯苯胺、2,2'-二甲氧基聯苯胺、4,4'-二胺基二苯基硫、3,3'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-氧基二苯胺、3,3'-氧基二苯胺、3,4'-氧基二苯胺、1,5-二胺基萘、4,4'-二胺基二苯基二乙基矽烷、4,4'-二胺基二苯基矽烷、4,4'-二胺基二苯基乙基氧化膦、4,4'-二胺基二苯基N-甲基胺、4,4'-二胺基二苯基N-苯基胺、1,4-二胺基苯(對伸苯基二胺)、1,3-二胺基苯、1,2-二胺基苯、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}砒、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}丙烷、雙{4-(3-胺基苯氧基)苯基}砒、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、3,3'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮及該等之類似物等。

該等芳香族二胺中，尤其是4,4'-二胺基二苯基丙烷、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-氧基二苯胺、3,3'-氧基二苯胺、3,4'-氧基二苯胺、1,5-二胺基萘、4,4'-二胺基二苯基矽烷、4,4'-二胺基二苯基乙基氧化膦、4,4'-二胺基二苯基N-甲基胺、4,4'-二胺基二苯基N-苯基胺、1,4-二胺基苯(對伸苯基二胺)、1,3-二胺基苯、1,2-二胺基苯、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}砒、雙{4-(4-胺基苯氧基)苯基}丙烷、雙{4-(3-胺基苯氧基)苯基}砒、4,4'-雙(4-胺基苯氧基)聯苯、4,4'-雙(3-胺基苯氧基)聯苯、1,3-雙(3-胺基苯氧基)苯、1,3-雙(4-胺基苯氧基)苯、3,3'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮於工業上容易獲得，因此較佳使用選自該等中之至少一種，亦可適當組合而使用。

用以合成聚醯胺酸之較佳之溶劑只要為溶解聚醯胺酸之溶劑，則可使用任一種，有醯胺系溶劑即N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等，可尤其較佳地使用N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺。

另外，層(3)所含有之導電性粒子並無特別限定，較佳為可耐受所施加之正極電位之材料，較佳為鋁粒子、SUS粒子、碳系導電性粒子、銀粒子、金粒子、銅粒子、鈦粒子、合金粒子等。該等中，就於正極電位環境下較穩定之方面而言，更佳為鋁粒子、SUS粒子及碳系導電性粒子，尤佳為碳系導電性粒子。

作為層(3)所含有之碳系導電性粒子，具體而言，可例示乙炔黑、科琴黑等碳黑、石墨、石墨烯、奈米碳管等。該等中，由於導電性尤其優異，故而較佳為碳黑，具體而言，可較佳地使用#3950B(三菱化學股份有限公司製造)、Black Pearls 2000(Cabot Japan股份有限公司製造)、Printex XE2B(Evonik Degussa Japan製造)、Ketjen black EC-600JD(Lion股份有限公司製造)、ECP-600JD(Lion股份有限公司製造)、EC-300J(Lion股份有限公司製造)、ECP(Lion股份有限公司製造)。

於層(3)中，亦可組合1種或2種以上而使用該等導電性粒子。

層(3)中之導電性粒子之分佈可均勻，亦可不均勻，粒子之分佈亦可於層(3)內部變化。亦可使用複數種導電性粒子且導電性粒子之分佈於層(3)內部變化。

高分子材料3與導電性粒子之混合比以重量比計較佳為高分子材料3：導電性粒子=1：99～99：1，更佳為60：40～95：5。若高分子材料2於上述範圍內，則可維持導電性，不損害作為集電體之功能，另外，具有強度，操作變得容易。

除上述粒子以外，層(3)所含有之導電性粒子亦可使用導電性聚

合物粒子、或作為所謂填料系導電性樹脂組合物而實用化者。

[導電性材料之填料]

另外，於包含本發明之電池用集電體之高分子材料的各層中，為了改善切變性、滑動性、導熱性、導電性、耐電暈性、環剛度、捲曲之改善等各特性，亦可含有填料。作為填料，可使用任一種。

填料之粒徑根據應改質之特性及添加之填料之種類而決定，故而並無特別限定，平均粒徑較佳為 $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.1 \sim 75 \mu\text{m}$ ，進而較佳為 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ ，尤佳為 $0.1 \sim 25 \mu\text{m}$ 。若粒徑小於 $0.05 \mu\text{m}$ ，則有難以表現出改質效果之傾向，另一方面，若高於 $100 \mu\text{m}$ ，則有嚴重損害表面性、或機械特性大幅下降之可能性。另外，填料之添加份數亦根據應該改質之特性或填料粒徑等而決定，故而並無特別限定。

相對於高分子材料100重量份，填料之添加量較佳為 $0.01 \sim 200$ 重量份，更佳為 $0.01 \sim 100$ 重量份，進而較佳為 $0.02 \sim 80$ 重量份。若填料添加量小於 0.01 重量份，則有難以表現出填料之改質效果之情況，另一方面，若大於 200 重量份，則有嚴重損害膜之機械特性之可能性。

作為填料之形狀，由於可減少為了改善捲曲等物性所需要之添加量，故而較佳為板狀無機粒子、薄片狀無機粒子、鱗片狀物粒子等非球形粒子。

於非球形粒子中，無論天然、合成，均可使用公知之非球形無機物。例如可列舉：鱗片狀或薄片狀之雲母、絹雲母、伊利石、滑石、高嶺石、蒙脫石、膨潤石、蛭石；板狀或薄片狀之二氧化鈦、鈦酸鉀、鈦酸鋰、軟水鋁石及氧化鋁等。其中，較佳為滑石、高嶺石、雲母，最佳為滑石。

非球形粒子之縱橫比(非球形粒子之長徑/非球形無機粒子之厚度，以下僅稱為「縱橫比」)較佳為5以上，更佳為10以上。若縱橫比

低於5，則存在捲曲之改善效果較低之情況。另外，非球形粒子之長徑較佳為0.1～100 μm ，更佳為0.2～50 μm 。若非球形粒子之長徑為上述範圍，則可減少非球形粒子之添加份數，故而較佳。

非球形粒子亦可利用偶合劑等進行表面處理。藉由利用偶合劑等進行表面處理，可提昇集電體之機械強度、電池性能。作為偶合劑，並無特別限定，可使用矽烷系、鈦酸酯系、鋁酸鹽系等通常之偶合劑。作為表面處理方法，可使用先前之乾式、濕式表面處理方法。

關於本發明之電池用集電體，於包含導電性材料之層(1)～(3)中，亦可於不損害本發明之效果之範圍內，視需要調配其他高分子或各種添加劑。例如，就集電體之柔軟性提昇之觀點而言，亦可添加彈性體。彈性體並無特別限定，可例示：天然橡膠、苯乙烯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、異戊二烯橡膠、丙烯腈丁二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、乙烯丙烯橡膠、乙烯丙烯三聚合物、丁基橡膠、丙烯酸系橡膠、氯磺化聚乙烯、胺基甲酸乙酯橡膠、聚矽氧橡膠、氟橡膠等熱固性彈性體；或苯乙烯系、烯烴系、酯系、胺基甲酸乙酯系、氯乙烯系、芳族聚醯胺系之熱塑性彈性體。

[電池用集電體之構成]

本發明之電池用集電體之特徵在於為於層(1)之至少一表面形成有層(2)之構成。藉由該構成，可抑制集電體之電阻之上升，可具有較高之電容維持率。

於本發明之電池用集電體中，就成本或集電體之輕量化之觀點而言，較佳為具有分散有作為導電性粒子的碳系導電性粒子之層。另一方面，碳系導電性粒子有使電解液所含有之成分(離子)透過之傾向，故而於欲對其加以抑制之情形時，較佳為使用含金屬元素之粒子。

但是，於層(1)及層(3)之任一者或兩者中使用含金屬元素之粒子₅

作為導電性粒子之情形時，存在層間之密接性不充分、或層間之導電性粒子彼此的電性接觸電阻變大，結果電池性能大幅下降之情況。因此，本發明之電池用集電體較佳為於層(1)之與層(3)相對面之側的表面配置有層(2)之構成。

該構成中，於層(2)為包含含有高分子材料2及碳系導電性粒子2之導電性材料之層之情形時，較為有效的是，以層(2)中之碳系導電性粒子之含有率高於層(3)中之碳系導電性粒子之含有率的方式調整碳系導電性粒子之含量。

另外，於層(1)中使用含金屬元素之導電性粒子之情形時，存在因層(1)與電極之密接性不足、層(1)表面與負極活性物質之電性接觸不足、及活性物質之反應的面內不均而產生Li析出，電池性能下降之情況。因此，本發明之電池用集電體較佳為於層(1)之負極側表面配置有金屬薄膜層、或由含有高分子材料2及碳系導電性粒子2之導電性材料所形成之層(2)的構成。

另一方面，即便為於集電體之表層配置有層(1)之構成，亦可改善層(1)之表面的含金屬元素之導電性粒子難以於表面露出之傾向，藉此亦可解決因與負極活性物質之電性接觸不足、及活性物質之反應之面內不均而產生Li析出且電池性能下降之問題。於含金屬元素之導電性粒子於層(1)之至少一表面露出之情形時，位於集電體之表層表面且含金屬元素之導電性粒子於該表面露出，藉此與活性物質之電性接觸變得良好。具體而言，包含層(1)之集電體表層之表面的金屬元素之存在率以原子量比計相對於全部元素而較佳為0.5%以上，更佳為1%以上。若表層之表面之金屬元素之存在率越大，則於將集電體用於電池之情形時，電極與活性物質之電性接觸越優異。此處，「表層之表面之金屬元素之存在率」係使利用X射線光電子光譜法(X射線光電子光譜裝置(Quantum 2000、Ulvac-phi股份有限公司製造、X射線源

AlK α 、輸出25 W))進行表面之元素分析時的金屬元素之原子數除以全部元素之原子數之和而獲得之值。

另外，於利用含有高分子材料1及含金屬元素之導電性粒子1之導電性材料形成層(1)之情形時，含金屬元素之導電性粒子1難以於層(1)之高分子層之表面露出。因此，層(1)之表面較佳為去除表層之高分子材料直至導電性粒子1露出。作為去除高分子材料之方法，並無特別限定，可例示電暈處理、電漿處理、噴射處理、研磨處理、刷洗處理、離子束處理等。就由處理所產生之損傷較少之方面而言，更佳為噴射處理、研磨處理、刷洗處理。

作為另一形態，本發明之集電體之較佳之態樣亦為層(1)具有以下之區域A及區域B者。

首先，對區域A進行說明。

本發明之集電體較佳為於層(1)之一表面側具有含有碳系導電性粒子之區域(以下，有時稱為「區域A1」)、或者具有含有含金屬元素之導電性粒子且其濃度相對於區域B變高之區域(以下，有時稱為「區域A2」)。

區域A1只要為含有碳系導電性粒子之區域即可，就電極活性物質與層(1)之電性接觸及區域A1之強度之觀點而言，區域A1中之碳系導電性粒子之含有率較佳為1～99重量%，更佳為2～99重量%，進而較佳為5～90重量%，最佳為20～85重量%。於區域A1內，碳系導電性粒子可為均勻地分散之狀態，亦可不均勻地分散，亦可為有濃度梯度之狀態。

區域A2係指含金屬元素之導電性粒子之濃度高於區域B中之含金屬元素之導電性粒子之濃度的區域。具體而言，相對於區域B中之含金屬元素之導電性粒子之濃度，較佳為1.1倍以上，更佳為1.2倍以上，進而較佳為1.5倍以上。

就導電性之觀點而言，導電性粒子之濃度較高之區域A2較佳為以重量比計於導電性粒子：高分子材料=5：95~99.5：0.5之範圍內含有含金屬元素之導電性粒子。

區域A2所使用之含金屬元素之導電性粒子可與區域B所使用之含金屬元素之導電性粒子相同，亦可不同。

區域A(A1或A2)只要位於層(1)之一表面即可，就電阻之均勻化之觀點而言，較佳為覆蓋層(1)之一表面的面整體之狀態。就電極活性物質與層(1)之電性接觸更優異之方面而言，區域A較佳為位於集電體之表面。

繼而，對區域B進行說明。

層(1)較佳為具有含有含金屬元素之導電性粒子之區域B。藉由包含區域B，可提昇電解液所含有之成分(離子)之阻斷性。

層(1)中，區域B較佳為存在於不存在區域A之層(1)之另一表面上。例如，較佳為區域A1或區域A2與區域B成為層狀。再者，於區域A1或區域A2所含有之高分子材料1與區域B所含有之高分子材料1為同一種或具有相溶性之情形時，亦存在有明顯之層界面之情況。

於區域B內，高分子材料1與導電性粒子之含有比以重量比計較佳為高分子材料1：含金屬元素之導電性粒子=1：99~99：1，更佳為50：50~99：1，進而較佳為60：40~98：2，最佳為70：30~95：5。若高分子材料1於上述範圍內，則可維持導電性，不損害作為集電體之功能，另外，具有強度，操作變得容易。

若於與負極電極接觸之層(1)中使用碳系導電粒子，則存在因與電極之密接性不足、及於負極側表面形成高電阻覆膜而導致電池性能下降之情況。因此，本發明之電池用集電體較佳為於層(1)之負極側表面配置有包含金屬薄膜之層(2)之構成。

作為本發明之電池用集電體之一實施態樣，可列舉於上述層(1)

與上述層(3)之間配置有上述層(2)之形態。即，如圖1所示，電池用集電體10較佳為具有：使由含有高分子材料1及導電性粒子1之導電性材料所形成之層(1)、金屬薄膜層或包含含有高分子材料2及碳系導電性粒子2之導電性材料之層(2)、及由含有高分子材料3及導電性粒子之導電性材料所形成之層(3)以該順序積層之結構。

於包含金屬薄膜層之層(2)配置於包含高分子材料1及導電性粒子1之層(1)與包含含有高分子材料3及導電性粒子之導電性材料之層(3)之間的實施態樣中，存在於層(1)與層(3)之間的包含金屬薄膜層之層(2)可提昇層(1)與層(3)之層間之導電性粒子彼此之層間密接性，降低電性接觸電阻，抑制高電阻膜之形成。

進而，關於位於表面之包含高分子材料1及導電性粒子1之層(1)，於表層之表面的金屬元素之存在率以原子數比計相對於全部元素而為0.5%以上之態樣，對上述表層之表面去除高分子材料而露出含金屬元素之導電性粒子之態樣，利用電暈處理、電漿處理、噴射處理、研磨處理、刷洗處理、離子束處理之任一者對上述表層之表面去除高分子材料之態樣中，與電極(負極)之密接性提昇，並且可維持集電體表面與負極活性物質的良好之電性接觸，集電體表面之面方向之導電性提昇，因此亦可消除活性物質之反應之面內不均。

另外，作為本發明之電池用集電體之另一實施態樣，可列舉使層(1)～層(3)以層(2)、層(1)、層(3)之順序積層之形態。即，如圖2所示，電池用集電體10具有使金屬薄膜層或包含含有高分子材料2及碳系導電性粒子2之導電性材料之層(2)、由含有高分子材料1及導電性粒子1之導電性材料所形成之層(1)、及由含有高分子材料3及導電性粒子之導電性材料所形成之層(3)以該順序積層之結構。該實施形態中，亦可於層(1)與層(3)之間進而包含層(2)。

如圖2所示，將包含金屬薄膜層之層(2)設置於集電體之表面並使

層(1)～層(3)以層(2)、層(1)、層(3)之順序積層之電池用集電體10中，若層(2)之金屬薄膜層以成為負極接觸面之方式存在於表面，則與負極之密接性提昇，並且可維持集電體表面與負極活性物質的良好之電性接觸，可抑制高電阻膜之生成。進而，於位於中間之包含高分子材料1及導電性粒子1之層(1)含有含金屬元素之導電性粒子1之情形時，藉由層(2)之金屬薄膜層而提昇與負極之密接性，除此以外，亦提昇集電體表面之面方向之導電性，因此亦可消除活性物質之反應之面內不均。

本發明之電池用集電體中，層(2)包括金屬薄膜層、或含有高分子材料2及碳系導電性粒子2之導電性材料。以下，區分層(2)之各種構成而對本發明之電池用集電體之成形方法進行說明。

[集電體之成形方法(1)]

對層(2)包含導電性材料之本發明之集電體之成形方法進行說明。

於該情形時，層(1)～層(3)均包括包含高分子材料及導電性粒子之導電性材料。若例示該電池用集電體中之各層之形成方法，則例如可列舉以下之方法：

(A)：首先形成成為層(3)之膜，其次於層(3)上形成經溶解或熔融之層(2)之導電性材料並視需要進行乾燥、硬化，繼而於層(2)上形成經溶解或熔融之層(1)之導電性材料並視需要進行乾燥、硬化的方法；

