

(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
2020年7月2日(02.07.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/137504 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 4/66* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/048188

(22) 国際出願日: 2019年12月10日(10.12.2019)

(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 2018-243896 2018年12月27日(27.12.2018) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)

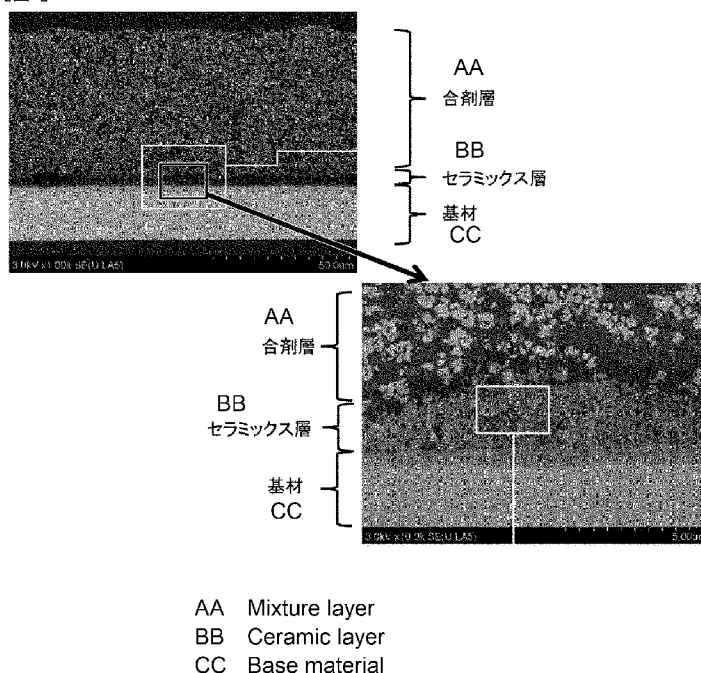
[JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 秋本 順二(AKIMOTO Junji); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 明渡 純(AKEDO Jun); 〒3058560 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第1国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 赤尾 忠義(AKAO Tadayoshi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 石原産業株式会社内 Osaka (JP). 堀江 洋臣(HORIE Hiroomi); 〒5500002 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号 石原産業株式会社内 Osaka (JP). 石澤 篤(ISHIZAWA Atsushi); 〒5500002

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: 二次電池用電極の製造方法

[図4]



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing an electrode for secondary batteries, said electrode being flexible and having excellent output characteristics. According to the present invention, a step for forming a first layer that contains a ceramic on at least a part of a base material surface is carried out by having aerosols containing ceramic particles collide with the base material surface, which has a passivation film in the surface, and subsequently a step for forming a second layer is carried out by applying a mixture slurry that contains an active material, a binder and

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
石原産業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 浅村 特許
事務所 (ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.);
〒1408776 東京都品川区東品川2丁目2番24
号 天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

a solvent onto the surface of the first layer.

(57) 要約: 柔軟性があり出力特性に優れた二次電池用電極の製造方法を提供することにある。セラミックス粒子を含むエアロゾルを、表面に不動態被膜を有する基材表面に衝突させて、基材表面上の少なくとも一部にセラミックスを含む第一層を形成する工程を行い、さらに、活物質、結着剤及び溶媒を含む合剤スラリーを第一層の表面に塗布して第二層を形成する工程を行う。

明 細 書

発明の名称：二次電池用電極の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池用電極の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 携帯電子機器の発達に伴い、これらの携帯電子機器などの電力供給源として、繰り返し充電が可能な二次電池が注目され、研究が盛んに行われている。

[0003] このうち、非水電解液二次電池を例に挙げると、正極、負極、セパレータ、及び非水電解液から構成される各種の非水電解液二次電池が提案されている。

[0004] 特許文献1には、リチウムイオン型の非水電解質二次電池の負極の製造例が記載され、電極原料粉末としての炭素材料、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン及び溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドンと共に混練した電極合剤ペーストを銅箔（集電体）上に均一に塗布して乾燥し、プレス成形して電極合剤層を形成してなるものにおいて、電極合剤層内のバインダー濃度が集電体付近において濃くなるようにすることにより、集電体との密着性が高く、かつ、合剤層全体としてはバインダー量を削減できることが記載されている（請求項1、段落[0006]、[0013]）。

特許文献2には、リチウム二次電池用電極の製造例が記載され、塑性変形し得る延性及び／又は展性を有する材料から形成されている集電体に、結晶性シリコンからなる活物質粒子を分散した気流を吹き付けて、活物質粒子を集電体に衝突させ、この衝撃力で活物質粒子を集電体表面に接着させて電極を作製することにより、活物質粒子を含むスラリー等を作製することなく化学電池用電極を製造することができることが記載されている（請求項1、8、段落[0035]、[0037]）。

特許文献3には、リチウムイオン用電極の製造例が記載され、Li含有複

合酸化物を、エアロゾルデポジション法によって、アルミニウム箔からなる正極集電体に真空中で衝突させることにより、正極集電体上に第1の正極活物質層を堆積する工程と、 Li 含有複合酸化物を、エアロゾルデポジション法によって、第1の正極活物質層の上に堆積する工程とを備える方法で正極を製造することにより、第2の正極活物質層の空隙率を第1の正極活物質層よりも高くすることが記載されている（請求項1、7、段落[0025]、[0072]）。

特許文献4には、リチウムイオン二次電池用の正極の作製例が記載され、まず、活物質（ LiCoO_2 ）、導電助剤（アセチレンブラック）及びバインダー（ポリフッ化ビニリデン）を混合したものに、 N -メチルピロリドンを加えてさらに混合して正極用スラリーを作製し、このスラリーをドクターブレード法によりカーボンコート箔（アルミニウム箔上にカーボンコート箔塗工液を塗布して乾燥したもの）の上に塗布し、 120°C 、5分加熱乾燥し、プレス工程を経て正極を得たことが記載されている（請求項5、6、段落[0061]、[0062]）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平10-270013号公報

特許文献2：特開2005-310502号公報

特許文献3：特開2008-300239号公報

特許文献4：特開2013-023654号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者らの検討によれば、特許文献1に記載の方法では、集電体と合剤層間の電子伝導の抵抗が高く、出力特性の点で問題があった。また、特許文献1に記載の方法では、本発明者等の検討によれば、電極のプレス成形が必要であり、他方、プレス成形により電極が圧密されるため、

電極合剤層内の空隙が小さくなり易く、出力特性の点で不利な電極が形成され易いという問題が見出されていた。

また、特許文献2に記載の方法では、結晶性シリコンからなる活物質粒子を分散した気流を吹き付けて、活物質粒子を集電体に衝突させ、この衝撃力で活物質粒子を集電体表面に接着させて電極の作製を完了するため、本発明者等の検討によれば、十分な容量の電極を作製するために活物質層を厚くすると、電極の柔軟性が乏しくなり、ひいては、電極や電池の製造工程において巻取などの操作により活物質層の割れ、脱落が生じるという問題があることが見出されていた。また、本発明者等の検討によれば、集電体と活物質層を十分に密着させるには、活物質層を密にする必要があるため、活物質層内の空隙の量が乏しくなり、活物質と電解液との接触面積が小さくなり、出力特性の点で不利であるという問題点があった。

また、特許文献3に記載の方法では、正極集電体上に、エアロゾルデポジション法によって第1の正極活物質層を堆積した後に、同様にエアロゾルデポジション法によって空隙の大きい第2の正極活物質層を堆積して電極の作製を完了するため、特許文献2に記載の方法と同様に、得られる電極の柔軟性が乏しく、電極や電池の製造時のハンドリングに問題があり、特に捲回型の電極群の作製が困難であるという問題が見出されていた。特に、空隙率を高くするほど、活物質層の割れ、脱落が顕著になることがあった。

また、特許文献4に記載の方法では、予めアルミニウム箔の表面を導電性のカーボンで被覆しているため、未処理のアルミニウム箔に比べ高コストであるという問題点がある。また、より一層の抵抗低減が求められている。

[0007] 本発明は、上記課題の少なくとも一つを解決し得る、二次電池用電極の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、上記課題を解決する手段を鋭意検討した結果、セラミックス粒子を含むエアロゾルを基材表面に衝突させて、前記不動態被膜の少なくとも一部を変形しつつ基材表面上の少なくとも一部にセラミックスを含む第

一層を形成する工程を行い、さらに、活物質、結着剤及び溶媒を含む合剤スラリーを第一層の表面に塗布して第二層を形成する工程を行うことにより、上記課題の少なくとも一つを解決し得る二次電池用電極の製造方法を提供し得ることを見出し、本発明に到達した。

[0009] すなわち、本発明の要旨は、以下の通りである。

[1] 表面に不動態被膜を有する基材を準備する工程、セラミックス粒子を含むエアロゾルを基材表面に衝突させて、前記不動態被膜の少なくとも一部を変形しつつ基材表面上の少なくとも一部にセラミックスを含む第一層を形成する工程、並びに活物質、結着剤及び溶媒を含む合剤スラリーを第一層の表面に塗布し、第二層を形成する工程、を含む、二次電池用電極の製造方法。

[2] 基材が、アルミニウム、ニッケル、チタン、銅及びこれらの合金、並びにステンレス鋼からなる群から選択される、[1]に記載の二次電池用電極の製造方法。

[3] セラミックスが基材表面に10%以上の被覆率で存在する、[1]又は[2]に記載の二次電池用電極の製造方法。

[4] セラミックス粒子の二次粒子径が、 $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ である、[1]～[3]のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

[5] 活物質が、リチウムと電気化学反応可能な物質である、[1]～[4]のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

[6] 前記セラミックスが活物質を含む、[1]～[5]のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

