

(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
2024年10月17日(17.10.2024)



(10) 国際公開番号

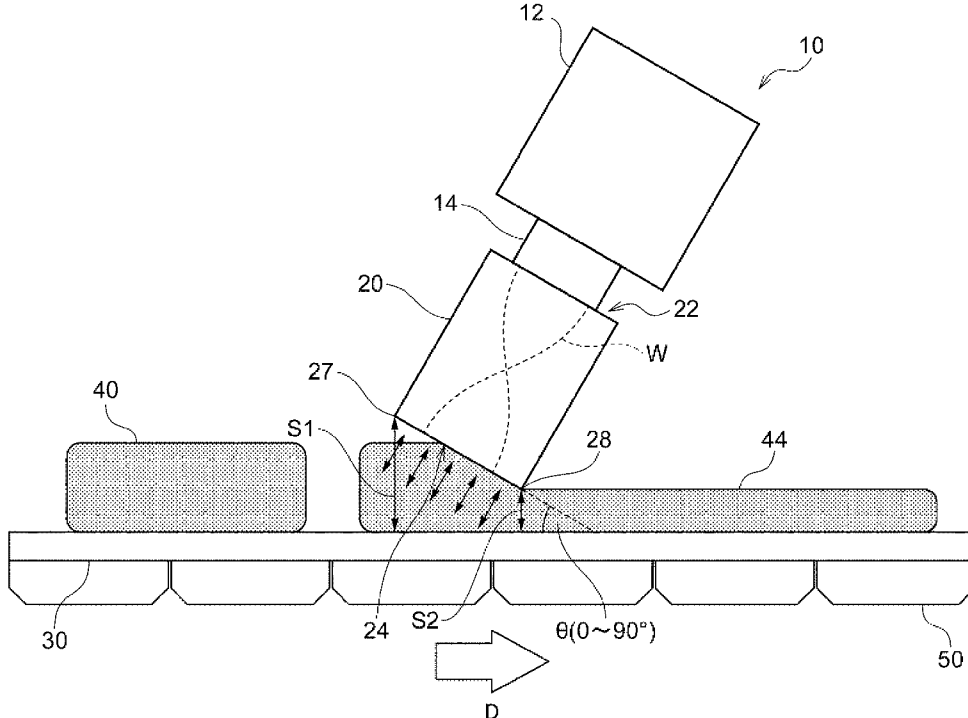
WO 2024/214579 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/139 (2010.01) B05C 11/02 (2006.01)
(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/013343
(22) 国際出願日: 2024年3月29日(29.03.2024)
(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 2023-065945 2023年4月13日(13.04.2023) JP
(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 児玉 大雅(KODAMA, Taiga); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 岩瀬 英二郎(IWASE, Eijiro); 〒2500193 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE LAYER AND APPARATUS FOR MANUFACTURING ELECTRODE LAYER

(54) 発明の名称: 電極層の製造方法及び電極層の製造装置



(57) Abstract: According to the present invention, an electrode material contains an electrode active material, and has a solid component concentration of 40% by volume or more. A forming member 20 has an ultrasonic vibration application surface 22 to which an ultrasonic wave is applied by an ultrasonic vibrator 12, and a rectangular vibration surface 24 which comes into contact with an electrode material 40. A distance between the ultrasonic vibration application surface and at least a part of the vibration surface is a multiple of the half wavelength of ultrasonic longitudinal vibrations propagating

[続葉有]

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

in the forming member by the ultrasonic vibrator. The vibration surface resonates with the ultrasonic waves applied to the ultrasonic vibration application surface by the ultrasonic vibrator, and vertically vibrates uniformly over the width direction of the forming member. By bringing the electrode material scattered about the surface of a collector foil 30, which is conveyed in a first direction, and the vibration surface of the forming member into contact with each other, the electrode material is spread over the surface of the collector foil, thereby forming an electrode material film 44.

(57) 要約: 電極材料は、電極活物質を含み、且つ、固体成分濃度が40体積%以上であり、成形部材20は、超音波振動子12により超音波が印加される超音波振動印加面22と、電極材料40に接触する矩形の振動面24と、を有し、超音波振動印加面と振動面の少なくとも一部との距離が、超音波振動子により成形部材内を伝搬する超音波縦振動の半波長の倍数であり、振動面が、超音波振動子により超音波振動印加面に印加された超音波に共振して、成形部材の幅方向に亘って一様に縦振動し、第1方向に搬送される集電箔30の表面上の点在する電極材料と成形部材の振動面とを接触させることにより、集電箔の表面上に電極材料が広がった電極材料膜44を形成する。

明 細 書

発明の名称：電極層の製造方法及び電極層の製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、電極層の製造方法及び電極層の製造装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、半固体電池又は全固体電池の開発が検討されている。

半固体電池又は全固体電池に適用される電極の製造には、例えば、粉体である電極活物質等を含む電極材料を、基材上に、塗布する工程が含まれる。

[0003] 例えば、特許文献1には、電気化学セルを製造する方法であって、正の集電体の第1の表面の上に半固体カソードを被覆するステップと、負の集電体の第1の表面の上に半固体アノードを被覆するステップと、半固体カソードと半固体アノードとの間にセパレータを配置するステップと、正の集電体、負の集電体、およびセパレータをパウチの中に配置するステップと、パウチを密封して電気化学セルを形成するステップと、を含む方法が開示されている。

[0004] 特許文献2には、鉛酸電池またはセルの電極の製造において、繊維材料に、活性ペーストを含浸させるための方法であって、機械方向及び繊維材料における主平面の長さ、繊維シート材料の主平面における、及び繊維シート材料の長さ方向の縁部間の幅、及び材料の主平面に対して垂直な厚さを有し、また、最大100ミクロンの繊維間間隔も有する繊維材料を、ペースト塗布ステージの制限された貼り付け区域を通して移動させること、またはその逆に移動させることであって、ペースト塗布ステージが、制限された貼り付け区域内にペーストのペーストも含み、また、制限された貼り付け区域にペーストを連続的に供給し、一方で、制限された貼り付け区域内のペーストを振動させる、移動させることと、振動するペーストに対する圧力を維持し、かつ繊維材料に含浸させるペーストが、繊維シート材料の長さ方向の縁部から漏出することを防止して、移動する繊維材料の主表面を通して、かつ繊維

シート材料の中へその厚さを通して、十分にペーストを連続的に含浸させることと、を含む、方法が開示されている。

[0005] 特許文献3には、部材を所定の方向に移動させる駆動部と、部材の表面上に粉体を供給する粉体供給部と、部材との間に隙間が形成されるように配置され、粉体供給部によって部材の表面上に供給された粉体の厚みを調整するスキージと、を備え、スキージは、周波数2kHz以上300kHz以下で振動する、粉体塗工装置が開示されている。

[0006] 特許文献4には、順に積層されたひと組の正極集電体、正極活物質層、セパレータ、負極活物質層及び負極集電体を有し、正極活物質層及び負極活物質層の外周が封止材により封止され、電解液が封入された構成を有するリチウムイオン電池の製造方法であって、枠状の封止材と底面部材とを準備し、封止材と底面部材とによって囲われた空間に、電極活物質粒子と電解液とを含む電極活物質組成物を供給する供給工程と、電極活物質組成物を圧縮して、電極活物質層を形成する圧縮工程と、を含む電極製造工程により正極及び／又は負極を製造する工程を有することを特徴とするリチウムイオン電池の製造方法が開示されている。

[0007] 特許文献1：特表2017-533548号公報

特許文献2：特表2019-503043号公報

特許文献3：特開2021-178271号公報

特許文献4：特開2021-44152号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 例えば、リチウムイオン電池の電極活物質組成物は金属粉末と電解液の混合物であり、凝集力と付着力が大きい。このような電極活物質組成物において、その固形分の体積含有率が40%を超えるような場合は極めて流動性が低く、特許文献1～4に開示されている方法又は装置では、膜状又は層状に成形することは困難であると考えられる。

[0009] 本開示は、集電箔上に点在する、流動性が低い電極材料を塗り広げて電極

材料膜を形成することができる電極層の製造方法及び電極層の製造装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するための手段として、本開示は、以下の態様を含む。

