

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5527670号  
(P5527670)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月25日(2014.4.25)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/136
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 4/1391 (2010.01)	HO 1 M 4/1391

請求項の数 19 (全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-522725 (P2011-522725)
(86) (22) 出願日	平成22年7月13日 (2010.7.13)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/004526
(87) 国際公開番号	W02011/007548
(87) 国際公開日	平成23年1月20日 (2011.1.20)
審査請求日	平成23年11月21日 (2011.11.21)
(31) 優先権主張番号	特願2009-165568 (P2009-165568)
(32) 優先日	平成21年7月14日 (2009.7.14)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000000974 川崎重工業株式会社 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号
(73) 特許権者	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(74) 代理人	110000556 特許業務法人 有古特許事務所
(72) 発明者	堤 香津雄 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業 株式会社 明石工場内
(72) 発明者	西村 和也 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業 株式会社 明石工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ファイバー電極を備える蓄電デバイス及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性を有するファイバーの表面に化学式 1 : (L<sub>i</sub>₁ - x A<sub>x</sub>)<sub>a</sub> M<sub>b</sub> X<sub>c</sub> O<sub>d</sub> で表される遷移金属酸化物を含有する正極活物質被膜を形成させたファイバー正極と、

導電性を有し、負極活物質を含むファイバーからなるファイバー負極と、

セパレータと、

電解質と、

を具備し、

前記ファイバー正極及び前記ファイバー負極は、端部が水平方向にずれた状態で交互に積層しており、かつ、垂直方向に圧縮成型されて切断されることでファイバー電極積層体を構成し、

前記ファイバー電極積層体の正極が突出した側に、絶縁性を有する接着剤が塗布され、前記ファイバー電極積層体の負極が突出した側に、絶縁性を有する接着剤が塗布され、前記ファイバー電極積層体の正極が突出した側に塗布された接着剤は、突出した正極端部が露出するよう除去され、この露出した正極端部に正極端子が形成され、

前記ファイバー電極積層体の負極が突出した側に塗布された接着剤は、突出した負極端部が露出するよう除去され、この露出した負極端部に負極端子が形成されている蓄電デバイス；

ここで、化学式 1 中、A は、Na、K、Rb、Cs からなる群から選択される少なくとも 1 種以上のアルカリ金属であり、

Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu及びPbよりなる群から選択される少なくとも1種以上の遷移金属であり、

Xは、B、Al、Si、P、S、Ga及びGeからなる群より選択される少なくとも1種以上の典型元素であり、

$0 < a \leq 6, 1 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 4, 0 < d \leq 12, 0 \leq a/b \leq 4, 0 \leq x \leq 0.5$ である。

#### 【請求項2】

前記ファイバー正極及び/又は前記ファイバー負極の表面にセパレータ被膜が形成されている、請求項1に記載の蓄電デバイス。 10

#### 【請求項3】

前記ファイバー正極が、前記ファイバーと前記正極活物質の被膜との間にAlメッキ被膜を有している、請求項2に記載の蓄電デバイス。

#### 【請求項4】

前記ファイバー負極が、前記ファイバーと前記負極活物質の被膜との間にCuメッキ被膜又はNiメッキ被膜を有している、請求項2に記載の蓄電デバイス。

#### 【請求項5】

前記ファイバー負極の表面に固体電解質膜が形成されている、請求項1に記載の蓄電デバイス。

#### 【請求項6】

前記ファイバー正極が、前記ファイバー表面と前記正極活物質被膜との間にAlメッキ被膜を有している、請求項5に記載の蓄電デバイス。 20

#### 【請求項7】

前記ファイバー負極が、前記ファイバーと前記負極活物質の被膜との間にCuメッキ被膜又はNiメッキ被膜を有している、請求項5に記載の蓄電デバイス。

#### 【請求項8】

請求項1に記載の蓄電デバイスの複数個と、  
絶縁性の枠型部材と、  
導電性を有する枠部材と、  
から構成される高容量電池。 30

#### 【請求項9】

請求項1に記載の蓄電デバイスの複数個を積層することにより構成される、蓄電デバイス積層体。

#### 【請求項10】

請求項8に記載の高容量電池の複数個を積層することにより構成される、高容量電池積層体。

#### 【請求項11】

導電性を有するファイバーの表面に化学式1： $(Li_{1-x}A_x)_aM_bX_cO_d$ で表される遷移金属酸化物を含有する正極活物質被膜を形成させることによってファイバー正極を得る工程(A)と、 40

導電性を有するファイバーからファイバー負極を得る工程(B)と、

前記ファイバー正極及び前記ファイバー負極は、端部が水平方向にずれた状態で交互に積層し、かつ、垂直方向に圧縮成型して切断することでファイバー電極積層体を構成する工程(E)と、

前記ファイバー電極積層体の正極が突出した側に、絶縁性を有する接着剤を塗布する工程(F1)と、

前記ファイバー電極積層体の負極が突出した側に、絶縁性を有する接着剤を塗布する工程(F2)と、

前記ファイバー電極積層体の正極が突出した側に塗布した接着剤を、突出した正極端部が露出するよう除去し、この露出した正極端部に正極端子を形成する工程(F3)と、 50

前記ファイバー電極積層体の負極が突出した側に塗布した接着剤を、突出した負極端部が露出するよう除去し、この露出した負極端部に負極端子を形成する工程（F4）と、

前記ファイバー電極積層体、セパレータ及び電解質から蓄電デバイスを組み立てる工程（C）と、

を有する蓄電デバイスの製造方法；

ここで、化学式1中、Aは、Na、K、Rb、Csからなる群から選択される少なくとも1種以上のアルカリ金属であり、

Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu及びPbよりなる群から選択される少なくとも1種以上の遷移金属であり、

Xは、B、Al、Si、P、S、Ga及びGeからなる群より選択される少なくとも1種以上の典型元素であり、

$0 < a \leq 6, 1 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 4, 0 < d \leq 12, 0 \leq a/b \leq 4, 0 \leq x \leq 0.5$ である。

#### 【請求項12】

前記工程（A）及び（B）の後で、前記工程（E）の前に、

前記ファイバー正極及び／又は前記ファイバー負極の表面にセパレータ被膜を形成する工程（D1）を含む、請求項1\_1に記載の蓄電デバイスの製造方法。

#### 【請求項13】

前記工程（A）の前に、前記導電性を有するファイバーの表面をAlメッキする工程（A0）を有する、請求項1\_1に記載の蓄電デバイスの製造方法。

#### 【請求項14】

前記工程（B）の前に、前記導電性を有するファイバーの表面をCuメッキ又はNiメッキし、メッキ被膜上に負極活性物質被膜を形成する工程（B0）をさらに有する、請求項1\_1に記載の蓄電デバイスの製造方法。

#### 【請求項15】

前記工程（A）の前に、ファイバーの束を開織する工程（P1）と、

前記工程（B）の前に、ファイバーの束を開織する工程（P2）と、  
をさらに有する請求項1\_1に記載の蓄電デバイスの製造方法。

#### 【請求項16】

前記工程（A）及び（B）の後で、前記工程（E）の前に、

前記ファイバー負極の表面に固体電解質膜を形成する工程（D2）を含む、請求項1\_1に記載の蓄電デバイスの製造方法。

#### 【請求項17】

前記工程（A）の前に、前記導電性を有するファイバーの表面をAlメッキする工程（A0）をさらに有する、請求項1\_6に記載の蓄電デバイスの製造方法。

#### 【請求項18】

前記工程（B）の前に、前記導電性を有するファイバーの表面をCuメッキ又はNiメッキし、メッキ被膜上に負極活性物質被膜を形成する工程（B0）と、  
をさらに有する、請求項1\_6に記載の蓄電デバイスの製造方法。

#### 【請求項19】

前記工程（A）の前に、ファイバーの束を開織する工程（P1）と、

前記工程（B）の前に、ファイバーの束を開織する工程（P2）と、  
をさらに有する請求項1\_6に記載の蓄電デバイスの製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、ファイバー電極（ファイバー正極及びファイバー負極）を備えた電池又はキャパシタのような蓄電デバイス、及びその製造方法に関する。本発明は、リチウムイオン電池に適用することが好ましい。

## 【背景技術】

## 【0002】

汎用のリチウムイオン二次電池では、板状の正極と、セパレータと、同じく板状の負極とを備え、エチレンカーボネート（E C）又はジメチルカーボネート（D M C）のような有機溶媒にLiPF<sub>6</sub>のようなリチウム塩を溶解させたものを電解液として電池が構成されている。集電体としては、正極にはアルミニウム箔にリチウム金属酸化物を塗布した物が使用され、負極には銅箔に炭素材料を塗布した物が一般的に使用される。電解質としては、リチウム塩を溶解させた有機溶媒が一般的に使用される。セパレータとしては、厚さ30～80 μmのポリプロピレン製又はポリエチレン製の微多孔膜が使用される。

## 【0003】

10

水溶液を電解液とする汎用の二次電池は、板状の正極と、セパレータと、板状の負極とを備える。アルカリ二次電池の場合、一般に水酸化リチウムを溶解させた水酸化カリウム又は水酸化カリウムのような水溶液を電解液として使用し、鉛蓄電池の場合には、希硫酸が電解液として使用される。

## 【0004】

一般的なニッケル水素電池又はニッケルカドミウム電池のようなアルカリ二次電池では、高容量用としては0.65～0.8 mm程度の厚さの電極が使用され、高出力用としては0.3～0.5 mm程度の厚さの電極が使用される。

## 【0005】

20

これらアルカリ二次電池の電極の作製方法として、正極については、基材に正極活性物質を含浸させる方法（焼結法）と、発泡状ニッケル基材に活性物質含有ペーストを充填する方法（ペースト法）が周知である。負極については、パンチングメタルのような二次元構造の集電体に活性物質含有ペーストを塗着して加圧するペースト法による作製方法が主に採用されている。正極に使用される集電体としては、パンチングメタルにカーボニルニッケルを焼結して得られた焼結体、又は発泡状樹脂にニッケルメッキした後に樹脂を焼却除去して得られる多孔体である発泡状ニッケルが広く使用されている。その他、機械加工によって凹凸を形成した多孔体も公知であるが、実用レベルには達していない。一方、鉛蓄電池の電極の作製方法は、ペースト式が主流であり、アルカリ二次電池に比べると、厚さの大きい電極が使用されている。

## 【0006】

30

アルカリ二次電池では、厚さが80～200 μm程度のポリアミド製不織布又は親水処理したポリオレフィン系不織布がセパレータとして主に使用されている。鉛蓄電池では、紙、多孔性ポリオレフィン板又はガラス纖維布のような多孔体がセパレータとして使用されているが、一般的には充放電反応に直接関与する硫酸を多く含有しておく必要があることから、アルカリ二次電池よりも厚い多孔体が使用される。

## 【0007】

汎用の電気二重層キャパシタは、表面積の大きい活性炭からなる板状の正極及び負極を備えている。電解液としては、水系電解液及び非水系電解液の両方を使用し得る。水系電解液としては30重量%程度の硫酸又は水酸化カリウム水溶液が使用される。水系電解液は、イオン伝導性が非水系電解液に比べて高く、急速充放電に対して有利であるが、動作電圧が水の分解電位に制限されるため、1.2 Vと低い。一方、非水系電解液としては、プロピレンカーボネートのような有機溶媒に四フッ化ホウ酸又はエチル基を有する塩（例えば、テトラエチルアンモニウム又はテトラエチルホスホニウム）を溶解させた電解液が使用される。非水系電解液は、安定電位範囲が水系電解液よりも広く、2～4 Vの高電圧作動のキャパシタに適用することができる。

## 【0008】

40

一般的な電池は、正極及び負極として固体の活性物質を用いるが、ガス状の酸素を正極活性物質として用いる電池も存在する。このような電池は、空気電池と呼ばれる。負極に亜鉛を用いたコイン型の空気-亜鉛電池が既に実用化されているが、これは一次電池である。一方、リチウム系電池のような大きなエネルギー密度を持つ空気二次電池の開発も盛んに

50

行われている。空気二次電池には、ガス供給をスムーズに行いつつ、電解液の漏液及び揮発を防ぐ機能を有する空気極が設けられている。空気極には、カーボン材料にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を混合したものが用いられる。空気極を通過した酸素が、電解質と反応することによって放電が進むが、このとき固相(空気極素材)-液相(電解液)-気相(酸素)が互いに接する三相界面が適度に存在することで、スムーズに反応が進む。

#### 【0009】

放電した後に再充電ができない一次電池としては、時計、懐中電灯のような小型携帯機器用に普及している乾電池が知られている。中でも正極及び負極に、それぞれニ酸化マンガン及び亜鉛を用い、電解液として塩化亜鉛水溶液を用いるマンガン乾電池；電解液として塩化亜鉛を添加した水酸化カリウム水溶液を用いるアルカリマンガン電池が一般的である。アルカリマンガン電池は、マンガン電池と比べて高いエネルギー密度をもつが、自己放電が大きい。これらの一次電池は、内部抵抗が高く、大きな電力を消費する用途には不向きとされている。この他の一次電池としては、酸化銀電池、水銀電池、空気亜鉛電池又はリチウム電池が知られている。

