

(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  
2015 年 12 月 10 日(10.12.2015)



(10) 国際公開番号  
**WO 2015/186752 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/70* (2006.01) *H01G 11/86* (2013.01)  
*B21D 33/00* (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)  
*B30B 3/00* (2006.01) *H01M 4/64* (2006.01)  
*C25D 7/00* (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)  
*H01G 11/70* (2013.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/066085
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 3 日(03.06.2015)
- (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 2014-117769 2014 年 6 月 6 日(06.06.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社 U A C J (UACJ CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 芦澤 公一 (ASHIZAWA Koichi); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 株式会社 U A C J 内 Tokyo (JP). 本居 徹也 (MO-TOI Tetsuya); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 株式会社 U A C J 内 Tokyo (JP). 小石川 敦史 (KOISHIKAWA Atsushi); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 株式会

社 U A C J 内 Tokyo (JP). 船戸 寧 (FUNATO Yasushi); 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 7 番 2 号 株式会社 U A C J 内 Tokyo (JP).

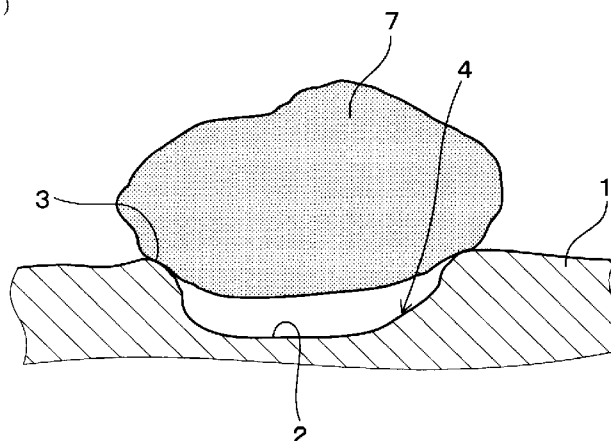
- (74) 代理人: 特許業務法人あいち国際特許事務所 (AICHI, TAKAHASHI, IWAKURA & ASSOCIATES); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅 3 丁目 2 番 1 9 号 名駅永田ビル Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, 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),

[続葉有]

(54) Title: METAL FOIL FOR CURRENT COLLECTOR, CURRENT COLLECTOR, AND METHOD FOR MANUFACTURING METAL FOIL FOR CURRENT COLLECTOR

(54) 発明の名称: 集電体用金属箔、集電体及び集電体用金属箔の製造方法

(図 2)



(57) Abstract: A metal foil (1) for a current collector has at least one surface that is roughened. The roughened surface has a plurality of recessed sections (4) having a bottom-surface part (2) and edge parts (3) that surround the bottom-surface part (2) and protrude beyond the bottom-surface part (2). The average of the Feret diameter of the recessed sections (4) ( $L_{ave}$ ) is 0.5-50  $\mu\text{m}$ . The metal foil (1) for a current collector is suitable for a lithium-ion secondary cell, a sodium secondary cell, an electric double-layer capacitor, or an electrode collector for a lithium-ion capacitor.

(57) 要約: 集電体用金属箔 1 は、少なくとも一方の表面が粗面化されている。粗面化された表面には、底面部 2 と、底面部 2 を取り囲み、底面部 2 よりも隆起したエッジ部 3 とを有する凹状部 4 が多数存在している。凹状部 4 のフェレー径の平均  $L_{ave}$  は 0.5  $\mu\text{m}$  以上 50  $\mu\text{m}$  以下である。集電体用金属箔 1 は、リチウムイオン二次電池、ナトリウム二次電池、電気二重層キャパシタまたはリチウムイオンキャパシタ用の電極集電体として好適である。

WO 2015/186752 A1

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))

## 明 細 書

発明の名称：

集電体用金属箔、集電体及び集電体用金属箔の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、集電体用金属箔、集電体及び集電体用金属箔の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 二次電池やキャパシタ等のデバイスに用いられる集電体は、電極活物質を金属箔の表面に固定することにより構成されている。

[0003] 例えば、リチウムイオン二次電池の負極集電体は、炭素粉末からなる負極活物質、結着剤及び導電剤等を溶媒に混合して分散させたスラリーを金属箔に塗布して塗工層を形成した後、塗工層を乾燥させて溶媒を除去する。その後、負極活物質の層内密度を増大させるために、必要に応じて圧着工程を行う。このようにして、金属箔の表面に活物質含有層を有する負極集電体を作製することができる。

[0004] 集電体における金属箔と活物質との密着性は、デバイスの性能に大きく影響する。即ち、活物質が金属箔から脱落すると、容量の低下、充放電特性の低下あるいは電極間の短絡などの問題を招き、デバイスの性能を低下させる原因となる。また、活物質が金属箔から脱落し易い場合には、デバイスの性能を長期間に亘って維持することが困難となるおそれがある。

[0005] 金属箔と活物質との密着性を改善する方法として、金属箔の表面を粗面化する方法が知られている。例えば、特許文献1には、少なくとも一方の表面の粗さとしてJIS B 0601：1994による平均粗さR<sub>a</sub>が0.3 μm以上1.5 μm以下で最大高さR<sub>y</sub>が0.5 μm以上5.0 μm以下である、集電体用アルミニウム箔が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開平 1 1 - 1 6 2 4 7 0 号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来技術により製造される金属箔は、活物質との密着性が未だ十分ではなく、更なる改良が望まれているのが現状である。とりわけ、粉状の活物質を用いる場合には、金属箔と活物質との密着性が低下しやすい。

[0008] 本発明は、上記の背景に鑑みてなされたものであり、長期間に亘って良好な性能を維持できる集電体用金属箔及びその製造方法、並びに上記金属箔を用いた集電体を提供しようとするものである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明の一態様は、少なくとも一方の表面が粗面化された集電体用金属箔であって、

底面部と、該底面部を取り囲み、該底面部よりも隆起したエッジ部とを有する凹状部が上記粗面化された表面に多数存在しており、

上記凹状部のフェレー径の平均 $L_{ave}$ が $0.5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下であることを特徴とする集電体用金属箔にある。

[0010] 本発明の他の態様は、上記集電体用金属箔の粗面化された表面上に活物質含有層を有する集電体であって、上記活物質含有層に含まれる活物質の平均二次粒子径 $d_{ave}$ が $0.5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下であることを特徴とする集電体にある。

[0011] 本発明の更に他の態様は、一对のロールにおける少なくとも一方のロールの粗面化表面にめっき処理を施すことにより多数の凸部を有するクロムめっき膜を形成し、その後、該クロムめっき膜における上記凸部の頂部を潰して平坦面を形成した一对の粗面化ロールを予め準備し、

一对の上記粗面化ロールの間に金属箔を1パス以上通して上記粗面化ロールの表面形状を転写する転写工程を行うことにより、周囲よりも陥没した底面部と、該底面部を取り囲み、該底面部よりも隆起したエッジ部とを有する

凹状部を表面に多数形成し、上記凹状部のフェレー径の平均 $L_{ave}$ が $0.5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下となるように上記金属箔の粗面化を行うことを特徴とする集電体用金属箔の製造方法にある。

### 発明の効果

- [0012] 上記集電体用金属箔（以下、適宜「金属箔」ということがある。）は、底面部と、該底面部を取り囲み、該底面部よりも隆起したエッジ部とを有する凹状部を上記粗面化された表面に多数有しており、上記凹状部のフェレー径の平均 $L_{ave}$ が $0.5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下である。上記特定の形状及び寸法を有する上記凹状部には、上記凹状部の寸法と同程度の寸法を有する活物質の粒子が嵌まりやすい。そして、上記凹状部に活物質粒子が嵌った状態においては、上記エッジ部と活物質粒子とが当接する領域が線状に連続して形成されやすくなるため、活物質粒子が上記金属箔から剥離しにくくなる。それ故、上記金属箔は、活物質の密着性を向上させることができ、活物質を剥離しにくくすることができる。
- [0013] また、上記凹状部に活物質粒子が嵌った状態においては、上記エッジ部と活物質粒子とが当接する領域の面積が従来の金属箔に比べて広い。それ故、上記金属箔は、活物質との間の接触抵抗を低減することができる。
- [0014] 以上のように、上記金属箔は、活物質が剥離しにくく、かつ、活物質との間の接触抵抗を低減することができる。それ故、上記金属箔は、活物質との間の良好な電氣的接続を長期間に亘って維持することができる。
- [0015] また、上記集電体は、上記金属箔の粗面化された表面上に上記活物質含有層を有しており、上記活物質含有層に含まれる活物質の平均二次粒子径 $d_{ave}$ が $0.5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下である。そのため、上記集電体は、上記凹状部に上記活物質の粒子が嵌り易く、上記活物質含有層の剥離を抑制できると共に、活物質と上記金属箔との間の接触抵抗を低減することができる。また、上記集電体を電極として用いた二次電池やキャパシタ等のデバイスは、上記の低い接触抵抗に由来して電極抵抗を容易に低減することができる。その結果、デバイスの充放電特性を向上させ、高率での充放電を行うことができる。

。また、上記集電体を用いたデバイスは、上述した高い密着性のため、長期間に亘って高い性能を維持することが可能である。

[0016] また、上記集電体用金属箔の製造方法は、一対の上記粗面化ロールの表面形状を転写することにより、上記金属箔を作製することができる。上記製造方法は、転写という技法を用いることにより、上記金属箔の表面形状を再現性よく制御することができる。そのため、上記粗面化ロールの表面形状を管理さえすれば、金属箔の全長において上記凹状部の形態及び配置を容易に均一化させることができる。その結果、優れた品質を有する上記金属箔を容易に作製することができる。また、上記粗面化ロールの表面形状を転写する工程は、従来の金属箔の製造工程に容易に組み込むことが可能であるため、上記金属箔の製造方法を簡略化することができると共に、生産性を向上させることができる。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例における、金属箔の凹部に活物質粒子が嵌まった状態の一例を示す上面図。

[図2]図1のII-II線一部矢視断面図。

[図3]実施例における、粗面化処理を施した圧延ロール表面の一例を示す一部断面図。

[図4]実施例における、粗面化処理の後、クロムめっき膜を形成した圧延ロール表面の一例を示す一部断面図。

[図5]実施例における、クロムめっき膜の頂部を潰すことにより作製された粗面化ロール表面の一例を示す一部断面図。

[図6]実施例3における、凹状部を有する金属箔E3の表面のSEM像。

[図7]比較例1における、凹状部を有さない金属箔C1の表面のSEM像。

[図8]実施例9における、凹状部を有する金属箔E9の表面のSEM像。

[図9]比較例6における、凹状部を有さない金属箔C6の表面のSEM像。

[図10]実施例における、クレーター状の凹部を有さない金属箔に活物質粒子が付着した状態の一例を示す上面図。

[図11]図10のXI-XI線一部矢視断面図。

## 発明を実施するための形態

### [0018] [集電体用金属箔]

上記金属箔の材質としては、従来集電体に用いられている金属を採用することができる。例えば、リチウムイオン二次電池またはリチウムイオンキャパシタの正極集電体に用いる金属箔としては、アルミニウムまたはステンレス鋼等を用いることができる。また、負極集電体に用いる金属箔としては、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケルまたは鉄等を用いることができる。また、電気二重層キャパシタの集電体に用いる金属箔としては、正極集電体及び負極集電体のいずれにもアルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケルまたは鉄等を用いることができる。なお、上記の「アルミニウム」には、アルミニウム合金が含まれる。

[0019] 具体的に、アルミニウムとしては、1000系アルミニウム合金、3000系アルミニウム合金及び8000系アルミニウム合金等を用いることができる。また、銅としては、無酸素銅、タフピッチ銅等を用いることができる。また、銅合金としては、Cu-Sn（銅-スズ）系、Cu-Ag（銅-銀）系、Cu-Zn（銅-亜鉛）系、Cu-Cr（銅-クロム）系、Cu-Zr（銅-ジルコニウム）系等の銅合金を用いることができる。また、ステンレス鋼としては、例えば、SUS304ステンレス鋼合金、SUS316ステンレス鋼合金等を用いることができる。

[0020] 上記金属箔は、アルミニウム、銅または銅合金より構成されていることが好ましい。これらの金属は、正極集電体に用いる場合に高い耐食性を有する。また、これらの金属は、リチウムイオン二次電池等の負極集電体に用いる場合に、電解液に含まれるリチウムイオンがドーピングされることによる脆化が起こりにくいため、好適である。また、これらの金属は、通常、高い導電性を有するため、高率での充放電を行う用途に好適である。なお、ステンレス鋼は、アルミニウム等に比べて導電率が低いため、高率での充放電を行う用途には不向きである。しかしながら、ステンレス鋼よりなる金属箔は、デバ