<1> 集電箔の表面から一定の距離を保った位置に設置された成形部材に対し、表面に電極材料が点在する集電箔を第1方向に搬送させて、成形部材と電極材料とを接触させる工程Aを含み、

工程Aにおいて、

電極材料は、電極活物質を含み、且つ、固体成分濃度が40体積%以上であり、

成形部材は、超音波振動子により超音波が印加される超音波振動印加面と、電極材料に接触する矩形の振動面と、を有し、

超音波振動印加面と振動面の少なくとも一部との距離が、超音波振動子により成形部材内を伝搬する超音波縦振動の半波長の倍数であり、

振動面が、超音波振動子により超音波振動印加面に印加された超音波に共振して、成形部材の幅方向に亘って一様に縦振動し、第1方向に搬送される集電箔の表面上の電極材料と成形部材の振動面とを接触させることにより、集電箔の表面上に電極材料が広がった電極材料膜を形成する、電極層の製造方法。

<2> 成形部材は、振動面と集電箔の表面との間隙が第1方向に向かって狭くなるように設置されている、<1>に記載の電極層の製造方法。

<3> 成形部材が、縦振動の方向に平行であり、かつ厚さ方向に貫通するスリットを有する、<1>又は<2>に記載の電極層の製造方法。

<4> 超音波振動子により成形部材の超音波振動印加面に印加される超音波の周波数が15kHz～120kHzである、<1>～<3>のいずれか1つに記載の電極層の製造方法。

<5> 成形部材の振動面における縦振動の振幅は、集電箔の表面との間隙が最も狭い部分において、1μm～100μmである、<1>～<4>のい

ずれか 1 つに記載の電極層の製造方法。

<6> 成形部材は、超音波振動印加面の面積と振動面の面積との面積比を変えることで、超音波振動子により超音波振動印加面に印加される超音波の振幅と振動面の振幅との間に差異をつける、<1>~<5>のいずれか 1 つに記載の電極層の製造方法。

<7> 工程 A では、成形部材の振動面の集電箔の表面との距離が最も狭い部分と集電箔の表面との間隙により、電極材料膜の厚みを規定する、<1>~<6>のいずれか 1 つに記載の電極層の製造方法。

<8> 電極材料が表面に点在する集電箔を第 1 方向に搬送する搬送装置と、

超音波が印加される超音波振動印加面及び電極材料に接触する矩形の振動面を有し、集電箔の表面から一定の距離を保った位置に設置された成形部材と、成形部材の超音波振動印加面に超音波を印加する超音波振動子と、を含む成膜装置と、
を備え、

超音波振動印加面と振動面の少なくとも一部との距離が、超音波振動子により成形部材内を伝搬する超音波縦振動の半波長の倍数であり、振動面が、超音波振動子により超音波振動印加面に印加された超音波に共振して、成形部材の幅方向に亘って一様に縦振動し、第 1 方向に搬送される集電箔の表面上の電極材料と成形部材の振動面とを接触させることにより、集電箔の表面上に電極材料が広がった電極材料膜を形成する、電極層の製造装置。

<9> 成形部材は、振動面と集電箔の表面との間隙が第 1 方向に向かって狭くなるように設置されている、<8>に記載の電極層の製造装置。

発明の効果

[0011] 本開示によれば、集電箔上に点在する、流動性が低い電極材料を塗り広げて電極材料膜を形成することができる電極層の製造方法及び電極層の製造装置が提供される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本開示に係る電極層の製造方法に用いる成膜装置の構成の一例を示す概略側面図である。

[図2]本開示に係る電極層の製造方法に用いる成膜装置の構成の一例を示す概略正面図である。

[図3]本開示に係る電極層の製造方法及び電極層の製造方法の一例を示す概略側面図である。

[図4]本開示に係る電極層の製造方法の一例を示す概略上面図である。

[図5]本開示に係る電極層の製造方法に用いる成膜装置の構成の他の例を示す概略正面図である。

[図6]本開示に係る電極層の製造方法に用いる成膜装置の構成の他の例を示す概略側面図である。

[図7]本開示に係る電極層の製造方法に用いる成膜装置の構成の他の例を示す概略側面図である。

[図8]本開示に係る電極層の製造方法に用いる成膜装置の構成の他の例を示す概略側面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本開示の実施形態について図面を参照して説明する。本開示に係る電極層の製造方法は、以下の実施形態に何ら制限されず、本開示の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

各図面において同一の符号を用いて示す構成要素は、同一の構成要素であることを意味する。各図面において重複する構成要素、及び符号については、説明を省略することがある。図面における寸法の比率は、必ずしも実際の寸法の比率を表すものではない。

[0014] 本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値に、及び／又は、ある数値範囲で記載された下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の下限値に置き換えてもよ

い。また、本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、「工程」との用語には、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本開示において、組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断りのない限り、組成物中に存在する複数の物質の合計量を意味する。

本開示において、2以上の好ましい態様又は形態の組み合わせは、より好ましい態様又は形態である。

本開示において、「固体成分」とは、25℃、1気圧下において固体状である成分を意味し、「液体成分」とは、25℃、1気圧下において液体状である成分を意味する。

[0015] 本開示において、成形部材における「幅方向」とは、成形部材が集電箔表面に沿って相対移動する方向（即ち、集電箔上における電極材料膜の成膜方向）に直交する方向を指す。つまり、成形部材における「幅方向」は、電極材料膜の「幅方向」にも該当する。

本開示において、成形部材における「幅方向中央部」とは、成形部材の幅方向の中央部分であって、集電箔上に形成しようとする電極材料膜の幅に応じて決定される領域を指す。

本開示において、電極層は、集電箔の上に電極材料による膜（電極材料膜）を備えたものを意味する。

[0016] 準固体電池又は全固体電池に適用される電極層として、集電箔上に、電極活物質を含み、且つ、固体成分濃度が40体積%以上である電極材料膜が配置されている電極層が挙げられる。例えば、準固体電池に適用する電極層の場合、電極材料膜は、電極活物質、導電助剤、及び電解液を含み、且つ、固体成分濃度が40体積%～80体積%である電極材料を、集電箔上にて膜状に成形することで得られる。

[0017] 一方で、固体成分濃度が40体積%以上である電極材料（本開示において、単に「電極材料」と称する場合がある。）は、粘土状であって、凝集力や付着力が強く、例えば、集電箔上に点在した状態の電極材料を塗り広げ、膜状に成形することは難しい。

そこで、本発明者らは、鋭意検討を行った結果、集電箔上に点在した状態の電極材料に対し、半波長共振体を用いた超音波振動を印加することができる成形部材を用いることで、点在した電極材料が塗り広げられ、膜状に成形することが可能となることを見だし、本開示に係る電極層の製造方法及び製造装置をなすに至った。

[0018] すなわち、本開示に係る電極層の製造方法は、集電箔の表面から一定の距離を保った位置に設置された成形部材に対し、表面に電極材料が点在する集電箔を第1方向に搬送させて、成形部材と電極材料とを接触させる工程Aを含み、

工程Aにおいて、

電極材料は、電極活物質を含み、且つ、固体成分濃度が40体積%以上であり、

成形部材は、超音波振動子により超音波が印加される超音波振動印加面と、電極材料に接触する矩形の振動面と、を有し、

超音波振動印加面と振動面の少なくとも一部との距離が、超音波振動子により成形部材内を伝搬する超音波縦振動の半波長の倍数であり、

振動面が、超音波振動子により超音波振動印加面に印加された超音波に共振して、成形部材の幅方向に亘って一様に縦振動し、第1方向に搬送される集電箔の表面上の電極材料と成形部材の振動面とを接触させることにより、集電箔の表面上に電極材料が広がった電極材料膜を形成する方法である。

[0019] 図1は、本開示に係る電極層の製造方法に用いる成膜装置（成形装置）の構成の一例を示す概略側面図である。図2は、本開示に係る電極層の製造方法に用いる成膜装置の構成の一例を示す概略正面図である。説明の便宜上、図1において波形Wを模式的に示しているが、実際には縦波である。