(B)：首先形成成為層(1)之膜，其次於層(1)上形成經溶解或熔融之層(2)之導電性材料並視需要進行乾燥、硬化，繼而於層(2)上形成經溶解或熔融之層(3)之導電性材料並視需要進行乾燥、硬化的方法；

(C)：形成成為層(3)之膜，利用共擠壓法將經溶解或熔融之層(1)

之導電性材料及經溶解或熔融之層(2)之導電性材料塗佈於層(3)上並視需要進行乾燥、硬化的方法；

(D)：首先形成成為層(1)之膜，利用共擠壓法將經溶解或熔融之層(2)之導電性材料及經溶解或熔融之層(3)之導電性材料塗佈於層(1)上並視需要進行乾燥、硬化的方法；

(E)：利用塗佈、擠壓等方法於成為層(2)之膜之一側之表面形成層(1)之導電性材料並視需要進行溶劑乾燥、硬化，繼而利用塗佈、擠壓等方法於未形成層(1)之側的層(2)之表面形成層(3)之導電性材料並視需要進行溶劑乾燥、硬化的方法；

(F)：分別製造包含導電性材料之層(1)之導電性膜、包含導電性材料之層(2)之膜及包含導電性材料之層(3)之膜，並利用熱壓著等進行接著、複層化的方法等；並且

亦可適當組合該等。另外，為了提昇密接性，亦可於各層之表面適當實施電暈處理、電漿處理等。

再者，較佳為於各層之膜成形前，預先將高分子材料之成分(高分子成分)及導電性粒子形成為複合物。

高分子成分與導電性粒子之複合物可利用於工業上可利用之公知之方法而製作，並無特別限定，例如可列舉以下之方法：

(i)於使高分子成分熔融之狀態下使導電性粒子複合化、分散之方法；

(ii)於將高分子成分溶解於溶劑中之狀態下使導電性粒子複合化、分散之方法；

(iii)於高分子成分原料之聚合反應之同時使導電性粒子複合化、分散之方法；

(iv)使高分子成分之前驅物與導電性粒子複合化、分散之方法等。

於本發明之集電體之成形中，就生產穩定性之觀點而言，較佳為使高分子成分熔融之狀態、或溶解於溶劑中之狀態下使導電性粒子複合化、分散之方法。另外，為了使導電性粒子良好地分散並且使分散狀態穩定化，亦可於不對膜物性造成影響之範圍內使用分散劑、增黏劑等。作為使導電性粒子分散之溶劑，只要適當選擇溶解或分散所使用之高分子材料、其原料或前驅物之溶劑即可，並無特別限定，可例示環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、環己酮、乙醚、四氫呋喃、二甲苯、戊烷、己烷、辛烷、甲苯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等。

於層(1)之高分子材料包含(a)具有脂環式結構之高分子化合物之情形時，就集電體的生產穩定性之觀點而言，上述(A)之方法中，可尤其較佳地使用對含有高分子材料1及導電性粒子1之導電性材料的分散溶液進行塗膜、乾燥之方法。塗佈可利用於工業上可利用之公知之方法，並無特別限定。乾燥之時間及溫度可適當設定，並無特別限定，通常較佳為分階段地首先於室溫附近之低溫下乾燥、繼而於高溫下乾燥之方法。若乾燥之溫度過低，則存在乾燥不充分之情況，相反，若過高，則存在乾燥時產生膜之分解之情況。若僅利用高溫乾燥，則存在因大量殘留之溶劑瞬間蒸發而導致於膜上產生空隙之缺陷之情況，因此欠佳。

另外，於高分子材料1為(b)具有羥基之飽和烴系高分子化合物之情形時，就生產性之觀點而言，上述(A)之方法中，可尤其較佳地使用對含有高分子材料1及導電性粒子1之導電性材料的分散溶液進行塗膜、乾燥之方法。塗佈可利用於工業上可利用之公知之方法，並無特別限定。乾燥之時間及溫度可適當設定，並無特別限定，通常較佳為階段性地首先於室溫附近之低溫下乾燥、繼而於100~150℃附近之高溫下乾燥之方法。若乾燥之溫度過低，則存在乾燥不充分之情況，相

反，若過高，則存在乾燥時產生膜之分解之情況。若僅使用高溫乾燥，則存在因大量殘留之溶劑瞬間蒸發而導致於膜上產生空隙之缺陷之情況，因此欠佳。

於高分子材料1包含(c)苯氧樹脂及環氧樹脂之情形時、或包含(d)胺及環氧樹脂之情形時，就生產性之觀點而言，可較佳地使用上述(A)之方法。塗膜之形成可利用於工業上可利用之公知之方法，並無特別限定。硬化時間及溫度可適當設定，並無特別限定。例如於包含(d)胺及環氧樹脂之情形時，於導電性材料之分散溶劑的沸點以下之20~80℃左右之溫度下花費大致1~60分鐘促進高分子材料1之硬化，繼而於沸點以上之80~300℃左右之溫度下花費1~600分鐘使導電性材料硬化。另外，於包含(c)苯氧樹脂及環氧樹脂之情形時，於導電性材料之分散溶劑的沸點以下之30~80℃左右之溫度下花費大致1~60分鐘促進高分子材料1之硬化，繼而於沸點以上之80~200℃左右之溫度下花費大致1~120分鐘使導電性材料硬化。若硬化之時間過短，則存在硬化不充分之情況，因此欠佳。相反，若過長，則存在暫時硬化之導電性材料分解之情況。若硬化之溫度過低，則存在於短時間內難以表現出硬化之促進效果之情況，相反，若過高，則存在暫時硬化之導電性材料分解之情況。

進行複合化、分散之溶劑只要適當選擇溶解或分散高分子成分之溶劑即可。

於使用(a)具有脂環式結構之高分子化合物之情形時，可例示環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、環己酮、乙醚、四氫呋喃(THF)、二甲苯、戊烷、己烷、辛烷、甲苯。

於使用(b)具有氫矽烷基之飽和烴系高分子化合物之情形時，較佳為極性溶劑，可例示純水、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞碲等。

於使用包含(c)苯氧樹脂及環氧樹脂之材料之硬化性樹脂、或(d)₅

胺當量為120 g/eq以下之胺及環氧樹脂之硬化性樹脂(其中，環氧樹脂與胺之調配比以胺之活性氫數相對於環氧樹脂之官能基數之比計為1.0以上)之情形時，只要為溶解或分散環氧樹脂之溶劑，則並無特別限定，可例示丙酮、甲基乙基酮、甲苯、二甲苯、甲基異丁基酮、乙酸乙酯、乙二醇單甲醚、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、甲醇、乙醇、環己酮。

上述複合化、分散較佳為使用球磨機、珠磨機、砂磨機、膠體磨機、噴射磨機、滾子研磨機、自轉・公轉混合機、薄膜旋轉型高速混合機、均質機等，中值徑較佳為10 mm以下。為了於其後之膜化步驟中良好地進行複合物或複合物之溶液的操作，較佳為利用珠磨機、球磨機、自轉・公轉混合機、薄膜旋轉型高速混合機、均質機等方法以成為具有流動性之液體狀態之方式進行分散。

於使用接著性樹脂作為高分子材料之情形時，較佳為溶劑澆鑄法。具體而言，於使接著性樹脂溶解或分散於溶劑中之狀態下在層(3)、層(1)或層(2)上進行塗佈、乾燥。藉由使用溶劑澆鑄法，可將接著性樹脂之使用量設為所需之最小限度。作為進行複合化、分散之溶劑，只要為溶解或分散接著性樹脂之溶劑，則並無特別限定，可例示環己烷、甲基環己烷、乙基環己烷、十氫萘、三甲苯、甲苯、環己酮、乙醚、THF、二甲苯、戊烷、己烷、辛烷、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環戊酮。另外，亦可混合該等之2種以上而使用。

塗佈接著性樹脂之溶液或分散液之方法並無特別限定，可使用線棒塗佈法、輥式塗佈法、模具塗佈法、網版印刷法等各種方法。乾燥方式、乾燥溫度及乾燥時間根據所使用之溶劑之種類及量而決定，較佳為以乾燥過程中在接著性樹脂之塗佈面不產生外觀異常且殘留溶劑量成為0.2重量%以下之方式適當調整。

於使作為層(3)之較佳之態樣之一的含有芳香族聚醯亞胺及碳系導電性粒子之膜成形之情形時，例如可列舉使碳系導電性粒子所分散之聚醯胺酸溶液於聚醯亞胺膜上成形之方法。具體而言，利用流延塗佈法等於金屬滾筒或金屬帶等支持體上對碳系導電性粒子所分散之聚醯胺酸溶液進行塗膜，於自室溫至200℃左右之溫度下獲得自我支持性乾燥膜後，進而固定於金屬框上，進行加熱直至最終溫度成為自400℃至600℃左右之溫度為止，獲得聚醯亞胺膜。此時，必需進行化學反應而使聚醯胺酸結構成為聚醯亞胺結構，存在加熱醯亞胺化之方法、使用脫水劑及觸媒之化學醯亞胺化法。可採用任一種方法。熱固著之溫度越高，越容易引起醯亞胺化，故而可加快固著速度，就生產性之方面而言較佳。但是，若溫度過高，則有引起熱分解之可能性。另一方面，若加熱溫度過低，即便化學固著亦難以進行醯亞胺化，固著步驟所需之時間延長。

關於醯亞胺化時間，只要有足夠時間使醯亞胺化及乾燥實質上完結即可，並非單一地限定，通常於1～600秒左右之範圍內適當設定。

於填料中含有層(1)～層(3)之任一者之情形時，可同樣地應用上述進行複合化、分散之方法，亦可於使導電性粒子複合化、分散時同時進行填料。

於將層(1)～層(3)製成膜狀之形態之情形時，可利用於工業上可利用之公知之方法進行膜化，並無特別限定。可列舉：對高分子材料與導電性粒子之複合物進行熔融成形之方法；將高分子材料與導電性粒子之複合物之分散溶液塗佈於支持體上並進行乾燥、視需要之硬化之方法等。

作為塗佈分散溶液之方法，可適當採用模具塗佈法、噴霧法、輥式塗佈法、旋轉塗佈法、棒式塗佈法、噴墨法、網版印刷法、狹縫

式塗佈法等公知之方法。

作為熔融成形之方法，存在使用T型模頭之方法或充氣成形法等熔融擠壓法、軋光法、熱加壓法、射出成形法等。

利用上述方法成形之膜可於無延伸之狀態下直接使用，或者亦可進行延伸、例如單軸延伸或雙軸延伸。

[集電體之成形方法(2)]

其次，對層(2)包含金屬薄膜層之本發明之集電體之成形方法進行說明。

作為層(2)包含金屬薄膜層之集電體，可採用：例如如圖1所示，使由包含高分子材料1及導電性粒子1之導電性材料所形成之層(1)、包含金屬薄膜層之層(2)、及由包含高分子材料3及導電性粒子之導電性材料所形成之層(3)以該順序積層而構成電池用集電體10的實施態樣；例如如圖2所示，使包含金屬薄膜層之層(2)、由包含高分子材料1及導電性粒子1之導電性材料所形成之層(1)、及由包含高分子材料3及導電性粒子之導電性材料所形成之層(3)以該順序積層而構成集電體10的實施態樣。後者之實施態樣中，於由包含高分子材料1及導電性粒子1之導電性材料所形成之層(1)、與由包含高分子材料3及導電性粒子之導電性材料所形成之層(3)之間，亦可進而形成有包括金屬薄膜層或包含含有高分子材料及導電性粒子之導電性材料之層的層(2)。

於該情形時，較佳為使層(1)及層(3)之高分子材料之成分與導電性粒子形成為複合物而預先製備導電性材料。高分子成分與導電性粒子之複合物可藉由先前所述之(i)～(iv)之方法等於工業上可利用之公知之方而實施。

若例示作為本發明之較佳之實施形態之一的層(2)包含金屬薄膜層之集電體中之各層之形成方法，則可列舉：

(A)：首先形成成為層(3)之膜，繼而將經溶解或熔融之高分子材料1與導電性粒子1之複合物塗佈於成為層(3)的膜上並視需要進行乾燥、硬化而形成層(1)之方法；

(B)：首先形成成為層(1)之膜，繼而將經溶解或熔融之高分子材料3與導電性粒子之複合物塗佈於成為層(1)的膜上並視需要進行乾燥、硬化而形成層(3)之方法；

(C)：利用共擠壓法將構成層(1)之高分子材料1及導電性粒子1或其前驅物、以及構成層(3)之高分子材料3及導電性粒子或其前驅物塗佈於支持體上並進行乾燥，視需要使前驅物反應之方法；

(D)：於膜狀之層(3)之一側之表面形成金屬薄膜層作為層(2)，繼而利用塗佈、擠壓等方法於層(2)上形成高分子材料1與導電性粒子1之複合物並視需要進行溶劑乾燥而形成層(1)之方法；

(E)：分別製造成為層(1)之膜及成為層(3)之膜，利用熱壓著等進行接著、複層化之方法等；並且

亦可適當組合該等。另外，為了提昇密接性，亦可適當實施電暈處理、電漿處理等。

藉由如上述(A)、(B)、(C)、(E)之方法而形成包含層(1)及層(3)之複合膜後，利用如上所述之方法於層(1)之表面形成金屬薄膜層，藉此獲得本發明之電池用集電體。當然，關於形成有在層(1)與層(3)之間配置有金屬薄膜層或包含含有高分子材料2及碳系導電粒子2之導電性材料的層(2)之複合膜者，同樣亦可以相同之方式於層(1)之表面形成金屬薄膜層。

再者，層(1)及層(3)之形成等只要以與上述「集電體之成形方法(1)」相同之方式實施即可。

[其他層]

本發明之電池用集電體只要具有上述層(1)～層(3)即可，就強度₅

或耐熱性提昇之觀點而言，亦可具有其他層，只要於不損害導電性之範圍內，則可具有任意層。

例如，就層間密接性之提昇之觀點而言，可列舉接著性樹脂層。

本發明中之接著性樹脂較佳為與層(1)～層(3)接著者，可使用公知之具有接著性之高分子。就顯示與層(1)～層(3)之較高之接著性之方面而言，較佳為彈性體、經改性之聚烯烴、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，更佳為彈性體、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。該等樹脂可單獨使用，除此以外，亦可混合2種類以上而使用。較佳為彈性體、經改性之聚烯烴、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，作為彈性體、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物，同樣可列舉上述高分子材料2中所列舉之具體例，亦同樣可較佳地用於接著性樹脂層中。

於接著性樹脂層中，為了提昇接著性，亦可添加其他高分子化合物、矽烷偶合劑、黏著賦予劑、塑化劑等。

於接著性樹脂層中，亦可視需要添加導電性粒子或導電性高分子而適當調整厚度方向之電阻。

可添加於接著性樹脂層中之導電性粒子只要為具有導電性之材料之粒子，則並無特別限定，例如同樣可使用作為上述層(1)等中所使用之導電性粒子而例示者。

關於導電性粒子之調配比率，相對於接著性樹脂100重量份，較佳為將導電性粒子設為0～500重量份之範圍，更佳為0～150重量份之範圍，進而較佳為0～100重量份之範圍。若能夠將厚度方向之電阻調整至較低，則亦可不於接著性樹脂中調配導電性粒子，於欲將厚度方向之電阻調整至更低之情形時，較佳為調配導電性粒子。於調配導電性粒子之情形時，導電性粒子之上述調配比率之最小值較佳為1重量，更佳為2重量份，進而較佳為5重量份。於調配碳系導電性粒子作

為導電性粒子之情形時，導電性粒子之上述調配比率之最大值較佳為100重量份，更佳為40重量份。另一方面，於調配碳系導電性粒子之情形時，上述調配比率之較佳之最小值為1重量份，更佳為5重量份。若於上述範圍內，則可確保接著層之強度，操作變得容易。

於層(1)及/或層(3)之形成中，於使用可使接著性樹脂溶解者作為使高分子成分溶解或分散之溶劑之情形時，若於接著性樹脂上塗佈另一層之導電性材料並積層，則接著性樹脂因溶劑而溶解，導電性粒子自另一層流入至接著層。於接著性樹脂之厚度為4 μm 以下之情形時，即便不預先使導電性粒子分散於接著性樹脂中，亦可確保接著性樹脂部分之導電性，於積層體之厚度方向通電。於接著性樹脂之厚度大於4 μm 之情形時，為了確保厚度方向之導電性，較佳為添加導電性粒子。

