

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年9月13日(13.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/164094 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/66 (2006.01) *H01G 11/68* (2013.01)
H01G 11/06 (2013.01) *H01G 11/70* (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008486
- (22) 国際出願日: 2018年3月6日(06.03.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-042873 2017年3月7日(07.03.2017) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社 (SHOWA DENKO K.K.) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 武田 彬史 (TAKEDA Akifumi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 中村 武志 (NAKAMURA Takeshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 横内 仁 (YOKOUCHI Hitoshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

(54) Title: COLLECTOR FOR ELECTRICITY STORAGE DEVICES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND COATING LIQUID USED IN PRODUCTION OF SAME

(54) 発明の名称: 蓄電デバイス用集電体、その製造方法、およびその製造に用いる塗工液

(57) Abstract: [Problem] To provide: a collector for electricity storage devices, which is used in order to supply a coating liquid that has improved dispersibility of a powder carbon material such as carbon fine particles and to obtain an electricity storage device that has a low resistance; and a method for producing this collector for electricity storage devices. [Solution] A collector for electricity storage devices, which is obtained by forming a coating layer on one surface or both surfaces of a sheet-like conductive substrate, and which is characterized in that: the coating layer contains a powder carbon material, a polymer that contains vinylidene fluoride as a monomer unit, and a vinyl polymer containing no fluorine; the vinyl polymer containing no fluorine is a homopolymer that contains N-vinyl acetamide or the like as a monomer unit, or a copolymer; the content ratio of the vinyl polymer containing no fluorine in the coating layer is 0.099-5.0% by mass; and the content ratio of the powder carbon material in the coating layer is 15.0-65.0% by mass.

(57) 要約: [課題] 炭素微粒子等の粉体状炭素材料の分散性が向上した塗工液を供給し、低抵抗の蓄電デバイスを得るための蓄電デバイス用の集電体とその製造方法を提供する。[解決手段] シート状の導電性基材の片面または両面に被覆層が形成された蓄電デバイス用集電体であって、被覆層は粉体状炭素材料、モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体を含み、フッ素非含有ビニル系重合体は、N-ビニルアセトアミド等をモノマ単位とする単独重合体、または共重合体であり、被覆層中のフッ素非含有ビニル系重合体の含有率が0.099~5.0質量%であり、前記被覆層中の前記粉体状炭素材料の含有率が15.0~65.0質量%であることを特徴とする。

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

蓄電デバイス用集電体、その製造方法、およびその製造に用いる塗工液 技術分野

[0001] 本発明は、蓄電デバイス用集電体、その製造方法、およびその製造に用いる塗工液に関する。より詳細には、金属箔の表面に粉体状炭素材料を含む樹脂層を備えた蓄電デバイス用集電体、その製造方法、およびその製造に用いる塗工液に関する。

なお、本発明において蓄電デバイスとは、蓄電池ではリチウムイオン二次電池、電気化学キャパシタでは電気二重層キャパシタおよびリチウムイオンキャパシタのことを言う。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタ、レドックスフロー電池等は、蓄電デバイスとして高い注目を集めている。リチウムイオン二次電池は、小型化、軽量化の面からノート型パソコン、携帯電話、電動工具、電子・通信機器の電源等として使用されている。最近では、リチウムイオン二次電池は、環境車両への適用の観点から電気自動車やハイブリッド自動車にも使用されている。また電気二重層キャパシタも、その著しく高い蓄電量からバッテリーの代替の可能性を持ち、バックアップ電源、自動車のアイドリングストップシステム、ESSなどの大型蓄電システム等、高い注目を集めている。さらに、レドックスフロー電池は、高いサイクル寿命の面から1000kW級の大型電力用設備として実用化が進められている。

[0003] リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタおよびレドックスフロー電池は、それぞれ一部に、互いに類似した構成を有している。これらの類似した構成の一つとして電極が挙げられる。電極の低抵抗化は、リチウムイオン二次電池、電気二重層キャパシタおよびレドックスフロー電池のそれぞれについて共通した課題であり、種々の検討が進められている。

[0004] 例えば、リチウムイオン二次電池は、コバルト酸リチウム等の金属酸化物を正極活物質とした正極と、黒鉛等の炭素材料を負極活物質とした負極と、カーボネート類を溶剤とした電解液とからなる。リチウムイオン二次電池では、リチウムイオンが正極と負極との間を移動することにより、充放電が行われる。

正極は、正極活物質とバインダーを含むスラリーをアルミニウム箔などの正極集電体表面に塗布し、乾燥させた後、適当な大きさに切断することにより得られる。負極は、負極活物質とバインダーを含むスラリーを銅箔などの負極集電体表面に塗布し、乾燥させた後、適当な大きさに切断することにより得られる。正極には、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）等を用いた有機溶剤系のスラリーを用いることが一般的であり、負極には、バインダーとしてスチレンブタジエンラバー（S B R）、アクリル系樹脂等を用いた水系のスラリーを用いることが一般的である。

[0005] ところで、近年、蓄電デバイスの高容量化の要望のもと、高電圧用活物質を用いて高電圧化を試みることが行われている。例えば、リチウムイオン二次電池ではニッケルの比率が高い正極活物質を用いて、4.2 V以上の電圧で充電を行い、高容量化を実現しようとする試みなどが行われている。さらに蓄電デバイスの低抵抗化、長寿命化を達成する手段として、電極用集電体として用いられるアルミニウム箔等に炭素微粒子をバインダー樹脂と共にコーティングしたカーボンコート箔を用いて、電極と集電体との界面の抵抗を低減し、蓄電デバイス自体の抵抗を低減化することが行われている。しかしながら、高電圧化すると、一般的なカーボンコート箔に使用するバインダー樹脂（アクリル系樹脂、多糖類系樹脂等）の耐電圧を超えるため、これらが酸化分解し、蓄電デバイスの機能劣化を引き起こすという問題がある。機能劣化とは電極と集電体との界面の抵抗が高くなり、また電極と集電体の間の密着性が低くなることである。これにより、蓄電デバイスの正常な充放電が行うことができなくなり、電池の内部抵抗の上昇、容量の低下、短寿命化な

ど二次電池の重要な性能指標である特性すべてに影響を与えることとなる。

[0006] このような問題を解決する手段として、蓄電デバイス用集電体のカーボンコート箔に使用するバインダー樹脂として、耐電圧が高いP V D Fを適用することが考えられる。例えば、特許文献1～4にはP V D Fがバインダーとして記載されており、これらの蓄電デバイスでは高電圧化による高容量化の向上が期待される。

[0007] 特許文献1には、導電性基材の少なくとも片面に導電性を有する樹脂層を有する集電体であって、樹脂層がフッ素系樹脂と導電性粒子を含み、かつ厚さが0.3～20 μm である集電体が開示されている。フッ素系樹脂としてはP V D Fとアクリル酸変性P V D Fが好ましいことが示されている。この集電体を用いたリチウムイオン電池などにはシャットダウン機能と高いハイレート特性が付与できることが記載されている。

特許文献2には、非水二次電池の正極および負極の少なくとも一方において集電体と電極合剤層の間に導電層が介在しており、導電層は、導電材と、結着剤としてのP V D Fとを含み、導電層は、核磁気共鳴スペクトルに基づくP V D Fの α 晶と β 晶との質量比(α 晶/ β 晶)が0.35～0.56であることが開示されている。この構成により、過充電等による温度上昇時に、電池の内部抵抗を高めて電池の過熱を抑えることができることが記載されている。

特許文献3には、二次電池用電極において電極活物質層と集電体との間に、導電性粒子と熱可塑性ポリマーとを含む導電性中間層が介在しており、熱可塑性ポリマーは数平均分子量が63万以上100万未満であり、熱可塑性ポリマーとしてP V D Fが好ましいことが開示されている。この構成により、二次電池用電極における導電性中間層の安定性およびサイクル特性を高め、また、導電性中間層が担うシャットダウン効果を良好に発揮することが記載されている。

特許文献4には、正極集電体の表面に第1結着剤が活物質中に含まれてなる正極活物質層が形成された正極と、負極集電体の表面に前記第1結着剤と

同一又は異なる第2結着剤が活物質中に含まれてなる負極活物質層が形成された負極とを備えたりチウムイオンポリマー二次電池において、正極集電体と正極活物質層との間に第1密着層を有し、負極集電体と負極活物質層との間に第2密着層を有し、第1および第2密着層が第3結着剤と導電性物質の双方をそれぞれ含み、第3結着剤が、第1結着剤又は第2結着剤を変性物質により変性させた高分子化合物であるリチウムイオンポリマー二次電池が示されている。第1結着剤および第2結着剤としてP V D Fが一例として挙げられており、第1密着層または第2密着層に黒鉛と変性P V D Fと0.1～20質量%の分散剤を含むことを示しており、分散剤は酸性高分子系分散剤、塩基性高分子系分散剤又は中性高分子系分散剤等を挙げている。これにより集電体と活物質層との密着性が高くなる、電解液に対して溶解されことなく長期保存性やサイクル特性に優れる、電池内部でフッ酸などが発生した場合でも密着層が保護層となり集電体の腐食を抑制できる、などが開示されている。