イスを製造する過程においてレーザー溶接が可能等の製造上のメリットがあるため、例えばレーザー溶接が必要なデバイスにおいては優れた集電体となり得る。

[0021] また、上記金属箔は、銅または銅合金よりなり、負極に用いられることが特に好ましい。従来、銅や銅合金よりなる金属箔を用いた負極集電体は、活物質含有層との密着性を高めることが困難であり、二次電池やキャパシタの寿命が劣化する要因となっていた。一方、上記金属箔は、上述したように活物質含有層との密着性を高めることができるため、優れた充放電特性を長期間に亘って維持することができる。その結果、二次電池やキャパシタの寿命を向上させることができる。

[0022] 上記金属箔は、 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ の厚みを有することが好ましい。上記金属箔は、 $5 \mu\text{m}$ 以上の厚みを有することにより、表面に凹状部を形成する際に亀裂等が生じにくくなり、活物質の密着性の向上に寄与し易くなる。また、上記厚みを $35 \mu\text{m}$ 以下にすることにより、上記金属箔の体積や重量を比較的小さくすることができ、上記集電体を組み込むデバイスの小型化、軽量化をより容易に行うことができる。同様の観点から、上記金属箔は、 $8 \sim 18 \mu\text{m}$ の厚みを有することがより好ましい。

[0023] 上記金属箔は、一方の表面のみが粗面化されていてもよく、両方の表面が粗面化されていてもよい。粗面化された表面に多数存在する凹状部は、上述したように、底面部及び底面部を取り囲むエッジ部を有している。即ち、凹状部は、閉曲線状のエッジ部により区画されたクレーター状を呈している。このようにクレーター状を呈する凹状部には、活物質粒子が嵌り易い。そして、凹状部に嵌った状態の活物質粒子は、凹状部の外縁に存在するエッジ部により支持されるため、エッジ部と活物質粒子とが当接する領域が線状に連続して形成されやすい。それ故、上述したように、活物質の密着性を向上させると共に、活物質と金属箔との間の接触抵抗を低減することができる。

[0024] 凹状部のフェレー径の平均 $L_{\text{ave}}$ は、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下である。フェレー径の平均 $L_{\text{ave}}$ は、以下のようにして求める。まず、金属箔表面を顕微鏡

により倍率2000倍で観察し、表面の画像を取得する。次いで、上記画像中に、X軸及びX軸に直交するY軸を仮想的に設定し、上記画像中に存在する個々の凹状部について、X軸方向の長さ $L_x$ 及びY軸方向の長さ $L_y$ を算出する。以上により得られた全ての $L_x$ の値及び $L_y$ の値を平均した値をフェレー径の平均 $L_{ave}$ とする。以上の処理は、画像解析装置等を用いても良い。本願においては、金属箔表面の画像をキーエンス社製マイクロスコープ「VHX-5000」により取得し、当該装置に付属する画像解析装置を用いて $L_{ave}$ の算出を行った。なお、上記の方法において仮想的に設定されるX軸及びY軸の向きは特に限定されない。

- [0025] 粗面化された表面における凹状部の占有面積は、所望の特性や使用する活物質の種類等に応じて適宜設定することができる。例えば、平均二次粒子径 $d_{ave}$ が $0.5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下である活物質を用いる場合には、上記金属箔の表面に占める底面部の面積比率を30～90%とすることにより、密着性向上の効果及び接触抵抗低減の効果を十分に得ることができる。
- [0026] また、多数の凹状部のうち、90%以上の凹状部が $2.5\mu m$ 以下の深さを有していることが好ましい。ここで、個々の凹状部の深さは、底面部の最下点からエッジ部の最上点までの高さとする。
- [0027] 凹状部の深さが過度に深い場合には、上記金属箔の厚みが局所的に薄くなるため、局所的に金属箔の強度が低下する。そのため、深い凹状部の割合が多くなると、亀裂の発生等の問題を招くおそれがある。かかる問題は、凹状部の深さの分布を上述のように制御することにより回避することができる。
- [0028] 一方、凹状部の深さが過度に浅い場合には、活物質粒子が底面部に当接しやすくなる結果、活物質粒子がエッジ部から浮き上がり易くなる。そのため、浅い凹状部の割合が多くなると、活物質粒子が凹状部に嵌りにくくなり、密着性向上の効果や接触抵抗低減の効果が不十分となるおそれがある。かかる問題を回避する観点から、90%以上の凹状部が $0.5\mu m$ 以上の深さを有していることがより好ましい。
- [0029] 個々の凹状部の形態及び配置は、種々の態様をとることができる。例えば

、凹状部は、上面視において、略円形や略楕円形等の形状とすることができ  
る。また、凹状部は、不規則に配置されていても良く、格子状に規則正しく  
配置されていてもよい。なお、上記の略円形や略楕円形とは、幾何学的に定  
義される真円及び楕円を含み、これらの形状を一般的な感覚として円形ある  
いは楕円形と認識できる程度に歪めた形状を含む。

[0030] 凹状部は、上面視において、エッジ部の少なくとも一部が略円弧状を呈し  
ていることが好ましい。即ち、凹状部は、略円形や略楕円形のクレーター状  
、または、これらの形状が重なってなる形状等を呈していることが好ましい  
。この場合には、凹状部に活物質粒子が嵌った状態において、エッジ部と活  
物質粒子とが当接する領域の面積がより広くなりやすい。それ故、上記金属  
箔は、活物質の密着性をより向上させることができると共に、接触抵抗をよ  
り低減することができる。

[0031] [集電体用金属箔の製造方法]

上記金属箔は、予め準備した一对の粗面化ロールを用い、粗面化ロールの  
表面形状を金属箔に転写する転写工程を行うことにより作製することができ  
る。

[0032] (粗面化ロールの準備)

一对の粗面化ロールは、少なくとも一方のロールに粗面化処理を施した後  
、粗面化表面にめっき処理を施して多数の凸部を有するクロムめっき膜を形  
成し、その後、クロムめっき膜における凸部の頂部を潰すことにより作製で  
きる。粗面化ロールの作製に用いられるロールとしては、例えば、エンボス  
ロールや圧延ロールを用いることができる。粗面化処理及びクロムめっき膜  
の形成は、一对のロールのうち一方のロールのみに行っても良く、両方のロ  
ールに行っても良い。

[0033] ロールの粗面化処理は、例えば、サンドブラスト、液体ホーニング、ショ  
ットピーニング、放電加工、レーザ加工、微粉末溶射などの手法により  
行うことができる。また、上述の方法以外の方法として、例えば下記の各種  
の機械的方法、化学的方法、物理的方法を採用することもできる。機械的方

法としては、箔表面をエメリー紙等の研磨紙で擦ったり、サンドブラスト等のブラスト加工を用いて箔表面を粗面化する方法などが挙げられる。また、化学的方法としては、酸等によりエッチングする方法などが挙げられる。また、物理的方法としては、スパッタリング等、イオンを衝突させて表面を粗面化する方法などが挙げられる。これらの方法は、1種または2種以上併用してもよい。

[0034] 粗面化処理の後、ロールの表面にクロムめっき処理を施し、クロムめっき膜を形成する。クロムめっき処理は、例えば電気めっき法等の従来公知の方法及び条件により実施することができる。

[0035] ロール表面に形成されたクロムめっき膜は、略球面状に突出した凸部を多数有している。この凸部の頂部を潰すことにより、クレーター状を呈する凹状部に対応した形状を形成することができる。上記頂部を潰す方法としては、例えば、上記ロールを用いて金属箔の圧延を行う方法がある。即ち、金属箔を圧延する際の荷重によって上記頂部が潰れるため、上記頂部に平坦面を形成することができる。なお、頂部を潰す工程に用いられる金属箔の材質は、特に限定されることは無い。以上により、一対の上記粗面化ロールを得ることができる。

[0036] (転写工程)

上記のようにして得られた一対の粗面化ロールの間に金属箔を1パス以上通して粗面化ロールの表面形状を転写する工程を行うことにより、上記凸部の形状が金属箔の表面に転写される。その結果、金属箔の表面に凹状部を形成し、粗面化することができる。転写工程において、金属箔を一対の粗面化ロールの間に通すパス数は、得ようとする金属箔の特性に応じて適宜設定することができる。即ち、金属箔を一対の粗面化ロールの間に通す回数を増やすことにより、より多数の凹状部を形成することができる。

[0037] [集電体]

上記金属箔を用いた集電体の構成例を以下に説明する。集電体は、上記金属箔の粗面化された表面に、活物質を含有する活物質含有層を有している。

活物質の平均二次粒子径  $d_{ave}$  は、 $0.5 \mu m$  以上  $50 \mu m$  以下であることが好ましい。活物質粒子は、凹状部の寸法と同等の粒径または凹状部よりもわずかに大きい粒径を有する場合に凹状部に嵌り易くなる。上記特定の範囲の平均二次粒子径  $d_{ave}$  を有する活物質を用いることにより、凹状部の寸法と同等の粒径を有する活物質粒子が活物質含有層に多数含まれるため、密着性向上の効果及び接触抵抗低減の効果を十分に得ることができる。なお、活物質の平均二次粒子径  $d_{ave}$  は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて取得した粒度分布における、累積度数が体積百分率で  $50\%$  となる粒子径 ( $D_{50}$ ) の値とする。

[0038] 活物質含有層は、活物質及び結着剤を少なくとも含んでおり、必要に応じて導電助剤を用いてもよい。例えば、上記集電体をリチウムイオン二次電池の負極用に構成する場合には、珪素、スズまたはゲルマニウム等の単体、これらの酸化物若しくは合金、炭素材料、チタン酸リチウム等の従来公知の活物質を用いることができる。また、結着剤としては、例えばポリフッ化ビニリデン (PVDF)、水溶性アクリル系バインダー、スチレンブタジエンラバー等を用いることができる。また、導電助剤としては、例えばカーボンブラック、人造黒鉛、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維等を用いることができる。

[0039] これらの原料をN-メチル-2-ピロリドン (NMP) や水等の溶媒に分散させ、上記金属箔の表面に塗布した後、加熱して乾燥させることにより、活物質含有層を形成することができる。なお、上記分散液の粘度を調整するために、カルボキシメチルセルロースやメチルセルロース等の増粘剤を併用しても良い。

[0040] また、上記集電体をリチウムイオン二次電池の正極用に構成する場合には、 $LiCoO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}$ 、 $LiFePO_4$  等の活物質を用いることができる。結着剤、導電助剤、溶媒及び増粘剤としては、上述した負極用の場合と同様の物質を用いることができる。

[0041] 上記集電体は、上述したリチウムイオン二次電池の他、ナトリウム二次電池、電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ等のデバイスに用いることも可能である。上記集電体をリチウムイオン二次電池以外のデバイスに用いる場合には、デバイスに応じた公知の活物質含有層を上記金属箔上に設ければよい。

### 実施例

[0042] 上記集電体用金属箔及び上記集電体の実施例を、以下に説明する。集電体用金属箔 1 は、周囲よりも陥没した底面部 2 と、底面部 2 を取り囲み、底面部 2 よりも隆起したエッジ部 3 とを有する凹状部 4（図 1 及び図 2 参照）を両表面に多数有している。

[0043] 集電体用金属箔 1 は、予め準備した一对の粗面化ロール 6（図 5 参照）の間に金属箔を 1 パス以上通して粗面化ロール 6 の表面形状を転写する転写工程を行うことにより作製した。その後、集電体用金属箔 1 の両表面に活物質含有層を形成することにより、集電体を作製した。以下に、集電体用金属箔 1 及び集電体のより詳細な構成及び製造方法を説明する。

[0044]（実施例 1）

一对の粗面化ロール 6 を、以下の手順により予め準備した。まず、一对の圧延ロール 60 に粒径  $40\ \mu\text{m}$  の投射グリッド粒子を用いてショットダル加工を施し、両方の圧延ロール 60 の表面 600 を図 3 に示すように粗面化した。次いで、圧延ロール 60 の表面 600 にクロムめっき処理を施し、クロムめっき膜 61 を形成した。クロムめっき処理は、無水クロム酸  $250\ \text{g/L}$  及び硫酸  $2.5\ \text{g/L}$  を含むサージェント浴にて実施し、温度  $50^\circ\text{C}$ 、電流密度  $30\ \text{A/dm}^2$  の条件で行った。クロムめっき膜 61 の膜厚は  $5\ \mu\text{m}$  とした。図 4 に示すように、クロムめっき膜 61 は、表面 600 の尖った部分に優先的に付着することにより、略球面状の凸部 610 を多数有していた。