#### 【0010】

上述した従来の正極、セパレータ及び負極を備える電極群とは着想が全く異なる電池構造として、本発明者等は、集電体として、電子伝導性を有する纖維体を用いる電池を提案した(特許文献1)。特許文献1に開示されている電池は、特に高出力を目的としている。  
20

#### 【0011】

特許文献2には、それぞれの電極外周部に電極活物質を形成してなる長尺の負極材又は正極材のいずれか一方の電極材を芯材とし、その外周部に高分子固体電解質を介して他方の電極材を同軸に設け、これらを外装材によって封装するコード状の構成が開示されている。特許文献2に開示されている構成は、基本的には汎用のルクランシェタイプの乾電池と同じである。つまり、乾電池では中央に正極材、周辺部に負極材、その間に電解質を配し、全体として円筒型になっている。これに対して特許文献2では、電解質を固体電解質とし、全体を可溶性にしてコード状にすることが提案されている。

#### 【0012】

特許文献2には、具体的な電極の厚さは開示されていないが、正極及び負極各1枚でコード状電池を形成していることから、特許文献2の電池構成では、高出力を達成することはできない。  
30

#### 【0013】

特許文献3には、電子伝導性を有する纖維体を用いて構成される電池が開示されている。特許文献3は、第一のファイバー電極のグループを互いに平行するように第一の層に配置し、第二のファイバー電極のグループを互いに平行するように第二の層に配置し、第二の層を第一の層のすぐ近くに隣接させて電極間の電気的接続を形成することで、蓄電池又はキャパシタの短絡の問題を生じさせないようにする電気装置の処理方法を提案しており、電池単位体積当たりの充電容量を増加させることも目的としている。

#### 【0014】

特許文献4には、加工対象とする集合纖維を正確かつ高能率に拡展開纖することにより、高品質の開纖製品を製造し得る通気式開纖装置が開示されている。特許文献4の開纖装置は、纖維束をもつれ及び切れが生じないように、集合纖維を均一に開纖することを目的としている。  
40

#### 【0015】

特許文献5は、カーボンファイバー束の単纖維一本一本に、均一、かつ、連続的に電気メッキを行う方法を開示している。

#### 【0016】

特許文献6は、金属酸化物の特性を維持しつつ、カーボンファイバーの機械的特性である高強度及び高弾性率を維持した金属酸化物被覆カーボンファイバーの作製法が開示して  
50

いる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特開2003-317794号公報

【特許文献2】特開2001-110445号公報

【特許文献3】特開平8-227726号公報

【特許文献4】特開2002-53266号公報

【特許文献5】特開昭60-231864号公報

【特許文献6】特開2002-180372号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

一般に、物質は粉体にすることで表面積が非常に大きくなり、化学反応性が向上する。しかし、電池用活物質を電極として用いる場合、粉体の活物質粒子一つ一つに端子を接続して集電することは非常に困難である。このため、粉体を導電助剤及び結着剤と共に混合してスラリー状にし、金属箔に塗布したり、多孔性金属に含浸させたり、乾燥及びプレス成型したりすることによって、活物質と集電体を密着させて集電することが一般的に行われる。このように作製された電極は、厚い平板状であり、粉体の表面積の大きさを活かすことができず、活物質内をイオン又は電子が移動する拡散速度が律速になっているので、高出力化が難しい。

20

【0019】

従来の板状電極の場合、電極を薄くすることで高出力化を図れるが、薄くしすぎると、角型の電槽では多くの電極を重ねる必要があり、円筒型電槽の場合はより長い電極を捲回する必要がある。そのため、高出力電極の厚みは  $300 \mu m$  程度が下限となっている。しかも、板状電極ではイオン又は電子が移動する拡散速度が律速になるため、高出力化には限界があった。キャパシタの場合は、元々電池と比較すると高出力であるが、容量が小さい。

【0020】

そこで、特許文献1に開示されているように、イオン又は電子の移動通路として、電子伝導性を有する纖維状物質を集電体とし、その表面に薄い電池活物質層をつけたファイバー電極を使用することによって、粉体の粒子の一つ一つを集電した状態に近づけることができ、従来よりも大きな表面積の電極を作製することができる。

30

【0021】

ファイバー電極は、細いファイバー（纖維状物質）の周囲に、薄く均一な活物質層をコーティングすることによって形成される。一本のファイバー電極の直径は、大きくて  $100 \mu m$  程度であり、従来の板状電極と比較して比べてかなり薄い電極を形成できるため、電池の充電及び放電速度を飛躍的に向上させることができる。直径数  $\mu m$  程度のファイバー電極を平行に敷き詰めてシート状の電極を構成する場合には、箔又は発泡基材上に活物質を形成するよりも高密度化できるため、電池又はキャパシタの体積当りの容量を増大することが可能である。

40

【0022】

しかし、ファイバー電極の量産を考えると、直径数  $\mu m$  程度のファイバーから一本ずつ電極を作製するのでは効率が悪いため、作製する電池の大きさ及び用途にもよるが、効率的にファイバー電池を作製するためには数百～数万本ものファイバーを同時に電極化することが必要である。さらに、ファイバー電極を用いて高出力の電池を組み立てるためには、ファイバー電極同士を薄いセパレータで挟んで、なるべく短い距離に保持する必要がある。

【0023】

本発明は、このような従来の技術の有する問題点に鑑みてなされたものであって、ファ

50

イバー正極及びファイバー負極を使用し、リチウムイオンを挿入種とする高効率の蓄電デバイスの提供を目的とする。本発明は、そのような蓄電デバイスの製造方法の提供も目的とする。

**【課題を解決するための手段】**

**【0024】**

本発明者等は、導電性を有するファイバーの表面に特定の正極活物質被膜を形成させたファイバー正極と、導電性を有するファイバーからなるファイバー負極とを組み合わせることにより、電池性能が飛躍的に向上し、しかもファイバー電極の製造も容易となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

**【0025】**

10

具体的に、本発明は、

導電性を有するファイバーの表面に化学式1：(Li<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>a</sub>M<sub>b</sub>X<sub>c</sub>O<sub>d</sub>で表される遷移金属酸化物を含有する正極活物質被膜を形成させたファイバー正極と、

導電性を有し、負極活物質を含むファイバーからなるファイバー負極と、

セパレータと、

電解質と、

を具備し、

前記ファイバー正極及び前記ファイバー負極は、端部が水平方向にずれた状態で交互に積層しており、かつ、垂直方向に圧縮成型されて切断されることでファイバー電極積層体を構成し、

20

前記ファイバー電極積層体の正極が突出した側に、絶縁性を有する接着剤が塗布され、

前記ファイバー電極積層体の負極が突出した側に、絶縁性を有する接着剤が塗布され、

前記ファイバー電極積層体の正極が突出した側に塗布された接着剤は、突出した正極端部が露出するよう除去され、この露出した正極端部に正極端子が形成され、

前記ファイバー電極積層体の負極が突出した側に塗布された接着剤は、突出した負極端部が露出するよう除去され、この露出した負極端部に負極端子が形成されている蓄電デバイスに関する；

ここで、化学式1中、Aは、Na、K、Rb、Csからなる群から選択される少なくとも1種以上のアルカリ金属であり、

Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu及びPbよりなる群から選択される少なくとも1種以上の遷移金属であり、

30

Xは、B、Al、Si、P、S、Ga及びGeからなる群より選択される少なくとも1種以上の典型元素であり、

0 < a 6、1 b 5、0 c 4、0 < d 12、0 a / b 4、0 x 0.5である。

**【0026】**

化学式1で表わされる化合物は、Sc、Zn、Y、Zr、La、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Hf、In又はBiのような元素によって化学式1のMの部分が一部置換された構造を有していてもかまわない。化学式1において、少量の酸素欠損があってもよい。化学式1において、酸素サイトの一部が、フッ素(F)をはじめとするハロゲン元素又は硫黄(S)で置換されていてもよい。

40

**【0027】**

前記ファイバー正極及びノ又は前記ファイバー負極の表面にセパレータ被膜が形成されていることが好ましい。

**【0028】**

前記ファイバー負極の表面に固体電解質膜が形成されていることが好ましい。

**【0030】**

前記ファイバー正極は、前記ファイバーと前記正極活物質の被膜との間にAlメッキ被膜を有していることが好ましい。

50

## 【0031】

前記ファイバー負極は、前記ファイバーと前記負極活物質の被膜との間にCuメッキ被膜又はNiメッキ被膜を有していることが好ましい。

## 【0034】

蓄電デバイスは、単位電池としてもよい。

## 【0035】

単位電池の複数個と、  
絶縁性の枠型部材と、  
導電性を有する枠部材とを組み合わせ、高容量電池を構成してもよい。

## 【0036】

単位電池の複数個を積層することにより、電池モジュール又は電池スタックを構成してもよい。

10

## 【0037】

高容量の電池の複数個を積層し、電池モジュール又は電池スタックを構成してもよい。

## 【0038】

さらに、本発明は、

導電性を有するファイバーの表面に化学式1：(Li<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>)<sub>a</sub>M<sub>b</sub>X<sub>c</sub>O<sub>d</sub>で表される遷移金属酸化物を含有する正極活物質被膜を形成させることによってファイバー正極を得る工程(A)と、

導電性を有するファイバーからファイバー負極を得る工程(B)と、

20

前記ファイバー正極及び前記ファイバー負極は、端部が水平方向にずれた状態で交互に積層し、かつ、垂直方向に圧縮成型して切断することでファイバー電極積層体を構成する工程(E)と、

前記ファイバー電極積層体の正極が突出した側に、絶縁性を有する接着剤を塗布する工程(F1)と、

前記ファイバー電極積層体の負極が突出した側に、絶縁性を有する接着剤を塗布する工程(F2)と、

前記ファイバー電極積層体の正極が突出した側に塗布した接着剤を、突出した正極端部が露出するよう除去し、この露出した正極端部に正極端子を形成する工程(F3)と、

前記ファイバー電極積層体の負極が突出した側に塗布した接着剤を、突出した負極端部が露出するよう除去し、この露出した負極端部に負極端子を形成する工程(F4)と、

30

前記ファイバー電極積層体、セパレータ及び電解質から蓄電デバイスを組み立てる工程(C)と、

を有する蓄電デバイスの製造方法に関する；

ここで、化学式1中、Aは、Na、K、Rb、Csからなる群から選択される少なくとも1種以上のアルカリ金属であり、

Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu及びPbよりなる群から選択される少なくとも1種以上の遷移金属であり、

Xは、B、Al、Si、P、S、Ga及びGeからなる群より選択される少なくとも1種以上の典型元素であり、

40

0 < a < 6、1 < b < 5、0 < c < 4、0 < d < 12、0 < a/b < 4、0 < x < 0.5である。

## 【0039】

前記工程(A)及び(B)の後で、前記工程(E)の前に、前記ファイバー正極及び/又は前記ファイバー負極の表面にセパレータ被膜を形成する工程(D1)を含むことが好ましい。

## 【0040】

前記工程(A)及び(B)の後で、前記工程(E)の前に、前記ファイバー負極の表面に固体電解質膜を形成する工程(D2)を含むことも好ましい。

50

**【0042】**

前記工程（A）の前に、前記導電性を有するファイバーの表面をA1メッキする工程（A0）をさらに有することが好ましい。

**【0043】**

前記工程（B）の前に、前記導電性を有するファイバーの表面をCuメッキ又はNiメッキし、メッキ被膜上に負極活物質被膜を形成する工程（B0）をさらに有することが好ましい。

**【0046】**

前記工程（A）の前に、ファイバーの束を開織する工程（P1）と、  
前記工程（B）の前に、ファイバーの束を開織する工程（P2）と、  
をさらに有することが好ましい。

10

**【発明の効果】****【0047】**

本発明の蓄電デバイスは、セパレータの表面積を増大させつつ、ファイバー正極とファイバー負極との距離を非常に短くすることが可能であるため、充放電の際の内部抵抗を著しく低減させることができる。ファイバー正極及び／又はファイバー負極の各単纖維にセパレータ被膜を形成することによって、セパレータの表面積が大幅に増大する。その結果、充電スピードと放電スピードが大幅に向上し、超急速充電及び大電流放電が可能になる。さらに、ファイバー負極の表面に固体電解質膜を形成すれば、電解質として液体を使用する蓄電デバイスと異なり、電解液の漏洩がなくなる。

20

**【0048】**

本発明の蓄電デバイスの製造方法によれば、ファイバー電極が本来的に備えている特長を生かし、しかも、多数のファイバーから同時に多数のファイバー正極及びファイバー負極を効率的に製造することができるため、これらファイバー電極を備えたリチウムイオンを挿入種とする蓄電デバイスの量産が容易となる。

