

(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
2016 年 12 月 8 日(08.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/194747 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/66 (2006.01) H01M 2/26 (2006.01)
H01G 11/68 (2013.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01G 11/70 (2013.01) H01M 10/04 (2006.01)
H01G 11/74 (2013.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01G 11/84 (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065529
- (22) 国際出願日: 2016 年 5 月 26 日(26.05.2016)
- (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 2015-113956 2015 年 6 月 4 日(04.06.2015) JP
特願 2015-227790 2015 年 11 月 20 日(20.11.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柴野 佑紀(SHIBANO Yuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 畑中辰也(HATANAKA Tatsuya); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 吉本 卓司(YOSHIMOTO Takuji); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: UNDERCOAT FOIL FOR ENERGY STORAGE DEVICE ELECTRODE

(54) 発明の名称: エネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔

(57) Abstract: This undercoat foil for an energy storage device electrode comprises a collector base plate, and an undercoat layer formed on at least one surface of the collector base plate, the undercoat layer containing carbon nanotubes, and the coating amount per collector base plate surface being 0.1 g/m² or less. Since this undercoat foil can be effectively welded by ultrasound, the use thereof allows a low-resistance energy storage device and a simple and effective production method therefor to be provided.

(57) 要約: 集電基板と、この集電基板の少なくとも一方の面に形成されたアンダーコート層とを有し、アンダーコート層が、カーボンナノチューブを含み、かつ、その集電基板の一面あたりの目付量が、0.1 g/m²以下であるエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔。このアンダーコート箔は、効率的に超音波溶接が可能であるため、これを用いることで、低抵抗なエネルギー貯蔵デバイスおよびその簡便かつ効率的な製造方法を提供できる。



WO 2016/194747 A1

明 細 書

発明の名称：エネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔 技術分野

[0001] 本発明は、エネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔に関する。

背景技術

[0002] 近年、リチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタをはじめとしたエネルギー貯蔵デバイスは、電気自動車や電動機器などの用途に対応するために高容量化と充放電の高速化が求められている。

この要求に応えるための一つの方策として、活物質層と集電基板との間にアンダーコート層を配置して、活物質層および集電基板の接着性を強固にするとともに、それらの接触界面の抵抗を下げることを提案されている（例えば、特許文献1参照）。

[0003] 一般的に、エネルギー貯蔵デバイスでは、正極および負極から電流を取り出す端子として、正極および負極に金属タブがそれぞれ溶接される。

金属タブは、通常、集電基板に溶接され、アンダーコート層が形成された電極でも、集電基板上のアンダーコート層および活物質層が形成されていない部位で金属タブとの溶接が行われる（例えば、特許文献1参照）。

[0004] アンダーコート層が形成された集電基板上に金属タブ接合部位を形成する方法としては、集電基板上の金属タブ接合部位にアンダーコート層および活物質層を形成しない、集電基板上に形成したアンダーコート層および活物質層を部分的に剥離する等の方法がある。

しかし、アンダーコート層を一部分形成しない場合、集電基板の汎用性が低下し、各種電極ごとに異なる集電基板を用意する必要が生じる。一方、一旦形成したアンダーコート層等を剥離する方法では、一工程増加するため、デバイスの生産性が低下する。

特に、デバイスの高容量化を図るため、電極板が複数枚重ね合わせて用いられる場合には、上記のような集電基板露出部分の形成に関する問題がより

大きくなる。

[0005] このような観点から、集電基板と金属タブとを溶接する際に、集電基板上において、アンダーコート層が形成され、かつ、活物質層が形成されていない部分で溶接する技術が報告されている（例えば、特許文献2参照）。

この文献では、集電基板の片面におけるアンダーコート層の目付量は0.05～3 g/m²に設定されている。

[0006] ところで、昨今、電気自動車、電動機器等の製品に対する安全性、生産性等についての要求がさらに高まってきていることに伴い、蓄電デバイスに関する技術のより一層の深化が図られている。

とりわけ、より高い生産性でより高い安全性の蓄電デバイスを製造できる方法は、低価格かつ高安全性という近年の市場ニーズを満たす製品製造に直接的に貢献し得ることから、当該技術分野において強く求められている。

しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献2に係る製造方法では、その条件を満たす場合であっても炭素材料の種類によっては再現性よく超音波溶接ができないことがあった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2010-170965号公報

特許文献2：国際公開第2014/034113号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、超音波溶接が可能であるとともに、低抵抗なエネルギー貯蔵デバイスを与えるエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔、並びにそれを備えたエネルギー貯蔵デバイス電極およびエネルギー貯蔵デバイス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

[0009] 本発明者らは、アンダーコート層の溶接性およびそれを備えたデバイスの

低抵抗化という観点から鋭意検討を重ねた結果、集電基板の少なくとも一方の面に形成するアンダーコート層に含まれる炭素材料をカーボンナノチューブ（以下、CNTと略記する場合もある）とし、さらにCNT含有アンダーコート層の目付量を所定範囲とすることで、集電基板上において、CNT含有アンダーコート層が形成されている部分で効率的に超音波溶接が可能となることを見出すとともに、この低目付量のアンダーコート箔を備えた電極を用いた場合でも、低抵抗のエネルギー貯蔵デバイスが得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、

1. 集電基板と、この集電基板の少なくとも一方の面に形成されたアンダーコート層とを有し、前記アンダーコート層が、カーボンナノチューブを含み、かつ、その前記集電基板の一面あたりの目付量が、 0.1 g/m^2 以下であることを特徴とするエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔、
2. 前記アンダーコート層が、前記集電基板の少なくとも一方の面に、当該面全体を覆う態様で形成された1のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔、
3. 前記アンダーコート層が、マトリックス高分子を含む1または2のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔、
4. 前記アンダーコート層が、カーボンナノチューブ分散剤を含む1～3のいずれかのエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔、
5. 前記カーボンナノチューブ分散剤が、トリアリールアミン系高分岐ポリマーまたは側鎖にオキサゾリン基を含むビニル系ポリマーである4のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔、
6. 前記目付量が、 0.05 g/m^2 未満である1～5のいずれかのエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔、
7. 前記アンダーコート層の厚みが、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である1～6のいずれかのエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔、
8. 前記集電基板が、アルミニウム箔または銅箔である1～7のいずれか

のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔、

９． １～８のいずれかのエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔と、そのアンダーコート層の表面の一部または全部に形成された活物質層とを有するエネルギー貯蔵デバイス電極、

１０． 前記活物質層が、前記アンダーコート層の表面の一部に形成された９のエネルギー貯蔵デバイス電極、

１１． 前記活物質層が、前記アンダーコート層の周縁を残し、それ以外の部分全体を覆う態様で形成された１０のエネルギー貯蔵デバイス電極、

１２． ９～１１のいずれかのエネルギー貯蔵デバイス電極を備えるエネルギー貯蔵デバイス、

１３． 一枚または複数枚の請求項１０または１１記載の電極と、金属タブとを備えて構成される電極構造体を少なくとも一つ有し、前記電極の少なくとも一枚が、前記アンダーコート層が形成され、かつ、前記活物質層が形成されていない部分で前記金属タブと超音波溶接されているエネルギー貯蔵デバイス、

１４． 前記金属タブが、アルミニウム、銅およびニッケルから選ばれる少なくとも１種の金属を含んで構成される１０のエネルギー貯蔵デバイス、

１５． 一枚または複数枚の１０または１１の電極を用いたエネルギー貯蔵デバイスの製造方法であって、前記電極の少なくとも一枚を、前記アンダーコート層が形成され、かつ、前記活物質層が形成されていない部分で金属タブと超音波溶接する工程を有するエネルギー貯蔵デバイスの製造方法を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、効率的に超音波溶接が可能な、CNT層を有するエネルギー貯蔵デバイス電極用のアンダーコート箔を提供できる。

このアンダーコート箔を有する電極を用いることで、低抵抗なエネルギー貯蔵デバイスおよびその簡便かつ効率的な製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係るエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔（以下、アンダーコート箔という）は、集電基板と、この集電基板の少なくとも一方の面に形成されたアンダーコート層とを有し、アンダーコート層が、カーボンナノチューブを含み、かつ、その集電基板の一面あたりの目付量が、 0.1 g/m^2 以下のものである。

[0013] 本発明におけるエネルギー貯蔵デバイスとしては、例えば、電気二重層キャパシタ、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、プロトンポリマー電池、ニッケル水素電池、アルミ固体コンデンサ、電解コンデンサ、鉛蓄電池等の各種エネルギー貯蔵デバイスが挙げられるが、本発明のアンダーコート箔は、特に、電気二重層キャパシタ、リチウムイオン二次電池に好適に用いることができる。

[0014] 本発明では、アンダーコート層を構成する炭素材料としてCNTを用いる。

CNTは、一般的に、アーク放電法、化学気相成長法（CVD法）、レーザー・アブレーション法等によって作製されるが、本発明に使用されるCNTはいずれの方法で得られたものでもよい。また、CNTには1枚の炭素膜（グラフェン・シート）が円筒状に巻かれた単層CNT（以下、SWCNTとも略記する）と、2枚のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた2層CNT（以下、DWCNTとも略記する）と、複数のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた多層CNT（以下、MWCNTとも略記する）とがあるが、本発明においては、SWCNT、DWCNT、MWCNTをそれぞれ単体で、または複数を組み合わせて使用できる。

なお、上記の方法でSWCNT、DWCNTまたはMWCNTを作製する際には、ニッケル、鉄、コバルト、イットリウムなどの触媒金属が残存することがあるため、この不純物を除去するための精製を必要とする場合がある。不純物の除去には、硝酸、硫酸などによる酸処理とともに超音波処理が有効である。しかし、硝酸、硫酸などによる酸処理ではCNTを構成する π 共

役系が破壊され、CNT本来の特性が損なわれてしまう可能性があるため、適切な条件で精製して使用することが望ましい。

[0015] 本発明のアンダーコート層は、CNTと溶媒と、必要に応じてマトリックス高分子および／またはCNT分散剤を含むCNT含有組成物（分散液）を用いて作製することが好ましい。

溶媒としては、従来、CNT含有組成物の調製に用いられるものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、水；テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル、1，2-ジメトキシエタン（DME）などのエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム、1，2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類；N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などのアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-プロパノールなどのアルコール類；n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類等の有機溶媒が挙げられ、これらの溶媒は、それぞれ単独で、または2種以上混合して用いることができる。

特に、CNTの孤立分散の割合を向上させ得るという点から、水、NMP、DMF、THF、メタノール、イソプロパノールが好ましく、これらの溶媒は、それぞれ単独で、または2種以上混合して用いることができる。

[0016] マトリックス高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体〔P（VDF-HFP）〕、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン共重合体〔P（VDF-CTFE）〕などのフッ素系樹脂、ポリビニルピロ