[電池用集電體之厚度]

本發明之電池用集電體之整體之厚度較佳為1~100 μm 。若厚於100 μm ，則存在電池之輸出密度等性能下降，另外，集電體之厚度方向之電阻變大並導致電池之內部電阻增加之情況。相反，若薄於1 μm ，則存在操作困難之情況。為了集電體之強度及柔軟性之平衡優異，整體之厚度更佳為1.5~100 μm ，進而較佳為2~70 μm ，尤佳為2~50 μm 。

本發明之電池用集電體中之層(1)及層(3)之厚度構成只要根據集電體整體之強度及柔軟性、導電性、輸出密度等之平衡而適當調整即可。另外，層(2)為金屬薄膜層之情形時之厚度較佳為10~500 nm，更佳為50~200 nm。於層(2)之厚度薄於上述範圍之情形時，層(1)及/或層(3)之表面的露出增加，因此存在無法獲得充分之效果之情況。相反，於金屬薄膜層之厚度厚於上述範圍之情形時，處理成本增加，因此欠佳。另外，有施加於層(2)與層(1)及/或層(3)之界面之應力變強

而層(2)變得容易自層(1)及/或層(3)剝離之傾向。

[電池用集電體之電阻]

本發明之電池用集電體於厚度方向之每單位面積之電阻較佳為 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下。若電阻值超過 $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ，則於用於電池之情形時，存在電池之內部電阻上升而輸出密度下降之情況。

本發明之電池用集電體之表面電阻率較佳為 $100 \Omega/\square$ 以下。若電阻率超過 $100 \Omega/\square$ ，於用於電池之情形時，存在電池之內部電阻上升而輸出密度下降之情況。

[保護膜]

爲了對於本發明之電池用集電體防止異物附著或維持物性，亦可於集電體之表面安裝可剝離之保護膜。可剝離之膜並無特別限定，可利用公知者，例如可列舉PET膜、聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯等。

[電池用集電體之表面處理]

對於本發明之電池用集電體，爲了提昇與電極之密接性或電性接觸，較佳爲進行表面處理。表面處理並無特別限定，例如可列舉電暈處理、電漿處理、噴射處理等。

本發明之電池用集電體可用於薄膜型或雙極型，適合於雙極型電池之集電體。具體而言，較佳爲可於層(3)側之面形成有電性連接之正極活性物質層(正極)，於另一面(配置有層(1)或層(2)之側之面)形成有電性連接之負極活性物質層(負極)，而構成雙極型電池用電極。該雙極型電池用電極適合於具有使電解質層交替積層之結構之雙極型電池。

[電池之具體的構成]

正極及負極之構成並無特別限定，可使用公知之正極及負極。於電極中，若電極爲正極，則包含正極活性物質，若電極爲負極，則

包含負極活性物質。正極活性物質及負極活性物質只要根據電池之種類而適當選擇即可。例如於電池為鋰二次電池之情形時，作為正極活性物質，可列舉 LiCoO_2 等Li-Co系複合氧化物、 LiNiO_2 等Li-Ni系複合氧化物、尖晶石 LiMn_2O_4 等Li-Mn系複合氧化物、 LiFeO_2 等Li-Fe系複合氧化物等。除此以外，亦可列舉： LiFePO_4 等過渡金屬與鋰之磷酸化合物或硫酸化合物； V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 MoO_3 等過渡金屬氧化物或硫化物； PbO_2 、 AgO 、 NiOOH 等。視情形，亦可併用2種以上之正極活性物質。

作為負極活性物質，可列舉晶質碳材或非晶質碳材等碳材料(碳)、或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等鋰與過渡金屬之複合氧化物等金屬材料。具體而言，可列舉天然石墨、人造石墨、碳黑、活性碳、碳纖維、焦炭、軟質碳、硬質碳等。視情形，亦可2種以上之負極活性物質。

電極亦可包含導電助劑、離子傳導性高分子、支援電解質等其他成分。作為導電助劑，可列舉乙炔黑、碳黑、石墨等。藉由包含導電助劑，可提高電極上產生之電子之傳導性而提昇電池性能。作為離子傳導性高分子，可列舉聚環氧乙烷(PEO)、聚環氧丙烷(PPO)等。支援電解質只要根據電池之種類而選擇即可。於電池為鋰電池之情形時，可列舉 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2\text{N}$ 、 $\text{LiN}((\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2)$ 等。

活性物質、鋰鹽、導電助劑等電極之構成材料之調配量較佳為考慮電池之使用目的(重視輸出、重視能量等)、離子傳導性而決定。

若活性物質為單體，則於製成膜時較脆，無法形成具有可耐使用之強度之電極，故而通常添加黏合劑樹脂而確保所需強度。作為用作黏合劑樹脂之聚合物，可列舉PEO、PPO、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)、聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯酸甲酯(PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等。其中，通常使用PVDF。就電極之製作容易性而言，黏合劑較佳為溶解或分散於非水

溶劑或水中。非水溶劑並無特別限定，可列舉N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、及四氫呋喃等。亦可於該等中添加分散劑、增黏劑。

電解質層可為液體層、凝膠層、固體層之任一者。作為電解質層之溶劑，較佳為包含環狀非質子性溶劑及/或鏈狀非質子性溶劑。作為環狀非質子性溶劑，可例示環狀碳酸酯、環狀酯、環狀砜及環狀醚等。作為鏈狀非質子性溶劑，可例示鏈狀碳酸酯、鏈狀羧酸酯及鏈狀醚等。另外，除上述以外，亦可使用乙腈等通常用作非水電解質之溶劑之溶劑。更具體而言，可使用碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲基丙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁內酯、1,2-二甲氧基乙烷、環丁砜、二氧雜環戊烷、丙酸甲酯等。該等溶劑可使用1種，亦可混合2種以上而使用，就溶解下述支援電解質之容易性、鋰離子之傳導性之高低而言，較佳為使用混合2種以上之溶劑。

電解質層可為液體相、凝膠相、固體相之任一者，若考慮電池破損時之安全性或液界之防止，則電解質層較佳為凝膠聚合物電解質層、或全固體電解質層。另一方面，若重視電池性能，則電解質層較佳為離子傳導性較高之液體。本發明之集電體具有電解液之溶劑阻斷性，因此適合於電解質層為液體之情形。

於使用凝膠聚合物電解質層作為電解質之情形時，電解質不具有流動性，抑制電解質向集電體之流出，可阻斷各層間之離子傳導性。作為凝膠電解質之主體聚合物，可列舉PEO、PPO、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)、聚丙烯腈(PAN)、聚丙烯酸甲酯(PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等。另外，作為塑化劑，可使用通常用於鋰離子電池之電解液。

於使用全固體電解質層作為電解質之情形時，電解質亦不具有

流動性，故而不存在電解質向集電體之流出，可阻斷各層間之離子傳導性。

凝膠聚合物電解質係藉由使PEO、PPO等全固體型高分子電解質包含通常用於鋰離子電池之電解液而製作。亦可藉由使電解液保持於PVDF、PAN、PMMA等不具有鋰離子傳導性之高分子之骨架中而製作。構成凝膠聚合物電解質之聚合物與電解液之比率並無特別限定，若將聚合物100%設為全固體高分子電解質，將電解液100%設為液體電解質，則於凝膠聚合物電解質之概念中包含全部其中間物。另外，全固體電解質包含高分子或無機固體等具有Li離子傳導性之全部電解質。

於電解質層中，為了確保離子傳導性，較佳為包含支援電解質。於電池為鋰二次電池之情形時，作為支援電解質，可使用 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、或該等之混合物等。但是，並不限定於該等。如PEO、PPO之聚烷醚(Polyalkylene oxide)系高分子係如上所述，可較佳地溶解 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 等鋰鹽。另外，藉由形成交聯結構而表現出優異之機械強度。

實施例

實施例及比較例中所獲得之集電體的厚度方向之每單位面積之電阻、電解液之溶劑阻斷性、對負極電位之耐久性(負極電位耐久性)、對正極電位之耐久性(正極電位耐久性)、電容維持率、電解液所含之成分(鋰元素)之阻斷性、對於負極之密接性、及厚度方向之每單位面積之電阻上升率(確認高電阻覆膜之形成)係藉由以下之方法而進行測定、評價。

(厚度方向之每單位面積之電阻之測定)

將所製作之集電體切割成15 mm□之尺寸，於集電體之兩面的中₅

央部10 mm□之區域利用濺鍍法形成金薄膜。於金薄膜上分別以1 MPa之加壓密接銅箔，測定於2個銅箔之間流通電流I時之電位V，將測定值V/I設為厚度方向之每單位面積之電阻值。

(電解液之溶劑阻斷性)

將各實施例及比較例中所製作之集電體或評價用膜切割成直徑8 cm之圓形，設為樣品用膜。

溶劑阻斷性試驗係使用以下之治具(各括弧內之記號表示圖3之記號)：

鐵氟龍嵌段(1)：於一側具有直徑4 cm之圓形且深度1 cm之溝槽的直徑10 cm且高度2 cm之圓柱狀鐵氟龍嵌段(「鐵氟龍」為註冊商標)。

O環(2)：內徑4.44 cm且粗度0.31 cm之O環。

壓膜(4)：內徑4 cm、外徑10 cm且厚度0.2 mm之SUS304製壓膜。

溶劑透過量係按照以下之工序進行測定。

於鐵氟龍嵌段(1)之溝槽內加入碳酸酯系溶劑0.5 g(5)，於上方依序重疊O環(2)、樣品用膜(3)及壓膜(4)。於壓膜(4)與鐵氟龍嵌段(1)之間施加壓力，使碳酸酯系溶劑(5)不會自O環(2)、樣品用膜(3)與鐵氟龍嵌段(1)之間洩露。上下翻動而使壓膜(4)向下(圖3)，測定整體之重量。其後，於圖3所示之狀態下、在乾燥空氣中且在25℃環境下靜置2週後，再次測定重量。將此時之重量差設為溶劑透過量。若溶劑透過量為100 mg以下，則電解液之溶劑之阻斷性優異。

本測定中，與溶劑接觸之膜之面積為16.6 cm²。

(對負極電位之耐久性之測定)

電極電池係使用平板電池(寶泉股份有限公司製造)。相對電極係使用直徑15 mm且厚度0.5 mm之圓筒形Li箔，隔片係使用切割成直徑

19 mm之Celgard 2500(聚丙烯製、Celgard股份有限公司製造)，工作電極係使用切割成直徑30 mm之實施例或比較例中所製作之集電體，電解液係使用1 mol/L LiPF_6 之碳酸乙烯酯及碳酸二乙酯之混合溶液(體積比3：7、商品名：LBG-96533、岸田化學股份有限公司)。

電池之製作係按照以下之工序並於氬氣環境下進行。於電池中依序重疊相對電極、含浸電解液之隔片、工作電極[層(2)、或於表面未形成有層(2)之集電體的層(1)與隔片相對向]。此時，相對電極與隔片僅於直徑15 mm之圓形區域接觸，工作電極與隔片僅於直徑16 mm之圓形區域接觸，工作電極與相對電極不接觸。繼而，於相對電極及工作電極上分別連接SUS304製電極(分別設為電極A、電極B)，以於電池中不會引起氣體之出入之方式使電池成為密閉系統。

測定係按照以下之順序進行。將電池放入至55℃之恆溫槽中並靜置1小時，使電池之電極A、B與Solartron公司製造之Multi-stat 1470E連接。繼而，測定電極A與電極B之電位差，並且自電極B向電極A流通20.1 μA 之定電流。此時，測定電極A與電極B之電位差達到5 mV為止之時間。通常將利用鋰離子電池之集電體中所使用之銅箔(20 μm 厚度)測得之達到5 mV為止之時間設為1，將利用測定樣品測得之達到5 mV為止之時間設為與銅箔比較之達到負極電位為止之時間。若與銅箔比較之達到負極電位為止之時間為10以下，則判斷負極電位之耐久性優異。

(對正極電位之耐久性之測定)

除使工作電極與層(3)相對向以外，電池之構成、製作工序與上述對負極電位之耐久性之試驗方法相同。

測定係按照以下之順序進行。將電池放入至55℃之恆溫槽中並靜置1小時，使電池之電極A、B與Solartron公司製造之Multi-stat 1470E連接。繼而，對以電極A相對於電極B之電位成為4.2 V之方式保持於5

定電位時的1分鐘後之電流a及1天後之電流b進行測定並算出b/a。若b/a為1/2以下，則可認為對正極電位具有耐久性。

(電容維持率)

1.負極活性物質漿料之製作

於作為負極活性物質之人造石墨95重量份、作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(KF9130：Kureha股份有限公司製造)5重量份中添加N-甲基-2-吡咯烷酮(和光純藥工業股份有限公司製造)95重量份，進行攪拌及消泡而獲得負極活性物質漿料。

2.負極電極之製作

將各實施例及比較例中所製作之集電體分別切割成直徑15 mm之圓形。繼而，於集電體之表面之第1層[層(2)、或於表面未形成有層(2)之集電體之層(1)]上的中心，利用刮刀將上述1.中所製作之負極活性物質漿料塗佈成直徑13 mm之圓形並進行乾燥、加壓，獲得具有負極活性物質層之負極電極。

3.正極活性物質漿料之製作

於作為正極活性物質之鈷酸鋰88重量份、作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(KF9130：Kureha股份有限公司製造)6重量份、作為導電助劑之乙炔黑6重量份中添加N-甲基-2-吡咯烷酮(和光純藥工業股份有限公司製造)95重量份，進行攪拌及消泡而獲得正極活性物質漿料。

4.正極電極之製作

將20 μm厚度之鋁箔切割成直徑15 mm之圓形。繼而，於上述鋁箔上之中心利用刮刀將上述3.中所製作之正極活性物質漿料塗佈成直徑12 mm之圓形並進行乾燥、加壓，獲得具有正極活性物質層之正極電極。

5.電池之製作

電極電池係使用平板電池(寶泉股份有限公司製造)。隔片係使用

切割成直徑19 mm之圓形之Celgard 2500(聚丙烯製、Celgard股份有限公司製造)，負極電極係使用上述2.中所製作之負極電極，正極電極係使用上述4.中所製作之正極電極，電解液係使用1 mol/L LiPF_6 之碳酸乙烯酯及碳酸二乙酯之混合溶液(體積比3：7、商品名：LBG-96533、岸田化學股份有限公司)。

電池之製作係按照以下之工序並於氬氣環境下進行。於電池中依序重疊正極電極、含浸電解液之隔片、負極電極。此時，使正極活性物質與隔片接觸，並且使負極活性物質層與隔片接觸。測定用膜係不使層(3)與電解液接觸。繼而，於正極電極及負極電極上分別連接SUS304製電極(分別設為電極A、電極B)，以於電池中不引起氣體之出入之方式使電池成為密閉系統。

6.充放電測定

測定係按照以下之順序進行。將電池放入至45℃之恆溫槽內並靜置24小時。

於45℃下以定電流定電壓方式(CCCV、電流：0.1 C、電壓：4.2 V)進行10小時充電。其後，以定電流(CC、電流：0.1 C)放電至2.5 V。將該充放電過程設為1個循環並重複5個循環。

其次，於45℃下以定電流定電壓方式(CCCV、電流：1 C、電壓：4.2 V)進行1小時充電。其後，以定電流(CC、電流：1 C)放電至2.5 V。將該充放電過程設為1個循環並重複50個循環。

同樣，以電流0.1 C重複5個循環充放電，以電流1 C重複50個循環充放電，以電流0.1 C重複5個循環充放電，以電流1 C重複100個循環充放電。

著眼於電流1 C下之放電電容，將最初之放電電容設為100，自電流1 C下之合計200個循環充放電後之放電電容按照相對值算出放電電容維持率。若放電電容維持率為35%以上，則評價為合格，若為45%₅

以上，則評價為良好。

(電解液所含有之成分之阻斷性)

電極電池係使用平板電池(寶泉股份有限公司製造)。相對電極係使用直徑15 mm且厚度0.5 mm之圓筒形Li箔，隔片係使用切割成直徑19 mm之Celgard 2500(聚丙烯製、Celgard股份有限公司製造)，工作電極係使用切割成直徑30 mm之實施例或比較例中所製作之集電體，電解液係使用1 mol/L LiPF_6 之碳酸乙烯酯及碳酸二乙酯之混合溶液(體積比3：7、商品名：LBG-96533、岸田化學股份有限公司)。