**【図面の簡単な説明】****【0049】**

【図1】図1は、ファイバー正極及びファイバー負極の製造に使用する製造設備の一例を表す概略構成図である。

30

【図2】図2は、ファイバー正極及びファイバー負極の製造に使用する製造設備の別の一例を表す概略構成図である。

【図3】図3は、ファイバー正極及びファイバー負極の製造に使用する製造設備のさらに別の一例を表す概略構成図である。

【図4】図4は、ファイバー電極表面にセパレータ被膜を形成するためのセパレータ被膜形成装置の一例を表す概略構成図である。

【図5】図5は、図4のセパレータ被膜形成装置を構成するスクレーパの正面図である。

40

【図6】図6は、ファイバー正極及びファイバー負極の概略構造図である。

【図7】図7は、ファイバー正極とファイバー負極とを積層して圧縮成形しつつ切断するための加圧切断装置の概略構成図である。

【図8】図8（a）～（c）は、ファイバー電極積層体の構造を説明する図である。

【図9】図9（a）～（d）は、ファイバー正極及びファイバー負極の配置例を示す模式図である。

【図10】図10は、ファイバー正極とセパレータとファイバー負極の積層体から構成される蓄電デバイスの一例を示す平面図である

【図11】図11は、図10の断面図である。

【図12】図12は、本発明の蓄電デバイス（単位電池）の一例を示す概略構造図である。

【図13】図13は、複数個の単位電池を組み合わせて構成される高容量電池の概略構造図である。

【図14】図14は、図13の高容量電池を複数個接続して構成される電池モジュールの

50

概略構造図である。

【図15】図15は、本発明の蓄電デバイス（単位電池）を複数個接続して構成される電池モジュールの概略構造図である。

【図16】図16（a）は、図13の高容量電池を複数個接続して構成される電池スタックの概略構造図である。図16（b）は、本発明の蓄電デバイス（単位電池）を複数個接続して構成される電池スタックの概略構造図である。

【発明を実施するための形態】

【0050】

以下、本発明を実施するための形態について、適宜図面を参照しながら説明する。本発明は、以下の記載に限定されない。

10

【0051】

本発明の蓄電デバイスの製造方法は、

導電性を有するファイバーの表面に化学式1： $(L_{i_1} \cdot A_x)_a M_b X_c O_d$ で表される遷移金属酸化物を含有する正極活物質被膜を形成させることによってファイバー正極を得る工程（A）と、

導電性を有するファイバーからファイバー負極を得る工程（B）と、

前記ファイバー正極及び前記ファイバー負極は、端部が水平方向にずれた状態で交互に積層し、かつ、垂直方向に圧縮成型して切断することでファイバー電極積層体を構成する工程（E）と、

前記ファイバー電極積層体の正極が突出した側に、絶縁性を有する接着剤を塗布する工程（F1）と、

20

前記ファイバー電極積層体の負極が突出した側に、絶縁性を有する接着剤を塗布する工程（F2）と、

前記ファイバー電極積層体の正極が突出した側に塗布した接着剤を、突出した正極端部が露出するよう除去し、この露出した正極端部に正極端子を形成する工程（F3）と、

前記ファイバー電極積層体の負極が突出した側に塗布した接着剤を、突出した負極端部が露出するよう除去し、この露出した負極端部に負極端子を形成する工程（F4）と、

前記ファイバー電極積層体、セパレータ及び電解質から蓄電デバイスを組み立てる工程（C）と、

を有する；

30

ここで、化学式1中、Aは、Na、K、Rb、Csからなる群から選択される少なくとも1種以上のアルカリ金属であり、

Mは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ce、Pr、Sm、Eu及びPbよりなる群から選択される少なくとも1種以上の遷移金属であり、

XはB、Al、Si、P、S、Ga及びGeからなる群より選択される少なくとも1種以上の典型元素であり、

$0 < a < 6, 1 < b < 5, 0 < c < 4, 0 < d < 12, 0 < a/b < 4, 0 < x < 0.5$ である。

【0052】

40

本発明の蓄電デバイスは、ファイバー正極及びファイバー負極を電極として使用する。集電体を板状又は箔状ではなく、細い導電性を有するファイバーとすることにより、サイクル寿命特性及び高出力特性が大幅に向上した電極を作製可能である。

【0053】

<ファイバーの開織>

工程（A）及び（B）の前に、ファイバー束を開織する工程を設けることが好ましい。ファイバー束を開織して薄いシート状に加工することによって、ファイバー一本一本の間に隙間を設けることで、ファイバーの一本一本に薄く均一な活物質被膜を形成しやすくなる。ファイバー束を開織する方法としては、ファイバー束に空気を吹き付けるエアフロー方式又は真空ポンプを利用してファイバー束周辺の空気を吸引する方式を利用し得る。

50

## 【0054】

<ファイバー電極>

工程(A)では、化学式1で表される遷移金属酸化物を含有する正極活物質被膜を、導電性を有するファイバー表面に形成させる。化学式1に該当する遷移金属化合物としては、例えば、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 又は $\text{LiV}_2\text{O}_5$ がある。

## 【0055】

一方、工程(B)では、導電性を有するファイバーからファイバー負極を得る。ファイバーの材質そのものがリチウムイオン電極用の負極活物質である場合には、ファイバーそのものをファイバー負極として使用する。一方、ファイバーの材質そのものがリチウムイオン電極用の負極活物質でない場合には、リチウムイオン電極用の負極活物質として利用し得る物質を、負極活物質被膜としてファイバー表面に形成させ、ファイバー負極として使用する。すなわち、本発明において、「導電性を有し、負極活物質を含むファイバーからなるファイバー負極」は、材質そのものが負極活物質であるファイバー負極と、導電性を有するファイバー表面に負極活物質被膜を形成させたファイバー負極との両方を含む。

## 【0056】

負極活物質としては、例えば、炭素材料(活性炭、グラファイト、パワーブラック(商品名、大阪ガス製)、ケッテンブラック又はアセチレンブラックのような粉体)、金属Li、シリコン、一酸化シリコン、Sn又はSn合金がある。負極のファイバーとしてカーボンファイバーを用いる場合、カーボンファイバーそのものが負極活物質であるため、上述したように、負極活物質を別途カーボンファイバー表面に形成させる必要はないが、形成させてもよい。

## 【0057】

導電性を有するファイバーとしては、カーボンファイバー、ニッケル線、鋼線、金属被覆したポリオレフィンの他、木綿糸、絹糸又はポリエステル樹脂製糸のような耐酸化性又は耐アルカリ性が良好でない纖維状材料を、耐電解液性及び耐酸化性に優れたポリオレフィン系樹脂を被覆し、さらに金属被覆した材料も使用可能である。金属被覆した纖維を電解法又は加熱処理により酸化することで、内側の炭素又はポリオレフィンが酸化して分解されるため、細い中空糸状で多孔質の金属纖維を得ることができるが、そのような材料も使用可能である。

## 【0058】

導電性を有するファイバーとしては、金属線も使用可能である。苛性アルカリ水溶液を電解液に用いる電池の場合、ニッケル線又は鋼線を使用し得る。リチウムイオン電池の場合には、正極のファイバーにアルミニウム線、負極のファイバーに銅線又はニッケル線を使用し得る。

## 【0059】

本発明に用いる導電性纖維の直径は、特に限定されないが、集電体として用いる際に、汎用のニッケル正極集電体の厚さが基準となる。具体的には、焼結式又は発泡状ニッケル正極は厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、本発明ではそれよりも厚さが相当薄いことが好ましい。このような観点から、導電性纖維を構成する単纖維の直径は、 $0.1\sim100\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $2\sim50\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

## 【0060】

単纖維の直径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である場合には、単纖維の機械的強度が不十分であり、圧着端子で束ねる際の締め付け、又は析出した活物質の重量のために、単纖維が切断されてしまうおそれがある。単纖維の直径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 未満である場合には、電気伝導性が低下し、均一に活物質を析出させることが困難になるおそれもある。一方、単纖維の直径が $100\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合、単纖維上に析出した活物質に歪みが生じやすくなり、充放電のサイクル寿命も低下するおそれがある。

## 【0061】

電解析出法、金属アルコキシドの加水分解処理又は電気メッキ法を用いることで、各々

10

20

30

40

50

のファイバー集電体上に、薄く均一な酸化物、水酸化物又は金属の被膜を円環状に形成し得る。次いで、これを水熱処理することによって、Li化した金属酸化物皮膜が得られる。

#### 【0062】

電解析出法としては、例えば、硝酸塩を始めとする金属塩の水溶液中で陰分極させた場合、ファイバー集電体上に円環状の水酸化金属被膜が形成される。Ni、Cu、Co、Mn、Fe、V、W、Mo、Re、希土類、Mg、Al、Ca、Zn又はLiの水酸化物又は酸化物は、この方法によってファイバー表面に析出させることができる。このうち、Ni、Fe又はZnの水酸化物を析出させたファイバーは、端子を取り付けることによって、そのままアルカリ水溶液を電解液とする電池用のファイバー正極又はファイバー負極として用いることができる。MnO<sub>2</sub>を得ることによって、マンガン一次電池又はアルカリマンガン電池用のファイバー正極を得ることができる。10

#### 【0063】

金属アルコキシドを用いて薄い酸化物又は水酸化物の被膜を形成する方法もある。ここで、金属アルコキシドとはアルコール分子の水酸基の水素を金属原子で置換した化合物であり、一般式：M(OR)<sub>n</sub>（M：金属、R：アルキル基、n：金属元素の酸化数）で表すことができる。アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類元素、第13～16族に属する多くの元素がアルコキシドを形成し得る。これらの金属アルコキシドを水と反応させて加水分解することにより、金属酸化物層をファイバー表面に形成させることができる。電解析出で酸化物又は水酸化物が得られにくい場合には、この方法を適用することが可能である。20

#### 【0064】

電気メッキで得られる金属には、上述したCu、Ni、Alの他に、Cr、Fe、Co、Ag、Au、Zn、Cd、Sn又はPbが挙げられる。得られた金属被膜を酸素中で熱処理するなどして酸化させることによって、ファイバー上に酸化物皮膜を形成することもできる。

#### 【0065】

Snメッキしたファイバーと、SnとCu、Ag、Ni、Au、Co又はZnのような他元素との合金メッキしたファイバーは、合金層がLiを挿入脱離可能であるから、リチウムイオン電池用ファイバー負極の活物質として用いることができる。さらにこれらのメッキを施したファイバー電極を300～400程度の微酸素雰囲気下（酸素濃度が0.05～5容量%の不活性ガス雰囲気、又は0.01～30Paの真空状態）で熱処理することによって、合金被膜（合金層）の一部が酸化物に置き換わった合金-酸化物複合被膜が形成される。このような複合被膜は、Snのリチウム吸蔵及び放出に伴う体積膨張をある程度緩和する働きを有するため、ファイバー負極のサイクル耐久性を向上させる上で効果的である。30

#### 【0066】

Fe、Zn又はCdは、アルカリ水溶液を電解液として用いる一次電池又は二次電池のファイバー負極に用いることができる。Agメッキしたファイバーを酸化雰囲気で加熱処理することにより、酸化銀一次電池用ファイバー正極を得ることができる。Pbメッキしたファイバーは、そのままで鉛蓄電池用ファイバー負極になり、酸化処理することによって鉛蓄電池用ファイバー正極を得ることができる。40

#### 【0067】

上述した電解析出、電気メッキ後の熱処理又はアルコキシド塗布後の加水分解処理などによって得られた酸化物又は水酸化物被膜を形成させたファイバーは、酸化剤又は還元剤の存在下、Liイオンを含む溶液中、100～250の密閉された系内で熱処理することにより、化学式1で表せる遷移金属酸化物被膜を形成させ得る。これに端子を取り付けることで、リチウムイオン電池用のファイバー正極を得ることができる。

#### 【0068】

電気メッキ又は電解析出法を利用してファイバー上に活物質被膜を形成させることができ  
50

難である場合には、金属アルコキシドを用いて薄い酸化物又は水酸化物の被膜を形成する方法を利用し得る。金属アルコキシドとはアルコール分子の水酸基の水素を金属原子で置換した化合物であり、一般式： $M(O R)_n$ （M：金属、R：アルキル基、n：金属元素の酸化数）で表すことができる。アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類元素、第13～16族に属する多くの元素がアルコキシドを形成し得る。これらの金属アルコキシドを水と反応させて加水分解することにより、金属酸化物層をファイバー表面に形成させることができる。

#### 【0069】

金属酸化物の種類によっては、絶縁性及びイオン透過性が優れていれば、上記方法はセパレータを形成する方法としても使用可能である。例えば、水酸化ニッケルをファイバー上に電解析出した上から、ジルコニアの薄膜を形成させることにより、ジルコニア薄膜をセパレータとすることが可能である。10

#### 【0070】

電解析出浴、電気メッキ浴又は無電解メッキ浴に、難溶性の微粒子を分散させておいて電解析出又はメッキを行うと、酸化物、水酸化物又は金属と共に微粒子も共析し、母体となる酸化物、水酸化物又は金属中に微粒子が分散した状態の複合めっき層を得ることも可能である。このような方法は、共析メッキ法又は分散メッキ法と呼ばれる。例えば、導電性がそれほど良くない酸化物活物質を析出させる際に、導電助剤となる金属又は炭素の粉末を分散させて共析することにより、導電助剤が活物質中に分散したファイバー電極を得ることができる。活物質の密着強度を向上させるため、PTFEのようなバインダ剤を分散させてもよい。PVA又はCMCのような水溶性ポリマーは、疎水性の炭素粉末を水中へ分散させる界面活性剤として利用できるが、それ自身が活物質又は炭素と共に析出するため、バインダとしての働きも期待できる。さらに、直接メッキすることが困難な電池用の水素吸蔵合金(例えば、AB<sub>5</sub>合金：Mm-Ni-Al-Co-Mn)もNi又はCuと共に共析させることができる。20