成膜装置 10 は、超音波振動子 12 と成形部材 20 とを含んで構成されている。

[0020] 超音波振動子 12 は、成形部材 20 の超音波振動印加面 22 に超音波を印加して縦振動を生じさせる部材であり、ランジュバン型振動子などを用いることができる。

[0021] 成形部材 20 は半波長共振体であり、アルミ合金、チタン合金、ダイス鋼などの金属で構成されている。成形部材 20 は、幅方向中央部において振動伝達部 14 を介して超音波振動子 12 と接続し、超音波振動子 12 により超音波が印加される超音波振動印加面 22 と、電極材料に接触する矩形の振動面 24 と、を有している。超音波振動印加面 22 と振動面 24 との距離は、超音波振動子 12 により成形部材 20 内を伝搬する超音波縦振動の半波長 ($\lambda/2$) の 1 倍に設定されている。

[0022] 成形部材 20 は、幅方向（成膜幅方向）X に、縦振動の方向に平行であり、かつ厚さ方向に貫通するスリット 26 を有する。成形部材 20 にこのようなスリット 26 が形成されていることで、成形部材 20 の幅が長くても、成形部材 20 の幅方向（成膜幅方向）X に亘って一様な振幅を得ることができる。ここで「成形部材 20 の幅方向（成膜幅方向）X に亘って一様に縦振動する」とは、図 1 及び図 2 において矢印 V で示されるように、振動面 24 の幅方向 X の位置によらず、振幅及び位相が高い均一性で縦振動することを意味する。振動面 24 における振幅の差、例えば幅方向 X の中央部における振幅と端部における振幅の差は、好ましくは 20% 以下、より好ましくは 10% 以下、さらに好ましくは 5% 以下である。

[0023] スリット 26 の数、長さ、幅、及び間隔は特に限定されず、成形部材 20 の材質、形状、長さ、超音波振動印加面 22 に印加される超音波振動などに応じて、幅方向 X に亘って一様な縦振動を実現できるように設定すればよい。なお、成形部材 20 は必ずしもスリット 26 が設けられている必要はなく、例えば、振動面 24 の幅が比較的短い場合はスリット 26 を設けなくても幅方向（成膜幅方向）X に亘って一様な縦振動を実現することができる。

[0024] 次に、成膜装置 10 を用いて電極層を製造する方法について説明する。

図 3 は、本開示に係る電極層の製造方法及び電極層の製造装置の一例を示す概略側面図である。図 4 は、本開示に係る電極層の製造方法の一例を示す概略上面図である。なお、便宜上、図 4 において超音波振動子 12 は、上面のみ図示されている。

[0025] 電極材料膜 44 を形成するための支持体である集電箔 30 の表面に塊状の電極材料 40 が点在している。各電極材料 40 は、成形部材 20 との接触により広がって電極材料膜 44 を形成する。電極材料膜 44 に、空隙、厚みムラなどが生じないように、図 4 に示されるように、集電箔 30 の表面上の縦横に所定の間隔で電極材料 40 が配置されていることが好ましい。また、電極材料膜 44 の成膜均一性の観点から、集電箔 30 の搬送方向 D と成形部材 20 の幅方向 X との成す角度 α は $90^\circ \pm 1^\circ$ であることが好ましい。

[0026] 集電箔 30 及び電極材料 40 は公知のものを使用することができる。各具体的な材料等については後述する。

[0027] 成形部材 20 は、集電箔 30 の表面から一定の距離を保った位置において、搬送方向 D に対して傾斜しており、振動面 24 と集電箔 30 の表面との間隙が第 1 方向（搬送方向）D に向かって狭くなるように設置されている。図 3 に示されるように、側面視において、集電箔 30 の搬送方向 D における成形部材 20 の振動面 24 の先端部 27 と集電箔 30 の表面との間隙 S1 は、成形部材 20 に向けて搬送されてくる電極材料 40 の高さよりも大きく、振動面 24 の末端部 28 と集電箔 30 の表面との間隙 S2 は電極材料 40 の高さよりも小さくなるように傾斜している。

[0028] 成形部材 20 の振動面 24 の集電箔 30 表面との距離が最も狭い部分（末端部 28）と集電箔 30 表面との間隙により、電極材料膜 44 の厚みが規定される。

電極材料 40 の組成、目的とする電極材料膜 44 の厚みなどにもよるが、成膜性の観点から、成形部材 20 の振動面 24 における縦振動の振幅は、集電箔 30 表面との間隙が最も狭い部分（末端部）28 において、 $1\ \mu\text{m} \sim 1$

00 μm であることが好ましく、10 μm ～60 μm であることがより好ましい。

[0029] なお、成形部材20は、超音波振動印加面22の面積と振動面24の面積との面積比を変えることで、超音波振動子により超音波振動印加面に印加される超音波の振幅と振動面24の振幅との間に差異をつけることができる。

[0030] 振動面24は、超音波振動子12から超音波振動印加面22に印加された超音波に共振して、成形部材20の幅方向Xに亘って一様にV方向に縦振動する。

振動面24と搬送方向Dとの成す角度 θ は、電極材料の成膜性の観点から、 $0^\circ < \theta < 90^\circ$ であることが好ましく、 $10^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$ であることが好ましく、 $20^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ であることが好ましい。

[0031] 超音波振動子12により成形部材20の超音波振動印加面22に印加される超音波の周波数は、振動面24の縦振動による電極材料膜44の成膜性の観点から、15 kHz～120 kHzが挙げられる。

[0032] 一方、表面上に電極材料40が点在した集電箔30が第1方向Dに搬送される。集電箔30の搬送装置50としては、公知の搬送手段を利用することができる。例えば、ベルトコンベア、リニアモーションガイド、クロスローラーテーブル等を使用することができる。

[0033] また、集電箔30の表面に電極材料40を点在させる方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。電極材料40を集電箔30上に点在させる方法、すなわち、電極材料40を分散して配置する方法としては、特に制限はないが、電極材料の塊状物の大きさを調整しやすい観点、塊状物の分散具合を調整しやすい観点、供給量の安定化の観点から、電極材料の複数の塊状物を、集電箔上に散布供給する方法が挙げられる。つまり、予め作製しておいた電極材料の複数の塊状物を、集電箔上に散布供給することで、電極材料の複数の塊状物を集電箔上に分散して配置させることができる。

[0034] 散布供給に用いられる電極材料の複数の塊状物は、電極材料を用いて造粒が可能な、公知の造粒手段により製造することができる。

造粒手段としては、押出造粒法、粉碎造粒法、圧縮造粒法、湿式（凝集）造粒法、ダイサーを用いた造粒法等が挙げられる。

造粒手段により得られた塊状物は、公知の搬送手段、及び供給手段により、集電箔上に散布供給される。

また、散布供給は、供給手段を集電箔表面に沿って相対移動させることで、行うことができる。

[0035] 集電箔上に分散して配置された電極材料40の径としては、例えば、0.1mm～20mmであることが好ましく、0.5mm～10mmであることがより好ましく、1mm～5mmであることが更に好ましい。

電極材料40の径の測定には、円相当径を求める公知の方法が用いられる。すなわち、電極材料の径は、電極材料40の円相当径であることを意味する。

[0036] 集電箔上に分散して配置された電極材料40の平均高さとしては、例えば、0.1mm～10mmであることが好ましく、0.5mm～10mmであることがより好ましく、1mm～5mmであることが更に好ましい。

[0037] 集電箔上に分散して配置された複数の電極材料40において、隣接する電極材料40の面積重心間距離は、0.1mm～50mmであることが好ましく、1mm～20mmであることがより好ましく、5mm～10mmであることが更に好ましい。

[0038] 集電箔上に分散して配置された複数の電極材料40が占める領域（以下、電極材料の面積率ともいう）が、集電箔上における電極材料膜44の形成領域に対し、10%～90%であることが好ましく、10%～40%であることがより好ましく、10%～20%であることが更に好ましい。

ここで、集電箔上における電極材料膜44の形成領域とは、集電箔30の全表面積のうち、電極材料40が、成形部材20と接触して通過し一体化することで電極材料膜44を形成する領域を指し、集電箔上における電極材料膜44で覆われる領域に該当する。なお、支持体としての集電箔30が、集電体、又は集電体と樹脂フィルムとの積層体であれば、集電体の面積が電極

