

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6516680号
(P6516680)

(45) 発行日 令和1年5月22日(2019.5.22)

(24) 登録日 平成31年4月26日(2019.4.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C 22 C	21/00	(2006.01)	C 22 C	21/00	A
C 22 F	1/04	(2006.01)	C 22 C	21/00	M
H 01 M	4/66	(2006.01)	C 22 F	1/04	F
B 21 B	1/22	(2006.01)	H 01 M	4/66	A
B 21 B	3/00	(2006.01)	B 21 B	1/22	K

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-543864 (P2015-543864)
 (86) (22) 出願日 平成26年10月21日 (2014.10.21)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/077946
 (87) 国際公開番号 WO2015/060300
 (87) 国際公開日 平成27年4月30日 (2015.4.30)
 審査請求日 平成29年9月20日 (2017.9.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-221850 (P2013-221850)
 (32) 優先日 平成25年10月25日 (2013.10.25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000107538
 株式会社 U A C J
 東京都千代田区大手町一丁目7番2号
 (73) 特許権者 000231626
 株式会社 U A C J 製箔
 東京都中央区日本橋兜町6番5号 (K D X)
 日本橋兜町ビル
 (74) 代理人 110001139
 S K 特許業務法人
 (74) 代理人 100130328
 弁理士 奥野 彰彦
 (74) 代理人 100130672
 弁理士 伊藤 寛之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】電極集電体用アルミニウム合金箔及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

F e : 1 . 0 ~ 2 . 0 m a s s % (以下、単に%と記す。)、S i : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 %、C u : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 %、T i : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 3 %を含有し、
 残部A 1と不可避的不純物からなり、
 F eの固溶量が3 0 0 p p m以上あり、
 円相当径で0 . 1 ~ 1 . 0 μ mの金属間化合物が1 . 0 × 1 0 ⁵ 個 / mm ²以上で存在する、
 電極集電体用アルミニウム合金箔。

【請求項 2】

導電率が5 0 % I A C S以上あり、
 最終冷間圧延後の引張強さが2 2 0 M P a以上あり、かつ
 最終冷間圧延後の熱処理を2 0 0 ℃で1 5分間行った場合でも、熱処理後の引張強さが2 2 0 M P a以上である、
 請求項1に記載の電極集電体用アルミニウム合金箔。

【請求項 3】

請求項1または2に記載の電極集電体用アルミニウム合金箔を備える、
 電極集電体。

【請求項 4】

請求項3に記載の電極集電体と、

10

20

前記電極集電体上に形成されている活物質層または電極材層と、
を備える、
電極構造体。

【請求項 5】

F e の固溶量が 3 0 0 p p m 以上であり、円相当径で 0 . 1 ~ 1 . 0 μm の金属間化合物が $1 . 0 \times 1 0 ^ 5$ 個 / mm^2 以上で存在する電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法であって、

F e : 1 . 0 ~ 2 . 0 mass % (以下、単に%と記す。)、S i : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 %、C u : 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 2 %、T i : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 3 % を含有し、残部A1と不可避的不純物から成る組成の铸造板を連續铸造法によって製造する工程と、

10

前記铸造板に冷間圧延及び箔圧延を実施する工程と、

を含み、連續铸造工程から冷間圧延及び箔圧延工程の工程間ににおいて、熱処理を施すことなくアルミニウム合金箔とする、

電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、二次電池、電気二重層キャパシター、リチウムイオンキャパシター等に使用されるアルミニウム合金箔及びこれら合金箔の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

携帯電話、ノートパソコン等の携帯用電子機器の電源にエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池が用いられている。

【0 0 0 3】

リチウムイオン二次電池の電極材は、正極材、セパレータおよび負極材で構成される。正極材には電気伝導性に優れ、二次電池の電気効率に影響せず、発熱が少ないという特徴を有するアルミニウム合金箔が支持体として使用されている。例えば、特許文献1には、F e、M n、S i を含有し、高い引張強度と伸びを有した耐折り曲げ性に優れたアルミニウム合金硬質箔が提案されている。

30

【0 0 0 4】

アルミニウム合金箔表面にはリチウム含有金属酸化物、たとえばL i C o O ₂ を主成分とする活物質を塗布する。製造方法としては、厚さ 2 0 μm 程度のアルミニウム合金箔の両面に各々の片面に対し 1 0 0 μm 程度の厚さの活物質を塗布し、活物質中の溶媒を除去するために乾燥の熱処理を施す(以下、単に乾燥工程と呼ぶ。)。さらに、活物質の密度を増大させるために、プレス機にて圧縮加工を施す。(以下、この「プレス機にて圧縮加工を施す」工程をプレス加工と呼ぶ。)このようにして製造された正極板はセパレータ、負極板と積層された後、捲回し、ケースに収納するための成形を行った後、ケースに収納される。

【0 0 0 5】

リチウムイオン二次電池用アルミニウム合金箔は、一般に半連續铸造法によって製造されている。半連續铸造法は、アルミニウム合金溶湯から鑄塊を铸造し、熱間圧延及び冷間圧延によって、0 . 2 ~ 0 . 6 mm 程度のアルミニウム合金板材(箔地)を製造し、その後箔圧延によって、6 ~ 3 0 μm 程度の厚さとする。なお、必要に応じて、鑄塊の均質化処理や冷間圧延の途中で中間焼鈍を実施することも通常行われている。例えば、特許文献2には、半連續铸造法によって製造された、強度が 1 6 0 M P a 以上のリチウムイオン電池電極集電体用アルミニウム合金箔が提案されている。

40

【0 0 0 6】

連續铸造法は、アルミニウム合金溶湯を連續的に铸造圧延してアルミニウム合金板(以下、連續铸造法によって製造されたアルミニウム合金板を铸造板と呼ぶ。)を得ることができる。そのため、連續铸造法では、半連續铸造法での必須工程である鑄塊の均質化処理