#### 【0071】

活物質の析出量は、電解析出法により形成される活物質被膜の厚さが、0.5～30μmの範囲であることが好ましく、1～10μmの範囲であることがより好ましい。高出力化に重点を置く場合には、活物質被膜を5μm以下に薄く形成するのが好ましく、高容量化に重点を置く場合には、さらに厚くてもよい。活物質被膜の厚さが0.5μmを下回ると、単位体積当たりの電池容量が小さくなり過ぎるため、容量を確保するために電池容器のサイズを大きくする必要を生じ、好ましくない。逆に、活物質被膜の厚さが30μmを超えると、活物質被膜が隣のファイバーの活物質被膜と癒着して、不均一に厚く堆積する結果、集電性が十分でない活物質被膜の塊を生じてしまう。活物質被膜が酸化物であり電気伝導性がそれほど高くない場合には、活物質の利用率の低下が引き起こされるという問題が生じる。30

#### 【0072】

##### <ファイバーのメッキ処理>

リチウムイオン電池用集電体としてファイバーを用いる場合、ファイバーをメッキして表面を金属被覆することによって集電体の導電性が向上し、急速充放電及びサイクル寿命のような電池特性も向上し得る。ファイバー表面に導電性を付与するか、又はファイバー表面の導電性を向上させるため、開纖したファイバーをメッキして、金属被膜を形成させてもよい。メッキする金属は、リチウムイオン電池の動作電圧の範囲において化学的に安定な金属でなければならない。このような観点から、リチウムイオン電池の正極集電体としては、ファイバーをAlメッキすることが好ましい。40

#### 【0073】

一方、リチウムイオン電池の負極集電体としては、ファイバーをCuメッキ又はNiメッキすることが好ましく、Cuメッキすることが特に好ましい。ファイバー負極にカーボンファイバーを用いる場合、Cuメッキを施してから負極活物質被膜を被覆させてもよいが、カーボンファイバーそのものを負極として用いることもできる。苛性アルカリ水溶液50

を電解液とする電池の集電体として纖維状物質を用いる場合には、負極のファイバーをN<sub>i</sub>メッキすることが好ましい。

#### 【0074】

A<sub>1</sub>の電解メッキは、A<sub>1</sub>の酸素に対する親和力が大きく、A<sub>1</sub>の酸化還元電位が水素より卑であるため、水溶液系のメッキ浴で行なうことが困難である。そのため、非水溶液又は溶融塩のメッキ浴で行なうことが好ましい。例えば、AlCl<sub>3</sub> - LiAlH<sub>4</sub>を主成分とし、溶媒としてエチルエーテルを用いるHydride型と呼ばれるメッキ浴を利用し得る。塩化アルミニウムにテトラヒドリドアルミニウムリチウムを添加し、テトラヒドロフラン、ベンゼン又はトルエンを溶媒とするメッキ浴も利用し得る。さらに、塩化アルミニウム - 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムクロライド(AlCl<sub>3</sub> - EMC)系室温溶融塩、塩化アルミニウム - 1 - プチルピリジニウムクロライド(AlCl<sub>3</sub> - BPC)系室温溶融塩、塩化アルミニウムと一般式[(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>N + R<sup>2</sup>]X-(ただし、R<sup>1</sup>は炭素数1~12のアルキル基、R<sup>2</sup>は炭素数1~12のアルキル基、Xはハロゲン原子である)で表される第四級アンモニウム塩からなる室温溶融塩を用いるメッキ浴を利用することも可能である。10

#### 【0075】

Cuの電解メッキは、硫酸銅水溶液に硫酸を加えたものがベースになる。均一なメッキ被膜を得るために、界面活性剤、不飽和有機化合物、染料又は塩素イオンが電解液に添加される。メッキ被膜の均一性を向上させるために、硫酸濃度を増すことも効果がある。これ以外にも、シアン化銅浴又はピロりん酸銅浴が知られている。20

#### 【0076】

電解Niメッキには、よく知られている硫酸ニッケルをベースにしたワット浴が利用可能であり、均一性の良いメッキ被膜を得ることができる。このほか、塩化ニッケルをベースとしたウッドストライク浴又はスルファミン酸浴も使用可能である。

#### 【0077】

メッキ法としては、電解法以外に無電解法も利用し得る。無電解法は、化学的還元作用により金属を析出させる方法であり、通電の必要がないため、導電性が不十分である、又は複雑で入り組んだ形状を持つ絶縁性ファイバーであっても、均一な膜厚のメッキ被膜を形成し得る。例えば、ポリオレフィンのような絶縁性の纖維であっても、Pdを含む活性化液で処理することによって、Cu又はNiの無電解メッキが可能である。導電性を有するカーボンファイバー又は鋼線に適用する場合でも、無電解メッキで纖維束に薄い金属被膜(メッキ層)を形成しておけば、より均一な厚さの電解メッキ被膜を形成するための下地として利用できる。さらに、ファイバー表面の導電性改善により、電解ニッケルメッキを適用した際のメッキ効率が向上し、高い量産性が実現可能である。30

#### 【0078】

無電解Niメッキは、よく知られている硫酸ニッケルをベースとして次亜りん酸塩を還元剤としたニッケル - 亜鉛合金メッキ(亜鉛含有率5~12%)析出法、又はジメチルアミンボランの還元作用を利用したニッケル - ボラン合金メッキ(ボラン含有率0.2~3%)析出法を利用し得る。

#### 【0079】

無電解銅メッキは、硫酸銅をベースとし、ホルムアルデヒドを還元剤としたアルカリ性のメッキ浴を用いて行なうことができる。アルカリ溶液中での水酸化銅の沈殿が生成するのを防止するために、錯化剤としてロッセル塩、キレート剤としてEDTA(エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩)、クエン酸又は酒石酸がメッキ浴に添加される。Cu又はNi以外にも、Co、Au、Ag、Pd又はSnのような金属を無電解メッキ法によって析出させることができる。40

#### 【0080】

上記以外のメッキ法としては、溶融メッキ、金属溶射法、PVD(真空メッキ)又はCVD(気相メッキ)が知られている。溶融メッキ法又は金属溶射法では、比較的融点の低いZn、Sn、Pb又はAlを溶かし、溶融メッキ法ではファイバーを溶融した金属に浸

10

20

30

40

50

漬させ、金属溶射法ではファイバーに高圧空気によって金属を吹き付けることによって、ファイバー表面に金属被膜（メッキ層）を形成させる。PVDは、真空蒸着法及びスパッタリング法の総称であり、真空中に金属を蒸発させて、素材表面に金属被膜を形成させる方法である。CVDは、気相メッキ法及び化学蒸着法の総称である。これらメッキ方法は、均一で薄い膜を纖維一本一本に形成するという点では、電解メッキ法に劣るもの、高価な有機溶剤又は溶融塩を用いることなく、シート状に開纖されファイバー束にA1のような被膜（メッキ層）を形成させる方法の一つとして利用し得る。

#### 【0081】

ファイバー表面にメッキ被膜を形成させる替わりに、金属ファイバー又は金属ファイバーの不織布をファイバー電極の集電体として使用することも可能である。金属ファイバーとしては、例えば、アルミファイバー不織布（アカオアルミ株式会社製）が知られている。  
10

#### 【0082】

焼結式Ni基板を生成する方法で、多孔質の金属被膜層を持つファイバーを作製することもできる。つまり、開纖したファイバー状集電体に金属粉末とCMCのような増粘剤とを含有する水溶液を混練したスラリーを塗布し、乾燥させた後に、高温の還元雰囲気下又は不活性ガス雰囲気下で焼結することによって、ファイバー表面に多孔質の金属層を形成してもよい。

#### 【0083】

メッキ量については、メッキにより形成されるメッキ被膜（メッキ層）の厚さは、0.1~15μmの範囲であることが好ましく、0.3~10μmの範囲であることがより好ましい。高出力を期待する場合には、ファイバー正極及びファイバー負極のメッキ被膜は厚い方が好ましいが、経済性を考慮して0.3~3μm程度とすれば実用上は十分である。  
20

#### 【0084】

工程（A）及び工程（B）の後に、ファイバー正極及び/又はファイバー負極の表面にセパレータ被膜を形成する工程（C1）を行うことが好ましい。この工程（C1）では、ファイバー束を開纖することによって得られた、シート状に加工されたファイバー正極及び/又はファイバー負極の表面に、従来の板状電極に用いている薄いシート状セパレータ、すなわちアルカリニクル二次電池の場合には、ポリアミド製不織布又は親水処理したポリオレフィン系不織布、鉛蓄電池の場合には、紙、多孔性ポリオレフィン板又はガラス纖維布、リチウムイオン電池の場合には、ポリプロピレン又はポリエチレン製の微多孔膜を形成させてもよい。ファイバー正極及びファイバー負極の間にセパレータを挟む構造とすることによって、電池を構成することが可能である。  
30

#### 【0085】

電極を板状ではなくファイバー状としたことにより、表面積が非常に大きくなり、電極の化学反応性が大きく向上すると期待される。水系電解液を用いる電池では、電解液抵抗が比較的小さいため、電極表面積の大きい、ファイバー電極を用いるだけでも反応性が向上し、従来のセパレータ又は板状の対極と併用しても、ある程度の高出力化が可能である。  
40

#### 【0086】

しかしながら、リチウムイオン電池で高出力化を目的とした場合、電解液抵抗が水系電解液と比べても非常に大きいため、ファイバー電極に従来のセパレータ又は板状対極を併用するだけでは、ニッケル水素電池の場合ほど大幅な高出力特性改善は見込めない。薄いセパレータ被膜を形成したファイバー正極及び/又はファイバー負極の積層体を形成し、電極表面積に加えてセパレータ表面積を増大させ、電極間距離を縮めることによってリチウムイオンの移動距離を短くすることが有効である。

#### 【0087】

セパレータとしては、イオン透過性及び絶縁性を有するポリマーのスラリーを平らな基板上で薄く均一に伸ばし、シート状のファイバー電極（ファイバー正極及び/又はファイ  
50

バー負極)の表面にポリマーの被膜を形成させる方法が適用し得る。例えば、セパレータ用のポリマー材料を溶媒で溶かしてスラリーとし、このスラリーを平らなガラス基板上又は片面離型したポリエチレンシート上でファイバー電極に塗布し、スクレーパ(ドクターブレードのようなスリット)を通して均一な厚さのフィルムに成形する。次いで、ガラス基板の加熱、又はスラリーを塗布したファイバー電極に温風を当てるにより、短時間でスラリーを乾燥させ、ファイバー電極上に薄いイオン透過性フィルムを形成させることができる。この方法を用いることによって、ファイバー電極と同程度の非常に薄いセパレータ被膜を形成することが可能であり、電極間距離を大幅に縮小し得る。

#### 【0088】

シート状ファイバー電極上に塗布したセパレータ用のポリマー材料のスラリーから溶媒をある程度除去し、スラリーが完全に乾燥する前にシート状のファイバー電極を圧着することによっても、ファイバー電極の表面にセパレータ被膜を形成することができる。スラリー中のポリマーの濃度は、ポリマー及び溶媒の種類にもよるが、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)の場合、5~10重量%程度の濃度に調整したものをスラリーとして、スクレーパを用いて均一な厚さのスラリー被膜をシートの状ファイバー電極上に形成させる。その後、シート状のファイバー電極を圧着する段階では、水分揮発量が50~80重量%程度となるように揮発させた状態であることが好ましい。この状態であれば、シート状ファイバー電極を圧着した際に、ファイバー電極がポリマーのセパレータ被膜を突き抜けて露出しにくく、かつ、ポリマーのセパレータ被膜とシート状のファイバー電極との密着性を良好に保つことができる。

10

#### 【0089】

水分揮発量が少なく、スラリー中の水分揮発量が50重量%を下回る場合には、残留する水分量が多いため、圧着に際してポリマーのセパレータ被膜が破損しやすい。水分揮発量が80重量%を超える(水分残量が10%を下回る)場合には、ポリマーからなるセパレータ被膜の強度は十分であるが、残留する水分量が少ないため、シート状ファイバー電極とセパレータ被膜(ポリマーの被膜)を十分に馴染ませることができず、密着性は不十分である。

20

#### 【0090】

予めポリマーの薄いフィルムを作製しておき、これをファイバー表面に貼り付けてもよい。この際、ファイバー電極の片面又は両面にセパレータフィルムを配置し、ファイバーとフィルムをローラプレスで処理することにより、両者を密着させることができる。ローラプレスは、常温のままでもよいが、ポリマーが軟化する付近の温度まで加熱してプレスすれば、ファイバーとフィルムをより密着させることができる。

30

#### 【0091】

ローラプレス以外のプレス機を使用してもよい。例えば、平板型ホットプレス機又はコールドプレス機を使用してもよし、加熱したファイバーとフィルムとをコールドプレス機で圧延してもよい。