材料膜の形成領域となる。

[0039] 集電箔 30 の搬送方向 D に対して傾斜して配置され、振動面 24 が縦振動している成形部材 20 に対し、集電箔 30 の表面に電極材料 40 が点在する集電箔 30 を第 1 方向 D に搬送させて、成形部材 20 と電極材料 40 とを接触させる。図 3 に示すように、縦振動している振動面 24 に、搬送された集電箔 30 上の各電極材料 40 が接触することで、例えば半固体の場合は粘土状の各電極材料 40 が流動化して、高さが小さくなるとともに集電箔 30 上に広がり、振動面 24 の末端部 28 を通過することで一体となった電極材料膜 44 が形成される。

なお、第 1 方向 D への集電箔 30 の搬送速度は特に限定されないが、搬送速度が遅過ぎると、生産性が低下するほか、電極材料 40 に対する縦振動による処理が過剰になり、電解液や導電助剤に影響が出る可能性がある。一方、搬送速度が速すぎると、電極材料 40 に対する縦振動による処理が不足し、電極材料膜 44 の厚みの均一性や塗工不良が発生する可能性がある。かかる観点から、集電箔 30 の搬送速度は、 $1 \sim 50 \text{ m/min}$ が好ましく、 $10 \sim 40 \text{ m/min}$ がより好ましく、 $20 \sim 30 \text{ m/min}$ が更に好ましい。また、電極材料膜 44 の厚みの均一性の観点から、集電箔 30 の搬送速度のバラつきは $\pm 5\%$ 以下であることが好ましい。

[0040] 図 5 は、本開示に係る電極層の製造方法に用いる成膜装置の構成の他の例を示す概略正面図である。図 5 では、超音波振動子 12 及び成形部材 20 と同じ構成を有する成膜装置 10A が成膜幅方向 X に並んで配置されている。2 つの成形部材 20 には隙間が設けられている。成膜幅方向 X に複数の成膜装置 10A を並べて配置し、集電箔上の電極材料 40 を各成膜装置 10A の縦振動している振動面 24 と接触させることで、幅の広い電極材料膜 44 を形成することができる。

[0041] 図 6、図 7、図 8 は、それぞれ本開示に係る電極層の製造方法に用いる成膜装置の構成の他の例を示す概略側面図である。

図 6 に示す成形部材 20B は、超音波振動印加面 22 と振動面 24B との

距離が、超音波振動子 1 2 により成形部材 2 0 B 内を伝搬する超音波縦振動の半波長の 2 倍となっている。このような成形部材 2 0 B でも、超音波振動子 1 2 から超音波振動印加面 2 2 に印加された超音波に共振して振動面 2 4 B が最大限に縦振動して電極材料と接触することで電極材料膜を形成することができる。

[0042] 図 7 に示す成形部材 2 0 C は、振動面 2 4 C の端部 2 7 C, 2 8 C が丸みを帯びた形状を有している。このように振動面 2 4 C の端部 2 7 C, 2 8 C が丸みを帯びた形状を有することで、成形部材 2 0 C の端部 2 7 C, 2 8 C が破損することを抑制することができる。

[0043] 図 8 に示す成形部材 2 0 D は、振動面 2 4 D が傾斜した形状を有している。振動面 2 4 D が傾斜面となっていることで、集電箔 3 0 の搬送方向 D に対して成形部材 2 0 D を傾けずに、すなわち、集電箔 3 0 の表面に対して成形部材 2 0 D を垂直にした状態で振動面 2 4 D が傾斜した状態とすることができる。

なお、図 7 に示す超音波振動印加面 2 2 と振動面 2 4 C との距離及び図 8 に示す超音波振動印加面 2 2 と振動面 2 4 D との距離は、それぞれ、振動面 2 4 C, 2 4 D の一部において、各成形部材 2 0 C, 2 0 D 内を伝搬する超音波縦振動の半波長の倍数とならず、矢印 V で示すように共振する距離とズレた分だけ振幅が小さくなる。

成膜均一性の観点から、図 1 に示す成形部材 2 0 のように、超音波振動印加面 2 2 と振動面 2 4 全体の距離が、成形部材 2 0 の超音波振動子 1 2 により成形部材 2 0 内を伝搬する超音波縦振動の半波長の倍数である形状であることが好ましい。

[0044] [集電箔]

集電箔 3 0 としては、特に制限されず、公知の集電箔（正極集電箔及び負極集電箔）を利用できる。

[0045] 正極集電箔としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼、ニッケル、及びチタンの箔（すなわち金属層）が挙げられる。正極

集電箔は、アルミニウム、又はアルミニウム合金であることが好ましい。正極集電箔は、表面に、カーボン、ニッケル、チタン、銀、金、白金、及び酸化バナジウムの1以上を含む被覆層を有する、アルミニウムであってもよい。

[0046] 負極集電箔としては、例えば、アルミニウム、銅、銅合金、ステンレス鋼、ニッケル、及びチタンの箔（すなわち金属層）が挙げられる。負極集電箔は、アルミニウム、銅、銅合金、又はステンレス鋼であることが好ましく、銅、又は銅合金であることがより好ましい。負極集電箔は、表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀、及びリチウムの1以上を含む被覆層を有する、銅又はステンレス鋼であってもよい。

[0047] 集電箔としては、アルミニウム箔（表面に上述の被覆層を有するアルミニウム箔を含む）、銅箔（表面に上述の被覆層を有する銅箔を含む）であることが好ましい。アルミニウム箔は、通常、正極集電箔として利用される。銅箔は、通常、負極集電箔として利用される。

[0048] 集電箔は、既述のように、樹脂フィルムが付いていてもよい。

樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム、環状オレフィンポリマー（COP、COC）フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム、ポリアミド（PI）フィルム、ポリアミド（PA）フィルム等が挙げられる。

[0049] 集電箔（積層体の場合も含む）の厚みは、搬送性等の観点から、 $3\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であることが特に好ましい。

集電箔の厚みは、柔軟性、及び軽量性の観点から、 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $70\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

集電箔の厚みは、断面観察によって測定される3か所の厚みの算術平均値とする。断面観察においては、公知の顕微鏡（例えば、走査型電子顕微鏡）

を用いることができる。

[0050] [電極材料]

電極材料 40 は、電極活物質を含み、固体成分濃度が 40 体積%以上である。

電極材料 40 は、電極活物質のほか、必要に応じて、例えば導電助剤、及び電解液を含んでもよく、さらに添加剤を含んでもよい。なお、全固体電池用の電極層を製造する場合は、電極材料 40 は、溶剤を含まずに電解質を含んでもよい。

[0051] (電極活物質)

電極活物質は、周期律表における第 1 族又は第 2 族に属する金属元素のイオンを挿入、及び放出することが可能な物質である。電極活物質は、固体成分に含まれる。

電極活物質としては、例えば、正極電極活物質及び負極電極活物質が挙げられる。

[0052] ー正極電極活物質ー

正極電極活物質としては、制限されず、正極に用いられる公知の電極活物質を利用できる。正極電極活物質としては、可逆的にリチウムイオンを挿入及び放出できる正極電極活物質であることが好ましい。

[0053] 正極電極活物質としては、具体的には、例えば、遷移金属酸化物、及びリチウムと複合化できる元素（例えば、硫黄）が挙げられる。上記の中でも、正極電極活物質は、遷移金属酸化物であることが好ましい。

[0054] 遷移金属酸化物は、Co（コバルト）、Ni（ニッケル）、Fe（鉄）、Mn（マンガン）、Cu（銅）、及びV（バナジウム）からなる群より選択される少なくとも 1 種の遷移金属元素（以下、「元素Ma」という。）を含む遷移金属酸化物であることが好ましい。