リドン、エチレンープロピレンージエン三元共重合体、PE（ポリエチレン）、PP（ポリプロピレン）、EVA（エチレンー酢酸ビニル共重合体）、EEA（エチレンーアクリル酸エチル共重合体）などのポリオレフィン系樹脂；PS（ポリスチレン）、HIPS（ハイインパクトポリスチレン）、ASS（アクリロニトリルスチレン共重合体）、ABS（アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体）、MS（メタクリル酸メチルスチレン共重合体）、スチレンーブタジエンゴムなどのポリスチレン系樹脂；ポリカーボネート樹脂；塩化ビニル樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリアクリル酸ナトリウム、PMMA（ポリメチルメタクリレート）などの（メタ）アクリル樹脂；PET（ポリエチレンテレフタレート）、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、PLA（ポリ乳酸）、ポリー３ーヒドロキシ酪酸、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート／アジペートなどのポリエステル樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；変性ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリアセタール樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリビニルアルコール樹脂；ポリグルコール酸；変性でんぷん；酢酸セルロース、カルボキシメチルセルロース、三酢酸セルロース；キチン、キトサン；リグニン等の熱可塑性樹脂や、ポリアニリンおよびその半酸化体であるエメラルジンベース；ポリチオフェン；ポリピロール；ポリフェニレンビニレン；ポリフェニレン；ポリアセチレン等の導電性高分子、さらにはエポキシ樹脂；ウレタンアクリレート；フェノール樹脂；メラミン樹脂；尿素樹脂；アルキド樹脂等の熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂などが挙げられるが、本発明の導電性炭素材料分散液においては、溶媒として水を用いることが好適であることから、マトリックス高分子としても水溶性のもの、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、水溶性セルロースエーテル、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリスチレンスルホン酸、ポリエチレングリコール等が好ましいが、特に、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム等が好適

である。

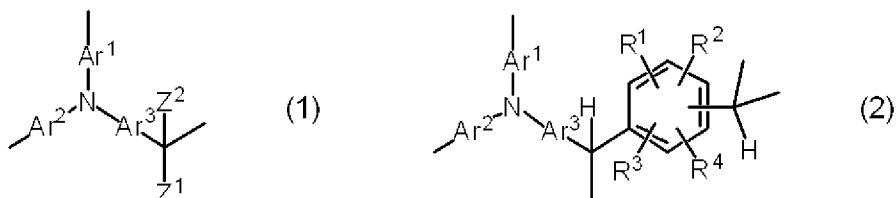
[0017] マトリックス高分子は、市販品として入手することもでき、そのような市販品としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム（和光純薬工業（株）製、重合度2，700～7，500）、カルボキシメチルセルロースナトリウム（和光純薬工業（株）製）、アルギン酸ナトリウム（関東化学（株）製、鹿1級）、メトロースSHシリーズ（ヒドロキシプロピルメチルセルロース、信越化学工業（株）製）、メトロースSEシリーズ（ヒドロキシエチルメチルセルロース、信越化学工業（株）製）、JC-25（完全ケン化型ポリビニルアルコール、日本酢ビ・ポバール（株）製）、JM-17（中間ケン化型ポリビニルアルコール、日本酢ビ・ポバール（株）製）、JP-03（部分ケン化型ポリビニルアルコール、日本酢ビ・ポバール（株）製）、ポリスチレンスルホン酸（Aldrich社製、固形分濃度18質量%、水溶液）等が挙げられる。

マトリックス高分子の含有量は、特に限定されるものではないが、組成物中に、0.0001～99質量%程度とすることが好ましく、0.001～90質量%程度とすることがより好ましい。

[0018] CNT分散剤としては、特に限定されるものではなく、従来、CNT分散剤として用いられているものから適宜選択することができ、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）、ポリビニルピロリドン（PVP）、アクリル樹脂エマルジョン、水溶性アクリル系ポリマー、スチレンエマルジョン、シリコンエマルジョン、アクリルシリコンエマルジョン、フッ素樹脂エマルジョン、EVAエマルジョン、酢酸ビニルエマルジョン、塩化ビニルエマルジョン、ウレタン樹脂エマルジョン、国際公開第2014/04280号記載のトリアリールアミン系高分岐ポリマー、国際公開第2015/029949号記載の側鎖にオキサゾリン基を有するビニル系ポリマー等が挙げられるが、本発明においては、国際公開第2014/04280号記載のトリアリールアミン系高分岐ポリマー、国際公開第2015/029949号記載の側鎖にオキサゾリン基を有するビニル系ポリマーが好適である。

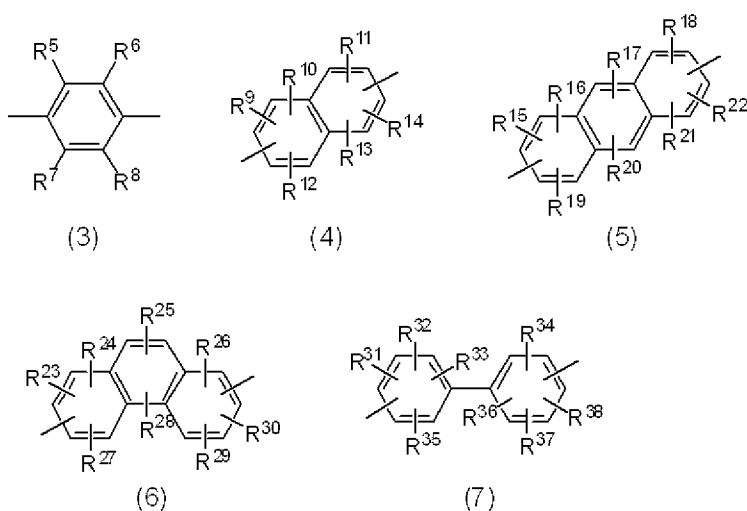
[0019] 具体的には、下記式（１）および（２）で示される、トリアリールアミン類とアルデヒド類および／またはケトン類とを酸性条件下で縮合重合することを得られる高分岐ポリマーが好適に用いられる。

[0020] [化1]



[0021] 上記式（１）および（２）において、 $Ar^1 \sim Ar^3$ は、それぞれ独立して、式（３）～（７）で表されるいずれかの二価の有機基を表すが、特に、式（３）で示される置換または非置換のフェニレン基が好ましい。

[0022] [化2]



（式中、 $R^5 \sim R^{38}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数１～５の分岐構造を有していてもよいアルキル基、炭素数１～５の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、またはそれらの塩を表す。）

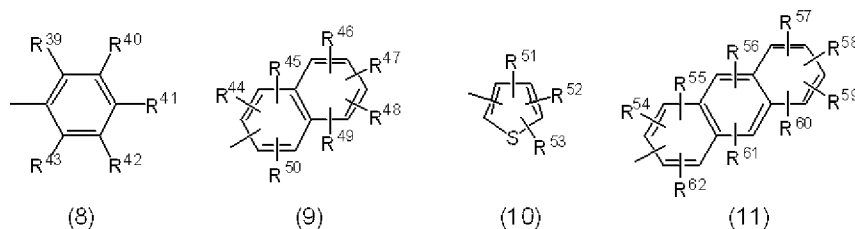
[0023] また、式（１）および（２）において、 Z^1 および Z^2 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数１～５の分岐構造を有していてもよいアルキル基、または式（８）～（１１）で表されるいずれかの一価の有機基を表す（ただし、 Z^1 および Z^2 が同時に上記アルキル基となることはない。）が、 Z^1 および Z^2

としては、それぞれ独立して、水素原子、2-または3-チエニル基、式(8)で示される基が好ましく、特に、 Z^1 および Z^2 のいずれか一方が水素原子で、他方が、水素原子、2-または3-チエニル基、式(8)で示される基、特に R^{41} がフェニル基のもの、または R^{41} がメトキシ基のものがより好ましい。

なお、 R^{41} がフェニル基の場合、後述する酸性基導入法において、ポリマー製造後に酸性基を導入する手法を用いた場合、このフェニル基上に酸性基が導入される場合もある。

上記炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいアルキル基としては、上記で例示したものと同様のものが挙げられる。

[0024] [化3]



{式中、 $R^{39} \sim R^{62}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいアルキル基、炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいハロアルキル基、フェニル基、 OR^{63} 、 COR^{63} 、 $NR^{63}R^{64}$ 、 $COOR^{65}$ （これらの式中、 R^{63} および R^{64} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいアルキル基、炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいハロアルキル基、またはフェニル基を表し、 R^{65} は、炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいアルキル基、炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいハロアルキル基、またはフェニル基を表す。）、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、またはそれらの塩を表す。}。

[0025] 上記式(2)～(7)において、 $R^1 \sim R^{38}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいアルキル基、または炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基、カルボキ

シル基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、またはそれらの塩を表す。

[0026] ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

炭素数 1 ～ 5 の分岐構造を有していてもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n* - プロピル基、イソプロピル基、*n* - ブチル基、*sec* - ブチル基、*tert* - ブチル基、*n* - ペンチル基等が挙げられる。

炭素数 1 ～ 5 の分岐構造を有していてもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n* - プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n* - ブトキシ基、*sec* - ブトキシ基、*tert* - ブトキシ基、*n* - ペントキシ基等が挙げられる。

カルボキシル基、スルホ基、リン酸基およびホスホン酸基の塩としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属塩；マグネシウム、カルシウム等の 2 族金属塩；アンモニウム塩；プロピルアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミンなどの脂肪族アミン塩；イミダゾリン、ピペラジン、モルホリンなどの脂環式アミン塩；アニリン、ジフェニルアミンなどの芳香族アミン塩；ピリジニウム塩等が挙げられる。

[0027] 上記式 (8) ～ (11) において、 $R^{39} \sim R^{62}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 5 の分岐構造を有していてもよいアルキル基、炭素数 1 ～ 5 の分岐構造を有していてもよいハロアルキル基、フェニル基、 OR^{63} 、 COR^{63} 、 $NR^{63}R^{64}$ 、 $COOR^{65}$ (これらの式中、 R^{63} および R^{64} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 5 の分岐構造を有していてもよいアルキル基、炭素数 1 ～ 5 の分岐構造を有していてもよいハロアルキル基、またはフェニル基を表し、 R^{65} は、炭素数 1 ～ 5 の分岐構造を有していてもよいアルキル基、炭素数 1 ～ 5 の分岐構造を有していてもよいハロアルキル基、またはフェニル基を表す。)、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、またはそれらの塩を表す。

[0028] ここで、炭素数 1 ～ 5 の分岐構造を有していてもよいハロアルキル基としては、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ブロモジフルオロメチ

ル基、2-クロロエチル基、2-ブロモエチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、2-クロロ-1, 1, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、3-ブロモプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン-2-イル基、3-ブロモ-2-メチルプロピル基、4-ブロモブチル基、パーフルオロペンチル基等が挙げられる。

なお、ハロゲン原子、炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいアルキル基としては、上記式(2)～(7)で例示した基と同様のものが挙げられる。

[0029] 特に、集電基板との密着性をより向上させることを考慮すると、上記高分岐ポリマーは、式(1)または(2)で表される繰り返し単位の少なくとも1つの芳香環中に、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、ホスホン酸基、およびそれらの塩から選ばれる少なくとも1種の酸性基を有するものが好ましく、スルホ基またはその塩を有するものがより好ましい。