#### 【0092】

セパレータ材料として用いるポリマーの種類は、イオン透過性及び絶縁性を有する材料であり、耐酸化性及び耐電解液性を保持していれば、特に限定されない。例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、スチレン-ブチレン-エチレン-スチレン共重合体(SEBS)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリスルホン(PS)、エチレンビニルアセテートアルコール(EVA)、ポリプロピレン(PP)又はポリエチレン(PE)が使用可能である。これらのポリマー膜のイオン透過性を向上させるため、多孔質化するか、又は親電解液性を向上させるためのフィラーを添加して用いる必要がある。

40

#### 【0093】

多孔質膜を形成する具体的な方法としては、セパレータ用のポリマー材料のスラリーを塗布したファイバー電極を、スラリーの溶媒と親和性の高い溶媒中に浸漬して限外濾過膜を作製する方法が適用可能である。例えば、SEBSのトルエン溶解液をファイバー電極

50

に塗布した後、アセトン中に浸漬すると、S E B Sはアセトンには溶解しないが、トルエンはアセトンに溶解する。このため、トルエンが抜けた跡が多数の孔として存在するS E B S膜が形成される。同様にして、P V A水溶液をファイバー電極に塗布した後、エタノール中に浸漬と、多孔質のP V A膜を形成することも可能である。

#### 【0094】

上述したように、平板型ホットプレス機又はコールドプレス機を使用する場合、ポリマーを加熱しすぎるとポリマーの軟化によって孔が塞がれる可能性がある。このため、適宜、温度調整が必要である。

#### 【0095】

別の方法としては、ポリマー材料のスラリーに、さらにケイ素、マグネシウム、カルシウム又はビスマスのようなアルカリ溶解性酸化物の粉末を添加した後、ファイバー電極を浸漬するか、又はファイバー電極に塗布する手法により、適宜セパレータ前駆体を電極上に形成させる。このセパレータ前駆体を乾燥後、80～120の苛性アルカリ水溶液中に浸漬すると、アルカリ溶解性酸化物が苛性アルカリ水溶液中に溶解する。その結果、多孔性のポリマー膜が形成されて、イオン透過性を示すようになる。苛性アルカリ水溶液を水洗し、乾燥させた後で多孔質セパレータを得ることができる。

10

#### 【0096】

ポリマー材料のスラリーに添加するアルカリ溶解性酸化物の50%平均粒径は、2μm以下であることが好ましい。これら酸化物の添加量は、ポリマーの重量に対して1～50重量%であることが好ましく、10～30重量%であることがより好ましい。添加量が1重量%未満の場合、膜の多孔性及び親電解液性が不十分になりやすく、セパレータのイオン透過性が低下する。逆に、50重量%を超えると、膜強度が低下しやすくなり、対極と重ねて圧縮した際に短絡を生じやすくなる。

20

#### 【0097】

P P又はP Eの場合、耐薬品性が優れているため、これらを溶解し得る溶媒は限られる。P P又はP Eの溶解液を用いてセパレータ膜を形成することも可能であるが、これらの樹脂自体を融点以上の温度(P Pでは140～170以上、P Eでは100～115以上)で融解させておき、SiO<sub>2</sub>のようなアルカリ溶解性酸化物を添加した後、基板上でスクレーパを通して膜形成する方法を用いることもできる。冷えて固まる前にファイバー電極を密着させて、ファイバー電極とセパレータとの積層体を形成しておき、苛性アルカリ中でSiO<sub>2</sub>を溶出することによって、微多孔膜を形成し得る。

30

#### 【0098】

アルカリ二次電池の場合、例えば、フィルム形成が容易で水に溶解するP V Aを適用することによって、セパレータ被膜を形成し得る。P P又はP Eのような多孔質膜をリチウマイオン電池用ファイバー電極上に形成することによっても、セパレータ被膜を形成し得る。

#### 【0099】

セパレータの形成法として、電着法を用いることも可能である。これは粉末状の酸化物及び/又はポリマーを溶媒中に分散させておき、ファイバー電極と対極とを溶媒中に浸漬し、直流電圧を印加してファイバー電極上に酸化物及び/又はポリマーを付着させる方法である。溶媒としてはアセトン又はエタノールのような有機溶媒が用いられる。酸化物及び/又はポリマーの添加量は、0.1～100g/Lであることが好ましく、1～50g/Lであることがより好ましい。酸化物の粒径は、0.01～20μmであることが好ましく、0.05～5μmであることがより好ましい。粒子が小さいと緻密な膜を形成できるが、0.01μm未満では、粒子と粒子の間に隙間が少くなり、イオン透過性が低下しやすい。一方、粒径が20μmを超えると、逆に隙間が大きくなりやすく、対極のファイバーが接触して短絡を起こしやすい。

40

#### 【0100】

一般的には、印可する直流電圧値は10～350Vであり、印加時間は30秒～10時間である。電着法によって形成されるセパレータの膜厚は、1～100μmであることが

50

好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。均一で薄いセパレータ膜を形成する条件は、添加剤である酸化物粉末及び／又はポリマーの種類及び添加量に依存するため、添加量、直流電圧及び印加時間を適宜調整する必要がある。

#### 【0101】

本発明の蓄電デバイスで使用する電解質は、リチウムイオン電池用として使用し得る電解質であれば特に限定されないが、絶縁性及びリチウムイオン導電性を兼ね備えた固体電解質をファイバー負極上に析出させ、固体電解質膜を形成することにより、電解液の漏れがなくなり、蓄電デバイスの小型化も可能となる。リチウムイオン電池用の固体電解質として、例えば、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を負極ファイバー表面に電解析出させることが好ましい。さらに、固体電解質だけでは導電性が十分でない場合もあるので、本発明の蓄電デバイスを高出力用途に用いる際には、固体電解質をファイバー上に形成し、電解液も注入することがより好ましい。 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ は、硝酸リチウム( $\text{LiNO}_3$ )とりん酸ナトリウム( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )の混合水溶液中にファイバー負極を浸漬し、これに電解析出処理をすることによって、ファイバー負極表面に析出する。さらに、水酸化リチウム( $\text{LiOH}$ )と次亜塩素酸ナトリウム( $\text{NaClO}$ )の混合浴中で水熱処理することにより、 $\text{LiPO}_4$ 被膜のリチウム欠損を減らすことが可能である。

#### 【0102】

$\text{Li}_3\text{PO}_4$ は、絶縁性及びリチウムイオン導電性の両方に優れるため、カーボンファイバーを $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 被覆することによって、セパレータ兼電解質として機能し得る。カーボンファイバーは、そのままでもリチウムイオン電池用ファイバー負極として機能するので、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 被覆することによって、ファイバー負極とセパレータとの積層体を得ることができる。電解浴中に硝酸アルミニウム又は硝酸ニッケルを添加することによって、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 中の $\text{Li}$ の一部が $\text{Al}$ 又は $\text{Ni}$ で置換された $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ( $\text{M} = \text{Al}$ 又は $\text{Ni}$ )を得ることができる。この化合物は、非置換の $\text{Li}_3\text{PO}_4$ と比べて優れたイオン伝導性を示す。銅又は錫の合金をファイバー負極上にメッキした後、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 又は $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ をファイバー負極に析出させてよい。この場合には、メッキ被膜(メッキ層)の上に $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 又は $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ が析出することになる。

#### 【0103】

上記方法によれば、ファイバー負極の一本一本の周りに均一な固体電解質被膜を形成し得る。このため、シート状のファイバー電極全体に薄いセパレータフィルムを貼り付ける方法よりも、セパレータ表面積が増大する。しかも、カーボンファイバー上に固体電解質被膜を析出することによって、ファイバー負極、セパレータ及び電解質を一挙に形成することができるため、作業工程を短縮することも可能であり、蓄電デバイスの小型化も図れる。さらに、電解質として、固体電解質と電解液とを組み合わせて用いてよい。

#### 【0104】

セパレータの表面積が増大すると、挿入種であるリチウムイオンの拡散速度が高まるため、ファイバー正極及びファイバー負極の両方の表面にセパレータを形成することが好ましい。セパレータをファイバー電極表面に形成する以外に、シート状のファイバー正極とシート状のファイバー負極の間に、シート状のセパレータを挟持させる構造としてもよい。

#### 【0105】

##### <被膜の形成が困難な活物質材料>

電気メッキ又は電解析出法を利用してファイバー上に活物質被膜を形成させることが困難である場合には、上述した金属アルコキシドを塗布して加水分解する方法又は共析メッキ法を適用することが考えられるが、この他にもファイバー電極表面にセパレータを作製する方法を適用することができる。例えば、活物質が、リチウムイオン電池の負極となるシリコン( $\text{Si}$ )若しくは一酸化シリコン( $\text{SiO}$ )である場合、又は同じく正極となる $\text{V}_2\text{O}_5$ 又は硫黄である場合である。キャパシタ用電極材料である金属酸化物(ルテニウム又はイリジウムの酸化物)及びニッケル水素電池用負極材料である水素吸蔵合金について

10

20

30

40

50

ても、上述したファイバー電極表面にセパレータを作製法する方法を適用することができる。

#### 【0106】

すなわち、正極活物質又は負極活物質の微粉末を、バインダ、増粘剤又は導電助剤と共に水のような溶媒に混合してスラリーを作製し、これを平らなガラス基板上又は片面離型したポリエチレンシート上でファイバーに塗布した後、ドクターブレードのようなスリット又はダイスのような細孔を通して均一な厚さの塗膜を成形する。次いで、ガラス基板の加熱又はスラリーを塗布したファイバーに温風を当てることにより、短時間でスラリーを乾燥させ、ファイバー上に薄い正極活物質被膜又は負極活物質被膜を形成することが可能である。このままの状態でも、ファイバー電極として機能し得るが、さらにプレス成型することによって集電体であるファイバーと活物質との密着性を向上させることができる。10

#### 【0107】

<ファイバー正極、セパレータ及びファイバー負極の積層>

ファイバー正極、セパレータ及びファイバー負極を、端部が水平方向にずれた状態で交互に積層することにより、ファイバー電極群を形成し得る。ファイバー正極及び／又はファイバー負極にセパレータ被膜を形成している場合、一方のファイバー電極と対極となるファイバー電極を交互に積層し、そのまま圧縮すれば、ファイバー正極 - セパレータ - ファイバー負極からなる電極群を得ることができる。このとき、ファイバー正極とファイバー負極の端部は、それぞれ 1 ~ 5 mm 程度ずらして積層することによって、端子形成が容易になる。20

#### 【0108】

ファイバー束を開織して得られたシート状のファイバー正極及びシート状のファイバー負極の積層体を圧縮成型することによって、ブロック状のファイバー電極群が得られるが、ファイバー正極とファイバー負極を互いにより強固に接着したい場合には、積層する前に正極及び／又は負極に接着剤を薄く塗布することが好ましい。接着剤としては、電極、セパレータ又は電解液の性能を低下させるものでなければ特に限定されない。ファイバー電極群が電槽に固定された後であれば、電解液中に接着剤が溶出して問題ない。リチウムイオン電池を構成する場合には、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) を N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) に溶解させた溶液をファイバー電極に薄く塗布してもよい。

#### 【0109】

圧縮成型されたファイバー電極群から端子を取り出す場合、正極側及び負極側にそれぞれ金属板を溶接するか、又はファイバー電極と金属板を接触させて両側から圧縮することによって、端子を取り出すことができる。ただし、シート状のファイバー正極シート及びシート状のファイバー負極を積層しただけの状態では、端子として金属板を接触させた場合に、金属板と対極が接触して短絡する可能性がある。短絡を防ぐためには、正極端子及び負極端子をそれぞれ樹脂埋めし、その後、樹脂をカッター又は研磨機を用いて削ることによって正極端子及び負極端子を露出させ、正極端子及び負極端子がそれぞれ露出している部分に金属板を押し当て、両側から圧縮する方法が好ましい。樹脂としては、耐電解液性及び絶縁性に優れたものであれば特に限定されないが、上述した絶縁性に優れたポリマー材料、又は耐電解液性及び絶縁性に優れた市販の合成接着剤であってもよい。30

#### 【0110】

圧縮成型されたファイバー電極群を電解槽に挿入し、電解液を注入することにより、ファイバー電池又はファイバーキャパシタを構成することができる。

#### 【0111】

(1) ファイバー電極の製造設備 1

図 1 は、ファイバー正極及びファイバー負極の製造に使用する製造設備の一例を表す概略構成図である。図 1 において、符号 1 は、ファイバーの複数本の束をロール状に巻き付けた巻付けローラを示す。符号 2 は、複数本の束からなるファイバーの塊を開いて次工程の準備をするための開織装置を示す。符号 3 はメッキ槽、符号 4 は電解槽、符号 5 はアルカリ槽をそれぞれ示す。符号 6 はセパレータ被膜形成装置、符号 7 は少なくともいずれか4050