電池之製作係按照以下之工序並於氬氣環境下進行。於電池中依序重疊相對電極、含浸電解液之隔片、工作電極(層(1)或層(2)與隔片相對向)。此時，相對電極與隔片僅於直徑15 mm之圓形區域接觸，工作電極與隔片僅於直徑16 mm之圓形區域接觸，工作電極與相對電極不接觸。繼而，於相對電極及工作電極上分別連接SUS304製電極(分別設為電極A、電極B)，以於電池中不引起氣體之出入之方式使電池成為密閉系統。

分析用樣品製作係按照以下之順序進行。將電池放入至55℃之恆溫槽中並靜置1小時，使電池之電極A、B與Solartron公司製造之Multi-stat 1470E連接。繼而，測定電極A與電極B之電位差，並且自電極B向電極A持續流通20.1 μA 之定電流直至電極A與電極B之電位差達到5 mV為止，進而，以電極A與電極B之電位差保持於5 mV之方式持續控制1週電流。其後，自電池中取出工作電極(集電體)並去除附著之電解液後進行樹脂包埋，利用切片機切出剖面並藉由使用ION-TOF GmbH公司製造之TOF.SIMS 5的飛行時間型二次離子質量分析法觀測剖面之鋰元素之分佈並測定鋰元素自集電體表面之浸入深度。若鋰元素之浸入深度為5 μm 以下，則判斷電解液所含有之成分之阻斷性優異。

(對於負極之密接性)

對於負極之密接性係藉由評價與負極黏合劑樹脂之密接性而代替。

將PVdF(Poly Vinyliden Fluoride，聚偏二氟乙烯)溶液(商品名：KF9130、溶劑：N-甲基-2-吡咯烷酮、固形物成分濃度13%、Kureha股份有限公司製造)以成為乾燥厚度10 μm 之厚度塗佈於實施例及比較例中所製作之集電體之表面的第1層[層(2)之金屬薄膜層、或於表面未形成有層(2)之金屬薄膜層的集電體之層(1)]上之後，於80℃下乾燥5分鐘並於120℃下乾燥10分鐘。於所形成之PVdF層表面貼附鋁帶(商品名：AT-50、日東電工股份有限公司製造)並加工成寬度20 mm之短條狀，將鋁帶之端部與集電體之端部固定於附接部。藉由測定拉扯兩端部並於PVdF層與第1層之層間剝離成T字型時之強度而進行評價。剝離之拉扯速度係設為60 mm/min，測定係使用數位式測力計(型號：DS2-20N、Imada股份有限公司製造)。將銅箔/PVdF界面之密接強度設為100，藉由相互比較而將80以上設為良好。

(厚度方向之每單位面積之電阻上升率)

電池之構成、製作工序係與上述對負極電位之耐久性之測定方法相同。

測定係按照以下之順序進行。將電池放入至55℃之恆溫槽中並靜置1小時，使電池之電極A、B與Solartron公司製造之Multi-stat 1470E連接。繼而，測定電極A與電極B之電位差，並且自電極B向電極A流通20.1 μA 之定電流。電極A與電極B之電位差達到5 mV後，亦以定電壓繼續流通電流。於流通之電流之總量達到2.9 C時停止電流，拆卸電池而取出集電體，利用碳酸二乙酯洗淨表面。進行乾燥而使洗淨溶劑揮發後，實施厚度方向之每單位面積之電阻之測定。

以使用銅箔作為集電體之情形為基準(100)，將試驗前後之厚度 s

方向之每單位面積的電阻上升率為300以下者設為合格。

(合成例1)

作為起始原料，使用作為四甲酸二酐之3,3',4,4'-聯苯四甲酸二酐(以下，BPDA)、作為二胺之4,4'-氧基二苯胺(以下，ODA)，作為溶劑，使用N,N-二甲基乙醯胺(以下，DMAc)。

於電容2000 ml之玻璃製燒瓶中加入DMAc 735 g、ODA 54.66 g，攪拌而使ODA溶解後，添加BPDA 78.73 g，進而繼續攪拌。與其分開製備DMAc 30 g及BPDA 1.61 g之漿料，一面注意上述反應溶液之黏度一面添加該漿料，黏度達到200 Pa·s後停止添加、攪拌，獲得樹脂固形物成分濃度15%之聚醯胺酸溶液。

以重量比計按照10：1：20之比率製備所獲得之聚醯胺酸溶液、科琴黑(EC600JD、Lion股份有限公司製造)及N,N-二甲基甲醯胺(以下，DMF)，使用5 mm ϕ 之氧化鋯球進行球磨機分散而獲得分散液。分散條件係設為分批250 g、氧化鋯球500 g、轉數600 rpm、30分鐘。

進而，以100：183之重量比混合上述分散液及聚醯胺酸溶液，進行攪拌直至成為均勻為止，藉此獲得分散有碳系導電性粒子之聚醯胺酸溶液。

將相對於所獲得之分散有碳系導電性粒子之聚醯胺酸溶液50 g而添加包含異喹啉2.5 g、乙酸酐9.52 g、DMF 2.5 g的固著溶劑之總量並於冰浴下充分地攪拌而成者，以最終厚度成為25 μm 之方式流延於40 μm 之鋁箔上，於160℃下乾燥70秒鐘。乾燥後將自我支持性膜自鋁箔上剝離，其後固定於金屬製針板架上，於300℃下乾燥11秒鐘，繼而於450℃下乾燥1分鐘，而進行醯亞胺化。藉此，獲得於聚醯亞胺中分散有碳粒子之層(3)之膜。

(合成例2)

使環狀聚烯烴(商品名：ZEONOR 1410R、日本ZEON股份有限公

司製造)10 g溶解於乙基環己烷30 g中，添加銅粉(商品名：MF-D1、平均粒徑5.9 μm 、三井金屬礦業股份有限公司製造)10 g，使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)進行分散、消泡而獲得層(1)用導電性材料之分散液。分散條件係設為公轉速度2000 rpm、90秒。

(合成例3)

合成例2中，將銅粉(商品名：MF-D1、平均粒徑5.9 μm 、三井金屬礦業股份有限公司製造)變更為鎳粉(商品名：Ni-255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)，除此以外，以與合成例2相同之方式獲得層(1)用導電性材料之分散液。

(合成例4)

合成例2中，將銅粉(商品名：MF-D1、平均粒徑5.9 μm 、三井金屬礦業股份有限公司製造)變更為碳化鈦粉(TiC、粒徑1~2 μm 、日本新金屬股份有限公司製造)，除此以外，以與合成例2相同之方式獲得層(1)用導電性材料之分散液。

(合成例5)

使聚乙烯醇(商品名：N型Gosenol(註冊商標)N-300、日本合成化學工業股份有限公司製造)10 g溶解於純水30 g中，添加銅粉(商品名：MF-D1、平均粒徑5.9 μm 、三井金屬礦業股份有限公司製造)10 g，使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)進行分散、消泡而獲得層(1)用導電性材料之分散液。分散條件係設為公轉速度2000 rpm、90秒。

(實施例1)

於合成例1中所獲得之層(3)之膜表面上，使用濺鍍裝置(產品名：NSP-6、昭和真空股份有限公司製造)及銅(單體)之靶在濺鍍氣壓13.5 Pa(氬氣)、輸出900 W下進行30秒鐘成膜而形成厚度40 nm之層5

(2)之金屬薄膜層。

進而，使合成例2中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液以最終之合計厚度成為43 μm 之方式均勻地流延於層(2)之金屬薄膜層上並於80℃下乾燥4分鐘，繼而於120℃下加熱4分鐘，於180℃下加熱4分鐘，於230℃下加熱4分鐘，藉此形成層(1)而獲得集電體。

(比較例1)

使合成例2中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液以最終厚度成為43 μm 之方式均勻地流延於合成例1中所獲得之層(3)之膜表面上並於80℃下乾燥4分鐘，繼而於120℃下加熱4分鐘，於180℃下加熱4分鐘，於230℃下加熱4分鐘，藉此形成層(1)而獲得集電體。

(實施例2)

實施例1中，將合成例2中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合成例3中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得集電體。

(比較例2)

比較例1中，將合成例2中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合成例3中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與比較例1相同之方式獲得集電體。

(實施例3)

實施例1中，將合成例2中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合成例4中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得集電體。

(比較例3)

比較例1中，將合成例2中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合成例4中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與比較例1相同之方式獲得集電體。

(實施例4)

實施例1中，將合成例2中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合成例5中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與實施例1相同之方式獲得集電體。

(比較例4)

比較例1中，將合成例2中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合成例5中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與比較例1相同之方式獲得集電體。

(實施例5)

於合成例1中所獲得之層(3)之膜表面上，使用濺鍍裝置(產品名：NSP-6，昭和真空股份有限公司製造)及鎳(單體)之靶在濺鍍氣壓13.5 Pa(氬氣)、輸出900 W下進行60秒鐘成膜而形成厚度40 nm之層(2)之金屬薄膜層。

進而，使合成例2中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液以最終合計厚度成爲43 μm 之方式均勻地流延於層(2)之金屬薄膜層上並於80℃下乾燥4分鐘，繼而於120℃下加熱4分鐘，於180℃下加熱4分鐘，於230℃下加熱4分鐘，藉此形成層(1)而獲得集電體。

(實施例6)

於合成例1中所獲得之層(3)之膜表面上，使用濺鍍裝置(產品名：JFC-1600、日本電子股份有限公司製造)及金(單體)之靶在濺鍍氣壓15 Pa(大氣)、40 mA電流條件下進行90秒鐘成膜而形成厚度20 nm之層(2)之金屬薄膜層。

進而，使合成例2中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液以最終合計厚度成爲43 μm 之方式均勻地流延於層(2)之金屬薄膜層上並於80℃下乾燥4分鐘，繼而於120℃下加熱4分鐘，於180℃下加熱4分鐘，於230℃下加熱4分鐘，藉此形成層(1)而獲得集電體。

對於實施例1～6及比較例1～4中所獲得之集電體的厚度方向之每單位面積之電阻、表面電阻率、藉由T字剝離之層間密接性之試驗、對負極電位之耐久性之測定、對正極電位之耐久性、及電容維持率進行測定、評價，將結果示於表1。

再者，表面電阻率、藉由T字剝離之層間密接性係藉由以下之方法而進行測定、評價。

(表面電阻率之測定)

測定係使用低電阻率計 LORESTA-GP(MCP-T610、三菱化學 Analytech股份有限公司製造)，使4個探針抵壓於所製作之集電體之層(1)側之表面而測定表面電阻率。

(藉由T字剝離之層間密接性之試驗)

於所製作之集電體之層(1)側貼附鋁帶(商品名：AT-50、日東電工股份有限公司製造)並加工成寬度20 mm之短條狀，將鋁帶之端部與多層導電膜之端部固定於附接部。藉由測定拉扯兩端部並於鋁帶與層(1)、層(1)與層(2)、或層(3)與層(2)之任一層間剝離成T字型時之強度而進行評價。剝離之拉扯速度係設為60 mm/min，測定係使用數位式測力計(型號：DS2-20N、Imada股份有限公司製造)。

[表 1]

表1

	層(1)		層(2) 金屬薄 膜層	層(3)		厚度方向之每單 位面積之電阻 (mΩ · cm ²)	表面電 阻率 (Ω/□)	T字剝離 強度 (N/mm)	層(1)之負 極電位耐 久性	層(3)之正極 電位耐久性 (b/a)	電容維持 率(%)
	高分子材料1	導電性粒子1		高分子材 料3	導電性 粒子						
實施例1	環狀聚烯烴	銅粉	銅(濺鍍)	聚醯亞胺	碳粒子	140	1.8	0.3	3	0.02	44
實施例2	環狀聚烯烴	鎳粉	銅(濺鍍)	聚醯亞胺	碳粒子	150	4	0.37	3	0.02	43
實施例3	環狀聚烯烴	碳化鈦粉	銅(濺鍍)	聚醯亞胺	碳粒子	420	3.5	0.2	2	0.02	40
實施例4	聚乙炔醇	銅粉	銅(濺鍍)	聚醯亞胺	碳粒子	150	4.1	0.3	3	0.02	40
實施例5	環狀聚烯烴	銅粉	鎳(濺鍍)	聚醯亞胺	碳粒子	300	7	0.35	3	0.02	44
實施例6	環狀聚烯烴	銅粉	金(濺鍍)	聚醯亞胺	碳粒子	250	3.2	0.05	3	0.02	43
比較例1	環狀聚烯烴	銅粉	無	聚醯亞胺	碳粒子	450000	1300	0.01	3	0.02	0.1
比較例2	環狀聚烯烴	鎳粉	無	聚醯亞胺	碳粒子	15000	1100	0.005	2	0.02	0.5
比較例3	環狀聚烯烴	碳化鈦粉	無	聚醯亞胺	碳粒子	300000	1100	0.005	3	0.02	0.2
比較例4	聚乙炔醇	銅粉	無	聚醯亞胺	碳粒子	400000	1300	0.02	3	0.02	0.1

如表1所示，可知，於如實施例1～4般在層(1)與層(3)之間形成銅之金屬薄膜層作為層(2)的集電體中，不僅厚度方向之每單位面積之電阻及表面電阻大幅降低，而且亦改善了層間密接性。另外，可知，於如實施例5、6般使用鎳或金作為金屬薄膜層之情形時，亦與實施例1同樣，獲得厚度方向之每單位面積之電阻及表面電阻較低且層間密接性較高的集電體。根據該等而明確，本發明之電池用集電體於厚度方向之每單位面積之電阻及表面電阻優異且層間密接性優異。進而明確，使用實施例之集電體的電池之電容維持率均良好，因此電池之耐久性提昇。

(合成例6)

將環狀聚烯烴(商品名：ZEONOR 1410R、日本ZEON股份有限公司製造)44 g、科琴黑(商品名：EC600JD、Lion股份有限公司製造)6.6 g、乙基環己烷176 g及5 mm ϕ 之氧化鋯球450 g加入至氧化鋯製容器中並進行球磨機分散而獲得層(1)用導電性材料之分散液。分散條件係設為轉數500 rpm、45分鐘。

(合成例7)

對合成例1中所獲得之膜實施表面電暈處理而獲得層(3)之膜。

(合成例8)

利用球磨機對以重量比計按照20：3：180之比率混合聚乙烯醇(商品名：N型Gosenol(註冊商標)N-300、日本合成化學工業股份有限公司製造)、科琴黑(商品名：ECP600JD、Lion股份有限公司製造)及純水者實施分散處理而獲得層(1)用導電性材料之分散液。分散必需使用5 mm ϕ 之氧化鋯球以轉數500 rpm實施30分鐘處理。

(合成例9)

利用球磨機對以重量比計按照28：3.8：140之比率混合苯氧樹脂(商品名：YP-50S、新日本住金化學股份有限公司製造、重量平均分

子量 50000 ~ 70000、羥基當量 280 ~ 290 g/eq)、科琴黑(商品名：ECP600JD、Lion股份有限公司製造)及環己酮者實施分散處理而獲得碳分散液。分散必需使用 5 mm ϕ 之氧化鋯球以轉數 500 rpm 處理 30 分鐘。

以重量比計按照 171.8 : 10 : 2 之比率混合上述碳分散液、環氧樹脂(商品名：jER630、三菱化學股份有限公司製造、數量平均分子量 277、環氧當量 90 ~ 105 g/eq)及 2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚(商品名：DMP-30、日新EM股份有限公司製造)而獲得層(1)用導電性材料之分散液。

(合成例10)

利用球磨機對以重量比計按照 28.5 : 12.1 : 280 之比率混合苯氧樹脂(YP-50S、新日本住金化學股份有限公司製造、重量平均分子量 50000 ~ 70000、羥基當量 280 ~ 290 g/eq)、科琴黑(商品名：ECP600JD、Lion股份有限公司製造)及環己酮者實施分散處理而獲得碳分散液。分散必需使用 5 mm ϕ 之氧化鋯球以轉數 500 rpm 處理 30 分鐘。

以重量比計按照 320.6 : 92.5 : 10 之比率混合上述碳分散液、環氧樹脂(商品名：jER1004AF、三菱化學股份有限公司製造、數量平均分子量 1650、環氧當量 280 ~ 290 g/eq)及 2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚(商品名：DMP-30、日新EM股份有限公司製造)而獲得層(1)用導電性材料之分散液。

(合成例11)

利用球磨機對以重量比計按照 29.2 : 3.3 : 67.4 之比率混合環氧樹脂(商品名：jER828、三菱化學股份有限公司製造、環氧當量 184 ~ 194 g/eq)、科琴黑(商品名：ECP600JD、Lion股份有限公司製造)及二甲苯者實施分散處理而獲得碳分散液。分散必需使用 5 mm ϕ 之氧化鋯₅