特許文献5には、正極活物質を含有する正極合剤層と正極集電体とを有する正極、負極、非水電解質およびセパレータを有する非水電解質二次電池であって、正極集電体は、金属箔と、金属箔の表面に形成された炭素微粒子を含有する導電層とで構成されており、正極合剤層は、正極集電体上に形成されており、正極合剤層の空隙率が、25～40%である非水電解質二次電池が示されており、この構成により、大電流での充放電を可能とする、良好な負荷特性を有する非水電解質二次電池を提供することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2013／151046号

特許文献2：特許第5553165号公報

特許文献3：特許第5578370号公報

特許文献4：特許第3982221号公報

特許文献5：特開2015－88465号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] P V D F はリチウムイオン二次電池などの電極に使用されるバインダーとして一般的に知られているが、導電助剤としての炭素微粒子と P V D F とを含むスラリー中の炭素微粒子の分散性は非常に悪く、特にカーボンコート箔のように使用する炭素微粒子の粒子径が小さい場合には顕著である。炭素微粒子の分散性が悪いと基材上にスラリーを均一に塗布できず塗布ムラが発生し、導電性が悪い部分が発生するため好ましくない。また、グラビア印刷機で薄く均一にスラリーを塗布しようとした場合に、スジ状の抜け（基材がスジ状に露出する部分）が発生したり、グラビア印刷版のセルが目詰まりすることがある。すなわち P V D F をバインダーとして適正にカーボンコート箔に適用するには多くの課題がある。

課題解決の一つとして、分散性を向上させるためには分散剤などの添加剤を添加することが効果的である。また添加量も重要であり、添加しすぎるとスラリーの粘度が上がり、添加量が少ないと分散性向上の効果が得られず、使用に当たっては詳細な検討が必要である。しかしながら、特許文献 1 には添加剤は記載されていない。特許文献 2 には P V D F 以外にも任意の成分を含有し得る、と記載されており、例として P V D F 以外のポリマーを挙げているが、その詳細は記載されていない。特許文献 3 には、導電性中間層の材料である導電性粒子と熱可塑性ポリマーとを溶媒中で混合する場合に、分散剤、増粘剤等の各種の添加物を必要に応じ混合することが記載されているが、詳細は記載されていない。特許文献 4 では分散剤として、酸性高分子系分散剤、塩基性高分子系分散剤又は中性高分子系分散剤等の記載はあるものの、具体的な詳細検討は行われていない。特許文献 5 にはバインダーとしてポリフッ化ビニリデン、分散材としてポリビニルピロリドンを挙げているが、具体的な詳細は検討されていない。特許文献 5 にはバインダーとしてポリフッ化ビニリデン、分散材としてポリビニルピロリドンを挙げているが、具体的な詳細は検討されていない。

[0010] 本発明は、導電性基材の片面または両面にカーボンコート層が形成された蓄電デバイス用集電体を製造するための塗工液で、液中の炭素微粒子等の粉体状炭素材料の分散性が向上した塗工液を供給すること、および低抵抗な蓄電デバイスを得るための蓄電デバイス用集電体とその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、塗工液に特定のビニル系重合体を添加し、その添加量を特定の範囲とすることにより、塗工液における粉体状炭素材料の分散性が向上し、この塗工液を用いて製造した集電体を使用した蓄電デバイスの抵抗が低くなることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

[0012] [1] シート状の導電性基材の片面または両面に被覆層が形成された蓄電デバイス用集電体であって、

前記被覆層は粉体状炭素材料、モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体を含み、

前記フッ素非含有ビニル系重合体は、N-ビニルアセトアミドおよびN-ビニルアセトアミド誘導体、ビニルアルコールおよびビニルアルコール誘導体、ビニルピロリドンおよびビニルピロリドン誘導体、ならびに酢酸ビニルおよび酢酸ビニル誘導体からなる群から選ばれる1種をモノマ単位とする単独重合体、または前記の群から選ばれる1種以上をモノマ単位として含む共重合体であり、

前記被覆層中の前記フッ素非含有ビニル系重合体の含有率が0.099～5.0質量%であることを特徴とする蓄電デバイス用集電体。

[2] 前記被覆層中の前記粉体状炭素材料の含有率が15.0～65.0質量%である前記1に記載の蓄電デバイス用集電体。

[3] 前記導電性基材一面当たりの前記被覆層の目付量が0.1～5.0g/m²である前記1または2に記載の蓄電デバイス用集電体。

〔４〕 前記１～３のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用集電体を備えたリチウムイオン二次電池用電極。

〔５〕 前記１～３のいずれか一項に記載の蓄電デバイス用集電体を備えたリチウムイオン二次電池。

〔６〕 溶媒中に粉体状炭素材料、モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体が溶解または分散した塗工液を調製する工程、

前記調製した塗工液をシート状の導電性基材の片面または両面に塗布する工程、および

前記塗布した塗工液を乾燥させる工程を有し、

前記フッ素非含有ビニル系重合体は、Ｎ－ビニルアセトアミドおよびＮ－ビニルアセトアミド誘導体、ビニルアルコールおよびビニルアルコール誘導体、ビニルピロリドンおよびビニルピロリドン誘導体、ならびに酢酸ビニルおよび酢酸ビニル誘導体からなる群から選ばれる１種をモノマ単位とする単独重合体、または前記の群から選ばれる１種以上をモノマ単位として含む共重合体であり、

前記塗工液中の前記粉体状炭素材料、前記フッ化ビニリデンを含む重合体および前記フッ素非含有ビニル系重合体の合計の含有率が２～１５質量％であり、

前記粉体状炭素材料、前記フッ化ビニリデンを含む重合体および前記フッ素非含有ビニル系重合体の合計質量に対する該フッ素非含有ビニル系重合体の質量割合が０．０９９～５．０質量％であることを特徴とする蓄電デバイス用集電体の製造方法。

〔７〕 前記溶媒が水またはＮ－メチルー２－ピロリドンである前記６に記載の蓄電デバイス用集電体の製造方法。

〔８〕 溶媒中に粉体状炭素材料、モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体を含む塗工液であって、

前記フッ素非含有ビニル系重合体は、Ｎ－ビニルアセトアミドおよびＮ－

ビニルアセトアミド誘導体、ビニルアルコールおよびビニルアルコール誘導体、ビニルピロリドンおよびビニルピロリドン誘導体、ならびに酢酸ビニルおよび酢酸ビニル誘導体からなる群から選ばれる１種をモノマ単位とする単独重合体、または前記の群から選ばれる１種以上をモノマ単位として含む共重合体であり、

前記塗工液中の前記粉体状炭素材料、前記フッ化ビニリデンを含む重合体および前記フッ素非含有ビニル系重合体の合計の含有率が２～１５質量％であり、

前記粉体状炭素材料、前記フッ化ビニリデンを含む重合体および前記フッ素非含有ビニル系重合体の合計質量に対する該フッ素非含有ビニル系重合体の質量割合が０．０９９～５．０質量％であることを特徴とする蓄電デバイス用集電体を製造するための塗工液。

[９] 前記溶媒が水またはＮ－メチル－２－ピロリドンである前記８に記載の蓄電デバイス用集電体を製造するための塗工液。

発明の効果

[0013] 本発明に係る蓄電デバイス用集電体は、抵抗が低い。また本発明に係る蓄電デバイス用集電体の被覆層形成用の塗工液は、塗工液中の粉体状炭素材料の分散性が向上している。本発明に係る塗工液を用いると、均一な塗工が可能になり、また、低抵抗な蓄電デバイスの提供が実現できる。

[0014] 本発明に係る蓄電デバイス用集電体の製造方法を用いると、粉体状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体が溶媒に溶解または分散した塗工液を用いるため、一般的な塗工方法が選択でき、集電体を容易に作製することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図１]実施例１－１の塗工液の分散性を観察した結果を示す写真。

[図２]実施例１－６の塗工液の分散性を観察した結果を示す写真。

[図３]比較例１－１の塗工液の分散性を観察した結果を示す写真。

[図４]実施例１０のグラビアコート試験において、凝集物発生がなく塗工性の

良好なグラビアロール部の外観を示す写真。

[図5]比較例10のグラビアコート試験において、凝集物発生により塗工性が悪いグラビアロール部の外観を示す写真。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明に係る好ましい実施形態の蓄電デバイス用集電体、その製造方法、および集電体を製造するための塗工液について詳細に説明する。以下の説明において例示される材料、仕様等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0017] [蓄電デバイス用集電体]

本発明に係る好ましい実施形態の蓄電デバイス用集電体は、シート状の導電性基材の片面または両面に被覆層が形成されている。被覆層は、粉体状炭素材料、モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体（以下、単に「フッ化ビニリデンを含む重合体」とも称する。）およびフッ素非含有ビニル系重合体を含む。

