

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-175697

(P2023-175697A)

(43)公開日 令和5年12月12日(2023.12.12)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/04 (2006.01)

H 0 1 M 4/04

Z

H 0 1 M 4/139(2010.01)

H 0 1 M 4/139

H 0 1 M 4/88 (2006.01)

H 0 1 M 4/88

K

H 0 1 G 11/86 (2013.01)

H 0 1 G 11/86

H 0 1 G 13/00 (2013.01)

H 0 1 G 13/00 3 8 1

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全16頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2023-133066(P2023-133066)

(22)出願日 令和5年8月17日(2023.8.17)

(62)分割の表示 特願2019-153156(P2019-153156)
の分割

原出願日 令和1年8月23日(2019.8.23)

(71)出願人 510009832

エムテックスマート株式会社

神奈川県横浜市港北区新横浜三丁目6番
地12

(72)発明者 松永 正文

神奈川県横浜市港北区下田町3-15-
4-2

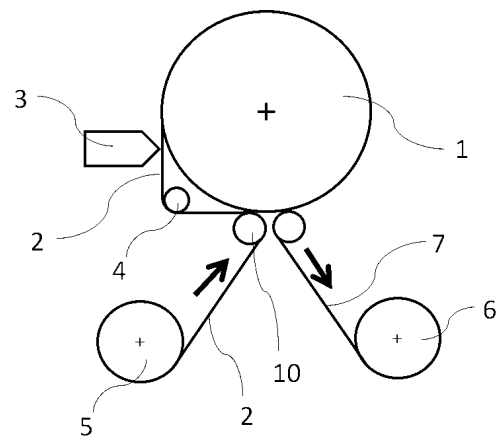
(54)【発明の名称】 塗布方法及び塗布装置

(57)【要約】

【課題】 全固体電池、半固体電池を含む二次電池や燃料電池の生産性と品質を高くする。

【解決手段】 加熱吸着ロールの上流に小径ロールを設け、前記小径ロール上またはOFFロール上でスロットノズルを用いて電極スラリーを塗布し、加熱吸着ロールで瞬時に溶媒を蒸発させて電極を形成する。

【選択図】 図1



10

20

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ロール・ツー・ロールで移動する基材に対してスロットノズルの先端から固形分と溶媒を含む液状のコーティング剤を液膜で塗布する方法であって、室温でのスロットノズル先端の真直度を2マイクロメートル以下に研磨する工程と、50乃至200℃に加熱した直径が200ミリメートル以上の加熱ロールまたは加熱吸着ロール、加熱ベルト、加熱吸着ベルトから少なくとも一つの加熱移動手段を選択し基材と接触させる工程と、該加熱移動手段の上流の近傍に該加熱移動手段の直径より小径のロールを設置する工程と、前記加熱移動手段に基材が接触する直前であって前記加熱移動手段の熱伝導による前記スロットノズル先端と基材間の位置精度に影響しない基材のオフロールの位置にスロットノズルを設置する工程と、前記基材にコーティング剤をスロットノズルの先端から液膜で塗布する工程と、塗布した直後、加熱移動手段に基材が接触することにより前記基材上のコーティング剤の溶媒を揮発させることを特徴とする塗布方法。

10

【請求項 2】

広幅の基材、または広幅基材を接触させ加熱し同時に移動する加熱吸着ロール、加熱ロール、加熱吸着ベルト、加熱ベルト、加熱吸着テーブル、加熱テーブルから選択した加熱移動手段上の基材と、前記基材に対応した広幅スロットノズルとを相対移動して溶媒と固形分を含むコーティング剤を前記スロットノズルにより液膜で塗布する方法であって、前記加熱移動手段は50乃至200℃に加熱する工程と、前記基材または前記加熱移動手段上の基材に対峙した位置で前記基材とスロットノズル先端間の距離をコーティング剤の液膜厚以上に離す工程と、前記スロットノズル先端から吐出し、該吐出方向に延びる液膜に対しスロットノズル先端の液膜の両サイドから流出した圧縮気体または溶媒微粒子を混入した圧縮気体は前記液膜に沿ってアシストしながら前記基材にコーティング剤を塗布する工程からなることを特徴とする塗布方法。

20

【請求項 3】

前記コーティング剤の固形分濃度が10重量パーセント以下の低固形分で低粘度であることを特徴とする請求項2の塗布方法。

【請求項 4】

広幅基材、または広幅基材を接触させ加熱し同時に移動する加熱吸着ロール、加熱ロール、加熱吸着ベルト、加熱ベルト、加熱吸着テーブル、加熱テーブルから選択した加熱移動手段上の前記基材と、広幅基材に対応した広幅塗布ヘッドを相対移動して溶媒と固形分を含むコーティング剤を圧縮気体で粒子にして塗布する方法であって、前記加熱移動手段は50乃至200℃に加熱する工程と、前記広幅基材または前記加熱移動手段上の基材に対峙した位置で、スリット溝幅が1乃至30ミリメートル、広幅基材対応のスリット溝長さが50乃至1500ミリメートルのスリットノズル内で前記コーティング剤を圧縮気体によるスプレーまたはパルスのスプレーで粒子にする工程と、該粒子をスリットノズルの開口から圧縮気体と一緒に噴出して基材に塗布することを特徴とする塗布方法。

30

【請求項 5】

基材と塗布ヘッドを相対移動し、溶媒と固形分とからなるコーティング剤を基材に塗布ヘッドで塗布する方法であって、基材にスロットノズルにより液膜で塗布する工程と、50乃至200℃に加熱した加熱移動手段上の基材上の塗膜に前記コーティング剤を圧縮気体で粒子にして圧縮気体と共にスリットノズル開口から噴出し積層塗布する工程とからなることを特徴とする塗布方法。

40

【請求項 6】

ロール・ツー・ロールで移動する広幅基材に対して前記基材に対応した広幅スロットノズルの先端から固形分と溶媒を含むコーティング剤を液膜で塗布する塗布装置であって、基材は直径が200ミリメートル以下の小径ロールと直径が200ミリメートル以上の50乃至200℃に加熱した加熱ロールまたは加熱吸着ロールの加熱移動手段間に5乃至150ニュートンの張力を設け、基材が前記加熱移動手段に接触する直前の基材のオフロールの位置に室温で先端の真直度が2マイクロメートル以下になるように研磨したスロット