[0030] 上記高分岐ポリマーの製造に用いられるアルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレルアルデヒド、カプロンアルデヒド、2-メチルブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ウンデシルアルデヒド、7-メトキシ-3, 7-ジメチルオクチルアルデヒド、シクロヘキサンカルボキシルアルデヒド、3-メチル-2-ブチルアルデヒド、グリオキサール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、アジピンアルデヒド等の飽和脂肪族アルデヒド類；アクロレイン、メタクロレイン等の不飽和脂肪族アルデヒド類；フルフラール、ピリジンアルデヒド、チオフェンアルデヒド等のヘテロ環式アルデヒド類；ベンズアルデヒド、トリルアルデヒド、トリフルオロメチルベンズアルデヒド、フェニルベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド、アニスアルデヒド、アセトキシ

ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、アセチルベンズアルデヒド、ホルミル安息香酸、ホルミル安息香酸メチル、アミノベンズアルデヒド、N，N－ジメチルアミノベンズアルデヒド、N，N－ジフェニルアミノベンズアルデヒド、ナフチルアルデヒド、アントリルアルデヒド、フェナントリルアルデヒド等の芳香族アルデヒド類、フェニルアセトアルデヒド、3－フェニルプロピオンアルデヒド等のアラルキルアルデヒド類などが挙げられるが、中でも、芳香族アルデヒド類を用いることが好ましい。

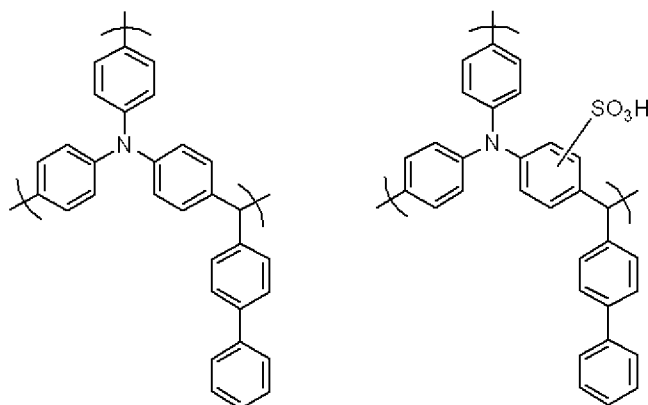
[0031] また、上記高分岐ポリマーの製造に用いられるケトン化合物としては、アルキルアリールケトン、ジアリールケトン類であり、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、ジフェニルケトン、フェニルナフチルケトン、ジナフチルケトン、フェニルトリルケトン、ジトリルケトン等が挙げられる。

[0032] 上記高分岐ポリマーの平均分子量は特に限定されるものではないが、重量平均分子量が1，000～2，000，000が好ましく、2，000～1，000，000がより好ましい。

なお、本発明における重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーによる測定値（ポリスチレン換算）である。

具体的な高分岐ポリマーとしては、下記式で示されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

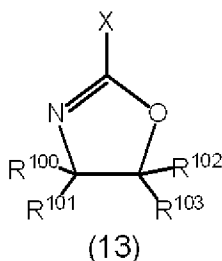
[0033] [化4]



[0034] 一方、側鎖にオキサゾリン基を有するビニル系ポリマー（以下、オキサゾリンポリマーという）としては、式（13）に示されるような2位に重合性

炭素－炭素二重結合含有基を有するオキサゾリンモノマーをラジカル重合して得られる、オキサゾリン環の2位でポリマー主鎖またはスペーサー基に結合した繰り返し単位を有するポリマーであることが好ましい。

[0035] [化5]



[0036] 上記Xは、重合性炭素－炭素二重結合含有基を表し、 $R^{100} \sim R^{103}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基を表す。

オキサゾリンモノマーが有する重合性炭素－炭素二重結合含有基としては、重合性炭素－炭素二重結合を含んでいれば特に限定されるものではないが、重合性炭素－炭素二重結合を含む鎖状炭化水素基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基などの炭素数2～8のアルケニル基等が好ましい。

ハロゲン原子、炭素数1～5の分岐構造を有していてもよいアルキル基としては、上記と同様のものが挙げられる。

炭素数6～20のアリール基の具体例としては、フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

炭素数7～20のアラルキル基の具体例としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0037] 式(13)で示される2位に重合性炭素－炭素二重結合含有基を有するオキサゾリンモノマーの具体例としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-プロピル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-ブチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾ

リン、2-ビニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-プロピル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-ブチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-プロピル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-ブチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-プロピル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-ブチル-2-オキサゾリン等が挙げられるが、入手容易性などの点から、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが好ましい。

[0038] また、水系溶媒を用いてCNT含有組成物を調製することを考慮すると、オキサゾリンポリマーは水溶性であることが好ましい。

このような水溶性のオキサゾリンポリマーは、上記式(13)で表されるオキサゾリンモノマーのホモポリマーでもよいが、水への溶解性をより高めるため、上記オキサゾリンモノマーと親水性官能基を有する(メタ)アクリル酸エステル系モノマーとの少なくとも2種のモノマーをラジカル重合させて得られたものであることが好ましい。

[0039] 親水性官能基を有する(メタ)アクリル系モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、アクリル酸とポリエチレングリコールとのモノエステル化物、アクリル酸2-アミノエチルおよびその塩、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メトキシポリエチレングリコール、メタクリル酸とポリエチレングリコールとのモノエステル化物、メタクリル酸2-アミノエチルおよびその塩、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸アンモニウム、(メタ)アクリルニトリル、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、スチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。これらの中

でも、（メタ）アクリル酸メトキシポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸とポリエチレングリコールとのモノエステル化物が好適である。

[0040] また、オキサゾリンポリマーのCNT分散能に悪影響を及ぼさない範囲で、上記オキサゾリンモノマーおよび親水性官能基を有する（メタ）アクリル系モノマー以外のその他のモノマーを併用することができる。

その他のモノマーの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸フェニル等の（メタ）アクリル酸エステルモノマー；エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン等の α -オレフィン系モノマー；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロオレフィン系モノマー；スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル系モノマー；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のビニルエーテル系モノマーなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0041] 本発明で用いるオキサゾリンポリマー製造に用いられるモノマー成分において、オキサゾリンモノマーの含有率は、得られるオキサゾリンポリマーのCNT分散能をより高めるという点から、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がより一層好ましい。なお、モノマー成分におけるオキサゾリンモノマーの含有率の上限値は100質量%であり、この場合は、オキサゾリンモノマーのホモポリマーが得られる。

一方、得られるオキサゾリンポリマーの水溶性をより高めるという点から、モノマー成分における親水性官能基を有する（メタ）アクリル系モノマーの含有率は、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がより一層好ましい。

また、モノマー成分におけるその他の単量体の含有率は、上述のとおり、得られるオキサゾリンポリマーのCNT分散能に影響を与えない範囲であり

、また、その種類によって異なるため一概には決定できないが、5～95質量%、好ましくは10～90質量%の範囲で適宜設定すればよい。

[0042] オキサゾリンポリマーの平均分子量は特に限定されるものではないが、重量平均分子量が1,000～2,000,000が好ましく、2,000～1,000,000がより好ましい。

[0043] 本発明で使用可能なオキサゾリンポリマーは、上記モノマーを従来公知のラジカル重合にて合成することができるが、市販品として入手することもでき、そのような市販品としては、例えば、エポクロスWS-300（（株）日本触媒製、固形分濃度10質量%、水溶液）、エポクロスWS-700（（株）日本触媒製、固形分濃度25質量%、水溶液）、エポクロスWS-500（（株）日本触媒製、固形分濃度39質量%、水／1-メトキシ-2-プロパノール溶液）、Poly(2-ethyl-2-oxazoline)（Aldrich）、Poly(2-ethyl-2-oxazoline)（Alfa Aesar）、Poly(2-ethyl-2-oxazoline)（VWR International, LLC）等が挙げられる。

なお、溶液として市販されている場合、そのまま使用しても、目的とする溶媒に置換してから使用してもよい。

[0044] 本発明で用いるCNT含有組成物における、CNTと分散剤との混合比率は、質量比で1,000:1～1:100程度とすることができる。

また、組成物中における分散剤の濃度は、CNTを溶媒に分散させ得る濃度であれば特に限定されるものではないが、組成物中に0.001～30質量%程度とすることが好ましく、0.002～20質量%程度とすることがより好ましい。

さらに、組成物中におけるCNTの濃度は、目的とするアンダーコート層の目付量や、要求される機械的、電氣的、熱的特性などにおいて変化するものであり、また、少なくともCNTの一部が孤立分散し、本発明で規定される目付量でアンダーコート層を作製できる限り任意であるが、組成物中に0

、0.001～30質量%程度とすることが好ましく、0.001～20質量%程度とすることがより好ましく、0.001～10質量%程度とすることがより一層好ましい。

[0045] なお、本発明で用いるCNT含有組成物には、用いる分散剤と架橋反応を起こす架橋剤や、自己架橋する架橋剤を含んでいてもよい。これらの架橋剤は、使用する溶媒に溶解することが好ましい。

トリアリールアミン系高分岐ポリマーの架橋剤としては、例えば、メラミン系、置換尿素系、またはそれらのポリマー系架橋剤等が挙げられ、これら架橋剤は、それぞれ単独で、または2種以上混合して用いることができる。なお、好ましくは、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する架橋剤であり、CYMEL（登録商標）、メトキシメチル化グリコールウリル、ブトキシメチル化グリコールウリル、メチロール化グリコールウリル、メトキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、メチロール化メラミン、メトキシメチル化ベンゾグアナミン、ブトキシメチル化ベンゾグアナミン、メチロール化ベンゾグアナミン、メトキシメチル化尿素、ブトキシメチル化尿素、メチロール化尿素、メトキシメチル化チオ尿素、メトキシメチル化チオ尿素、メチロール化チオ尿素等の化合物、およびこれらの化合物の縮合体が例として挙げられる。

[0046] オキサゾリンポリマーの架橋剤としては、例えば、カルボキシル基、水酸基、チオール基、アミノ基、スルフィン酸基、エポキシ基等のオキサゾリン基との反応性を有する官能基を2個以上有する化合物であれば特に限定されるものではないが、カルボキシル基を2個以上有する化合物が好ましい。なお、薄膜形成時の加熱や、酸触媒の存在下で上記官能基が生じて架橋反応を起こす官能基、例えば、カルボン酸のナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩等を有する化合物も架橋剤として用いることができる。

オキサゾリン基と架橋反応を起こす化合物の具体例としては、酸触媒の存在下で架橋反応性を発揮する、ポリアクリル酸やそのコポリマー等の合成高分子およびカルボキシメチルセルロースやアルギン酸といった天然高分子の

金属塩、加熱により架橋反応性を発揮する、上記合成高分子および天然高分子のアンモニウム塩等が挙げられるが、特に、酸触媒の存在下や加熱条件下で架橋反応性を発揮するポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸リチウム、ポリアクリル酸アンモニウム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルセルロースリチウム、カルボキシメチルセルロースアンモニウム等が好ましい。

