



(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 201445801 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：103117682

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 20 日

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

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2013/05/20 日本

2013-106167

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：古川佳宏 FURUKAWA, YOSHIHIRO (JP)；井上真一 INOUE, SHINICHI (JP)

(74)代理人：陳長文

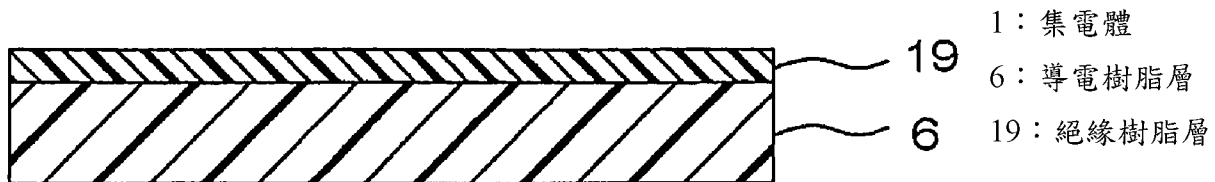
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 28 頁

(54)名稱

集電體及雙極電池

(57)摘要

本發明之集電體包含：導電樹脂層，其包含樹脂及導電性材料；以及絕緣樹脂層，其形成於導電樹脂層之厚度方向一面上，且厚度為 1 nm 以上且 1 μ m 以下。



1

圖1



(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 201445801 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：103117682

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 05 月 20 日

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

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2013/05/20 日本

2013-106167

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：古川佳宏 FURUKAWA, YOSHIHIRO (JP)；井上真一 INOUE, SHINICHI (JP)

(74)代理人：陳長文

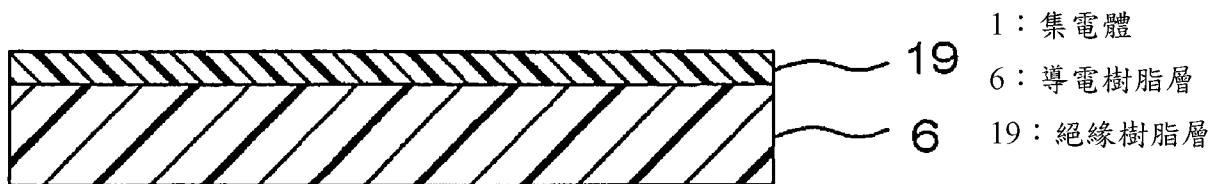
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：3 共 28 頁

(54)名稱

集電體及雙極電池

(57)摘要

本發明之集電體包含：導電樹脂層，其包含樹脂及導電性材料；以及絕緣樹脂層，其形成於導電樹脂層之厚度方向一面上，且厚度為 1 nm 以上且 1 μ m 以下。



1

圖1

發明摘要

※ 申請案號：107117682
※ 申請日：103.5.20

※IPC 分類：H01M 4/66 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

【發明名稱】

集電體及雙極電池

【中文】

本發明之集電體包含：導電樹脂層，其包含樹脂及導電性材料；以及絕緣樹脂層，其形成於導電樹脂層之厚度方向一面上，且厚度為1 nm以上且1 μ m以下。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|----|-------|
| 1 | 集電體 |
| 6 | 導電樹脂層 |
| 19 | 絕緣樹脂層 |

【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】

集電體及雙極電池

【技術領域】

本發明係關於一種集電體及雙極電池，詳細而言，本發明係關於一種較佳地用作鋰離子二次電池之雙極電池及其所包含之集電體。

【先前技術】

於電動汽車(EV，Electric Vehicle)或油電混合車(HEV，Hybrid Electric Vehicle)中，就要求較高之能量密度及較高之輸出密度之觀點而言，搭載有鋰離子二次電池。

於鋰離子二次電池中，為了達成進而更高之能量密度及進而更高之輸出密度，研究有於複數個集電體之各自之兩側分別配置有正極活性物質與負極活性物質，且於各集電體間配置有電解質層之雙極電池。

此處，於二次電池中，藉由於正極活性物質及負極活性物質之各自中產生反應，而使電流流動至集電體進行放電。另一方面，藉由使電流自外部流動至集電體，而於正極活性物質及負極活性物質之各自中產生反應進行充電。

近年來，為了使雙極電池輕量化，提高每單位質量之輸出密度，例如提出有一種雙極電池，其包含：集電體，其包含高分子材料；電極，其包含電性連接於集電體之一面上之正極、及電性連接於集電體之另一面上之負極；以及電解質層，其配置於複數個電極之間(例如，參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2006-190649號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，於專利文獻1中提出之雙極電池中，有電解質層之電解質透過電極，與集電體之表面進行接觸，進而滲入至集電體之內部之情形。於該情形時，於集電體之表面及內部產生副反應，由此產生集電體劣化之不良情形。

本發明之目的在於提供一種謀求集電體之輕量化，提高每單位質量之輸出密度，且耐久性優異之集電體及包含其之雙極電池。

[解決問題之技術手段]

本發明之集電體之特徵在於包含：導電樹脂層，其包含樹脂及導電性材料；以及絕緣樹脂層，其形成於導電樹脂層之厚度方向一面上，且厚度為1 nm以上且1 μ m以下。

又，於本發明之集電體中，較佳為上述絕緣樹脂層包含聚碳酸酯樹脂。

又，於本發明之集電體中，較佳為上述樹脂包含聚醯亞胺及/或聚醯胺醯亞胺。

又，於本發明之集電體中，較佳為上述導電性材料包含鎳及/或不鏽鋼。

又，本發明之雙極電池之特徵在於：其係包含相互隔開間隔而設置複數個之電極、以及配置於各上述電極間之電解質層的雙極電池，上述複數個電極之至少一個包含：上述集電體、積層於集電體之厚度方向一面上之正極、以及積層於上述集電體之厚度方向另一面上之負極，並且上述集電體之絕緣樹脂層介置於上述負極與上述導電樹脂層之間。