球以轉數500 rpm處理30分鐘。

以重量比計按照10：1.6之比率混合上述碳分散液及三乙烯四胺(TETA、胺當量24.4 g/eq)而獲得層(1)用導電性材料之分散液。

(合成例12)

以重量比計按照9.07：1：30之比率調整聚異丁烯(EP400、Kaneka股份有限公司製造)、科琴黑(EC600JD、Lion股份有限公司製造)、及甲苯，使用5 mm ϕ 之氧化鋯球進行球磨機分散。分散條件係設為分批250 g、氧化鋯球500 g、轉數600 rpm、30分鐘。進而於以上述重量比計相當於0.93之硬化劑(於平均具有7.5個(-Si-O-)重複單元之甲基氫聚矽氧中，在鉑觸媒存在下添加氫矽烷基總量之2當量的 α -烯烴，於1分子中平均具有約5.5個氫矽烷基之化合物。該化合物之Si-H基含量為6 mmol/g)中，添加以上述重量比計相當於0.017之硬化延遲劑(Surfynol 61、日信化學工業股份有限公司製造)及以上述重量比計相當於0.012之硬化觸媒(Pt-VTS-3.0X、Umicore Japan股份有限公司製造)，進行攪拌及消泡而獲得層(1)用導電性材料之分散液。

(實施例7)

利用塗佈裝置(商品名：缺角輪塗佈機(Comma Coater)(註冊商標)、Hirano Tecseed股份有限公司製造)將合成例6中所獲得之分散液以最終合計厚度成為43 μm 之方式流延於合成例7中所獲得之層(3)之膜(厚度25 μm)上並於80 $^{\circ}\text{C}$ 下乾燥4分鐘，繼而於120 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱4分鐘，於180 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱4分鐘，於230 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱4分鐘，藉此於層(3)上形成層(1)而獲得積層膜。

於所獲得之積層膜之層(1)側表面，使用濺鍍裝置(產品名：NSP-6、昭和真空股份有限公司製造)及銅(單體)之靶於濺鍍氣壓13.5 Pa(氬氣)、輸出900 W下進行成膜，形成厚度100 nm之層(2)之銅薄膜層而獲得集電體。

另一方面，代替合成例7中所獲得之膜(層(3))而使用鋁箔(厚度30 μm)對合成例6中所獲得之分散液進行流延，於80℃下乾燥4分鐘後，藉由剝離而去除鋁箔，繼而於120℃、180℃、230℃下分別加熱4分鐘，藉此獲得電解液之溶劑阻斷性評價用之膜。

對於所獲得之集電體，進行厚度方向之每單位面積之電阻、負極電位耐久性、正極電位耐性、電解液之溶劑阻斷性、對負極(負極黏合劑樹脂)之密接性之測定、及厚度方向之每單位面積之電阻上升率之測定(確認高電阻覆膜之形成)。再者，於負極電位耐久性之試驗中，以隔片與層(2)之銅薄膜層接觸之方式設置工作電極並進行測定。另外，於正極電位耐久性之試驗中，算出以隔片與層(3)接觸之方式設置工作電極時之 b/a 。

(實施例8)

將銅箔膜層之厚度變更爲200 nm，除此以外，實施與實施例7相同之操作而獲得集電體。

(實施例9)

代替濺鍍裝置而使用真空蒸鍍裝置(產品名：EBH-6、ULVAC股份有限公司製造)形成層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例7相同之操作而獲得集電體。

(實施例10)

將層(2)之銅薄膜層之厚度變更爲200 nm，除此以外，實施與實施例9相同之操作而獲得集電體。

(實施例11)

作為層(2)之金屬薄膜層，使用鉻(單體)靶設置2 nm厚度之鉻薄膜層後，使用銅(單體)靶設置100 nm厚度之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例7相同之操作而獲得集電體。

(實施例12)

作為層(2)之金屬薄膜層，使用鎳(單體)靶設置2 nm厚度之鎳薄膜層後，使用銅(單體)靶設置100 nm厚度之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例7相同之操作而獲得集電體。

(實施例13)

利用塗佈裝置(商品名：缺角輪塗佈機(註冊商標)、Hirano Tecseed股份有限公司製造)將合成例8中所獲得之分散液以最終合計厚度成為15 μm 之方式流延於層(3)上，於30°C下加熱1小時、於150°C下加熱5分鐘，藉此於層(3)上形成層(1)而獲得積層膜。使用所獲得之積層膜實施與實施例7相同之操作，形成層(2)而獲得集電體。

另一方面，代替合成例7中所獲得之膜而使用鋁箔(厚度30 μm)對合成例8中所獲得之分散液進行流延並於30°C下乾燥1小時後，藉由剝離而去除鋁箔，繼而於150°C下加熱5分鐘，藉此獲得電解液之溶劑阻斷性評價用膜。

(實施例14)

利用塗佈裝置(商品名：缺角輪塗佈機(註冊商標)、Hirano Tecseed股份有限公司製造)將合成例9中所獲得之分散液以最終合計厚度成為15 μm 之方式流延於層(3)上，於50°C下加熱1小時、於150°C下加熱1小時、於180°C下加熱1小時而使其硬化，藉此於層(3)上形成層(1)而獲得積層膜。使用所獲得之積層膜實施與實施例7相同之操作，形成層(2)而獲得集電體。

另一方面，代替合成例7中所獲得之膜而使用PET膜(商品名：Lumirror、東麗股份有限公司製造厚度125 μm)對合成例9中所獲得之分散液進行流延並於50°C下乾燥1小時後，藉由剝離而去除PET膜，繼而於150°C下加熱1小時、於180°C下加熱1小時而使其硬化，藉此獲得電解液之溶劑阻斷性評價用膜。

(實施例15)

利用塗佈裝置(商品名：缺角輪塗佈機(註冊商標)、Hirano Tecseed股份有限公司製造)將合成例10中所獲得之分散液以最終合計厚度成為15 μm 之方式流延於層(3)上，於50℃下加熱1小時、於150℃下加熱1小時、於180℃下加熱1小時而使其硬化，藉此於層(3)上形成層(1)而獲得積層膜。使用所獲得之積層膜實施與實施例7相同之操作，形成層(2)而獲得集電體。

另一方面，代替合成例7中所獲得之膜而使用PET膜(商品名：Lumirror、東麗股份有限公司製造厚度125 μm)對合成例10中所獲得之分散液進行流延，於50℃下乾燥1小時後，藉由剝離而去除PET膜，繼而於150℃下加熱1小時、於180℃下加熱1小時而使其硬化，藉此獲得電解液之溶劑阻斷性評價用膜。

(實施例16)

利用塗佈裝置(商品名：缺角輪塗佈機(註冊商標)、Hirano Tecseed股份有限公司製造)將合成例11中所獲得之分散液以最終合計厚度成為15 μm 之方式流延於層(3)上，於150℃下加熱3小時而使其硬化，藉此於層(3)上形成層(1)而獲得積層膜。使用所獲得之積層膜實施與實施例7相同之操作，形成層(2)而獲得集電體。

另一方面，代替合成例7中所獲得之膜而使用PET膜(商品名：Lumirror、東麗股份有限公司製造厚度125 μm)對合成例11中所獲得之分散液進行流延，於50℃下乾燥1小時後，藉由剝離而去除PET膜，繼而於150℃下加熱3小時而使其硬化，藉此獲得電解液之溶劑阻斷性評價用膜。

(比較例5)

不設置層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例7相同之操作而獲得集電體。

(比較例6)

不設置層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例13相同之操作而獲得集電體。

(比較例7)

不設置層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例14相同之操作而獲得集電體。

(比較例8)

不設置層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例15相同之操作而獲得集電體。

(比較例9)

不設置層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例16相同之操作而獲得集電體。

(比較例10)

利用線棒塗佈器(桿No.30、塗佈速度1 cm/秒)將合成例12中所獲得之分散液以最終合計厚度成為40 μm 之方式流延於層(3)上，於150°C下乾燥10分鐘而使其硬化，藉此於層(3)上形成層(2)而獲得積層膜。將所獲得之積層膜作為集電體而評價各種物性。

另一方面，代替合成例7中所獲得之膜而使用鐵氟龍(註冊商標)對合成例12中所獲得之分散液進行流延，於150°C下乾燥10分鐘而使其硬化後，藉由剝離而去除鐵氟龍，獲得電解液之溶劑阻斷性評價用膜。

(比較例11)

使用比較例10中所獲得之積層膜進行與實施例7同樣之操作，形成層(2)而獲得集電體。

將以上之實施例7~16、比較例5~11中所獲得之膜及集電體之評價結果示於表2。

[表 2]

表2

	實施例										比較例							
	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	5	6	7	8	9	10	11	
電解液之溶劑阻斷性(mg)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	2.0	1.0	90	0.8	1.3	2.0	1.0	90	0.8	4000	4000	
厚度方向之每單位面積之電阻($m\Omega \cdot cm^2$)	60	60	60	60	60	63	60	60	60	60	70	70	70	70	70	170	150	
負極電位耐久性	2	2	2	2	2	2	2	2	2	7	2	2	2	2	7	6	6	
正極電位耐久性 (b/a)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
對負極之耐久性	90	100	90	100	100	100	100	100	100	100	1	1	10	20	20	200	100	
厚度方向之每單位面積之電阻上升率	200	150	200	150	150	200	200	200	200	200	15000	14000	16000	16000	15000	20000	1000	

如表2所示，關於在層(1)之負極側表面不存在層(2)之金屬薄膜層的比較例5～11之集電體，即便高分子基材自身具有正極及負極耐性，結果亦形成有高電阻覆膜，對負極之密接性不充分。關於高分子基材自身不具有溶劑阻斷性之比較例10、進而於其負極側表面追加金屬薄膜層之比較例11，結果亦形成有高電阻覆膜。相對於此，關於設置有層(2)之金屬薄膜層之實施例7～16之集電體，結果對負極之密接性提昇，可解決上述問題。藉此，明確本發明之電池用集電體具有對負極之平衡電位環境之穩定性、低電阻。進而，明確抑制與負極之密接性、高電阻覆膜之生成，本發明之電池用集電體抑制充放電下之電阻上升。

(合成例13)

將環狀聚烯烴(商品名：ZEONOR 1410R、日本ZEON股份有限公司製造)40 g、科琴黑(商品名：ECP600JD、Lion股份有限公司製造)4 g、板狀滑石(商品名：SG-95、日本滑石股份有限公司製造)24 g、乙基環己烷192 g及5 mm ϕ 之氧化鋯球450 g加入至氧化鋯製容器中並進行球磨機分散而獲得層(1)用導電性材料之分散液。分散條件係設為轉數500 rpm、45分鐘。

(合成例14)

以固形物成分濃度成為10 wt%之方式利用甲基環己烷稀釋經酸改性之聚烯烴溶液(商品名：Unistole(註冊商標)H-100，三井化學股份有限公司製造)而獲得底塗溶液。

(合成例15)

將乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(商品名：Sumitate(註冊商標)KA-30，住友化學股份有限公司製造)10 g、科琴黑(商品名：ECP600JD、Lion股份有限公司製造)1 g、甲苯190 g及5 mm ϕ 之氧化鋯球450 g加入至氧化鋯製容器中並進行球磨機分散而獲得底塗溶液。分散條件係設為

轉數500 rpm、45分鐘。

(合成例16)

將經改性之聚烯烴(商品名：Admer(註冊商標)QF500、三井化學股份有限公司製造)10 g、科琴黑10 g、科琴黑(商品名：ECP600JD、Lion股份有限公司製造)1 g、鄰二氯苯190 g及5 mm ϕ 之氧化鋯球450 g加入至氧化鋯製容器中並進行球磨機分散而獲得底塗溶液。分散條件係設為轉數500 rpm、45分鐘。

(合成例17)

一面攪拌一面於50℃下將經酸改性之SEBS(商品名：Tuftec (註冊商標)M1943、旭化成股份有限公司製造)10 g溶解於乙基環己烷90 g中而獲得底塗溶液。

(合成例18)

合成例17中，將經胺改性之SEBS經酸改性之SEBS變更為經胺改性之SEBS(商品名：f-DYNARON(註冊商標)8630P、JSR股份有限公司製造)，除此以外，以與合成例17相同之工序獲得經胺改性之SEBS底塗溶液。

(合成例19)

將經胺改性之SEBS(商品名：f-DYNARON(註冊商標)8630P、JSR股份有限公司製造)20 g、科琴黑(商品名：ECP600JD、Lion股份有限公司製造)2 g、乙基環己烷180 g及5 mm ϕ 之氧化鋯球450 g加入至氧化鋯製容器中並進行球磨機分散而獲得經碳化胺改性之SEBS底塗溶液。分散條件係設為轉數500 rpm、45分鐘。

(實施例17)

對合成例1中所獲得之層(3)之單層膜之單面實施電暈處理。於實施電暈處理之面利用線棒塗佈器(桿No.5、塗佈速度約3 cm/秒)塗佈合成例14之底塗溶液並於80℃下乾燥4分鐘、於120℃下乾燥4分鐘、於₅

180℃下乾燥4分鐘而獲得積層有接著層之層(3)。其次，將合成例13中所獲得之分散液以乾燥膜厚成爲18 μm 之方式塗佈於接著層上並於80℃下乾燥4分鐘、於120℃下乾燥4分鐘、於180℃下乾燥4分鐘而形成層(1)。

於所獲得之積層膜之塗佈乾燥有合成例13中所獲得之分散液的層(1)側之面，使用濺鍍裝置(產品名：NSP-6、昭和真空股份有限公司製造)及銅(單體)之靶於濺鍍氣壓13.5 Pa(氬氣)、輸出900 W下進行成膜，形成厚度200 nm之層(2)之銅薄膜層而獲得集電體。

對於所獲得之集電體，實施厚度方向之每單位面積之電阻、充放電試驗前後之集電體之密接力、對負極(負極黏合劑樹脂)之密接性之測定、及厚度方向之每單位面積之電阻上升率之測定(確認高電阻覆膜之形成)。

再者，集電體之密接力(積層時之層間密接力)係藉由以下之方法而進行測定、評價。

(積層時之層間密接力)

將所製造之集電體(充放電試驗前之集電體)、及下述充放電試驗後之集電體分別切割成2 cm×4 cm之尺寸，於層(2)之銅薄膜層側貼附強黏著鋁帶(商品名：AT-50、日東電工股份有限公司製造)，利用拉伸試驗機對於長度方向保持T字狀並直接貼附於層(2)上之鋁帶及層(3)進行拉伸，評價集電體之層間密接力。測定係使用數位式測力計(型號：DS2-20N、Imada股份有限公司製造)。若層間密接力爲1.0 N/20 mm以上，則可認爲密接力優異。

(充放電試驗後之集電體)

1.負極活性物質漿料之製作

於作爲負極活性物質之人造石墨95重量份、作爲黏合劑之聚偏二氟乙烯(KF9130：Kureha股份有限公司製造)5重量份中添加N-甲基-

2-吡咯烷酮(和光純藥工業股份有限公司製造)95重量份並進行攪拌及消泡而獲得負極活性物質漿料。

2.負極電極之製作

於各實施例及比較例中所製作之集電體上，利用刮刀於集電體之表面之第1層[層(2)之金屬薄膜層、或於表面未形成有層(2)之金屬薄膜層的集電體之層(1)]上塗佈上述1.中所製作之負極活性物質漿料並進行乾燥、加壓而獲得具有負極活性物質層之負極電極。

3.正極活性物質漿料之製作

於作為正極活性物質之鈷酸鋰88重量份、作為黏合劑之聚偏二氟乙烯(KF9130：Kureha股份有限公司製造)6重量份、作為導電助劑之乙炔黑6重量份中添加N-甲基-2-吡咯烷酮(和光純藥工業股份有限公司製造)95重量份並進行攪拌及消泡而獲得正極活性物質漿料。

4.正極電極之製作

面積與負極集電體相同，利用刮刀於厚度為20 μm 之鋁箔上塗佈上述3.中所製作之正極活性物質漿料並進行乾燥、加壓而獲得具有正極活性物質層之正極電極。

5.電池之製作

利用上述2.中所製作之負極電極、正極電極、及以大於負極電極之方式切割之聚丙烯製隔片(Celgard 2500、Celgard股份有限公司製造)、上述4.中所製作之正極電極、作為電解液的1 mol/L LiPF_6 之碳酸乙烯酯及碳酸二乙酯之混合溶液(體積比3：7、商品名：LBG-96533、岸田化學股份有限公司)而製作電池。

電池之製作係按照以下之工序並於氬氣環境下進行。於電池中依序重疊正極電極、含浸電解液之隔片、負極電極。此時，使正極活性物質層與隔片接觸，並且使負極活性物質層與隔片接觸。集電體係使層(3)與電解液不接觸。繼而，自正極電極及負極電極之外側插入