[0045] その後、クロムめっき膜 61 を形成した一对の圧延ロール 60 をワークロールとして、タフピッチ銅よりなる厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の圧延銅箔を圧延荷重  $1300\ \text{MPa}$  の条件で長さ  $300\ \text{m}$  に亘って圧延した。これにより、図 4 に示

した凸部 6 1 0 の頂部が潰れ、図 5 に示すように平坦面 6 1 1 が形成された。以上により、粗面化ロール 6 を作製した。

[0046] その後、得られた一対の粗面化ロール 6 の間にタフピッチ銅よりなる厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の圧延銅箔を通して粗面化ロール 6 の表面形状を転写した。以上により、圧延銅箔の両表面に多数の凹状部 4 を有する金属箔 E 1 を得た。金属箔 E 1 における凹状部 4 のフェレー径の平均  $L_{\text{ave}}$  は  $6.3\ \mu\text{m}$  であり、凹状部 4 の深さは、最も深いもので  $1.9\ \mu\text{m}$  であった。

[0047] なお、本願において、個々の凹状部 4 の深さ及び凹状部 4 の最大深さは、以下のようにして算出した。まず、レーザー顕微鏡（オリンパス社製、「OLS 3000」）を用いて凹状部 4 を倍率 500 倍にて観察し、断面プロファイルを取得した。次いで、得られた断面プロファイルから底面部 2 における最も低い点及びエッジ部 3 における最も高い点を決定し、その差を個々の凹状部 4 の深さとした。また、無作為に選択した 10 箇所の凹状部 4 における深さの最大値を凹状部 4 の最大深さとした。

[0048] （実施例 2）

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜 6 1 の頂部を潰す工程における圧延荷重を表 1 に示す条件に変更した以外は、実施例 1 と同様にして一対の粗面化ロール 6 を作製した。得られた粗面化ロール 6 を用い、実施例 1 と同様の条件により厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の圧延銅箔に表面形状を転写して金属箔 E 2 を得た。金属箔 E 2 における凹状部 4 のフェレー径の平均  $L_{\text{ave}}$  は  $10.1\ \mu\text{m}$  であり、凹状部 4 の深さは、最も深いもので  $2.0\ \mu\text{m}$  であった。

[0049] （実施例 3）

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜 6 1 の頂部を潰す工程における圧延荷重を表 1 に示す条件に変更した以外は、実施例 1 と同様にして一対の粗面化ロール 6 を作製した。得られた粗面化ロール 6 を用い、実施例 1 と同様の条件により厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の圧延銅箔に表面形状を転写して金属箔 E 3 を得た。

[0050] 多数の凹状部を有する金属箔 1 の例として、金属箔 E 3 の粗面化された表

面のSEM（走査型電子顕微鏡）像を図6に示す。図6より知られるように、金属箔E3の粗面化された表面には、略円形、略楕円形あるいはこれらが重なった形状を有する多数の凹状部4が形成されている。また、凹状部4が形成されていない領域8には箔圧延時の圧延痕やオイルピット等が存在しており、転写前の形状を維持していることが理解できる。

[0051] 金属箔E3における凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ は22.2  $\mu m$ であり、凹状部4の深さは、最も深いもので2.1  $\mu m$ であった。

[0052] （実施例4）

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜61の頂部を潰す工程における圧延荷重を表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にして一對の粗面化ロール6を作製した。得られた粗面化ロール6を用い、実施例1と同様にして厚さ10  $\mu m$ の圧延銅箔に表面形状を転写して金属箔E4を得た。金属箔E4における凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ は2.4  $\mu m$ であり、凹状部4の深さは、最も深いもので1.7  $\mu m$ であった。

[0053] （実施例5）

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜61の頂部を潰す工程における圧延荷重を表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にして一對の粗面化ロール6を作製した。得られた粗面化ロール6を用い、実施例1と同様にして厚さ10  $\mu m$ の圧延銅箔に表面形状を転写して金属箔E5を得た。金属箔E5における凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ は43.0  $\mu m$ であり、凹状部4の深さは、最も深いもので2.2  $\mu m$ であった。

[0054] （実施例6）

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜61の頂部を潰す工程における圧延荷重を表1に示す条件に変更した以外は、実施例1と同様にして一對の粗面化ロール6を作製した。得られた粗面化ロール6を用い、実施例1と同様にして厚さ10  $\mu m$ の圧延銅箔に表面形状を転写して金属箔E6を得た。金属箔E6における凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ は6.3  $\mu m$ であり、凹状部4の深さは、最も深いもので2.8  $\mu m$ であった。

## [0055] (比較例 1)

比較例 1 の金属箔 C 1 としては、粗面化ロール 6 の表面形状を転写していない、タフピッチ銅よりなる厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の圧延銅箔を用いた。粗面化ロール 6 の表面形状が転写されていない金属箔 C 1 の表面には、図 7 に示す SEM 像のように、箔圧延時の圧延痕及び多数のオイルピットが存在しており、クレーター状を呈する凹状部 4 は存在していない。なお、オイルピットの深さは、最も深いもので  $1.2\ \mu\text{m}$  であった。

## [0056] (比較例 2)

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜 6 1 の頂部を潰す工程における圧延荷重を表 1 に示す条件に変更した以外は、実施例 1 と同様にして一对の粗面化ロール 6 を作製した。得られた粗面化ロール 6 を用い、実施例 1 と同様にして厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の圧延銅箔に表面形状を転写して金属箔 C 2 を得た。金属箔 C 2 における凹状部 4 のフェレー径の平均  $L_{\text{ave}}$  は  $0.2\ \mu\text{m}$  であり、凹状部 4 の深さは、最も深いもので  $1.6\ \mu\text{m}$  であった。

## [0057] (比較例 3)

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜 6 1 の頂部を潰す工程における圧延荷重を表 1 に示す条件に変更した以外は、実施例 1 と同様にして一对の粗面化ロール 6 を作製した。得られた粗面化ロール 6 を用い、実施例 1 と同様にして厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の圧延銅箔に表面形状を転写して金属箔 C 3 を得た。金属箔 C 3 における凹状部 4 のフェレー径の平均  $L_{\text{ave}}$  は  $58.2\ \mu\text{m}$  であり、凹状部 4 の深さは、最も深いもので  $2.2\ \mu\text{m}$  であった。

## [0058] (実施例 7)

一对の粗面化ロール 6 を、以下の手順により予め準備した。まず、一对の圧延ロール 6 0 に粒径  $40\ \mu\text{m}$  の投射グリッド粒子を用いてショットダル加工を施し、両方の圧延ロール 6 0 の表面 6 0 0 を粗面化した。次いで、実施例 1 と同じ条件を用いて圧延ロール 6 0 の表面 6 0 0 にクロムめっき処理を施し、クロムめっき膜 6 1 を形成した。その後、クロムめっき膜 6 1 を形成した一对の圧延ロール 6 0 をワークロールとして、電池用両面光沢箔として

構成された厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の電解銅箔を圧延荷重  $1300\text{MPa}$  の条件で長さ  $300\text{m}$  に亘って圧延し、クロムめっき膜 61 における凸部 610 の頂部を潰す処理を行った。以上により、粗面化ロール 6 を作製した。

[0059] その後、得られた一对の粗面化ロール 6 の間に、電池用両面光沢箔として構成された厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の電解銅箔を通して粗面化ロール 6 の表面形状を転写した。以上により、電解銅箔の両表面に多数の凹状部 4 を有する金属箔 E 7 を得た。金属箔 E 7 における凹状部 4 のフェレー径の平均  $L_{\text{ave}}$  は  $6.5\ \mu\text{m}$  であり、凹状部 4 の深さは、最も深いもので  $1.9\ \mu\text{m}$  であった。

[0060] (比較例 4)

比較例 4 の金属箔 C 4 としては、粗面化ロール 6 の表面形状を転写していない、電池用両面光沢箔として構成された厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の電解銅箔を用いた。金属箔 C 4 の表面には多数のオイルピットが存在しており、その深さは、最も深いもので  $1.3\ \mu\text{m}$  であった。なお、金属箔 C 4 の表面には、クレータ状を呈する凹状部 4 は存在していない。

[0061] (実施例 8)

一对の粗面化ロール 6 を、以下の手順により予め準備した。まず、一对の圧延ロール 60 に粒径  $57\ \mu\text{m}$  の投射グリッド粒子を用いてショットダル加工を施し、両方の圧延ロール 60 の表面 600 を粗面化した。次いで、実施例 1 と同じ条件を用いて圧延ロール 60 の表面 600 にクロムめっき処理を施し、クロムめっき膜 61 を形成した。その後、クロムめっき膜 61 を形成した一对の圧延ロール 60 をワークロールとして、SUS304 ステンレス鋼合金（以下、「SUS304 合金」と略記する。）よりなる厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の SUS（ステンレス鋼）箔を圧延荷重  $1300\text{MPa}$  の条件で長さ  $300\text{m}$  に亘って圧延し、クロムめっき膜 61 における凸部 610 の頂部を潰す処理を行った。以上により、粗面化ロール 6 を作製した。

[0062] その後、得られた一对の粗面化ロール 6 の間に、SUS304 合金よりなる厚さ  $10\ \mu\text{m}$  の SUS 箔を通して粗面化ロール 6 の表面形状を転写した。以上により、SUS 箔の両表面に多数の凹状部 4 を有する金属箔 E 8 を得た

。金属箔E 8における凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ は $8.7\mu m$ であり、凹状部4の深さは、最も深いもので $1.8\mu m$ であった。

[0063] (比較例5)

比較例5の金属箔C 5としては、粗面化ロール6の表面形状を転写していない、SUS304合金よりなる厚さ $10\mu m$ のSUS箔を用いた。金属箔C 5の表面には多数のオイルピットが存在しており、その深さは、最も深いもので $1.3\mu m$ であった。なお、金属箔C 5の表面には、クレーター状を呈する凹状部4は存在していない。

[0064] (実施例9)

一对の粗面化ロール6を、以下の手順により予め準備した。まず、一对の圧延ロール60に粒径 $40\mu m$ の投射グリッド粒子を用いてショットダル加工を施し、両方の圧延ロール60の表面600を粗面化した。次いで、実施例1と同じ条件を用いて圧延ロール60の表面600にクロムめっき処理を施し、クロムめっき膜61を形成した。その後、クロムめっき膜61を形成した一对の圧延ロール60をワークロールとして、JIS A 1235合金よりなる厚さ $15\mu m$ のAl（アルミニウム）箔を圧延荷重 $1300MPa$ の条件で長さ $300m$ に亘って圧延し、クロムめっき膜61における凸部610の頂部を潰す処理を行った。以上により、粗面化ロール6を作製した。

[0065] その後、得られた一对の粗面化ロール6の間に、JIS A 1235合金よりなる厚さ $15\mu m$ のAl箔を通して粗面化ロール6の表面形状を転写した。以上により、Al箔の両表面に多数の凹状部4を有する金属箔E 9を得た。

[0066] 図8に示す金属箔E 9の粗面化された表面には、金属箔E 3（図6）等と同様に、上面視において略円形、略楕円形あるいはこれらが連なった形状を有する多数の凹状部4が形成されている。また、凹状部4が形成されていない領域8には箔圧延時の圧延痕やオイルピット等が存在しており、転写前の形状を維持していることが理解できる。

[0067] 金属箔E 9における凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ は5.2  $\mu m$ であり、凹状部4の深さは、最も深いもので1.8  $\mu m$ であった。

[0068] (実施例10)

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜61の頂部を潰す工程における圧延荷重を表3に示す条件に変更した以外は、実施例9と同様にして一對の粗面化ロール6を作製した。得られた粗面化ロール6を用い、実施例9と同様の条件により厚さ15  $\mu m$ のA1箔に表面形状を転写して金属箔E10を得た。金属箔E10における凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ は12.4  $\mu m$ であり、凹状部4の深さは、最も深いもので2.1  $\mu m$ であった。

[0069] (実施例11)

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜61の頂部を潰す工程における圧延荷重を表3に示す条件に変更した以外は、実施例9と同様にして一對の粗面化ロール6を作製した。得られた粗面化ロール6を用い、実施例9と同様の条件により厚さ15  $\mu m$ のA1箔に表面形状を転写して金属箔E11を得た。金属箔E11における凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ は24.1  $\mu m$ であり、凹状部4の深さは、最も深いもので2.1  $\mu m$ であった。