又，本發明之雙極電池較佳為用作鋰離子二次電池。

[發明之效果]

本發明之集電體含有包含樹脂及導電性材料之導電樹脂層，故而可謀求集電體之輕量化，提高每單位質量之輸出密度。

又，本發明之集電體包含形成於導電樹脂層之厚度方向一面上之絕緣樹脂層，故而可抑制導電樹脂層之厚度方向一面上之副反應。因此，本發明之集電體之耐久性優異。

又，本發明之雙極電池包含耐久性優異之集電體，故而耐久性優異。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明之一實施形態之集電體之剖面圖。

圖2係表示包含複數個含有圖1所示之集電體之電極的本發明之雙極電池之一實施形態之剖面圖。

圖3係表示圖2所示之雙極電池之充放電部之部分分解放大圖。

【實施方式】

如圖1所示，本發明之一實施形態之集電體1包含導電樹脂層6、及絕緣樹脂層19。

導電樹脂層6形成為大致矩形之大致平板狀。

導電樹脂層6係由含有樹脂及導電性材料之導電樹脂組合物而形成。

作為樹脂，例如可列舉：熱塑性樹脂及熱硬化性樹脂等。

作為熱塑性樹脂，可列舉：例如，聚苯乙烯-聚異戊二烯-聚苯乙烯嵌段共聚物橡膠(SIBS)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡膠(SBR)等橡膠系樹脂；例如，低密度聚乙烯(LDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、直鏈狀低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯(PP)、聚丁烯等烯烴系樹脂；例如，乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、乙烯-乙烯醇共聚物等乙烯共聚物；

例如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等聚酯；
 例如，聚丙烯酸甲酯(PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等丙烯酸系
 聚合物；此外可列舉：聚碳酸酯樹脂(PC)、聚醚腈(PEN)、聚醯亞胺
 (PI)、聚醯胺(PA)、聚醯胺醯亞胺(PAI)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯
 腈(PAN)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、熱塑性聚矽氧樹
 脂等。

該等熱塑性樹脂可單獨使用或併用。

於該等熱塑性樹脂中，就離子遮斷性之觀點而言，較佳為列舉
 聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺，更佳為列舉聚醯胺醯亞胺。

作為熱硬化性樹脂，例如可列舉：環氧樹脂、熱硬化性聚醯亞
 胺、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、不飽和聚酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯
 樹脂、熱硬化性聚矽氧樹脂、熱硬化性聚胺基甲酸酯樹脂等。

作為樹脂，較佳為列舉熱塑性樹脂。

該等樹脂可單獨使用或併用。

樹脂之數量平均分子量例如為 1×10^3 以上，較佳為 1×10^4 以上，更
 佳為 2×10^4 以上，又，例如為 1×10^6 以下，較佳為 1×10^5 以下，更佳為
 5×10^4 以下。再者，數量平均分子量係使用凝膠滲透層析法，以標準
 聚苯乙烯基準之換算值進行測定。

樹脂之玻璃轉移點 T_g 例如為 100°C 以上，較佳為 200°C 以上，
 又，為 500°C 以下，較佳為 400°C 以下。玻璃轉移點係藉由動態黏彈性
 測定裝置(DMA, Dynamic Thermomechanic Analysis)及示差掃描熱量
 測定(DSC, Differential Scanning Calorimetry)進行測定。

樹脂之調配比率係相對於導電樹脂組合物，例如為20質量%以
 上，較佳為50質量%以上，又，例如為99質量%以下，較佳為90質量
 %以下。

作為導電性材料，例如可列舉：金屬系填料、碳系填料等。

作為形成金屬系填料之金屬，例如可列舉：銅、鎳、錫、鋁、鐵、鉻、鈦、金、銀、鉑、鈮及該等之合金(例如，不鏽鋼等)等。又，亦可列舉上述金屬之金屬碳化物、金屬氮化物、金屬氧化物等。較佳為列舉鎳、不鏽鋼，更佳為列舉鎳。

作為形成碳系填料之碳，例如可列舉：石墨(graphite)、碳黑(爐黑、乙炔黑、科琴黑、奈米碳管)等。較佳為列舉碳黑。

作為導電性材料，就集電體之耐久性之觀點而言，較佳為列舉金屬系填料。

該等導電性材料可單獨使用或併用。

導電性材料之形狀並無特別限定，例如可列舉：球狀、鱗狀、薄片狀、樹枝狀、塊狀(不定形)等。又，導電性材料之最大長度之平均值(於球狀之情形時為平均粒徑)例如為0.01 μm 以上，又，例如為100 μm 以下，較佳為50 μm 以下，更佳為40 μm 以下。

關於導電性材料之調配比率，相對於樹脂100質量份，例如為5質量份以上，較佳為10質量份以上，又，例如為500質量份以下，較佳為200質量份以下，更佳為50質量份以下。於導電性材料之調配比率為上述下限以上之情形時，可確保導電樹脂層6之導電性。又，於導電性材料之調配比率為上述上限以下之情形時，可謀求導電樹脂層6之輕量化、乃至集電體1之輕量化。

導電樹脂組合物除上述成分以外，可以適當之比率含有例如界面活性劑、高分子型分散劑等公知之添加劑。作為界面活性劑，例如可列舉陽離子性界面活性劑、陰離子性界面活性劑等。