50

ノズルを設置し、前記基材にコーティング剤をスロットノズルの先端から液膜で塗布することを特徴とする塗布装置。

【請求項 7】

広幅の基材、または広幅基材を加熱し同時に移動する加熱吸着ロール、加熱ロール、加熱吸着ベルト、加熱ベルト、加熱吸着テーブル、加熱テーブルから選択した加熱移動手段上の基材と、前記基材に対応した広幅スロットノズルとを相対移動して溶媒と固形分を含むコーティング剤を前記スロットノズルにより液膜で塗布する方法であって、基材または加熱移動手段上の基材に対峙した位置で前記基材とスロットノズル先端の距離をコーティング剤の液膜厚以上に離し、前記スロットノズル先端から吐出し、該吐出方向に延びる液膜に対しスロットノズル先端の液膜の両サイドから流出した圧縮気体または溶媒微粒子を混入した圧縮気体は前記液膜に沿ってアシストさせ前記基材にコーティング剤を塗布することを特徴とする塗布装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は電池向け材料の基材への塗布にマスクを不要にする、あるいはマスクに重きを置かない塗布方法を用いて電池を製造する方法に係わり、より具体的には主にスラリーなどの液体の液膜で長尺の電池用基材、例えば燃料電池や二次電池用基材に電極用スラリーや電解質材料等を塗布する業界でスロットダイ、スリットダイ、スロットノズル等と呼ばれるヘッドによる塗布方法により製造した燃料電池や二次電池等の電池に係る。或いは電極用スラリーなどをミストにしたり圧縮気体を用いて二流体スプレーし基材に塗布するとき所望する塗布パターン外に粒子が飛び散らないか性能に影響しないレベルにして電池を製造する方法に係わる。二次電池は充放電する蓄電池であって、例えばリチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー電池、次世代二次電池の代表格の全固体電池、半固体電池、金属空気電池等を含む。

20

基材の材質、形状は特に限定せず燃料電池や二次電池用基材であれば良く、例えばアルミニウム、銅、ステンレススチールなどの金属製箔、あるいはポリマー導電性フィルムの正極負極の集電体、セパレーター、半固体電池用電解質ポリマー、全固体電解質層、集電体に形成した活物質を含む電極層、更に電極層上に積層された電解質層などがあげられる。燃料電池の場合の基材は電解質膜やガス拡散層などがあげられる。塗布する材料は二次電池では活物質を含む正極または負極用電極スラリー、電解質ポリマー溶液、電解質スラリーなどで良く、スロットノズルにより塗布するとパターン塗布する場合でもマスクは不要で、生産性の面で特に効果的である。

30

また、本発明でのスロットノズルは少なくともヘッドのスラリーが流出する開口部に対し少なくとも片側に圧縮気体を流して圧縮気体でアシストしながら塗布する方法や、低圧例えば0.2乃至0.5 MPa程度の液圧でエアレススプレーノズルで液体をスプレーしスプレー粒子になる前の液膜の箇所で単数または複数のノズルを使用してスプレーパターンをラップさせながら塗布するマイクロカーテンコートによる塗布を含む。またスリットの開口部内で、またはスリットの上流でスラリーの粒子（ミスト）を発生させてスリット開口部からミストを噴出して塗布するミスト噴出ノズルによる塗布方法も含む。更にはスプレーヘッドに一行または複数列に複数のスプレーノズルを配置し溶融体や液体を圧縮気体で繊維化あるいは粒子化するメルトブローン式スプレーノズルヘッドであってノズルのスプレー角度が20度以下の狭い角度のスプレーノズルによる塗布も含む。

40

また、本発明はスーパーキャパシタと呼ばれる電気二重層コンデンサや積層セラミックコンデンサ（MLCC）などのコンデンサ製造にも応用できる。またMLCCの構造を利用した全固体電池にも応用できる。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウムイオン二次電池用集電体に正極或いは負極電極用活物質スラリーをスロットノズルで間欠のパターンまたは連続塗布し乾燥していた。一般的に前記スラリーは主

50

に正極用には活物質粒子例えば三元系とフッ化ビニリデン（PVDF）などのバインダーと溶媒からなり、正極の場合導電助剤のカーボンナノファイバーや単層カーボンナノチューブあるいはグラフェンが好ましく用いられていた。一方負極は活物質としてカーボンのみまたはそれにシリコンや酸化シリコン（SiO_x）を加えて同じくバインダーと溶媒を加えてスラリーにして同じく間欠のパターンまたは連続塗布し乾燥させて電極を形成していた。

負極のバインダーはゴム系バインダーが用いられ溶媒は水が多く用いられていた。一方燃料電池の電極形成にスロットノズルを使用する場合スロットノズルヘッドと対峙したバックロールを加熱するとスロットノズルの先端付近が乾燥するのでそれを防ぐためバックロールを冷却する試みがなされている。

10

【0003】

特許文献1はリチウムイオン二次電池のカソードをスロットダイ（ノズル）などにより作成する方法である。

【0004】

特許文献2は燃料電池用電解質膜に電極用スラリーをスロットダイ（ノズル）によりロール・ツー・ロール（Roll to Roll）方式で製造する方法である。

【0005】

一方全固体電池の正極電極形成は活物質粒子と電解質粒子と必要により導電助剤のカーボンやカーボンナノファイバーなどを付加し溶媒を加えてスラリーにしてスプレイやスロットノズルなどで集電体などの基材に塗布していた。またバインダーは焼成した際に不均一な残炭となることから最低限のバインダーを加えることが理想であった。また半固体電池（Semi solid Batteries）の場合はポリマー電解質をゲル状にして流動性を持たせ活物質と混合して集電体または電解質ポリマーまたはセパレーターに塗布し電解質ポリマーと集電体の間に電極が位置するように前記集電体、電解質ポリマー、セパレーターのいずれかまたは両方に塗布し電極を介在させたら良い。

20

更に本発明では、リチウムイオン二次電池の電極を電極活物質と導電助剤とバインダーからなるスラリーを集電体に塗布して乾燥させ両極の電極を形成することができるし、全固体電池で集電体に電極粒子と導電助材とバインダーと溶媒からなるスラリーを塗布し加熱して電極形成したのち、液状またはゲル状電解質を電極粒子間に注入して乾燥し電解質固体膜を形成させることができる。

30

スロットノズルは生産スピードを上げられるために効果的であるが加熱吸着ロールや加熱ロールと対峙してセットする「ONロール」では以下の問題があった。前記のバインダーであるPVDFやゴム系バインダーを溶解あるいは分散する水やN-ヘプタンの溶媒を単独で、あるいはノルマルメチルピロリドン（NMP）などのバインダーを良く溶解できる有機溶剤と混合して使用する場合、塗工の際のバックロールとしての加熱吸着ロールまたは加熱ロールの熱がスロットノズル先端に伝導し、特に塗布休止時スロットノズルの先端内の溶媒が揮発していた。また燃料電池の電極形成では水やアルコールなどのスラリーの溶媒の蒸発分が温度差で加温しないスロットノズルの先端に結露して、結露した溶媒がスラリーの塗布面に付着したり、間欠塗布終了後も尾を引いて均一なパターン形成ができないなどして悪影響を与えていた。

40

それを防ぐためノズルを含めた装置を加熱する方法があるが加熱するとスロットノズルのノズル先端が乾燥しやすくなり、ノズル開口部に皮張りが発生しスラリーの吐出が不安定になる傾向にあった。