一方にセパレータ被膜を形成してなるファイバー正極とファイバー負極とを積層して圧縮成形しつつ切断する加圧切断装置、符号8は正極端子及び負極端子形成装置をそれぞれ示す。符号1aは、カーボンファイバーの複数本の束をロール状に巻き付けた巻付けローラ、符号2aは複数本の束からなるカーボンファイバーの塊を開いて次工程の準備をするための開纖装置、符号6aはセパレータ被膜形成装置をそれぞれ示す。開纖装置2と符号2aは、同じ構造の設備であり、セパレータ被膜形成装置6と符号6aも同じ構造の設備である。

#### 【0112】

ローラ1から巻き出された正極用集電体であるファイバーは、メッキ槽3内のメッキ液に浸漬され、表面にメッキ被膜が形成される。ファイバーに付着したメッキ液を乾燥又は除去した後、メッキ被覆されたファイバーは、電解槽4内の電解液に浸漬された後、さらにアルカリ槽5内のアルカリ水溶液に浸漬され、水熱処理される。例えば、電解液として硝酸マンガン( $Mn(NO_3)_2$ )水溶液を用いる場合、メッキ被膜上に $Mn_3O_4$ 及び $Mn(OH)_2$ が析出する。その後、アルカリ水溶液として $LiOH/NaClO$ 水溶液を用いて水熱処理することにより、 $Mn_3O_4$ 及び $Mn(OH)_2$ が正極活物質である $LiMn_2O_4$ と変化する。表面に $LiMn_2O_4$ 被膜を形成されたファイバーは、ファイバー正極として機能し得る。

#### 【0113】

一方、ローラ1aから巻き出された負極用集電体であるファイバーがカーボンファイバーである場合には、カーボンファイバーは、そのままファイバー負極として機能し得る。

#### 【0114】

得られたファイバー正極及びファイバー負極は、セパレータ被膜形成装置6及び6a、加圧切断装置7へと順次搬送され、端部が水平方向にずれた状態で交互に積層される。その後、垂直方向に圧縮成型され、端子形成装置8によって正極側及び負極側に端子が取り付けられる。

#### 【0115】

##### (2) ファイバー電極の製造設備2

図2は、ファイバー正極の製造に使用する製造設備の一例を表す概略構成図である。図2において、符号71は、12000本のファイバー(単纖維の直径 $6\mu m$ )72の束をロール状に巻き付けた巻付けローラを示す。巻付けローラ71から巻き戻されたファイバー72の束は、上下一対のガイドローラ73a及び73bを経て、コンプレッサー(図示せず)によって圧縮された加圧空気74を吹き付けられることにより、元の1cmの幅から6cmの幅へと開纖される。符号75a及び75bは、加圧空気を炭素纖維の幅方向に分散させる散気板を示す。散気板75a及び75bは、散気板15a及び15bと同じ働きをする。

#### 【0116】

開纖されたファイバー72は、ローラ76を経てメッキ槽77に達する。メッキ槽77の底部には厚さ2mm程度の金属板78が載置されている。金属板78は、直流電源79の正極端子に接続され、直流電源79の負極端子は、ローラ80を介してファイバー72に接触している。メッキ槽77内のファイバー72は、ローラ81及び82を経て槽外に排出される。ローラ83及び84の間ににおいて、ファイバー72には、スプレー85からアセトンが噴射され、スプレー86からエタノールが噴射され、スプレー87からイオン交換水が噴射される。その後、ファン(図示せず)から吹き付けられる空気88によって乾燥された後、ファイバー72は電解槽89に達する。

#### 【0117】

電解槽89には、活物質を電解析出させるためのメッキ液が満たされている。電解槽89の底部には、厚さ2mm程度の金属板90が載置されている。金属板90は、直流電源91の正極端子に接続され、直流電源91の負極端子は、ローラ92を介してファイバー72に接触している。電解槽89内のファイバー72は、ローラ93及び94を経て槽外に排出される。さらに、ローラ95を経て、スプレー96から霧状の水蒸気を噴霧される

10

20

30

40

50

ことにより、ファイバー 7 2 は水洗される。ファン（図示せず）から吹き付けられる空気 9 7 によって乾燥された後、ファイバー 7 2 は、巻取りローラ 9 8 に巻き取られる。

#### 【0118】

##### [実施例1]

図2に示されるファイバー電極製造設備を用いて、リチウムイオン二次電池用ファイバー正極を作製した。ファイバー正極の作製工程（工程（A））では、2つのアクリル水槽を用意した。1番目の水槽はアルミニウムメッキ浴（（AlCl<sub>3</sub>-EMIC）系室温溶融塩；AlCl<sub>3</sub>とEMICをモル比で2：1）、2番目の水槽は水酸化マンガンを電解析出させるための硝酸マンガン浴（1mol/L）とした。

#### 【0119】

まず、ロール巻きした12000本の束からなるPAN系カーボンファイバー（直径6μm）を2つのガイドローラの間で弛ませておき、コンプレッサによって圧縮した空気を吹き付けることによって、カーボンファイバー束を元の1cm幅から6cmの幅へと均一に開織し、アルミメッキ浴に浸漬した。水槽の底には厚さ2mmのアルミ板を敷いておき、+端子に接続した。カーボンファイバーを金属性ガイドローラーの間に挟み、このガイドローラーに端子を接続した。アルミメッキ浴としては、塩化アルミニウム-1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド（AlCl<sub>3</sub>-EMIC）系室温溶融塩を用いた。この溶融塩は、AlCl<sub>3</sub>とEMICをモル比で2：1となるように混合することによって得た。

#### 【0120】

次に、巻き取りロールを10cm/minの速度で回転してファイバーを巻き取りながら、50mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で10分間電解メッキを行った。メッキ後のファイバーを光学顕微鏡で観察したところ、厚さ1μmほどのAlメッキ被膜（Alメッキ層）が形成されていることが確認された。

#### 【0121】

Alメッキ処理後のファイバーに霧吹きを用いてアセトンを噴射し、付着した溶融塩を洗浄した。次いでエタノールを噴射して洗浄し、さらにイオン交換水による噴射洗浄してから一旦乾燥させた。

#### 【0122】

2番目の水槽では、硝酸マンガン中で電解析出を行い、厚さ約5μmのマンガン酸化物（Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>）層を得た。ここでも巻き取りロールの回転数を10cm/min、電流密度を50mA/cm<sup>2</sup>で10分間電解析出を行った。電解処理後のファイバーに霧吹きを用いて水洗し、乾燥処理した後、ロールに巻き取った。

#### 【0123】

カーボンファイバー集電体上に形成されたMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を1当量として、3酸化当量の次亜塩素酸ナトリウム（NaClO）を加えた水酸化リチウム（LiOH）水溶液（次亜塩素酸ナトリウム：0.08mol/L）を調整した。次亜塩素酸ナトリウムを加えた水酸化リチウム水溶液に、ロールから巻き出された電解処理後のファイバーを浸漬し、110で20時間の条件下で水熱処理を行った。その後、水熱処理後のファイバーを水洗し、110で24時間以上の減圧乾燥を行い、リチウムイオン電池用ファイバー正極（正極活性物質=LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>正極）を得た。

#### 【0124】

##### （3）ファイバー電極の製造設備3

図3は、ファイバー正極及びファイバー負極の製造に使用する製造設備の別の一例を表す概念図である。図3において、符号11はファイバーの束をロール状に巻き付けた巻付けローラである。巻付けローラ11から巻き戻されたファイバー12の束は、上下一対のガイドローラ13a及び13bを経て、コンプレッサー（図示せず）によって圧縮された加圧空気14を吹き付けられて、元の1cm幅から5cmの幅へと開織される。符号15aと符号15bは、加圧空気をファイバーの束の幅方向に分散させる散気板であり、加圧空気14がファイバーの束の幅方向にほぼ均一に吹き付けられるように、複数本の櫛目状

10

20

30

40

50

の間隙が設けられている。

**【0125】**

開纖されたファイバー12は、ローラ16を経て電解槽17に達する。電解槽17には、硝酸ニッケル水溶液のような電解液18が満たされている。電解槽17の底部には金属板19を載置することが好ましい。ニッケル板19は、直流電源20の正極端子に接続され、直流電源20の負極端子は、ローラ21を介してファイバー12に接触している。電解槽17内のファイバー12は、ローラ22及び23を経て槽外に排出され、さらに、上下一対のガイドローラ24a及び24bを経て、スプレー25から霧状の水蒸気を噴霧される。水蒸気の噴霧によって、ファイバー12が洗浄され、ファン(図示せず)から吹き付けられる空気26によって乾燥される。その後、ファイバー12は、巻取りローラ27に巻き取られる。  
10

**【0126】**

[実施例2]

図3と同様のファイバー電極製造設備を用い、表面にセパレータ被膜を形成させたカーボンファイバーを、リチウムイオン二次電池用のファイバー負極とした。カーボンファイバーは、実施例1で使用したカーボンファイバーと同じである。アクリル水槽は、硝酸リチウム(LiNO<sub>3</sub>)及びりん酸ナトリウム(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)を、それぞれ0.1mol/L及び0.02mol/Lの割合でイオン交換水に溶解させることによって、Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>析出用の電解液とした。炭素はリチウムイオン電池用負極として用いることができる、カーボンファイバーは、そのままファイバー負極として用いることが可能である。  
20 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>は、絶縁性及びリチウムイオン導電性を兼ね備えており、カーボンファイバーをLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>で被覆することにより、セパレータ兼電解質として機能し得る。巻き取りロールを5cm/minの速度で回転してファイバーを巻き取りながら、極間電圧を7Vに保持し、10分間電解析出を行ったところ、負極活物質として厚さ約10μmのLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>被膜が析出した。

**【0127】**

(4) ファイバー電極表面へのセパレータの形成

ファイバー電極表面にセパレータを形成させるためには、図4に示される装置を用いることができる。図4において、符号101はファイバー電極(ファイバー正極又はファイバー負極)、符号102は霧状の水蒸気を噴霧するスプレー、符号103はファン(図示せず)から吹き付けられる空気、符号104はセパレータ被膜形成用ポリマーのスラリーの滴下装置、符号105はファイバー電極上の過剰のスラリーを掻き取るスクラーパ、符号106は温風、符号108a及び108bはシート状のファイバー電極101の上下に塗布されたスラリーの被膜107a及び107bを圧下する圧下ローラ、符号109はセパレータの被膜が形成されたシート状のファイバー電極を巻き取る巻取りローラ、符号110はガラス基板、符号111はガラス基板110に付設された電気ヒータの加熱装置、符号112は外側(シート状のファイバー電極101に面する側)に離型処理が施されたポリエステルシートであり、ポリエステルシート112はローラ113及び114を経て、図示しない複数のローラを経由して循環しているエンドレスシートである。  
30

**【0128】**

図5に示されるように、スクラーパ105は、ナット115に螺合するボルト116の上下位置を調整することにより、掻取り板117とポリエステルシート112との間隙Dを調整することができる。すなわち、滴下装置104から滴下されるセパレータのスラリーは、ポリエステルシート112上に落下するので、間隙Dを調整することにより、シート状のファイバー101の上下に塗布されるスラリーの厚みを調整することができる。  
40

**【0129】**

図5においては、ファイバー電極101にセパレータの被膜を形成するために、水平方向に移動するファイバー電極101に対して、スラリー滴下装置104からセパレータ被膜形成用ポリマーのスラリーを滴下する方式を採用したが、濡れ壁方式又はスプレー方式を採用することもできる。斜め方向又は垂直方向に移動するファイバー電極101に対し  
50

て、セパレータ被膜形成用ポリマーのスラリーを塗布することも可能である。この場合にも、滴下方式、濡れ壁方式又はスプレー方式を採用することができる。さらに、スクレーパ105は必ずしも必要なものではなく、塗布条件を適宜選択することによって、スクレーパがなくてもセパレータの被膜を形成させることは可能である。

#### 【0130】

図4に示される装置において、ローラ118を経て供給されるシート状のファイバー電極101に対して、スプレー102から霧状の水蒸気を噴霧して洗浄し、空気103を吹き付けて乾燥させる（活物質の種類によっては、乾燥させなくてもよい）。次に、滴下装置104からSiO<sub>2</sub>を添加したPP融解液のような、セパレータ被膜形成用ポリマーを滴下する。この融解したポリマーは、スクレーパ105の入口付近に液溜まり119を形成するので、スクレーパ通過後のシート状炭素纖維101に均一なスラリーの膜が形成されやすい。PP及びPEは、常温では冷えて固まり易いので、ガラス基板110は、加熱装置111によって加熱される。さらに、温風106が吹き付けられることによって、スクレーパ105を出てから巻取りローラ109に達するまでの数分乃至10分程度の間に、ファイバー電極101上のポリマー膜が急速に冷えて固まることを防止し、均一な厚さの膜に整形しやすい。圧下ローラ108a及び108bによる圧下効果も付加されて、図6に示されるように、ファイバー電極101の表面に、セパレータ被膜120a及び120bが形成される。セパレータ被膜が形成されたファイバー電極101を80～120に加熱した苛性アルカリ水溶液中に浸漬することによって、SiO<sub>2</sub>がアルカリ中に溶解し、多孔性のPPセパレータ膜が形成される。