導電樹脂層6之厚度例如為0.01 μm 以上，較佳為0.1 μm 以上，又，例如為100 μm 以下，較佳為50 μm 以下，更佳為30 μm 以下。

於導電樹脂層6之厚度為上述下限以上之情形時，集電體1之處理變得容易。又，於導電樹脂層6之厚度為上述上限以下之情形時，

集電體1之厚度不會變得過厚，容易實現集電體1之小型化及輕量化。

導電樹脂層6之體積電阻率例如為 $0.01\ \Omega\text{cm}$ 以上，又，例如為 $100\ \Omega\text{cm}$ 以下，較佳為 $50\ \Omega\text{cm}$ 以下，更佳為 $30\ \Omega\text{cm}$ 以下。再者，體積電阻率係依據JIS K 7194，使用電阻率計進行測定。

絕緣樹脂層19設置於導電樹脂層6之整個上表面。

絕緣樹脂層19係由絕緣樹脂而形成，作為此種絕緣樹脂，例如可列舉導電樹脂層6中所列舉之樹脂等。較佳為列舉熱塑性樹脂，就可將絕緣樹脂層19製成緻密皮膜之觀點而言，更佳為列舉聚碳酸酯樹脂。

該等絕緣樹脂可單獨使用或併用。

聚碳酸酯樹脂係於主鏈具有碳酸酯鍵(碳酸酯基)之聚合物，基本骨架係以通式 $[-O-R-O-CO-]_n$ (R表示烴基)所表示。

聚碳酸酯樹脂係例如藉由含有二元醇與碳酸二烷基酯之可縮合聚合之單體之縮合聚合而獲得之聚合物。又，聚碳酸酯樹脂亦可為例如藉由含有具有乙烯性不飽和雙鍵之碳酸酯化合物的可加成聚合之單體之加成聚合而獲得之聚合物。聚碳酸酯樹脂較佳為藉由可加成聚合之單體之加成聚合而獲得之聚合物。

作為二元醇，例如可列舉：乙二醇、丙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、苯二酚等二醇類等。

作為碳酸二烷基酯，例如可列舉：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二(正丙基)酯等。

作為具有乙烯性不飽和雙鍵之碳酸酯化合物，例如可列舉：碳酸伸乙烯酯(vinylene carbonate)、碳酸乙烯基乙酯(vinyl ethylene carbonate)、碳酸烯丙基乙酯(allyl ethyl carbonate)等。就將絕緣樹脂層19製成緻密皮膜而獲得之觀點而言，較佳為列舉碳酸伸乙烯酯。

絕緣樹脂層19之厚度例如為 $1\ \text{nm}$ 以上，較佳為 $3\ \text{nm}$ 以上，又，

例如為1 μm 以下，較佳為800 nm以下。若絕緣樹脂層19之厚度未達上述下限，則無法抑制副反應(下述)。又，若絕緣樹脂層19之厚度超過上述上限，則無法確保絕緣樹脂層19與活性物質(下述)之間之導電性。

於製作集電體1時，例如，首先形成導電樹脂層6。

於形成導電樹脂層6時，具體而言，首先製備含導電樹脂之溶液(清漆)，繼而將該含導電樹脂之溶液塗佈於基材上，形成塗膜後進行加熱。

含導電樹脂之溶液係藉由調配樹脂與導電性材料而製備導電樹脂組合物，並視需要於其中調配溶劑而獲得。

作為溶劑，例如可列舉：水、有機溶劑等，作為有機溶劑，可列舉：例如乙醇等醇類，例如乙酸乙酯等酯類，例如甲基乙基酮等酮類，例如N-甲基吡咯啉酮等含氮有機溶劑等。該等溶劑可單獨使用或併用。溶劑之調配比率係相對於導電樹脂組合物100質量份，例如為30質量份以上，較佳為90質量份以上，又，例如為2700質量份以下，較佳為1200質量份以下。

基材呈大致平板狀，由例如聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴，例如聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯等樹脂材料；例如鐵、鋁、不鏽鋼等金屬材料，例如矽、玻璃等陶瓷材料等而形成。較佳為由玻璃而形成。

作為含導電樹脂之溶液向基材上之塗佈方法，例如可列舉：輥式塗佈法、凹版塗佈法、旋轉塗佈法、棒式塗佈法等。

又，加熱溫度例如為30℃以上，較佳為50℃以上，又，例如為450℃以下，較佳為350℃以下。又，加熱時間例如為0.1分鐘以上，較佳為1分鐘以上，又，例如為200分鐘以下，較佳為100分鐘以下。

該塗膜之加熱可以不同之溫度實施複數次。例如，可實施第2階

段之加熱溫度及時間之各自超出第1階段之加熱溫度及時間之各自之第2階段之加熱。

具體而言，第1階段之加熱條件中，溫度例如為 50°C 以上，較佳為 70°C 以上，又，例如為未達 200°C ，較佳為未達 150°C ，時間例如為1分鐘以上，較佳為5分鐘以上，又，例如為30分鐘以下，較佳為20分鐘以下。第2階段之加熱條件中，溫度例如為 150°C 以上，較佳為 250°C 以上，又，例如為 420°C 以下，較佳為 370°C 以下，時間例如為10分鐘以上，較佳為20分鐘以上，又，例如為200分鐘以下，較佳為150分鐘以下。

藉由第1階段之加熱，可使塗膜乾燥，而可使經乾燥之塗膜藉由第2階段之加熱進行硬化(即，固化)。

如上所述，於基材上形成導電樹脂層6後，將導電樹脂層6自基材剝離。

其後，於導電樹脂層6之整個上表面形成絕緣樹脂層19。

於形成絕緣樹脂層19時，於導電樹脂層6之整個上表面塗佈絕緣樹脂而形成。又，亦可預先於未圖示之基材之上表面由絕緣樹脂形成絕緣樹脂層19，繼而將絕緣樹脂層19轉印(積層)於導電樹脂層6之上表面。