[7] 第一層及び第二層中の活物質が、リチウムと電気化学反応可能な物質である、[6]に記載の二次電池用電極の製造方法。

[8] 第一層及び／又は第二層中の活物質が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるスピネル構造のチタン酸リチウムを含む、[1]～[7]のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

[9] 第一層の表面粗さ(Ra)が、 $0.2\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ である、[

１］～［８］のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

［１０］ 第一層の厚さが $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ である、［１］～［９］のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

［１１］ 第一層の空隙率が 20% ～ 70% である、［１］～［１０］のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

［１２］ 第二層の厚さが $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である、［１］～［１１］のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

［１３］ 第二層の空隙率が 50% ～ 80% である、［１］～［１２］のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

［１４］ 前記第一層の堆積工程が、エアロゾルデポジション法により、圧力 100Pa ～ 2000Pa の減圧下で行われる、［１］～［１３］のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

［１５］ プレスによって第二層を圧密する工程を含まない、［１］～［１４］のいずれかに記載の二次電池用電極の製造方法。

発明の効果

〔００１０〕 本発明の一態様によれば、基材表面上に、エアロゾルを衝突させてセラミックスを含む第一層を形成するため、集電体と第一層の間の電子伝導抵抗を十分に低くすることができ、出力特性の優れた電極を実現することが可能となる。

また、本発明の一態様によれば、セラミックス粒子を含むエアロゾルを基材表面に衝突させて、基材表面上の少なくとも一部にセラミックスを含む第一層を形成した後に、少なくとも活物質、結着剤及び溶媒を含む合剤スラリーを第一層の表面に塗布して第二層を形成することにより電極を作製するため、得られる電極には柔軟性があり、活物質層を厚くしても電極の割れ、脱落が生じにくい。これにより、電極や電池の製造時のハンドリングが比較的容易となり、特に捲回型の電極群の作製が容易であるという利点がある。

また、本発明の一態様によれば、基材表面上にエアロゾルを衝突させて形成された第一層と基材の間及び／又は第一層と活物質を含む第二層の間の電

子伝導性、密着性が十分であるため、第二層を形成した後に、プレス成形する工程を省略し得、活物質を含む第二層内の空隙が小さくなることを回避して空隙を大きく保つことができ、ひいては、出力特性の点で有利な電極を形成することが可能となる。

また、本発明の一態様によれば、予め基材表面に導電性カーボンを塗布して被覆する必要がないので、コスト的に有利である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]エアロゾルデポジション法製膜装置の構成例を示す図である。

[図2]図1の製膜チャンバー内の一部の態様を示す図である。

[図3]エアロゾルデポジション法製膜装置の別の構成例を示す図である。

[図4]実施例1の電極の断面SEM像及びその拡大図である。

[図5]実施例1、比較例1及び比較例2の電池の放電曲線を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] また、本発明の一実施形態は、表面に不動態被膜を有する基材を準備する工程、セラミックス粒子を含むエアロゾルを基材表面に衝突させて、前記不動態被膜の少なくとも一部を変形しつつ基材表面上の少なくとも一部にセラミックスを含む第一層を形成する工程、並びに、少なくとも活物質、結着剤及び溶媒を含む合剤スラリーを第一層の表面に塗布し、第二層を形成する工程、を含む、二次電池用電極の製造方法である。

以下、基材表面上の少なくとも一部にセラミックスを含む層を形成する工程（以下、工程（a）と称することがある）と、合剤スラリーを塗布して層を形成する工程（以下、工程（b）と称することがある）について、例示的に順次説明する。

[0013] [工程（a）]

まず、工程（a）の一例について説明する。

本工程は、セラミックス粒子を含むエアロゾルを基材表面に供給し、セラミックス粒子を基材上に堆積させ、基材上にセラミックス層を形成する工程である。より具体的には、セラミックス粒子を気流中に分散させたエアロゾ

ルを基材表面に噴射し、セラミックス粒子を基材表面、又は先に堆積したセラミックス粒子上に堆積させてセラミックス層を形成する。このような方法としては、例えば、コールドスプレー法、エアロゾルデポジション法等の公知の方法を用いることができる。特に、エアロゾルデポジション法（以下、「AD法」と称することがある）を用いるのが好ましい。ここで、「エアロゾル」とは、気体中に浮遊している固体や液体の微粒子のことをいい、「AD法」とは、原料の粉体を含むエアロゾルを生成し、それをノズルから基材に向けて噴射することにより粉体を堆積させる製膜方法である。

工程（a）での具体的なセラミックス層の形成方法を、AD法を例に説明する。

[0014] （AD法の例）

図1にAD法製膜装置の構成例を示す。コンプレッサ12から供給された搬送ガスが原料容器9に吹き込まれ、容器内のセラミックス粉8を巻き上げてセラミックス粉のエアロゾルが発生する。発生したエアロゾルは、真空ポンプ4で減圧された製膜チャンバー3内へ配管14を通して導入される。チャンバー3内にはXYステージ2上に固定された基材1が配置され、配管14の末端に接続されたノズル17から基材表面へ、エアロゾルが供給される。XYステージ2が所定のパターンに従って移動することで、基材上にセラミックス膜19が形成される。チャンバー3内へ吹き込んだ搬送ガスは真空ポンプ4によって逐次除去される。製膜チャンバー3内の圧力は適宜設定できるが、100Pa～2000Paとするのが好ましい。

[0015] 以下、図1又は図2の装置を使用した場合の製膜手順の例を示す。

粘着テープ等を使用して、基材1をXYステージ2に平滑に固定し、製膜チャンバー3内に設置する。製膜チャンバー3の扉を閉じ、真空ポンプ4を作動させ、バルブ5を開いてチャンバー内を所定の圧力まで減圧する。必要に応じ、バルブ6を開いてコンプレッサ7からチャンバー内に調圧ガスを導入し、チャンバー内の圧力を調整してもよい。

セラミックス粉8は、予め加熱乾燥したのちに原料容器9に移す。2つの

バルブ（バルブ１０及びバルブ１１）がついたふたで容器を閉じ、バルブ１０及びバルブ１１は閉じておく。

原料容器９のバルブ１１をコンプレッサ１２に接続された配管１３に、もう一方のバルブ１０を製膜チャンバーに接続された配管１４に接続する。

バルブ１０をゆっくり開いて原料容器９内を製膜チャンバー３内と同じ圧力に減圧した後、バルブ１１を開き、原料容器９内にコンプレッサ１２から搬送ガスを吹き込み、エアロゾルを発生させる。製膜チャンバー３内部が所望の圧力となるよう、搬送ガス及び調圧ガスの流量を、マスフローコントローラ（以下、「ＭＦＣ」と称することがある）１５及び１６で調整する。

発生したエアロゾルは、原料容器９と製膜チャンバー３の圧力差により、配管１４を通して製膜チャンバー３へ導入され、ノズル１７から基材１上に供給される。

[0016] エアロゾル中のセラミックス粒子１８が基材１表面又は先に堆積したセラミックス層１９に衝突し、基材表面と粒子の双方が変形してアンカーが形成されるとともに、変形により生じた活性な新生面同士で結合が形成され、粒子が基材表面に固定される（図２参照）。ここで、「新生面」とは、瞬間的に原子の結合手（ダングリングボンド）が露出した、高い活性状態にある面のことをいう。あるいは、先に基材表面に固定された粒子の上に、新たなセラミックス粒子が衝突し、両者が変形して生じる活性な新生面同士で結合が形成され、新たな粒子がセラミックス層上に固定される。

[0017] 基材表面上にエアロゾルを衝突させて形成された第一層と基材の間及び／又は第一層と活物質を含む第二層の間の電子伝導性が良好になるメカニズムは、本発明者らの検討によれば、次のように推測される。すなわち、基材表面に金属酸化物層などの不動態被膜がある場合は、エアロゾル中のセラミックス粒子の衝突により当該被膜が変形し、基材の導体部分と粒子が直接接触する。これにより、塗布により基材上に直接合剤層を形成する場合に比べ、基材と活物質の間の電子伝導抵抗が小さくなり、電池としての特性が良好になると考えられる。

[0018] X Y ステージ 2 が所定のパターンで移動し、ノズルから噴出するエアロゾルで基材上を走査することにより、基材上の所望の範囲にセラミックス粒子が固定される。これを繰り返し、基材上に多孔質のセラミックス層 19 が形成される。

[0019] 搬送ガス及び調圧ガスには、大気、窒素、アルゴンやネオン、ヘリウムなどの気体を使用することができる。後述する、プラズマを使用する A D 法の場合は、アルゴンやネオン、ヘリウムなどの希ガスが好ましい。セラミックス粒子の凝集を抑制し、エアロゾルを安定に発生する点から、露点の低い気体が望ましい。セラミックス種や製膜条件にもよるが、露点は 0℃以下が好ましく、-10℃以下がより好ましい。ガスを乾燥させるために、MFC 15 とコンプレッサ 12 の間にエアドライヤを設けてもよい。搬送ガス及び調圧ガスの供給は、コンプレッサを使用すればよい。あるいは、コンプレッサの代わりにガスボンベを使用してもよい。

[0020] エアロゾルの発生・供給は、図 1 のように粉体容器に搬送ガスを吹き込みで行ってよく、同時に容器に振動を与えてもよい。また、日本電子（株）製 TP-99010FDR など、公知の粉体供給装置を使用することもできる。

[0021] ノズル 17 は、吐出口の形状が円形のもの、スリット状のもの等、製膜面積や製膜パターンに合わせて任意の形状のものを使用することができる。ノズルは 1 本でも複数でもよく、製膜面積や製膜速度に応じて任意に設定できる。図 1 の製膜装置は、ノズルを固定し、基材を X Y ステージで移動して所望の面積のセラミックス膜を形成する方式だが、基材を固定して可動式のノズルとしてもよく、基材とノズルの両方を可動式としてもよい。ロールに巻き取られたシート状の基材を連続的に供給して製膜すれば、基材に大面積、長尺のセラミックス層を形成することができ、製造効率の点から好ましい。