[0070] (実施例12)

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜61の頂部を潰す工程における圧延荷重を表3に示す条件に変更した以外は、実施例9と同様にして一對の粗面化ロール6を作製した。得られた粗面化ロール6を用い、実施例9と同様の条件により厚さ15  $\mu m$ のA1箔に表面形状を転写して金属箔E12を得た。金属箔E12における凹状部4のフェレー径の平均は2.3  $\mu m$ であり、凹状部4の深さは、最も深いもので1.6  $\mu m$ であった。

[0071] (実施例13)

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜61の頂部を潰す工程における圧延荷重を表3に示す条件に変更した以外は、実施例9と同様にして一對の粗面化ロール6を作製した。得られた粗面化ロール6を用い、実施例9と同様の条件により厚さ15  $\mu m$ のA1箔に表面形状を転写して金属箔E13

を得た。金属箔E 1 3における凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ は48.1  $\mu$ mであり、凹状部4の深さは、最も深いもので2.2  $\mu$ mであった。

[0072] (比較例6)

比較例6の金属箔C 6としては、粗面化ロール6の表面形状を転写していない、厚さ15  $\mu$ mのA 1箔を用いた。粗面化ロール6の表面形状が転写されていない金属箔C 6の表面には、図9に示すSEM像のように、箔圧延時の圧延痕及び多数のオイルピットが存在しており、クレーター状を呈する凹状部4は存在していない。なお、オイルピットの深さは、最も深いもので1.2  $\mu$ mであった。

[0073] (比較例7)

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜6 1の頂部を潰す工程における圧延荷重を表3に示す条件に変更した以外は、実施例9と同様にして一对の粗面化ロール6を作製した。得られた粗面化ロール6を用い、実施例9と同様の条件により厚さ15  $\mu$ mのA 1箔に表面形状を転写して金属箔C 7を得た。金属箔C 7における凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ は0.3  $\mu$ mであり、凹状部4の深さは、最も深いもので1.6  $\mu$ mであった。

[0074] (比較例8)

投射グリッド粒子の粒径及びクロムめっき膜6 1の頂部を潰す工程における圧延荷重を表3に示す条件に変更した以外は、実施例9と同様にして一对の粗面化ロール6を作製した。得られた粗面化ロール6を用い、実施例9と同様の条件により厚さ15  $\mu$ mのA 1箔に表面形状を転写して集電体用金属箔C 8を得た。金属箔C 8における凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ は61.4  $\mu$ mであり、凹状部4の深さは、最も深いもので2.1  $\mu$ mであった。

[0075] (実施例14)

一对の粗面化ロール6を、以下の手順により予め準備した。まず、一对の圧延ロール6 0に粒径57  $\mu$ mの投射グリッド粒子を用いてショットダル加工を施し、両方の圧延ロール6 0の表面6 0 0を粗面化した。次いで、実施例1と同じ条件を用いて圧延ロール6 0の表面6 0 0にクロムめっき処理を

施し、クロムめっき膜 6 1 を形成した。その後、クロムめっき膜 6 1 を形成した一对の圧延ロール 6 0 をワークロールとして、SUS 304 合金よりなる厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の SUS (ステンレス鋼) 箔を圧延荷重  $1300\text{MPa}$  の条件で長さ  $300\text{m}$  に亘って圧延し、クロムめっき膜 6 1 における凸部 6 1 0 の頂部を潰す処理を行った。以上により、粗面化ロール 6 を作製した。

[0076] その後、得られた一对の粗面化ロール 6 の間に、SUS 304 合金よりなる厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の SUS 箔を通して粗面化ロール 6 の表面形状を転写した。以上により、SUS 箔の両表面に多数の凹状部 4 を有する金属箔 E 1 4 を得た。金属箔 E 1 4 における凹状部 4 のフェレー径の平均  $L_{\text{ave}}$  は  $8.5\ \mu\text{m}$  であり、凹状部 4 の深さは、最も深いもので  $1.8\ \mu\text{m}$  であった。

[0077] (比較例 9)

比較例 9 の金属箔 C 9 としては、粗面化ロール 6 の表面形状を転写していない、SUS 304 合金よりなる厚さ  $15\ \mu\text{m}$  の SUS 箔を用いた。金属箔 C 9 の表面には多数のオイルピットが存在しており、その深さは、最も深いもので  $1.3\ \mu\text{m}$  であった。なお、金属箔 C 9 の表面には、クレーター状を呈する凹状部 4 は存在していない。

[0078] 次に、上記のようにして得られた金属箔 E 1 ~ E 1 4 及び金属箔 C 1 ~ C 9 の機械特性及び集電体に用いた場合の特性を評価した。

[0079] [機械特性]

JIS C 6515 : 1998 に規定された方法に準じて引張試験を行い、各金属箔の引張強さ及び伸びを測定した。その結果を表 1 及び表 3 に示す。

[0080] [負極集電体の特性]

金属箔 E 1 ~ E 8 及び金属箔 C 1 ~ C 5 を用いて、以下の手順により、表 1 に示すリチウムイオン二次電池用の負極集電体 (試験体 1 ~ 39) を準備した。その後、各試験体の電極抵抗及び充放電サイクル特性を評価した。

[0081] (負極集電体の作製)

まず、負極活物質、結着剤及び増粘剤を溶媒に分散させた 3 種の負極活物

質スラリーNa、Nb、Ncを作製した。スラリーNa、Nb及びNcの組成は以下の通りとした。なお、負極活物質の平均二次粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製「SALD-3100」）を用いて取得した粒度分布における、累積度数が体積百分率で50%となる粒子径（D50）の値である。

[0082] ・負極活物質スラリーNa

負極活物質：人造黒鉛粉末（平均二次粒子径7.2  $\mu\text{m}$ ） 97質量部

結着剤：スチレンブタジエンラバー 1.5質量部

増粘剤：カルボキシメチルセルロース 1.5質量部

溶媒：水

[0083] ・負極活物質スラリーNb

負極活物質：人造黒鉛粉末（平均二次粒子径13.7  $\mu\text{m}$ ） 97質量部

結着剤：スチレンブタジエンラバー 1.5質量部

増粘剤：カルボキシメチルセルロース 1.5質量部

溶媒：水

[0084] ・負極活物質スラリーNc

負極活物質：人造黒鉛粉末（平均二次粒子径25.5  $\mu\text{m}$ ） 97質量部

結着剤：スチレンブタジエンラバー 1.5質量部

増粘剤：カルボキシメチルセルロース 1.5質量部

溶媒：水

[0085] 次に、各金属箔の片面にスラリーNa、NbまたはNcのいずれかを塗布し、100℃の温度で10分間乾燥させることにより活物質含有層を形成させ、表2に示す試験体1～39を作製した。

[0086] （試験用セル）

正極として2.8  $\text{cm}^2$ の作用面積（1.4  $\text{cm} \times 2.0 \text{ cm}$ ）を有するリチウム金属を用い、負極として2.8  $\text{cm}^2$ の作用面積（1.4  $\text{cm} \times 2.0 \text{ cm}$ ）を有する試験体を用いたビーカーセルを作製した。なお、電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1：1で混

合した溶媒に、濃度が  $1 \text{ mol/dm}^3$  となるように  $\text{LiPF}_6$  を溶解させた溶液を用いた。また、正極と負極との間には、セパレータとして、厚さ  $480 \mu\text{m}$  の多孔ポリプロピレンシートを2枚重ねて配置した。更に、2枚のポリプロピレンシートの間における正極及び負極に面しない端縁部に、厚さ  $100 \mu\text{m}$  のリチウム金属箔を配置した。このリチウム金属箔は、負極と正極との分極状態を測定するための参照極として機能する。

[0087] (充放電サイクル特性の評価)

上記の試験用セルを用い、充放電を100サイクル繰り返すサイクル試験を行い、各サイクルにおける放電容量を測定した。サイクル試験における1サイクル目の充電は、充電レートが  $0.05 \text{ C/A}$  に到達するまで  $0.0 \text{ V}$  の定電圧で充電した後、充電レートを  $0.1 \text{ C/A}$  に固定した定電流で10時間の充電を行い、その後充電を停止した。次いで、放電レートを  $0.1 \text{ C/A}$  に固定した定電流で放電を行い、セル電圧が  $1.5 \text{ V}$  に到達した時点で放電を停止し、サイクルを完了した。なお、充放電レートの単位である「 $\text{C/A}$ 」は、充放電時の電流値 (A) を試験用セルの公称容量 (Ah) で除することにより得られる値である。

[0088] 2サイクル目以降のサイクルにおいては、充電レートが  $0.05 \text{ C/A}$  に到達するまで  $0.0 \text{ V}$  の定電圧で充電した後、充電レートを  $0.2 \text{ C/A}$  に固定した定電流で5時間の充電を行い、その後充電を停止した。次いで、放電レートを  $0.2 \text{ C/A}$  に固定した定電流で放電を行い、セル電圧が  $1.5 \text{ V}$  に到達した時点で放電を停止し、サイクルを完了した。

[0089] 上記のサイクル試験より得られた100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除することにより、容量維持率を算出した。また、サイクル試験が完了した後に試験用セルを解体して試験体 (負極集電体) を取り出し、活物質含有層の付着状態を目視により観察した。これらの結果を表2に示す。なお、表2に示す容量維持率は、負極の活物質含有層の質量当たり放電容量を用いて算出した値である。

[0090] また、表2において、「活物質含有層の付着状態」の欄に示した記号は、

以下の状態を意味する。

A + : 活物質含有層が金属箔に付着しており、剥離が見られない状態

A : 活物質含有層の剥離が見られたが、初期量の 80 % 以上の活物質含有層が試験体に付着している状態

B : 活物質含有層の剥離が見られたが、初期量の半分以上の活物質含有層が試験体に付着している状態

C : 活物質含有層の剥離が見られ、初期量の半分未満の活物質含有層が試験体に付着している状態

[0091] (電極抵抗測定)

電流休止法により、負極集電体の内部抵抗のうち、平衡成分とオーム成分とを分離した。平衡成分には電極の反応抵抗、拡散抵抗及びセパレータイオン拡散が含まれ、その分離はできないが、電極反応速度に関わる因子と解釈できる。また、オーム成分は材料や電解液の抵抗や各界面の接触抵抗など、電子伝導やイオン伝導に関わる抵抗を示す。

充放電の 2 サイクル目において放電開始時からセル容量の  $1/10$  が放電するまでに要した放電時間を記録し、100 サイクル目の放電において、上記放電時間を用いて電流休止法による電極抵抗測定を行い、得られた測定曲線に基づいて平衡成分及びオーム成分を算出した。その結果を表 2 に示す。

[0092] なお、電流休止法は、「リチウムイオン電池・キャパシタの実践評価技術」(矢田静邦、技術情報協会(2006))の記載に準じて行った。

[0093] [正極集電体の特性]

金属箔 E 9 ~ E 14 及び金属箔 C 6 ~ C 9 を用いて、以下の手順により、表 1 に示すリチウムイオン二次電池用の正極集電体(試験体 41 ~ 70)を準備した。その後、各試験体の電極抵抗及び充放電サイクル特性を評価した。

[0094] (正極集電体の作製)

まず、正極活物質、結着剤及び導電助剤を溶媒に分散させた 3 種の正極活物質スラリー P a、P b、P c を作製した。スラリー P a、P b 及び P c の

組成は以下の通りとした。なお、正極活物質の平均二次粒子径は、負極活物質と同様に、レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所製「SALD-3100」）を用いて取得した粒度分布における、累積度数が体積百分率で50%となる粒子径（D50）の値である。

[0095] ・正極活物質スラリーP a

正極活物質：コバルト酸リチウム粉末（平均二次粒子径7.0  $\mu\text{m}$ ） 90質量部

結着剤：PVDF（ポリフッ化ビニリデン） 5質量部

導電助剤：アセチレンブラック 5質量部

溶媒：NMP

[0096] ・正極活物質スラリーP b

正極活物質：コバルト酸リチウム粉末（平均二次粒子径12.5  $\mu\text{m}$ ） 97質量部

結着剤：PVDF（ポリフッ化ビニリデン） 5質量部

導電助剤：アセチレンブラック 5質量部

溶媒：NMP

[0097] ・正極活物質スラリーP c

正極活物質：コバルト酸リチウム粉末（平均二次粒子径26.3  $\mu\text{m}$ ） 97質量部

結着剤：PVDF（ポリフッ化ビニリデン） 5質量部

導電助剤：アセチレンブラック 5質量部

溶媒：NMP

[0098] 次に、各金属箔の片面にスラリーP a、P bまたはP cのいずれかを塗布し、100℃の温度で10分間乾燥させることにより活物質含有層を形成させ、表4に示す試験体41～70を作製した。