[0018] (導電性基材)

蓄電デバイス用集電体のシート状の導電性基材の材質は金属であれば特に制限はなく、箔状の基材が、加工性に優れるため好ましく用いられる。例えば、リチウムイオン二次電池の集電体では正極集電体にアルミニウム箔、負極集電体に銅箔が用いられる。

アルミニウム箔の材質には特に制限はなく、好ましくは純アルミニウム箔またはアルミニウムを95質量%以上含むアルミニウム合金箔である。純アルミニウム箔の例としてはA1085材が挙げられ、アルミニウム合金箔の例としては、A3003材（Mn添加系）が挙げられる。

銅箔の材質には特に制限はなく、好ましくは表面が防錆処理をされた電解銅箔である。その他、蓄電デバイスに使用される基材を選ぶことができ、そのような基材として例えばニッケル箔、チタン箔、ステンレス箔などが挙げられる。

基材は厚さによって特に制限されないが、蓄電デバイスの小型化やハンドリング性などの観点から、通常は $3\ \mu\text{m}$ 厚～ $100\ \mu\text{m}$ 厚のものが好ましく、ロールトゥール製法を行う場合は、 $5\ \mu\text{m}$ 厚～ $50\ \mu\text{m}$ 厚のものが好ましく用いられる。

基材の形状は、孔の開いていない箔でもよいし、二次元状のメッシュ箔、三次元状の網状の箔やパンチングメタル箔など、孔の開いている箔でもよい。

基材の表面は公知の表面処理が施されていてもよく、処理法として、例えば、機械的表面加工、エッチング、化成処理、陽極酸化、ウォッシュプライマー、コロナ放電、グロー放電などの処理が挙げられる。

[0019] (被覆層)

シート状の導電性基材の片面または両面には、粉体状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体を含む被覆層が形成される。

被覆層の厚さは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $15.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下がより一層好ましい。被覆層の厚さが $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であれば、粉体状炭素材料により導電性基材と電極活物質の間の導電性が確保できるため好ましい。一方、厚さが $15.0\ \mu\text{m}$ 以下であれば、層厚による電気抵抗の増加が大きくなる点、さらに生産性の面からも好ましい。

[0020] 導電性基材一面当たりの被覆層の目付量（単位面積当たりの塗布重量）は $0.1\sim 5.0\ \text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましく、 $0.3\sim 3.0\ \text{g}/\text{m}^2$ であることがより好ましい。被覆層の目付量が $0.1\ \text{g}/\text{m}^2$ 以上であれば、粉体状炭素材料により導電性基材と電極活物質の間の導電性を確保できる。被覆層の目付量が $5.0\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下であれば、導電性基材に被覆層が形成されていない場合に較べて抵抗値を $1/10$ 以下程度に低減させることができる点、さらに生産性の面からも好ましい。なお、導電性基材の両面に被覆層が形成される場合は、目付量は前記の約2倍となる。表面と裏面で異なる目付量で

あってもよい。

[0021] (粉体状炭素材料)

粉体状炭素材料は、被覆層に導電性を付与する役目を果たすものであれば特に限定されないが、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の炭素繊維、カーボンプラック、および黒鉛微粒子等の炭素微粒子が好ましい。カーボンプラックの例としては、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラックなどが挙げられる。特に、被覆層への導電性の観点から、JIS K 1469:2003に準拠して測定される粉体での電気抵抗率が、100%の圧粉体で $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものが好ましく、必要に応じて上記のものを組み合わせて使用できる。

[0022] 粉体状炭素材料として用いられる炭素微粒子は、その一次粒子の粒子径に特に制限はないが、10～100 nmが好ましい。炭素微粒子の一次粒子径は、電子顕微鏡を用いて100～1000個の一次粒子径を計測し、これを算術平均することによって得られる。球状の場合は球換算径、不定形状の場合は最大長径を粒子径とする。

炭素微粒子の形状は特に制限はないが、粒子が数珠状に連鎖し導電パスが多く形成され、かつ、導電性基材上に均一に分散している状態が好ましい。その理由は、電子導電性の炭素微粒子は、電極の活物質と基材の間で電子の移動を分担しており、被覆層と活物質間の接触面積が大きい方が好ましいためである。さらに、炭素微粒子が凝集して島状になっている部分が少ない状態が好ましい。これは、凝集が少ない場合は被覆層の層厚が均一になり、蓄電デバイスの厚みをバラツキなく均一に設計できるためである。このためには、被覆層の表面の凹凸は表面粗さ R_a が1 μm 以下であることが好ましい。

[0023] 被覆層中の粉体状炭素材料の含有率は15.0～65.0質量%であることが好ましく、17.5～62.5質量%であることがより好ましく、20.0～60.0質量%であることがさらに好ましく、20.0～50.0質量%であることがより一層好ましく、25.0～35.0質量%であること

が特に好ましい。

被覆層中の粉体状炭素材料の含有率が15.0質量%以上、好ましくは20.0質量%以上であれば、十分な導電性を示すことができる。また、粉体状炭素材料の含有率が65.0質量%以下、好ましくは50.0質量%以下であれば、バインダーが十分存在するため粉体状炭素材料同士および導電性基材と被覆層の密着性を維持することができる。

[0024] (フッ化ビニリデンを含む重合体)

モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体はバインダーとして被覆層に含まれる。フッ化ビニリデンを含む重合体の分子量や重合体のタイプは特に限定されない。モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体は、フッ化ビニリデン(VDF)の単独重合体であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)、またはフッ化ビニリデンおよびこれと異なるフッ素化合物をモノマ単位とする共重合体である。このような共重合体としては、フッ化ビニリデンと以下に示すモノマ化合物、すなわちテトラフルオロエチレン(TFE)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ハイドロフルオロエーテル(HFE)等との2元共重合体を挙げることができる。さらに、パーフルオロアルコキシルカン(PFA)との共重合体(実質的にはVDF-TFE-パーフルオロアルキルビニルエーテルの三元共重合体)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)との共重合体(実質的にはVDF-エチレン-TFEの三元共重合体)およびVDF-TFE-HFPの三元共重合体等を挙げることができる。

[0025] また、フッ化ビニリデンを含む重合体はその少なくとも一部が酸変性されているものを使用することが好ましい。酸変性とは、フッ化ビニリデンを含む重合体中の脱フッ素化した箇所の不飽和結合部に、新たに添加された酸が付加されることをいう。脱フッ素化は、フッ化ビニリデンを含む重合体を加熱することなどにより行うことができる。新たに添加する酸は、有機酸等の酸である。酸変性されたフッ化ビニリデンを含む重合体は付加された酸により金属箔への接着性が向上する。

[0026] 酸変性させる酸および酸誘導体としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、無水マレイン酸、2-カルボキシエチルアクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、アクリロイロキシエチルコハク酸、メタクリロイロキシエチルコハク酸、アクリロイロキシエチルフタル酸、メタクリロイロキシエチルフタル酸、トリフルオロアクリル酸、トリフルオロメチルアクリル酸、1, 1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等を用いることができる。中でも、金属箔への接着性の観点から、P V D Fの一部をマレイン酸モノメチル、無水マレイン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチルで変性させたP V D Fバインダーを好適に用いることができる。

[0027] 被覆層中のフッ化ビニリデンを含む重合体の含有率は35.0～85.0質量%であることが好ましく、37.5～82.5質量%であることがより好ましく、40.0～80.0質量%であることがさらに好ましく、50.0～80.0質量%であることがより一層好ましい。特に好ましい態様においては、 $(\text{粉体状炭素材料の質量}) / (\text{フッ化ビニリデンを含む重合体の質量})$ の値が、 $20 / 80 \sim 40 / 60$ 、好ましくは $25 / 75 \sim 35 / 65$ である。

被覆層中のフッ化ビニリデンを含む重合体の含有率が35.0質量%以上、好ましくは50.0質量%以上であれば導電性基材への密着性が確保され、被覆層からの炭素微粒子の脱落を防ぐことができる。フッ化ビニリデンを含む重合体の含有率が85.0質量%以下、好ましくは80.0質量%以下であれば、粉体状炭素材料の割合が十分であり高い導電性を維持できる。

[0028] (フッ素非含有ビニル系重合体)

フッ素非含有ビニル系重合体は、N-ビニルアセトアミドおよびN-ビニルアセトアミド誘導体、ビニルアルコールおよびビニルアルコール誘導体、

ビニルピロリドンおよびビニルピロリドン誘導体、ならびに酢酸ビニルおよび酢酸ビニル誘導体からなる群から選ばれる１種をモノマ単位とする単独重合体、または前記の群から選ばれる１種以上をモノマ単位として含む共重合体である。

前記の各誘導体（モノマ単位）としては、本発明に係るフッ素非含有ビニル系重合体の特性が損なわれない範囲で、それぞれ誘導体化する前の元の化合物（モノマ単位）の水素の一部がアルキル基、アルコキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基などで置換されたもの、および元の化合物（モノマ単位）の一部がアセチル化、アセタール化、エーテル化、エステル化などにより変性されたものを好適に用いることができる。