[0022] （プラズマ援用 A D 法の例）

図 3 に、A D 法製膜装置の別の構成例を示す。この構成例は、図 1 の装置のノズル 17 の上流に誘導結合プラズマ発生装置 20 を挿入したものである

。原料容器で発生したエアロゾルは配管 14 によってプラズマ発生装置の誘導コイル 21 中に導入される。誘導コイル 21 中で搬送ガスがプラズマ化し、プラズマによってセラミックス粒子の表面が活性化される。活性化されたセラミックス粒子がXYステージ2上に固定された基材1に衝突すると、衝突により基材と粒子表面に生成した新生面及びプラズマにより活性化された粒子表面によって結合が形成され、粒子が基材表面に固定される。同時に、表面に不動態被膜がある場合は被膜が変形し、基材の導体部分と粒子が接触する。あるいは、先に基材表面に固定された粒子の上に、新たなセラミックス粒子が衝突し、生成した新生面及びプラズマにより活性化された粒子表面が結合を形成し、セラミックス層が形成される。セラミックス粒子表面がプラズマによって活性化されることで、プラズマを使用しない場合に比べ高い製膜効率が期待できる。製膜効率とは、基材上に供給したセラミックス粒子の量に対する、製膜されたセラミックス層の量の比である。

[0023] エアロゾルとして供給されたセラミックス粒子が基材表面に衝突すると、基材表面の不動態被膜が変形し、基材の導体部分が露出し、セラミックス粒子と基材導体部分が入り組みながら直接的に接触又は結合すると推測される。これにより、セラミックス層と基材の界面の電子伝導パスが確保され、電子伝導抵抗の小さい界面が形成されるものと考えられる。また、セラミックス層と基材とが、アンカー効果と化学的作用の両者により、十分な強度で結着される。

[0024] セラミックス層の厚さには特に制限はなく、本発明の効果が得られる範囲で任意に設定してよい。厚さが薄いほうがセラミックス層と基材の複合体（以下、「集電体」と記載することもある）の柔軟性がより高くなるため、10 μm 以下とするのが好ましく、5 μm 以下とするより好ましく、1 μm 以下とするとさらに好ましい。セラミックス層の厚さの下限は適宜設定できるが、例えば0.1 μm 以上である。セラミックス層の厚さが0.4 μm 以上であれば、セラミックス層の基材と反対側の表面に0.2 μm 以上の算術平均粗さを持たせることができ、これによりセラミックス層表面が合剤スラ

リーに濡れ易くなり、ピンホールやハジキ等の欠陥が少なく、また、セラミックス層と合剤層の密着性がよい電極を形成できる。

セラミックス層の厚さは、マイクロメーターを用いて、集電体及び基材の厚さを測定し、集電体の厚さから基材の厚さを減じることで求めることができる。集電体の複数箇所厚さを測定し、平均値を用いるとよい。

[0025] 粒子の堆積により形成したセラミックス層は、その表面に微細な凹凸を有する。凹凸構造により、塗布される合剤スラリーとセラミックス層表面の塗れ性が向上し、ハジキやピンホール等の欠陥の少ない塗膜を形成することができる。また、合剤スラリーへの塗れ性が向上することでセラミックス層と合剤層とが十分な強度で結着される。

[0026] セラミックス層表面の凹凸は、製膜条件によって制御すればよい。すなわち、基材を固定したXYステージの走査パターンや、走査速度、あるいはエアロゾル（セラミックス粒子）の供給速度などを変えることで、表面の凹凸を調整できる。凹凸構造は、算術平均粗さ R_a で表すことができる。算術平均粗さ R_a は、Lasertec社製レーザー顕微鏡MC-2000を用い、倍率50倍、開口数0.95の対物レンズを使用し、 $150\mu\text{m}$ 角の範囲を1回スキャンして得られた凹凸データから算出する。合剤スラリーとセラミックス層の塗れ性は、スラリーの性状とセラミックス層表面の R_a によって影響されるが、水やN-メチルピロリドンのような極性溶媒のスラリーの場合、セラミックス層表面の R_a は、 $0.2\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ が好ましい。

[0027] セラミックス層は適度な範囲の空隙を含むことが好ましい。空隙を含む多孔質であって、その空隙率が20%～70%の範囲であると、集電体としての柔軟性やスラリーへの濡れ性が高まるため好ましい。電気化学容量を有するセラミックスを用いる場合、空隙率が30%～70%の範囲で、空隙がセラミックス層と基材が接触している面とは反対側の外部へつながった連通孔であると電気化学反応が起こり易く出力特性を高くできるため好ましい。セラミックス層の多孔性は、厚さ方向の断面を電子顕微鏡で観察することで確認できる。空隙率は、セラミックス層に占める空隙体積の、セラミックス層

全体の体積に対する百分率で表したもので、セラミックス粒子の真密度と、セラミックス層の質量及び体積（製膜面積と厚さ）から計算で求める。

[0028] 基材表面上のセラミックス層の形成箇所やその範囲には特に制限はなく、任意の位置及び範囲に形成することができる。海島状に形成してもよく、基材表面全体に形成してもよく、電池としたときに対極と対向する箇所に形成してもよく、対向する箇所より若干広く又は狭く形成してもよい。基材の片面に形成してもよく、両面に形成してもよい。両面に形成する場合、一方の面と他方の面の形成状態は独立して選択することができる。基材表面に対してセラミックス層を形成する面積（被覆率）は適宜設定することができるが、10%以上が好ましい。被覆率が10%以上であると、基材と電極層の間の電子伝導抵抗が効果的に低減され好ましい。被覆率は、セラミックス層を形成した後で、基材表面の画像を撮影し、コンピュータで画像解析して得ることができる。

[0029] 本発明の工程（a）の一実施形態で得られるセラミックス層と基材の複合体は、基材表面とセラミックス層の界面の電子伝導性が良好であり、セラミックス層の上に合剤層を形成した場合にプレス成形が不要となるので、出力特性に優れた電池用電極を提供することができる。さらに、基材とセラミックス層の密着性が良好で、柔軟性を有するので、電極や電池の製造時のハンドリングに優れる。また、セラミックス層表面の算術平均粗さが $0.2\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ であり、合剤スラリーへの濡れ性が良好であるので、セラミックス層と合剤層の密着性が高く、電極としたときの活物質等の脱落を防止でき、信頼性の高い電池用電極を提供できる。

[0030] （セラミックス粒子）

セラミックス層の形成に用いるセラミックス粒子について述べる。セラミックス粒子には特に制限はなく、任意のセラミックス物質を用いることができる。例えば、金属の酸化物、複合酸化物、窒化物、炭化物、ホウ化物及び硫化物等が挙げられ、それらの1種又は2種以上を用いることができる。

前記セラミックスは、電池として用いる電位範囲において電気化学容量を

有する物質であるか、もしくは電気化学容量を有する物質を含むと好ましい。ニッケル水素電池用活物質、リチウムイオン電池用活物質等、所望の物質を使用することができる。例えば、リチウムイオン電池用活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルマンガンコバルト酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) 等の層状岩塩型構造を持つリチウム遷移金属複合酸化物、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、ニッケルマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ 、 $x+y=2$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$) などのスピネル型構造を持つリチウム遷移金属複合酸化物、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などのオリビン型構造を持つリチウム遷移金属複合酸化物、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)、チタン酸、一酸化ケイ素 (SiO) などを用いることができ、製造する正極又は負極に応じて、適宜選択できる。中でも、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるスピネル構造のチタン酸リチウムは、 Li の挿入脱離に伴う体積変化が極めて少なく、充放電の繰り返しによる基材からの活物質の脱落が生じにくく好適である。

[0031] セラミックス粒子は一次粒子として用いても二次粒子として用いてもよく、特に制限はない。空隙を含む二次粒子を用いると、セラミックス層を多孔質化し易いため好ましい。また、空隙により二次粒子の見掛けの比重が小さくなることで、衝突による基材の過度な変形を抑制でき、また、先に堆積したセラミックス層を破壊、散逸させることなくその上に粒子を堆積させることができ、製膜効率を高めることができ好ましい。

二次粒子の空隙率は、形成するセラミックス層と同じかそれ以上が望ましく、例えば40%以上、好ましくは50%以上である。二次粒子中の空隙率は、簡便にセラミックス粉のバルクの空隙率を指標とすれば良い。バルクの空隙率は、セラミックス粉のタップ密度及び真密度から次式で算出すればよい。

バルクの空隙率 (%) = { (セラミックス粉の真密度 (g/cm^3) - セラ

ミックス粉のタップ密度 (g/cm^3) / セラミックス粉の真密度 (g/cm^3) } $\times 100$

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (真密度 $3.5 \text{ g}/\text{cm}^3$) の場合、バルクの空隙率が 40% のときタップ密度は $2.10 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、バルクの空隙率が 50% のときタップ密度は、 $1.75 \text{ g}/\text{cm}^3$ である。

[0032] セラミックス粒子に二次粒子を用いる場合は、結着剤による結着や焼結など、任意の方法で造粒してよく、特に制限は無い。焼結により造粒すると、基材又は先に堆積したセラミックス層に衝突した際に、新生面の生成と結合の形成が起こり易く、製膜効率が高くなるため好ましい。

[0033] セラミックス粒子の一次粒子径は、セラミックス層の所望の厚さに応じて適宜選択すればよい。セラミックス層の厚さは柔軟性の点から $10 \mu\text{m}$ 以下が好ましいので、一次粒子径も $10 \mu\text{m}$ 以下がよい。好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。一次粒子径の下限は適宜選択し得るが、例えば 10 nm 以上である。