[0099] （試験用セル）

正極として2.8  $\text{cm}^2$ の作用面積（1.4  $\text{cm} \times 2.0 \text{ cm}$ ）を有する試験体を用い、負極として2.8  $\text{cm}^2$ の作用面積（1.4  $\text{cm} \times 2.0 \text{ cm}$ ）

を有するリチウム金属を用いたビーカーセルを作製した。その他は負極集電体の評価に用いた試験用セルと同様である。

[0100] (充放電サイクル特性の評価)

上記の試験用セルを用い、充放電を100サイクル繰り返すサイクル試験を行い、各サイクルにおける放電容量を測定した。サイクル試験における1サイクル目の充電は、充電レートが0.05CAに到達するまで4.0Vの定電圧で充電した後、充電レートを0.1CAに固定した定電流で10時間の充電を行い、その後充電を停止した。次いで、放電レートを0.1CAに固定した定電流で放電を行い、セル電圧が2.5Vに到達した時点で放電を停止し、サイクルを完了した。

[0101] 2サイクル目以降のサイクルにおいては、充電レートが0.05CAに到達するまで4.0Vの定電位で充電した後、充電レートを0.2CAに固定した定電流で5時間の充電を行い、その後充電を停止した。次いで、放電レートを0.2CAに固定した定電流で放電を行い、電位が2.5Vに到達した時点で放電を停止し、サイクルを完了した。

[0102] 上記のサイクル試験より得られた100サイクル目の放電容量を1サイクル目の放電容量で除することにより、容量維持率を算出した。また、サイクル試験が完了した後に試験用セルを解体して試験体（正極集電体）を取り出し、活物質含有層の付着状態を目視により観察した。これらの結果を表4に示す。

[0103] なお、表4において、「活物質含有層の付着状態」の欄に示した記号は、表2と同様である。また、表4に示す容量維持率は、負極の活物質含有層の質量当たり放電容量を用いて算出した値である。

[0104] (電極抵抗測定)

負極集電体と同様に、電流休止法により、正極集電体の内部抵抗のうち平衡成分とオーム成分とを分離した。その結果を表4に示す。

[0105] 表1及び表2より知られるように、凹状部4のフェレー径の平均 $L_{ave}$ が0.5 $\mu m$ 以上50 $\mu m$ 以下である金属箔E1～E8を用いて作製された負極集

電体（試験体 1 ～ 24）は、充放電サイクルを繰り返しても容量の低下がほとんど見られず、高い容量維持率を示した。また、試験体 1 ～ 24 は、サイクル試験完了後に活物質含有層の剥離がほとんど見られず、優れた密着性を示した。

[0106] これは、金属箔 E 1 ～ E 8 を用いた負極集電体においては、活物質粒子 7 が凹状部 4 に嵌まることにより密着性が向上したためと考えられる。即ち、金属箔 E 1 ～ E 8 を用いた負極集電体は、凹状部 4 と活物質粒子 7 の粒径が略同等であるため、図 1 及び図 2 に示すように活物質粒子 7 が凹状部 4 に嵌まり易い。そして、凹状部 4 に嵌まり込んだ活物質粒子 7 は、エッジ部 3 と当接する領域 A が線状に連続して形成されるため、高い密着性を有すると考えられる。

[0107] 金属箔 E 6 を用いた負極集電体（試験体 16 ～ 18）は、凹状部 4 の  $L_{ave}$  が上記特定の範囲内であるため、高い容量維持率、活物質含有層の良好な密着性及び低い接触抵抗を示した。しかしながら、金属箔 E 6 は、同じ材質（圧延銅箔）よりなる金属箔 E 1 ～ E 5 に比べて凹状部 4 の最大深さが深いため、伸びが低下し、作製過程において箔切れなどのトラブルが発生した。かかる問題を回避する観点から、金属箔 1 を銅または銅合金より構成する場合には、凹状部 4 の最大深さを  $2.5 \mu m$  以下とすることがより好ましい。なお、金属箔 E 8 は、金属箔 E 6 と同程度の伸びを有するが、SUS箔であるために強度が高い。それ故、金属箔 E 8 においては、箔切れ等のトラブルは発生しなかった。

[0108] 一方、金属箔 C 1 ～ C 5 を用いた負極集電体（試験体 25 ～ 39）は、充放電サイクルの繰り返しによって容量が顕著に低下し、低い容量維持率を示すと共に、サイクル試験完了後に活物質含有層の剥離が見られた。

[0109] これは、金属箔 C 1 ～ C 5 における凹状部 4 の  $L_{ave}$  が上記特定の範囲外であるために、活物質粒子 7 が凹状部 4 に嵌らず、密着性が低下したためと考えられる。即ち、図 10 及び図 11 に示すように、これらの金属箔 9 は、活物質粒子 7 の粒径に対して凹状部 4 が小さすぎるため、活物質粒子 7 が凹状部

4に嵌りにくい。それ故、密着性が低いと考えられる。また、図10及び図11に示すような状態においては、活物質粒子7が金属箔9に当接する領域Aが点状となるため、接触抵抗が高くなると考えられる。

[0110] なお、銅箔を用いた負極集電体（試験体1～21、試験体25～36）においては、凹状部4の有無による接触抵抗（オーム成分）の差は見られなかった。これは、金属箔が導電性の高い銅より構成されているために、金属箔と活物質粒子7との接触面積の差が接触抵抗の差として表れなかったことが原因と考えられる。

[0111] 表3及び表4より知られるように、金属箔E9～E14及び金属箔C6～C9を用いて作製された正極集電体は、サイクル試験後における容量維持率及び活物質含有層の付着状態に顕著な差は見られなかった。これは、Al箔及びSUS箔は活物質含有層との密着性が高いために、凹状部4の有無による差が見られなかったことを示している。

[0112] 一方、接触抵抗の観点からは、上記特定の範囲の $L_{ave}$ を有する金属箔E9～E13は、上記特定の範囲外の $L_{ave}$ を有する金属箔C6～C8に比べてオーム成分が小さくなった。これは、Al箔の導電率が銅箔に比べて低いため、金属箔と活物質粒子7との接触面積の差が接触抵抗（オーム成分）の差として表われたことが原因と考えられる。金属箔E9～E13を用いた正極集電体は、接触抵抗が低いため、充放電レートを高くして高率放電を行う用途に好適である。

[0113]

[表1]

(表1)

| 金属箔 | 材質   | 粗面化ロール                             |               | 凹状部                                                |                           | 機械特性          |           |
|-----|------|------------------------------------|---------------|----------------------------------------------------|---------------------------|---------------|-----------|
|     |      | グリッド粒子の<br>粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 圧延荷重<br>(MPa) | フェレー径の<br>平均<br>$L_{\text{ave}}$ ( $\mu\text{m}$ ) | 最大深さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 引張強さ<br>(MPa) | 伸び<br>(%) |
| E1  | 圧延銅箔 | 40                                 | 1300          | 6.3                                                | 1.9                       | 432           | 1.3       |
| E2  | 圧延銅箔 | 57                                 | 1200          | 10.1                                               | 2.0                       | 429           | 1.3       |
| E3  | 圧延銅箔 | 69                                 | 1150          | 22.2                                               | 2.1                       | 427           | 1.2       |
| E4  | 圧延銅箔 | 25                                 | 1500          | 2.4                                                | 1.7                       | 434           | 1.3       |
| E5  | 圧延銅箔 | 98                                 | 1100          | 43.0                                               | 2.2                       | 425           | 1.2       |
| E6  | 圧延銅箔 | 40                                 | 1000          | 6.3                                                | <u>2.8</u>                | 426           | 0.5       |
| E7  | 電解銅箔 | 40                                 | 1300          | 6.5                                                | 1.9                       | 305           | 10.0      |
| E8  | SUS箔 | 57                                 | 1300          | 8.7                                                | 1.8                       | 1050          | 0.4       |
| C1  | 圧延銅箔 | 転写なし                               |               |                                                    |                           | 450           | 1.5       |
| C2  | 圧延銅箔 | 9.5                                | 1500          | <u>0.2</u>                                         | 1.6                       | 430           | 1.2       |
| C3  | 圧延銅箔 | 165                                | 1100          | <u>58.2</u>                                        | 2.2                       | 427           | 1.3       |
| C4  | 電解銅箔 | 転写なし                               |               |                                                    |                           | 320           | 12.0      |
| C5  | SUS箔 | 転写なし                               |               |                                                    |                           | 1090          | 0.5       |

[0114]

[表2]

(表2)

| 試験体 | 金属箔 |      |                                             |                        | 活物質含有層 |                               | 電極抵抗測定            |                    | 充放電サイクル特性 |             |
|-----|-----|------|---------------------------------------------|------------------------|--------|-------------------------------|-------------------|--------------------|-----------|-------------|
|     | 種類  | 材質   | 凹状部                                         |                        | スラリー種類 | 活物質の平均二次粒子径 ( $\mu\text{m}$ ) | 平衡成分 ( $\Omega$ ) | オーム成分 ( $\Omega$ ) | 容量維持率 (%) | 活物質含有層の付着状態 |
|     |     |      | フェレー径の平均 $L_{\text{ave}}$ ( $\mu\text{m}$ ) | 最大深さ ( $\mu\text{m}$ ) |        |                               |                   |                    |           |             |
| 1   | E1  | 圧延銅箔 | 6.3                                         | 1.9                    | Na     | 7.2                           | 2.2               | 2.3                | 98.8      | A+          |
| 2   | E1  | 圧延銅箔 | 6.3                                         | 1.9                    | Nb     | 13.7                          | 2.3               | 2.2                | 98.5      | A+          |
| 3   | E1  | 圧延銅箔 | 6.3                                         | 1.9                    | Nc     | 25.5                          | 2.4               | 2.1                | 98.2      | A+          |
| 4   | E2  | 圧延銅箔 | 10.1                                        | 2.0                    | Na     | 7.2                           | 2.4               | 2.3                | 96.3      | A           |
| 5   | E2  | 圧延銅箔 | 10.1                                        | 2.0                    | Nb     | 13.7                          | 2.4               | 2.2                | 98.0      | A+          |
| 6   | E2  | 圧延銅箔 | 10.1                                        | 2.0                    | Nc     | 25.5                          | 2.5               | 2.2                | 97.8      | A+          |
| 7   | E3  | 圧延銅箔 | 22.2                                        | 2.1                    | Na     | 7.2                           | 2.4               | 2.3                | 95.2      | A           |
| 8   | E3  | 圧延銅箔 | 22.2                                        | 2.1                    | Nb     | 13.7                          | 2.6               | 2.3                | 95.8      | A           |
| 9   | E3  | 圧延銅箔 | 22.2                                        | 2.1                    | Nc     | 25.5                          | 2.6               | 2.2                | 97.2      | A           |
| 10  | E4  | 圧延銅箔 | 2.4                                         | 1.7                    | Na     | 7.2                           | 2.8               | 2.3                | 77.6      | B           |
| 11  | E4  | 圧延銅箔 | 2.4                                         | 1.7                    | Nb     | 13.7                          | 2.9               | 2.3                | 77.2      | B           |
| 12  | E4  | 圧延銅箔 | 2.4                                         | 1.7                    | Nc     | 25.5                          | 2.9               | 2.2                | 77.8      | B           |
| 13  | E5  | 圧延銅箔 | 43.0                                        | 2.2                    | Na     | 7.2                           | 2.9               | 2.4                | 76.3      | B           |
| 14  | E5  | 圧延銅箔 | 43.0                                        | 2.2                    | Nb     | 13.7                          | 3.0               | 2.3                | 76.0      | B           |
| 15  | E5  | 圧延銅箔 | 43.0                                        | 2.2                    | Nc     | 25.5                          | 3.0               | 2.3                | 75.7      | B           |
| 16  | E6  | 圧延銅箔 | 6.3                                         | 2.8                    | Na     | 7.2                           | 2.2               | 2.2                | 98.4      | A+          |
| 17  | E6  | 圧延銅箔 | 6.3                                         | 2.8                    | Nb     | 13.7                          | 2.2               | 2.1                | 98.1      | A+          |
| 18  | E6  | 圧延銅箔 | 6.3                                         | 2.8                    | Nc     | 25.5                          | 2.3               | 2.1                | 98.0      | A+          |
| 19  | E7  | 電解銅箔 | 6.5                                         | 1.9                    | Na     | 7.2                           | 2.2               | 2.2                | 98.2      | A+          |
| 20  | E7  | 電解銅箔 | 6.5                                         | 1.9                    | Nb     | 13.7                          | 2.3               | 2.2                | 98.0      | A+          |
| 21  | E7  | 電解銅箔 | 6.5                                         | 1.9                    | Nc     | 25.5                          | 2.4               | 2.2                | 97.7      | A+          |
| 22  | E8  | SUS箔 | 8.7                                         | 1.8                    | Na     | 7.2                           | 5.1               | 5.3                | 93.7      | A           |
| 23  | E8  | SUS箔 | 8.7                                         | 1.8                    | Nb     | 13.7                          | 5.2               | 5.3                | 93.5      | A           |
| 24  | E8  | SUS箔 | 8.7                                         | 1.8                    | Nc     | 25.5                          | 5.2               | 5.3                | 93.1      | A           |
| 25  | C1  | 圧延銅箔 | 転写なし                                        |                        | Na     | 7.2                           | 3.7               | 2.5                | 48.8      | C           |
| 26  | C1  | 圧延銅箔 | 転写なし                                        |                        | Nb     | 13.7                          | 3.8               | 2.5                | 46.5      | C           |
| 27  | C1  | 圧延銅箔 | 転写なし                                        |                        | Nc     | 25.5                          | 3.9               | 2.5                | 44.1      | C           |
| 28  | C2  | 圧延銅箔 | 0.2                                         | 1.6                    | Na     | 7.2                           | 2.8               | 2.2                | 69.2      | C           |
| 29  | C2  | 圧延銅箔 | 0.2                                         | 1.6                    | Nb     | 13.7                          | 2.8               | 2.3                | 69.3      | C           |
| 30  | C2  | 圧延銅箔 | 0.2                                         | 1.6                    | Nc     | 25.5                          | 2.8               | 2.1                | 68.8      | C           |
| 31  | C3  | 圧延銅箔 | 58.2                                        | 2.2                    | Na     | 7.2                           | 4.0               | 2.3                | 54.6      | C           |
| 32  | C3  | 圧延銅箔 | 58.2                                        | 2.2                    | Nb     | 13.7                          | 3.9               | 2.2                | 53.7      | C           |
| 33  | C3  | 圧延銅箔 | 58.2                                        | 2.2                    | Nc     | 25.5                          | 3.9               | 2.2                | 53.8      | C           |
| 34  | C4  | 電解銅箔 | 転写なし                                        |                        | Na     | 7.2                           | 3.8               | 2.8                | 43.5      | C           |
| 35  | C4  | 電解銅箔 | 転写なし                                        |                        | Nb     | 13.7                          | 4.0               | 2.6                | 42.1      | C           |
| 36  | C4  | 電解銅箔 | 転写なし                                        |                        | Nc     | 25.5                          | 4.1               | 2.6                | 39.6      | C           |
| 37  | C5  | SUS箔 | 転写なし                                        |                        | Na     | 7.2                           | 10.2              | 7.1                | 36.0      | C           |
| 38  | C5  | SUS箔 | 転写なし                                        |                        | Nb     | 13.7                          | 10.3              | 7.1                | 35.7      | C           |
| 39  | C5  | SUS箔 | 転写なし                                        |                        | Nc     | 25.5                          | 10.5              | 7.1                | 35.0      | C           |