[0047] このようなオキサゾリン基と架橋反応を起こす化合物は、市販品として入手することもでき、そのような市販品としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム（和光純薬工業（株）製、重合度2，700～7，500）、カルボキシメチルセルロースナトリウム（和光純薬工業（株）製）、アルギン酸ナトリウム（関東化学（株）製、鹿1級）、アロンA-30（ポリアクリル酸アンモニウム、東亜合成（株）製、固形分濃度32質量%、水溶液）、DN-800H（カルボキシメチルセルロースアンモニウム、ダイセルファイネム（株）製）アルギン酸アンモニウム（（株）キミカ製）等が挙げられる。

[0048] 自己架橋する架橋剤としては、例えば、水酸基に対してアルデヒド基、エポキシ基、ビニル基、イソシアネート基、アルコキシ基、カルボキシル基に対してアルデヒド基、アミノ基、イソシアネート基、エポキシ基、アミノ基に対してイソシアネート基、アルデヒド基などの、互いに反応する架橋性官能基を同一分子内に有している化合物や、同じ架橋性官能基同士で反応する水酸基（脱水縮合）、メルカプト基（ジスルフィド結合）、エステル基（クライゼン縮合）、シラノール基（脱水縮合）、ビニル基、アクリル基などを有している化合物などが挙げられる。

自己架橋する架橋剤の具体例としては、酸触媒の存在下で架橋反応性を発揮する多官能アクリレート、テトラアルコキシシラン、ブロックイソシアネート基を有するモノマーおよび水酸基、カルボン酸、アミノ基の少なくとも1つを有するモノマーのブロックコポリマーなどが挙げられる。

[0049] このような自己架橋する架橋剤は、市販品として入手することもでき、そ

のような市販品としては、例えば、多官能アクリレートでは、A-9300（エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、新中村化学工業（株）製）、A-GLY-9E（Ethoxylated glycerine triacrylate（EO9mol）、新中村化学工業（株）製）、A-TM MT（ペンタエリスリトールテトラアクリレート、新中村化学工業（株）製）、テトラアルコキシシランでは、テトラメトキシシラン（東京化成工業（株）製）、テトラエトキシシラン（東横化学（株）製）、ブロックイソシアネート基を有するポリマーでは、エラストロンシリーズE-37、H-3、H38、BAP、NEW BAP-15、C-52、F-29、W-11P、MF-9、MF-25K（第一工業製薬（株）製）等が挙げられる。

[0050] これら架橋剤の添加量は、使用する溶媒、使用する基材、要求される粘度、要求される膜形状などにより変動するが、分散剤に対して0.001～80質量%、好ましくは0.01～50質量%、より好ましくは0.05～40質量%である。これら架橋剤は自己縮合による架橋反応を起こすこともあるが、分散剤と架橋反応を起こすものであり、分散剤中に架橋性置換基が存在する場合はそれらの架橋性置換基により架橋反応が促進される。

本発明では、架橋反応を促進するための触媒として、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ピリジニウムp-トルエンスルホン酸、サリチル酸、スルホサリチル酸、クエン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、ナフタレンカルボン酸等の酸性化合物、および／または2,4,4,6-テトラブロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシレート、2-ニトロベンジルトシレート、有機スルホン酸アルキルエステル等の熱酸発生剤を添加することができる。

触媒の添加量はCNT分散剤に対して、0.0001～20質量%、好ましくは0.0005～10質量%、より好ましくは0.001～3質量%である。

[0051] アンダーコート層を形成するためのCNT含有組成物の調製法は、特に限定されるものではなく、CNTおよび溶媒、並びに必要なに応じて用いられる

分散剤、マトリックスポリマーおよび架橋剤を任意の順序で混合して分散液を調製すればよい。

この際、混合物を分散処理することが好ましく、この処理により、CNTの分散割合をより向上させることができる。分散処理としては、機械的処理である、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル等を用いる湿式処理や、バス型やプローブ型のソニケータを用いる超音波処理が挙げられるが、特に、ジェットミルを用いた湿式処理や超音波処理が好適である。

分散処理の時間は任意であるが、1分間から10時間程度が好ましく、5分間から5時間程度がより好ましい。この際、必要に応じて加熱処理を施しても構わない。

なお、架橋剤および／またはマトリックス高分子を用いる場合、これらは、分散剤、CNTおよび溶媒からなる混合物を調製した後から加えてもよい。

[0052] 以上で説明したCNT含有組成物を集電基板の少なくとも一方の面に塗布し、これを自然または加熱乾燥し、アンダーコート層を形成して本発明のアンダーコート箔を作製することができる。

この際、CNT含有組成物を集電基板の面全体に塗布し、アンダーコート層を集電基板面全面に形成することが好ましい。

本発明では、アンダーコート箔と後述する金属タブとを、箔のアンダーコート層部分で超音波溶接等の溶接によって効率よく接合させるため、集電基板の一面あたりのアンダーコート層の目付量を 0.1 g/m^2 以下、好ましくは 0.09 g/m^2 以下、より好ましくは 0.05 g/m^2 未満とする。

一方、アンダーコート層の機能を担保して優れた特性の電池を再現性よく得るため、集電基板の一面あたりのアンダーコート層の目付量を好ましくは 0.001 g/m^2 以上、より好ましくは 0.005 g/m^2 以上、より一層好ましくは 0.01 g/m^2 以上、さらに好ましくは 0.015 g/m^2 以上とする。

また、アンダーコート層の厚みは、上記目付量を満たす限り特に限定され

るものではないが、溶接効率および得られるデバイスの内部抵抗を低減することを考慮すると、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0053] 本発明におけるアンダーコート層の目付量は、アンダーコート層の面積 (m^2) に対するアンダーコート層の質量 (g) の割合であり、アンダーコート層がパターン状に形成されている場合、当該面積はアンダーコート層のみの面積であり、パターン状に形成されたアンダーコート層の間に露出する集電基板の面積を含まない。

アンダーコート層の質量は、例えば、アンダーコート箔から適当な大きさの試験片を切り出し、その質量 W_0 を測定し、その後、アンダーコート箔からアンダーコート層を剥離し、アンダーコート層を剥離した後の質量 W_1 を測定し、その差 ($W_0 - W_1$) から算出する、あるいは、予め集電基板の質量 W_2 を測定しておき、その後、アンダーコート層を形成したアンダーコート箔の質量 W_3 を測定し、その差 ($W_3 - W_2$) から算出することができる。

アンダーコート層を剥離する方法としては、例えばアンダーコート層が溶解、もしくは膨潤する溶剤に、アンダーコート層を浸漬させ、布等でアンダーコート層をふき取るなどの方法が挙げられる。

[0054] 目付量は、公知の方法で調整することができる。例えば、塗布によりアンダーコート層を形成する場合、アンダーコート層を形成するための塗工液 (CNT 含有組成物) の固形分濃度、塗布回数、塗工機の塗工液投入口のクリアランスなどを変えることで調整できる。

目付量を多くしたい場合は、固形分濃度を高くしたり、塗布回数を増やしたり、クリアランスを大きくしたりする。目付量を少なくしたい場合は、固形分濃度を低くしたり、塗布回数を減らしたり、クリアランスを小さくしたりする。

[0055] 集電基板としては、従来、エネルギー貯蔵デバイス電極の集電基板として用いられているものから適宜選択すればよく、例えば、銅、アルミニウム、ニッケル、金、銀およびそれらの合金や、カーボン材料、金属酸化物、導電

性高分子等の薄膜を用いることができるが、超音波溶接等の溶接を適用して電極構造体を作製する場合、銅、アルミニウム、ニッケル、金、銀およびそれらの合金からなる金属箔を用いることが好ましい。

集電基板の厚みは特に限定されるものではないが、本発明においては、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0056] CNT含有組成物の塗布方法としては、例えば、スピコート法、ディップコート法、フローコート法、インクジェット法、スプレーコート法、バーコート法、グラビアコート法、スリットコート法、ロールコート法、フレキシソ印刷法、転写印刷法、刷毛塗り、ブレードコート法、エアナイフコート法などが挙げられるが、作業効率等の点から、インクジェット法、キャスティング法、ディップコート法、バーコート法、ブレードコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキシソ印刷法、スプレーコート法が好適である。

加熱乾燥する場合の温度も任意であるが、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度が好ましく、 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 程度がより好ましい。

[0057] 本発明のエネルギー貯蔵デバイス電極は、上記アンダーコート箔のアンダーコート層上に、活物質層を形成して作製することができる。

ここで、活物質としては、従来、エネルギー貯蔵デバイス電極に用いられている各種活物質を用いることができる。

例えば、リチウム二次電池やリチウムイオン二次電池の場合、正極活物質としてリチウムイオンを吸着・離脱可能なカルコゲン化合物またはリチウムイオン含有カルコゲン化合物、ポリアニオン系化合物、硫黄単体およびその化合物等を用いることができる。

このようなリチウムイオンを吸着離脱可能なカルコゲン化合物としては、例えば FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_6 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 等が挙げられる。

リチウムイオン含有カルコゲン化合物としては、例えば LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMo_2O_4 、 LiV_3O_8 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、およ

びZnから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ ）などが挙げられる。

ポリアニオン系化合物としては、例えば LiFePO_4 等が挙げられる。

硫黄化合物としては、例えば Li_2S 、ルベアン酸等が挙げられる。

[0058] 一方、上記負極を構成する負極活物質としては、アルカリ金属、アルカリ合金、リチウムイオンを吸蔵・放出する周期表4～15族の元素から選ばれる少なくとも1種の単体、酸化物、硫化物、窒化物、またはリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料を使用することができる。

アルカリ金属としては、Li、Na、K等が挙げられ、アルカリ金属合金としては、例えば、 Li-Al 、 Li-Mg 、 Li-Al-Ni 、 Na-Hg 、 Na-Zn 等が挙げられる。

リチウムイオンを吸蔵放出する周期表4～15族の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の単体としては、例えば、ケイ素やスズ、アルミニウム、亜鉛、砒素等が挙げられる。

同じく酸化物としては、例えば、スズケイ素酸化物(SnSiO_3)、リチウム酸化ビスマス(Li_3BiO_4)、リチウム酸化亜鉛(Li_2ZnO_2)、リチウム酸化チタン($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)等が挙げられる。

同じく硫化物としては、リチウム硫化鉄(Li_xFeS_2 ($0 \leq x \leq 3$))、リチウム硫化銅(Li_xCuS ($0 \leq x \leq 3$))等が挙げられる。

同じく窒化物としては、リチウム含有遷移金属窒化物が挙げられ、具体的には、 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Cu 、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$)、リチウム鉄窒化物(Li_3FeN_4)等が挙げられる。

リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出可能な炭素材料としては、グラファイト、カーボンプラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、カーボンナノチューブ、またはこれらの焼結体等が挙げられる。