至二個SUS304製平板電極(分別設為電極A、電極B)間並進行加壓，以不引起氣體之出入之方式使電池成為密閉系統。

6.充放電測定

測定係按照以下之順序進行。將電池放入至45℃之恆溫槽內並靜置24小時。於45℃下以定電流定電壓方式(CCCV、電流：0.1 C、電壓：4.2 V)進行10小時充電。其後，以定電流(CC、電流：0.1 C)放電至2.5 V。將該充放電過程設為1個循環並重複5個循環。

其次，於45℃下以定電流定電壓方式(CCCV、電流：1 C、電壓：4.2 V)進行1小時充電。其後，以定電流(CC、電流：1 C)放電至2.5 V。將該充放電過程設為1個循環並重複300個循環。

其後，將電池解體而取出電極，利用碳酸二甲酯、N-甲基吡咯烷酮進行洗淨、乾燥而去除活性物質層，獲得充放電試驗後之集電體。

(實施例18)

實施例17中，將合成例14之底塗溶液變更為合成例15之底塗溶液，將底塗溶液塗佈時之線棒塗佈器之支數自No.5變更為No.12，將底塗塗佈後之乾燥時間變更為於80℃下4分鐘，除此以外，利用與實施例17相同之方法獲得集電體，實施厚度方向之每單位面積之電阻、充放電試驗前後之集電體之密接力、對負極黏合劑樹脂之密接性之測定、及厚度方向之每單位面積之電阻上升率之測定(確認高電阻覆膜之形成)。

(實施例19)

實施例18中，將合成例15之底塗溶液變更為合成例16之底塗溶液，除此以外，利用與實施例18相同之方法獲得集電體，實施厚度方向之每單位面積之電阻、充放電試驗前後之集電體之密接力、對負極(負極黏合劑樹脂)之密接性之測定、及厚度方向之每單位面積之電阻

上升率之測定(確認高電阻覆膜之形成)。

(實施例20)

實施例17中，將合成例14之底塗溶液變更爲合成例17之底塗溶液，將底塗塗佈後之乾燥時間變更爲於80℃下4分鐘，除此以外，利用與實施例17相同之方法獲得集電體，實施厚度方向之每單位面積之電阻、充放電試驗前後之集電體之密接力、對負極(負極黏合劑樹脂)之密接性之測定、及厚度方向之每單位面積之電阻上升率之測定(確認高電阻覆膜之形成)。

(實施例21)

實施例20中，將合成例17之底塗溶液變更爲合成例18之底塗溶液，除此以外，利用與實施例20相同之方法獲得集電體，實施厚度方向之每單位面積之電阻、充放電試驗前後之集電體之密接力、對負極(負極黏合劑樹脂)之密接性之測定、及厚度方向之每單位面積之電阻上升率之測定(確認高電阻覆膜之形成)。

(實施例22)

實施例20中，將合成例17之底塗溶液變更爲合成例19之底塗溶液，除此以外，利用與實施例20相同之方法獲得集電體，實施厚度方向之每單位面積之電阻、充放電試驗前後之集電體之密接力、對負極(負極黏合劑樹脂)之密接性之測定、及厚度方向之每單位面積之電阻上升率之測定(確認高電阻覆膜之形成)。

(比較例12)

對合成例1中所獲得之層(3)之導電性高分子層之單層膜之單面實施電暈處理。其次，以乾燥膜厚成爲18 μm 之方式塗佈合成例13中所獲得之分散液，於80℃下乾燥4分鐘、於120℃下乾燥4分鐘、於180℃下乾燥4分鐘而獲得集電體。對於所獲得之集電體，實施厚度方向之每單位面積之電阻、充放電試驗前後之集電體之密接力、對負極(負₅

極黏合劑樹脂)之密接性之測定、及厚度方向之每單位面積之電阻上升率之測定(確認高電阻覆膜之形成)。

將以上之實施例17～22及比較例12之測定結果示於表3。

[表 3]

表3

	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20	實施例21	實施例22	比較例12
充放電試驗前之每單位面積之電阻($m\Omega \cdot cm^2$)	180	200	200	190	200	150	110
充放電試驗前之集電體之密接性(N/20 mm)	3	2	3	2.5	2	3.5	0.3
充放電試驗後之集電體之密接性(N/20 mm)	3	2	3	2.5	2	3.5	0.3
對負極之密接性	100	100	100	100	100	100	1
厚度方向之每單位面積之電阻上升率	150	200	150	150	200	200	15000

比較例12中所獲得之集電體雖然為低電阻，但層間密接性較差，故而操作困難。另一方面，實施例17~22中所獲得之集電體不僅維持低電阻，而且於充放電試驗前後層間密接性均優異。另外，對電極黏合劑樹脂(負極)之密接性優異，抑制高電阻覆膜之形成，電池性能優異。無論是否於接著性樹脂中添加碳黑，實施例17、20及21中所獲得之集電體均可確保厚度方向之導電性。

(合成例20)

將乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(商品名：Sumitane(註冊商標)KA-30、住友化學股份有限公司製造)10 g、乙炔黑(商品名：Denka black(註冊商標)粉狀品、電化學工業股份有限公司製造)5 g、甲苯200 g及5 mm ϕ 之氧化鋯球450 g加入至氧化鋯製容器中並進行球磨機分散而獲得層(2)用導電性材料之分散液。分散條件係設為轉數500 rpm、45分鐘。

(合成例21)

合成例20中，將乙炔黑5 g變更為乙炔黑10 g，除此以外，以與合成例20相同之方式獲得層(2)用導電性材料之分散液。

(合成例22)

合成例20中，將乙炔黑5 g變更為乙炔黑20 g，除此以外，以與合成例20相同之方式獲得層(2)用導電性材料之分散液。

(實施例23)

將合成例20中所獲得之層(2)用導電性材料之分散液以最終之層(2)之厚度成為1 μm 之方式均勻地流延於合成例1中所獲得之層(3)之膜的表面上，於80℃下乾燥4分鐘，藉此於層(3)之膜上形成層(2)之高分子層。

進而，將合成例2之層(1)用導電性材料之分散液以最終之含計厚度成為44 μm 之方式均勻地流延於層(2)之高分子層上並於80℃下乾燥

4分鐘，繼而於120℃下加熱4分鐘，於180℃下加熱4分鐘，於230℃下加熱4分鐘，藉此形成層(1)之高分子層而獲得依序積層有層(1)之高分子層、層(2)之高分子層及層(3)之高分子層的膜狀集電體。

(比較例13)

將合成例2之層(1)用導電性材料之分散液以最終之合計厚度成為43 μm 之方式均勻地流延於合成例1之層(3)之膜之表面並於80℃下乾燥4分鐘，繼而於120℃下加熱4分鐘，於180℃下加熱4分鐘，於230℃下加熱4分鐘，藉此形成層(1)之高分子層而獲得集電體。

(實施例24)

實施例23中，將合成例2之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合成例3之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與實施例23相同之方式獲得集電體。

(實施例25)

實施例24中，將合成例20之層(2)用導電性材料之分散液變更爲合成例21中所獲得之層(2)用導電性材料之分散液，除此以外，以與實施例24相同之方式獲得集電體。

(實施例26)

實施例24中，將合成例20之層(2)用導電性材料之分散液變更爲合成例22中所獲得之層(2)用導電性材料之分散液，除此以外，以與實施例24相同之方式獲得集電體。

(比較例14)

比較例13中，將合成例2之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合成例3之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與比較例13相同之方式獲得集電體。

(實施例27)

實施例23中，將合成例2之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合

成例4之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與實施例23相同之方式獲得集電體。

(比較例15)

比較例13中，將合成例2之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合成例4之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與比較例13相同之方式獲得集電體。

(實施例28)

實施例23中，將合成例2之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合成例5之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與實施例23相同之方式獲得集電體。

(比較例16)

比較例13中，將合成例2之層(1)用導電性材料之分散液變更爲合成例5之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與比較例12相同之方式獲得集電體。

將實施例23～28及比較例13～16中所製作之集電體之各種測定結果示於表4。再者，面方向之導電性係藉由以下之方法而進行測定、評價。

(面方向之導電性)

於測定中，使用低電阻率計 Loresta GP(MCP-T610、三菱 Analytech公司製造)將LSP探針(MCP-TPLSP、三菱 Analytech公司製造)抵壓於所製作之集電體之層(3)側表面而測定表面電阻率。

[表 4]

表 4

	厚度方向之每單位面積之電阻 ($m\Omega \cdot cm^2$)	面方向之導電性 ($\Omega \cdot / \square$)	電解液之溶劑阻斷性 (mg)	負極電位 耐久性	正極電位 耐久性	電解液中所含之成分之阻斷性 (μm)	溶劑維持率 (%)
實施例23	2000	700	0.7	3	0.03	1以下	40
實施例24	1550	700	0.7	3	0.02	1以下	40
實施例25	700	600	0.7	3	0.02	1以下	40
實施例26	550	500	0.7	3	0.02	1以下	40
實施例27	2500	700	0.7	3	0.02	1以下	40
實施例28	2000	700	2	3	0.02	1以下	40
比較例13	450000	1300	0.7	3	0.02	1以下	10
比較例14	15000	1100	0.7	3	0.02	1以下	5
比較例15	300000	1100	0.7	3	0.02	1以下	5
比較例16	400000	1300	2	3	0.02	1以下	10

如表4所示，關於如比較例13～16般不具有層(2)之高分子層之集電體，具有電解液之阻斷性、電解液所含有之成分(離子)之阻斷性、對負極之平衡電位環境之穩定性及對正極之平衡電位環境之穩定性，面方向之導電性較高，但厚度方向之每單位面積之電阻較高。另外，電容維持率非常低。

另一方面，關於如實施例23～28般於層(1)之高分子層與層(3)之高分子層之間形成有層(2)之高分子層的集電體，具有電解液之阻斷性、電解液所含有之成分(離子)之阻斷性、對負極之平衡電位環境之穩定性及對正極之平衡電位環境之穩定性，面方向之導電性及厚度方向之每單位面積之電阻、以及電容維持率均優異。

(合成例23)

使環狀聚烯烴(商品名：ZEONOR 1410R、日本ZEON股份有限公司製造)10 g溶解於乙基環己烷30 g中，添加鎳粉(商品名：Ni-255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)10 g並使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)進行分散、消泡而獲得分散液。分散條件係設為公轉速度2000 rpm、90秒。

(合成例24)

使聚乙烯醇(商品名：N型Gosenol(註冊商標)N-300、日本合成化學工業股份有限公司製造)20 g溶解於純水180 g中，添加鎳粉(商品名：Ni-255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)20 g並使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)進行分散、消泡而獲得層(1)用導電性材料之分散液。分散條件係設為公轉速度2000 rpm、90秒。

(合成例25)

使苯氧樹脂(商品名：YP-50S、新日本住金化學股份有限公司製造、重量平均分子量50000～70000、羥基當量280～290 g/eq)15 g溶解於環己酮140 g中，添加鎳粉(商品名：Ni-255、平均粒徑2.2 μm、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)15 g並使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)進行分散、消泡而獲得分散液。分散條件係設為公轉速度2000 rpm、90秒。

以重量比率計按照320.7：10：2之比率混合上述分散液、環氧樹脂(商品名：jER630、三菱化學股份有限公司製造、數量平均分子量277、環氧基當量90～105 g/eq)及2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚(商品名：DMP-30、日新EM股份有限公司製造)而獲得層(1)用導電性材料之分散液。

(合成例26)

使苯氧樹脂(商品名：YP-50S、新日本住金化學股份有限公司製造、重量平均分子量50,000～70,000、羥基當量280～290 g/eq)25 g溶解於環己酮280 g中，添加鎳粉(商品名：Ni-255、平均粒徑2.2 μm、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)25 g並使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)進行分散、消泡而獲得分散液。分散條件係設為公轉速度2,000 rpm、90秒。

以重量比率計按照359.0：92.5：10之比率混合上述分散液、環氧樹脂(商品名：jER1004AF、三菱化學股份有限公司製造、數量平均分子量1650、環氧基當量280～290 g/eq)及2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚(商品名：DMP-30、日新EM股份有限公司製造)而獲得層(1)用導電性材料之分散液。

(合成例27)

使環氧樹脂(商品名：jER828、三菱化學股份有限公司製造、環氧基當量184~194 g/eq)29.2 g溶解於二甲苯67.4 g中，添加鎳粉(商品名：Ni-255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)29.2 g並使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)進行分散、消泡而獲得分散液。分散條件係設為公轉速度2000 rpm、90秒。

以重量比率計按照10：1.6之比率混合上述分散液及三乙烯四胺(TETA、胺當量24.4 g/eq)而獲得層(1)用導電性材料之分散液。
(合成例28)

將鎳粉變更為氮化鈦粉(TiN、平均粒徑1.9 μm 、日本新金屬股份有限公司製造)，除此以外，實施與合成例23相同之操作而獲得層(1)用導電性材料之分散液。
(合成例29)

使聚異丁烯(EP400、Kaneka股份有限公司製造)9.07 g溶解於甲苯30 g中，添加鎳粉(商品名：Ni-255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)9.07 g並使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)進行分散、消泡而獲得分散液。分散條件係設為公轉速度2000 rpm、90秒。進而，於以上述重量比計相當於0.93之硬化劑(於平均具有7.5個(-Si-O-)重複單元之甲基氫聚矽氧中，於鉑觸媒存在下添加氫矽烷基總量之2當量的 α -烯烴，於1分子中具有平均約5.5個氫矽烷基之化合物。該化合物之Si-H基含量為6 mmol/g)中，添加以上述重量比計相當於0.017之硬化延遲劑(Surfynol 61、日信化學工業股份有限公司製造)及以上述重量比計相當於0.012之硬化觸媒(Pt-VTS-3.0x、Umicore Japan股份有限公司製造)並進行攪拌及消泡而獲得層(1)用導電性材料之分散液。

(實施例29)

於合成例1中所獲得之層(3)用膜一側之表面，使用真空蒸鍍裝置(產品名：EBH-6、ULVAC股份有限公司製造)形成40 nm厚度之層(2)之銅薄膜層。

利用塗佈裝置(商品名：缺角輪塗佈機(註冊商標)、Hirano Tecseed股份有限公司製造)將合成例23中所獲得之分散液以最終合計厚度成為43 μm 之方式流延於上述層(3)的形成有層(2)之銅薄膜層之面上並於80℃下乾燥4分鐘，繼而於120℃下加熱4分鐘，於180℃下加熱4分鐘，於230℃下加熱4分鐘，藉此形成層(1)而獲得積層膜。

於所獲得之積層膜之層(1)側表面上，使用濺鍍裝置(產品名：NSP-6、昭和真空股份有限公司製造)及銅(單體)之靶於濺鍍氣壓13.5 Pa(氬氣)、輸出900 W下進行成膜，形成厚度100 nm之層(2)之銅薄膜層而獲得集電體。

另一方面，代替合成例1中所獲得之層(3)用膜而使用鋁箔(厚度30 μm)對合成例23中所獲得之分散液進行流延，於80℃下乾燥4分鐘後，藉由剝離而去除鋁箔，繼而於120℃、180℃、230℃下分別加熱4分鐘，藉此獲得電解液之溶劑阻斷性評價用膜。

對於所獲得之集電體，實施厚度方向之每單位面積之電阻、電解液之溶劑阻斷性、電解液所含有之成分之阻斷性、對負極電位之耐久性、對正極電位之耐久性、對負極(黏合劑樹脂)之密接性、及電容維持率之測定。再者，於負極電位耐久性之試驗中，以隔片與層(1)側表面之層(2)之金屬薄膜層接觸之方式設置工作電極並進行測定。另外，於正極電位耐久性之試驗中，算出以隔片與層(3)接觸之方式設置工作電極時之 b/a 。

(實施例30)

將合成例23中所獲得之分散液變更爲合成例24中所獲得之分散 s

液，除此以外，實施與實施例29相同之操作而獲得集電體。另一方面，代替合成例1中所獲得之層(3)用膜而使用鋁箔(厚度30 μm)對合成例24中所獲得之分散液進行流延，於30℃下乾燥1小時後，藉由剝離而去除鋁箔，繼而於150℃下加熱5分鐘，藉此獲得電解液之溶劑阻斷性評價用膜。

(實施例31)