[0055] 遷移金属酸化物がLi及び元素Maを含む場合、Maに対するLiのモル比（Li/Ma）は、0.3～2.2であることが好ましい。

[0056] また、遷移金属酸化物は、リチウム以外の第 1 族の元素、第 2 族の元素、

A l (アルミニウム)、G a (ガリウム)、I n (インジウム)、G e (ゲルマニウム)、S n (スズ)、P b (鉛)、S b (アンチモン)、B i (ビスマス)、S i (ケイ素)、P (リン)、及びB (ホウ素) からなる群より選択される少なくとも1種の遷移金属元素(以下、「元素M b」という。)を含んでいてもよい。元素M bの含有量は、元素M aの物質質量に対して、0 m o l % ~ 3 0 m o l %であることが好ましい。

[0057] 遷移金属酸化物としては、例えば、層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物、スピネル型構造を有する遷移金属酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物、及びリチウム含有遷移金属ケイ酸化合物が挙げられる。

[0058] 層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 (コバルト酸リチウム [LCO])、 LiNi_2O_2 (ニッケル酸リチウム)、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA])、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC])、及び $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (マンガンニッケル酸リチウム) が挙げられる。

[0059] スピネル型構造を有する遷移金属酸化物としては、例えば、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 、及び $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ が挙げられる。

[0060] リチウム含有遷移金属リン酸化合物としては、例えば、オリビン型リン酸鉄塩(例えば、 LiFePO_4 、及び $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$)、ピロリン酸鉄塩(例えば、 LiFeP_2O_7)、リン酸コバルト塩(例えば、 LiCoPO_4)、単斜晶ナシコン型リン酸バナジウム塩(例えば、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (リン酸バナジウムリチウム)) が挙げられる。

[0061] リチウム含有遷移金属ハロゲン化リン酸化合物としては、例えば、フッ化リン酸鉄塩(例えば、 $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$)、フッ化リン酸マンガン塩(例えば、 $\text{Li}_2\text{MnPO}_4\text{F}$)、及びフッ化リン酸コバルト塩(例えば、 $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$) が挙げられる。

[0062] リチウム含有遷移金属ケイ酸化合物としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 、及び $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ が挙げられる。

[0063] 遷移金属酸化物は、層状岩塩型構造を有する遷移金属酸化物であることが好ましく、 LiCoO_2 （コバルト酸リチウム [LCO]）、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （ニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム [NCA]）、及び $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （ニッケルマンガンコバルト酸リチウム [NMC]）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物であることがより好ましい。

[0064] 正極電極活物質は、市販品であってもよく、公知の方法（例えば、焼成法）によって製造された合成品であってもよい。例えば、焼成法によって得られた正極電極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、又は有機溶剤を用いて洗浄されていてもよい。

また、正極電極活物質は、その表面にカーボン被膜を有していてもよい。

[0065] 正極電極活物質の形状は、制限されないが、取扱性の観点から、粒子状であることが好ましい。

[0066] 正極電極活物質の体積平均粒径は、制限されず、例えば、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ とすることができる。正極電極活物質の体積平均粒径は、 $0.3\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m} \sim 30\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

正極電極活物質の体積平均粒径が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上であることで、取り扱いの際に正極電極活物質が飛散することを抑制できる。正極電極活物質の体積平均粒径が $40\ \mu\text{m}$ 以下であることで、電極材料膜の厚みを容易に調節することができ、また、成形過程において空隙の発生を抑制することができる。

[0067] 正極電極活物質の体積平均粒径は、以下の方法により測定する。

正極電極活物質と溶剤（例えば、純水、エタノール、ヘプタン、オクタン、トルエン、又はキシレン）とを混合することによって、 0.1 質量%以下の正極電極活物質を含む分散液を調製する。 $1\ \text{kHz}$ の超音波を 10 分間照射した分散液を測定試料とする。レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（

例えば、（株）堀場製作所製のLA-960）を用いて、温度25℃の条件下でデータの取り込みを50回行い、体積頻度粒度分布から体積平均粒径を求める。測定用のセルには、石英セルを用いる。上記測定を5つの試料を用いて行い、測定値の平均を正極電極活物質の体積平均粒径とする。その他の詳細な条件については、必要に応じて、「JIS Z 8828:2013」を参照する。

[0068] 正極電極活物質の粒径を調整する方法としては、例えば、粉碎機、解砕機、又は分級機を用いる方法が挙げられる。また、正極電極活物質の粒径を調整する方法としては、公知のミリング法を適用してもよい。

[0069] 正極電極活物質は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、1種の正極電極活物質を用いる場合であっても、粒径の異なる正極電極活物質を組み合わせ使用してもよい。

[0070] 電極材料の全体積に対する正極電極活物質の含有率は、30体積%～60体積%であることが好ましく、35体積%～55体積%であることより好ましく、40体積%～50体積%であること更に好ましい。

本開示に係る電極層の製造方法では、例えば、電極材料膜中の含有率が上述の範囲になるよう、正極電極活物質の使用量が決定される。

[0071] ー負極電極活物質ー

負極電極活物質としては、制限されず、負極に用いられる公知の電極活物質を利用できる。負極電極活物質は、可逆的にリチウムイオンを挿入及び放出できる負極電極活物質であることが好ましい。

[0072] 負極電極活物質としては、例えば、炭素質材料、金属酸化物（例えば、酸化スズ）、酸化ケイ素、金属複合酸化物、リチウム単体、リチウム合金（例えば、リチウムアルミニウム合金）、及びリチウムと合金を形成可能な金属（例えば、Sn、Si、及びIn）が挙げられる。上記の中でも、負極電極活物質は、信頼性の観点から、炭素質材料、又はリチウム複合酸化物であることが好ましい。

[0073] 炭素質材料は、実質的に炭素からなる材料である。

炭素質材料としては、例えば、石油ピッチ、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック）、黒鉛（例えば、天然黒鉛、及び人造黒鉛（例えば、気相成長黒鉛））、ハードカーボン、及び合成樹脂（例えば、ポリアクリロニトリル（PAN）、及びフルフリルアルコール樹脂）を焼成してなる炭素質材料が挙げられる。炭素質材料としては、例えば、炭素繊維（例えば、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、セルロース系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、気相成長炭素繊維、脱水PVA（ポリビニルアルコール）系炭素繊維、リグニン炭素繊維、ガラス状炭素繊維、及び活性炭素繊維）も挙げられる。黒鉛としては、例えば、メソフェーズ微小球体、グラファイトウィスカー、及び平板状の黒鉛も挙げられる。

本開示において、「平板状」とは、反対方向を向く2つの主平面を有する形状を意味する。

[0074] 金属複合酸化物としては、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属複合酸化物であることが好ましい。

リチウムを吸蔵及び放出可能な金属複合酸化物は、高電流密度充放電特性の観点から、チタン及びリチウムからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むことが好ましい。

[0075] 金属酸化物、及び金属複合酸化物は、特に非晶質酸化物であることが好ましい。

[0076] 金属酸化物、及び金属複合酸化物は、カルコゲナイドであることも好ましい。カルコゲナイドは、金属元素と周期律表における第16族の元素との反応生成物である。

[0077] 非晶質酸化物、及びカルコゲナイドからなる化合物群の中でも、半金属元素の非晶質酸化物、及びカルコゲナイドが好ましく、周期律表における第13族～15族の元素、Al、Ga、Si、Sn、Ge、Pb、Sb、及びBiからなる群より選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物、並びにカルコゲナイドがより好ましい。

[0078] 負極電極活物質は、チタンを更に含むことも好ましい。リチウムイオンの吸蔵放出時の体積変動が小さいことから急速充放電特性に優れ、そして、電極の劣化が抑制されることでリチウムイオン二次電池の寿命向上が可能となる観点から、チタンを含む負極電極活物質は、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （チタン酸リチウム〔LTO〕）であることが好ましい。

[0079] 負極電極活物質は、市販品であってもよく、公知の方法（例えば、焼成法）によって製造された合成品であってもよい。例えば、焼成法によって得られた負極電極活物質は、水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、又は有機溶剤を用いて洗浄されていてもよい。

[0080] 負極電極活物質は、例えば、CGB20（日本黒鉛工業（株））として入手可能である。

[0081] 負極電極活物質の組成は、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析法を用いて測定する。

[0082] 負極電極活物質の形状は、制限されないが、取り扱い易く、そして、量産の際に均一性を管理しやすいという観点から、粒子状であることが好ましい。

[0083] 負極電極活物質の体積平均粒径は、 $0.1\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.5\mu\text{m}\sim 40\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