[0059] また、電気二重層キャパシタの場合、活物質として炭素質材料を用いることができる。

この炭素質材料としては、活性炭等が挙げられ、例えば、フェノール樹脂

を炭化後、賦活処理して得られた活性炭が挙げられる。

[0060] 活物質層は、以上で説明した活物質、バインダーポリマーおよび必要に応じて溶媒を含む電極スラリーを、アンダーコート層上に塗布し、自然または加熱乾燥して形成することができる。

活物質層の形成部位は、用いるデバイスのセル形態等に応じて適宜設定すればよく、アンダーコート層の表面全部でもその一部でもよいが、ラミネートセル等に使用する目的で、金属タブと電極とを超音波溶接等の溶接により接合した電極構造体として用いる場合には、溶接部を残すためアンダーコート層の表面の一部に電極スラリーを塗布して活物質層を形成することが好ましい。特に、ラミネートセル用途では、アンダーコート層の周縁を残したそれ以外の部分に電極スラリーを塗布して活物質層を形成することが好適である。

[0061] バインダーポリマーとしては、公知の材料から適宜選択して用いることができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体〔P（V D F－H F P）〕、フッ化ビニリデンー塩化3フッ化エチレン共重合体〔P（V D F－C T F E）〕、ポリビニルアルコール、ポリイミド、エチレンープロピレンージエン三元共重合体、スチレンーブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース（C M C）、ポリアクリル酸（P A A）、ポリアニリン等の導電性高分子などが挙げられる。

なお、バインダーポリマーの添加量は、活物質100質量部に対して、0.1～20質量部、特に、1～10質量部が好ましい。

溶媒としては、上記C N T含有組成物で例示した溶媒が挙げられ、それらの中からバインダーの種類に応じて適宜選択すればよいが、P V d F等の非水溶性のバインダーの場合はN M Pが好適であり、P A A等の水溶性のバインダーの場合は水が好適である。

[0062] なお、上記電極スラリーは、導電助剤を含んでいてもよい。導電助剤とし

ては、例えば、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケルなどが挙げられる。

[0063] 電極スラリーの塗布方法としては、上述したCNT含有組成物と同様の手法が挙げられる。

また、加熱乾燥する場合の温度も任意であるが、50～400℃程度が好ましく、80～150℃程度がより好ましい。

[0064] また電極は、必要に応じてプレスすることができる。プレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やロールプレス法が好ましい。ロールプレス法でのプレス圧は、特に限定されないが、0.2～3ton/cmが好ましい。

[0065] 本発明に係るエネルギー貯蔵デバイスは、上述したエネルギー貯蔵デバイス電極を備えたものであり、より具体的には、少なくとも一对の正負極と、これら各極間に介在するセパレータと、電解質とを備えて構成され、正負極の少なくとも一方が、上述したエネルギー貯蔵デバイス電極から構成される。

このエネルギー貯蔵デバイスは、電極として上述したエネルギー貯蔵デバイス電極を用いることにその特徴があるため、その他のデバイス構成部材であるセパレータや、電解質などは、公知の材料から適宜選択して用いることができる。

セパレータとしては、例えば、セルロース系セパレータ、ポリオレフィン系セパレータなどが挙げられる。

電解質としては、液体、固体のいずれでもよく、また水系、非水系のいずれでもよいが、本発明のエネルギー貯蔵デバイス電極は、非水系電解質を用いたデバイスに適用した場合にも実用上十分な性能を発揮させ得る。

[0066] 非水系電解質としては、電解質塩を非水系有機溶媒に溶かしてなる非水系電解液が挙げられる。

電解質塩としては、4フッ化硼酸リチウム、6フッ化リン酸リチウム、過

塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等のリチウム塩；テトラメチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラプロピルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、メチルトリエチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムパークロレート等の4級アンモニウム塩、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド等のリチウムイミドなどが挙げられる。

非水系有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート；アセトニトリル等のニトリル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類などが挙げられる。

[0067] エネルギー貯蔵デバイスの形態は特に限定されるものではなく、円筒型、扁平巻回角型、積層角型、コイン型、扁平巻回ラミネート型、積層ラミネート型等の従来公知の各種形態のセルを採用することができる。

コイン型に適用する場合、上述した本発明のエネルギー貯蔵デバイス電極を、所定の円盤状に打ち抜いて用いればよい。

例えば、リチウムイオン二次電池は、コインセルのワッシャーとスペーサーが溶接されたフタに、所定形状に打ち抜いたリチウム箔を所定枚数設置し、その上に、電解液を含浸させた同形状のセパレータを重ね、さらに上から、活物質層を下にして本発明のエネルギー貯蔵デバイス電極を重ね、ケースとガスケットを載せて、コインセルかしめ機で密封して作製することができる。

[0068] 積層ラミネート型に適用する場合、活物質層がアンダーコート層表面の一部に形成された電極における、アンダーコート層が形成され、かつ、活物質層が形成されていない部分（溶接部）で金属タブと溶接して得られた電極構造体を用いればよい。

この場合、電極構造体を構成する電極は一枚でも複数枚でもよいが、一般的には、正負極とも複数枚が用いられる。

正極を形成するための複数枚の電極は、負極を形成するための複数枚の電極板と、一枚ずつ交互に重ねることが好ましく、その際、正極と負極の間には上述したセパレータを介在させることが好ましい。

金属タブは、複数枚の電極の最も外側の電極の溶接部で溶接しても、複数枚の電極のうち、任意の隣接する2枚の電極の溶接部間に金属タブを挟んで溶接してもよい。

[0069] 金属タブの材質は、一般的にエネルギー貯蔵デバイスに使用されるものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、ニッケル、アルミニウム、チタン、銅などの金属；ステンレス、ニッケル合金、アルミニウム合金、チタン合金、銅合金などの合金などが挙げられるが、溶接効率を考慮すると、アルミニウム、銅およびニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属を含んで構成されるものが好ましい。

金属タブの形状は、箔状が好ましく、その厚さは0.05～1mm程度が好ましい。

[0070] 溶接方法は、金属同士の溶接に用いられる公知の方法を用いることができ、その具体例としては、TIG溶接、スポット溶接、レーザー溶接、超音波溶接などが挙げられるが、上述したように、本発明のアンダーコート層は、超音波溶接に特に適した目付量とされているため、超音波溶接にて電極と金属タブとを接合することが好ましい。

超音波溶接の手法としては、例えば、複数枚の電極をアンビルとホーンとの間に配置し、溶接部に金属タブを配置して超音波をかけて一括して溶接する手法や、電極同士を先に溶接し、その後、金属タブを溶接する手法などが挙げられる。

本発明では、いずれの手法でも、金属タブと電極とが上記溶接部で溶接されるだけでなく、複数枚の電極同士も、アンダーコート層が形成され、かつ、活物質層が形成されていない部分で互いに超音波溶接されることになる。

溶接時の圧力、周波数、出力、処理時間等は、特に限定されるものではなく、用いる材料やアンダーコート層の目付量などを考慮して適宜設定すればよい。

[0071] 以上のようにして作製した電極構造体を、ラミネートパックに収納し、上述した電解液を注入した後、ヒートシールすることでラミネートセルが得られる。

このようにして得られたエネルギー貯蔵デバイスは、金属タブと、一枚または複数枚の電極とを備えて構成される電極構造体を少なくとも一つ有し、電極が、集電基板と、この集電基板の少なくとも一方の面に形成されたアンダーコート層と、このアンダーコート層の表面の一部に形成された活物質層とを有し、アンダーコート層が、CNTを含み、かつ、その集電基板の一面あたりの目付量が、 0.1 g/m^2 以下であり、電極が複数枚用いられている場合、それらが、アンダーコート層が形成され、かつ、活物質層が形成されていない部分で互いに超音波溶接されているとともに、電極のうちの少なくとも一枚が、アンダーコート層が形成され、かつ、活物質層が形成されていない部分で金属タブと超音波溶接されているという構成を備えたものである。

実施例

[0072] 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、使用した測定装置は以下のとおりである。

(1) プローブ型超音波照射装置（分散処理）

装置：Hielscher Ultrasonics社製 UIP1000

(2) ワイヤバーコーター（薄膜作製）

装置：株式会社エスエムテーク PM-9050MC

(3) 超音波溶接機（超音波溶接試験）

装置：日本エマソン（株）製、2000Xe 40:0.8/40MA

- X a e S t a n d

(4) 充放電測定装置 (二次電池評価)

装置：北斗電工株式会社製 H J 1 0 0 1 S M 8 A

(5) マイクロメーター (バインダー、活性層の膜厚測定)

装置：株式会社ミットヨ製 I R 5 4

(6) ホモディスパー (電極スラリーの混合)

装置：T. K. ロボミックス (ホモディスパー 2. 5 型 ($\phi 32$) 付き)
(プライミクス (株) 製)

(7) 薄膜旋回型高速ミキサー (電極スラリーの混合)

装置：フィルミクス 40 型 (プライミクス (株) 製)

(8) 自転・公転ミキサー (電極スラリーの脱泡)

装置：あわとり鍊太郎 (A R E - 3 1 0) ((株) シンキー製)

(9) ロールプレス装置 (電極の圧縮)

装置：超小型卓上熱ロールプレス機 H S R - 6 0 1 5 0 H (宝泉 (株) 製)

[0073] [1] アンダーコート箔の製造

[比較例 1 - 1]

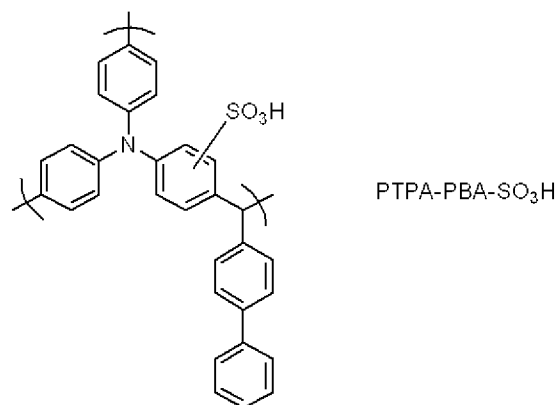
分散剤として国際公開第 2 0 1 4 / 0 4 2 0 8 0 号の合成例 2 と同様の手法で合成した、下記式で示される P T P A - P B A - S O₃H O. 5 0 g を、分散媒である 2 - プロパノール 4 3 g および水 6. 0 g に溶解させ、この溶液へ M W C N T (N a n o c y l 社製 “N C 7 0 0 0” 外径 1 0 n m) 0. 5 0 g を添加した。この混合物に、プローブ型超音波照射装置を用いて室温 (およそ 2 5 °C) で 3 0 分間超音波処理を行い、沈降物がなく M W C N T が均一に分散した黒色の M W C N T 含有分散液を得た。

得られた M W C N T 含有分散液 5 0 g に、ポリアクリル酸 (P A A) を含む水溶液であるアロン A - 1 0 H (東亜合成 (株)、固形分濃度 2 5. 8 質量%) 3. 8 8 g と 2 - プロパノール 4 6. 1 2 g とを加えて攪拌し、アンダーコート液 A 1 を得た。