50

及び熱間圧延工程を省略することができるため、歩留まり及びエネルギー効率を向上させることができ、製造コストを低減することができる。代表的な連続鋳造法には、双ロール式連続鋳造法や双ベルト式連続鋳造法等がある。連続鋳造法で製造された鋳造板には、圧延性を向上させるために冷間圧延の工程間で熱処理を実施することが一般的である。例えば、特許文献3には、連続鋳造法によって板厚25mm以下の鋳造板とし、さらに30%以上の冷間圧延を実施後に400℃以上の温度で加熱処理を実施後、さらに250~450℃で中間焼鈍を実施するアルミニウム合金箔地の製造方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2011-179062号公報

10

【特許文献2】特開2010-150637号公報

【特許文献3】特開平6-93397号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記文献記載の従来技術は、以下の点で改善の余地を有していた。第一に、近年、リチウムイオン二次電池の電極材に使用されるアルミニウム合金箔には、高い導電率が要求されている。導電率とは、物質内における電気の通り易さを表す物性値であり、導電率が高いほど、電気が通り易いことを示している。自動車や電動工具等に使用されるリチウムイオン二次電池は、民生用として使用される携帯電話やノートパソコン等のリチウムイオン二次電池より大きな出力特性が必要とされている。導電率が低い場合、大きな電流が流れた時には、電池の内部抵抗が増加するため、電池の出力電圧が低下してしまう問題がある。しかし、特許文献1に記載のアルミニウム合金箔は添加されたMnがアルミニウム合金中へ多く固溶しているために、活物質を塗布後に実施する乾燥工程を想定した加熱後の強度は高い値を有しているものの、高い導電率を得ることが出来ないという問題がある。

20

【0009】

第二に、リチウムイオン二次電池の正極材に使用されるアルミニウム合金箔は、活物質ペースト塗布時の張力による切れの発生や、捲回時に屈曲部で破断などの問題があるため、高い引張強度が要求されている。また、活物質ペースト塗布後の乾燥工程では、従来は100~160℃の加熱処理を実施されており、近年はさらに高温の200℃程度で加熱処理されることがある。その後、活物質密度を増大させるためにプレス工程が実施される。一般的に素板と比較して熱処理を施した後のアルミニウム合金箔の強度は低下するが、乾燥工程後のプレス工程において圧縮強度に耐えるための強度が必要となることから、乾燥工程後においても高い引張強さが要求されている。

30

【0010】

しかし、特許文献2のアルミニウム合金箔は、乾燥工程を想定した加熱処理後の強度は低く、プレス加工後にアルミニウム合金箔が変形し易くなり、活物質とアルミニウム合金箔との密着性の低下やスリット時の破断が発生し易くなるので十分ではない。また、特許文献3のアルミニウム合金箔地から得られるアルミニウム合金箔は、熱処理を実施するために圧延性は良好であるが、過飽和に固溶された各種元素が析出しているために、乾燥工程を想定した加熱処理後の強度は低く、プレス加工時にアルミニウム合金箔が変形し易くなり、活物質とアルミニウム合金箔との密着性の低下やスリット時の破断が発生し易くなるので十分ではない。

40

【0011】

このように乾燥工程後に強度が低下すると、プレス加工時に中伸びが発生し易くなり、捲回時に捲きしわが発生し、活物質とアルミニウム合金箔との密着性の低下や、スリット時の破断が起こり易くなるという電池製造上致命的な問題が起こる可能性がでてくる。特に、活物質ペーストとアルミニウム合金箔表面の密着性が低下すると、充放電の繰り返し

50

の使用中に剥離が進行し、電池の容量が低下するという問題がある。

【0012】

以上より、リチウムイオン二次電池の正極材に使用されるアルミニウム合金箔には、電池の高容量化のための薄肉化、活物質ペースト塗布工程での切れ防止のために素板強度の確保、そしてプレス工程でのしわ防止のために乾燥工程後強度の増大、電池特性を向上させるための高導電率の確保がそれぞれ求められている。

【0013】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、高い導電率を有しつつ、乾燥工程前後の強度が高く、低コストで製造できる電極集電体用アルミニウム合金箔を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明によれば、Fe : 1.0 ~ 2.0 mass% (以下、単に%と記す。)、Si : 0.01 ~ 0.2%、Cu : 0.0001 ~ 0.2%、Ti : 0.005 ~ 0.3%を含有し、残部A1と不可避的不純物からなり、Feの固溶量が300 ppm以上であり、円相当径で0.1 ~ 1.0 μmの金属間化合物が 1.0×10^5 個/mm²以上で存在する、電極集電体用アルミニウム合金箔が提供される。

【0015】

このアルミニウム合金箔は、高い導電率を有しつつ、乾燥工程前後の強度が高い。そのため、このアルミニウム合金箔は、プレス加工時も変形しにくく、活物質等の剥離やスリット時の破断を防止することができる。その結果、このアルミニウム合金箔は、蓄電部品の電極構造体に用いられる電極集電体として好適に用いることができる。

20

【0016】

また、本発明によれば、Fe : 1.0 ~ 2.0 mass% (以下、単に%と記す。)、Si : 0.01 ~ 0.2%、Cu : 0.0001 ~ 0.2%、Ti : 0.005 ~ 0.3%を含有し、残部A1と不可避的不純物から成る組成の鋳造板を連続鋳造法によって得る工程と、その鋳造板に熱処理を施すこと無く冷間圧延及び箔圧延を実施する工程と、を含む、電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法が提供される。

【0017】

この方法によれば、高い導電率を有しつつ、乾燥工程前後の強度が高い電極集電体用アルミニウム合金箔を低コストで製造できる。そのため、この方法で得られるアルミニウム合金箔は、プレス加工時も変形しにくく、活物質等の剥離やスリット時の破断を防止することができる。その結果、この方法で得られるアルミニウム合金箔は、蓄電部品の電極構造体に用いられる電極集電体として好適に用いることができる。

30

【0018】

なお、上記の電極集電体用アルミニウム合金箔またはその製造方法は本発明の一態様であり、本発明の電極集電体、電極構造体またはそれらの製造方法なども、同様の構成および作用効果を有する。

【発明の効果】

【0019】

40

本発明によれば、高い導電率を有しつつ、乾燥工程前後の強度が高く、低コストで製造できる電極集電体用アルミニウム合金箔が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。なお、同様な構成については、繰り返しの煩雑を避けるために適宜説明を省略する。また、本明細書において「A ~ B」とは、「A以上B以下」を意味するものとする。