較佳為於聚碳酸酯樹脂之情形時，例如製備包含可縮合聚合之單體及/或可加成聚合之單體等單體之單體液，繼而將單體液塗佈於導電樹脂層6之整個上表面而形成塗膜，其後使塗膜中之單體進行反應。

於製備單體液時，例如將單體、聚合起始劑、以及溶劑進行混合。

作為聚合起始劑，於單體為可加成聚合之單體之情形時，例如可列舉自由基起始劑，具體而言，可列舉：藉由熱而分解並產生自由

基之熱聚合起始劑、例如藉由光而分解並產生自由基之光聚合起始劑等。較佳為列舉光聚合起始劑。

具體而言，作為聚合起始劑，例如可列舉：過氧化物、偶氮化合物、二鹵化合物、苯烷基酮化合物、醯基氧化膦化合物等。較佳為列舉苯烷基酮化合物。該等聚合起始劑可單獨使用或併用。

聚合起始劑之調配比率係相對於單體100質量份，例如為0.01質量份以上，較佳為0.1質量份以上，又，例如為10質量份以下，較佳為5質量份以下。

作為溶劑，例如可列舉上述有機溶劑等，較佳為列舉醇類。該等溶劑可單獨使用或併用。

將溶劑之調配比率以如下之方式進行調整：單體相對於單體液之質量比率例如為0.01質量%以上，較佳為0.1質量%以上，又，例如為50質量%以下，較佳為20質量%以下。

繼而，將單體液藉由上述塗佈方法而塗佈於導電樹脂層6之整個上表面。藉此，形成單體液之塗膜。

其後，使塗膜中之單體進行反應。

為了使單體進行反應，於聚合起始劑含有光聚合起始劑之情形時，例如對塗膜照射紫外線等光。光之照射量例如為10 mJ/cm²以上，較佳為100 mJ/cm²以上，又，例如為10000 mJ/cm²以下，較佳為1000 mJ/cm²以下。

或者，於聚合起始劑含有熱聚合起始劑之情形時，加熱塗膜。加熱條件中，加熱溫度例如為50℃以上，較佳為100℃以上，又，例如為200℃以下，較佳為140℃以下，加熱時間例如為10秒以上，較佳為1分鐘以上，又，例如為60分鐘以下，較佳為30分鐘以下。

於聚合起始劑含有光聚合起始劑及熱聚合起始劑之情形時，對塗膜併用光之照射與加熱。

藉此，於導電樹脂層6之整個上表面形成絕緣樹脂層19。

或者，亦可將導電樹脂層6浸漬於單體液中，對導電樹脂層6施加電位，亦即，使電流流經導電樹脂層6，藉此形成絕緣樹脂層19。

如此製作之集電體1可用作各種裝置之集電體1。具體而言，例如可將集電體1用作雙極電池7之集電體1。該雙極電池7可用作鋰離子二次電池。

其次，參照圖2及圖3對包含圖1所示之集電體1之雙極電池7進行說明。

於圖2中，雙極電池7係雙極型鋰離子二次電池，其包含進行充放電反應之充放電部8、以及收容充放電部8之外裝材9。

充放電部8形成為大致平板狀，其包含相互隔開間隔而設置複數個之電極10、以及配置於各電極10間之電解質層11。

電極10於厚度方向積層複數個，其包含形成於厚度方向一端(最上側)及厚度方向另一端(最下側)之2個末端電極13、以及配置於2個末端電極13之間之複數個主電極12。

各主電極12為雙極型電極，具體而言，如圖3所示，包含：集電體1、積層於集電體1之上表面(厚度方向一面)之正極14、以及積層於集電體1之下表面(厚度方向另一面)之負極15。

集電體1包含導電樹脂層6、以及形成於導電樹脂層6之整個下表面之絕緣樹脂層19。

正極14係形成為以使導電樹脂層6之端部(正交於厚度方向之面方向周端部)露出之圖案，於正極14之整個下表面接觸於導電樹脂層6之上表面。

正極14係由含有正極活性物質作為必需成分且含有黏合劑作為任意成分之正極材料而形成。

作為正極活性物質，只要為用於雙極型鋰離子二次電池之正極

活性物質，則並無特別限定，例如可列舉鋰化合物。作為鋰化合物，可列舉：例如， LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni-Co-Mn})\text{O}_2$ 等鋰-過渡金屬複合氧化物(鋰系複合氧化物)，例如，鋰-過渡金屬磷酸化合物，例如，鋰-過渡金屬硫酸化合物等。

正極活性物質可單獨使用或併用。

作為正極活性物質，就電容、輸出特性之觀點而言，較佳為列舉鋰-過渡金屬複合氧化物。

作為黏合劑，並無特別限定，例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚醚腈(PEN)、聚丙烯腈、聚醯亞胺、聚醯胺、纖維素、羧甲基纖維素(CMC)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、異戊二烯橡膠、丁二烯橡膠、乙烯-丙烯橡膠、乙烯-丙烯-二烯共聚物、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氫化物、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其氫化物、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯醚共聚物(PFA)、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、乙烯-氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、聚氟乙烯(PVF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯系氟橡膠(VDF-HFP系氟橡膠)、偏二氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯系氟橡膠(VDF-HFP-TFE系氟橡膠)、偏二氟乙烯-五氟丙烯系氟橡膠(VDF-PFP系氟橡膠)、偏二氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯系氟橡膠(VDF-PFP-TFE系氟橡膠)、偏二氟乙烯-全氟甲基乙烯醚-四氟乙烯系氟橡膠(VDF-PFMVE-TFE系氟橡膠)、偏二氟乙烯-氯三氟乙烯系氟橡膠(VDF-CTFE系氟橡膠)等偏二氟乙烯系氟橡膠、環氧樹脂等。