負極電極活物質の体積平均粒径は、上記正極電極活物質の体積平均粒径の測定方法に準ずる方法により測定する。

[0084] 負極電極活物質の粒径を調整する方法としては、例えば、粉砕機、又は分級機を用いる方法が挙げられる。

[0085] 負極電極活物質は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、1種の負極電極活物質を用いる場合であっても、粒径の異なる負極電極活物質を組み合わせ使用してもよい。

[0086] 電極材料の全体積に対する負極電極活物質の含有率は、30体積%～60

体積％であることが好ましく、35体積％～57体積％であることより好ましく、45体積％～55体積％であること更に好ましい。

本開示に係る電極層の製造方法では、例えば、電極材料膜中の含有率が上述の範囲になるよう、負極電極活物質の使用量が決定される。

[0087] 正極電極活物質及び負極電極活物質の表面は、それぞれ、表面被覆剤で被覆されていてもよい。表面被覆剤としては、例えば、Ti、Nb、Ta、W、Zr、Si、又はLiを含む金属酸化物が挙げられる。上記金属酸化物としては、例えば、チタン酸スピネル、タンタル系酸化物、ニオブ系酸化物、及びニオブ酸リチウム系化合物が挙げられる。

[0088] (導電助剤)

電極材料膜は、電極活物質の電子伝導性の向上という観点から、導電助剤を含む。導電助剤としては、制限されず、公知の導電助剤を利用できる。

導電助剤は、固体成分に含まれる。

[0089] 導電助剤としては、例えば、黒鉛（例えば、天然黒鉛、及び人造黒鉛）、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、及びファーネスブラック）、無定形炭素（例えば、ニードルコークス）、炭素繊維（例えば、気相成長炭素繊維、及びカーボンナノチューブ）、他の炭素質材料（例えば、グラフェン、及びフラーレン）、金属粉（例えば、銅粉、及びニッケル粉）、金属繊維（例えば、銅繊維、及びニッケル繊維）、及び導電性高分子（例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、及びポリフェニレン誘導体）が挙げられる。

[0090] 導電助剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0091] 電極材料の全体積に対する導電助剤の含有率は、0.05体積％～5体積％であることが好ましく、0.1体積％～4体積％であることより好ましく、0.5体積％～3体積％であること更に好ましい。

本開示に係る電極層の製造方法では、電極材料膜中の含有率が上述の範囲になるよう、導電助剤の使用量が決定される。

[0092] (電解液)

電解液としては、特に制限されず、公知の電解液を利用できる。電解液としては、例えば、電解質と、溶剤と、を含む電解液が挙げられる。具体的な電解液としては、例えば、電解質としてリチウム塩化合物と、溶剤としてカーボネート化合物と、を含む電解液が挙げられる。

[0093] リチウム塩化合物としては、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウムが挙げられる。電解液は、1種単独のリチウム塩化合物を含んでいてもよく、2種以上のリチウム塩化合物を含んでいてもよい。

[0094] カーボネート化合物としては、例えば、炭酸エチルメチル（EMCともいう）、炭酸ジメチル（DMCともいう）、炭酸ジエチル（DEC）等の鎖状カーボネート化合物、炭酸エチレン（ECともいう）、炭酸プロピレン（PCともいう）等の環状カーボネート化合物が挙げられる。電解液は、1種単独のカーボネート化合物を含んでいてもよく、2種以上のカーボネート化合物を含んでいてもよいし、1種以上の鎖状カーボネート化合物と1種以上の環状カーボネート化合物とを併用してもよい。

[0095] 電解液に含まれる電解質としては、例えば、公知の無機固体電解質も使用することができる。

[0096] 電解液の成分として、例えば、イオン液体を用いてもよい。イオン液体は、電解質として用いても溶剤として用いてもよい。

[0097] 電極材料の全体積に対する電解液の含有率は、70体積%以下であることが好ましく、50体積%以下であってもよいし、40体積%以下であってもよい。電極材料の全体積に対する電解液の含有率の下限は、制限されず、20体積%以上であってもよく、30体積%以上であってもよい。

電極材料の全体積に対する電解液の含有率は、例えば、30体積%～50体積%であることがよい。

[0098] （溶剤）

電極材料膜には、液体成分として、電解液の成分として含まれる溶剤以外の溶剤（以下、単に「溶剤」ともいう。）を含んでいてもよい。

溶剤としては、例えば、アルコール化合物溶剤、エーテル化合物溶剤、ア

ミド化合物溶剤、アミノ化合物溶剤、ケトン化合物溶剤、芳香族化合物溶剤、脂肪族化合物溶剤、及びニトリル化合物溶剤が挙げられる。

[0099] (その他の成分)

電極材料膜は、上述成分の他、バインダー、分散剤、その他の添加剤等を含んでいてもよい。なお、電極材料膜は、エネルギー密度の向上の観点から、バインダー（樹脂成分ともいう）の含有率が低い方が好ましく、1質量%以下であることが好ましく、含まないこと（0質量%）が特に好ましい。

バインダーとしては、公知の電極材料膜において、バインダーの他、レオロジー調整剤、分散剤と呼ばれる成分を指し、例えば、含フッ素樹脂、炭化水素系熱可塑性樹脂、アクリル樹脂、及びウレタン樹脂が挙げられる。

また、分散剤としては、分散対象物を分散しうる公知の分散剤であればよい。

更に、その他の添加剤としては、電極に添加される公知の添加剤を利用することができる。

実施例

[0100] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに制限されるものではない。

[0101] [正極用電極材料（P1）の調製]

(1) 炭酸エチレン（EC）と、炭酸プロピレン（PC）と、炭酸ジエチル（DEC）と、を混合した混合液に、LiPF₆（電解質）を混合した後に、更に、ビニレンカーボネート（VC）を混合した。得られた混合液のうち、64 gを取り出し、これを電解液X1とした。

(2) 導電助剤（ケッチェンブラック）2 gと、正極電極活物質（リン酸鉄リチウム）174 gと、をミキサー（あわとり練太郎ARE-310、（株）シンキー製）にて、1500 rpm（revolutions per minute）で30秒攪拌し、混練物Y1（176 g）を調製した。

(3) 混練物Y1（176 g）に電解液X1（64 g）を加え、ミキサー（あわとり練太郎ARE-310、（株）シンキー製）にて、1500 rpm

で120秒攪拌して、正極用電極材料（P1）を得た。

得られた正極用電極材料（P1）の固体成分と液体成分との体積比率は48：52であった。

[0102] 正極用電極材料（P1）を用い、ミンサー（株式会社ボニー社製）を用いた押出成形により、円柱形状（径：3mm～5mm）の粒状物を含む塊状物（P1）を得た。

[0103] [集電箔の準備]

集電箔：正極集電体（アルミニウム箔）

[0104] [成形部材の準備]

材質：アルミニウム合金

印加超音波振動数：19.15kHz

振動面の振幅：±20μm

成膜幅：200mm

[0105] <実施例1>

連続搬送されている集電箔上に、予め作製しておいた塊状物（P1）を散布供給し、集電箔上に複数の電極材料の塊状物を分散して配置した。

集電箔上に分散して配置された複数の塊状物は、平均高さは6mmであり、径は3mm～5mmであり、隣接する塊状物の面積重心間距離が10mmであり、面積率が15%であった。

図3及び図4に示すように、振動面と集電箔表面との成す角度 θ を 20° 、集電箔30の表面と成形部材（半波長共振体）20の先端部27との間隙S1を15mm、集電箔30の表面と成形部材（半波長共振体）20の末端部28との間隙S2を0.3mmとするように成形部材20を配置した。そして、図3に示すように、集電箔30を矢印D方向に6m/minで搬送移動させ、集電箔30上に分散して配置された電極材料40の複数の塊状物（P1）を、成形部材20に接触させて通過させた。これにより、集電箔30上には、集電箔30の搬送方向（矢印D方向）に沿って、連続膜である電極材料膜44を形成した。得られた電極材料膜44の膜厚は0.3mmであつ

た。

[0106] 2023年4月13日に出願された日本国特許出願2023-065945の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