スロットノズルの開口部全体的に皮張が発生するのは論外であるが、ごく微量部分的に皮張りしても業界用語でストリークと呼ばれるスジが発生し致命的な欠陥になっていた。

溶媒が水の場合、皮張りしたバインダーは水で再溶解しない課題があった。

また室温で真円度を数ミクロン以下に研磨装置で研磨した吸着ロールであっても加熱すると複雑な構造故ロールは大きくたわみ変形して真円度が極めて悪かったため加熱吸着ロールのONロール上でスロットノズルにより薄膜で塗布するのは極めて難しかった。

前述のごとく加熱吸着ロールのような複雑な内部構造のロールを加熱すると大きく変形す

50

るが、そのようなロールであっても本発明者らにより発明された特開 2010-149257 はそのような問題を解決しアプリケーション温度の加熱吸着ロールの真円度を 5 マイクロメートル以下にできる画期的方法であった。しかしロールの温度を変更するたびに真円度が変化するため研磨をする必要があった。作業を中断するための生産性低下ばかりでなくその都度特殊装置による研磨作業が必要で高いコストが発生していた。

加熱吸着ロールが変形すると、液膜を介して基材と接触するスリットノズルやスロットノズルあるいはスロットダイと業界で呼ばれる方法で行うとノズル先端と基材との距離が変化し距離が離れ過ぎる箇所が発生する課題があった。そのような現象が起きると特にウェットで例えば 20 マイクロメートル以下の比較的薄膜で塗布するとノズル先端と基材の距離が離れた個所では大きなうろこ状のポーラスの塗布面になり均一な塗布面を得ることは極めて困難であった。

10

特許文献 2 では電解質膜を吸着するロールを冷却して電極インクを電解質膜にスリットノズルで塗布し、ロールを回転移動して冷却ロールに吸着された電解質膜上の電極インクを後工程で熱風や赤外線などで加熱する方法が提案されている。

しかしこの方法を応用すると塗布後、加熱するまで時間がかかるため低粘度のスラリーを塗布すると乾燥までの間に塗面でスラリーの粒子の比重差による沈殿スピードの違いによる移動や表面の流れが生じ品質低下する課題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

20

【特許文献 1】特表 2019-507469

【特許文献 2】特開 2015-15258

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明はこのような課題を解決するためになされたもので、低コストでありながら最高の品質と、生産性を高めることである。詳細には以下を満足することである。つまり加熱吸着ロールや加熱ロールはコスト低減のため真円度を追求しない。基材に塗布されたスラリーは急速に乾燥させて均一な塗膜とする。加熱吸着ロールなどの真円度に重点を置かないため、製造コストを極限まで下げる。一方スロットノズル先端の真直度は室温での高精度研磨装置で研磨することにより 5 ミクロン以下更には 2 ミクロン以内にすること。スロットノズルの室温で高精度にしてもコストは高くないのは業界の常識であるのでスロットノズルを室温で使用して加熱吸着ロールまたは加熱ロールの熱の影響が皆無またはほとんど無視できるレベルにすることである。

30

小径ロールは業界では室温の研磨で真円度を ±1.5 マイクロメートル以内にすることが容易にできる。

また圧縮気体を塗布時のサポートとするエアアシストスロットノズルやミスト噴出スリットノズル或いは圧縮気体で微粒子化する二流体スプレイのマルチノズルタイプのメルトブローン式スプレイノズルヘッドは気体の流れで加熱吸着ドラムや加熱した小径ロールなどからの熱の影響を受けにくくなるのでドラム上などのオンロールでの塗布も可能である。

40

またこのオンロール方法は瞬間的に溶媒を揮発させ電解質膜にダメージを与えないので燃料電池の電解質膜やガス拡散層への電極形成にも好適である。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は前述の課題を解決するためになされたもので、加熱しない真円度の高い小径ロールを活用して直径が 200 乃至 1000 ミリメートルのあるいはそれより更に大きい大径加熱吸着ロールまたは加熱ロールと組み合わせ、加熱していない小径ロールの ON ロールまたは OFF ロール上にスロットノズルを設置して基材とスロットノズル先端の距離を高精度に保持しながらスラリーを連続またはパターンコーティングできるようにする。小径ロールは単純形状でよいので加熱しても真円度を精度良く保持できるので加熱すること

50

ができる。本発明は加熱吸着ベルトや加熱ベルト上でヘッドと基材の距離を離すことができる圧縮気体を使用するエアアシストスロットノズル、ミスト噴出スリットノズル、メルトブローン式スプレインノズルヘッドなどは使用して塗布ができ、瞬時に乾燥させることができる。本発明の目的は高品質の燃料電池電極形成、二次電池電極形成、更には全固体電池やポリマーリチウム電池等の電解質層を形成するに当たり積層し高性能な燃料電池、二次電池、全固体電池や空気電池を含む次世代二次電池を高速生産し大量に提供することである。

より具体的にはロール・ツー・ロール (Roll to Roll) の二次電池用基材を加熱吸着ロールまたは加熱ロールに移動する直前にスロットノズルで電極用スラリー等を塗布し、加熱吸着ロール、加熱ロール、加熱ベルト、加熱吸着ベルト等の上で溶媒を瞬時に揮発させ高性能の電極層等を形成し、電解質層を積層したりして高性能な二次電池や燃料電池等を製造する。尚基材の移動は連続的でも間欠的でも良い。良好な電極パターンを所望し塗布開始時または終了時のパターンの美しさを求める場合で、粘度の特に低いスラリーを塗布する場合はスロットノズルまたはエアアシストスロットノズルを用いて塗布開始時や終了時に基材を停止し、塗布終了時はノズルを基材から離す方向に移動させ、塗布開始時はノズルを基材に近づける様に移動することで達成できる。また基材の移動方向と直交してメルトブローン式スプレインノズルヘッドやミスト噴出スリットノズルなどをトラバースして塗布する場合は間欠的に加熱ロールなどを移動して加熱ロール等の停止時に塗布することが望ましく、粒子にして塗布する場合はONロール上でもよい。もちろんのこと枚葉の基材には、基材の加熱吸着ロールなどの加熱移動装置でなく加熱テーブルや加熱吸着テーブルに基材をセットして基材と塗布機であるエアアシストスロットノズル、ミスト噴出スリットノズル、メルトブローン式スプレインノズルから選択して相対移動をさせて電極スラリーを塗布し所望する電極パターンを形成できる。

【0009】

本発明は電池用の長尺の基材を連続的または間欠的に移動して基材に電極用スラリーをスロットノズルで塗布し電極を形成し電池を製造する方法であって、電極用スラリーを塗布した基材を加熱し移動する加熱移動手段であり、基材の吸着を付加した加熱吸着ロールを設ける工程と、前記加熱吸着ロールの上流に加熱吸着ロールに近接して前記加熱吸着ロールより小径の少なくとも一つのロールを設ける工程と、前記小径ロール上と加熱吸着ロールに前記基材が接するまでとの間でスロットノズルをもって電極用スラリーを塗布する工程とからなることを特徴とする電池の製造方法を提供する。