得られたアンダーコート液A1を、集電基板であるアルミ箔（厚み $20\mu\text{m}$ ）にワイヤーバーコーター（OSP13、ウェット膜厚 $13\mu\text{m}$ ）で均一に展開後、 120°C で20分乾燥してアンダーコート層を形成し、アンダーコート箔B1を作製した。アンダーコート箔を $5\times 10\text{cm}$ に切り出したものを20枚用意し、質量を測定後、2-プロパノールと水の1:1（質量比）混合液を染み込ませた紙でアンダーコート層を擦り落とした金属箔の質量を測定し、擦り落とす前後の質量差から算出したアンダーコート層の目付量は、 $0.167\text{g}/\text{m}^2$ であった。

さらに得られたアンダーコート箔B1の反対側の面にも、同様にアンダーコート液A1を塗布、乾燥することで、アルミ箔の両面にアンダーコート層が形成されたアンダーコート箔C1を作製した。

[0074] [化6]



[0075] [実施例1-1]

比較例1-1で作製したアンダーコート液A1を、2-プロパノールで2倍に希釈して、アンダーコート液A2を得た。

得られたアンダーコート液A2を用いた以外は、比較例1-1と同様にし、アンダーコート箔B2およびC2を作製し、アンダーコート箔B2の目付量を算出したところ、 $0.088\text{g}/\text{m}^2$ であった。

[0076] [実施例1-2]

比較例1-1で作製したアンダーコート液A1を、2-プロパノールで4倍に希釈して、アンダーコート液A3を得た。

得られたアンダーコート液 A 3 を用いた以外は、比較例 1 - 1 と同様に
して、アンダーコート箔 B 3 および C 3 を作製し、アンダーコート箔 B 3 の目
付量を算出したところ、 0.042 g/m^2 であった。

[0077] [実施例 1 - 3]

比較例 1 - 1 で作製したアンダーコート液 A 1 を、2-プロパノールで 6
倍に希釈して、アンダーコート液 A 4 を得た。

得られたアンダーコート液 A 4 を用いた以外は、比較例 1 - 1 と同様にし
て、アンダーコート箔 B 4 および C 4 を作製し、アンダーコート箔 B 4 の目
付量を算出したところ、 0.032 g/m^2 であった。

[0078] [比較例 1 - 2]

分散剤としてオキサゾリンポリマーを含む水溶液であるエポクロス WS -
700 ((株) 日本触媒製、固形分濃度 25 質量%、重量平均分子量 4×10^4 、
オキサゾリン基量 4.5 mmol/g) 2.0 g と、蒸留水 47.5 g
とを混合し、さらにそこへ MWCNT 0.5 g を混合した。得られた混合物
に対して、プローブ型超音波照射装置を用いて室温で 30 分間超音波処理を
行い、沈降物がなく MWCNT が均一に分散した黒色の MWCNT 含有分散
液を得た。

得られた MWCNT 含有分散液 50 g に、ポリアクリル酸アンモニウム (
PAA-NH₄) を含む水溶液であるアロン A - 30 (東亜合成 (株)、固形
分濃度 31.6 質量%) 0.7 g と、アルギン酸ナトリウム (アルギン酸 N
a) (関東化学 (株)、鹿 1 級) 0.2 g と、蒸留水 49.1 g とを加えて
攪拌し、アンダーコート液 A 5 を得た。

得られたアンダーコート液 A 5 を、集電基板であるアルミ箔 (厚み $20 \mu\text{m}$
m) にワイヤーバーコーター (OSP 13、ウェット膜厚 $13 \mu\text{m}$) で均一
に展開後、 120°C で 20 分乾燥してアンダーコート層を形成し、アンダー
コート箔 B 5 を作製した。アンダーコート箔を $5 \times 10 \text{ cm}$ に切り出したも
のを 20 枚用意し、質量を測定後、水を染み込ませた紙でアンダーコート層
を擦り落とした金属箔の質量を測定し、擦り落とす前後の質量差からアンダ

ーコート層の目付量を算出した結果、 0.113 g/m^2 であった。

さらに得られたアンダーコート箔B5の反対側の面にも、同様にアンダーコート液A5を塗布、乾燥することで、アルミ箔の両面にアンダーコート層が形成されたアンダーコート箔C5を作製した。

[0079] [実施例1-4]

ワイヤーバーコーター（OSP4、ウェット膜厚 $4 \mu\text{m}$ ）を用いた以外は、比較例1-2と同様にして、アンダーコート箔B6およびC6を作製し、アンダーコート箔B6の目付量を算出したところ、 0.035 g/m^2 であった。

[0080] [実施例1-5]

ワイヤーバーコーター（OSP3、ウェット膜厚 $3 \mu\text{m}$ ）を用いた以外は、比較例1-2と同様にして、アンダーコート箔B7およびC7を作製し、アンダーコート箔B7の目付量を算出したところ、 0.027 g/m^2 であった。

[0081] [実施例1-6]

ワイヤーバーコーター（OSP2、ウェット膜厚 $2 \mu\text{m}$ ）を用いた以外は、比較例1-2と同様にして、アンダーコート箔B8およびC8を作製し、アンダーコート箔B8の目付量を算出したところ、 0.016 g/m^2 であった。

[0082] [比較例1-3]

MWCNTの代わりにアセチレンブラック（AB、電気化学工業（株）製、デンカブラック）を用いた以外は、比較例1-1と同様にして、アンダーコート液A9、アンダーコート箔B9およびC9を作製し、アンダーコート箔B9の目付量を算出したところ、 0.166 g/m^2 であった。

[0083] [比較例1-4]

MWCNTの代わりにABを用いた以外は、実施例1-1と同様にして、アンダーコート液A10、アンダーコート箔B10およびC10を作製し、アンダーコート箔B10の目付量を算出したところ、 0.081 g/m^2 であ

った。

[0084] [比較例 1-5]

MWCNTの代わりにABを用いた以外は、実施例1-2と同様にして、アンダーコート液A11、アンダーコート箔B11およびC11を作製し、アンダーコート箔B11の目付量を算出したところ、 0.036 g/m^2 であった。

[0085] [比較例 1-6]

MWCNTの代わりにABを用いた以外は、実施例1-3と同様にして、アンダーコート液A12、アンダーコート箔B12およびC12を作製し、アンダーコート箔B12の目付量を算出したところ、 0.026 g/m^2 であった。

[0086] [比較例 1-7]

MWCNTの代わりにABを用いた以外は、比較例1-2と同様にして、アンダーコート箔B13およびC13を作製し、アンダーコート箔B13の目付量を算出したところ、 0.146 g/m^2 であった。

[0087] [比較例 1-8]

MWCNTの代わりにABを用いた以外は、実施例1-4と同様にして、アンダーコート箔B14およびC14を作製し、アンダーコート箔B14の目付量を算出したところ、 0.052 g/m^2 であった。

[0088] [比較例 1-9]

MWCNTの代わりにABを用いた以外は、実施例1-5と同様にして、アンダーコート箔B15およびC15を作製し、アンダーコート箔B15の目付量を算出したところ、 0.044 g/m^2 であった。

[0089] [比較例 1-10]

MWCNTの代わりにABを用いた以外は、実施例1-6と同様にして、アンダーコート箔B16およびC16を作製し、アンダーコート箔B16の目付量を算出したところ、 0.029 g/m^2 であった。

[0090] [超音波溶接試験]

実施例 1-1～1-6 および比較例 1-1～1-10 で作製した各アンダーコート箔について、下記手法により、超音波溶接試験を行った。

日本エマソン（株）の超音波溶接機（2000Xe a, 40:0.8/40MA-XaeStand）を用い、アンビル上のアルミタブ（宝泉（株）製、厚み 0.1 mm、幅 5 mm）の上に、両面にアンダーコート層が形成されたアンダーコート箔 5 枚を積層し、上からホーンを当てて超音波振動を与えて溶接した。溶接面積は 3×12 mm とし、溶接後、ホーンに接触したアンダーコート箔が破れることなく、タブとアンダーコート箔を剥離させようとした場合に箔が破れる場合に○、タブと箔間で剥離する場合に×とした。結果を表 1 に示す。

[0091] [表1]

	アンダーコート箔	炭素材料	分散剤等	目付量 (g/m^2)	溶接可否
比較例 1-1	C1	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.167	×
実施例 1-1	C2	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.088	○
実施例 1-2	C3	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.042	○
実施例 1-3	C4	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.032	○
比較例 1-2	C5	MWCNT	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.113	×
実施例 1-4	C6	MWCNT	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.035	○
実施例 1-5	C7	MWCNT	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.027	○
実施例 1-6	C8	MWCNT	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.016	○
比較例 1-3	C9	AB	PTPA-S, PAA	0.166	×
比較例 1-4	C10	AB	PTPA-S, PAA	0.081	○
比較例 1-5	C11	AB	PTPA-S, PAA	0.036	○
比較例 1-6	C12	AB	PTPA-S, PAA	0.026	○
比較例 1-7	C13	AB	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.146	×
比較例 1-8	C14	AB	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.052	○
比較例 1-9	C15	AB	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.044	○
比較例 1-10	C16	AB	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.029	○

[0092] 表 1 に示されるように、目付量が $0.1 \text{ g}/\text{m}^2$ を超えるものに関しては、タブーアンダーコート箔間での溶接強度が十分ではなく、タブーアンダーコート箔間で剥離してしまうが、目付量が $0.1 \text{ g}/\text{m}^2$ 以下のものは、タブーアンダーコート箔間での溶接強度が十分で、タブーアンダーコート箔間で剥離させようとしても、アンダーコート箔が破れる。以上のことから、アンダーコート箔と金属タブとを十分な強度で溶接するためには、アンダーコート層の目付量を $0.1 \text{ g}/\text{m}^2$ 以下とする必要があることがわかる。

[0093] [比較例 1-11]

アルミ箔の代わりに銅箔（厚み $15\ \mu\text{m}$ ）を用いた以外は、比較例 1-1 と同様にして、アンダーコート箔 C16 を作製した。

[0094] [実施例 1-7]

アルミ箔の代わりに銅箔（厚み $15\ \mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例 1-1 と同様にして、アンダーコート箔 C17 を作製した。

[0095] [実施例 1-8]

アルミ箔の代わりに銅箔（厚み $15\ \mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例 1-2 と同様にして、アンダーコート箔 C18 を作製した。

[0096] [実施例 1-9]

アルミ箔の代わりに銅箔（厚み $15\ \mu\text{m}$ ）を用いた以外は、実施例 1-3 と同様にして、アンダーコート箔 C19 を作製した。

[0097] [超音波溶接試験]

実施例 1-7～1-9 および比較例 1-11 で作製した各アンダーコート箔について、ニッケルメッキ銅タブ（宝泉（株）製、厚み $0.1\ \text{mm}$ 、幅 $5\ \text{mm}$ ）を用いた以外は、上記と同様の手法により、超音波溶接試験を行った。溶接後、ホーンに接触したアンダーコート箔が破れることなく、タブとアンダーコート箔を剥離させようとした場合に箔が破れる場合に○、タブと箔間で剥離する場合に×とした。結果を表 2 に示す。