符号の説明

- [0107] 10 成膜装置
- 12 超音波振動子
- 14 振動伝達部
- 20 成形部材（半波長共振体）
- 22 超音波振動印加面
- 24 振動面
- 26 スリット
- 30 集電箔（支持体）
- 40 電極材料
- 44 電極材料膜
- 50 搬送装置
- D 第1方向（集電箔搬送方向）
- X 成形部材の幅方向（成膜幅方向）
- V 縦振動方向
- W 波形
- λ 波長
- α 集電箔搬送方向と成膜幅方向との成す角度
- θ 振動面と集電箔表面との成す角度
- S1 振動面と集電箔表面との最大間隙
- S2 振動面と集電箔表面との最小間隙

請求の範囲

- [請求項1] 集電箔の表面から一定の距離を保った位置に設置された成形部材に対し、前記表面に電極材料が点在する前記集電箔を第1方向に搬送させて、前記成形部材と前記電極材料とを接触させる工程Aを含み、
前記工程Aにおいて、
前記電極材料は、電極活物質を含み、且つ、固体成分濃度が40体積％以上であり、
前記成形部材は、超音波振動子により超音波が印加される超音波振動印加面と、前記電極材料に接触する矩形の振動面と、を有し、
前記超音波振動印加面と前記振動面の少なくとも一部との距離が、前記超音波振動子により前記成形部材内を伝搬する超音波縦振動の半波長の倍数であり、
前記振動面が、前記超音波振動子により前記超音波振動印加面に印加された前記超音波に共振して、前記成形部材の幅方向に亘って縦振動し、前記第1方向に搬送される前記集電箔の表面上の前記電極材料と前記成形部材の前記振動面とを接触させることにより、前記集電箔の前記表面上に前記電極材料が広がった電極材料膜を形成する、電極層の製造方法。
- [請求項2] 前記成形部材は、前記振動面と前記集電箔の表面との間隙が前記第1方向に向かって狭くなるように設置されている、請求項1に記載の電極層の製造方法。
- [請求項3] 前記成形部材が、前記縦振動の方向に平行であり、かつ厚さ方向に貫通するスリットを有する、請求項1又は請求項2に記載の電極層の製造方法。
- [請求項4] 前記超音波振動子により前記成形部材の前記超音波振動印加面に印加される前記超音波の周波数が15kHz～120kHzである、請求項1又は請求項2に記載の電極層の製造方法。
- [請求項5] 前記成形部材の前記振動面における前記縦振動の振幅は、前記集電

箔の表面との間隙が最も狭い部分において、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ である、請求項1又は請求項2に記載の電極層の製造方法。

[請求項6] 前記成形部材は、前記超音波振動印加面の面積と前記振動面の面積との面積比を変えることで、前記超音波振動子により前記超音波振動印加面に印加される前記超音波の振幅と前記振動面の振幅との間に差異をつける、請求項1又は請求項2に記載の電極層の製造方法。

[請求項7] 前記工程Aでは、前記成形部材の前記振動面の前記集電箔の表面との距離が最も狭い部分と前記集電箔の表面との間隙により、前記電極材料膜の厚みを規定する、請求項1又は請求項2に記載の電極層の製造方法。

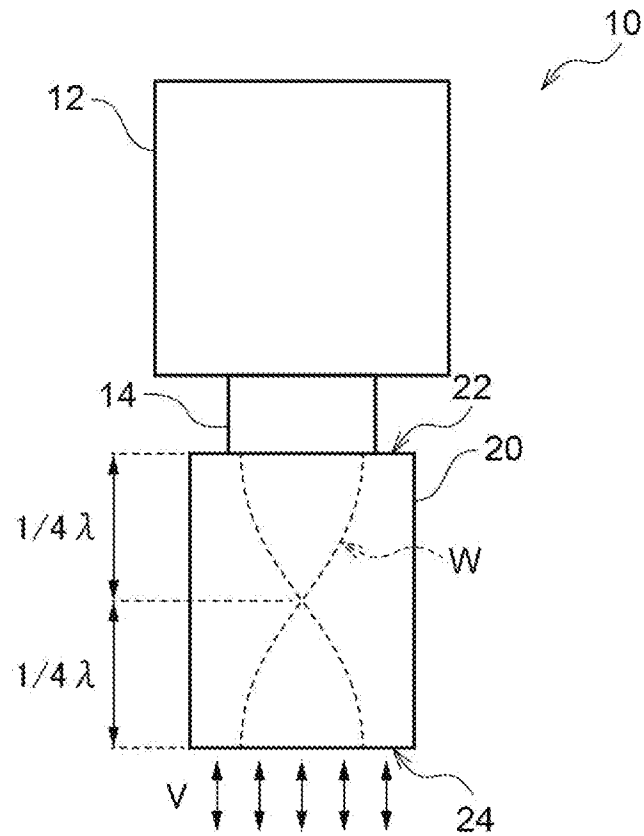
[請求項8] 電極材料が表面に点在する集電箔を第1方向に搬送する搬送装置と、

超音波が印加される超音波振動印加面及び前記電極材料に接触する矩形の振動面を有し、前記集電箔の表面から一定の距離を保った位置に設置された成形部材と、前記成形部材の前記超音波振動印加面に超音波を印加する超音波振動子と、を含む成膜装置と、を備え、

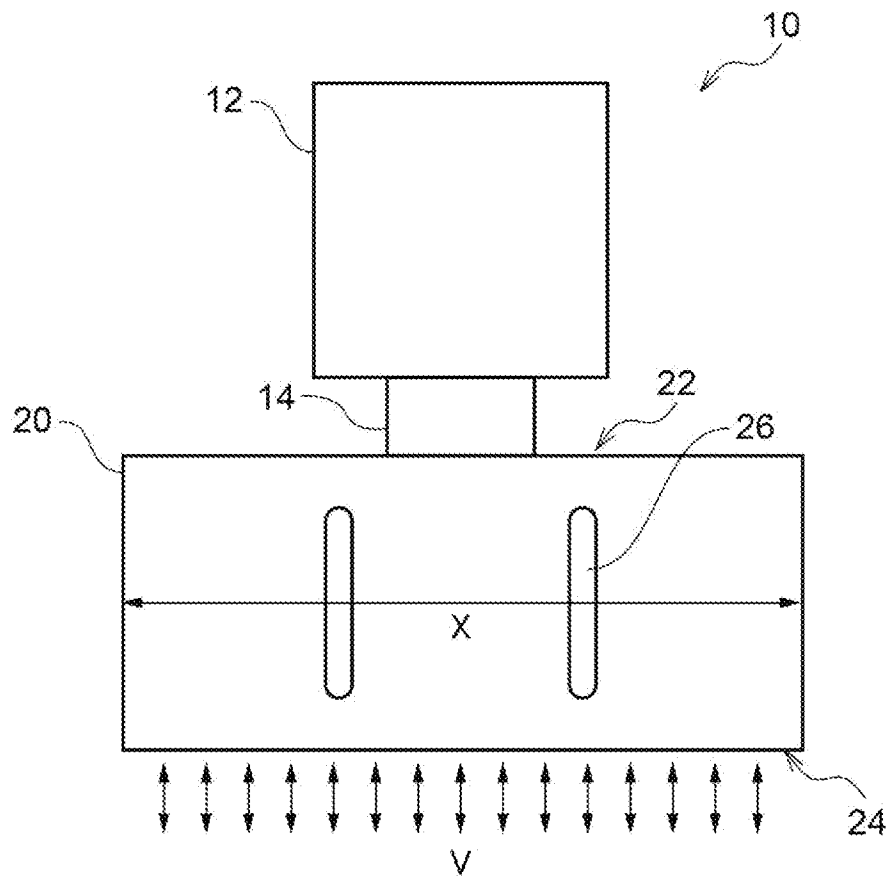
前記超音波振動印加面と前記振動面の少なくとも一部との距離が、前記超音波振動子により前記成形部材内を伝搬する超音波縦振動の半波長の倍数であり、前記振動面が、前記超音波振動子により前記超音波振動印加面に印加された前記超音波に共振して、前記成形部材の幅方向に亘って一様に縦振動し、前記第1方向に搬送される前記集電箔の表面上の前記電極材料と前記成形部材の前記振動面とを接触させることにより、前記集電箔の前記表面上に前記電極材料が広がった電極材料膜を形成する、電極層の製造装置。