【0021】

<発明の経緯>

本発明者等は、リチウムイオン二次電池等の正極材等に使用されるアルミニウム合金箔

50

について検討したところ、アルミニウム合金の溶湯の成分を適切な範囲に規制し、連続鋳造法によって鋳造板を製造し、その後に冷間圧延及び箔圧延工程の工程間において、熱処理を施すことなく得られるアルミニウム合金箔（素箔という）は、高い強度を有し、かつ活物質等を塗布した後の乾燥工程後も高い強度と高い導電率を維持できることを見出した。

【0022】

また、本発明者等は、この連続鋳造法における溶湯の冷却速度は、一般的な半連続鋳造法よりも速いために、アルミニウムに添加された元素が強制的に過飽和に固溶し、金属間化合物は均一で微細に晶出される。このとき本発明の組成、固溶量、及び晶出物のサイズ、個数とすることで集電体用アルミニウム合金箔として使用されるに充分耐えうるアルミニウム合金箔となることを見出した。その結果、本発明者等は、連続鋳造法によって製造されたアルミニウム合金箔は、半連続鋳造法よりも高い強度を得ることができることを見出した。10

【0023】

その後、本発明者等は、この連続鋳造法にて製造された鋳造板に熱間圧延をしたり、あるいは冷間圧延及び箔圧延の際に中間焼鈍したりするような形で熱処理を実施しても、過飽和に固溶したFeが一部析出して減少するものの、微細に晶出された金属間化合物による分散強化によって、一般的な半連続鋳造法で製造されたアルミニウム合金箔よりも高い強度を得ることができた。20

【0024】

さらに本発明者等は、この連続鋳造法を行った後に冷間圧延及び箔圧延だけを行って熱処理を行うことを省略すれば、より高い素箔強度が得られ、乾燥工程後においてもより高い強度を有したアルミニウム合金箔を得ることができた。また、本発明者等は、連続鋳造法にて製造された鋳造板への熱処理を省略することで、製造時のコストを低減できる集電体用アルミニウム合金箔を得ることができた。20

【0025】

すなわち、本発明者等が本発明に至るに際し重要とした点は、(1) Fe、Si、Cu、Tiの四元素を含む鋳造板を連続鋳造法によって製造することと、(2) この鋳造板に対して熱処理を施すことなく冷間圧延と箔圧延を順に実施することによってアルミニウム合金箔を得ることである。特に、重要な点は、アルミニウム合金の成分であるFeの含有量を1.0～2.0%と規定し、連続鋳造法によってFe固溶量と金属間化合物サイズ、及び個数を制御したアルミニウム合金箔を製造することである。30

【0026】

本発明者らの実験によると、連続鋳造法によって鋳造板を製造する際、添加するFe量を最適に制御し、その後鋳造板に対して熱処理を施すことなく冷間圧延と箔圧延を順に実施することで、一般的な製造方法である半連続鋳造法にて製造するアルミニウム合金箔よりも、アルミニウム合金中に固溶するFeの量を増加させることが出来、且つ強度向上への寄与が大きい微細な金属化合物も多く分散させることが可能となることが判明した。また、特筆すべきことに、このアルミニウム合金箔に対して100～200程度の熱処理を施しても熱処理前に対して同等またはそれ以上の強度を有することが確認された。このことは、通常、電極集電体用アルミニウム合金箔を用いて電極を製造する際に溶媒除去等の目的でなされる100～200程度の乾燥工程によってアルミニウム合金箔の強度があまり低下しないことを意味し、本発明のアルミニウム合金箔は、電極集電体用アルミニウム合金箔として、非常に優れた特性を有していることを意味している。40

【0027】

<電極集電体用アルミニウム合金箔>

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔は、二次電池、電気二重層キャパシター、リチウムイオンキャパシター等に使用される電極材に適している。また、本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔は、特にリチウムイオン二次電池に使用される正極用電極材または負極用電極材に適している。50

【0028】

本実施形態によれば、所定の成分組成を有し、Feの固溶量が所定の値以上であり、金属間化合物の大きさおよび個数が所定の条件を満たす、電極集電体用アルミニウム合金箔が提供される。このアルミニウム合金箔は、乾燥工程前後の強度が高く、高い導電率を有する。特に、活物質塗布後の乾燥工程後の強度が高いことで、このアルミニウム合金箔は、プレス加工時も変形しにくく、活物質等の剥離やスリット時の破断を防止することができる。その結果、このアルミニウム合金箔は、蓄電部品の電極構造体に用いられる電極集電体として好適に用いることができる。

【0029】

(1) 電極集電体用アルミニウム合金の成分組成

10

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔は、Fe: 1.0 ~ 2.0 mass% (以下、単に%と記す。)、Si: 0.01 ~ 0.2%、Cu: 0.0001 ~ 0.2%、Ti: 0.005 ~ 0.3%を含有し、残部Alと不可避的不純物からなる。

【0030】

Feは、添加することで強度を向上させる元素であり、1.0 ~ 2.0%添加する。Fe添加量が1.0%未満では、強度向上に寄与する微細なAl-Fe系の金属間化合物の数が減少し、かつ連続鋳造法により製造された鋳造板に固溶するFe量も減少するために、高い強度を確保することが難しい。一方、Feの添加量が2.0%を超えると、連続鋳造時に粗大なAl-Fe系あるいはAl-Fe-Si系の金属間化合物が晶出し易くなるために、圧延時の切れやピンホールを発生させるために好ましくない。なお、このFeの含有率は、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0%のうち任意の2つの値の範囲内であってもよい。

20

【0031】

Siは、添加することで強度を向上させる元素であり、0.01 ~ 0.2%添加する。Si添加量が0.01%未満では、強度向上にあまり寄与しない。また、通常使用するアルミニウム地金には不純物としてSiが含まれており、0.01%未満に規制するためには高純度の地金を使用することになるため、経済的に実現が困難である。Si添加量が0.2%を超えると、連続鋳造時に晶出されるAl-Fe系の金属間化合物のサイズを大きくさせて個数を低減するため、強度向上に寄与する微細なAl-Fe系の金属間化合物の個数を低下させてしまうために強度が低下する。なお、このSiの含有率は、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.10、0.11、0.12、0.13、0.14、0.15、0.16、0.17、0.18、0.19、0.2%のうち任意の2つの値の範囲内であってもよい。