黏合劑可單獨使用或併用。

較佳為列舉：PVdF、聚醯亞胺、苯乙烯-丁二烯橡膠、CMC、聚丙烯、PTFE、聚丙烯腈、聚醯胺。

黏合劑之調配比率係相對於正極材料100質量份，例如為0.5質量份以上，較佳為1質量份以上，又，例如為15質量份以下，較佳為10質量份以下。

又，於正極材料中，可以適當之比率添加例如導電助劑、電解質鹽、離子傳導性聚合物等添加劑。

作為導電助劑，例如可列舉上述碳系填料等。

作為電解質鹽，例如可列舉 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等鋰鹽。

作為離子傳導性聚合物，例如可列舉聚環氧乙烷(PEO)系、聚環氧丙烷(PPO)系等聚環氧烷。

於將正極14積層於導電樹脂層6之上表面時，例如將上述正極材料以適當之比率調配於例如N-甲基吡咯啉酮(NMP)、碳酸二甲酯(DMC)、乙腈等溶劑中而製備漿料。繼而，將漿料塗佈於導電樹脂層6之上表面，其後藉由加熱對塗膜進行乾燥。

藉此，將正極14以上述圖案形成於導電樹脂層6之上表面。

負極15係以將絕緣樹脂層19之端部(面方向周端部)露出之方式，且以負極15之整個上表面進行接觸之方式形成於絕緣樹脂層19之下表面，具體而言，於在厚度方向上投影時，以與正極14之圖案成為相同圖案之方式形成。藉此，絕緣樹脂層19介置於負極15與導電樹脂層6之間。

又，負極15係由含有負極活性物質作為必需成分且含有黏合劑作為任意成分之負極材料而形成。

作為負極活性物質，只要為用於雙極型鋰離子二次電池之負極活性物質，則並無特別限定，例如可列舉：石墨、軟碳(soft carbon)、硬碳(hard carbon)等碳活性物質，鋰-過渡金屬複合氧化物(例如， $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)，金屬活性物質，鋰合金系負極活性物質等。

負極活性物質可單獨使用或併用。

作為負極活性物質，就電容、輸出特性之觀點而言，較佳為列舉碳活性物質、鋰-過渡金屬複合氧化物。

黏合劑可列舉正極材料中所例示之黏合劑。黏合劑之調配比率與上述相同。

又，於負極材料中，例如可以適當之比率添加正極材料中所例示之添加劑。

於將負極15積層於絕緣樹脂層19之下表面時，例如將上述負極材料以適當之比率調配於上述溶劑中，製備漿料。繼而，將漿料塗佈於絕緣樹脂層19之下表面，其後藉由加熱使塗膜乾燥。

藉此，於絕緣樹脂層19之下表面以上述圖案形成負極15。

並且，複數個主電極12係於厚度方向經由複數個電解質層11而積層。即，於鄰接於厚度方向之複數個主電極12之間介置有電解質層11，更具體而言，將主電極12與電解質層11於厚度方向依序交替地積層。

又，以一主電極12A之正極14與鄰接於一主電極12A之其他主電極12B之負極15對向配置於厚度方向，且電解質層11介置於該等之間、夾於該等之間之方式將各主電極12及各電解質層11交替地積層。

電解質層11呈大致平板狀，於鄰接之主電極12之間，以可保持電解質之方式構成。

作為電解質，例如可列舉液體電解質、固體電解質。

液體電解質具備使支持性電解質溶解於有機溶劑而成之形態。作為有機溶劑，例如可列舉碳酸乙二酯(EC)或碳酸丙二酯(PC)等碳酸酯化合物。又，作為支持性電解質，例如可列舉鋰鹽。

另一方面，作為固體電解質，例如可列舉含有電解液之凝膠電解質、不含電解液之真性固體電解質。

凝膠電解質係藉由使上述液體電解質分散於上述包含離子傳導性聚合物之基質聚合物中而形成。

再者，於電解質層11由液體電解質或凝膠電解質而形成之情形時，亦可於電解質層11上設置分隔件。作為分隔件，例如可列舉包含聚乙烯或聚丙烯等聚烯烴之微多孔膜等。

真性固體電解質係藉由使支持性電解質溶解於上述基質聚合物中而製備，不含有機溶劑(塑化劑等)。

而且，正極14(具體而言，一主電極12A之正極14)、電解質層11、以及負極15(夾著正極14與電解質層11之負極15，具體而言，其他主電極12B之負極15)構成1個單電池層23。

藉此，雙極電池7係藉由積層複數層單電池層23而形成。於相互鄰接之單電池層23之間介置集電體1。

如圖2所示，2個末端電極13各自包含集電體1、以及形成於集電體1之上表面或下表面之正極14及負極15之任一者。

具體而言，正極側(最下側)之末端電極13a包含集電體1與積層於其上表面之正極14，但不包含負極15。

於正極側之末端電極13a之下表面設置有正極集電板16。

正極集電板16一體地包含：被覆正極側之末端電極13a之下表面之被覆部、以及自被覆部向面方向一方向(圖2中之右方向)外延之外延部。

負極側(最上側)之末端電極13b包含集電體1與積層於其下表面之負極15，但不包含正極14。

於負極側之末端電極13b之上表面設置有負極集電板17。

負極集電板17一體地包含：被覆負極側之末端電極13b之上表面之被覆部、以及自被覆部向面方向另一方向(圖2中之左方向)外延之外延部。

作為外裝材9，例如可列舉金屬殼、或袋狀之層合膜(laminated film)。就高輸出化或冷卻性能優異，將雙極電池7搭載於EV及/或HEV之觀點而言，較佳為列舉層合膜。作為層合膜，例如可列舉依序積層PP、鋁、以及尼龍(聚醯胺)而形成之3層結構之層合膜等。