二次粒子径は特に限定されないが、 $5 \mu\text{m}$ から $30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \mu\text{m}$ から $20 \mu\text{m}$ が好ましい。一般的に、二次粒子径が大きいと粉体の安息角は小さくなり、安定にエアロゾルを発生でき好ましい。一方、二次粒子径が $30 \mu\text{m}$ 以下であれば、衝突により基材が過度に変形したり、先に堆積したセラミックス層を破壊、散逸させにくくなるため、好ましい。セラミックス粒子の二次粒子径は、例えば、(株)堀場製作所製の LA-950 など、レーザー回折/散乱式の粒度分布計を用いて測定することができる。粉体の体積基準の 50% 粒子径 (メジアン径: D_{50}) を粒子径として用いる。一次粒子径は、例えば走査電子顕微鏡で撮影した粒子の一次粒子径を複数測定して平均することより求める。

活物質の形状は、その種類や製造方法等によって取り得る形状が異なり、例えば、球状 (粉末状)、板状、針状、柱状、角状などが挙げられる。容量、レート特性、サイクル特性などの電池特性を向上し得る最適の形状を適宜選択すればよい。なお、ここでいう活物質の粒子径 (一次粒子径、二次粒子

径) 及びその形状とは、エアロゾル化して基材上に提供される前のセラミックス粒子の粒子径及びその形状を指し、基材上に堆積した後のセラミックス粒子のものではない。

[0034] セラミックス粉は、予め加熱、減圧等の手段により乾燥し、表面から水分を除去しておくことが好ましい。予め乾燥することで、セラミックス粒子どうしの凝集が抑制され、エアロゾルを安定して発生、供給することができる。また、セラミックス粒子が基材に衝突する際、新生面生成と結合の形成が起こり易くなるため好ましい。

[0035] 基材には特に制限はなく、電池内で化学的に安定な電子伝導体であればよい。例えば、アルミニウム、ニッケル、チタン、銅、それらの合金、ステンレス鋼、炭素又は導電性樹脂などからなる箔や、これらの材料からなるシート、又はそれらを貼り合わせるなどした複合材を用いることができる。絶縁性の基材材料と導電性の材料を貼り合わせるなどして基材としてもよい。電池に用いるときの電位範囲に応じて適宜材質を選択する。これらの基材が金属質である場合、基材表面の少なくとも一部は、その金属元素の酸化物で被覆されていると化学的に安定であるため好ましい。その被覆は不動態被膜であってもよい。基材の厚さは特に限定されないが、例えば $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ である。

[0036] [工程 (b)]

続いて、工程 (b) について説明する。本工程は、少なくとも活物質と結着剤を含む合剤層を、基材表面に形成した前記セラミックス層の上に配設する工程である。合剤層は、少なくとも活物質と結着剤及び溶媒を混合して合剤スラリーを調製し、これを前記セラミックス層の上に塗布、溶媒を除去することで配設できる。あるいは、別のフィルム上などに合剤層を形成しておき、これをフィルムから剥離した後に前記セラミックス層の上に付着させてもよい。

[0037] 合剤スラリーに用いる活物質としては、前記セラミックス層に用いたセラミックス同様に、電池として用いる電位範囲において電気化学容量を有する

物質を使用できる。ニッケル水素電池用活物質、リチウムイオン電池用活物質等、所望の電池系に用いられる活物質を任意に選んでよい。好ましくは、前記セラミックス層と同じ電池系で用いられる活物質である。例えば、リチウムイオン電池用活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、ニッケルマンガンコバルト酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) 等の層状岩塩型構造を持つリチウム遷移金属複合酸化物、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、ニッケルマンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ 、 $x+y=2$ 、 $0 \leq x \leq 0.5$) などのスピネル型構造を持つリチウム遷移金属複合酸化物、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) などのオリビン型構造を持つリチウム遷移金属複合酸化物、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)、チタン酸、一酸化ケイ素 (SiO)、人造黒鉛、天然黒鉛、ハードカーボン、硫黄、錫、等、製造する正極又は負極に応じて、一種類以上の活物質を適宜選択できる。

活物質はセラミックス層の形成に用いた活物質と同じ活物質でも、異なる活物質でもよい。2種以上の活物質を混合して使用してもよい。

[0038] 活物質の粒子径は、特に制限されないが、電池の容量、反応性、サイクル特性の観点からは、好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ である。このような範囲であれば、大電流での充放電でも、十分な電流を取り出しうる。活物質が二次粒子である場合には、二次粒子の粒子径が好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ である。また、二次粒子構成する一次粒子の粒子径は $10\ \text{nm} \sim 1\ \mu\text{m}$ の範囲であるのが望ましいが、必ずしもこの範囲に制限されるものではなく、また活物質が造粒等により二次粒子化したものに制限されない。活物質の粒子径（二次粒子の場合は、二次粒子径）は、レーザー回折／散乱法で測定した体積基準のメジアン径を使用できる。一次粒子の粒子径は、走査電子顕微鏡で複数の粒子の一次粒子径を測定し、その平均値を使用できる。

[0039] 結着剤には公知の材料を用いることができる。例えば、ポリテトラフルオ

ロエチレン（P T F E）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリアクリル酸（P A A）、フッ素系ゴム、スチレンーブタジエンゴム（S B R）、及びカルボキシメチルセルロース（C M C）、ポリイミドなどを用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いることもできる。

[0040] 本発明で用いる合剤スラリーには、導電材を含ませてもよい。導電材は、電極に導電性を付与するために使われるものであり、構成される電池において、化学変化を引き起こさない導電性材料であるならば、いかなるものでも使用可能である。例として、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素ファイバのような炭素系物質、銅、ニッケル、アルミニウム、銀などの金属粉末又は金属ファイバのような金属系物質、ポリフェニレン誘導体などの導電性ポリマー、又はそれらの混合物を含む導電性材料などを単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0041] 合剤スラリーの溶媒は、活物質や結着剤、導電材との相性、塗膜の乾燥条件等を考慮して、適宜選択できる。水やN-メチルピロリドンなどの極性溶媒が好適に使用されるが、これらに限定されるものではない。

[0042] 活物質、導電材及び結着剤の配合比は、適宜調整してよい。例えば、活物質70～95質量%、導電材0～25質量%、結着剤2～10質量%の範囲であることが好ましく、所望の電池特性が得られる組成に任意に設計してよい。その他の材料として公知の種々添加剤を配合してもよい。

[0043] 合剤スラリーは、粉体と液体を混合するのに通常用いられる機器、装置を使用して調製することができる。ディスパー、自転公転式ミキサー、プラネタリミキサー、ニーダーなどの混合機、混練機を用いることができる。必要に応じ、調製したスラリーを減圧容器内で減圧して脱泡してもよい。

[0044] 合剤スラリーの固形分濃度、粘度などの物性は、塗布装置の形式や塗布速度、電極の乾燥温度等の製造条件に合わせて任意に調整してよい。固形分濃度とは、重量又は体積において、合剤スラリー全体に対する、溶媒以外の材

料が占める割合の事である。

[0045] 合剤スラリーの塗布には、液体の塗布に一般的に用いられる機器、装置を用いることができる。バーコータ、アプリケータ、ドクターブレードなどの小型の器具や、スリットダイコータ、コンマコータ、グラビアロールコータ、スクリーン印刷機等が使用できる。また、スピンコータやディップコータなどを用いてもよいが、塗布法はこれらに限定されるものではない。塗布によって、セラミックス層中に合剤スラリーが浸透してもよい。

[0046] 溶媒の除去は、加熱や減圧などの公知の方法によって塗膜から溶媒を揮発させて行うことができる。温風や赤外線など、適当な熱源により溶媒を蒸発させて除去する方が好適に用いられる。

[0047] 凹凸を有するセラミックス層の上に合剤スラリーを塗布することで、セラミックス層表面が合剤スラリーに濡れ易くなり、ピンホールやハジキ等の欠陥が少なく、また、セラミックス層と合剤層の密着性がよい電極が形成される。

[0048] 一般的に、塗布法による合剤電極の製造では、合剤スラリーを塗布・乾燥した後、ロールプレスなどで圧密して電極密度を調整する工程が必要である。電極の圧密により、基材と合剤層の界面の電子伝導抵抗が低下するためである。このメカニズムの詳細は不明であるが、合剤中の活物質や導電材が基材に強く押し付けられることで、基材表面に存在する酸化物層など電子伝導性の低い不動態被膜が変形し、基材の導体部分と活物質又は導電材が直接に接触する箇所が増加して電子伝導抵抗が低下すると考えられる。しかし、圧密により合剤層中の空隙は減少するので、活物質と電解液との接触面積が減少し、電池としての出力特性が低下する。

[0049] 一方、本発明の一実施形態では、基材上にセラミックス層を形成する際に、セラミックス粒子が基材の導体部分と直接に接するため、工程（b）の後で電極を圧密する必要がない。このため、電極内の空隙を大きくすることができ、出力特性の良好な電池を製造できる。合剤層の空隙率は、活物質、結着剤、導電材の真密度や、合剤スラリーの固形分濃度、乾燥条件等にもよる

が、好ましくは50%以上、より好ましくは60%以上である。合剤層の空隙率が高すぎると、合剤を構成する活物質、結着剤、導電材間の接触点が少なくなり、密着性や電子伝導性が悪化するため、空隙率は80%以下が好ましい。合剤層の空隙率は、合剤を構成する活物質、結着剤等の各成分の真密度と、合剤層の質量及び体積（製膜面積と厚さ）から計算できる。