[0115]

[表3]

(表3)

| 金属箔 | 材質   | 粗面化ロール                             |               | 凹状部                                         |                           | 機械特性          |           |
|-----|------|------------------------------------|---------------|---------------------------------------------|---------------------------|---------------|-----------|
|     |      | グリッド粒子の<br>粒径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 圧延荷重<br>(MPa) | フェレー径の<br>平均<br>$L_{ave}$ ( $\mu\text{m}$ ) | 最大深さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 引張強さ<br>(MPa) | 伸び<br>(%) |
| E9  | Al箔  | 40                                 | 1300          | 5.2                                         | 1.8                       | 177           | 2.6       |
| E10 | Al箔  | 57                                 | 1100          | 12.4                                        | 2.1                       | 175           | 2.6       |
| E11 | Al箔  | 69                                 | 1100          | 24.1                                        | 2.1                       | 172           | 2.3       |
| E12 | Al箔  | 25                                 | 1500          | 2.3                                         | 1.6                       | 178           | 2.6       |
| E13 | Al箔  | 98                                 | 1100          | 48.1                                        | 2.2                       | 170           | 2.4       |
| E14 | SUS箔 | 57                                 | 1300          | 8.5                                         | 1.8                       | 1030          | 0.4       |
| C6  | Al箔  | 転写なし                               |               |                                             |                           | 185           | 3.1       |
| C7  | Al箔  | 9.5                                | 1500          | 0.3                                         | 1.6                       | 172           | 2.3       |
| C8  | Al箔  | 165                                | 1100          | 61.4                                        | 2.1                       | 169           | 2.4       |
| C9  | SUS箔 | 転写なし                               |               |                                             |                           | 1070          | 0.5       |

[0116]

[表4]

(表4)

| 試験体 | 金属箔 |      |                                                    |                           | 活物質含有層     |                                          | 電極抵抗測定                   |                           | 充放電サイクル特性        |                     |
|-----|-----|------|----------------------------------------------------|---------------------------|------------|------------------------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------|---------------------|
|     | 種類  | 材質   | 凹状部                                                |                           | スラリー<br>種類 | 活物質の<br>平均二次<br>粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 平衡<br>成分<br>( $\Omega$ ) | オーム<br>成分<br>( $\Omega$ ) | 容量<br>維持率<br>(%) | 活物質<br>含有層の<br>付着状態 |
|     |     |      | フェレー径の<br>平均<br>$L_{\text{ave}}$ ( $\mu\text{m}$ ) | 最大深さ<br>( $\mu\text{m}$ ) |            |                                          |                          |                           |                  |                     |
| 41  | E9  | Al箔  | 5.2                                                | 1.8                       | Pa         | 7.0                                      | 1.4                      | 2.3                       | 98.6             | A+                  |
| 42  | E9  | Al箔  | 5.2                                                | 1.8                       | Pb         | 12.5                                     | 1.5                      | 2.2                       | 98.5             | A+                  |
| 43  | E9  | Al箔  | 5.2                                                | 1.8                       | Pc         | 26.3                                     | 1.5                      | 2.1                       | 98.4             | A+                  |
| 44  | E10 | Al箔  | 12.4                                               | 2.1                       | Pa         | 7.0                                      | 1.6                      | 2.3                       | 98.3             | A+                  |
| 45  | E10 | Al箔  | 12.4                                               | 2.1                       | Pb         | 12.5                                     | 1.6                      | 2.3                       | 98.3             | A+                  |
| 46  | E10 | Al箔  | 12.4                                               | 2.1                       | Pc         | 26.3                                     | 1.7                      | 2.2                       | 98.2             | A+                  |
| 47  | E11 | Al箔  | 24.1                                               | 2.0                       | Pa         | 7.0                                      | 1.6                      | 2.2                       | 98.1             | A+                  |
| 48  | E11 | Al箔  | 24.1                                               | 2.1                       | Pb         | 12.5                                     | 1.7                      | 2.3                       | 98.0             | A+                  |
| 49  | E11 | Al箔  | 24.1                                               | 2.0                       | Pc         | 26.3                                     | 1.7                      | 2.3                       | 98.0             | A+                  |
| 50  | E12 | Al箔  | 2.3                                                | 1.6                       | Pa         | 7.0                                      | 2.3                      | 2.9                       | 98.3             | A+                  |
| 51  | E12 | Al箔  | 2.3                                                | 1.6                       | Pb         | 12.5                                     | 2.4                      | 3.0                       | 98.2             | A+                  |
| 52  | E12 | Al箔  | 2.3                                                | 1.6                       | Pc         | 26.3                                     | 2.5                      | 3.1                       | 98.2             | A+                  |
| 53  | E13 | Al箔  | 48.1                                               | 2.1                       | Pa         | 7.0                                      | 2.4                      | 3.0                       | 98.0             | A+                  |
| 54  | E13 | Al箔  | 48.1                                               | 2.2                       | Pb         | 12.5                                     | 2.6                      | 3.1                       | 98.1             | A+                  |
| 55  | E13 | Al箔  | 48.1                                               | 2.1                       | Pc         | 26.3                                     | 2.7                      | 3.1                       | 97.9             | A                   |
| 56  | E14 | SUS箔 | 8.5                                                | 1.8                       | Pa         | 7.0                                      | 3.5                      | 5.2                       | 97.6             | A                   |
| 57  | E14 | SUS箔 | 8.5                                                | 1.8                       | Pb         | 12.5                                     | 3.5                      | 5.3                       | 97.5             | A                   |
| 58  | E14 | SUS箔 | 8.5                                                | 1.8                       | Pc         | 26.3                                     | 3.6                      | 5.2                       | 97.5             | A                   |
| 59  | C6  | Al箔  | 転写なし                                               |                           | Pa         | 7.0                                      | 3.3                      | 3.9                       | 97.3             | A                   |
| 60  | C6  | Al箔  | 転写なし                                               |                           | Pb         | 12.5                                     | 3.3                      | 4.0                       | 97.5             | A                   |
| 61  | C6  | Al箔  | 転写なし                                               |                           | Pc         | 26.3                                     | 3.4                      | 4.1                       | 97.3             | A                   |
| 62  | C7  | Al箔  | 0.3                                                | 1.6                       | Pa         | 7.0                                      | 3.0                      | 3.4                       | 97.5             | A                   |
| 63  | C7  | Al箔  | 0.3                                                | 1.6                       | Pb         | 12.5                                     | 2.9                      | 3.5                       | 97.6             | A                   |
| 64  | C7  | Al箔  | 0.3                                                | 1.6                       | Pc         | 26.3                                     | 3.0                      | 3.4                       | 97.6             | A                   |
| 65  | C8  | Al箔  | 61.4                                               | 2.0                       | Pa         | 7.0                                      | 3.2                      | 3.6                       | 97.4             | A                   |
| 66  | C8  | Al箔  | 61.4                                               | 2.1                       | Pb         | 12.5                                     | 3.2                      | 3.6                       | 97.3             | A                   |
| 67  | C8  | Al箔  | 61.4                                               | 2.0                       | Pc         | 26.3                                     | 3.2                      | 3.5                       | 97.3             | A                   |
| 68  | C9  | SUS箔 | 転写なし                                               |                           | Pa         | 7.0                                      | 5.0                      | 7.8                       | 96.6             | A                   |
| 69  | C9  | SUS箔 | 転写なし                                               |                           | Pb         | 12.5                                     | 5.1                      | 7.8                       | 96.4             | A                   |
| 70  | C9  | SUS箔 | 転写なし                                               |                           | Pc         | 26.3                                     | 5.1                      | 8.0                       | 96.5             | A                   |