フッ素非含有ビニル系重合体の重量平均分子量は好ましくは５万～１５０万であり、より好ましくは１０万～９０万である。分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、プルランなどの標準サンプルに換算した値として求めることができる。重量平均分子量が上記の範囲であると、後述のフッ素非含有ビニル系重合体の塗工液において粉体状炭素材料の分散性が良好であり、塗布時の増粘や炭素微粒子の凝集を防ぐことができる。これらのフッ素非含有ビニル系重合体は粉体状炭素材料の表面に良好に吸着し、静電反発や立体障害などにより粉体状炭素材料同士が凝集することを抑制していると推定される。

[0029] 被覆層中のフッ素非含有ビニル系重合体の含有率は０．０９９～５．０質量％であり、０．２～４．０質量％が好ましく、０．３～３．０質量％がより好ましい。

被覆層中のフッ素非含有ビニル系重合体の含有率が０．０９９～５．０質量％の範囲であると、被覆層を作製するための塗工液中の粉体状炭素材料の分散性が良好なため、均一な被覆層が形成できる。フッ素非含有ビニル系重合体の含有率が０．０９９質量％未満であると、塗工液中の粉体状炭素材料の分散性が悪化して凝集物が発生するため、被覆層の表面が海島状になり、電極層塗工時の精密な厚み制御に支障をきたす。フッ素非含有ビニル系重合

体の含有率が5.0質量%を超えると、蓄電デバイスの抵抗値が上昇するため好ましくない。抵抗値が上昇する原因は明らかではないが、フッ化ビニリデンが炭素粒子や導電性基材と点で接触する傾向があるのに対し、フッ素非含有ビニル化合物は炭素粒子の表面をより被覆しやすいため、炭素粒子同士および炭素粒子と導電性基材との電氣的接触が悪くなり抵抗値が上昇するものと推測される。

[0030] 被覆層中のフッ素非含有ビニル系重合体の含有率の測定は、熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法（GC/MS）によって行う。前記フッ素非含有ビニル系重合体を含有する前記塗工液または塗工箔を熱分解温度550℃、カラム内の流速を1 mL/minとし、得られたクロマトグラムおよびマススペクトルと既知のデータを照合してビニル化合物を同定する。同定したピークのピーク面積からフッ素非含有ビニル系重合体の含有率を求めるための検量線は、例えばフッ素非含有ビニル化合物の含有率が0.1、1.0、5.0質量%の3点について測定を行って作成する。

[0031] また、被覆層はフッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体以外にその他の樹脂成分を含んでもよい。その他の樹脂はいかなる樹脂でもよく、例えば、多糖類高分子またはその誘導体が架橋剤で架橋された樹脂化合物を用いることができる。また、これ以外にも、ポリアクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、エポキシ系樹脂などを使用してもよい。

[0032] [蓄電デバイス用集電体を製造するための塗工液]

本発明に係る好ましい実施形態の蓄電デバイス用集電体塗工液は、溶媒中に粉体状炭素材料、モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体が溶解または分散している。

[0033] 溶媒は、有機溶剤系の溶媒または水系の溶媒のいずれをも用いることができる。有機溶剤系の溶媒としては、特に限定されるものではないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ヘキサン、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）等が挙げられ、これらの溶媒は1種単独でまたは

2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中で、水またはN-メチルー2-ピロリドンを用いることが好ましい。

溶媒として水を用いると、環境負荷も少なく、安価に塗工液を作製することができるため好ましい。

また、有機溶媒としては、塗布後の熱処理の温度以下で蒸発するものが望ましい。具体的には常圧での沸点が100～220℃のものが好ましい。このような沸点を有する有機溶媒を用いると、塗工作业中に塗工液の濃度が変化しにくいため、所定の厚さを有する被覆層が得られやすい。また、熱処理により溶媒を十分に除去することができる。上記のような沸点を有する有機溶媒としてはN-メチルー2-ピロリドンが好ましい。

[0034] 塗工液において、粉体状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体は、溶媒中に溶解している必要はなく、溶媒中に分散していてもよい。例えば、水系の溶媒を用いた場合、一般的にフッ化ビニリデンを含む重合体は溶解しないが、塗工液は、溶媒中にフッ化ビニリデンを含む重合体が懸濁したスラリーとなっていればよい。

[0035] 塗工液中の粉体状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体の合計の含有率は2～15質量%であり、5～15質量%が好ましく、7～15質量%がより好ましい。

塗工液に含まれる粉体状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体の合計質量に対する粉体状炭素材料の質量割合は15.0～65.0質量%であることが好ましく、17.5～62.5質量%であることがより好ましく、20.0～60.0質量%であることがさらに好ましく、20.0～50.0質量%であることがより一層好ましく、25.0～35.0質量%であることが特に好ましい。粉体状炭素材料の上記質量割合が15.0質量%以上、好ましくは20.0質量%以上であれば、十分な導電性を示す被覆層を形成することができる。また、粉体状炭素材料の上記質量割合が65.0質量%以下、好ましくは50.0質量%以下であれば、バインダーが十分存在するため粉体状炭素材料同士および導電性基

材と被覆層の密着性を維持する被覆層を形成することができる。

また、塗工液に含まれる粉体状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体の合計質量に対するフッ化ビニリデンを含む重合体の質量割合は35.0～85.0質量%であることが好ましく、37.5～82.5質量%であることがより好ましく、40.0～80.0質量%であることがさらに好ましく、50.0～80.0質量%であることがより一層好ましい。特に好ましい態様においては、(粉体状炭素材料の質量) / (フッ化ビニリデンを含む重合体の質量) の値が、好ましくは20 / 80～40 / 60、さらに好ましくは25 / 75～35 / 65である。フッ化ビニリデンを含む重合体の上記質量割合が35.0質量%以上、好ましくは50.0質量%以上であれば、導電性基材への密着性が確保され、被覆層からの炭素微粒子の脱落を防ぐことができる被覆層を形成することができる。また、フッ化ビニリデンを含む重合体の上記質量割合が85.0質量%以下、好ましくは80.0質量%以下であれば、粉体状炭素材料の割合が十分にあり高い導電性を維持できる被覆層を形成することができる。

さらに、塗工液に含まれる粉体状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体の合計質量に対するフッ素非含有ビニル系重合体の質量割合は0.099～5.0質量%であり、0.2～4.0質量%が好ましく、0.3～3.0質量%がより好ましい。粉体状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体の合計質量に対するフッ素非含有ビニル系重合体の質量割合が0.099～5.0質量%の範囲であると粉末状炭素材料の分散性が良好なスラリーが得られ、均一な被覆層が形成できる。フッ素非含有ビニル系重合体の質量割合が0.099質量%未満であると、粉体状炭素材料の分散性が悪化し凝集物が発生するため塗工性が悪くなる。一方、フッ素非含有ビニル系重合体の質量割合が5.0質量%を超えるとスラリーの粘度が高くなるため塗工性が悪くなり、また、蓄電デバイスの抵抗値が上昇する点からも好ましくない。

[0036] 塗工液中の粉末状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素

非含有ビニル系重合体の合計の含有率が上記範囲であり、かつ塗工液に含まれる粉体状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体の合計質量に対するフッ素非含有ビニル系重合体の質量割合が上記の範囲であると、粉体状炭素材料の分散性が良好で、かつ液粘度が適正になり、一般的な塗工方法が選択でき、容易に蓄電デバイス用集電体が作製することができる。このとき塗工液の塗工時の温度での粘度は、 $50 \sim 3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $50 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましく、 $50 \sim 300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより一層好ましい。塗工液の粘度が $3000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であれば、基材への塗工が容易に行える。また、塗工液の粘度が $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であれば、十分な膜厚を基材上に形成することができる。

粘度の測定はB型粘度計を用いて行い、測定する粘度レンジに適したロータ、回転数を選択する。例えば、数百 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 程度の塗工液の粘度を測定する場合には、No. 2ロータを使用し、回転数は 60 rpm 、測定温度は $20 \sim 25$ 度とする。

[0037] [蓄電デバイス用集電体の製造方法]

本発明に係る蓄電デバイス用集電体の製造方法は、溶媒中に粉体状炭素材料、モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体が溶解または分散した塗工液を調製する工程、調製した塗工液をシート状の導電性基材の片面または両面に塗布する工程、および塗布した塗工液を乾燥させる工程を有する。粉体状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体は、上記のものを用いることができる。

[0038] 塗工液を導電性基材の片面または両面に塗布する方法は特に限定されるものではないが、グラビアコート、ダイコート、バーコート、スピンコート、ニップコート等の一般的な塗工方法を用いることができる。