30

【0032】

Cuは、添加することで強度を向上させる元素であり、0.0001 ~ 0.2%添加する。Cu添加量を0.0001%未満に規制するためには、高純度の地金を使用することになるため、経済的に実現が困難である。一方、Cu添加量が0.2%を超えると加工硬化性が高くなるために、箔圧延時の切れが発生し易くなる。なお、このCuの含有率は、0.0001、0.0005、0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.2%のうち任意の2つの値の範囲内であってもよい。

40

【0033】

Tiは、強度を向上させるためおよび結晶粒微細化剤として0.005 ~ 0.2%添加する。Tiは添加されることで、連続鋳造法により製造された鋳造板の結晶粒を微細化させることで、鋳造板の割れを防止し、箔圧延性を大きく向上させることができる。また、添加されたTiはアルミニウム合金中へ固溶するために、強度の向上にも大きく寄与する。Ti量が0.005%未満では、微細化剤としての機能が発現しにくく、結晶粒が粗大化するために、冷間圧延や箔圧延中に切れが発生し易くなる。一方、Ti量が0.2%を超えると、連続鋳造時に粗大な金属間化合物が形成され易くなるために、冷間圧延や箔圧延中に切れが発生し易くなる。なお、このTiの含有率は、0.005、0.01、0.05、0.1、0.2%のうち任意の2つの値の範囲内であってもよい。

50

【0034】

その他、本材料にはCr、Ni、B、Zn、Mn、Mg、V、Zr等の不可避的不純物が含まれる。これら不可避的不純物は、個々に0.02%以下、総量としては0.15%以下であることが好ましい。

【0035】

(2) Fe 固溶量

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔中のFe固溶量は300 ppm以上とする。300 ppm以上の固溶量を得るために、アルミニウム合金に添加するFe量を1.0~2.0%で規定し、且つ冷却速度が速い連続铸造法で製造する必要がある。アルミニウム合金中に添加されるFe量が多いほど、連続铸造法により製造された铸造板に固溶するFe量も増加させることができる。連続铸造法により製造された铸造板において、Feは過飽和に固溶しているため、熱処理等を実施せずに冷間圧延と箔圧延のみを順に実施することで、最終箔厚までFeの固溶量を高く維持することが出来る。Feの固溶量が300 ppm未満では、強度及び活物質塗布後における乾燥工程後の強度が低下するため好ましくない。

10

【0036】

Feの固溶量の上限は特に定めないが、アルミニウム合金に添加するFe量を1.0~2.0%で規定した場合には、700 ppm以下となることが多い。なお、このFeの固溶量は、300、400、500、600、700 ppmのうち任意の値以上であってもよく、任意の2つの値の範囲内であってもよい。

20

【0037】

(3) 金属間化合物

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔の表面には、円相当径で0.1~1.0 μmの金属間化合物が、 1.0×10^5 個/mm²以上存在する。これらの金属間化合物は、Al-Fe系あるいはAl-Fe-Si系で構成され、連続铸造時に均一で微細に晶出される。これらの微細な金属間化合物は、分散強化によってアルミニウム合金箔の強度を向上させ、活物質塗布後における乾燥工程後の強度低下も抑制することができる。

【0038】

円相当径が0.1 μm未満及び金属間化合物の個数が 1.0×10^5 個/mm²未満では、分散強化への寄与が少ないために、乾燥工程相当の熱処理後の強度が大きく低下する。円相当径が1.0 μmを超える金属化合物は、分散強化による強度への寄与が小さく、ピンホールの発生起点にもなり得るために、低減させることが望ましい。

30

【0039】

金属間化合物の個数は、アルミニウム合金箔の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察することができる。具体的には、アルミニウム合金箔の表面を電解研磨にて鏡面状態とした後、反射電子像を1000倍で30視野観察し、画像解析装置にて金属間化合物の個数を定量化する。その後、それぞれの金属間化合物の面積を真円として換算した直径を円相当径と定義する。

【0040】

金属間化合物の個数の上限は特に定めないが、アルミニウム合金に添加するFe量を1.0~2.0%で規定した場合、円相当径が0.1 μm未満の金属間化合物が 5.0×10^5 個/mm²以下となることが多い。なお、この金属間化合物の個数は、 1.0×10^5 個/mm²、 1.2×10^5 個/mm²、 1.3×10^5 個/mm²、 1.4×10^5 個/mm²、 1.5×10^5 個/mm²、 1.6×10^5 個/mm²、 1.7×10^5 個/mm²、 1.8×10^5 個/mm²、 1.9×10^5 個/mm²、 2.0×10^5 個/mm²、 3.0×10^5 個/mm²、 4.0×10^5 個/mm²、 5.0×10^5 個/mm²のうち任意の値以上であってもよく、任意の2つの値の範囲内であってもよい。

40

【0041】

(4) アルミニウム合金箔の箔厚

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔の厚み(最終冷間圧延後の厚み)は6~

50

$30 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。厚みが $6 \mu\text{m}$ 未満の場合、箔圧延中にピンホールが発生し易くなるために好ましくない。 $30 \mu\text{m}$ を超えると、同一体積に閉める電極集電体の体積及び重量が増加し、リチウムイオン二次電池の電極集電体等として用いた場合に塗布できる活物質の体積及び重量が減少する。リチウムイオン二次電池の場合、それは電池容量の低下をまねくので好ましくない。なお、この厚みは、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、 $30 \mu\text{m}$ のうち任意の2つの値の範囲内であってもよい。

【0042】

(5) 導電率

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔の導電率は 50% IACS以上であることが好ましい。導電率は、特に各添加元素のアルミニウム合金箔中への固溶状態を示す。本実施形態のアルミニウム合金箔を用いた電極集電体をリチウムイオン二次電池に用いる場合、導電率が 50% IACS未満では、放電レートが 5C を超えるような高い電流値で使用する際に、電池容量が低下するため、好ましくない。なお、 1C とは公称容量値の容量を有するセルを定電流放電して、1時間で放電終了となる電流値のことである。