【0010】

本発明は前記基材の加熱移動手段が加熱吸着ロール、加熱ロール、加熱ベルト、加熱吸着ベルトの基材の移動手段から選択され、前記基材が前記移動手段を外れた箇所で5乃至150ニュートンの張力をかけながら移動することを特徴とする電池の製造方法を提供する。

【0011】

本発明は前記小径ロールの前後の基材に5乃至150ニュートンの張力をかけ、前記小径ロールの前後のオフロール上で電極スラリーを塗布することを特徴とする電池の製造方法を提供する。

【0012】

本発明は前記スロットノズルがエアアシストスロットノズルまたはミスト噴出スリットノズルであって基材とノズルヘッドの距離を0乃至30ミリメートルに設定することを特徴とする電池の製造方法を提供する。

【0013】

本発明は電池が二次電池または燃料電池であって、加熱吸着ロール、加熱ロール、加熱ベルト、加熱吸着ベルトから少なくとも一つの基材の加熱移動手段を選択し、エアアシストスロットノズルまたは圧縮気体を伴うミスト噴出ノズルまたは圧縮気体によるエアカーテンを併用したメルトブローン式スプレインノズルヘッドを前記加熱移動手段と対峙して相

10

20

30

40

50

対移動して前記加熱移動手段で移動する基材に電極スラリーを塗布することを特徴とする電池の製造方法を提供する。

【0014】

本発明は前記加熱吸着ロールまたは加熱ロールの真円度が±50マイクロメートル以下であって、前記加熱吸着ロールまたは加熱ロールに基材が接触する直前のオフロール上で電極スラリーを塗布することを特徴とする電池の製造方法を提供する。

【0015】

本発明は電池が二次電池であって前記基材が集電体、電解質膜、セパレーター、電極層形成集電体、電極層・電解質層形成集電体から選択され、前記電極スラリーが電極スラリー、電解質スラリー、電解質溶液から選択されることを特徴とする電池の製造方法を提供する。

10

【0016】

本発明は前記二次電池が全固体電池または半固体電池であることを特徴とする電池の製造方法を提供する。

【0017】

本発明は前記スロットノズルまたはスラリーの温度がスラリーに含有される溶媒の沸点以下とし、前記加熱吸着ロールの温度が前記スロットノズルまたはスラリーの温度より30℃以上高いことを特徴とする電池の製造方法を提供する。

【0018】

本発明の前記スラリーは室温でハンドリングすることを特徴とする電池の製造方法を提供する。

20

【0019】

本発明は電池用の長尺の基材を連続的または間欠的に移動して基材に電極用スラリーを圧縮気体と併用して塗布し電極を形成し電池を製造する方法であって、前記電池が二次電池または燃料電池であって、加熱吸着ロール、加熱ロール、加熱ベルト、加熱吸着ベルトから少なくとも一つの基材の加熱移動手段を選択し、エアアシストスロットノズルまたは圧縮気体を伴うミスト噴出ノズルまたは圧縮気体によるエアカーテンを併用したメルトブローン式スプレイノズルヘッドを前記加熱移動手段と対峙して相対移動して前記加熱移動手段で移動する基材に電極スラリーを塗布することを特徴とする電池の製造方法を提供する。

30

【0020】

本発明は加熱テーブルまたは加熱吸着テーブルに電池用基材をセットし、前記基材に電極用スラリーを圧縮気体を併用した塗布機で塗布し四角形の電極を形成し電池を製造する方法であって、前記電池が二次電池または燃料電池であって、前記塗布機がエアアシストスロットノズルまたは圧縮気体を伴うミスト噴出ノズルまたは圧縮気体によるエアカーテンを併用したメルトブローン式スプレイノズルヘッドであって前記基材と相対移動して基材に四角形の電極を形成するに当たり、前記四角形の4辺の内少なくとも2辺はマスクを用いずに電極スラリーを塗布して電極を形成することを特徴とする電池の製造方法を提供する。

【0021】

本発明での前記電解質は半固体電池向けではゲルポリマーやドライポリマーなどを、全固体電池では硫化物系、酸化物系などを使用することが出来る。

40

【0022】

本発明の二次電池等の電極製造方法によれば基材例えば集電体などに電極などのスラリーをスロットノズル、エアアシストスロットノズル、ミスト噴出スリットノズル、メルトブローン式スプレイノズルヘッドで塗布し、瞬間的に加熱吸着ロール等まで移動させ或いは加熱吸着ロール等上で塗布し、瞬時に少なくとも指触乾燥させることができる。基材を濡らした後瞬時に、例えば3秒以内に溶媒量の99パーセント以上を揮発することができるので、所望する塗布分布を維持し、基材と電極の密着性を高め、界面抵抗を低くできるので理想的である。

50

【0023】

また本発明ではスロットノズル方式で塗布する方法のみに限らず、ミスト噴出スリットノズルやメルトブローン式スプレイノズルヘッドを使用できるので、活物質と電解質と導電助剤等からなる材料を別々に独立したノズルヘッドを用いて、あるいはそれらを混合した1種類のスラリー或いは少なくとも2種類以上の材料をメカノケミカル混合して作成したスラリーをミスト状（スプレイ粒子状態を含み超音波などやバブリングなどで煙霧体にすることも含む）にして塗布できる。ミスト状にして噴出する方法はスプレイ法あるいはスプレイに属するパルスのスプレイ法を応用できるので、基材の流れ方法に順番にあるいは順不同に活物質粒子からなるスラリー、電解質からなるスラリー、導電助剤からなるスラリー等の各ヘッドを所望する順番あるいは順不同に配置し、それぞれ所望する量を薄膜で或いは分散塗布し積層して所望する混合状態を形成できる。粒子にして塗布する方法は微細な凹凸を形成できるので電極などの表面積を広くできるので電池の性能アップにつながる。さらにパルスの塗布することでパルス状のパターンの少し大きな凹凸と前記微細な凹凸の組み合わせになるのでより効果的である。またスロットノズルとミスト噴出スリットノズルとの組み合わせで積層でき、それらとまたはそれらの一つの方式とメルトブローン式スプレイノズルと組み合わせスプレイあるいはパルスのスプレイを行うことができる。尚メルトブローン方式スプレイノズルとは一つのヘッドに複数の噴出口（ノズル）が1列或いは複数列配置して広幅基材にスラリー等の液体や溶融樹脂を加圧エア等の圧縮気体によりスプレイするものを指す。

10

【0024】

更に本発明では前述のように単一のノズルヘッドに限定するものでなく複数のヘッドを基材の移動方向やヘッドのトラバース方向に複数列配置し薄膜で積層出来る。特にエアアシストスロットノズルやミスト噴出スリットノズルあるいはメルトブローン式ノズルヘッドを用いることにより平方センチメートル当たりの1層の電極量を0.01~0.3ミリグラムと極めて少量の積層重量を調整できるので導電助剤や少量付加する高機能材料に効果的である。