[0050] 合剤層の厚さは、製造する電池の容量に合わせて適宜設定してよく、 $10\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ とするのが好ましい。出力特性を重視する場合は薄く、重量エネルギー密度を重視する場合は厚くすればよい。 $10\mu\text{m}$ 以上であると電極面積当たりの活物質量を十分確保でき、重量エネルギー密度をより高くできる。 $100\mu\text{m}$ 以下であると、出力特性をより高めることができる。

[0051] 第二層を形成した後に、電極を所望の厚さ又は空隙率とするために電極をプレス成形してもよいが、本発明の一実施形態では、AD法で第一層を形成することにより、第一層と基材の界面の電子伝導抵抗が十分に低減されるので、プレス成形を行わないのが好ましい。プレス成形を行わないことで、第二層の空隙を大きくすることができ、出力特性に優れた電極を提供できる。

[0052] [電池用電極]

本発明の一実施形態である工程（a）（b）で得られる電池用電極は、金属酸化物層等の不動態被膜をその表面の少なくとも一部に有する基材表面に、表面の算術平均粗さ $0.2\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ 、厚さ $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ であるセラミックス層を形成し、さらに、そのセラミックス層上に活物質及び結着剤を少なくとも含む合剤層が形成されてなるものである。

[0053] 得られる電池用電極は、出力特性に優れ、かつ柔軟性を有し、基材とセラミックス層、合剤層の密着性がよく信頼性に優れる。

[0054] 第一層を形成するセラミックス粒子が活物質を含む場合、第二層に加え第一層も電気化学容量を持つため、電極全体の電気化学容量をより大きくすることができ、第一層が活物質を含まない場合よりも重量エネルギー密度を大きくできるので好ましい。本発明の一態様によれば、基材にエアロゾルを衝突させて活物質を含む第一層を作成することで、充放電容量に何ら関与しな

い材料（例えばカーボンコート層）を電池内に持ち込むことを回避できるため、重量エネルギー密度が高いという利点がある。

第一層のセラミックス粒子がリチウム（リチウムイオンを含む）と電気化学反応可能な物質を含み、かつ、第二層の活物質にリチウム（リチウムイオンを含む）と電気化学反応可能な物質を選択すると、出力特性と信頼性に優れたリチウム電池用電極やリチウムイオン電池用電極を得ることができる。

[0055] 第一層のセラミックス粒子及び／又は第二層の活物質に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるスピネル構造のチタン酸リチウムを使用すると、 Li の挿入脱離に伴う体積変化が極めて少なく、充放電の繰り返しによる基材及び／又は集電体からの活物質の脱落が生じにくいリチウムイオン電池用電極を得ることができ、好適である。

[0056] この電池用電極は、基材上に直接合剤層を形成した電極に比べ、基材と活物質の間の電子伝導抵抗が低減され、電池製造に必要な密着性・柔軟性を実現し、かつ十分な空隙を有して活物質と電解液の接触面積が大きく、良好な出力特性を持つ。

[0057] 本発明の一実施形態を用いて製造した電極により、信頼性が高く、重量エネルギー密度を損なわずに出力特性の良好な電池を製造することが可能である。

[0058] [電池]

本発明の一実施形態により作製した電極を使用した電池は、一例としてリチウムイオン電池の場合、以下のように作製される。作製される電池はリチウムイオン電池に限定されるものではなく、また作製法は以下の例に限定されるものではない。

[0059] 正極板、負極板のいずれか、もしくは両方が、本発明の一実施形態により作製される。正負極のいずれかについて本発明の技術を用いない場合は、活物質のスパッタ、CVD、又は、塗布法により基材上に担持させるなど、公知の技術により電極を作製すればよい。

[0060] セパレータは絶縁性材料で構成され、正極と負極の間に配置し、正極と負

極の接触を防止する。また、セパレータは、正極及び負極の間を電解質が移動可能な形状を有する。セパレータには公知の物を用いることができる。例えば、合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム、及び、セルロース系のセパレータなどが挙げられる。

[0061] 非水電解液には、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される液体状非水電解質（非水電解液）を用いることができる。前記非水溶媒としての非水系有機溶媒は、リチウムイオン電池の電気化学的反応に関与するイオンが移動できる媒質の役割を行う。このような非水系有機溶媒の例としては、カーボネート系、エステル系、エーテル系、ケトン系、アルコール系、又は非プロトン性の溶媒を用いることができる。前記カーボネート系溶媒としては、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、メチルプロピルカーボネート（MPC）、エチルプロピルカーボネート（EPC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）などを用いることができる。前記エステル系溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、*n*-プロピルアセテート、ジメチルアセテート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、 γ -ブチロラクトン（GBL）、デカノリド（decanolide）、バレロラクトン、メバロノラクトン（mevalonolactone）、カプロノラクトン（caprolactone）などを用いることができる。前記エーテル系溶媒としては、ジブチルエーテル、テトラグライム、ジグライム、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランなどを用いることができる。前記ケトン系溶媒としては、シクロヘキサノンなどを用いることができる。前記アルコール系溶媒としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどを用いることができる。前記非プロトン性溶媒としては、 $R-CN$ （ R は、 C_2-C_{20} の直鎖状、分枝状又は環構造の炭化水素基であり、二重結合芳香環又はエーテル結合を含むことができる）などのニトリル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、1,3-ジオキソ

ランなどのジオキソラン類、スルホラン (s u l f o l a n e) 類、などを用いることができる。前記非水系有機溶媒は、単一物質からなるか、二種以上の溶媒の混合物であってよい。前記非水系有機溶媒が二種以上の溶媒の混合物である場合、前記二種以上の溶媒間の混合比は、電池の性能によって適切に調節され、例えば、E C 及び P C のような環状カーボネート、又は、環状カーボネートと環状カーボネートより低粘度の非水溶媒との混合溶媒を主体とする非水溶媒などを用いることができる。前記電解質としては、アルカリ塩を用いることができ、好ましくはリチウム塩が用いられる。リチウム塩の例には、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化硼酸リチウム (LiBF_4)、六フッ化ヒ素リチウム (LiAsF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、リチウムビストリフルオロメタンスルホンイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiTFSI)、及びトリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3) が含まれる。これらは、単独で用いても、2種類以上を混合して用いても良い。特に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、四フッ化硼酸リチウム (LiBF_4)、又はこれらの混合物が好ましい。非水溶媒中の電解質の濃度は、0.5～2.5モル／リットルであることが好ましい。0.5モル／リットル以上であることにより、電解質の抵抗を低下させ、充放電特性を向上させることができる。一方、2.5モル／リットル以下であることにより、電解質の融点や粘度の上昇を抑制し、常温で液状とすることができる。

[0062] 電池の外装体は、アルミラミネートフィルム、金属容器など、一般的に電池の外装体に用いられているものを使用することができる。

[0063] [電池の作製]

本発明による電極を用いた電池は、一例として次のように作製できる。

[0064] まず、正極板と負極板を、両者の活物質が担持された面がセパレータを挟んで互いに対向するように配置して電極群を作製する。電極群は円筒状又は偏平状に捲回してもよい。又は、電池の容量を大きくするために、基材の両面に活物質を担持し、セパレータを挟んで正負極を交互に積層してもよい。

- [0065] 作製した正極板及び負極板に、電池外部へ電流を取り出すための端子を取り付ける。端子には、アルミ、銅、ニッケルめっき銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用できる。超音波溶接等により、極板の活物質が担持されていない箇所に端子を電氣的に接続する。端子は上記電極群を作製してから接続してもよく、又は、正負極板それぞれに端子を接続してから電極群を作製してもよい。
- [0066] 続いて、電極群を、アルミラミネートフィルム製外装部材上に配置し、正負極端子を外部に延出させる。次いで、電極群を包むように外装部材を180°折り曲げ、端子が延出している辺を含む2辺をヒートシーラーで封止し、封止部を形成する。これにより、一辺が開口部として開口した状態のドライセル（電解液を注入する前の電池）が作製される。
- [0067] 外装部材には、予め張り出し加工又は深絞り加工等によりカップ状の電極群収容部を形成しておき、電極群収容部に電極群を配置してもよい。
- [0068] 作製したドライセルを加熱及び／又は真空乾燥して吸着水分を低減させる工程を追加してもよい。
- [0069] ドライセルの開口部から電解液を注入し、電極群に電解液を含浸させる。電解液は、電極群の空隙体積を満たすのに十分な量を注入する。電極群の空隙体積とは、正負極板のセラミックス層及び合剤層の空隙体積と、セパレータ内部の空孔体積の和であり、十分な量とは、電極群の空隙体積の1倍を超える量で、好ましくは1.05倍以上である。電極群の空隙に電解液を十分に含浸させるため、電解液を注入した電池を厚さ方向に加圧したり、減圧容器中に置いて減圧するなどしてもよい。その後、外装部材の開口部をヒートシーラーで封止して二次電池を得る。
- [0070] 得られた二次電池は、適当な条件で充電、放電、貯蔵等により、コンディショニングを行ってよい。コンディショニングによりガス等が発生する場合は、外装部材を開封してガス抜きを行い、再度封止してもよい。その後、必要に応じ追加のコンディショニング等を行い、電池を得ることができる。
- [0071] 本発明の一実施形態によれば、信頼性が高く、高出力特性の電極が提供さ

れる。また、この電極を使用して電池を作製することで、従来よりも信頼性が高く、かつ高出力の電池が提供され、自動車等の移動体や、電力貯蔵用に好適に使用することができる。