10

【0043】

(6) 乾燥工程前の強度

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔の乾燥工程前の引張強さは 220 MPa 以上であることが好ましい。また、乾燥工程前の 0.2% 耐力も高いことが望まれており、 200 MPa 以上が好ましい。この乾燥工程前の引張強さが 220 MPa 未満またはこの乾燥工程前の 0.2% 耐力が 200 MPa 未満では強度が不足しているために、活物質塗布時に加わる張力によって、切れや亀裂が発生し易くなる。

20

【0044】

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔の乾燥工程前の強度（引張強さまたは 0.2% 耐力）は、別の表現をすれば最終冷間圧延後の強度（引張強さまたは 0.2% 耐力）である。Fe、Si、Cu、Tiのみが主に添加されているアルミニウム合金では、各元素をより多く固溶させかつ、連続鋳造時に晶出される金属化合物を均一で微細に分散させることによって、転位の移動が抑制されて、より高い強度を得ることができる。さらに、連続鋳造法では、半連続鋳造圧延法よりも冷却速度が早いために、添加された各元素の固溶量は多くなるために、加工硬化性も向上する。その結果、冷間圧延と箔圧延により、アルミニウム合金箔の強度をより高くすることができる。なお、本明細書において、「最終冷間圧延後」とは、最終の冷間圧延後であって、アルミニウム合金箔の物性を変化させる熱処理を施す前の状態を意味するものであり、「箔圧延」も冷間圧延の一種である。

30

【0045】

なお、上記の乾燥工程前の引張強さの上限は特に定めないが、通常は 400 MPa となることが多い。なお、この乾燥工程前の引張強さは、 220 、 230 、 240 、 250 、 260 、 270 、 280 、 290 、 300 、 310 、 320 、 330 、 340 、 350 、 400 MPa のうち任意の値以上であってもよく、任意の2つの値の範囲内であってもよい。

40

【0046】

また、上記の乾燥工程前の 0.2% 耐力の上限も特に定めないが、通常は 400 MPa となることが多い。なお、この乾燥工程前の 0.2% 耐力は、 200 、 210 、 220 、 230 、 240 、 250 、 260 、 270 、 280 、 290 、 300 、 310 、 320 、 330 、 340 、 350 、 400 MPa のうち任意の値以上であってもよく、任意の2つの値の範囲内であってもよい。

【0047】

(7) 乾燥工程後の強度

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔は、正極材として好適に使用できるものであるが、この正極材の製造工程では、活物質中の溶媒を除去する目的で活物質ペースト塗布後に乾燥工程があり、通常 $100\sim200$ 程度の温度の熱処理が行われる。一般に

50

、この温度範囲の熱処理では、アルミニウム合金箔は軟化して機械的特性が変化する場合があるため、熱処理後のアルミニウム合金箔の機械的特性が重要となる。外部からの熱エネルギーにより、転位が活性化されて移動し易くなり、回復過程で強度が低下する。¹⁰ 0 ~ 200 の熱処理時の回復過程における強度低下を防ぐには、アルミニウム合金中の固溶元素や微細に分散した金属間化合物によって、転位の移動を抑制することが有効である。

【0048】

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔の熱処理後の強度（引張強さまたは0.2%耐力）は、連続鋳造時に過飽和に固溶されるFe量と晶出される微細な金属間化合物による影響が非常に大きい。特に、連続鋳造時の冷却速度が早ければ早いほど、Feは過飽和に固溶され、金属化合物は微細に多く晶出されるために、転位の移動が阻害されるので熱処理後も高い強度を維持することができる。¹⁰

【0049】

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔は、上記組成とFe固溶量、金属間化合物のサイズ、個数が適正化されたものであれば特に制限されるものではないが、アルミニウム合金箔と、活物質層とを具備する電極材に製造される際の強度として、乾燥工程後の引張強さが220 MPa以上であることが好ましい。活物質層を形成する際の塗工時の乾燥工程は100 ~ 200 であり、乾燥工程の温度範囲は使用する活物質ペーストなどの条件により適宜調整されるが、本実施形態においては、200 で15分間の条件を採用し、引張強さを適正化するものである。また、上記乾燥工程後の0.2%耐力も高いことも望まれており、200 MPa以上であることが好ましい。上記乾燥工程後の引張強さが220 MPa未満または上記乾燥工程後の0.2%耐力が200 MPa未満では、乾燥工程後のプレス加工時にアルミニウム合金箔が変形し易くなり、プレス後の巻取り時にしわや湾曲が発生し易くなるので十分ではない場合がある。²⁰

【0050】

また、本実施形態では、実施される条件の中で更に細分化し、低温長時間、中温中時間、高温短時間の定義として、100 で24時間、150 で3時間、200 で15分間の何れの熱処理を行った場合でも、乾燥工程後の引張強さが220 MPa以上であることがさらに好ましい。また、上記乾燥工程後の0.2%耐力も、100 で24時間、150 で3時間、200 で15分間の何れの熱処理を行った場合でも高いことが望まれており、200 MPa以上であることがさらに好ましい。このように、低温長時間、中温中時間、高温短時間の何れの熱処理を行った場合でも、乾燥工程後の引張強さが220 MPa以上または乾燥工程後の0.2%耐力が200 MPa以上であることによって、プレス工程でのしわ発生をより確実に防止することができる。³⁰

【0051】

なお、上記の乾燥工程後の引張強さの上限は特に定めないが、通常は400 MPaとなることが多い。なお、この乾燥工程後の引張強さは、220、230、240、250、260、270、280、290、300、310、320、330、340、350、400 MPaのうち任意の値以上であってもよく、任意の2つの値の範囲内であってよい。⁴⁰

【0052】

また、上記の乾燥工程後の0.2%耐力の上限も特に定めないが、通常は400 MPaとなることが多い。なお、この乾燥工程後の0.2%耐力は、200、210、220、230、240、250、260、270、280、290、300、310、320、330、340、350、400 MPaのうち任意の値以上であってもよく、任意の2つの値の範囲内であってよい。