外裝材9將充放電部8密封。另一方面，外裝材9分別露出正極集電板16及負極集電板17之外延部之遊端部。

而且，於雙極電池7之放電(發電)時，於正極集電板16及負極集電板17中，經由自外裝材9露出之遊端部而取出基於充放電部8中之放電反應之電，另一方面，於雙極電池7之充電(蓄電)時，自該遊端部將電供給至充放電部8。

此種雙極電池7可搭載於EV、HEV等車輛而用作驅動用電源。或者，亦可將雙極電池7用作例如不間斷電源裝置(uninterruptible power supply)等之載置用電源。

而且，該集電體1含有包含樹脂及導電性材料之導電樹脂層6，故而可謀求集電體1之輕量化，提高每單位質量之輸出密度。

又，集電體1包含形成於導電樹脂層6之厚度方向一面之絕緣樹脂層19，故而可抑制導電樹脂層6之厚度方向一面之副反應。

即，於雙極電池7之充電時，負極15附近係暴露於還原環境下。尤其是於使用碳活性物質作為負極活性物質之情形時，暴露於極強之還原環境下。因此，於電解質層11為液體電解質之情形時，若液體電解質透過負極15而與集電體1接觸，則有產生副反應之擔憂。副反應係提供充電作用之負極活性物質與電解質層11之電解質之主反應以外之反應，例如於雙極電池7為雙極型鋰離子二次電池之情形時，例如可列舉集電體1之還原分解、電解質層11之電解質之分解等。該副反應使集電體1或電解質層11劣化，故而必須儘可能抑制。

因此，如圖3所示，藉由將絕緣樹脂層19設置於集電體1之導電

樹脂層6之整個下表面，可抑制導電樹脂層6與電解質層11之電解質(尤其是液體電解質)之接觸，因此，可抑制於導電樹脂層6之表面及內部產生副反應。因此，集電體1之耐久性優異。

又，絕緣樹脂層19由於抑制上述副反應，故而可降低流動至集電體1與電解質層11之電解質間之電流之電流密度。因此，藉由絕緣樹脂層19，集電體1之耐久性提高。

又，關於集電體1，於絕緣樹脂層19包含聚碳酸酯樹脂之情形時，絕緣樹脂層19係製成緻密皮膜而獲得，可抑制電解質層11之電解質透過絕緣樹脂層19。因此，可減少電解質層11之電解質接觸於導電樹脂層6之量，而可抑制集電體1之導電樹脂層6之表面及內部之副反應。其結果為，可抑制集電體1及電解質層11之劣化，提高集電體1之耐久性。

又，關於集電體1，於樹脂包含聚醯亞胺及/或聚醯胺醯亞胺之情形時，導電樹脂層6顯示出良好之離子遮斷性。因此，可遮斷電解質層11之電解質之離子向導電樹脂層6之透過。

又，關於集電體1，於導電性材料包含鎳及/或不鏽鋼之情形時，集電體1之耐腐蝕性提高，故而可謀求集電體1之耐久性之提高。

又，雙極電池7包含耐久性優異之集電體1，故而耐久性優異。又，雙極電池7可較佳地用作鋰離子二次電池。

再者，如圖1所示，絕緣樹脂層19係形成於導電樹脂層6之整個上表面，雖未圖示，除導電樹脂層6之上表面以外，亦可例如設置於導電樹脂層6之下表面。

[實施例]

以下，例示製作例、實施例及比較例，進而具體地說明本發明，但本發明並不受該等任何限定。以下所示之實施例之數值可替代為上述實施形態中記載之數值(即，上限值或下限值)。

(製作例1)

(導電樹脂層之製作)

將聚醯胺醯亞胺(商品名「VYLOMAX(註冊商標)HR-16NN」、數量平均分子量 30×10^3 、 T_g 320℃、東洋紡織公司製造)100質量份、以及鎳填料(商品名「HCA-1」、球狀、平均粒徑37 μm 、NIKKO RICA公司製造)25質量份進行混合，製備含導電樹脂之溶液(清漆)。將該清漆塗佈於玻璃基材上而形成塗膜，其後於100℃下加熱10分鐘而使塗膜乾燥，繼而於250℃下加熱30分鐘而使塗膜硬化。藉此，獲得厚度18 μm 之導電樹脂層。

繼而，將導電樹脂層自玻璃剝離。

(實施例1)

(絕緣樹脂層之形成)

準備碳酸伸乙烯酯0.4質量%之乙醇溶液(單體液)，繼而將乙醇溶液塗佈於以製作例1中記載之方法所製作之導電樹脂層之整個上表面而形成塗膜，繼而於600 mJ/cm^2 下對塗膜照射紫外線，藉此於導電樹脂層之整個上表面形成厚度15 nm之絕緣樹脂層。藉此，獲得包含導電樹脂層與絕緣樹脂層之集電體(參照圖1)。

(實施例2)

使用碳酸伸乙烯酯10質量%之乙醇溶液代替碳酸伸乙烯酯0.4質量%之乙醇溶液，除此以外，以與實施例1相同之步驟於導電樹脂層之整個上表面形成厚度18 nm之絕緣樹脂層，獲得包含導電樹脂層與絕緣樹脂層之集電體(參照圖1)。

(比較例1)