実施例

[0072] 以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない

[0073] <実施例 1>

A D 法で基材表面上に形成したセラミックス層に合剤層を積層した電極を負極に用い、一般的な合剤電極を正極に用いて、電池を作製した。

[0074] 負極用の基材として、材質は 1 0 8 5 純アルミ箔、厚さ 2 0 μm のものを使用した。

アルミ箔表面の表面粗さは、L a s e r t e c 社製レーザー顕微鏡 M C - 2 0 0 0 で測定した。倍率 5 0 倍、開口数 0. 9 5 の対物レンズを使用し、1 5 0 μm 角の範囲を 1 回スキャンして算術平均粗さを求めた。アルミ箔表面の算術平均粗さは 0. 1 9 7 μm であった。

まず、負極の製造にあたり、工程 (a) を行った。

[0075] [工程 (a)]

(セラミック粒子)

造粒されたチタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、以下 L T O と略す) を使用した。

粒子径を測定したところ、体積基準 5 0 % 径で 5. 8 6 μm であった (測定装置 : 堀場製作所製レーザー回折 / 散乱式粒子径分布測定装置 L A - 9 5 0) 。

また、かさ密度は 0. 6 3 g / cm^3 、タップ密度 (1 0 0 回タップ) は 1. 1 4 g / cm^3 、バルクの空隙率は 6 7 % であった。

安息角を測定したところ、6 0 ° であった (測定装置 : 筒井理化学機器 (株) 製粉体特性測定器 A B D - 7 2 型)

[0076] (エアロゾルデポジション装置)

図1と同様の構成の装置を使用した。粉体供給装置（図1の9に相当）には、日本電子（株）製TP-99010FDR粉末供給装置を使用した。

[0077] アルミ箔を35mm×40mmの方形に切断し、アルミ箔の周縁部の幅5mmをポリイミドテープで覆うようにしてXYステージに貼り付け、セラミックス層製膜用の基材とした。テープで覆われていないアルミ箔表面の寸法は25mm×30mmであった。

XYステージを真空チャンバー内に固定して扉を閉じ、真空ポンプを作動させてチャンバー内部を真空ポンプで減圧した。

LT O粉を粉末供給装置のホッパーに充填し、（株）エアーテック製パッケージコンプレッサAT-20Hから露点-86°Cの乾燥空気を1.1リットル/分の流速で粉末供給装置に供給して、LT Oのエアロゾルを発生させた。チャンバー内に設置した、0.4mm×10mmのスリット型の出口を持つノズルから基材上にエアロゾルを供給し、基材上にLT Oの層を形成した。基材上にセラミックス層が均一に形成されるよう、XYステージを10mm/秒で走査した。セラミックス層の形成操作中、エアロゾルとは別に、乾燥空気を27.2リットル/分でチャンバー内へ供給し、チャンバー内の圧力を500Paに保持した。

セラミックス層形成後、ポリイミドテープを剥がして基材を回収した。セラミックス層を形成した基材を筒状に丸めたり、平面状に広げたりしてもセラミックス層の脱落は見られず、十分な密着性と柔軟性がある事が確かめられた。

[0078] 形成されたセラミックス層の寸法は25mm×30mm、厚さは1μmで、質量は2.12mg（基材を含まず）であった。したがって、セラミックス層の見かけの密度は2.82g/cm³、空隙率は19.2%であった。

見かけの密度、空隙率は、次式で計算できる。

見かけの密度（g/cm³）＝セラミックス層の質量（g）／セラミックス層の見かけの体積（cm³）

空隙率 (%) = { (セラミックス層の見かけの体積 - セラミックス層の質量 / セラミックスの真比重) / (セラミックス層の見かけの体積) } × 100

面積当たりのセラミックス層の質量は、 $2.12 / (2.5 \times 3.0) = 0.28 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった。

[0079] セラミックス層の表面粗さは、Lasertec社製レーザー顕微鏡MC-2000で測定した。倍率50倍、開口数0.95の対物レンズを使用し、 $150 \mu\text{m}$ 角の範囲を1回スキャンして算術平均粗さを求めた。セラミックス層表面の算術平均粗さは $0.217 \mu\text{m}$ であった。

[0080] 続いて、負極の製造にあたり、工程(b)を行った。

[工程(b)]

(セラミック粒子)

工程(a)で使用したものとは別の、造粒されたLTOを使用した。

粒子径を測定したところ、体積基準50%径で $6.50 \mu\text{m}$ であった(測定装置: 堀場製作所製レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置LA-950)

また、かさ密度は $0.39 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、タップ密度(100回タップ)は $0.74 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、バルクの空隙率は79%であった。

安息角を測定したところ、 66° であった(測定装置: 筒井理化学機器(株)製粉体特性測定器ABD-72型)

(導電材)

デンカ(株)製のアセチレンブラック(以下ABと略す)、デンカブラック(75%プレス品)を使用した。

(結着剤)

(株)クレハ製のポリフッ化ビニリデン(以下PVDFと略す)KFポリマー#7208を使用した。

(溶媒)

キシダ化学（株）製のN-メチル-2-ピロリドン（LBG用グレード）（以下NMPと略す）を使用した。

[0081] （合剤スラリーの調製）

プライミクス（株）製ハイビスミックス2P-1型ミキサーに上記LTO 140.8g、AB 8.0g、PVDF 11.2g、NMP 207.8gを投入し、混合して合剤スラリーを調製した。スラリーの固形分は43.5wt%であった。

スラリーの粘度は、室温下でブルックフィールド社製DV-1prime粘度計で測定した。スピンドルに同社製SC4-27を用い、せん断速度0.34/sで測定した粘度は46.920Pa・s、3.4/sでは78.370Pa・s（いずれも室温下）であった。

[0082] 工程（a）で作成した集電体をテスター産業製テーブルコーターPI-1210に固定し、ギャップを7.2mmに調整したベーカーアプリーケーターを使用して、セラミックス層表面に合剤スラリーを塗布した。

塗布後、80℃に保持した乾燥機内に20分以上静置して合剤層の溶媒分を蒸発・乾燥させ、セラミックス層と合剤層が積層された負極板を得た。

[0083] 基材を除いた電極の厚さは全体で72μmであったので、合剤層の厚さは71μmである。セラミックス層と合剤層が積層されている部分を直径14mmの円形に打ち抜いて、電池用電極板を作製した。電極のプレスは行わなかった。

この電極板の質量、及び工程（a）で求めたセラミックス層の質量から、合剤層の質量は12.25mg、合剤層の見かけ密度は1.12g/cm³、空隙率は64.6%であった。基材を除いた負極の質量は12.68mg、厚さは72μmであった。

合剤層中のLTO量は10.78mgで、セラミックス層と合計して11.21mgであった。

[0084] （負極の断面）

図4に、作製した負極の厚さ方向の断面SEM像を示した。セラミックス

層が基材表面を変形して食い込んでいる。

[0085] (正極の作製)

負極の工程 (b) と同様に、リン酸鉄リチウム、導電材、P V D F を溶媒に混合してスラリーを調製し、厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔に塗布・乾燥して合剤電極を作製した。負極の容量に対し正極の容量が 1.2 倍となるよう、スラリーの塗布量で調整した。

得られた合剤電極を直径 14 mm の円形に打ち抜き、合剤層の密度が 1.9 g/cm^3 となるようにプレスして正極板とした。

[0086] (電池の作製)

直径 14 mm に打ち抜いた電極板を、露点 -80°C 以下のアルゴングローブボックス内に持ち込み、 140°C で 4 時間減圧乾燥を行った。乾燥後、セパレータに直径 19 mm の微多孔ポリオレフィンフィルムを使用し、2032 コイン型電池を作製した。電解液にはエチレンカーボネート：プロピレンカーボネート：エチルメチルカーボネート = 15 : 15 : 70 (体積比) の混合溶媒に LiPF_6 を溶解して濃度 1 M としたものを使用した。

[0087] <比較例 1>

工程 (a) を行わず、基材表面に直接合剤層を形成したほかは、実施例 1 と同じ条件で電極板を作製した。

合剤層の厚さは $69\text{ }\mu\text{m}$ 、質量は 12.52 mg で、合剤層中の L T O 量は 11.02 mg であった。合剤層の見かけ密度は 1.20 g/cm^3 、空隙率は 62.8% であった。

この電極板を用いて、実施例 1 と同じ条件で 2032 型コインセルを作製した。

[0088] <比較例 2>

基材に、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミ箔上に導電性カーボンの層が形成されたものを使用し、工程 (a) は行わずに、カーボン層の上に直接合剤層を形成したほかは、実施例 1 と同じ条件で電極板を作製した。

導電性カーボン層表面の表面粗さは、L a s e r t e c 社製レーザー顕微

鏡MC-2000で測定した。倍率50倍、開口数0.95の対物レンズを使用し、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 角の範囲を1回スキャンして算術平均粗さを求めた。カーボン層表面の算術平均粗さは $0.357\text{ }\mu\text{m}$ であった。

合剤層の厚さは $67\text{ }\mu\text{m}$ 、質量は 12.30 mg で、合剤層中のLTO量は 10.82 mg であった。合剤層の空隙率は 62.3% であった。

この電極板を用いて、実施例1と同じ条件で2032型コインセルを作製した。

[0089] [電気化学特性評価]

実施例で作製した2032型コイン電池を用いて 25°C の環境下で定電流充放電試験を行い、電気化学特性を評価した。

[0090] (直流抵抗測定)

作製した電池を、 0.2 C 電流で 2.5 V まで定電流充電し、30分休止した後に、 0.2 C 電流で2.5時間定電流放電し、電池のSOCを 50% に調整した。

その後、 0.2 C 、 0.5 C 、 1 C 、 2 C 、 5 C 、 10 C の各電流で10秒間の充電・放電を行い、10秒後の電圧を測定した。電流と電圧の関係を最小二乗法で回帰し、得られた直線の傾きをもって電池の直流抵抗とした。充電時間が10秒に達する前に電圧が 2.5 V に達した場合、あるいは、放電時間が10秒に達する前に電圧が 0.3 V に達した場合は、それらのデータは省いて計算した。充電・放電の間には10分間の休止を行った。