20

そのため本発明では例えば2~30層の薄膜積層もできる。加熱吸着ドラムなどとの組み合わせで1層当たりの塗布量を少なくできるが、更に1層当たりの塗布量を少なくするにはスラリーや溶液の固形分量を重量比で10%以下例えば3%以下にすることさえできる。このような低固形分、低粘度材料を特に長方形などのパターン塗布するにはスロットノズル方式では極めて難しいが、本発明のエアアシストスロットノズルやミスト噴出スリットノズル更にはメルトブローン式スプレイヘッドを使用することで目的を達成できる。更に本発明ではミスト噴出スリットノズルやメルトブローン方式ノズルヘッドの少なくとも片側のスプレイパターン端（複数のスプレイパターンの一番端のパターンの最端部）に圧縮気体によるエアカーテン手段を設けることでシャープな塗布ラインを形成できる。両側のスプレイパターン端にエアカーテン手段を設けることもできる。メルトブローン式スプレイヘッドの各ノズルのスプレイ角度は20度以下好ましくは15度以下にかつ、基材とノズルの距離を70ミリメートル以下、好ましくは40ミリメートル以下にすることで粒子の飛散が極めて少ない電極パターンを形成できる。前述の圧縮気体によるエアカーテン手段との併用でより良好なマスク無しの電極パターンを形成できる。この工法は燃料電池の電解質膜などへの電極パターン形成にも効果的である。エアレススプレイノズルを使用して例えば0.2乃至0.5MPa程度の低圧でスプレイして粒子になる前の液膜の箇所を使用して塗布するマイクロカーテンコート方式を使用して単数または複数のノズルでスプレイパターンがラップするように塗り重ねることによりマスクを必要としない方法も含まれ、この方法は特に燃料電池の電極形成に効果的である。マイクロカーテンコートはONロール上でも塗布することができるが基材上で電極スラリーを少しでもレベリングさせた後乾燥させることが塗膜分布を良くする為には肝要で、加熱ロール等の直前のOFFロール上で塗布することが好ましい。マイクロカーテンコートの塗布瞬間の流量分布はスプレイの両端が多いフィッシュテイルパターンになり、加熱ロール上では溶媒が瞬時に揮発するため、そのままのパターンでセットされる。そのためピッチ送り等で幾重にもパタ

30

40

50

ーンを塗り重ねることにより、美観を追求しないなら表面積を広くできるので電極性能を向上させることができる。特に燃料電池の電極形成に応用すればマスクはトラバース方向に関しては皆無にできるので効果的である。

【0025】

固形分濃度を上記のようにするメリットはより薄膜にして積層すればするほど所望するごく微量の材料であっても単位面積当たりの塗布量がより均一になるので単一材料だけでなく、交互積層することで複数の材料の理想的な混合状態を作り出すことができる。

【0026】

さらに本発明では例えばスラリーなどを塗布した基材の反対面に同一または別の材料のコートを行う場合、マイクロポラスの通気性基材、例えば無塵紙やPVDFなどの耐熱通気性プラスチックフィルムに重ねて移動して塗布し、加熱ではそれらを介して例えば加熱吸着ドラムを50乃至200℃で加熱し、例えば市販の安価なマイナス60kPa程度の真空度の真空ポンプで吸引して行うと基材への熱伝導が良いのですばやく仮乾燥させることができる。通気性基材は塗布した面を傷つけないことを目的とするので加熱吸着ドラムに巻き付けて使用すると経済的である。また所望する電極パターンを形成するには前記のエアカーテン手段以外に、基材である集電体等にマスクをラミネートして使用することができる。前記基材の電極形成部以外の特に両サイドにグラビアロールなどを使用して粘着剤をポラス状に点在させて、電極サイズにくり抜かれたマスキング基材を貼り付けて移動させスロットノズル、スプレイ法に限らず使用して正確な電極パターンを形成することができる。マスキング基材はスラリーを粒子化するミスト噴出スリットノズルやメルトブローンスプレイ法などに特に効果的である。

【0027】

加熱吸着ロールは例えば熱伝導の良いアルミナのポラスセラミックの円筒成形体を使用でき、ステンレススチールなどの円筒に1乃至3mmのピッチで例えば千鳥に、0.1乃至1mmの直径の多くの孔を形成して製造することが出来る。無数の孔明けは通常レーザーや電子ビームなどで行うことができる。大きい孔や、粗の孔数であってさえも吸着分布をより均一にするため、ドラムの表面に無塵紙やマイクロメートルオーダーなどのポラスフィルムなどを基材にラミネートして搬送したり加熱吸着ドラムに巻きつけて固定して使用できる。巻き付ける場合、例えば複数層巻きができ、あるいは複数の通気性基材を用意して粗めのものから順に微細なものを積層することで安価に加熱吸着ドラムを製作できるので経済的である。またマイクロメートルやナノメートルオーダーの通気性基材を使用するとマイクロやナノメートルオーダーの加熱吸着ドラムと同等の効果があるので性能面からしてコストパフォーマンスが抜群である。あるいはそれらは単数複数に限らず基材と一緒に巻き出し、巻き取りで使用することもできる。

【0028】

本発明は将来想定外の極薄膜で変形しやすく扱いづらい基材、例えば燃料電池の10マイクロメートル以下の電解質膜になっても直接電極用スラリーなどをスロットノズル等により薄膜で、必要により積層して品質的に安定した電極や電解質層などを形成し燃料電池や二次電池等の電池を製造することができる。

【発明の効果】

【0029】

上記のように本発明によれば高品質の電極や電解質層を形成でき、ひいては高性能な全固体電池などの二次電池等の電池や燃料電池を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】本発明の実施の形態に係る加熱（吸着）ロールと小径ロールと基材とスロットノズルの配置略断面図である。

【図2】本発明の実施の形態に係る、加熱（吸着）ロール、小径ロール、基材とスロットノズルの組み合わせに関する略断面図である。

【図3】本発明の実施の形態に係る加熱（吸着）ロール、基材、小径ロール、スロットノ

ズルなどの配置と通気性基材等の移動方向に関する略断面図である。

【図４】本発明の実施の形態に係る第二の電極形成のための反転した基材その他の構成物に関する略断面図である。

【図５】本発明の実施の形態の第二の電極形成の応用編の基材等の移動方向の略断面図である。〔図５－２〕本発明の実施の形態の加熱（吸着）ロール上の基材の進行方向と直交してメルトブローン式スプレイヘッドをトラバースしながら塗布している概略図である。

【図６】本発明の実施の形態に関する基材の両面に電極形成した略断面図である

【図７】本発明の実施の形態に関するエアアシストスロットノズルの略断面図である。

【図８】本発明の実施の形態に関するミスト噴出スリットノズルによる基材へのパターンコート

の略断面図である。

【図９】本発明の実施の形態に係わる圧縮気体によるエアカーテン手段を備えたメルトブローン式スプレイノズルヘッドによるパターンコートの概略図である。

【図１０】本発明の実施の形態に関するエアカーテン手段を備えたメルトブローン式スプレイノズルヘッドからのスプレイの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００３１】