[0098] [表2]

	アンダーコート箔	炭素材料	分散剤等	目付量 (g/m^2)	溶接可否
比較例 1-11	C16	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.167	×
実施例 1-7	C17	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.088	○
実施例 1-8	C18	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.042	○
実施例 1-9	C19	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.032	○

[0099] 表 2 に示されるように、集電基板として銅箔を用いた場合においても、アンダーコート箔と金属タブとを十分な強度で溶接するためには、アンダーコート層の目付量を $0.1\ \text{g}/\text{m}^2$ 以下とする必要があることがわかる。

[0100] [2] マンガン酸リチウムを正極としたリチウムイオン二次電池の作製
[比較例 2-1]

活物質としてマンガン酸リチウム（LMO、（株）豊島製作所製）26.1 g、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）のNMP溶液（12質量%、（株）クレハ、KFポリマー L#1120）19.3 g、導電助剤としてABO.58 gおよびN-メチルピロリドン（NMP）3.99 gを、ホモディスパーにて3,500 rpmで1分間混合した。次いで、薄膜旋回型高速ミキサーを用いて周速20 m/秒で60秒の混合処理をし、さらに自転・公転ミキサーにて1000 rpmで2分脱泡することで、電極スラリー（固形分濃度58質量%、LMO：PVdF：AB=90：8：2（質量比））を作製した。

得られた電極スラリーを、比較例1-1で作製した、片面にアンダーコート層を塗布したアンダーコート箔B1のアンダーコート層全面に均一（ウェット膜厚100 μ m）に展開後、80℃で30分、次いで120℃で30分乾燥してアンダーコート層上に活物質層を形成し、さらにロールプレス機で圧着することで、活物質層の厚み30 μ mの電極D1を作製した。

[0101] 得られた電極D1を、直径10 mmの円盤状に打ち抜き、質量を測定した後、100℃で15時間真空乾燥し、アルゴンで満たされたグローブボックスに移した。

2032型のコインセル（宝泉（株）製）のワッシャーとスペーサーが溶接されたフタに、直径14 mmに打ち抜いたリチウム箔（本荘ケミカル（株）製、厚み0.17 mm）を6枚重ねたものを設置し、その上に、電解液（キシダ化学（株）製、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート（1：1、体積比）、電解質であるリチウムヘキサフルオロホスフェートを1 mol/L含む）を24時間以上染み込ませた、直径16 mmに打ち抜いたセパレータ（セルガード（株）製、2400）を一枚重ねた。さらに上から、活物質を塗布した面を下にして電極D1を重ねた。電解液を1滴滴下した後、ケースとガスケットを載せて、コインセルかしめ機で密封した。その後24時間静置し、試験用の二次電池とした。

[0102] [実施例2-1]

実施例 1-1 で作製したアンダーコート箔 B 2 を用いた以外は、比較例 2-1 と同様にして、電極 D 2 および試験用の二次電池を作製した。

[0103] [実施例 2-2]

実施例 1-2 で作製したアンダーコート箔 B 3 を用いた以外は、比較例 2-1 と同様にして、電極 D 3 および試験用の二次電池を作製した。

[0104] [実施例 2-3]

実施例 1-3 で作製したアンダーコート箔 B 4 を用いた以外は、比較例 2-1 と同様にして、電極 D 4 および試験用の二次電池を作製した。

[0105] [比較例 2-2]

比較例 1-2 で作製したアンダーコート箔 B 5 を用いた以外は、比較例 2-1 と同様にして、電極 D 5 および試験用の二次電池を作製した。

[0106] [実施例 2-4]

実施例 1-4 で作製したアンダーコート箔 B 6 を用いた以外は、比較例 2-1 と同様にして、電極 D 6 および試験用の二次電池を作製した。

[0107] [実施例 2-5]

実施例 1-5 で作製したアンダーコート箔 B 7 を用いた以外は、比較例 2-1 と同様にして、電極 D 7 および試験用の二次電池を作製した。

[0108] [実施例 2-6]

実施例 1-6 で作製したアンダーコート箔 B 8 を用いた以外は、比較例 2-1 と同様にして、電極 D 8 および試験用の二次電池を作製した。

[0109] [比較例 2-3]

比較例 1-3 で作製したアンダーコート箔 B 9 を用いた以外は、比較例 2-1 と同様にして電極 D 9 および試験用の二次電池を作製した。

[0110] [比較例 2-4]

比較例 1-4 で作製したアンダーコート箔 B 10 を用いた以外は、比較例 2-1 と同様にして、電極 D 10 および試験用の二次電池を作製した。

[0111] [比較例 2-5]

比較例 1-5 で作製したアンダーコート箔 B 11 を用いた以外は、比較例

2-1と同様にして、電極D11および試験用の二次電池を作製した。

[0112] [比較例2-6]

比較例1-6で作製したアンダーコート箔B12を用いた以外は、比較例2-1と同様にして、電極D12および試験用の二次電池を作製した。

[0113] [比較例2-7]

比較例1-7で作製したアンダーコート箔B13を用いた以外は、比較例2-1と同様にして、電極D13および試験用の二次電池を作製した。

[0114] [比較例2-8]

比較例1-8で作製したアンダーコート箔B14を用いた以外は、比較例2-1と同様にして、電極D14および試験用の二次電池を作製した。

[0115] [比較例2-9]

比較例1-9で作製したアンダーコート箔B15を用いた以外は、比較例2-1と同様にして、電極D15および試験用の二次電池を作製した。

[0116] [比較例2-10]

比較例1-10で作製したアンダーコート箔B16を用いた以外は、比較例2-1と同様にして、電極D16および試験用の二次電池を作製した。

[0117] [比較例2-11]

無垢のアルミ箔を用いた以外は、比較例2-1と同様にして、電極D17および試験用の二次電池を作製した。

[0118] 上記実施例2-1～2-6および比較例2-1～2-11で作製したリチウムイオン二次電池について、電極の正極としての物性を下記の条件で評価した。3C放電時の平均電圧を表3に示す。

・電流：0.5C定電流充電、0.5C、3C、5C、10C定電流放電（LMOの容量を148mAh/gとし、5サイクルごとの放電レートを上昇させた後、最後に放電レートを0.5Cに戻した）

・カットオフ電圧：4.50V-3.00V

・温度：室温

[0119]

[表3]

	アンダーコート箔	炭素材料	分散剤等	目付量(g/m ²)	3C放電時の 平均電圧 (V)
比較例2-1	B1	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.167	3.88
実施例2-1	B2	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.088	3.88
実施例2-2	B3	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.042	3.89
実施例2-3	B4	MWCNT	PTPA-S, PAA	0.032	3.88
比較例2-2	B5	MWCNT	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.113	3.89
実施例2-4	B6	MWCNT	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.035	3.88
実施例2-5	B7	MWCNT	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.027	3.88
実施例2-6	B8	MWCNT	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.016	3.87
比較例2-3	B9	AB	PTPA-S, PAA	0.166	3.70
比較例2-4	B10	AB	PTPA-S, PAA	0.081	3.77
比較例2-5	B11	AB	PTPA-S, PAA	0.036	3.48
比較例2-6	B12	AB	PTPA-S, PAA	0.026	3.38
比較例2-7	B13	AB	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.146	3.85
比較例2-8	B14	AB	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.052	3.43
比較例2-9	B15	AB	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.044	3.27
比較例2-10	B16	AB	WS-700, PAANH ₄ , アルギン酸Na	0.029	3.38
比較例2-11	-	-	-	-	3.44

[0120] 目付量が0.1 g/m²以下の、超音波溶接が可能であるアンダーコート箔においては、炭素材料としてABを使用したものでは、平均電圧が急激に低下し、場合によっては無垢のアルミ箔を用いた二次電池よりも低い電圧になっているのに対し、炭素材料としてMWCNTを用いたものでは、平均電圧が高く、十分な低抵抗化が達成されていることがわかる。

[0121] [3] マンガン酸リチウムを正極としたラミネートセルの作製

[実施例3-1]

活物質としてマンガン酸リチウム(LMO、(株)豊島製作所製)26.1 g、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)のNMP溶液(12質量%、(株)クレハ、KFポリマー L#1120)19.3 g、導電助剤としてABO.58 gおよびN-メチルピロリドン(NMP)3.99 gを、ホモディスパーにて3,500 rpmで1分混合した。次いで、薄膜旋回型高速ミキサーを用いて周速20 m/秒で60秒の混合処理をし、さらに自転・公転ミキサーにて1000 rpmで2分脱泡することで、電極スラリー(固形分濃度58質量%、LMO:PVdF:AB=90:8:2(質量比))を作製した。

実施例1-2で作製した、片面にアンダーコート層を塗布したアンダーコ

ート箔B3を、短辺8 cm×長辺20 cmの長方形状に切り出した。その上に、上記で得られた電極スラリーを、短辺の両側1.5 cmを残した中心部に5 cm幅で20 cmの帯状に均一に展開後、80℃で30分、次いで120℃で30分乾燥してアンダーコート層上に活物質層を形成し、さらにロールプレス機で圧着することで、活物質層の厚み30 μ mの電極シートを作製した。活物質の目付量は、直径10 mmの円盤状に打ち抜き、質量を測定することで測定した結果、7.58 mg/cm²であった。

得られた電極シートについて、活物質層が塗布された部位が4 cm×5 cmとなるように、かつ、上記長辺における活物質層が塗布されていない部位が1.5 cm×1 cmとなるように打ち抜き、正極E1とした。アンダーコート層が形成され、かつ、活物質層が形成されていない部分に、アルミタブ（幅4 mm×6.5 cm、厚み0.1 mm、宝泉（株）製）を超音波溶接機にて溶接した。

活物質としてグラファイト（Gr、日本黒鉛工業（株）製、CGB-15）11.3 g、バインダーとしてポリアクリロニトリル系バインダーの水分分散液（14.9質量%、CHENGDU INDIGO POWER SOURCES CO., LTD、LA-132）3.22 g、導電助剤としてAB0.24 gおよび水15.3 gを、ホモディスパーにて3,500 rpmで1分混合した。次いで、薄膜旋回型高速ミキサーを用いて周速20 m/秒で60秒の混合処理をし、さらに自転・公転ミキサーにて1000 rpmで2分脱泡することで、電極スラリー（固形分濃度40質量%、Gr : LA-132 : AB = 94 : 4 : 2（質量比））を作製した。

無垢の銅箔（厚み18 μ m）を、短辺8 cm×長辺20 cmの長方形状に切り出した。その上に、上記で得られた電極スラリーを、短辺の両側1.5 cmを残した中心部に5 cm幅で20 cmの帯状に均一に展開後、80℃で30分、次いで120℃で30分乾燥してアンダーコート層上に活物質層を形成し、さらにロールプレス機で圧着することで、活物質層の厚み20 μ mの電極シートを作製した。活物質の目付量は、直径10 mmの円盤状に打ち