[0091] (重量エネルギー密度測定)

電流 0.2 C で 2.5 V まで定電流充電し、30分休止した後に、 0.2 C で 0.3 V まで定電流放電した。放電時の積算電力を、負極の体積の合計で除し（この値を体積エネルギー密度、 mWh/cm^3 とした）、又は負極の質量で除す（この値を重量エネルギー密度、 mWh/g とした）ことにより、電極のエネルギー密度を算出した。

[0092] 表1に、実施例で作成した電池の電極の概要と、電気化学特性の評価結果を示した。

[表1]

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
正極合剤層	質量 (mg)	17.40	16.88	17.46
	厚さ (μm)	63	61	62
	体積 (cm^3)	0.00970	0.00939	0.00954
負極下地層	材質	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	なし	カーボン
	質量 (mg)	0.44	0	0.68
	含まれる LTO の質量 (mg)	0.44	0	0
	厚さ (μm)	1	0	5
負極合剤層	質量 (mg)	12.25	12.52	12.30
	含まれる LTO の質量 (mg)	10.78	11.02	10.82
	厚さ (μm)	71	69	67
	空隙率 (%)	64.6	62.8	62.3
負極全体	質量 (mg)	12.69	12.52	12.98
	厚さ (μm)	72	69	72
	含まれる LTO の質量 (mg)	11.22	11.02	10.82
	体積 (cm^3)	0.01108	0.01062	0.01108
電気化学特性	直流抵抗 (Ω)	20.1	357.2	25.2
	0.2C 放電 容量 (mAh)	1.87	1.77	1.79
	0.2C 放電 積算電力 (mWh)	3.445	1.738	3.276
	0.2C 放電エネルギー密度 (mWh/cm^3)	310.8	163.7	295.5
	0.2C 放電エネルギー密度 (mWh/g)	0.272	0.139	0.252

[0093] 電池の直流抵抗は、実施例 1 が 20.1 Ω と最も低く、最良であった。次いで比較例 2 が 25.2 Ω であり、比較例 1 が 357.2 Ω と最も大きな抵抗を示した。基材と合剤層の間にセラミックス層あるいは導電性カーボン層を配置すると抵抗が小さくなるが、特にセラミックス層で効果が顕著であることがわかった。このように、基材と合剤層の間に AD 法によるセラミックス層を設けることにより、出力特性に優れた電池を得られることが確認できた。

[0094] 電池の 0.2C での放電容量及び積算電力は、実施例 1 がそれぞれ 1.87 mAh、3.445 mWh といずれも最も高く、最良であった。なお、基材に合剤層だけを形成した比較例 1 の場合、図 5 に示した各電池の放電曲線からわかるように、実施例 1 及び比較例 2 より放電時の分極が大きく、エネルギー密度は他の半分程度と低かった。

0. 2 Cでの放電の体積エネルギー密度及び重量エネルギー密度は、実施例1がそれぞれ310.8 mWh/cm³、0.272 mWh/gといずれも最も高く、最良であり、比較例1、比較例2のいずれよりもエネルギー密度が大きいことがわかった。

このように、実施例1を採用した場合、基材と合剤層の間にAD法による活物質層を設けること等により、出力特性に優れ、かつ、重量エネルギー密度の点でも有利な電池を得られることが確認できた。

符号の説明

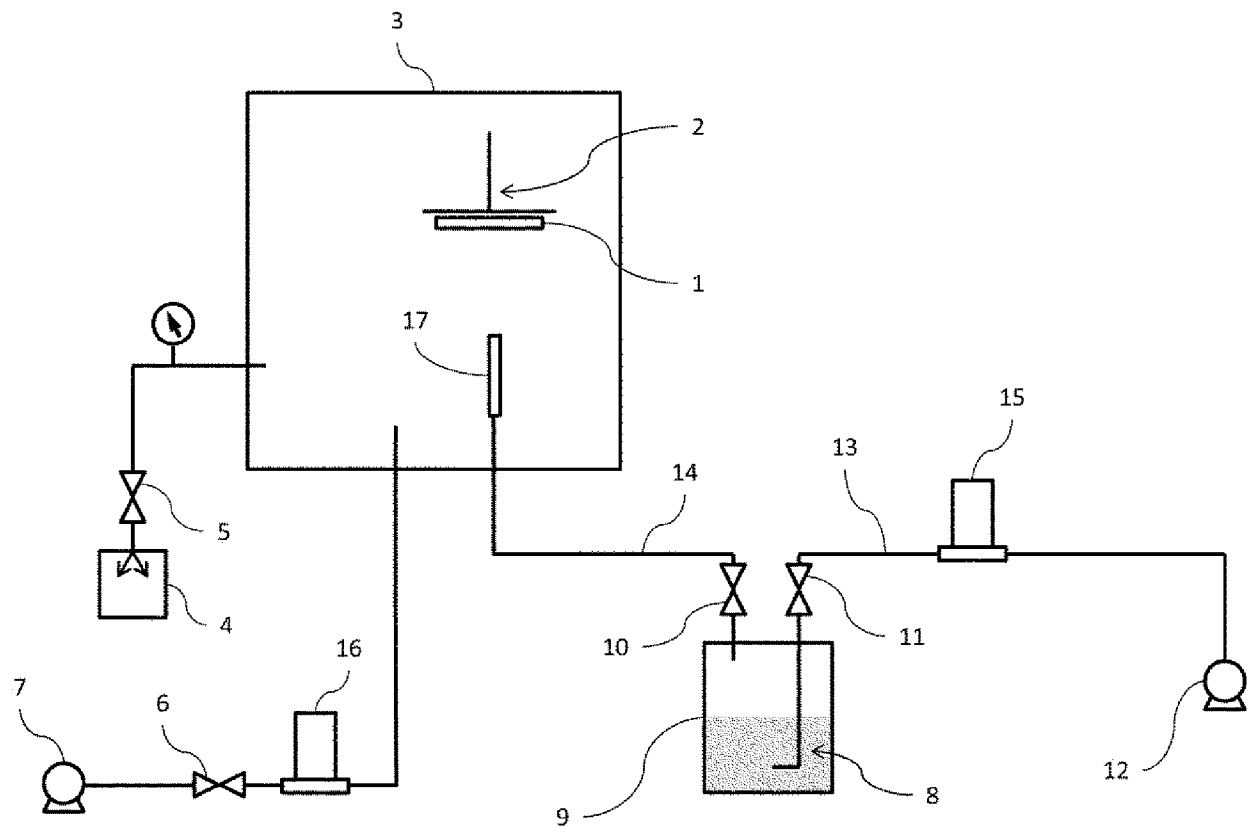
- [0095]
- 1 基材1
 - 2 XYステージ
 - 3 製膜チャンバー
 - 4 真空ポンプ
 - 5、6 バルブ
 - 7 コンプレッサ
 - 8 セラミックス粉
 - 9 原料容器
 - 10、11 バルブ
 - 12 コンプレッサ
 - 13、14 配管
 - 15、16 マスフローコントローラ (MFC)
 - 17 ノズル
 - 18 セラミックス粒子
 - 19 セラミックス層
 - 20 プラズマ発生装置
 - 21 誘導コイル

請求の範囲

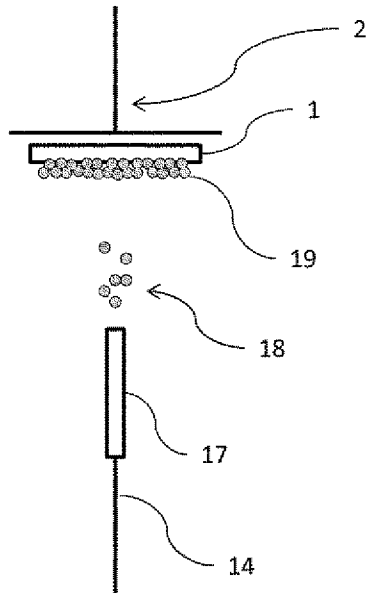
- [請求項1] 表面に不動態被膜を有する基材を準備する工程、
セラミックス粒子を含むエアロゾルを基材表面に衝突させて、前記不動態被膜の少なくとも一部を変形しつつ基材表面上の少なくとも一部にセラミックスを含む第一層を形成する工程、並びに
活物質、結着剤及び溶媒を含む合剤スラリーを第一層の表面に塗布し、第二層を形成する工程、
を含む、二次電池用電極の製造方法。
- [請求項2] 基材が、アルミニウム、ニッケル、チタン、銅及びこれらの合金、並びにステンレス鋼からなる群から選択される、請求項1に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項3] セラミックスが基材表面に10%以上の被覆率で存在する、請求項1又は2に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項4] セラミックス粒子の二次粒子径が、 $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ である、請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項5] 活物質が、リチウムと電気化学反応可能な物質である、請求項1～4のいずれか一項に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項6] 前記セラミックスが活物質を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項7] 第一層及び第二層中の活物質が、リチウムと電気化学反応可能な物質である、請求項6に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項8] 第一層及び／又は第二層中の活物質が、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ で表されるスピネル構造のチタン酸リチウムを含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項9] 第一層の表面粗さ(Ra)が、 $0.2\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ である、請求項1～8のいずれか一項に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項10] 第一層の厚さが $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ である、請求項1～9のいずれか一項に記載の二次電池用電極の製造方法。

- [請求項11] 第一層の空隙率が20%～70%である、請求項1～10のいずれか一項に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項12] 第二層の厚さが10 μ m～100 μ mである、請求項1～11のいずれか一項に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項13] 第二層の空隙率が50%～80%である、請求項1～12のいずれか一項に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項14] 前記第一層の堆積工程が、エアロゾルデポジション法により、圧力100Pa～2000Paの減圧下で行われる、請求項1～13のいずれか一項に記載の二次電池用電極の製造方法。
- [請求項15] プレスによって第二層を圧密する工程を含まない、請求項1～14のいずれか一項に記載の二次電池用電極の製造方法。