以下、図面を参照して本発明の好適な実施形態について説明する。なお、以下の実施形態は発明の理解を容易にするための一例にすぎず本発明の技術的思想を逸脱しない範囲において当業者により実施可能な付加、置換、変形等を施すことを排除するものではない。

【００３２】

図面は本発明の好適な実施の形態を概略的に示している。

【００３３】

図１において加熱吸着ドラム１の上流に加熱吸着ドラムより小径の小径ロール４を設け、巻き出し装置５で巻き出された基材２はニップロール１０を経由し小径ロール４と加熱吸着ドラム１間のOFFロール上でスロットノズル３で図示していない電極スラリーなどを塗布し下流の巻取り装置６で巻き取る。加熱吸着ドラムには図示していないマイクロメートルオーダーの通気性基材を１重または複数重ね巻きすることができる。基材には反対側に電極が形成されていても良い。またスロットノズル３での基材への塗布は小径ロール４上のONロールでも良く、小径ロールの前後であって加熱吸着ロールまでのOFFロールでも良い。理想的には加熱吸着ドラムぎりぎりのOFFロール上で行うと塗布とほぼ同時に加熱吸着が始まるので乾燥の面からも理想的である。特にOFFロールで行う際は基材に５乃至１５０ニュートンの張力がかけられているのが望ましい。スロットノズル内の開閉バルブ機構は図示されていない業界で一般的に使用されるサックバックタイプにすることによりクリーンカットできるので長方形や正方形の電極パターンを形成できる。また移動方向に直交して複数のパターンを設けたい場合は所望するパターン寸法に形成したシムを組み付けると

可能である。

【００３４】

図２は図１の構成に小径ロール（１４，１４′）を複数設置した図である。スロットノズル１３の配置は小径ロール１４，１４′上のONロールでも良く前後の、OFFロールでもよい。また小径ロールは加熱しても良い。

【００３５】

図３は小径ロール３４上のONロールでスロットノズル３３により基材３２に電極スラリーを塗布し電極パターン２０５を形成している。加熱吸着ロール３１上で乾燥した電極２０５に保護基材３８を保護基材巻き出し装置３９で巻き出し基材３２、電極２０５に積層して複合体として巻取り装置３６で巻き取っている。保護基材は通気性基材でも良く、材質、種類、形状を限定しないがコスト的に一番安く、電極が転写されないものあるいは転写しにくいものから選択したら良い。加熱した真円度の良い小径ロール上でスロットノズルを用いて塗布することができる。加熱した小径ロール上ではエアアシストスロットノズル或いはミスト噴出スリットノズルやメルトブローン式スプレイが効果的であり、そ

10

20

30

40

50

れらでは加熱吸着ロール上で塗布することもできる。

【0036】

図4は第一の電極が形成された基材42の上流でバックシート165が剥離されバックシート巻き取り装置102で巻き取る。反対面に第一の電極が形成されている位置を検知センサーで検知しスロットノズル43で第二の電極または同一の電極を形成するため電極用スラリーが塗布される。第一の電極を保護して加熱吸着ドラム上を移動した通気性基材138は通気性基材巻き取り装置101で巻き取られる。第一と第二の電極が形成された基材は新たな保護基材148と一緒に巻き取り装置46で巻き取られる。保護基材は通気性基材でも良いが電極面に影響がなくコストが低いものを選択することができる。

【0037】

図5は電極形成をスロットノズルの代わりにスプレー方式で行っている略断面図である。スプレー以外は図4とほぼ同じ構成にすることもできる。電極スラリーをミストにしたミスト噴出スリットノズルやスロットノズルから流出する電極インクに沿わせた圧縮気体と一緒に塗布するエアアシストスロットノズル塗布方式が好適である。あるいは圧縮気体によるエアカーテン手段を併用した狭角スプレー群からなるメルトブローン式スプレーノズルヘッド203を使用した塗布方法はマスクを不要にすることができる。しかしそれ以外の一般的なスプレーはスプレー粒子の飛散が大きいいため所望するパターン形状のマスクを設置すべきである。基材は燃料電池用電解質膜で良く、リチウムイオン電池用セパレーターでも良い。またこの工法は第二の電極形成に限定するものでなく基材の片面だけに電極あるいは電解質層を形成できる。

【0038】

図5-2は図5の加熱ドラム（ロール）51上の基材に基材の進行方向と直交してトラバースしながらメルトブローン式スプレーノズルヘッド203により塗布しつつあるパターンの図である。スプレーヘッド203のスプレーノズル数を増やすことでトータルの塗布パターン幅を広くできる。

【0039】

図6は基材302の両サイドに第一の電極305と第二の電極305'が形成され第二の電極に保護基材348が積層されている断面図である。基材が電解質膜で正極、負極が形成される燃料電池に向いている。二次電池で幾重にも集電体と電極を積層する場合は第二の電極は第一の電極と同じ極の電極で良い。

【0040】

図7はエアアシストスロットノズル（AAS）の略断面図である。電極スラリー770は液膜のままAASの内部を通過してAASのヘッド先端から吐出される。同時にヘッドの両サイドから流出する圧縮ガスで液膜はアシストされ基材702に塗布され電極となる。特に間欠塗布して四角形のパターンを形成するとき電極スラリーのON/OFFに対して圧縮ガスのON/OFFタイミングを調整する工夫をすることでシャープな電極パターン705のエッジを形成できる。圧縮ガスの流出は連続でも間欠でも良い。基材表面に凹凸があるとき圧縮ガスの力でスラリーを押し込むことができるので特に効果的である。圧縮ガスに溶媒微粒子を混入させることでノズル先端を潤し、固形物のビルドアップを防ぐこともできる。

【0041】

図8はミスト噴出スリットノズル803の略断面図である。ミスト噴出ノズル803と基材802を相対移動させながらミストになった電極ミスト880が基材802に塗布されることで電極805を形成できる。ミストはスリットノズル上流で超音波やバブラー或いはスプレー粒子を至近距離で液面等に衝突させて微粒化しキャリアガスでスリットノズル内部に移動させることができる。

あるいはスリット溝幅の広いスリットノズル内で電極スラリーを圧縮ガスでスプレーしスプレー粒子にしてスリットノズルの開口から噴出できる。スリットノズルはスリット溝幅890が基材802の移動方向と直交した基材幅方向に所望する長さに長く延びてスリット開口部が形成される。尚、スリット溝幅890は基材と相対移動する移動方向に1乃至

10

20

30

40

50

30ミリメートルにすれば良く、スリットの長さはスリット溝より長く例えば50乃至1500ミリメートルにすることができる。例えば塗布幅が1000ミリメートルの基材に塗布する場合はスリット長が1000ミリメートルのスリットノズルを使用すればよく、基材の進行方向とスリットノズルは直交または略直交すればよい。狭幅の例えば100ミリメートルのスリット長のノズルを使用する場合は、基材と直交して100ミリメートル狭幅スリットノズルをトラバースして1000ミリメートル x 100ミリメートルのパターン塗布をすることができる。