抜き、質量を測定することで測定した結果、 3.54 mg/cm^2 であった。

得られた電極シートについて、活物質層が塗布された部位が $4.4 \text{ cm} \times 5.4 \text{ cm}$ となるように、かつ、上記長辺における活物質層が塗布されていない部位が $1.5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ となるように打ち抜き、負極F1とした。活物質層が形成されていない部分に、ニッケルをめっきした銅タブ（幅 $4 \text{ mm} \times 6.5 \text{ cm}$ 、厚み 0.1 mm 、宝泉（株）製）を超音波溶接機にて溶接した。

電極塗布面を覆うように、正極E1をセパレータ（セルガード（株）製、2400）を用いて袋閉じにした後、正極E1と負極F1とを、電極塗布面が対向するように積層し、ラミネートフィルム（大日本印刷（株）製）にタブを熱圧着させて固定した。真空下、 100°C で9時間乾燥後、アルゴンで満たされたグローブボックスに移した。電解液（キシダ化学（株）製、エチレンカーボネート：ジエチルカーボネート（1：1、体積比）、電解質であるリチウムヘキサフルオロホスフェートを 1 mol/L 含む）を 0.5 mL 注入し、 0.5 気圧で20分減圧浸透させた後、真空で解放部位を熱圧着させて密封することで、試験用のラミネートセルを作製した。

[0122] [比較例3-1]

無垢のアルミ箔を用いた以外には、実施例3-1と同様にして正極E2、負極F2、および試験用のラミネートセルを作製した。正極および負極の目付量は、それぞれ 7.35 mg/cm^2 および 3.49 mg/cm^2 であった。

[0123] 上記実施例3-1および比較例3-1で作製したラミネートセルについて、下記の条件で評価した。1C放電時の平均電圧および放電容量を表4に示す。

- ・電流：0.1C定電流充放電を2サイクル後、0.5C定電流充電、0.5C、3C、5C、10C定電流放電（LMOの容量を 148 mAh/g とし、3サイクルごとの放電レートを上昇させた）
- ・カットオフ電圧： $4.50 \text{ V} - 3.00 \text{ V}$
- ・温度：室温

[0124] [表4]

	アンダーコート箔	炭素材料	分散剤等	目付量 (g/m^2)	1C放電時の 平均電圧 (V)	1C放電時の 容量 (mAh/g)	3C放電時の 容量 (mAh/g)
実施例3-1	B3	MWCNT	PTPA-S、PAA	0.042	3.80	78.3	67.9
比較例3-1	-	-	-	-	3.00	0.9	放電不可

[0125] 実施例3-1で示されるように、目付量が $0.1 \text{ g}/\text{m}^2$ 以下の、超音波溶接が可能であるアンダーコート箔においては、アンダーコート層を剥離する、もしくはアンダーコート層未塗布の部分を作製する等の工程の必要なく、アンダーコート層が形成され、かつ、活物質層が形成されていない部分に、アルミタブを溶接し、ラミネートセルを作製することができる。また、表3に示されるように、1C放電において、無垢のアルミ箔では電圧が低く、ほとんど放電できていないのに対し、アンダーコート箔では電池が低抵抗なため放電が可能であることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 集電基板と、この集電基板の少なくとも一方の面に形成されたアンダーコート層とを有し、
- 前記アンダーコート層が、カーボンナノチューブを含み、かつ、その前記集電基板の一面あたりの目付量が、 0.1 g/m^2 以下であることを特徴とするエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔。
- [請求項2] 前記アンダーコート層が、前記集電基板の少なくとも一方の面に、当該面全体を覆う態様で形成された請求項1記載のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔。
- [請求項3] 前記アンダーコート層が、マトリックス高分子を含む請求項1または2記載のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔。
- [請求項4] 前記アンダーコート層が、カーボンナノチューブ分散剤を含む請求項1～3のいずれか1項記載のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔。
- [請求項5] 前記カーボンナノチューブ分散剤が、トリアリールアミン系高岐ポリマーまたは側鎖にオキサゾリン基を含むビニル系ポリマーである請求項4記載のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔。
- [請求項6] 前記目付量が、 0.05 g/m^2 未満である請求項1～5のいずれか1項記載のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔。
- [請求項7] 前記アンダーコート層の厚みが、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ である請求項1～6のいずれか1項記載のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔。
- [請求項8] 前記集電基板が、アルミニウム箔または銅箔である請求項1～7のいずれか1項記載のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか1項記載のエネルギー貯蔵デバイス電極用アンダーコート箔と、そのアンダーコート層の表面の一部または全部に形成された活物質層とを有するエネルギー貯蔵デバイス電極。

- [請求項10] 前記活物質層が、前記アンダーコート層の表面の一部に形成された請求項9記載のエネルギー貯蔵デバイス電極。
- [請求項11] 前記活物質層が、前記アンダーコート層の周縁を残し、それ以外の部分全体を覆う態様で形成された請求項10記載のエネルギー貯蔵デバイス電極。
- [請求項12] 請求項9～11のいずれか1項記載のエネルギー貯蔵デバイス電極を備えるエネルギー貯蔵デバイス。
- [請求項13] 一枚または複数枚の請求項10または11記載の電極と、金属タブとを備えて構成される電極構造体を少なくとも一つ有し、
前記電極の少なくとも一枚が、前記アンダーコート層が形成され、かつ、前記活物質層が形成されていない部分で前記金属タブと超音波溶接されているエネルギー貯蔵デバイス。
- [請求項14] 前記金属タブが、アルミニウム、銅およびニッケルから選ばれる少なくとも1種の金属を含んで構成される請求項10記載のエネルギー貯蔵デバイス。
- [請求項15] 一枚または複数枚の請求項10または11記載の電極を用いたエネルギー貯蔵デバイスの製造方法であって、
前記電極の少なくとも一枚を、前記アンダーコート層が形成され、かつ、前記活物質層が形成されていない部分で金属タブと超音波溶接する工程を有するエネルギー貯蔵デバイスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065529

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/66(2006.01)i, H01G11/68(2013.01)i, H01G11/70(2013.01)i, H01G11/74(2013.01)i, H01G11/84(2013.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/04(2006.01)i, H01M10/058(2010.01)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)

H01M4/66, H01G11/68, H01G11/70, H01G11/74, H01G11/84, H01M2/26, H01M4/13, H01M10/04, H01M10/058

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	WO 2014/034113 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 06 March 2014 (06.03.2014), paragraphs [0005] to [0014], [0016] to [0057], [0070] to [0106]; tables 1, 2; fig. 1 to 9 & JP 2014-116317 A & US 2015/0213967 A1 paragraphs [0005] to [0036], [0046] to [0097], [0111] to [0153]; tables 1, 2; fig. 1 to 9 & EP 2892103 A1 & KR 10-2014-0048336 A & CN 103891029 A & TW 201419634 A	1-4, 6-15 5
Y	JP 2010-163570 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims 1, 2; paragraphs [0011], [0012] (Family: none)	5

☒ 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
19 August 2016 (19.08.16)

Date of mailing of the international search report
30 August 2016 (30.08.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065529

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/042080 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 20 March 2014 (20.03.2014), paragraphs [0008] to [0011], [0040], [0057], [0059] & JP 5765487 B2 & US 2015/0228982 A1 paragraphs [0016] to [0023], [0091], [0177] to [0178], [0188] & EP 2897203 A1 & CN 104620429 A & KR 10-2015-0058303 A & TW 201424104 A	5
Y	WO 2015/029949 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 05 March 2015 (05.03.2015), paragraphs [0007] to [0012], [0025], [0030], [0041], [0044] to [0047] & JP 5773097 B1 & US 2016/0200850 A1 paragraphs [0014] to [0027], [0055], [0064], [0090] to [0091], [0094] to [0105] & EP 3040115 A1 & CN 105473216 A & TW 201521860 A & KR 10-2016-0045792 A	5
A	WO 2014/077366 A1 (UACJ Corp.), 22 May 2014 (22.05.2014), paragraphs [0023] to [0024], [0030], [0036], [0045] to [0047] & EP 2922124 A1 paragraphs [0023] to [0024], [0030], [0036], [0045] to [0047] & CN 104823313 A & TW 201444169 A & KR 10-2015-0087372 A	1-15
A	WO 2013/153916 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 17 October 2013 (17.10.2013), paragraphs [0009] to [0010], [0020], [0026] to [0027] & US 2015/0093649 A1 paragraphs [0016] to [0019], [0050] to [0051], [0062] to [0063] & EP 2838145 A1 & CN 104247111 A & KR 10-2014-0137395 A & TW 201414068 A	1-15

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, H01G11/68(2013.01)i, H01G11/70(2013.01)i, H01G11/74(2013.01)i, H01G11/84(2013.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M10/04(2006.01)i, H01M10/058(2010.01)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, H01G11/68, H01G11/70, H01G11/74, H01G11/84, H01M2/26, H01M4/13, H01M10/04, H01M10/058

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y	WO 2014/034113 A1（昭和電工株式会社）2014.03.06, [0005]-[0014], [0016]-[0057], [0070]-[0106], [表1], [表2], 図1-9 & JP 2014-116317 A & US 2015/0213967 A1 [0005]-[0036], [0046]- [0097], [0111]-[0153], Table 1, Table 2, [Fig.1]-[Fig.9] & EP 2892103 A1 & KR 10-2014-0048336 A & CN 103891029 A & TW 201419634 A	1-4, 6-15 5
Y	JP 2010-163570 A（日産化学工業株式会社）2010.07.29, 【請求項1】, 【請求項2】 , 【0011】 , 【0012】（ファミリーなし）	5

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

19.08.2016

国際調査報告の発送日

30.08.2016

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）

井原 純

4 X

9 3 5 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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
Y	WO 2014/042080 A1 (日産化学工業株式会社) 2014. 03. 20, [0008]-[0011], [0040], [0057], [0059] & JP 5765487 B2 & US 2015/0228982 A1 [0016]-[0023], [0091], [0177]-[0178], [0188] & EP 2897203 A1 & CN 104620429 A & KR 10-2015-0058303 A & TW 201424104 A	5
Y	WO 2015/029949 A1 (日産化学工業株式会社) 2015. 03. 05, [0007]-[0012], [0025], [0030], [0041], [0044]-[0047] & JP 5773097 B1 & US 2016/0200850 A1 [0014]-[0027], [0055], [0064], [0090]- [0091], [0094]-[0105] & EP 3040115 A1 & CN 105473216 A & TW 201521860 A & KR 10-2016-0045792 A	5
A	WO 2014/077366 A1 (株式会社U A C J) 2014. 05. 22, [0023]-[0024], [0030], [0036], [0045]-[0047] & EP 2922124 A1 [0023]-[0024], [0030], [0036], [0045]-[0047] & CN 104823313 A & TW 201444169 A & KR 10-2015-0087372 A	1-15
A	WO 2013/153916 A1 (昭和電工株式会社) 2013. 10. 17, [0009]-[0010], [0020], [0026]-[0027] & US 2015/0093649 A1 [0016]-[0019], [0050]-[0051], [0062]-[0063] & EP 2838145 A1 & CN 104247111 A & KR 10-2014-0137395 A & TW 201414068 A	1-15