【0053】

<電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法>

本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔の製造方法は、上記の組成の鋳造板を連続鋳造法によって製造する工程と、その鋳造板に熱処理を施すこと無く冷間圧延及び箔圧

10

20

30

40

50

延を実施する工程と、を含む。この方法によれば、高い導電率を有しつつ、乾燥工程前後の強度が高い電極集電体用アルミニウム合金箔を低成本で製造できる。そのため、この方法で得られるアルミニウム合金箔は、プレス加工時も変形しにくく、活物質等の剥離やスリット時の破断を防止することができる。その結果、この方法で得られるアルミニウム合金箔は、蓄電部品の電極構造体に用いられる電極集電体として好適に用いることができる。

【0054】

(1) 連続鋳造

上記の組成の鋳造板を連続鋳造法によって製造する工程は、上記の組成を有するアルミニウム合金の溶湯を作製する工程と、その溶湯から連続的に鋳造圧延して鋳造板を製造する工程と、を含む。代表的な連続鋳造法には、双ロール式連続鋳造法や双ベルト式連続鋳造法等がある。双ロール式連続鋳造圧延法は耐火物製の給湯ノズルから2つの相対向する水冷されたロール間にアルミニウム合金溶湯を供給し、薄板を連続的に鋳造圧延する方法であり、3C法やハンター法等が工業的に用いられている。双ベルト式連続鋳造法は、上下に対峙した水冷されている回転ベルト間に溶湯を供給し、ベルト面からの冷却によって溶湯を凝固させて薄板を連続的に鋳造圧延する製造方法である。

10

【0055】

本実施形態は、双ロール式連続鋳造法及び双ベルト式連続鋳造法のどちらでも良く、特定の製造方法に限定されるものではない。なお、双ロール式連続鋳造法は双ベルト式鋳造法よりも冷却速度が早く、晶出される金属間化合物が微細化されるために、より高い性能を有したアルミニウム合金箔を得ることができる。以下に、連続鋳造法の一例として、双ロール式連続鋳造法での製造方法について記載する。

20

【0056】

Fe、Si、Cuを上記の組成範囲で有するアルミニウム合金を溶解して溶湯を作製し、保持炉に移送して保持する。その後、溶湯は脱ガス槽にて公知の脱ガス処理と鋳造介在物を除去するフィルターを通過後、水冷されたロール部で凝固し圧延される。Tiは、結晶粒微細化剤として、Al-Ti母合金、Al-Ti-B母合金等の形態で溶湯へ添加される。なお、上記母合金の添加方法としては、保持炉内へのワッフル塊状での添加、脱ガス処理前後又はフィルター通過前後におけるロッド状での添加等が挙げられる。本実施形態では上記いずれの添加方法でも、連続鋳造後の鋳造板の結晶粒を微細化することができるために、鋳造板の板割れを防止し冷間圧延及び箔圧延時の圧延性を向上させることができること。

30

【0057】

双ロール式連続鋳造法で鋳造する際の溶湯温度は、680～800の範囲が好ましい。溶湯温度は、給湯ノズル直前にあるヘッドボックスの温度である。溶湯温度が680より低い温度では、給湯ノズル内に金属間化合物が生成し、それらが板状鋳塊に混入することで冷間圧延時の板切れの原因となることがある。溶湯温度が800を超えると、鋳造時にロール間にアルミニウム合金溶湯が十分に凝固せず、正常な鋳造板が得られない場合がある。連続鋳造法により製造された鋳造板の板厚は、20mm以下で製造されることが好ましい。板厚が20mmを超えると、連続鋳造時の凝固速度が遅くなるために、晶出される金属間化合物が粗大化し、分散強化に寄与する微細な金属間化合物が減少するので好ましくない。

40

【0058】

(2) 連続鋳造後の冷間圧延および箔圧延

次いで、上記の連続鋳造法によって得られた鋳造板に、冷間圧延と箔圧延を順に実施すると、所望のアルミニウム合金箔を得ることができる。このとき、冷間圧延の各工程間で熱処理は実施しないことが好ましい。熱処理を実施すると、連続鋳造時に過飽和に固溶されたFeが一部析出されるために、強度及び乾燥工程後の強度が低下してしまうので好ましくない。なお、冷間圧延及び箔圧延の実施方法については、特に限定されない。この製造方法では、半連続鋳造法や連続鋳造法で製造された鋳造板に熱処理を実施する従来の製

50

造方法と異なり、連続鋳造後は冷間圧延と箔圧延を実施するのみであるため、製造コストを大きく低減することもできる。

【0059】

<電極集電体および電極構造体>

本実施形態の電極集電体は、上記の電極集電体用アルミニウム合金箔を備える。そして、本実施形態の電極集電体の少なくとも片面に活物質層または電極材層を形成することによって、本実施形態の電極構造を得ることができる。電極材層を形成した蓄電部品用の電極構造体の場合、この電極構造とセパレータ、非水電解質溶液を用いて非水電解質電池用、例えばリチウムイオン二次電池用の電極構造体（電池用部品を含む）を製造することができる。本実施形態の非水電解質電池用電極構造体および非水電解質電池において電極集電体以外の部材は、公知の非水電池用部材を用いることが可能である。10

【0060】

ここで、本実施形態の電極構造体に形成される活物質層は、非水電解質電池用として提案されるものでよい。例えば、正極構造体を製造する場合には、本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔を用いた集電体に、活物質として LiCoO_2 、 LiMnO_4 、 LiNiO_2 等を用い、導電材としてアセチレンブラック等のカーボンブラックを用い、これらをバインダである P V D F や分散型 P T F E に分散したペーストを塗工、乾燥させることにより、正極構造体を得ることができる。

【0061】

負極の電極構造体とする場合には、本実施形態の電極集電体用アルミニウム合金箔に活物質として例えば黒鉛、グラファイト、メソカーボンマイクロビーズ等を用い、これらを増粘剤である C M C (カルボキシメチルセルロース)に分散後、バインダである S B R (スチレンブタジエンゴム)と混合したペーストを活物質形成用材料として塗工、乾燥させることにより、負極集電体を得ることができる。20