將合成例23中所獲得之分散液變更爲合成例25中所獲得之分散液，除此以外，實施與實施例29相同之操作而獲得集電體。另一方面，代替合成例1中所獲得之層(3)用膜而使用PET膜(商品名：Lumirror、東麗股份有限公司製造厚度125 μm)對合成例25中所獲得之分散液進行流延，於50℃下乾燥1小時後，藉由剝離而去除PET膜，繼而於150℃下加熱1小時、於180℃下加熱1小時而使其硬化，藉此獲得電解液之溶劑阻斷性評價用膜。

(實施例32)

將合成例23中所獲得之分散液變更爲合成例26中所獲得之分散液，除此以外，實施與實施例29相同之操作而獲得集電體。另一方面，代替合成例1中所獲得之層(3)用膜而使用PET膜(商品名：Lumirror、東麗股份有限公司製造厚度125 μm)對合成例26中所獲得之分散液進行流延，於50℃下乾燥1小時後，藉由剝離而去除PET膜，繼而於150℃下加熱1小時、於180℃下加熱1小時而使其硬化，藉此獲得電解液之溶劑阻斷性評價用膜。

(實施例33)

將合成例23中所獲得之分散液變更爲合成例27中所獲得之分散液，除此以外，實施與實施例29相同之操作而獲得集電體。另一方面，代替合成例1中所獲得之層(3)用膜而使用PET膜(商品名：Lumirror、東麗股份有限公司製造厚度125 μm)對合成例27中所獲得之

分散液進行流延，於50℃下乾燥1小時後，藉由剝離而去除PET膜，繼而於150℃下加熱3小時而使其硬化，藉此獲得電解液之溶劑阻斷性評價用膜。

(實施例34)

作為層(1)側表面之層(2)之金屬薄膜層之形成方法，代替濺鍍裝置而使用真空蒸鍍裝置(產品名：EBH-6、ULVAC股份有限公司製造)形成層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例29相同之操作而獲得集電體。

(實施例35)

將合成例23中所獲得之分散液變更為合成例28中所獲得之分散液，除此以外，實施與實施例29相同之操作而獲得集電體。

(實施例36)

於層(1)側表面不形成層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例29相同之操作而獲得集電體。

(實施例37)

於層(1)側表面不形成層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例30相同之操作而獲得集電體。

(實施例38)

於層(1)側表面不形成層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例31相同之操作而獲得集電體。

(實施例39)

於層(1)側表面不形成層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例32相同之操作而獲得集電體。

(實施例40)

於層(1)側表面不形成層(2)之銅薄膜層，除此以外，實施與實施例33相同之操作而獲得集電體。

(比較例17)

於合成例1中所獲得之層(3)用膜之一表面，使用真空蒸鍍裝置(產品名：EBH-6、ULVAC股份有限公司製造)形成40 nm厚度之層(2)之銅薄膜層。

利用線棒塗佈器(桿No.30、塗佈速度1 cm/秒)將合成例29中所獲得之分散液以最終合計厚度成為40 μm之方式流延於上述層(3)的形成有銅薄膜層之面上，於150℃下乾燥10分鐘而使其硬化，藉此形成層(1)而獲得積層膜。

於所獲得之積層膜之層(1)側表面，使用濺鍍裝置(產品名：NSP-6、昭和真空股份有限公司製造)及銅(單體)之靶於濺鍍氣壓13.5 Pa(氬氣)、輸出900 W下進行成膜，形成厚度100 nm之層(2)之銅薄膜層而獲得集電體。

另一方面，代替合成例1中所獲得之層(3)用膜而使用鐵氟龍(註冊商標)對合成例29中所獲得之分散液進行流延，於150℃下乾燥10分鐘而使其硬化後，藉由剝離而去除鐵氟龍，獲得電解液之溶劑阻斷性評價用膜。

(比較例18)

於合成例1中所獲得之層(3)用膜之一表面，使用濺鍍裝置(產品名：NSP-6、昭和真空股份有限公司製造)及銅(單體)之靶於濺鍍氣壓13.5 Pa(氬氣)、輸出900 W下進行成膜，形成厚度100 nm之層(2)之銅薄膜層而獲得集電體。對於所獲得之集電體，進行厚度方向之每單位面積之電阻、電解液之溶劑阻斷性、電解液所含有之成分之阻斷性、對負極電位之耐久性、對正極電位之耐久性、對負極(負極黏合劑樹脂)之密接性、及電容維持率的確認。再者，於負極電位耐久性之試驗中，在於集電體上設置有銅薄膜層之狀態下以隔片與銅薄膜層接觸之方式設置工作電極並進行測定。另外，對於電解液之溶劑阻斷性，

在形成有銅薄膜層之狀態下進行測定。

關於電解液所含有之成分之阻斷性、對負極電位之耐久性、及電容維持率之確認，於試驗中集電體分解而無法正常地評價。

(比較例19)

以合成例1中所獲得之層(3)用膜作為集電體，進行厚度方向之每單位面積之電阻、電解液之溶劑阻斷性、電解液所含有之成分之阻斷性、及對負極電位之耐久性、對正極電位之耐久性、對負極(負極黏合劑樹脂)之密接性、電容維持率的確認。

關於電解液所含有之成分之阻斷性、對負極電位之耐久性、及電容維持率之確認，於試驗中集電體分解而無法正常地評價。

(參考例)

使用厚度20 μm 之銅箔作為集電體而進行電容維持率之確認。

將實施例29～40及比較例17～19及參考例中進行評價、測定之各種結果示於表5。

[表5]

表5

	實施例													比較例			參考例
	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	17	18	19		
厚度方向之每單位面積之電阻 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	70	70	70	70	70	70	120	85	85	85	85	160	180	70	70	-	
電解液之溶劑阻斷性 (mg)	1.3	2	1	90	0.8	1.3	1.3	1.3	2	1	90	0.8	4000	1	1	-	
電解液所含有之成分之阻斷性(μm)	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	≤ 1	18	無法評價	無法評價	-	
負極電位耐久性	2	2	2	2	7	2	2	2	2	2	2	2	6	無法評價	無法評價	-	
正極電位耐久性(b/a)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	-	
對負極之密接性	100	100	100	100	100	100	90	60	60	60	60	50	100	100	50	-	
電容維持率(%)	65	65	60	60	60	65	55	40	40	40	40	35	10	無法評價	無法評價	60	

如表5所示，關於高分子基材自身不具有溶劑阻斷性之比較例17，結果即便於負極側表面設置金屬薄膜層，電容維持率亦不充分。關於不具有作為負極電位耐久性樹脂層之層(1)之比較例18，即便於負極側表面具有金屬薄膜層，材料亦分解而無法實施電池試驗。關於自比較例18中進而省略金屬薄膜層之比較例19，於負極電位耐久性之評價時，材料亦分解而無法實施電池試驗。

相對於此，如表5所示，關於設置有層(2)之金屬薄膜層之實施例29～40之集電體，結果可解決上述問題。藉此，明確本發明之集電體具有對負極之平衡電位環境之穩定性、低電阻。進而，如實施例29～35所示，與負極之密接性優異，抑制電容維持率之下降，本發明之集電體可維持充放電下之與負極活性物質之電性接觸，可抑制活性物質之反應之面內不均。

(合成例30)

於合成例1中所獲得之層(3)用膜之單面，使用濺鍍裝置(產品名：NSP-6、昭和真空股份有限公司製造)及銅(單體)之靶在濺鍍氣壓13.5 Pa(氬氣)、輸出900 W下進行30秒鐘成膜而形成厚度40 nm之層(2)之金屬薄膜層。

(實施例41)

準備大致球狀鎳粒子(商品名：Ni255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)10 g，利用高速搗碎機(型號：ANS-143PL、日陶科學股份有限公司製造)進行60分鐘處理而獲得縱橫比為15、平均厚度為0.6 μm 之板狀鎳粒子。

利用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)對該板狀鎳粒子10 g、環狀聚烯烴樹脂(商品名：ZEONOR 1410R、日本ZEON股份有限公司製造)10 g、及乙基環己烷30 g進行分散、消泡而獲得分散液。分散條件係設

為公轉速度2000 rpm、90秒。

利用塗佈裝置(商品名：缺角輪塗佈機(註冊商標)、Hirano Tecseed股份有限公司製造)將該分散液以最終厚度成為12 μm 之方式流延於合成例30中所獲得之層(2)之金屬薄膜層上，於80℃下乾燥4分鐘，繼而180℃下加熱4分鐘，形成層(1)而獲得積層之膜(37 μm 厚度)。

於所獲得之積層膜之(1)側表面，使用濺鍍裝置(產品名：NSP-6、昭和真空股份有限公司製造)及銅(單體)之靶於濺鍍氣壓13.5 Pa(氬氣)、輸出900 W下進行成膜，形成厚度100 nm之層(2)之銅薄膜層而獲得集電體。

對於所獲得之集電體之膜，進行厚度方向之每單位面積之電阻、負極電位耐久性、正極電位耐久性、表面平滑性、集電體之翹曲情況、及電容維持率的測定。

再者，表面平滑性、集電體之翹曲情況、及導電性粒子之縱橫比、平均厚度係以如下方式進行測定。

(表面平滑性)

對實施例中所獲得之形成層(2)前之集電體的層(1)側表面之最大高度Rz(基於JIS2001)進行測定。若Rz之值為10 μm 以下，則判斷表面平滑性優異。測定には掃描式共焦點雷射顯微鏡(型號：VK-8700、基恩士(Keyence)股份有限公司製造)。

(集電體之翹曲情況)

於露點為-40℃之乾燥室內，將實施例中所獲得之集電體(製造後立即利用鋁夾盤袋進行密封保管)切割成5 cm□之正方形並靜置於水平板上時，使自各頂點至板之距離平均化而設為集電體之翹曲。再者，翹曲係使各頂點朝向自板上隆起之方向並靜置而進行測定。另外，於翹曲過大而捲曲一周以上之情形時，設為×(NG)。再者，翹曲

之測定係於乾燥後在低濕環境下進行。若集電體之翹曲為5 mm以下，則認為優異。

(導電性粒子之縱橫比、平均厚度之測定方法)

利用掃描式電子顯微鏡(S-4800、日立製作所股份有限公司製造)以3萬～10萬倍觀察實施例中所獲得之導電性粒子1，對於任意之10個粒子測定各自之厚度(最小直徑)及最大直徑，其後計算其最大直徑/厚度並算出算術平均值，藉此估算縱橫比。另外，以相同之方式估算平均厚度。

(實施例42)

準備大致球狀鎳粒子(商品名：Ni255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)10 g，利用高速搗碎機(型號：ANS-143PL、日陶科學股份有限公司製造)進行60分鐘處理而獲得縱橫比為15、平均厚度為0.6 μm 之板狀鎳粒子。利用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)對該板狀鎳粒子10 g、環氧樹脂(商品名：jER828、三菱化學股份有限公司製造、環氧當量：184～194 g/eq)8.7 g、三乙烯四胺(TETA)1.3 g、及二甲苯30 g進行分散、消泡而獲得分散液。分散條件係設為公轉速度2000 rpm、90秒。

實施例41中，將分散液變更為上述分散液，於150℃下加熱3小時而使其硬化，除此以外，實施與實施例41相同之操作而獲得集電體。

對於所獲得之集電體，實施厚度方向之每單位面積之電阻、負極電位耐久性、正極電位耐久性、表面平滑性、集電體之翹曲情況、及電容維持率的測定。

(實施例43)

準備大致球狀鎳粒子(商品名：Ni255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)10 g，利用高速搗碎機(型號：ANS₅

143PL、日陶科學股份有限公司製造)進行30分鐘處理而獲得縱橫比為10、平均厚度為1 μm 之板狀鎳粒子。使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)對該板狀鎳粒子10 g、苯氧樹脂(商品名：YP-50S、新日本住金化學股份有限公司製造、重量平均分子量50000~70000、羥基當量：280~290 g/ep)7.4 g、環己酮40 g進行分散、消泡而獲得分散液。

進而，於上述分散液中追加環氧樹脂(商品名：jER630、三菱化學股份有限公司製造、數量平均分子量277、環氧當量：90~105 g/eq)2.6 g及2,4,6-三(二甲基胺基甲基)苯酚(商品名：DMP-30、日新EM股份有限公司製造)0.5 g，以最終厚度成為12 μm 之方式於合成例30中所獲得之層(2)之金屬薄膜層上進行塗膜，依序於50℃下加熱1小時、於100℃下加熱1小時、於150℃下加熱1小時而使其硬化而形成層(1)，除此以外，實施與實施例41相同之操作而獲得集電體之膜。

對於所獲得之集電體之膜，實施厚度方向之每單位面積之電阻、負極電位耐久性、正極電位耐久性、表面平滑性、集電體之翹曲情況、及電容維持率的測定。

(實施例44)

準備大致球狀鎳粒子(商品名：Ni255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)10 g，利用高速搗碎機(型號：ANS-143PL、日陶科學股份有限公司製造)進行10分鐘處理而獲得縱橫比為5、平均厚度為3 μm 之板狀鎳粒子。使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)對該板狀鎳粒子10 g、聚乙烯醇(商品名：N型Gosenol(註冊商標)N-300、日本合成化學工業股份有限公司製造)10 g、及純水40 g進行分散、消泡而獲得分散液。

實施例41中，將分散液變更為上述分散液，於30℃下乾燥1小

時、於150℃下乾燥5分鐘，除此以外，實施與實施例41相同之操作而獲得集電體。

對於所獲得之集電體，實施厚度方向之每單位面積之電阻、負極電位耐久性、正極電位耐久性、表面平滑性、集電體之翹曲情況、及電容維持率的測定。

將實施例41～44中測得之值示於表6。

[表6]

表6

	實施例			
	41	42	43	44
厚度方向之每單位面積之電阻 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	80	110	95	95
負極電位耐久性	3	3	3	3
正極電位耐久性(b/a)	0.03	0.03	0.03	0.03
表面平滑性(μm)	1.5	1.5	3	5
集電體之翹曲情況(mm)	3	2	2	3
溶劑維持率(%)	55	53	53	55

如表6所示，明確於負極側表面具有金屬薄膜層之本發明之集電體具有對負極之平衡電位環境之穩定性及電解液之溶劑阻斷性，且厚度方向之每單位面積之電阻較低。另外明確，顯示較高之電容維持率，電池之耐久性亦優異。進而，藉由板狀形狀之導電性粒子，可降低高分子材料之線膨脹係數，故而即便為積層有線膨脹係數差異較大之高分子材料的複層構成之集電體，亦可抑制翹曲產生。因此，若使用本發明之集電體，則可使電池輕量化，進而集電體之表面平滑性優異，即便為複層構成亦可抑制翹曲，因此可獲得品質穩定之電池。

(製造例1)

將合成例2中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液以最終之合計厚度成為43 μm 之方式均勻地流延於合成例30中所獲得之層(2)之金屬

薄膜層上並於80℃下乾燥4分鐘，繼而於120℃下加熱4分鐘，於180℃下加熱4分鐘，於230℃下加熱4分鐘，藉此形成層(1)之高分子導電性層而獲得包含層(2)之金屬薄膜層及層(3)的複層膜。

(製造例2)

製造例1中，將合成例2之分散液變更爲合成例3中所獲得之層(1)用導電性材料之分散液，除此以外，以與製造例1相同之方式形成層(1)之高分子導電性層而包含層(1)之高分子導電性層、層(2)之金屬薄膜層及層(3)的複層膜。

(實施例45)

對製造例1中所獲得之複層膜之層(1)側表面進行電暈處理(700 W · min/m²)而獲得集電體。

所獲得之集電體的厚度方向之每單位面積之電阻爲130 mΩ · cm²，溶劑透過量爲0.7 mg，負極電位耐久性爲3，正極電位耐久性爲0.03，鋰元素之浸入深度爲1 μm以下，表層之表面的金屬元素之存在率爲0.8%，電容維持率爲45%。

再者，表層之表面的金屬元素之存在率係以如下方式進行測定。

(表層之表面的金屬元素之存在率)

利用X射線光電子光譜裝置(Quantum 2000、Ulvac-phi股份有限公司製造、X射線源AlKα、輸出25 W)對集電體之層(1)側表面進行元素分析。此時，將金屬元素相對於全部檢測元素之原子量比之比率設爲金屬元素之存在率。

(實施例46)

利用砂紙(#1000、三共理化股份有限公司製造)對製造例1中所獲得之複層膜之層(1)側表面進行20次研磨而獲得集電體。

所獲得之集電體的厚度方向之每單位面積之電阻爲125 mΩ ·

cm²，溶劑透過量為0.7 mg，負極電位耐久性為3，正極電位耐久性為0.03，鋰元素之浸入深度為1 μm以下，表層之表面的金屬元素之存在率為1.0%，電容維持率為50%。

(實施例47)

