

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】令和4年8月26日(2022.8.26)

【公開番号】特開2021-34227(P2021-34227A)

【公開日】令和3年3月1日(2021.3.1)

【年通号数】公開・登録公報2021-011

【出願番号】特願2019-153156(P2019-153156)

【国際特許分類】

H 01M 4/04(2006.01)

10

B 05D 1/26(2006.01)

B 05D 3/02(2006.01)

B 05D 3/00(2006.01)

H 01M 4/88(2006.01)

H 01M 8/1004(2016.01)

H 01M 4/139(2010.01)

H 01M 10/04(2006.01)

H 01M 10/058(2010.01)

H 01M 10/0562(2010.01)

H 01M 10/0565(2010.01)

20

H 01M 10/0566(2010.01)

【F I】

H 01M 4/04 A

B 05D 1/26 Z

B 05D 3/02 Z

B 05D 3/00 C

H 01M 4/88 K

H 01M 8/1004

H 01M 4/139

H 01M 10/04 Z

30

H 01M 10/058

H 01M 10/0562

H 01M 10/0565

H 01M 10/0566

【手続補正書】

【提出日】令和4年8月17日(2022.8.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

40

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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

50

すれかまたは両方に塗布し電極を介在させたら良い。

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。

スロットノズルは生産スピードを上げ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。

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箇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。

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。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

図9はメルトプ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

10

20

30

40

50

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 はメルトプ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。

### 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

10

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【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	20
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（メルトプ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	30
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	40
1500	エアカーテン	

### 【手続補正 4】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

相対移動する加熱テーブルまたは加熱吸着テーブル上の基材にマスクを不要とする塗布ヘッドで電極用スラリーを塗布してなる電池の製造方法であって、前記基材の幅方面に広幅

50

に塗布する塗布ヘッドは圧縮気体を併用したエアアシストスロットノズルまたはスラリーを微粒子にしてヘッド内を移送するミスト噴出シリットノズルまたはスプレイ角度が20度以下の二流体スプレイノズル群が列になったヘッドであって両端のスプレイノズルのスプレイパターン群の最両端のスプレイ流用の圧縮気体によるエアカーテンノズルを備えたスプレイノズルヘッドから少なくとも一つを選択する工程と、前記塗布ヘッドを少なくとも1列または複数列テーブルと直交して配置する工程と、前記塗布ヘッドと基材間は塗布膜厚以上に距離を離す工程と、前記スラリーを塗布または薄膜で積層塗布し電極を形成してなることを特徴とする電池の製造方法。

【請求項2】

基材に電極用スラリーをスロットノズルで塗布して電極を形成してなる二次電池の製造方法または全固体電池の製造方法であって、前記基材に対して真円度を追求しない加熱吸着ロールで加熱吸着しまたは加熱ロールで加熱し移動する工程と、前記少なくとも加熱したロールの上流に近接して設置された小型ロールとの間の基材のオフロール位置であって前記少なくとも加熱したロール寄りの位置にスロットノズルを配置する工程と、前記電極用スラリーを前記基材にスロットノズルからの液膜で塗布する工程と、溶媒を蒸発させる工程により電極を形成してなることを特徴とする二次電池の製造方法または全固体電池の製造方法。

【請求項3】

基材に電極用スラリーを塗布して電極を形成してなる二次電池の製造方法または全固体電池の製造方法であって、前記基材を集電体、セパレーター、電極を形成してなる集電体から選択する工程と、前記基材を加熱吸着ロール、加熱ロール、加熱吸着ベルト、加熱ベルトから選択した加熱移動手段で移動する工程と、塗布位置を前記加熱移動手段上または加熱移動手段の直前のオフロール位置を選択する工程と、基材にスロットノズルから流出する電極スラリー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ヘッド、シリット開口部より電極スラリーのミストを噴出するミスト噴出シリットノズルヘッド、複数の挿角スプレイ群のスプレイノズルの最両端のスプレイ流用の圧縮気体によるエアカーテンノズルを備えたスプレイノズルヘッドから少なくとも一つを選択する工程と、基材から離れたノズルヘッドにより電極スラリーを1層または複数層塗布する工程により基材に電極を形成してなることを特徴とする二次電池または全固体電池の製造方法。

【手続補正5】

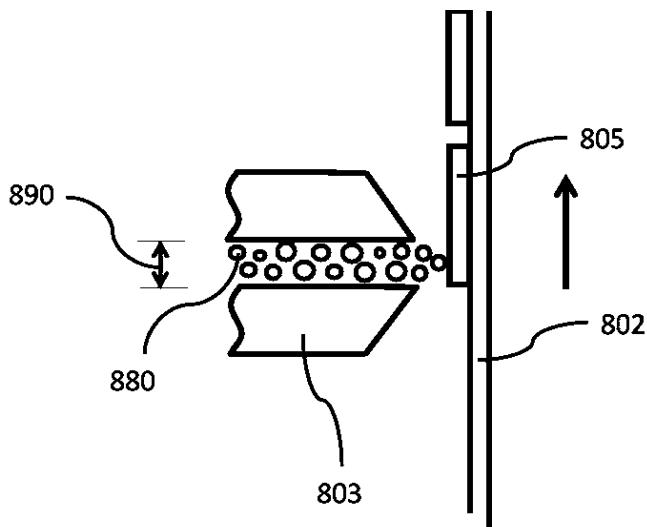
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図8】



10

20

30

40

50