【0062】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

【実施例】

【0063】

以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。30

【0064】

<アルミニウム合金箔の製造方法>

実施例 1 ~ 10 については、表 1 に示す組成のアルミニウム合金溶湯を双ロール式連続鋳造法によって、厚さ 8 mm の鋳造板を製造した。連続鋳造により製造された鋳造板には、途中工程で熱処理を実施せずに、冷間圧延と箔圧延を行い箔厚 15 μm のアルミニウム合金箔を得た。

【0065】

比較例 11 ~ 16 についても、実施例と同様に表 1 に示す条件にて双ロール式連続鋳造法によって、箔厚 15 μm のアルミニウム合金箔を得た。比較例 17 は、連続鋳造後の 8 mm の鋳造板を 3.0 mm まで冷間圧延後に、450 °C で 10 時間の中間焼鈍を実施した。その後、冷間圧延と箔圧延を順に実施し、箔厚 15 μm のアルミニウム合金箔を得た。40

【0066】

比較例 19、20 については、従来の製造方法である半連続鋳造法によって厚さ 500 mm の鋳塊を鋳造した。その後、500 °C で 1 時間の均質化処理を実施後に熱間圧延を行い厚さ 4 mm の鋳造板とした。その後 0.8 mm まで冷間圧延を実施し、バッチ炉にて 350 °C で 4 時間の中間焼鈍を実施した。中間焼鈍後には、冷間圧延と箔圧延を連続で行い、箔厚 15 μm のアルミニウム合金箔を得た。

【0067】

【表1】

	No.	鋳造方法	化学成分(mass.%)					連続鋳造後の熱処理条件	箔厚(μm)
			Si	Fe	Cu	Ti	Al及び不可避不純物		
実施例	1	双ロール式連続鋳造法	0.04	1.29	0.010	0.006	残	無し	15
	2		0.07	1.46	0.04	0.014	残	無し	15
	3		0.12	1.79	0.07	0.022	残	無し	15
	4		0.05	1.18	0.12	0.19	残	無し	15
	5		0.01	1.33	0.15	0.027	残	無し	15
	6		0.04	1.04	0.04	0.009	残	無し	15
	7		0.02	1.64	0.0002	0.032	残	無し	15
	8		0.19	1.55	0.03	0.066	残	無し	15
	9		0.14	1.98	0.08	0.041	残	無し	15
	10		0.12	1.24	0.19	0.11	残	無し	15
比較例	11	双ロール式連続鋳造法	0.36	1.19	0.0015	0.015	残	無し	15
	12		0.04	0.69	0.0011	0.011	残	無し	15
	13		0.16	2.71	0.16	0.058	残	無し	15
	14		0.04	1.18	0.38	0.014	残	無し	15
	15		0.05	1.21	0.04	0.002	残	無し	15
	16		0.06	1.15	0.02	0.41	残	無し	15
	17		0.05	1.12	0.02	0.031	残	450°C × 10h	15
	18	半連続鋳造法	0.04	1.06	0.03	0.016	残	均質化処理 500°C × 1h	15
	19		0.09	1.58	0.04	0.018	残	中間焼鈍 350°C × 4h	15

【0068】

そして、各アルミニウム合金箔でリチウムイオン二次電池の正極材を製造した。LiCO₂を主体とする活物質に、バインダーとなるPVDFを加えて正極スラリーとした。正極スラリーを、幅30mmとした上記のアルミニウム合金箔の両面に塗布し、100で24時間、150で3時間、200で15分間の3条件にて熱処理を行い乾燥した後、ローラープレス機により圧縮加工を施し、活物質の密度を増加させた。

【0069】

製造した各々のアルミニウム合金箔について、引張強さ、0.2%耐力、導電率、金属間化合物の個数、箔圧延時の切れの発生回数、ピンホール個数、100で24時間の熱処理後の引張強さと0.2%耐力、150で3時間の熱処理後の引張強さと0.2%耐力、200で15分間の熱処理後の引張強さと0.2%耐力を、下記の基準で測定して評価した。結果を表2に示す。さらに、各正極材材料について、活物質塗布工程における切れ発生の有無、活物質剥離の有無を下記の基準で評価した。結果を表3に示す。

【0070】

<引張強さ及び0.2%耐力>

圧延方向に切り出したアルミニウム合金箔の引張強さを、島津製作所製インストロン型引張試験機AG-10kNXを使用して測定した。測定条件は、試験片サイズを10mm × 100mm、チャック間距離50mm、クロスヘッド速度10mm/分とした。また、乾燥工程を想定し、100で24時間、150で3時間、200で15分間の熱処理を行った後のアルミニウム合金箔についても、圧延方向に切り出し、上記と同じく引張強さを測定した。さらに、応力/ひずみ曲線から0.2%耐力を求めた。

【0071】

<Fe固溶量>

Feの固溶量は、アルミニウム合金箔1.0gとフェノール50mLを、約200に加熱して分解して、固化防止材としてベンジルアルコール100mLを添加後、金属間化合物をろ過にて分離し、ろ液をICP発光分析にて測定した。

【0072】

<導電率>

10

20

30

40

50

導電率は、四端子法にて電気比抵抗値を測定し、導電率に換算して求めた。

【0073】

<金属間化合物の個数>

金属間化合物の個数は、アルミニウム合金箔の表面を走査型電子顕微鏡（SEM）にて測定した。アルミニウム合金箔の表面を電解研磨にて鏡面状態とした後、反射電子像を1000倍で30視野観察し、画像解析装置にて金属間化合物の個数を定量化した。その後、それぞれの金属間化合物の面積を真円として換算した直径を円相当径と定義する。