不形成絕緣樹脂層，而將以製作例1中記載之方法所製作之導電樹脂層用作集電體。

(評價)

(導電性)

對於實施例1、2及比較例1中所製作之集電體，依據JIS K 7194，使用電阻率計(Loresta MCP-T360、三菱化學公司製造)測定導電樹脂層之體積電阻率，如下所述評價導電樹脂層之導電性。

○：體積電阻率為100 Ωcm 以下

×：體積電阻率超過100 Ωcm

(負極中之集電體之電流密度之測定)

對於實施例1、2及比較例1中所製作之集電體，使用三極電池(寶泉公司製造)，對在負極中流動之電流之電流密度進行測定。具體而言，於5 mV之一定電壓下，測定自電壓施加開始至5分鐘後之電流密度。

以相對值表示將比較例1中產生之電流密度設為1之情形時的實施例1及2之電流密度。又，對各相對值進行如下評價。

○：電流密度相對值為0.5以下

×：電流密度相對值超過0.5

將實施例1、2及比較例1之集電體之配方、導電性及電流密度之測定結果以及評價示於表1。

[表 1]

表1

No.		實施例1	實施例2	比較例1
導電樹脂層	厚度(μm)	18	18	18
	質量份數	100	100	100
	樹脂種類	聚醯胺醯亞胺 東洋紡織公司製造 HR-16NN	聚醯胺醯亞胺 東洋紡織公司製造 HR-16NN	聚醯胺醯亞胺 東洋紡織公司製造 HR-16NN
	導電性材料	質量份數 25	25	25
絕緣樹脂層	導電性材料種類	鎳填料 HCA-1 NIKKO RICA公司製造	鎳填料 HCA-1 NIKKO RICA公司製造	鎳填料 HCA-1 NIKKO RICA公司製造
	厚度(nm)	15	18	-
	樹脂種類	聚碳酸伸乙烯酯樹脂	聚碳酸伸乙烯酯樹脂	-
	評價	○	○	○
評價	導電性	體積電阻率 (Ω·cm)	1	0.4
	電流密度	評價	○	×
	相對值	0.5	0.4	1

再者，上述發明係以本發明之例示之實施形態進行提供，但其僅為例示，不應限定性地進行解釋。藉由該技術領域之業者而明確之本發明之變化例包含於下述申請專利範圍內。

[產業上之可利用性]

集電體可用於鋰離子二次電池。

【符號說明】

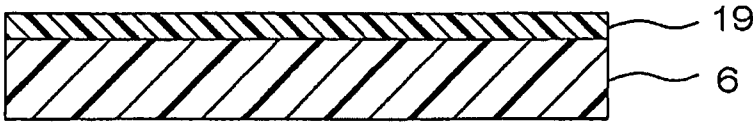
1	集電體
6	導電樹脂層
7	雙極電池
8	充放電部
9	外裝材
10	電極
11	電解質層
12	主電極
12A	主電極
12B	主電極
13	末端電極
13a	末端電極
13b	末端電極
14	正極
15	負極
16	正極集電板
17	負極集電板
19	絕緣樹脂層
23	單電池層