[0039] 塗布した塗工液を乾燥させて基材上に被覆層を形成する。乾燥は、十分に溶媒を蒸発させるために、 50°C 以上の温度で行うことが好ましい。

塗工液が熱硬化性樹脂成分を有する場合は、この樹脂成分を硬化させることが好ましい。熱硬化性樹脂が含まれている場合は、樹脂の硬化温度（架橋反応温度）以上で乾燥することがより好ましい。塗工液は、このような硬化反応を促進させる触媒、重合剤、架橋剤等を含んでもよい。

[0040] [電極]

本発明に係る蓄電デバイス用集電体を用いたリチウムイオン二次電池を例に説明する。本発明の蓄電デバイス用集電体は高電圧仕様の正極活物質を用いた電極に適用することで効果を発揮することが期待されるが、特定の正極集電体に限定されず、また負極集電体に用いてもよい。正極、負極どちらでも集電体と電極の界面抵抗を低減する効果は得られるため、低抵抗な蓄電デバイスが得られる。

[0041] 正極は、溶媒中に正極活物質、正極用導電助剤およびバインダーが溶解または分散したスラリーを、本発明の蓄電デバイス用集電体上に塗布・乾燥させることにより形成される。ここで、バインダーとしては、有機溶剤系の溶媒に溶解することができるP V D F等を用いることが一般的である。また、S B Rやアクリル系樹脂等を含む水系のスラリーを用いることもできる。

[0042] 正極活物質、正極用導電助剤は公知のものを用いることができる。

正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガ酸リチウム (LiMn_2O_4)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、さらには、コバルト酸リチウムのCoの一部をMnとNiで置換した3元系リチウム化合物 ($\text{Li}(\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z)\text{O}_2$)、ニッケル酸リチウムのNiの一部をCoとAlで置換した ($\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$)、オリビン系 (LiFePO_4 、 LiMnPO_4) などが好適である。正極用導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、気相法炭素繊維、黒鉛微粉などが好適である。

[0043] 負極は、溶媒中に負極活物質、負極用導電助剤およびバインダーが溶解または分散したスラリーを、本発明の蓄電デバイス用集電体上に塗布・乾燥させることにより形成される。ここで、バインダーとしては、有機溶媒ではP

V D F 等を用いることが一般的であり、水系溶媒では S B R やアクリル系樹脂等を用いることが一般的である。

[0044] 負極活物質、負極用導電助剤は公知のものをを用いることができる。

負極活物質としては、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛系、ケイ素や錫の元素を含む合金系、チタン酸リチウムなどのチタン含有酸化物系、またはこれらの混合系などが好適に用いられる。負極用導電助剤としては、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、気相法炭素繊維などが好適に用いられる。

[0045] [リチウムイオン二次電池]

本発明の一態様に係るリチウムイオン二次電池は、上記の電極を備えている。電極は、導電性基材上に被覆層が形成されて集電体をなし、その被覆層上に、正極活物質または負極活物質と導電助剤とバインダーを含む電極活物質層を有し、正極と負極とが、セパレータを介して接合され、さらに内部を電解液で充填し、外装材を備えることで形成されている。

[0046] 電極以外の蓄電デバイスの構成要素である電解液、セパレータ、外装材は、いずれも公知のものをを用いることができる。電解液は、液体に限られず、ゲル状あるいは固体のものをを用いることもできる。セパレータは、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のフィルムが好適に用いられる。

[0047] リチウムイオン二次電池は、正極および負極にモーターや光源などの負荷を接続することで放電が可能となり、電源を接続することで充電が可能となる。

[0048] リチウムイオン二次電池の電極に、導電性基材の表面に本発明の被覆層を備えた集電体を用いると、従来の集電体の場合と比較して、電極の抵抗値を下げるることができる。すなわち、リチウムイオン二次電池の内部抵抗の低減を実現することができる。また、本発明の蓄電デバイス用集電体を用いることにより、高電圧用活物質を適用したリチウムイオン二次電池の高電圧充電が可能になり、高容量のリチウムイオン二次電池を実現することができる。

実施例

[0049] [塗工液の評価]

<粉体状炭素材料の分散性>

塗工液における粉体状炭素材料の分散性の評価は、具体的には鉛直に保持した50mLのガラス製試験管の壁面に塗工液を5mL垂らして投入し、5分経過後の壁面の様子を肉眼で観察して行った。壁面に凝集物が観察されない場合を分散性が良好であると判定し、凝集物が観察される場合を分散性が悪いと判定した。

[0050] [リチウムイオン二次電池の評価]

<正極シートの作製>

正極活物質として LiFePO_4 (Aliees社製、M121) 90質量部、導電助剤として導電性カーボンブラック (Imerys社製、SUPER P) 5質量部、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (Arkema社製、HSV-900) 5質量部にN-メチル-2-ピロリドンに適宜加えながら攪拌・混合し、スラリー状の分散液を作製した。作製した分散液を下記の実施例および比較例で使用する集電体上にクリアランス200 μm のドクターブレードを用いて塗布し、乾燥させ、加圧成形して、正極シートを得た。

<負極シートの作製>

負極活物質として人造黒鉛 (昭和電工株式会社製、SCMG (登録商標) -AR) 95質量部、導電助剤として導電性カーボンブラック (Imerys社製、SUPER P) 1質量部、バインダーとしてスチレンブタジエンラバー (日本ゼオン株式会社製、BM-400B) 3質量部 (固形分換算)、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (ダイセルファインケム株式会社製、#1380) 1質量部 (固形分換算) に水を適宜加えながら攪拌・混合し、スラリー状の分散液を作製した。作製した分散液を厚さ20 μm の銅箔上にクリアランス200 μm のドクターブレードで塗布し、乾燥させ、加圧成形して、負極シートを得た。

<評価用ラミネートセルの作製>

上記のように作製された正極シートと負極シートとをポリプロピレン製セパレータ（Celgard社製、セルガード2500）を間に挟んで重ね合わせた。それをアルミラミネート包材の中に入れ、電解液を注入し、真空中でヒートシールして、評価用のラミネートセルを得た。

電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートが体積比3：7で混合された溶媒に、電解質としてLiPF₆を1mol/L、また添加剤としてビニレンカーボネートを1質量%で溶解させた液を用いた。

以上のようにして、定格容量100mAh（1C=100mA）のセルを作製した。

<電池の直流内部抵抗（DC-IR）の評価>

電池の直流内部抵抗（DC-IR）は、初期充放電を経たセルを充電深度（SOC）50%に調整後、室温環境下の下、0.1C～2C間の5点で各々5秒間放電し、その前後の電圧変化量を充放電装置（東洋システム株式会社製、TOSCAT-3000）で計測した。5点の電圧変化量／電流の値の平均値として直流内部抵抗を算出した。

[0051]（実施例1-1）

集電体製造用の塗工液を作製するために、バインダー（フッ化ビニリデンを含む重合体）としてPVDF水系ディスパージョン（重量平均分子量（Mw）：73万、酸変性：アクリル酸）を固形分換算で70質量部、粉体状炭素材料として一次粒子径が48nmのアセチレンブラック（デンカ株式会社製、デンカブラック（登録商標）、HS-100）30質量部、さらにフッ素非含有ビニル系重合体としてポリ-N-ビニルアセトアミド（PNVA（登録商標）、昭和電工株式会社製）0.1質量部を用意した。表1に、粉体状炭素材料、フッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体の添加量（質量部）と被覆層中の含有率（質量%）を示す（表2、3についても同様）。

まず、アセチレンブラックとPNVA（登録商標）と適量の純水を混合し、その混合液をディスパジャータイプの攪拌機（株式会社日本精機製、エク

セルオートホモジナイザー)を使用し4000rpmで30分間混合した後、P V D F水系ディスパージョンを加え、さらに固形分濃度が7質量%になるように純水を加えた。その混合液を前記ディスパジャータイプの攪拌機を使用し500rpmで3分間混合して塗工液を得た。

得られた塗工液におけるアセチレンブラックの分散性を評価したところ、凝集物は見られず分散性は良好であった(図1)。

次に、材質ALN30、厚さ15 μ mのアルミ箔を用意し、この上にアプリケーターを用いて塗工液を塗布した。その後、80℃の乾燥機で5分間乾燥し、集電体を得た。目付量は0.52g/m²であった。

得られた集電体を用いて前記の方法により二次電池を作製して内部抵抗を求めたところ、300m Ω であった(表1)。

[0052] (実施例1-2~6)

P N V Aの添加量をそれぞれ0.3、0.5、1.0、3.0および5.0質量部とした以外は実施例1-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表1に示す。また、実施例1-6の塗工液の分散性の観察結果を図2に示すが、凝集物が見られず分散性は良好であった。

[0053] (比較例1-1~3)

P N V Aの添加量をそれぞれ0、6および10質量部とした以外は、実施例1-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。ここで、添加量が0質量部とは添加しないことを表す(以下同様)。評価結果を表1に示す。また、比較例1-1の塗工液の分散性の観察結果を図3に示すが、凝集物が見られ分散性は悪かった。

[0054] (実施例2-1)