間欠のパターン塗工の場合、前記スリット溝幅は基材の移動方向に対し、5ミリメートル以下にすることにより塗布始め、塗布終了のパターンの端部のシャープさと膜厚分布を維持できる。また10ミリメートル以上にとると薄膜積層と同じ効果になるので連続的に塗工する方式に向いている。勿論複数のミスト噴出スリットノズルを基材移動方向に複数列配置するとより良いことは言うまでも無い。

【0042】

図9はメルトブローン式スプレイノズルヘッドの狭い角度の複数のスプレイノズルを隣り合うスプレイパターン903が干渉するように一列に配置し、隣り合うスプレイノズルの上流の独立した二つの開閉機構のパルス的にスプレイタイミングをずらして空中でスプレイ流が干渉しないようにしながら最終的には塗り重ねができる様にする。更に両端のスプレイパターンの最端部ぎりぎりの箇所にエアカーテンノズル990から細く圧縮気体を流下させてスプレイ粒子を外側に出さないようにして電極905を形成できる。

図9-2はメルトブローン式スプレイノズルヘッドの複数のノズルの配置を二列にしたもので同じ効果が得られる。

【0043】

図10はメルトブローン式スプレイノズルヘッドに一列に配列した複数のスプレイノズル1003からのスプレイ流1100と基材1002にスプレイした最両端のスプレイ流の粒子が外部に飛散しないように圧縮気体をエアカーテンノズル1200から流下させエアカーテン形成する図である。基材が燃料電池電解質膜の場合、電解質膜の進行方向と直交してメルトブローン式スプレイノズルヘッドをトラバースして両端のエアカーテン間の幅の電極をマスク無しで形成できる。スプレイはパルス的に行い、スプレイパターン間が重なるようにピッチ移動して均一な分布を得ることができる。複数のスプレイノズルを2列乃至5列にして均一さを高めたり、トラバーススピードを上げて生産性を高めることができる。

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明は二次電池の中でも特に全固体電池や半固体電池の次世代二次電池に効果的であるが更に広範囲に適用できる。スーパーキャパシタの電極形成に効果的である。燃料電池の電極形成に効果的である。更には長尺の基材に液体や溶融体をロールto ロール方式で塗布する機能性材料を含むコーティング剤や接着剤・粘着剤を塗布した製品に効果的である。建材等の壁紙やラベルなど以外の異分野のアプリケーション例えばエレクトロニクス分野のレジストコーティング、フラットパネルディスプレイ分野のコーティング、ニューデリバリーシステムなどのほり医薬品などへのコーティング広範囲のアプリケーションに効果的である。

【符号の説明】

【0045】

1, 11, 31, 41, 51	加熱（加熱吸着）ドラム
2, 12, 32, 42, 302, 702, 802, 902	基材
3, 13, 33, 43	スロットノズル
4, 14, 14', 34, 34', 44	小径ローラー
5, 25, 35, 45, 55	基材巻き出し装置
6, 26, 36, 46, 56	基材巻き取り装置

10

20

30

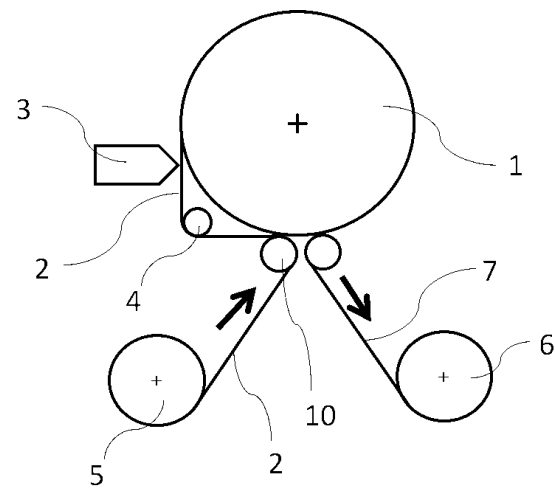
40

50

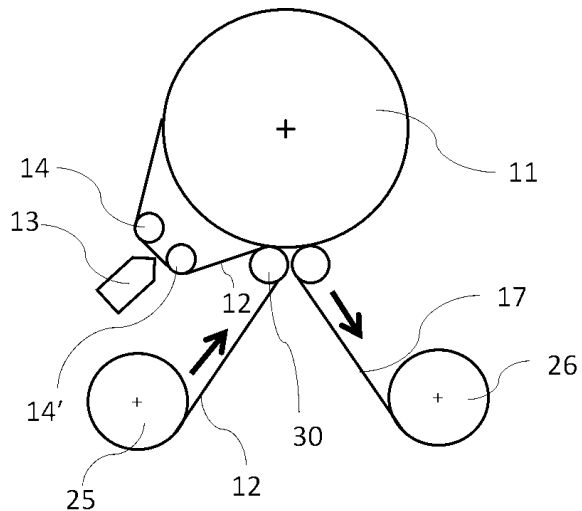
7, 17	集電体・電極
10, 20, 30, 40, 50	ニップロール
38, 138, 148, 248, 348	電極保護基材（通気性基材）
39, 49, 59	電極保護基材巻き出し装置
101, 201	電極保護基材巻き取り装置
102, 202	バックシート巻き取り装置
203	スプレイ塗布ヘッド（メルトブローン式スプレイノズルヘッド）
205, 705, 805, 905	電極
305	第一の電極
305'	第二の電極
703	エアアシストスロットノズル
770	電極スラリー
780, 1300	圧縮ガスライン
803	ミスト噴出スリットノズル
880	電極ミスト
890	スリット溝幅
903	スプレイ塗布パターン
990, 1200	エアカーテンノズル
1003	スプレイノズル
1100	スプレイ流
1500	エアカーテン