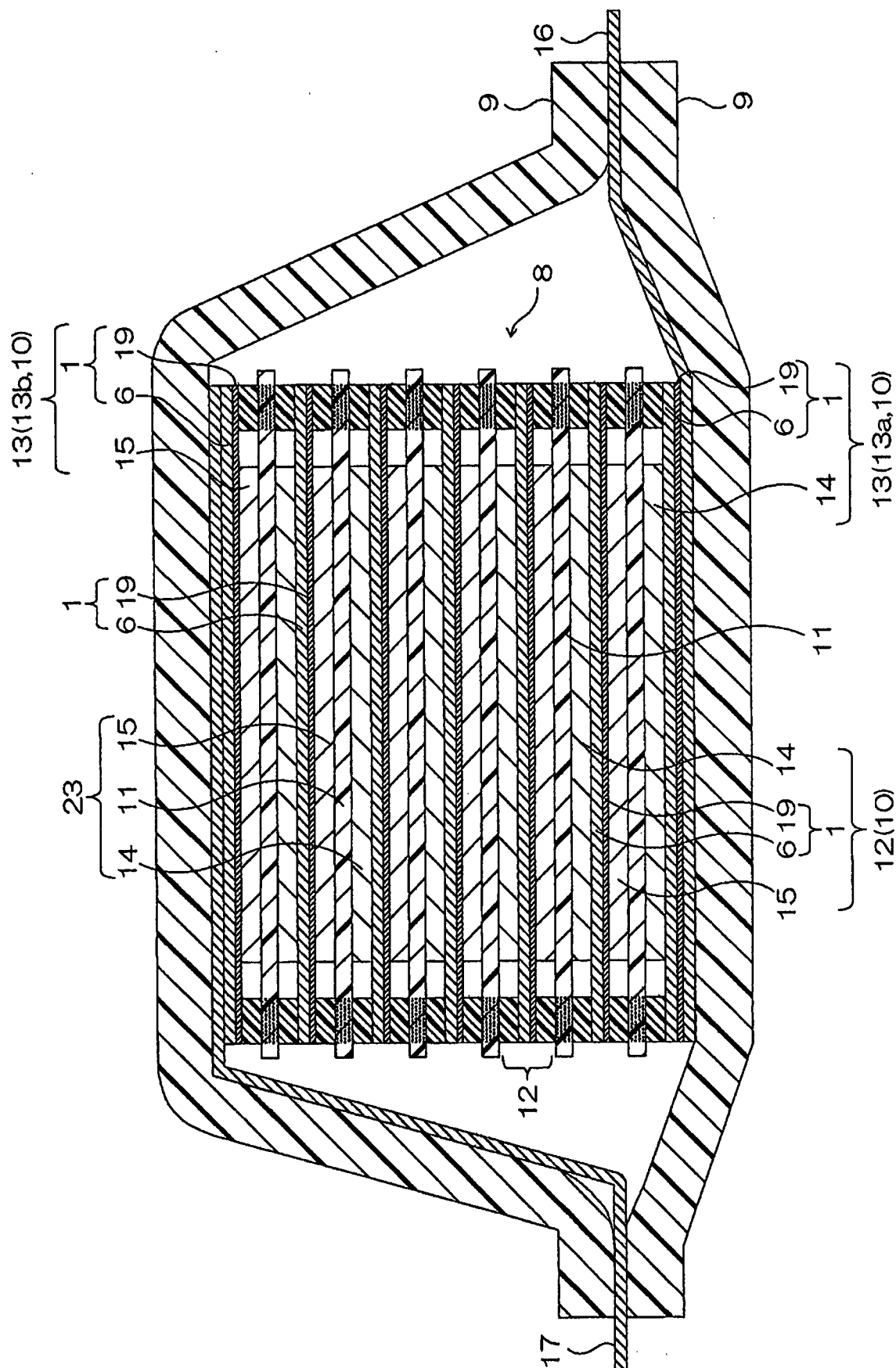
申請專利範圍

1. 一種集電體，其特徵在於包含：
導電樹脂層，其包含樹脂及導電性材料；以及
絕緣樹脂層，其形成於上述導電樹脂層之厚度方向一面上，
且厚度為1 nm以上且1 μ m以下。
2. 如請求項1之集電體，其中上述絕緣樹脂層包含聚碳酸酯樹脂。
3. 如請求項1之集電體，其中上述樹脂包含聚醯亞胺及/或聚醯胺醯亞胺。
4. 如請求項1之集電體，其中上述導電性材料包含鎳及/或不鏽鋼。
5. 一種雙極電池，其特徵在於：其係包含相互隔開間隔而設置複數個之電極、以及
配置於各上述電極間之電解質層的雙極電池，並且
上述複數個電極之至少一個包含：
如請求項1至4中任一項之集電體、
積層於上述集電體之厚度方向一面上之正極、以及
積層於上述集電體之厚度方向另一面上之負極，並且
上述集電體之絕緣樹脂層介置於上述負極與上述導電樹脂層之間。
6. 如請求項5之雙極電池，其用作鋰離子二次電池。

圖式



1
圖1



7-2

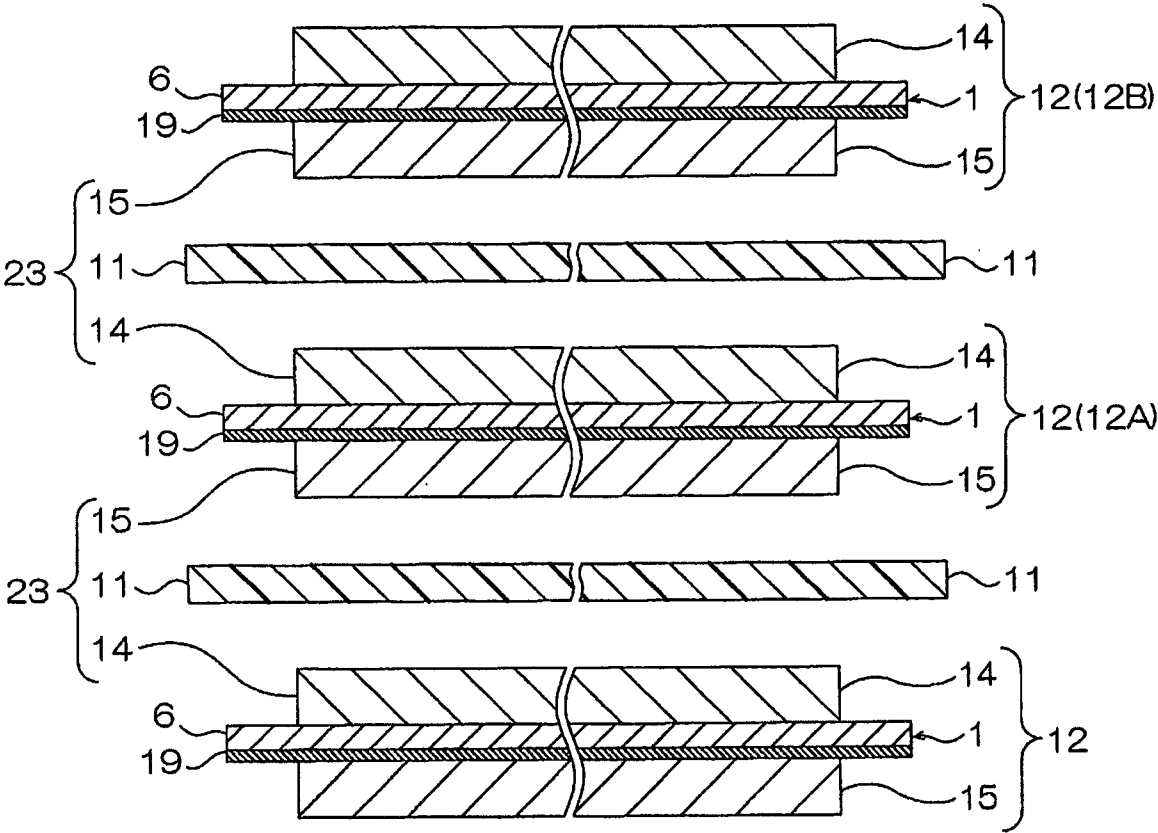


圖3