P N V Aの代わりにポリビニルアルコール(P V A、日本合成化学工業株式会社製)を使用した以外は実施例1-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表1に示す。

[0055] (実施例 2-2~6)

PVAの添加量をそれぞれ0.3、0.5、1.0、3.0および5.0質量部とした以外は実施例2-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表1に示す。

[0056] (比較例 2-1~3)

PVAの添加量をそれぞれ0.6および10質量部とした以外は実施例2-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表1に示す。

[0057] (実施例 3-1)

バインダーとしてPVDF粉末(Mw=63万、酸変性：アクリル酸)70質量部、一次粒子径が49nmのアセチレンブラック(デンカ株式会社製、デンカブラック(登録商標)、HS-100)30質量部、ポリビニルピロリドン(PVP、第一工業製薬株式会社製)0.1質量部を用意し、これに固形分濃度が7質量%になるようにN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えた。その混合液をディスパジャータイプの攪拌機(株式会社日本精機製、エクセルオートホモジナイザー)を使用し4000rpmで30分間混合して塗工液を得た。それ以外は、実施例1-1と同様にして分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表1に示す。

[0058] (実施例 3-2~6)

PVPの添加量を0.3、0.5、1.0、3.0および5.0質量部とした以外は、実施例3-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表1に示す。

[0059] (比較例 3-1~3)

PVPの添加量を0.6および10質量部とした以外は、実施例3-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表1に示す。

[0060] (実施例 4-1)

バインダーとしてPVDF粉末(Mw=63万、酸変性：アクリル酸)の

代わりにP V D F粉末 ($M_w = 120$ 万、酸変性：アクリル酸)を使用し、P V Pの代わりにポリ酢酸ビニル (P V A c、日本酢ビ・ポバール株式会社製)を使用した以外は実施例3-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表2に示す。

[0061] (実施例4-2~6)

P V A cの添加量を0.3、0.5、1.0、3.0および5.0質量部とした以外は実施例4-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表2に示す。

[0062] (比較例4-1~3)

P V A cの添加量を0.6および10質量部とした以外は実施例4-1と同様に塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表2に示す。

[0063] (実施例5-1)

P N V Aの代わりにエチレン-酢酸ビニル共重合体 (E V A、三菱化学株式会社製)を使用した以外は実施例1-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表2に示す。

[0064] (実施例5-2~6)

E V Aの添加量を0.3、0.5、1.0、3.0および5.0質量部とした以外は実施例5-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表2に示す。

[0065] (比較例5-1~3)

E V Aの添加量を0.6および10質量部とした以外は実施例5-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表2に示す。

[0066] (実施例6-1)

P V Pの代わりに(ビニルアルコール-ビニルピロリドン)共重合体 (P V A - V P)、第一工業製薬株式会社製)を使用した以外は実施例4-1

と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表2に示す。

[0067] (実施例6-2~6)

P(VA-VP)の添加量を0.3、0.5、1.0、3.0および5.0質量部とした以外は実施例6-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表2に示す。

[0068] (比較例6-1~3)

P(VA-VP)の添加量を0.6および10質量部とした以外は実施例6-1と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表2に示す。

[0069] (比較例7-1~9)

PVAcの代わりにポリエチレングリコール(PEO、日油株式会社製)を使用し、その添加量を0、0.1、0.3、0.5、1.0、3.0、5.0、6.0および10.0質量部とした以外は実施例4と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表3に示す。

[0070] (比較例8-1~9)

PEOの代わりにポリアクリル酸(PAA、東亜合成株式会社製)を使用した以外は比較例7-1~9と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表3に示す。

[0071] (比較例9-1~9)

粉体状炭素材料およびVDFを含む重合体として、HS-100およびPVDF水系ディスパージョンを、それぞれ10、70または90質量部、および固形分換算で90、30または10質量部用いた以外は、実施例1-1、1-4、1-6と同様にして塗工液を作製して分散性を評価し、二次電池を作製して内部抵抗を評価した。評価結果を表4に示す。

[表1]

表 1

	粉体状炭素材料			VDFを含む重合体			フッ素非含有ビニル系重合体			被覆層の 目付量 [g/m ²]	分散性 ^{*)}	内部抵抗 [mΩ]
	添加量 [質量部]	含有量 [質量%]	(Mw)	添加量 [質量部]	含有量 [質量%]		添加量 [質量部]	含有量 [質量%]				
実施例1-1	アセチレン ブラック HS-100	29.97	PVDF水系 デイル [®] -ジ [®] エ (73万)	70 (固形分)	69.93	PNVA	0.1	0.099	0.52	○	300	
実施例1-2		29.91			69.79		0.3	0.299	0.56	○	304	
実施例1-3		29.85			69.65		0.5	0.497	0.55	○	308	
実施例1-4		29.70			69.30		1.0	0.990	0.55	○	313	
実施例1-5		29.12			67.96		3.0	2.912	0.53	○	306	
実施例1-6		28.57			66.66		5.0	4.761	0.58	○	300	
比較例1-1	アセチレン ブラック HS-100	30.00	PVDF水系 デイル [®] -ジ [®] エ (73万)	70 (固形分)	70.00	PNVA	0	0	0.54	×	313	
比較例1-2		28.30			66.03		6.0	5.660	0.56	○	385	
比較例1-3		27.27			63.63		10.0	9.090	0.52	○	432	
実施例2-1	アセチレン ブラック HS-100	29.97	PVDF水系 デイル [®] -ジ [®] エ (73万)	70 (固形分)	69.93	PVA	0.1	0.099	0.59	○	287	
実施例2-2		29.91			69.79		0.3	0.299	0.60	○	288	
実施例2-3		29.85			69.65		0.5	0.497	0.53	○	282	
実施例2-4		29.70			69.30		1.0	0.990	0.54	○	286	
実施例2-5		29.12			67.96		3.0	2.912	0.54	○	289	
実施例2-6		28.57			66.66		5.0	4.761	0.54	○	283	
比較例2-1	アセチレン ブラック HS-100	30.00	PVDF水系 デイル [®] -ジ [®] エ (73万)	70 (固形分)	70.00	PVA	0	0	0.55	×	296	
比較例2-2		28.30			66.03		6.0	5.660	0.52	○	375	
比較例2-3		27.27			63.63		10.0	9.090	0.58	○	389	
実施例3-1	アセチレン ブラック HS-100	29.97	PVDF 粉末 (63万)	70	69.93	PVP	0.1	0.099	0.51	○	323	
実施例3-2		29.91			69.79		0.3	0.299	0.50	○	327	
実施例3-3		29.85			69.65		0.5	0.497	0.55	○	331	
実施例3-4		29.70			69.30		1.0	0.990	0.59	○	336	
実施例3-5		29.12			67.96		3.0	2.912	0.53	○	329	
実施例3-6		28.57			66.66		5.0	4.761	0.53	○	323	
比較例3-1	アセチレン ブラック HS-100	30.00	PVDF 粉末 (63万)	70	70.00	PVP	0	0	0.57	×	336	
比較例3-2		28.30			66.03		6.0	5.660	0.52	○	378	
比較例3-3		27.27			63.63		10.0	9.090	0.53	○	412	

*) 分散性の評価結果：分散性が良好な場合を「○」、悪い場合を「×」で表示。

[表2]

表 2

	粉体状炭素材料			VDFを含む重合体			フッ素非含有ビニル系重合体			被覆層の 目付量 [g/m ²]	分散性 ^{*)}	内部抵抗 [mΩ]
	添加量 [質量部]	含有量 [質量%]	(Mw)	添加量 [質量部]	含有量 [質量%]	添加量 [質量部]	含有量 [質量%]					
実施例4-1	アセチレン ブラック HS-100	29.97	PVDF 粉末 (120万)	70	69.93	PVAc	0.1	0.099	0.57	○	353	
実施例4-2		29.91			69.79		0.3	0.299	0.51	○	347	
実施例4-3		29.85			69.65		0.5	0.497	0.60	○	357	
実施例4-4		29.70			69.30		1.0	0.990	0.56	○	361	
実施例4-5		29.12			67.96		3.0	2.912	0.55	○	349	
実施例4-6		28.57			66.66		5.0	4.761	0.55	○	355	
比較例4-1	アセチレン ブラック HS-100	30.00	PVDF 粉末 (120万)	70	70.00	PVAc	0	0	0.52	×	358	
比較例4-2		28.30			66.03		6.0	5.660	0.58	○	457	
比較例4-3		27.27			63.63		10.0	9.090	0.55	○	510	
実施例5-1	アセチレン ブラック HS-100	29.97	PVDF水系 デイル [®] -ジ [®] ヨ (73万)	70 (固形分)	69.93	EVA	0.1	0.099	0.52	○	344	
実施例5-2		29.91			69.79		0.3	0.299	0.56	○	342	
実施例5-3		29.85			69.65		0.5	0.497	0.59	○	338	
実施例5-4		29.70			69.30		1.0	0.990	0.59	○	344	
実施例5-5		29.12			67.96		3.0	2.912	0.53	○	342	
実施例5-6		28.57			66.66		5.0	4.761	0.54	○	344	
比較例5-1	アセチレン ブラック HS-100	30.00	PVDF水系 デイル [®] -ジ [®] ヨ (73万)	70 (固形分)	70.00	EVA	0	0	0.55	×	339	
比較例5-2		28.30			66.03		6.0	5.660	0.56	○	427	
比較例5-3		27.27			63.63		10.0	9.090	0.56	○	531	
実施例6-1	アセチレン ブラック HS-100	29.97	PVDF 粉末 (120万)	70	69.93	P(VA-VP)	0.1	0.099	0.53	○	305	
実施例6-2		29.91			69.79		0.3	0.299	0.57	○	308	
実施例6-3		29.85			69.65		0.5	0.497	0.59	○	307	
実施例6-4		29.70			69.30		1.0	0.990	0.52	○	311	
実施例6-5		29.12			67.96		3.0	2.912	0.54	○	309	
実施例6-6		28.57			66.66		5.0	4.761	0.55	○	303	
比較例6-1	アセチレン ブラック HS-100	30.00	PVDF 粉末 (120万)	70	70.00	P(VA-VP)	0	0	0.59	×	316	
比較例6-2		28.30			66.03		6.0	5.660	0.53	○	371	
比較例6-3		27.27			63.63		10.0	9.090	0.60	○	377	