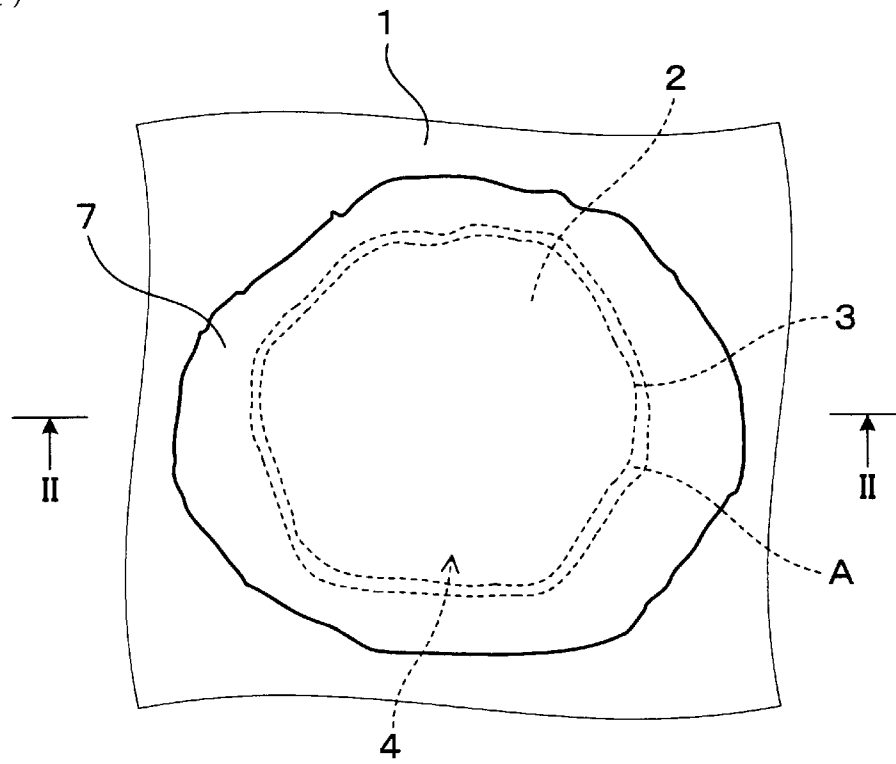
## 請求の範囲

- [請求項1]           少なくとも一方の表面が粗面化された集電体用金属箔であって、  
底面部と、該底面部を取り囲み、該底面部よりも隆起したエッジ部  
とを有する凹状部が上記粗面化された表面に多数存在しており、  
上記凹状部のフェレー径の平均 $L_{ave}$ が $0.5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下  
であることを特徴とする集電体用金属箔。
- [請求項2]           多数の上記凹状部のうち、 $90\%$ 以上の上記凹状部が $2.5\mu m$ 以  
下の深さを有していることを特徴とする請求項1に記載の集電体用金  
属箔。
- [請求項3]           上面視において、上記エッジ部の少なくとも一部が略円弧状を呈し  
ていることを特徴とする請求項1または2に記載の集電体用金属箔。
- [請求項4]           上記集電体用金属箔は、銅または銅合金よりなり、負極に用いられ  
ることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の集電体用金  
属箔。
- [請求項5]           上記集電体用金属箔は、リチウムイオン二次電池、ナトリウム二次  
電池、電気二重層キャパシタまたはリチウムイオンキャパシタ用の電  
極集電体として用いられることを特徴とする請求項1～4のいずれか  
1項に記載の集電体用金属箔。
- [請求項6]           請求項1～5のいずれか1項に記載の集電体用金属箔の粗面化され  
た表面上に活物質含有層を有する集電体であって、上記活物質含有層  
に含まれる活物質の平均二次粒子径 $d_{ave}$ が $0.5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以  
下であることを特徴とする集電体。
- [請求項7]           一対のロールにおける少なくとも一方のロールの粗面化表面にめっ  
き処理を施すことにより多数の凸部を有するクロムめっき膜を形成し  
、その後、該クロムめっき膜における上記凸部の頂部を潰して平坦面  
を形成した一対の粗面化ロールを予め準備し、  
一対の上記粗面化ロールの間に金属箔を1パス以上通して上記粗面  
化ロールの表面形状を転写する転写工程を行うことにより、周囲より

も陥没した底面部と、該底面部を取り囲み、該底面部よりも隆起したエッジ部とを有する凹状部を表面に多数形成し、上記凹状部のフェレ一径の平均 $L_{ave}$ が $0.5\mu m$ 以上 $50\mu m$ 以下となるように上記金属箔の粗面化を行うことを特徴とする集電体用金属箔の製造方法。

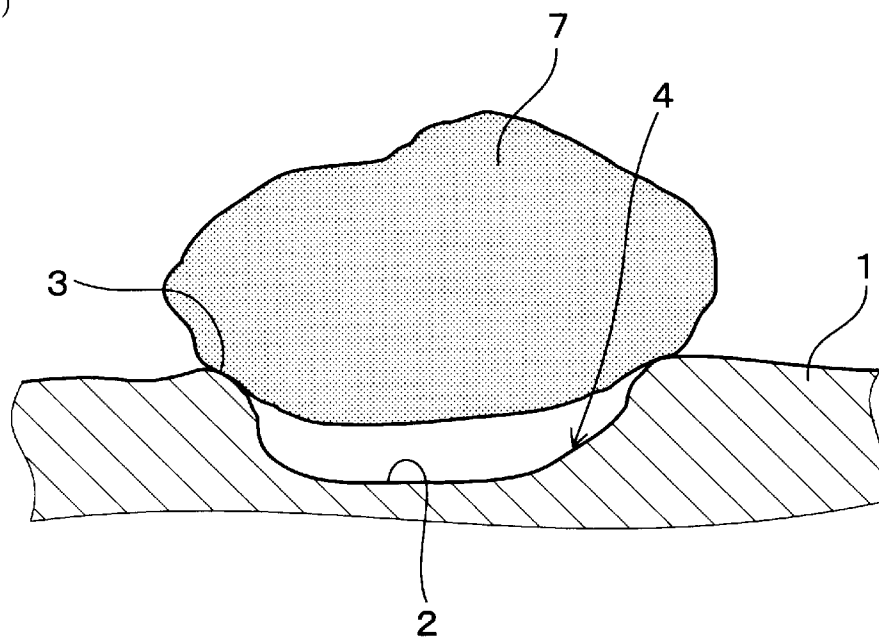
[図1]

(図 1)



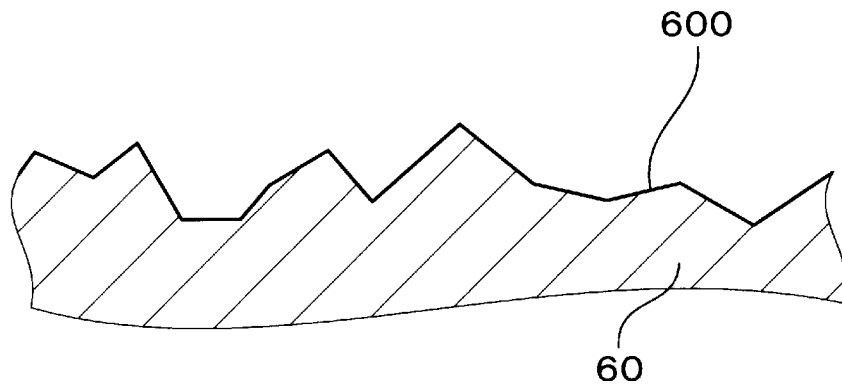
[図2]

(図 2)



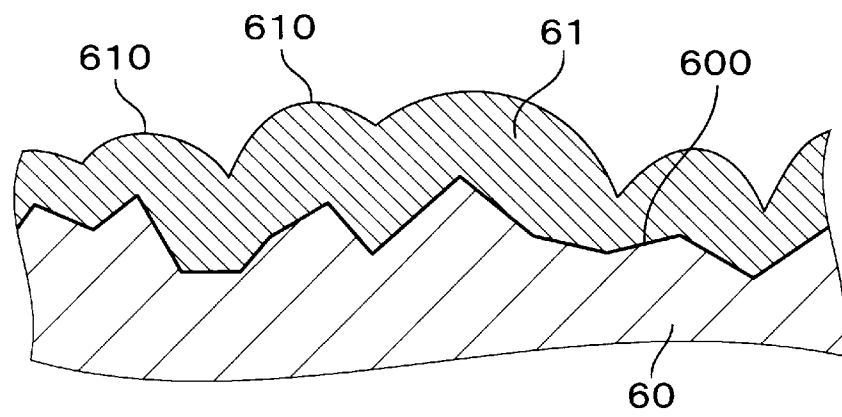
[図3]

(図 3)



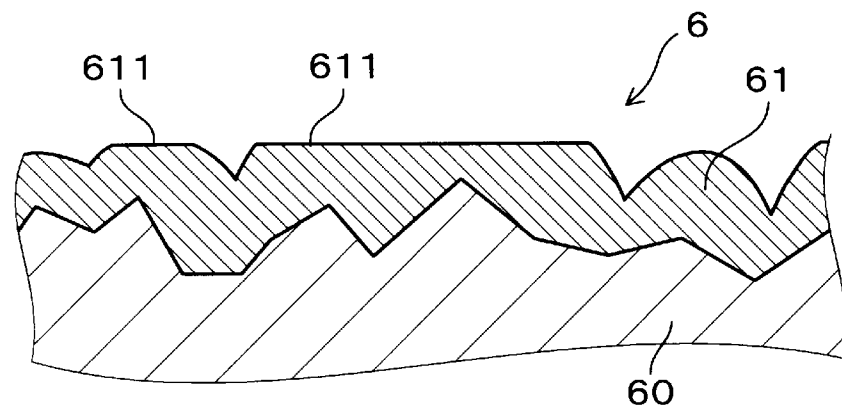
[図4]

(図 4)



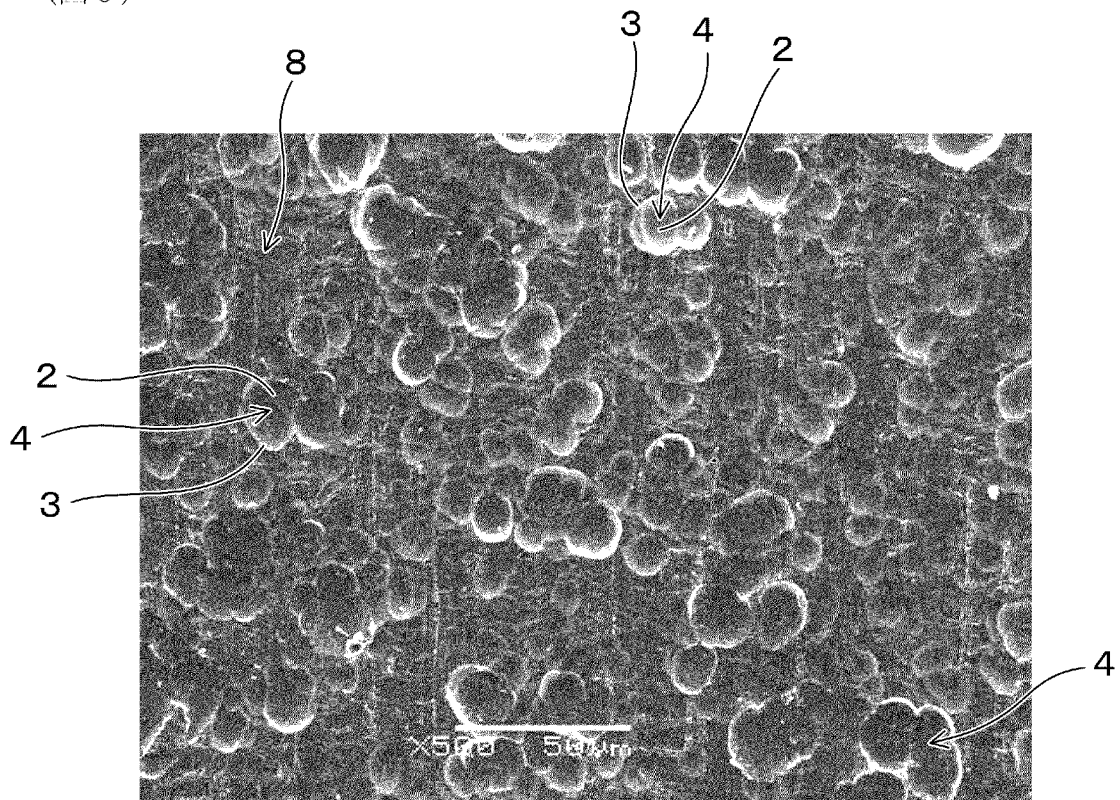
[図5]

(図 5)



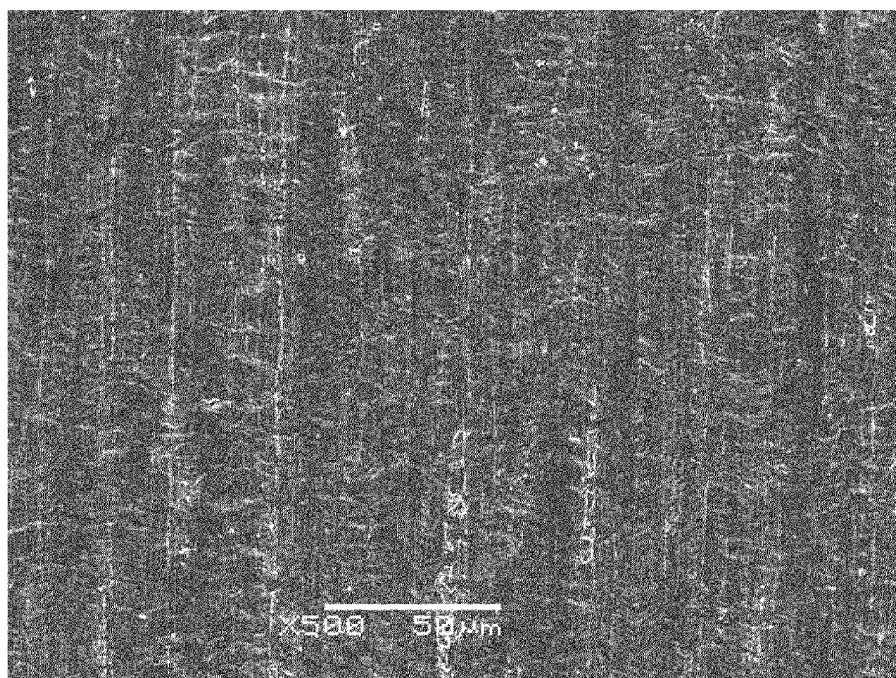
[図6]