【0074】

<活物質塗布工程における切れ発生の有無>

活物質塗布工程において塗布した正極材に、切れが発生したか否かを目視で観察した。
切れが発生しなかった場合を合格とし、発生した場合を不合格とした。

10

【0075】

<活物質剥離の有無>

活物質剥離の有無は、目視で観察を行った。剥離が発生しなかった場合を合格とし、一部分でも剥離が発生した場合を不合格とした。

【0076】

【表2】

No.		素箔強度		導電率 (%IACS)	Fe固溶量 (ppm)	金属間化合物 個数 (×10 ⁵ 個/mm ²)	箔圧延 時の切 れ発生	アルミニウム合金箔 乾燥工程の熱処理条件									
		100°Cで24時間 の加熱						150°Cで3時間 の加熱		200°Cで15分 の加熱							
		引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)					引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)				
実 施 例	1	249	208	54.8	428	1.2	無し	261	218	264	222	259	223				
	2	276	233	53.7	598	1.4	無し	297	254	295	253	299	251				
	3	297	255	52.6	702	1.6	無し	312	271	319	280	317	276				
	4	265	233	55.2	401	1.1	無し	281	242	283	245	286	247				
	5	288	243	54.3	455	1.3	無し	302	254	297	251	299	253				
	6	242	200	55.7	306	1.0	無し	248	207	246	205	244	204				
	7	281	240	53.5	665	1.5	無し	287	247	285	248	284	243				
	8	295	245	54.2	487	1.0	無し	301	250	303	252	305	255				
	9	335	296	50.7	921	1.8	無し	351	312	358	317	356	314				
	10	317	272	54.1	459	1.2	無し	324	281	327	285	328	283				
比較 例	11	235	198	55.9	234	0.7	無し	226	184	215	182	211	178				
	12	213	172	56.8	211	0.5	無し	201	158	198	154	193	151				
	13	356	321	48.2	1153	2.1	有り	339	306	332	303	325	292				
	14	315	274	53.7	356	1.1	有り	292	255	288	249	284	245				
	15	238	199	54.6	387	1.1	有り	237	196	239	198	241	203				
	16	254	223	54.4	402	1.2	有り	258	226	259	228	262	227				
	17	215	179	58.9	78	1.4	無し	195	156	191	152	187	146				
	18	176	143	59.3	33	0.3	無し	152	133	145	121	134	112				
	19	198	162	58.6	25	0.4	無し	163	140	156	131	142	121				

【0077】

20

30

【表3】

		正極材					
		乾燥工程の熱処理条件					
No.	実施例	100°Cで24時間 の加熱		150°Cで3時間 の加熱		200°Cで15分 の加熱	
		活物質塗布工程の 切れ発生	活物質剥離の有無	活物質塗布工程の 切れ発生	活物質剥離の有無	活物質塗布工程の 切れ発生	活物質剥離の有無
実施例	1	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	2	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	3	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	4	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	5	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	6	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	7	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	8	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	9	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	10	無し	無し	無し	無し	無し	無し
比較例	11	無し	無し	有り	有り	有り	有り
	12	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	13	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	14	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	15	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	16	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	17	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	18	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	19	有り	有り	有り	有り	有り	有り

【0078】

<結果の考察>

上記の実験結果から、以下のことがわかる。

実施例1～10では、活物質塗布工程における切れ発生や活物質剥離の有無もなく、導電率も高く、良好な評価結果を得られた。

【0079】

比較例11では、Si量が多いために、微細な金属間化合物の数が少ないために、150で3時間、200で15分の熱処理を行った後の強度が不足し、活物質塗布工程における切れと活物質の剥離が発生した。

【0080】

比較例12では、Fe量が少ないために、乾燥工程前の強度および100で24時間、150で3時間、200で15分の乾燥工程を行った後の強度が不足し、活物質塗布工程における切れと活物質の剥離が発生した。

【0081】

比較例13では、Fe量が多いために、ピンホールも多く発生し、箔圧延時の切れを生じた。

【0082】

比較例14では、Cu量が多いために、加工硬化性が高くなりすぎて、箔圧延時に切れが発生した。

【0083】

比較例15では、添加されるTi量が少ないために、鋳造板の結晶粒が粗大化し、冷間圧延中に板切れが発生した。

【0084】

比較例16では、添加されたTi量が多いために、粗大な金属間化合物が多く形成され、冷間圧延中に板切れが発生した。

【0085】

10

20

30

40

50

比較例17では、連続鋳造後の鋳造板に熱処理を実施したため、過飽和に固溶したFeが多く析出し、強度及び100で24時間、150で3時間、200で15分の乾燥工程を行った後の強度が不足し、活物質塗布工程における切れと活物質の剥離が発生した。

【0086】

比較例18、19では、半連続鋳造法にて製造しているために、Fe固溶量が少なかつたために、素箔強度及び100で24時間、150で3時間、200で15分の乾燥工程を行った後の強度が不足し、活物質塗布工程における切れと活物質の剥離が発生した。

【0087】

以上、本発明を実施例に基づいて説明した。この実施例はあくまで例示であり、種々の変形例が可能のこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業者に理解されるところである。

フロントページの続き

		F I		
H 0 1 G	11/68	(2013.01)	B 2 1 B	3/00
H 0 1 G	11/86	(2013.01)	H 0 1 G	11/68
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	H 0 1 G	11/86
			C 2 2 F	1/00 6 2 2
			C 2 2 F	1/00 6 3 0 A
			C 2 2 F	1/00 6 6 1 C
			C 2 2 F	1/00 6 9 4 A
			C 2 2 F	1/00 6 8 5 Z
			C 2 2 F	1/00 6 8 1
			C 2 2 F	1/00 6 3 0 K
			C 2 2 F	1/00 6 9 1 B
			C 2 2 F	1/00 6 9 1 C

(72)発明者 石 雅和

東京都千代田区大手町一丁目7番2号 株式会社UACJ内

(72)発明者 鈴木 覚

東京都千代田区大手町一丁目7番2号 株式会社UACJ内

(72)発明者 古谷 智彦

滋賀県草津市山寺町笹谷61番8 株式会社UACJ製箔滋賀工場内

審査官 松本 陶子

(56)参考文献 国際公開第2013/018165 (WO, A1)

特開2011-241410 (JP, A)

国際公開第2013/161726 (WO, A1)

国際公開第2013/018162 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 2 C	2 1 / 0 0 - 2 1 / 1 8
C 2 2 F	1 / 0 0 - 1 / 0 4
B 2 1 B	1 / 2 2
B 2 1 B	3 / 0 0
H 0 1 G	1 1 / 6 8
H 0 1 G	1 1 / 8 6
H 0 1 M	4 / 6 6