10

20

#### 【0131】

##### （5）ファイバー正極及びファイバー負極の積層体の製造

図7は、ファイバー正極とファイバー負極とを積層して圧縮成形しつつ、両端を切断して成型するための加圧切断装置の概略構成図を示す。ファイバー正極とファイバー負極は、少なくともいずれか一方にセパレータ被膜を形成することが好ましいが、図7では、ファイバー正極表面にセパレータが形成され、ファイバー正極／セパレータ積層体144（セパレータ被膜で被覆されたファイバー正極）を構成している。図7において、左側のダイス141と右側のダイス142には上下方向に一定間隔で間隙が設けられており、左側のダイス141に設けられた間隙と右側のダイス142に設けられた間隙は上下で段違いとなるように形成されている。

30

#### 【0132】

図7では、左側のダイス141に設けられた間隙にはファイバー負極143が挿入され、右側のダイス142に設けられた間隙にはファイバー正極／セパレータ積層体144が挿入されている。左側のダイス141と右側のダイス142の内壁間の距離Lに比べてファイバー電極の挿入長さが短くなるように、ファイバー電極端部と左側のダイス141又は右側のダイス142の内壁との間には間隙Sが形成されている。このように、ファイバー正極及びファイバー負極の端部が、上下方向に重ならないようにすることで、後工程における端子形成が容易になる。

#### 【0133】

カッター145を下降させて、ファイバー正極及びファイバー負極の端部を切断しつつ、ファイバー正極及びファイバー負極の積層体を固定台146に向けて押圧することによって、図8(a)に示されるようなファイバー電極積層体147を得ることができる。このファイバー電極積層体147は、シート状のファイバー正極とシート状のファイバー負極とが、3層ずつ積層されたものであるが、シート状のファイバー正極とシート状のファイバー負極との積層数は、必要に応じて様々な数量を採用することができる。

40

#### 【0134】

##### [実施例3]

図7に示した加圧切断装置を用いて、ファイバー正極及びファイバー負極の積層体を製造した。ダイス142から、実施例1のファイバー正極を挿入し、ダイス141から、実施例2の固体電解質兼セパレータであるLi<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>被膜を形成したファイバー負極を挿

50

入した。両方のダイスから挿入するファイバー電極長さは、それそれよりも3mm短くした。この状態でカッターを動作させることによって、ダイス141及び142から挿入したファイバー正極及びファイバー負極両端を切断しつつ、積層されたファイバー正極及びファイバー負極を圧縮することにより、図8(a)に示されるような、ブロック状のファイバー電極積層体147を得ることができた。

#### 【0135】

次に、図8(b)に示されるように、ファイバー電極積層体147の正極端子側と負極端子側にそれぞれPP樹脂148を塗布した。接着剤148が乾燥した後、研磨機を用いて点線で示すように削ったところ、図8(c)に示されるように、接着剤148から正極露出部149及び負極露出部150が露出した。これら露出部に、例えば、ニッケル金属板を接触させることによって、正極端子及び負極端子を取り出すことができる。

10

#### 【0136】

##### (6) ファイバー電極積層体におけるファイバー正極及びファイバー負極の配置

図9(a)及び(b)は、上記(5)に記載した方法で製造されたファイバー電極積層体における、ファイバー正極及びファイバー負極の配置を示す模式図である。シート状のファイバー正極とシート状のファイバー負極とを水平方向に交互に配置して圧縮することにより、図9(a)及び(b)に示されるように、各ファイバー正極151は、その外側4箇所においてファイバー負極152と接触し、各ファイバー負極152は、その外側4箇所においてファイバー正極151と接触する。ファイバー正極151同士は接触せず、ファイバー負極152同士も接触しないような配置であるため、電極間距離を最短にすることができる理想的な配置である。図9(b)は、図9(a)を45度右方向又は左方向に回転させた状態を示す図面であり、両者は等価である。

20

#### 【0137】

従来の技術で図9(a)及び(b)に示されるようなファイバー電極の配置を実現するには、1本のファイバー正極と1本のファイバー負極とを交互に敷き詰める必要があるが、直径数十ミクロン程度のファイバー電極数千本乃至数万本を交互に敷き詰める作業は、現実には不可能に近い。しかし、本発明の蓄電デバイスの製造方法によれば、数千本のファイバー電極をシート状に加工したシート状のファイバー正極及びシート状のファイバー負極とを水平方向に交互に積層して圧縮するという簡単な作業により、理想的な電極配置の蓄電デバイスを得ることができる。

30

#### 【0138】

図9(a)及び(b)に示されるファイバー電極の配置では、ファイバー正極の間にファイバー負極が食い込んでいるために、対極との距離が極限まで短くなり、充放電の際の内部抵抗を著しく低減することが可能である。ファイバー電極1本ごとにセパレータ被膜を形成することにより、従来のファイバー電池に比べてセパレータ表面積が大幅に増大することが可能である。その結果、電解液抵抗が高く、高出力化が難しかったリチウムイオン電池の場合においても、本発明を適用することによって充電スピード及び放電スピードが大幅に向上し、1分を下回る短時間での超急速充電、規格電池容量の100倍以上の大電流放電が可能になる。

40

#### 【0139】

図9(a)及び(b)において、ファイバー正極151及びファイバー負極152の断面は円形であるが、これに限定されるものではなく、ファイバー正極及びファイバー負極の断面形状は、三角形又は四角形のような多角形であってもよく、橢円形であってもよい。

#### 【0140】

シート状ファイバー正極とシート状ファイバー負極とは、図9(c)に示されるように、ファイバー正極151及びファイバー負極152が最密充填される電極配置としてもよい。この場合、1つのファイバーの周りに、6つのファイバー正極又はファイバー負極が配置されている。

#### 【0141】

シート状ファイバー正極とシート状ファイバー負極とは、それぞれのシートの厚さが十

50

分に薄い場合には、図9(d)に示されるように、シート状ファイバー正極及びシート状ファイバー負極がそれぞれ複数層重なった状態である電極配置としてもよい。1本のファイバーの厚さを15μmと仮定すると、10層重なってもシート状ファイバー正極及びシート状ファイバー負極のシートの厚さは150μm程度である。従来の板状電極の場合、電極の厚さは通常300μm程度であるため、シートの厚さが半分程度になれば、充電及び放電速度の向上が期待し得る。

#### 【0142】

ファイバー電極は、図9(a)～(d)に示される以外の電極配置とすることも可能である。図10は、ファイバー電極とセパレータと薄い対極膜の積層体から構成される蓄電デバイスの一例を示す平面図である。ファイバー電極が正極の場合、対極膜は負極となる。ファイバー電極が負極であって、対極膜が正極であってもよい。図10及び図11は、ファイバーを正極とした例を示す。図10は、一部を切り欠いた平面図となっている。図10において、符号121はファイバー、符号122はファイバー121を被覆するメッキ被膜、符号123はメッキ被膜122を被覆する正極活物質被膜、符号124は正極活物質被膜123を被覆するセパレータ被膜、符号125は負極活物質被膜である。

10

#### 【0143】

図11は、図10の断面図であり、ファイバー121には被膜122を介して円環状の正極活物質被膜123が被覆され、正極活物質被膜123は10μm程度の厚さのセパレータ被膜124で被覆されている。セパレータ被膜124の厚さは、従来のファイバー電池のセパレータの厚さの1/10程度であるから、高出力特性の飛躍的向上が期待し得る。

20

#### 【0144】

##### [実施例4]

図12(a)に示されるように、実施例3において、図8(c)のように作製したファイバー電極積層体161の周囲をポリプロピレン製のスペーサ162で覆い、次いでステンレス製の角型断面の電槽163(負極端子)を配置した。電槽163の他方の端面にもポリプロピレン製のスペーサ164及び164を取り付けた。Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>がそのまま固体電解質として機能するが、高出力特性をさらに向上させるために電解液(エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比1:1で混合した液に、LiPF<sub>6</sub>を1mol/Lの濃度で溶解させた電解液)を注入し、ステンレス製の蓋165(正極端子)で密閉し、図12(b)に示されるようなファイバー電池166を製造した。電槽163と蓋165の間にもスペーサを挟むことで、電槽163と蓋165が絶縁され、それぞれ正極端子及び負極端子となるようにした。電池容量は250mAhであった。

30

#### 【0145】

活性化処理として、50において50mAの電流で10回の充電・放電サイクルを繰り返した。充電及び放電のカットオフ電圧は、それぞれ4.2V及び1.5Vとした。次いで、50mAの電流で充電し、250mA、500mA及び1000mAで放電を行つたところ、50mA電流値で放電した場合と比べて、電流及び電圧の低下はほとんど観測されなかった。正極活物質の単位量当たりの放電量に換算すると、およそ110mAh/gの放電が可能であった。放電平均電圧はおよそ3.1Vであった。放電電流を12.5Aまで増大しても、放電容量は50mA放電時の80%を保持しており、放電平均電圧も2.3V程度を保持していた。

40

#### 【0146】

図12(b)に示されるファイバー電池は、ファイバー電極積層体161を電槽163及び蓋165によって密閉した構造を有するが、例えば、図8(a)又は(c)に示されるファイバー電極積層体を、両端が開放された筒に挿入したり、絶縁性の紐を巻き付けたりすることによって、ファイバー電極積層体の形態を維持したファイバー電池としてもよい。

#### 【0147】

##### (7)高容量化した蓄電デバイスの製造

50

図13(a)に示されるように、実施例4のファイバー電池166を単位電池として積層し、複数個の単位電池を並列に接続した(図13(a)では5個ずつ2段、合計10個)。図13(a)では、10個の単位電池を、単位電池積層体171としている。単位電池積層体171を、絶縁性の枠型部材172(例えば、ポリプロピレン製のセル枠)内に収納し、正極端子側と負極端子側を、それぞれ導電性を有する枠部材(例えば、ニッケルメッキ鋼板)173及び174で蓋をすることにより、図13(b)に示されるような高容量電池175を構成することができる。単位電池積層体171を構成するファイバー電池166の数を増やせば、電池容量を大きくすることが可能である。

#### 【0148】

さらに、高容量電池175を複数個積層することにより、図14に示されるような電池モジュール176を構成することもできる。図13に示される電池175は、複数個の単位電池166が並列に接続されているため、電池容量は大きいが、電圧は単位電池であるファイバー電池166と同じである。複数個の電池175を直列に接続した電池モジュール176を組み立てることにより、単位電池であるファイバー電池166よりも電圧を高くすることが可能となる。10

#### 【0149】

一方、電池容量が単位電池であるファイバー電池166と同じでよく、電圧のみ大きくしたい場合には、複数個の単位電池166を直列に接続した図15に示されるような電池モジュール177を組み立てればよい。

#### 【0150】

高容量電池175を複数個積層することにより、図16(a)に示されるような電池スタック178を構成することもできる。同様に、単位電池であるファイバー電池166を複数個接続することにより、図16(b)に示されるような電池スタック179を構成してもよい。20

#### 【0151】

図14に示されるような電池モジュール176には、隣り合う電池175の間に冷却板を挿入し、充放電によって発生する熱を取り除くことが好ましい。図16(a)に示されるような電池スタック179についても同様である。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0152】

本発明の蓄電デバイス及びその製造方法は、リチウムイオン電池又はリチウムイオンキャパシタのようなリチウムイオンを挿入種とする蓄電デバイス及びその製造方法として、電池分野において有用である。30

#### 【符号の説明】

#### 【0153】

1 : 巻付けローラ

1 a : 巻付けローラ

2 : 開纖装置

2 a : 開纖装置

3 : メッキ槽

4 : 電解槽

5 : アルカリ槽

6 : セパレータ被膜形成装置

6 a : セパレータ被膜形成装置

7 : 加圧切断装置

8 : 正極端子及び負極端子形成装置

1 1 : 巻付けローラ

1 2 : ファイバー

1 3 a , 1 3 b : ガイドローラ

1 4 : 加圧空気

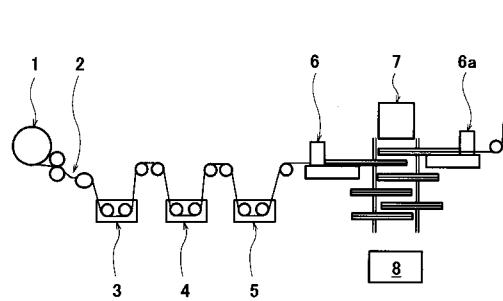
40

50

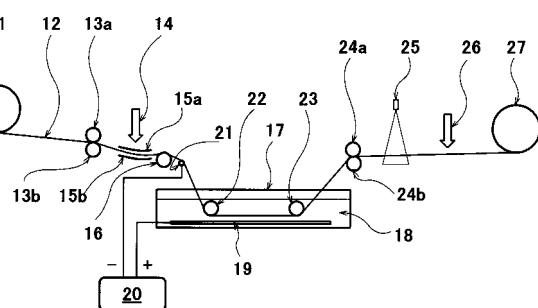
1 5 a , 1 5 b : 散気板	
1 6 : ローラ	
1 7 : 電解槽 (メッキ槽)	
1 8 : 電解液	
1 9 : 金属板	
2 0 : 直流電源	
2 1 , 2 2 , 2 3 : ローラ	
2 4 a , 2 4 b : ガイドローラ	
2 5 : スプレー	
2 6 : 空気	10
2 7 : 巻取りローラ	
7 1 : 巻付けローラ	
7 2 : ファイバー	
7 3 a , 7 3 b : ガイドローラ	
7 4 : 加圧空気	
7 5 a , 7 5 b : 散気板	
7 6 : ローラ	
7 7 : メッキ槽	
7 8 : 金属板	
7 9 : 直流電源	20
8 0 , 8 1 , 8 2 , 8 3 , 8 4 : ローラ	
8 5 , 8 6 , 8 7 : スプレー	
8 8 : 空気	
8 9 : 電解槽	
9 0 : 金属板	
9 1 : 直流電源	
9 2 , 9 3 , 9 4 , 9 5 : ローラ	
9 6 : スプレー	
9 7 : 空気	
9 8 : 巻取りローラ	30
1 0 1 : ファイバー電極	
1 0 2 : スプレー	
1 0 3 : 空気	
1 0 4 : スラリーの滴下装置	
1 0 5 : スクレーパ	
1 0 6 : 温風	
1 0 7 a , 1 0 7 b : スラリーの被膜	
1 0 8 a , 1 0 8 b : 圧下ローラ	
1 0 9 : 巻取りローラ	
1 1 0 : ガラス基板	40
1 1 1 : 加熱装置	
1 1 2 : ポリエステルシート	
1 1 3 , 1 1 4 : ローラ	
1 1 5 : ナット	
1 1 6 : ボルト	
1 1 7 : 搾取り板	
1 1 8 : ローラ	
1 1 9 : 液溜まり	
1 2 0 a , 1 2 0 b : セパレータ被膜	
1 2 1 : ファイバー	50