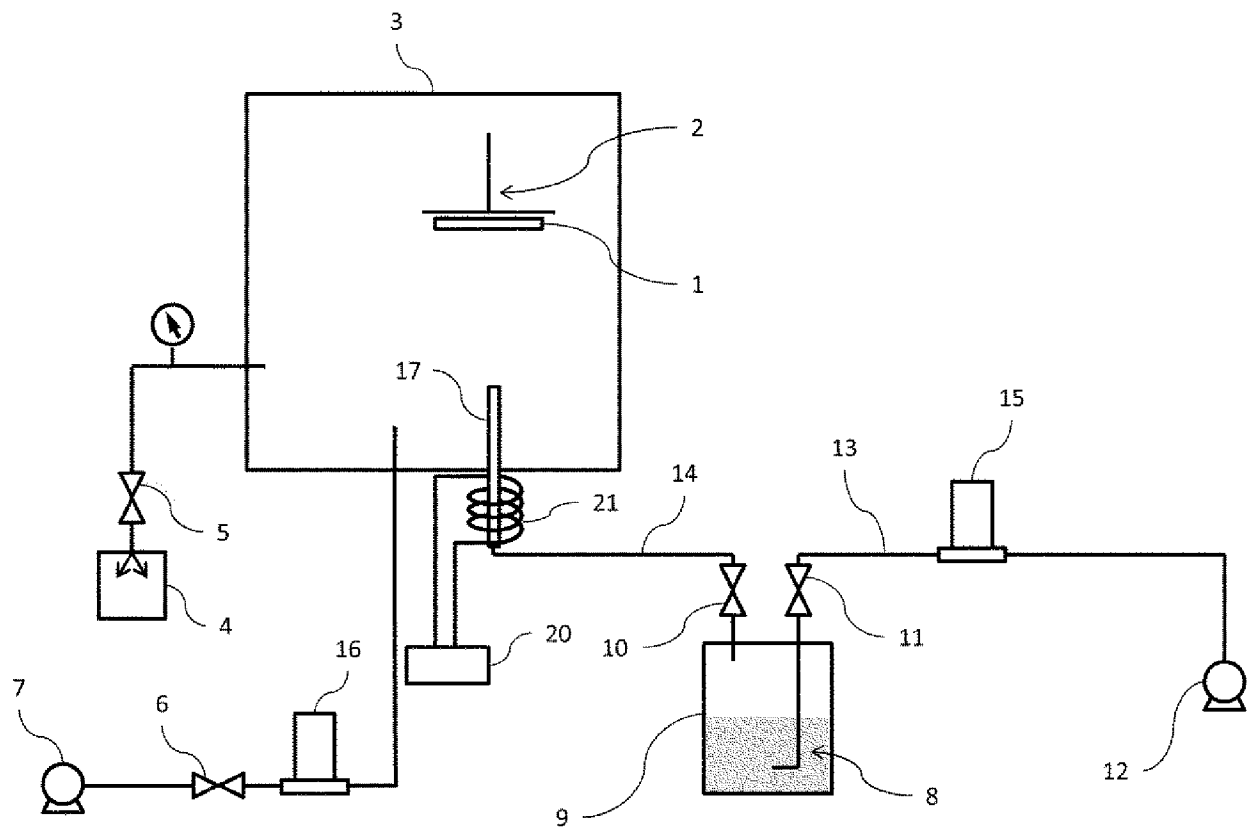
[図1]



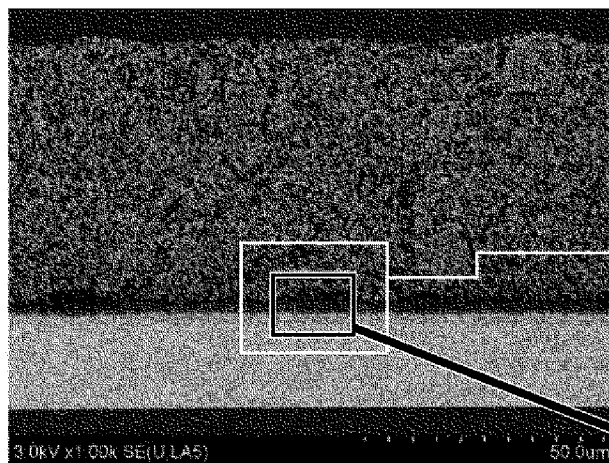
[図2]



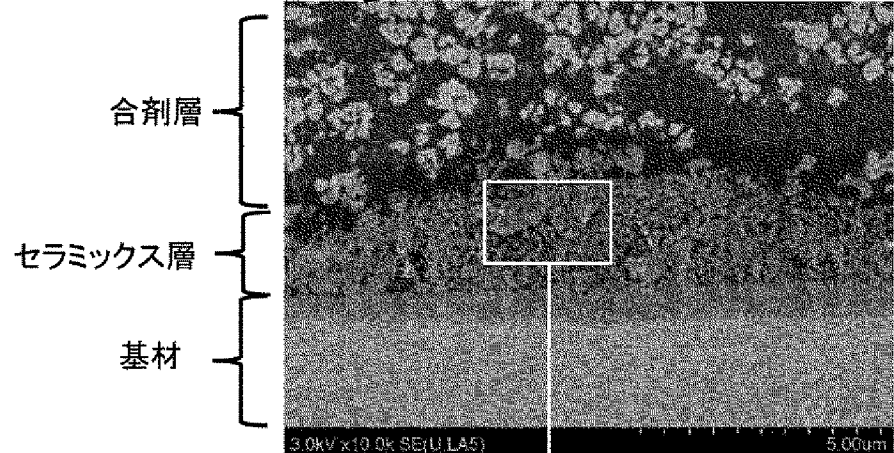
[図3]



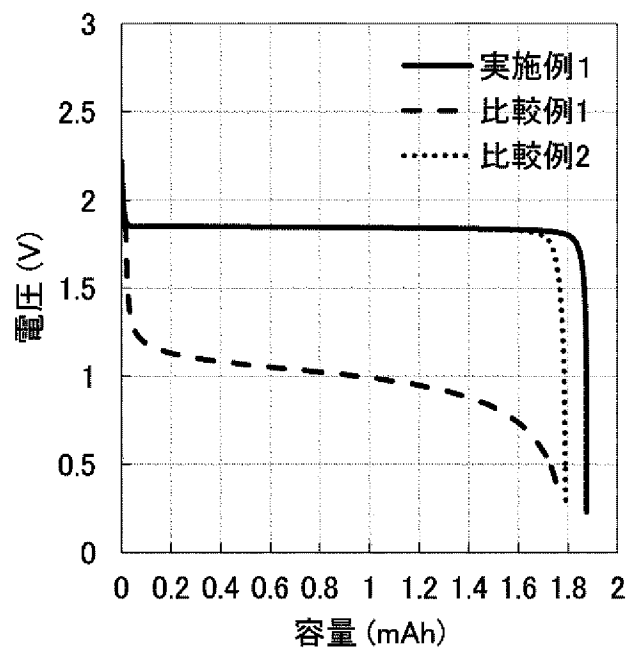
[図4]



合剤層
セラミックス層
基材



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/048188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i

FI: H01M4/139; H01M4/1391; H01M4/66 A; H01M4/04 A

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)

H01M4/04; H01M4/139; H01M4/1391; H01M4/66

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
A	JP 2008-300239 A (PANASONIC CORP.) 11.12.2008 (2008-12-11) claims, paragraphs [0044]-[0059], fig. 4, 5	1-15
A	JP 2008-166143 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 17.07.2008 (2008-07-17) claims, paragraphs [0007]-[0015]	1-15
A	WO 2005/109548 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 17.11.2005 (2005-11-17) paragraph [0020]	1-15

☐ 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
04 March 2020 (04.03.2020)

Date of mailing of the international search report
17 March 2020 (17.03.2020)

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/048188

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2008-300239 A	11 Dec. 2008	(Family: none)	
JP 2008-166143 A	17 Jul. 2008	(Family: none)	
WO 2005/109548 A1	17 Nov. 2005	JP 2006-134894 A	
		US 2005/0266304 A1	
		paragraph [0028]	
		JP 2005-353575 A	
		EP 1750314 A1	
		KR 10-2007-0004862 A	
		CN 1957489 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i FI: H01M4/139; H01M4/1391; H01M4/66 A; H01M4/04 A														
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）） H01M4/04; H01M4/139; H01M4/1391; 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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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												
A	JP 2008-300239 A（パナソニック株式会社）11.12.2008（2008 - 12 - 11） 特許請求の範囲、段落0044-0059, 図4, 5	1-15												
A	JP 2008-166143 A（松下電器産業株式会社）17.07.2008（2008 - 07 - 17） 特許請求の範囲、段落0007-0015	1-15												
A	WO 2005/109548 A1（三井金属鉱業株式会社）17.11.2005（2005 - 11 - 17） [0020]	1-15												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 04.03.2020	国際調査報告の発送日 17.03.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 高木 康晴 4X 9275 電話番号 03-3581-1101 内線 3477													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/048188

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2008-300239	A	11.12.2008	(ファミリーなし)			
JP	2008-166143	A	17.07.2008	(ファミリーなし)			
WO	2005/109548	A1	17.11.2005	JP	2006-134894	A	
				US	2005/0266304	A1	
				[0028]			
				JP	2005-353575	A	
				EP	1750314	A1	
				KR	10-2007-0004862	A	
				CN	1957489	A	