實施例45中，將製造例1中所獲得之複層膜變更為製造例2中所獲得之複層膜，除此以外，以與實施例45相同之方式獲得集電體。

所獲得之集電體的厚度方向之每單位面積之電阻為140 mΩ · cm²，溶劑透過量為0.7 mg，負極電位耐久性為3，正極電位耐久性為0.03，鋰元素之浸入深度為1 μm以下，表層之表面的金屬元素之存在率為0.7%，電容維持率為35%。

(實施例48)

實施例46中，將製造例1中所獲得之複層膜變更為製造例2中所獲得之複層膜，除此以外，以與實施例46相同之方式獲得集電體。

所獲得之集電體的厚度方向之每單位面積之電阻為130 mΩ · cm²，溶劑透過量為0.7 mg，負極電位耐久性為3，正極電位耐久性為0.03，鋰元素之浸入深度為1 μm以下，表層之表面的金屬元素之存在率為1.1%，電容維持率為50%。

(合成例31)

於合成例1中所獲得之層(3)之膜表面上，使用濺鍍裝置(產品名：NSP-6、昭和真空股份有限公司製造)及銅(單體)之靶在濺鍍氣壓13.5 Pa(氬氣)、輸出900 W下進行30秒鐘成膜而形成厚度40 nm之層(2)之金屬薄膜層。

(合成例32)

使環狀聚烯烴(商品名：ZEONOR 1410R、日本ZEON股份有限公司製造)10 g溶解於乙基環己烷30 g中，添加銅粉(商品名：MF-D1、平均粒徑5.9 μm、三井金屬礦業股份有限公司製造)10 g，使用自轉 · s

公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)進行分散、消泡而獲得層(1)之區域B用分散液。分散條件係設為公轉速度2000 rpm、90秒。

(合成例33)

合成例32中，將銅粉(商品名：MF-D1、平均粒徑5.9 μm 、三井金屬礦業股份有限公司製造)變更為鎳粉(商品名：Ni-255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)，除此以外，以與合成例32相同之方式獲得層(1)之區域B用分散液。

(合成例34)

使聚乙烯醇(商品名：N型Gosenol(註冊商標)N-300、日本合成化學工業股份有限公司製造)10 g溶解於純水30 g中，添加銅粉(商品名：MF-D1、平均粒徑5.9 μm 、三井金屬礦業股份有限公司製造)10 g，使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)進行分散、消泡而獲得層(1)之區域B用分散液。分散條件係設為公轉速度2000 rpm、90秒。

(合成例35)

使環狀聚烯烴(商品名：ZEONOR 1410R、日本ZEON股份有限公司製造)10 g溶解於乙基環己烷30 g中，添加鎳粉(商品名：商品名：Ni-255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)40 g，使用自轉・公轉混合機(產品名：「去泡攪拌太郎(註冊商標)」ARE-310、Thinky股份有限公司製造)進行分散、消泡而獲得層(1)之區域A用分散液。分散條件係設為公轉速度2000 rpm、90秒。

(合成例36)

合成例35中，將鎳粉(商品名：Ni-255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)變更為乙炔黑(商品名：Denka black(註冊商標)粉狀品、電化學工業股份有限公司製造)，除此以

外，以與合成例35相同之方式獲得層(1)之區域A用分散液。

(合成例37)

合成例36中，將乙炔黑40 g變更爲乙炔黑10 g，除此以外，以與合成例36相同之方式獲得層(1)之區域A用分散液。

(合成例38)

合成例35中，將鎳粉(商品名：Ni-255、平均粒徑2.2 μm 、福田金屬箔粉工業股份有限公司製造)變更爲奈米碳管(VGCF-H(註冊商標)、昭和電工股份有限公司製造)，除此以外，以與合成例35相同之方式獲得層(1)之區域A用分散液。

(合成例39)

將乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(商品名：Sumitate(註冊商標)KA-30、住友化學股份有限公司製造)10 g、乙炔黑(商品名：Denka black(註冊商標)粉狀品、電化學工業股份有限公司製造)40 g、甲苯200 g及5 mm ϕ 之氧化鋯球450 g加入至氧化鋯製容器中並進行球磨機分散而獲得層(2)用導電性材料之分散液。分散條件係設爲轉數500 rpm、45分鐘。

(實施例49)

將合成例32中所獲得之層(1)之區域B用分散液以最終之合計厚度成爲43 μm 之方式均勻地流延於合成例31中所獲得之膜之層(2)之金屬薄膜層上並於80°C下乾燥4分鐘，繼而於120°C下加熱4分鐘、於180°C下加熱4分鐘、於230°C下加熱4分鐘。

進而，對合成例35中所獲得之層(1)之區域A用分散液以最終之合計厚度成爲44 μm 之方式進行均勻地流延，於80°C下乾燥4分鐘，繼而於120°C下加熱4分鐘，於180°C下加熱4分鐘，於230°C下加熱4分鐘，藉此獲得包含層(1)、層(2)之金屬薄膜層、及層(3)之複層膜的集電體。

(實施例50)

實施例49中，將合成例35中所獲得之層(1)之區域A用分散液變更爲合成例36中所獲得之層(1)之區域A用分散液，除此以外，以與實施例49相同之方式獲得集電體。

(實施例51)

實施例49中，將合成例35中所獲得之層(1)之區域A用分散液變更爲合成例37中所獲得之層(1)之區域A用分散液，除此以外，以與實施例49相同之方式獲得集電體。

(實施例52)

實施例49中，將合成例35中所獲得之層(1)之區域A用分散液變更爲合成例38中所獲得之層(1)之區域A用分散液，除此以外，以與實施例49相同之方式獲得集電體。

(實施例53)

實施例49中，將合成例32中所獲得之層(1)之區域B用分散液變更爲合成例33中所獲得之層(1)之區域B用分散液，除此以外，以與實施例49相同之方式獲得集電體。

(實施例54)

實施例53中，將合成例35中所獲得之層(1)之區域A用分散液變更爲合成例36中所獲得之層(1)之區域A用分散液，除此以外，以與實施例53相同之方式獲得集電體。

(實施例55)

實施例53中，將合成例35中所獲得之層(1)之區域A用分散液變更爲合成例37中所獲得之層(1)之區域A用分散液，除此以外，以與實施例53相同之方式獲得集電體。

(實施例56)

實施例53中，將合成例35中所獲得之層(1)之區域A用分散液變更

為合成例38中所獲得之層(1)之區域A用分散液，除此以外，以與實施例53相同之方式獲得集電體。

(實施例57)

實施例49中，將合成例32中所獲得之層(1)之區域B用分散液變更為合成例34中所獲得之層(1)之區域B用分散液，除此以外，以與實施例49相同之方式獲得集電體。

(實施例58)

實施例57中，將合成例35中所獲得之層(1)之區域A用分散液變更為合成例39中所獲得之層(2)用導電性材料之分散液，除此以外，以與實施例57相同之方式獲得集電體。

將與以上之實施例49～58中所獲得之集電體相關的各種測定、評價結果示於表7。

[表 7]

表 7

		實施例49	實施例50	實施例51	實施例52	實施例53	實施例54	實施例55	實施例56	實施例57	實施例58
高分子層1	區域A之導電性粒子	鎳粉	乙炔黑	乙炔黑	VGCF-H	鎳粉	乙炔黑	乙炔黑	VGCF-H	鎳粉	乙炔黑
	區域A之導電性粒子(重量%)	80	80	50	80	80	80	80	80	80	80
	區域B之導電性粒子	銅粉	銅粉	銅粉	銅粉	鎳粉	鎳粉	鎳粉	鎳粉	銅粉	銅粉
	區域B之導電性粒子(重量%)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
厚度方向之每單位面積之電阻 (mΩ・cm ²)		150	200	1000	200	160	240	1200	250	160	160
溶劑維持率(%)		45	50	40	50	45	50	35	50	45	45
電解液之溶劑阻斷性(mg)		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
負極電位耐久性		3	8	5	7	3	8	5	7	3	8
正極電位耐久性		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
電解液中所含有之成分之阻斷性(μm)		2以上	2以上	2以上	2以上	2以上	2以上	2以上	2以上	2以上	2以上

如表7所示，可知如實施例49～57般，於層(1)之含有含金屬元素之導電性粒子的區域B之表面存在含有碳系導電性粒子、或

含有含金屬元素之導電性粒子且其濃度相對於區域B變高之區域A的集電體，電容維持率較高，因此可改善電性接觸及活性物質之反應之面內不均。於表面具有層(2)之實施例58之集電體亦同樣。

【符號說明】

1	鐵氟龍嵌段
2	O環
3	樣品用膜
4	壓膜
5	碳酸酯系溶劑
10	電池用集電體

申請專利範圍

1. 一種電池用集電體，其具有：

(1)層(1)，其由包含含有選自由以下之(a)~(d)所構成之群中之至少一種的高分子材料1及導電性粒子1之導電性材料所形成，

(a)具有脂環式結構之高分子化合物

(b)具有羥基之飽和烴系高分子化合物

(c)苯氧樹脂及環氧樹脂

(d)胺當量為120 g/eq以下之胺及環氧樹脂(其中，環氧樹脂與胺之調配比以胺之活性氫數相對於環氧樹脂之官能基數之比計為1.0以上)；

(2)層(2)，其形成於上述層(1)之至少一表面，為金屬薄膜層、或包含含有高分子材料2及碳系導電性粒子2之導電性材料之層；及

(3)層(3)，其由包含高分子材料3及導電性粒子之導電性材料所形成。

2. 如請求項1之電池用集電體，其中高分子材料2包含選自由彈性體、經改性之聚烯烴、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺所構成之群中之至少一種。

3. 如請求項1或2之電池用集電體，其中高分子材料3對正極電位具有耐久性。

4. 如請求項1至3中任一項之電池用集電體，其中(a)具有脂環式結構之高分子化合物於主鏈具有來自環狀烯烴之結構單元。

5. 如請求項1至4中任一項之電池用集電體，其中(a)具有脂環式結構之高分子化合物具有縮合環結構之脂環式結構。

6. 如請求項1至5中任一項之電池用集電體，其中(a)具有脂環式結

構之高分子化合物為降 萜烯系聚合物及/或其氫化物。

7. 如請求項1至3中任一項之電池用集電體，其中(b)具有羥基之飽和烴系高分子化合物為具有乙烯醇之結構單元作為主成分之乙烯醇(共)聚合物。
8. 如請求項1至3中任一項之電池用集電體，其中(c)之環氧樹脂之環氧當量為500 g/eq以下。
9. 如請求項1至8中任一項之電池用集電體，其中導電性粒子1為碳系導電性粒子。
10. 如請求項1至8中任一項之電池用集電體，其中導電性粒子1為含金屬元素之導電性粒子。
11. 如請求項1至10中任一項之電池用集電體，其中導電性粒子1為含有金屬元素且縱橫比為5以上之板狀形狀之導電性粒子。
12. 如請求項10或11之電池用集電體，其中上述金屬元素為選自由鉑、金、銀、銅、鎳、鉻、鋅及鈦所構成之群中之至少1種。
13. 如請求項1至12中任一項之電池用集電體，其中層(2)配置於層(1)與層(3)之間。
14. 如請求項1至13中任一項之電池用集電體，其中在表層具有層(1)，上述表層之至少一表面的金屬元素之存在率以原子數比計相對於全部元素為0.5%以上。
15. 如請求項1至13中任一項之電池用集電體，其中於表層具有層(1)，上述表層之至少一表面係去除高分子而使上述含金屬元素之導電性粒子露出。
16. 如請求項15之電池用集電體，其中上述表層之表面係藉由電暈處理、電漿處理、噴射處理、研磨處理、刷洗處理、離子束處理之任一者而去除高分子。
17. 如請求項1至13中任一項之電池用集電體，其中層(1)具有以下之

區域A及區域B：

區域A：

位於層(1)之一表面，

含有碳系導電性粒子、或

含有含金屬元素之導電性粒子且其濃度相對於區域B變高之區域；

區域B：

含有含金屬元素之導電性粒子之區域。

18. 如請求項1至17中任一項之電池用集電體，其中層(2)之金屬薄膜層係由選自由銅、鎳、鉻、鈦、鉑、鐵、鋁、鋅、金及銀所構成之群中之至少1種金屬元素、或者其合金、氧化物、碳化物、氮化物、矽化物、硼化物及磷化物之任一者所形成。
19. 如請求項1至18中任一項之電池用集電體，其中層(2)之金屬薄膜層係藉由物理成膜法及/或化學成膜法而形成。
20. 如請求項1至19中任一項之電池用集電體，其中層(2)之金屬薄膜層之厚度未達1 μm 。
21. 如請求項1至20中任一項之電池用集電體，其中於集電體之至少一表面具有層(2)之金屬薄膜層。
22. 如請求項1至21中任一項之電池用集電體，其中層(1)以重量比計於導電性粒子1：高分子材料1 = 1：99～99：1之範圍內含有導電性粒子1及高分子材料1。
23. 如請求項1至22中任一項之電池用集電體，其中高分子材料3為選自由聚乙酸乙烯酯、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醯亞胺、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、環狀聚烯烴、聚苯硫醚、聚四氟乙烯、聚醚醚酮、聚矽氧、尼龍、維尼綸、聚乙烯、聚丙烯及聚苯醚所構成之群中之至少1種。

24. 如請求項1至23中任一項之電池用集電體，其中層(3)以重量比計於高分子材料3：導電性粒子 = 1：99～99：1之範圍內含有高分子材料3及導電性粒子。
25. 如請求項1至24中任一項之電池用集電體，其中層(3)之導電性粒子含有碳系導電性粒子。
26. 如請求項25之電池用集電體，其中層(2)所含有之碳系導電性粒子2之含有率高於層(3)所含有之碳系導電性粒子之含有率。
27. 如請求項1至26中任一項之集電體，其中層(2)所含有之碳系導電性粒子2之含量相對於100重量份之高分子材料2為20重量份以上。
28. 如請求項1至12及14至27中任一項之電池用集電體，其中使層(1)～層(3)以層(2)、層(1)、層(3)之順序積層。
29. 如請求項1至28中任一項之電池用集電體，其中電池用集電體之厚度為1～100 μm 。
30. 如請求項1至29中任一項之電池用集電體，其中厚度方向之每單位面積之電阻為10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下。
31. 如請求項1至30中任一項之電池用集電體，其中表面電阻率為100 $\Omega/\square$ 以下。
32. 一種電池，其包含如請求項1至31中任一項之電池用集電體。
33. 如請求項32之電池，其中電池為雙極型電池。
34. 如請求項32或33之電池，其中上述電池用集電體之層(2)之金屬薄膜層與負極活性物質層接觸。

圖式

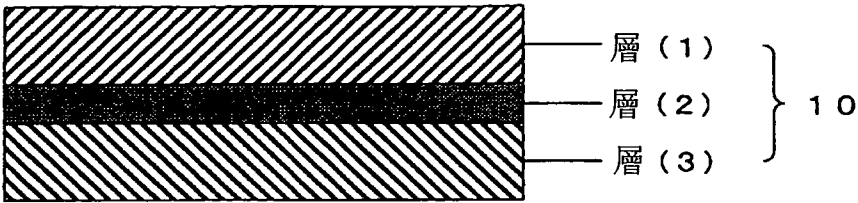


圖1

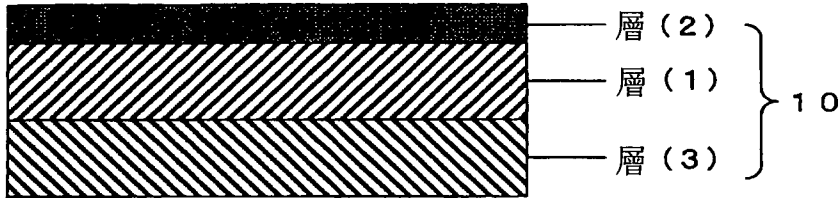


圖2

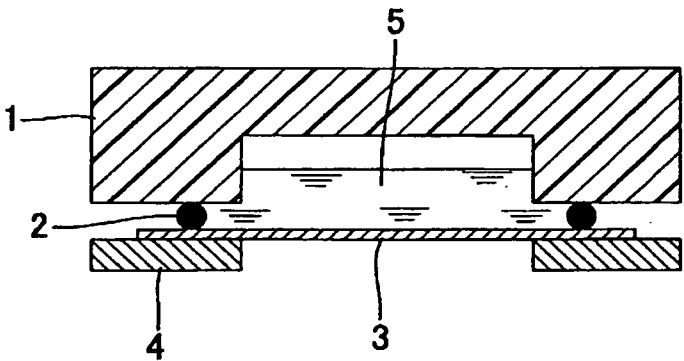


圖3