*) 分散性の評価結果：分散性が良好な場合を「○」、悪い場合を「×」で表示。

[表3]

表 3

	粉体状炭素材料			VDFを含む重合体			フッ素非含有ビニル系重合体			被覆層の 目付量 [g/m ²]	分散性*)	内部抵抗 [mΩ]
	添加量 [質量部]	含有量 [質量%]	(Mw)	添加量 [質量部]	含有量 [質量%]		添加量 [質量部]	含有量 [質量%]				
比較例7-1	アセチレン ブラック HS-100	30.00	PVDf 粉末 (120万)	70	70.00	PEO	0	0	0.54	×	×	536
比較例7-2		29.97			69.93		0.1	0.099	0.59	×	×	538
比較例7-3		29.91			69.79		0.3	0.299	0.60	×	×	541
比較例7-4		29.85			69.65		0.5	0.497	0.52	×	×	531
比較例7-5		29.70			69.30		1.0	0.990	0.58	×	×	562
比較例7-6		29.12			67.96		3.0	2.912	0.58	×	×	579
比較例7-7		28.57			66.66		5.0	4.761	0.54	×	×	583
比較例7-8		28.30			66.03		6.0	5.660	0.51	×	×	598
比較例7-9		27.27			63.63		10.0	9.090	0.59	×	×	755
比較例8-1	アセチレン ブラック HS-100	30.00	PVDf 粉末 (120万)	70	70.00	PAA	0	0	0.51	×	×	452
比較例8-2		29.97			69.93		0.1	0.099	0.59	×	×	438
比較例8-3		29.91			69.79		0.3	0.299	0.60	×	×	451
比較例8-4		29.85			69.65		0.5	0.497	0.57	×	×	448
比較例8-5		29.70			69.30		1.0	0.990	0.57	×	×	468
比較例8-6		29.12			67.96		3.0	2.912	0.57	×	×	478
比較例8-7		28.57			66.66		5.0	4.761	0.55	×	×	484
比較例8-8		28.30			66.03		6.0	5.660	0.58	×	×	495
比較例8-9		27.27			63.63		10.0	9.090	0.54	×	×	630

*) 分散性の評価結果：分散性が良好な場合を「○」、悪い場合を「×」で表示。

[表4]

表 4

	粉体状炭素材料			(Mw)	VDFを含む重合体		フッ素非含有ビニル系重合体		被覆層の 目付量 [g/m ²]	分散性 ^{*)}	内部抵抗 [mΩ]
	添加量 [質量部]	含有量 [質量%]	添加量 [質量部]		含有量 [質量%]	添加量 [質量部]	含有量 [質量%]				
比較例9-1	10	9.99	90	89.91	PNVA	0.1	0.099	0.50	○	1189	
比較例9-2		9.90				89.10	1.0	0.990	0.57	○	1335
比較例9-3		9.52				85.71	5.0	4.761	0.56	○	956
比較例9-4	70	69.93	30	29.97		0.1	0.099	0.51	×	574	
比較例9-5		69.30				29.70	1.0	0.990	0.58	×	560
比較例9-6		66.66				28.57	5.0	4.761	0.53	×	501
比較例9-7	90	89.91	10	9.99		0.1	0.099	0.55	×	781	
比較例9-8		89.10				9.90	1.0	0.990	0.60	×	729
比較例9-9		85.71				9.52	5.0	4.761	0.52	×	771

*) 分散性の評価結果；分散性が良好な場合を「○」、悪い場合を「×」で表示。

[0075] [グラビアコーティングへの適用の可能性]

(実施例 10)

グラビアコーター（中島精機エンジニアリング株式会社（現・株式会社ユニオンテック）製）の液溜め（パン）に実施例 1-1 の塗工液を入れ、グラビアロールを一定速度で回転させた。アルミニウム箔をグラビアロールに接触させ、回転方向と逆方向にアルミ箔を搬送してコーティングを行った。このとき、グラビアロールの未彫刻部（被覆層が形成されない部分に対応する）および彫刻部（被覆層が形成される部分に対応する）にはスジの発生は観察されなかった（図 4）。これより、本塗工液はカーボンブラックの分散性が良好であり、グラビアコーティングへの適用が可能であることがわかる。

(比較例 10)

ポリ-N-ビニルアセトアミドの添加量を 0.05 質量部（被覆層中の含有率：0.050 質量%）に変更した以外は実施例 1-1 と同様にして作製した塗工液を、上記グラビアコーターの液溜めに入れ、実施例 9 と同様にグラビアロールを一定速度で回転させた。このとき（アルミニウム箔をグラビアロールに接触させていない状態）、グラビアロールの未彫刻部にはスジの発生が観察された（図 5）。

このスジの発生は、ポリ-N-ビニルアセトアミドの添加量が少ないためにアセチレンブラックの分散性が悪くなり、凝集物が形成されたことによるものと推測される。なお、グラビアロールの彫刻部にはスジの発生が観察されなかったが、これは彫刻部に存在する微小な窪み（塗工液が保持される部分）に凝集物が入り込み、スジの発生が起こりにくくなり、肉眼的にもスジの発生が観察されにくくなったためと考えられる。これより、本塗工液はグラビアコーティングへは適用できないことがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] シート状の導電性基材の片面または両面に被覆層が形成された蓄電デバイス用集電体であって、
- 前記被覆層は粉体状炭素材料、モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体を含み、
- 前記フッ素非含有ビニル系重合体は、N-ビニルアセトアミドおよびN-ビニルアセトアミド誘導体、ビニルアルコールおよびビニルアルコール誘導体、ビニルピロリドンおよびビニルピロリドン誘導体、ならびに酢酸ビニルおよび酢酸ビニル誘導体からなる群から選ばれる1種をモノマ単位とする単独重合体、または前記の群から選ばれる1種以上をモノマ単位として含む共重合体であり、
- 前記被覆層中の前記フッ素非含有ビニル系重合体の含有率が0.099～5.0質量%であり、
- 前記被覆層中の前記粉体状炭素材料の含有率が15.0～65.0質量%であることを特徴とする蓄電デバイス用集電体。
- [請求項2] 前記導電性基材一面当たりの前記被覆層の目付量が0.1～5.0 g/m²である請求項1に記載の蓄電デバイス用集電体。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の蓄電デバイス用集電体を備えたりチウムイオン二次電池用電極。
- [請求項4] 請求項1または2に記載の蓄電デバイス用集電体を備えたりチウムイオン二次電池。
- [請求項5] 溶媒中に粉体状炭素材料、モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体が溶解または分散した塗工液を調製する工程、
- 前記調製した塗工液をシート状の導電性基材の片面または両面に塗布する工程、および
- 前記塗布した塗工液を乾燥させる工程を有し、
- 前記フッ素非含有ビニル系重合体は、N-ビニルアセトアミドおよ

びN-ビニルアセトアミド誘導体、ビニルアルコールおよびビニルアルコール誘導体、ビニルピロリドンおよびビニルピロリドン誘導体、ならびに酢酸ビニルおよび酢酸ビニル誘導体からなる群から選ばれる1種をモノマ単位とする単独重合体、または前記の群から選ばれる1種以上をモノマ単位として含む共重合体であり、

前記塗工液中の前記粉体状炭素材料、前記フッ化ビニリデンを含む重合体および前記フッ素非含有ビニル系重合体の合計の含有率が2～15質量%であり、

前記粉体状炭素材料、前記フッ化ビニリデンを含む重合体および前記フッ素非含有ビニル系重合体の合計質量に対する該フッ素非含有ビニル系重合体の質量割合が0.099～5.0質量%であり、