- 1 2 2 : メッキ被膜  
1 2 3 : 正極活物質被膜  
1 2 4 : セパレータ被膜  
1 2 5 : 負極活物質被膜  
1 4 1 : 左側のダイス  
1 4 2 : 右側のダイス  
1 4 3 : ファイバー負極  
1 4 4 : ファイバー正極 / セパレータ積層体  
1 4 5 : カッター  
1 4 6 : 固定台 10  
1 4 7 : ファイバー電極積層体  
1 4 8 : 接着剤  
1 4 9 : 正極露出部  
1 5 0 : 負極露出部  
1 5 1 : ファイバー正極  
1 5 2 : ファイバー負極  
1 6 1 : ファイバー電極積層体  
1 6 2 : スペーサ  
1 6 3 : 電槽  
1 6 4 : スペーサ 20  
1 6 5 : 蓋  
1 6 6 : ファイバー電池 ( 単位電池 )  
1 7 1 : 単位電池積層体  
1 7 2 : 絶縁性の枠型部材  
1 7 3 , 1 7 4 : 導電性を有する枠部材  
1 7 5 : 高容量電池  
1 7 6 , 1 7 7 : 電池モジュール  
1 7 8 , 1 7 9 : 電池スタック

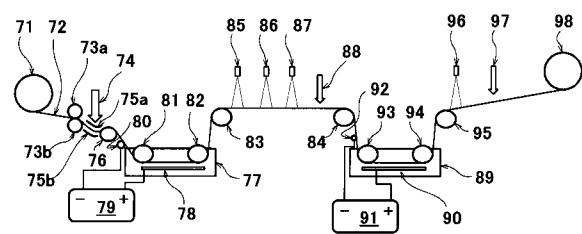
【図1】



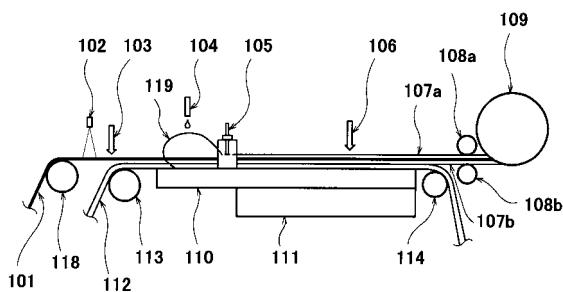
【図3】



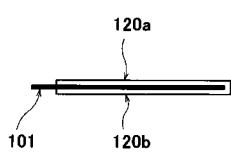
【図2】



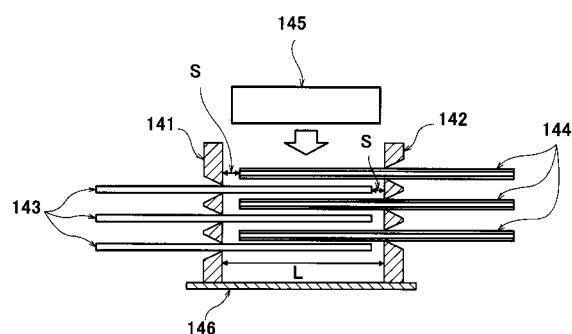
【図4】



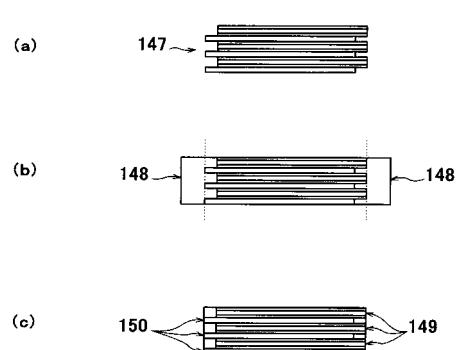
【図6】



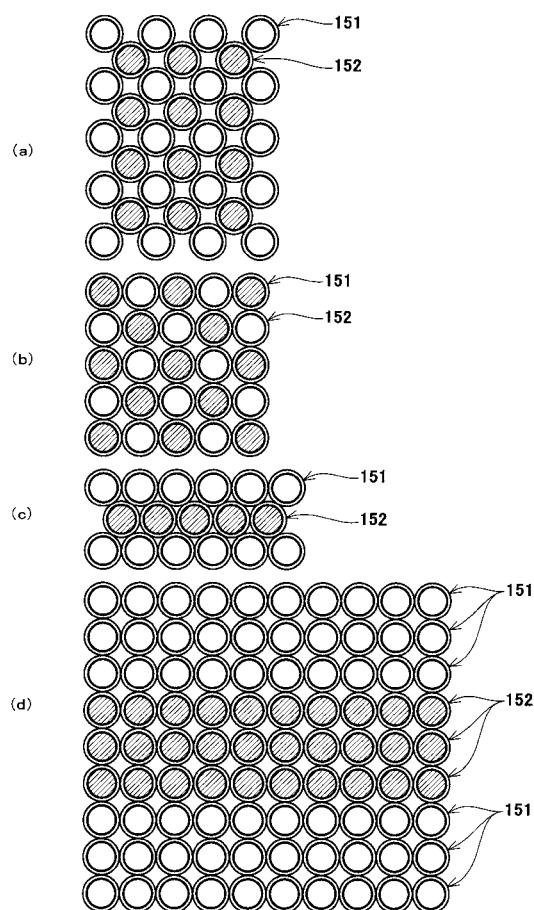
【図7】



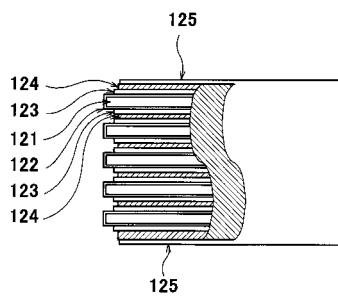
【図8】



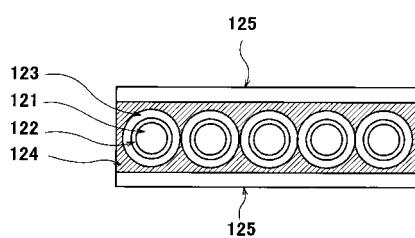
【図9】



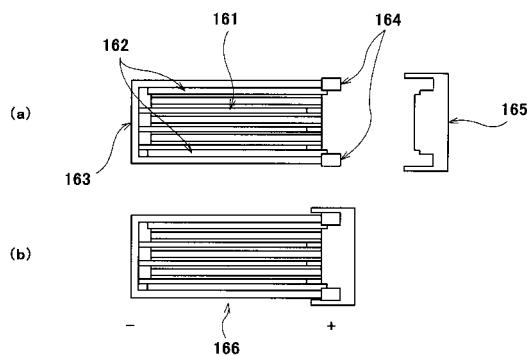
【図10】



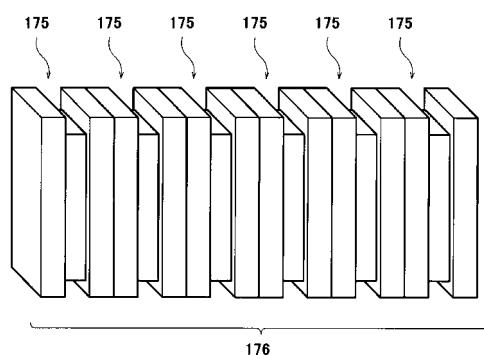
【図11】



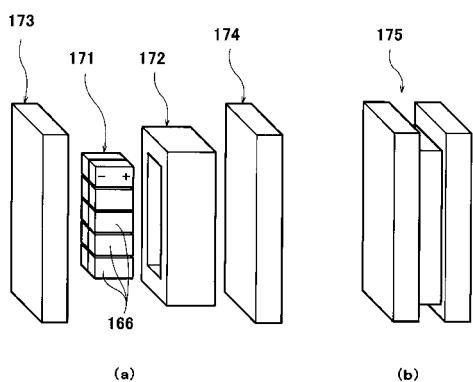
【図12】



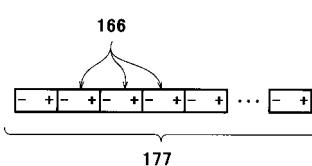
【図14】



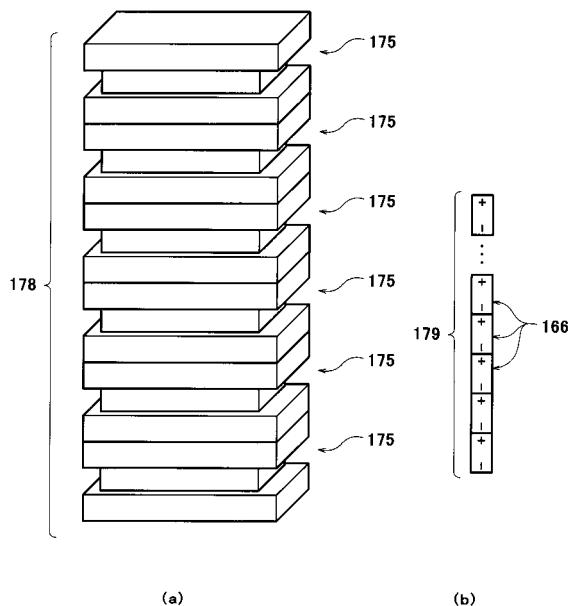
【図13】



【図15】



【図16】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
H 01M	4/1397 (2010.01)	H 01M 4/1397
H 01M	4/485 (2010.01)	H 01M 4/485
H 01M	4/505 (2010.01)	H 01M 4/505
H 01M	4/525 (2010.01)	H 01M 4/525
H 01M	4/58 (2010.01)	H 01M 4/58
H 01M	4/66 (2006.01)	H 01M 4/66 A
H 01M	4/75 (2006.01)	H 01M 4/75 Z
H 01M	10/052 (2010.01)	H 01M 10/052
H 01M	10/0562 (2010.01)	H 01M 10/0562
H 01M	10/058 (2010.01)	H 01M 10/058
H 01M	10/0585 (2010.01)	H 01M 10/0585
H 01G	11/02 (2013.01)	H 01G 11/02
H 01G	11/70 (2013.01)	H 01G 11/70

(72)発明者 高 さき 智昭

兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社 明石工場内

(72)発明者 名小路 昌輝

愛知県岡崎市緑岡2丁目19番2号

(72)発明者 境 哲男

大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内

(72)発明者 姚 金翰

大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内

(72)発明者 斎藤 誠

大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内

(72)発明者 向井 孝志

大阪府池田市緑丘一丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内

審査官 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開昭59-215497(JP,A)

特開平03-206173(JP,A)

特開平05-275077(JP,A)

特開平05-275084(JP,A)

特開平08-227726(JP,A)

特開平08-264203(JP,A)

特開平10-284053(JP,A)

特開平11-233151(JP,A)

特開2000-228213(JP,A)

特開2003-317794(JP,A)

特開2004-193062(JP,A)

特開2007-533098(JP,A)

国際公開第2010/058574(WO,A1)

米国特許第3162549(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01M 4 / 13

H 01G 11 / 02

H 0 1 G	1 1 / 7 0
H 0 1 M	4 / 1 3 1
H 0 1 M	4 / 1 3 6
H 0 1 M	4 / 1 3 9
H 0 1 M	4 / 1 3 9 1
H 0 1 M	4 / 1 3 9 7
H 0 1 M	4 / 4 8 5
H 0 1 M	4 / 5 0 5
H 0 1 M	4 / 5 2 5
H 0 1 M	4 / 5 8
H 0 1 M	4 / 6 6
H 0 1 M	4 / 7 5
H 0 1 M	1 0 / 0 5 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 6 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 8
H 0 1 M	1 0 / 0 5 8 5