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

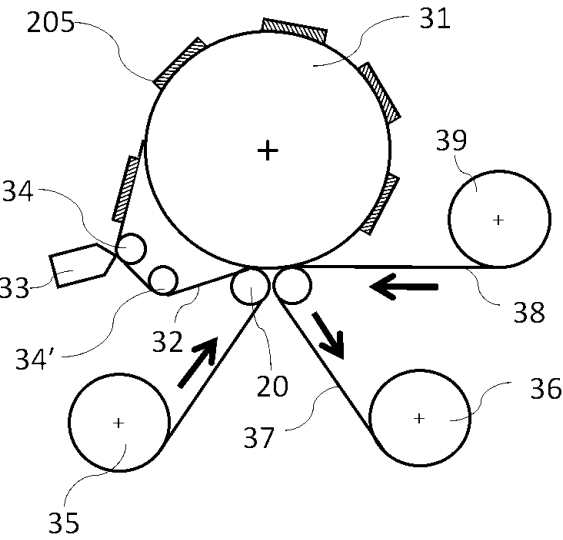
20

30

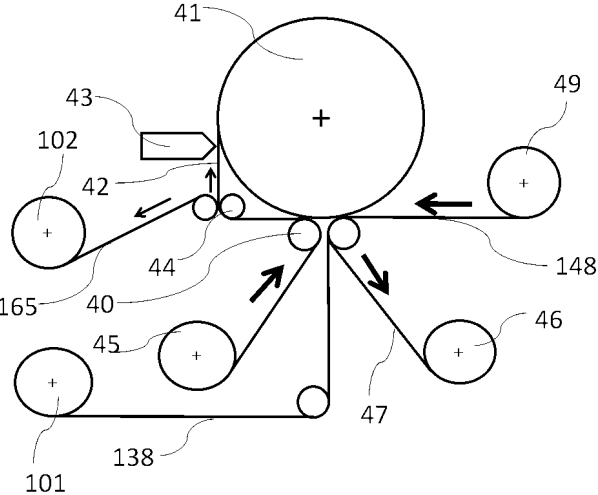
40

50

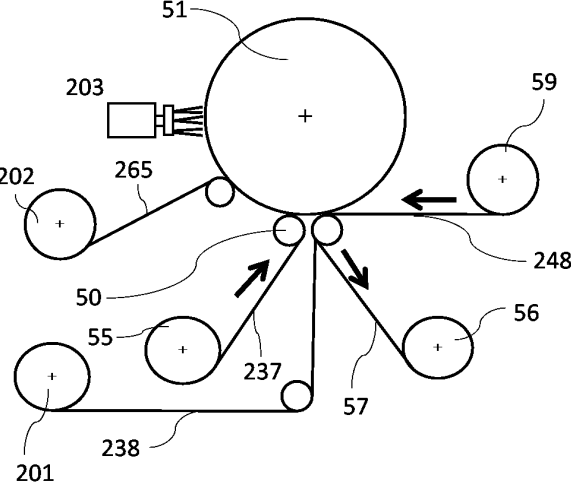
【図 3】



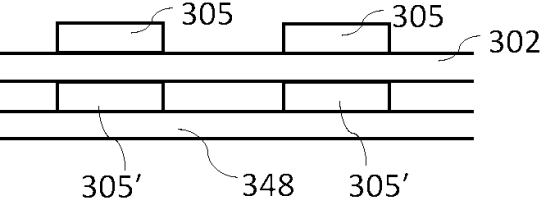
【図 4】



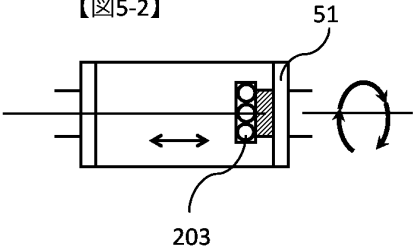
【図 5】



【図 6】



【図5-2】



10

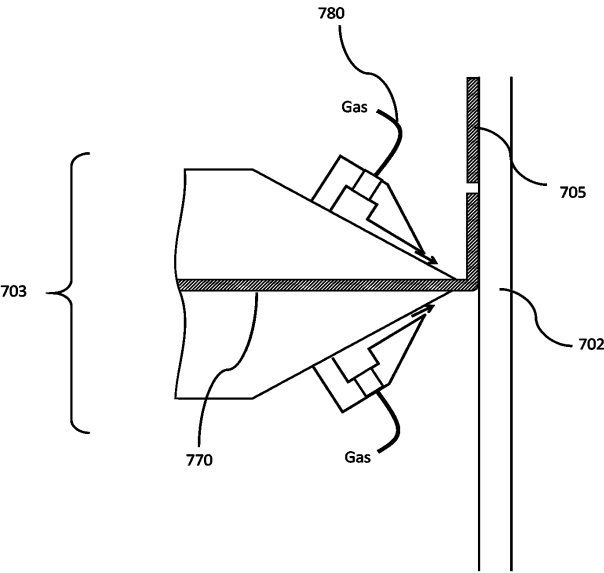
20

30

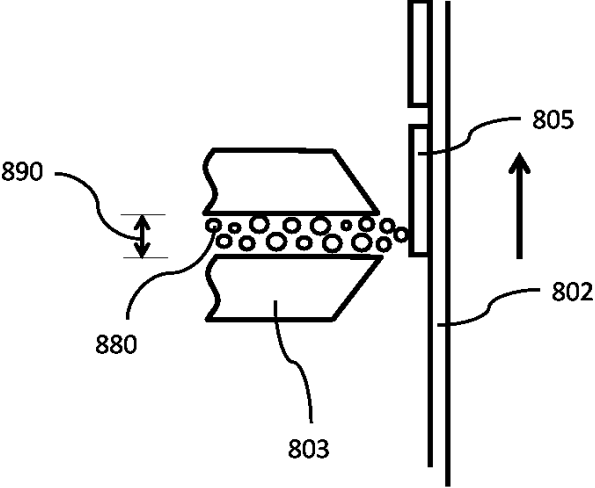
40

50

【図 7】

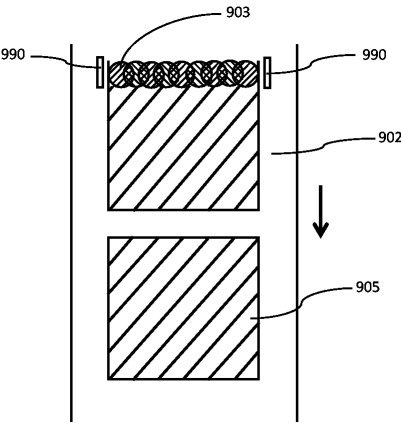


【図 8】

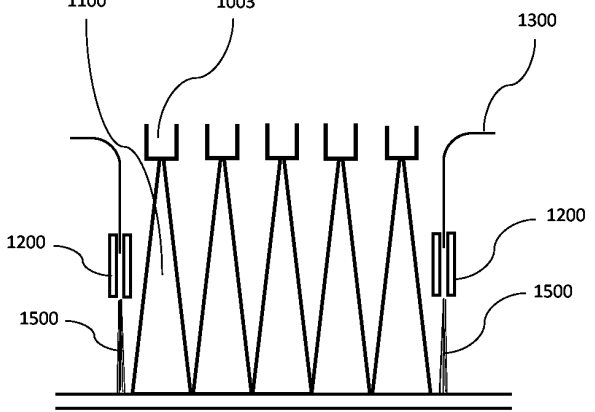


10

【図 9】

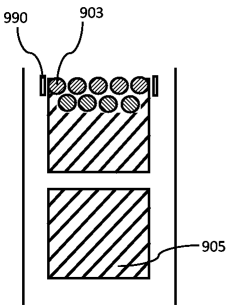


【図 10】



20

【図9-2】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

B 0 5 D 1/26 (2006.01)
B 0 5 D 3/00 (2006.01)
B 0 5 D 3/02 (2006.01)
B 0 5 C 5/02 (2006.01)
B 0 5 C 9/14 (2006.01)
B 0 5 C 13/02 (2006.01)

F I

B 0 5 D 1/26 Z
B 0 5 D 3/00 D
B 0 5 D 3/02 Z
B 0 5 D 3/00 C
B 0 5 C 5/02
B 0 5 C 9/14
B 0 5 C 13/02