(図 6)



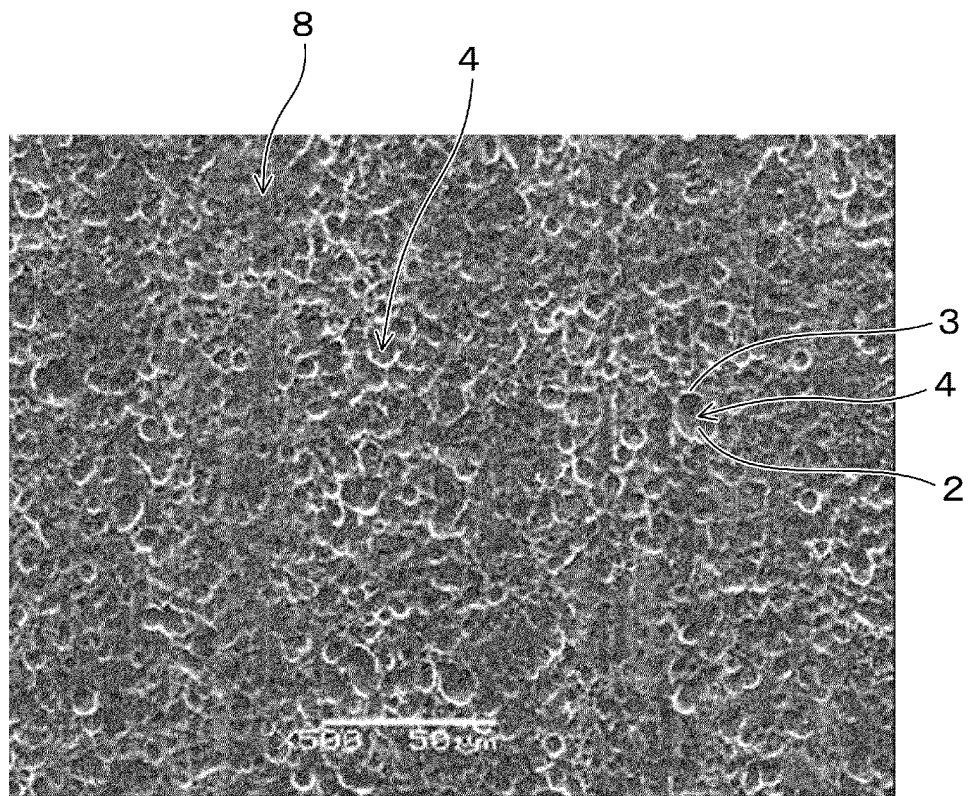
[図7]

(図 7)



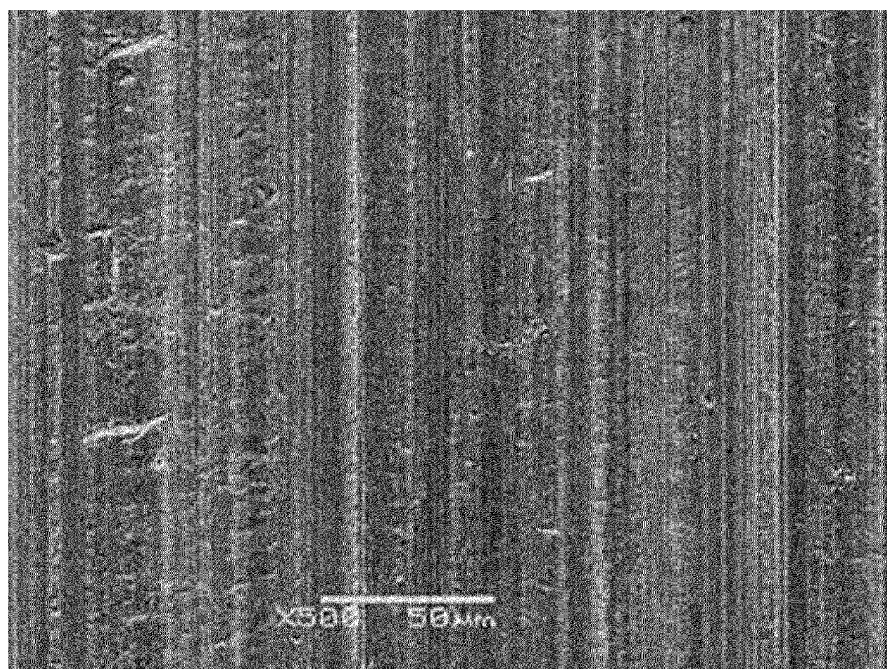
[図8]

(図8)



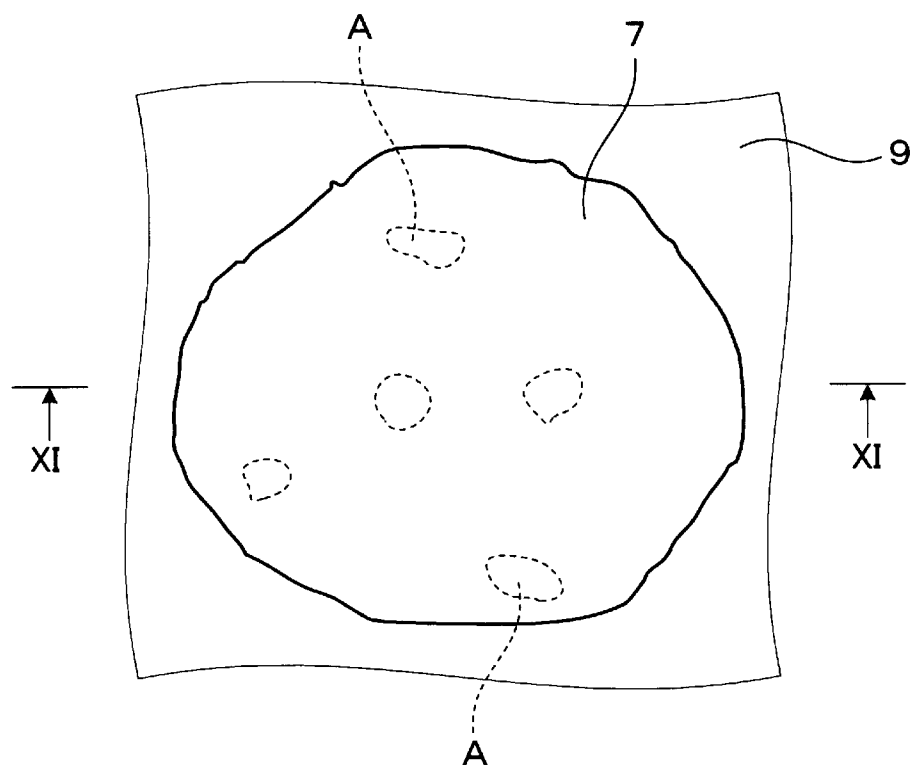
[図9]

(図9)



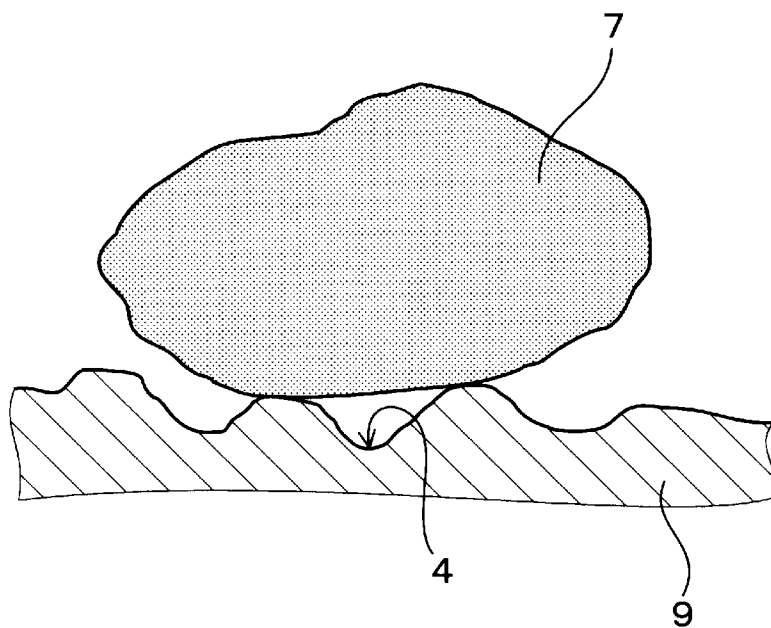
[図10]

(図 1 0)



[図11]

(図 1 1)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066085

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/70(2006.01)i, B21D33/00(2006.01)i, B30B3/00(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i, H01G11/70(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/64(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)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)

H01M4/70, B21D33/00, B30B3/00, C25D7/00, H01G11/70, H01G11/86, H01M4/13, H01M4/64, H01M4/66

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 | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

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<br>Y    | JP 2013-110049 A (Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.),<br>06 June 2013 (06.06.2013),<br>paragraphs [0001] to [0009], [0011] to [0021];<br>fig. 3<br>(Family: none)                                                   | 1-6<br>7              |
| Y         | WO 2013/128685 A1 (Sumitomo Light Metal Industries, Ltd.),<br>06 September 2013 (06.09.2013),<br>paragraphs [0041] to [0044]<br>& CN 104160536 A & KR 10-2014-0136950 A<br>& EP 2822068 A1 & US 2015/0099170 A1 | 7                     |

☒ 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  
28 August 2015 (28.08.15)

Date of mailing of the international search report  
08 September 2015 (08.09.15)

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/JP2015/066085

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2005-310502 A (Sanyo Electric Co., Ltd.),<br>04 November 2005 (04.11.2005),<br>paragraphs [0001] to [0008]; examples; fig. 7<br>& US 2005/0233066 A1                                                                         | 1-6                   |
| X         | JP 2005-158397 A (NGK Spark Plug Co., Ltd.),<br>16 June 2005 (16.06.2005),<br>claims 1 to 6; paragraphs [0001] to [0013],<br>[0019] to [0021]; experimental examples; fig. 4<br>to 5, 9<br>& US 2005/0112469 A1 & EP 1542297 A2 | 1-4                   |
| A         | JP 11-135368 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>21 May 1999 (21.05.1999),<br>entire text<br>& CN 1215903 A & US 6195251 B1                                                                                                           | 1-7                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/70(2006.01)i, B21D33/00(2006.01)i, B30B3/00(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i,  
H01G11/70(2013.01)i, H01G11/86(2013.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/64(2006.01)i,  
H01M4/66(2006.01)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（I P C））

Int.Cl. H01M4/70, B21D33/00, B30B3/00, C25D7/00, H01G11/70, H01G11/86, H01M4/13, H01M4/64, H01M4/66

## 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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>Y          | JP 2013-110049 A（三菱アルミニウム株式会社）2013.06.06,<br>段落[0001]-[0009], [0011]-[0021], 図3（ファミリーなし）                                                     | 1-6<br>7       |
| Y               | WO 2013/128685 A1（住友軽金属工業株式会社）2013.09.06,<br>段落[0041]-[0044] & CN 104160536 A & KR 10-2014-0136950 A<br>& EP 2822068 A1 & US 2015/0099170 A1 | 7              |
| X               | JP 2005-310502 A（三洋電機株式会社）2005.11.04,<br>段落[0001]-[0008], 実施例, 図7 & US 2005/0233066 A1                                                       | 1-6            |

☒ 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

2 8 . 0 8 . 2 0 1 5

## 国際調査報告の発送日

0 8 . 0 9 . 2 0 1 5

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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）

宮田 透

4 X

4 8 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                               |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| X                     | JP 2005-158397 A (日本特殊陶業株式会社) 2005. 06. 16,<br>請求項 1-6, 段落[0001]-[0013], [0019]-[0021], 実験例, 図 4-5, 9<br>& US 2005/0112469 A1 & EP 1542297 A2 | 1-4            |
| A                     | JP 11-135368 A (旭硝子株式会社) 1999. 05. 21,<br>全文 & CN 1215903 A & US 6195251 B1                                                                   | 1-7            |