前記粉体状炭素材料、前記フッ化ビニリデンを含む重合体および前記フッ素非含有ビニル系重合体の合計質量に対する該粉体状炭素材料の質量割合が15.0～65.0質量%であることを特徴とする蓄電デバイス用集電体の製造方法。

[請求項6] 前記溶媒が水またはN-メチルー2-ピロリドンである請求項5に記載の蓄電デバイス用集電体の製造方法。

[請求項7] 溶媒中に粉体状炭素材料、モノマ単位としてフッ化ビニリデンを含む重合体およびフッ素非含有ビニル系重合体を含む塗工液であって、

前記フッ素非含有ビニル系重合体は、N-ビニルアセトアミドおよびN-ビニルアセトアミド誘導体、ビニルアルコールおよびビニルアルコール誘導体、ビニルピロリドンおよびビニルピロリドン誘導体、ならびに酢酸ビニルおよび酢酸ビニル誘導体からなる群から選ばれる1種をモノマ単位とする単独重合体、または前記の群から選ばれる1種以上をモノマ単位として含む共重合体であり、

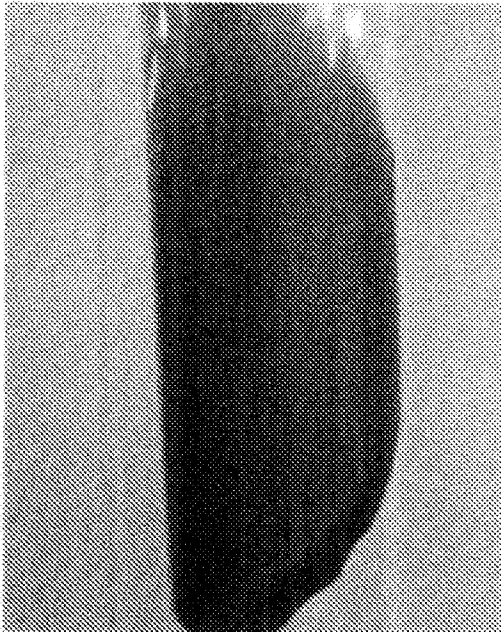
前記塗工液中の前記粉体状炭素材料、前記フッ化ビニリデンを含む重合体および前記フッ素非含有ビニル系重合体の合計の含有率が2～15質量%であり、

前記粉体状炭素材料、前記フッ化ビニリデンを含む重合体および前記フッ素非含有ビニル系重合体の合計質量に対する該フッ素非含有ビニル系重合体の質量割合が0.099～5.0質量%であり、

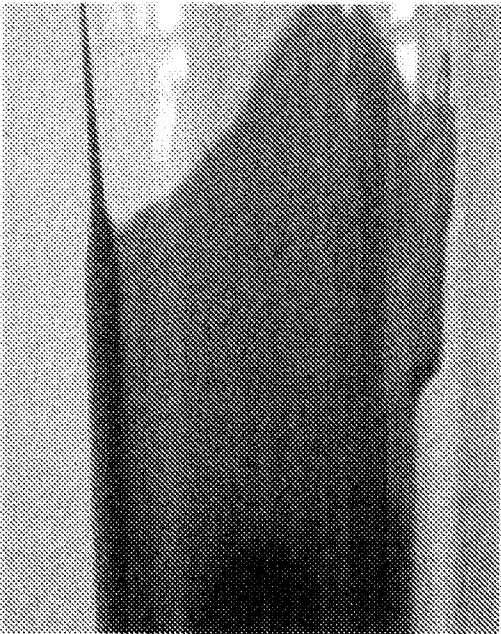
前記粉体状炭素材料、前記フッ化ビニリデンを含む重合体および前記フッ素非含有ビニル系重合体の合計質量に対する該粉体状炭素材料の質量割合が15.0～65.0質量%であることを特徴とする蓄電デバイス用集電体を製造するための塗工液。

[請求項8] 前記溶媒が水またはN-メチル-2-ピロリドンである請求項7に記載の蓄電デバイス用集電体を製造するための塗工液。

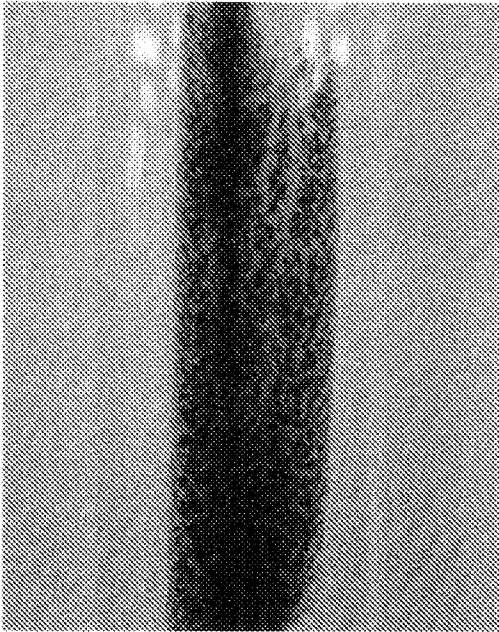
[図1]



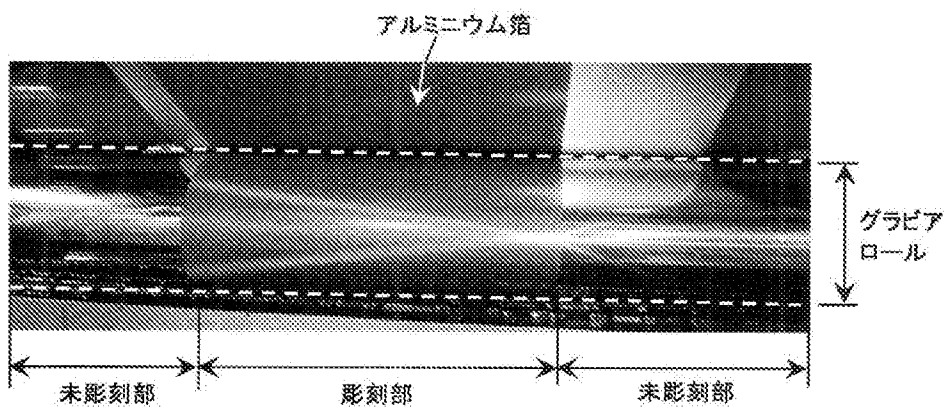
[図2]



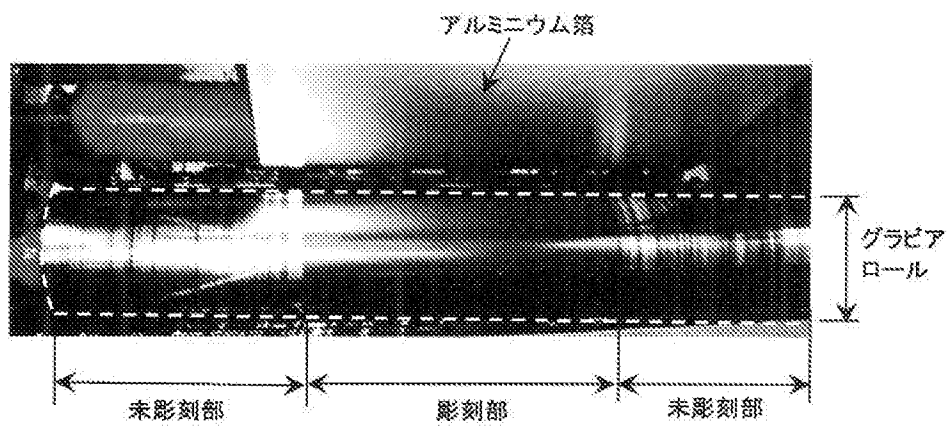
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/66(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/68(2013.01)i, H01G11/70(2013.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M4/66, H01G11/06, H01G11/68, H01G11/70

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/132809 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 04 September 2014, claims, paragraphs [0051], [0060]-[0070], [0123], [0135], [0137], examples & CN 105073915 A & KR 10-2015-0123826 A	1-8
X	JP 2010-61996 A (TOYO INK CO., LTD.) 18 March 2010, claims, paragraphs [0037], [0123], [0136], [0147], [0156], [0159]-[0161], examples (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11.04.2018

Date of mailing of the international search report
24.04.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/66(2006.01)i, H01G11/06(2013.01)i, H01G11/68(2013.01)i, H01G11/70(2013.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/66, H01G11/06, H01G11/68, H01G11/70

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2014/132809 A1（東洋インキSCホールディングス株式会社） 2014.09.04, 請求の範囲、[0051][0060]-[0070][0123][0135] [0137]、実施例 & CN 105073915 A & KR 10-2015-0123826 A	1-8
X	JP 2010-61996 A（東洋インキ製造株式会社）2010.03.18, 特許請求の範囲、[0037][0123][0136][0147] [0156][0159]-[0161]、実施例（ファミリーなし）	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.04.2018

国際調査報告の発送日

24.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小川 知宏

4 X

3344

電話番号 03-3581-1101 内線 3477