[請求項9] 前記成形部材は、前記振動面と前記集電箔の表面との間隙が前記第1方向に向かって狭くなるように設置されている、請求項8に記載の電極層の製造装置。

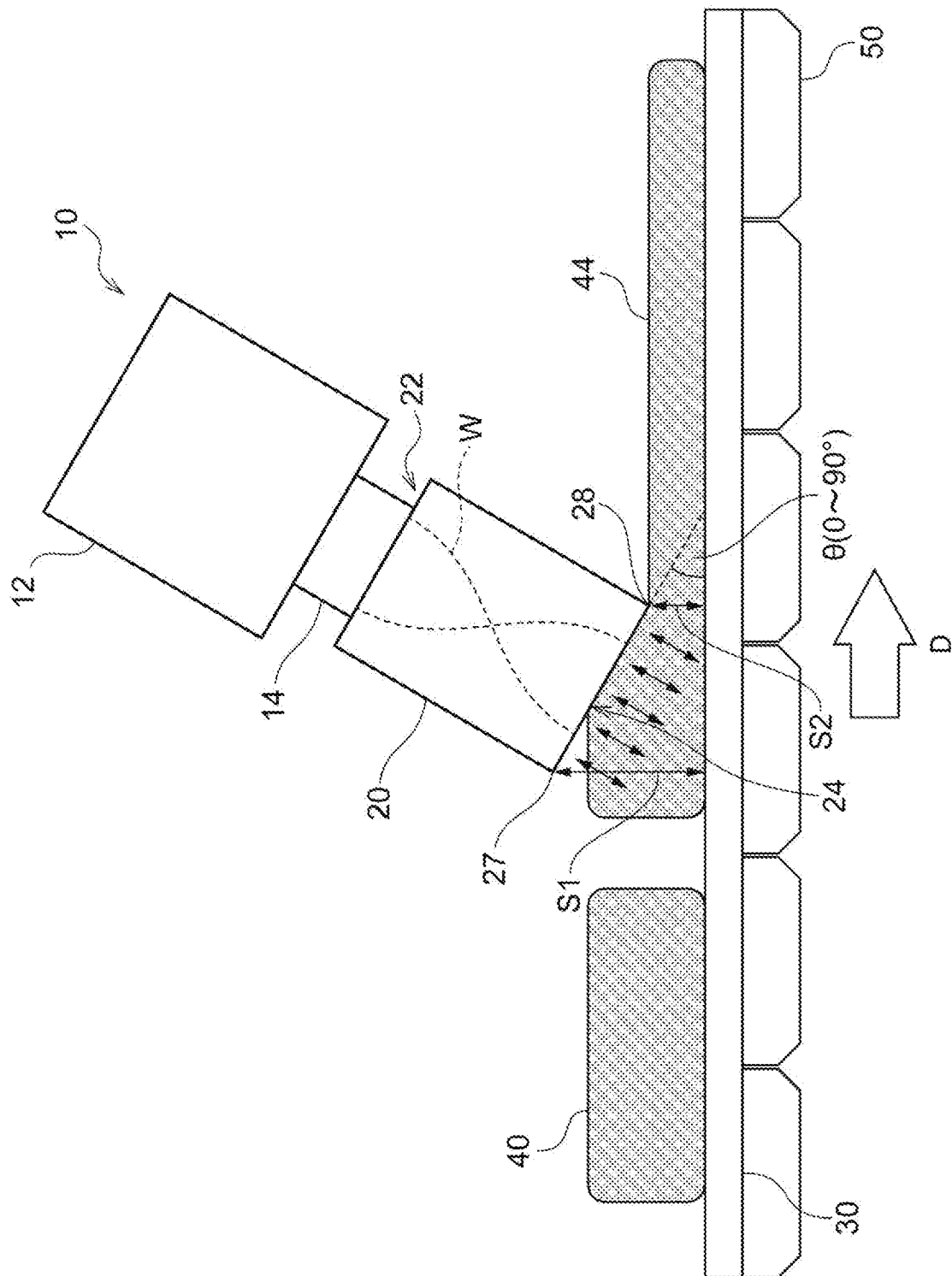
[図1]



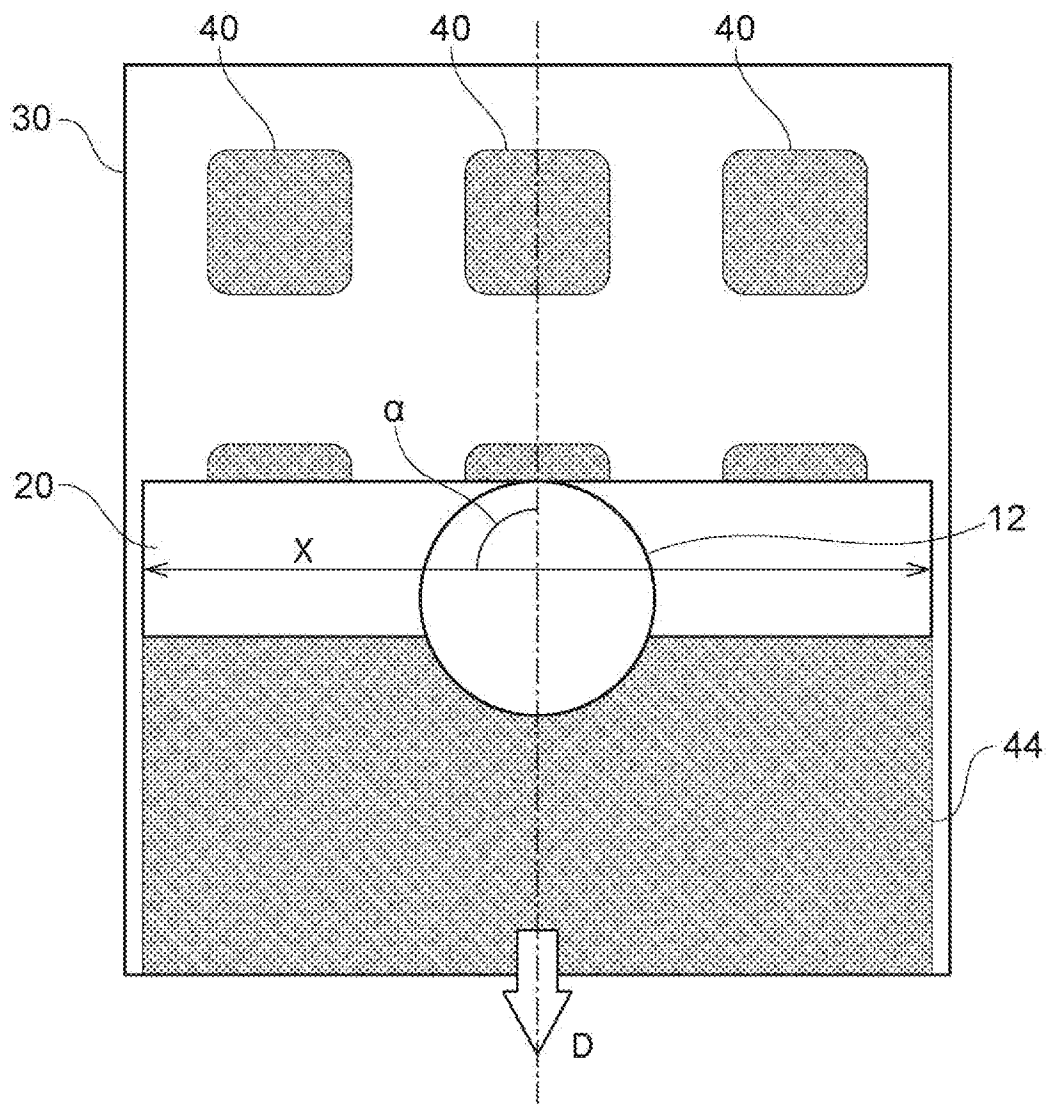
[図2]



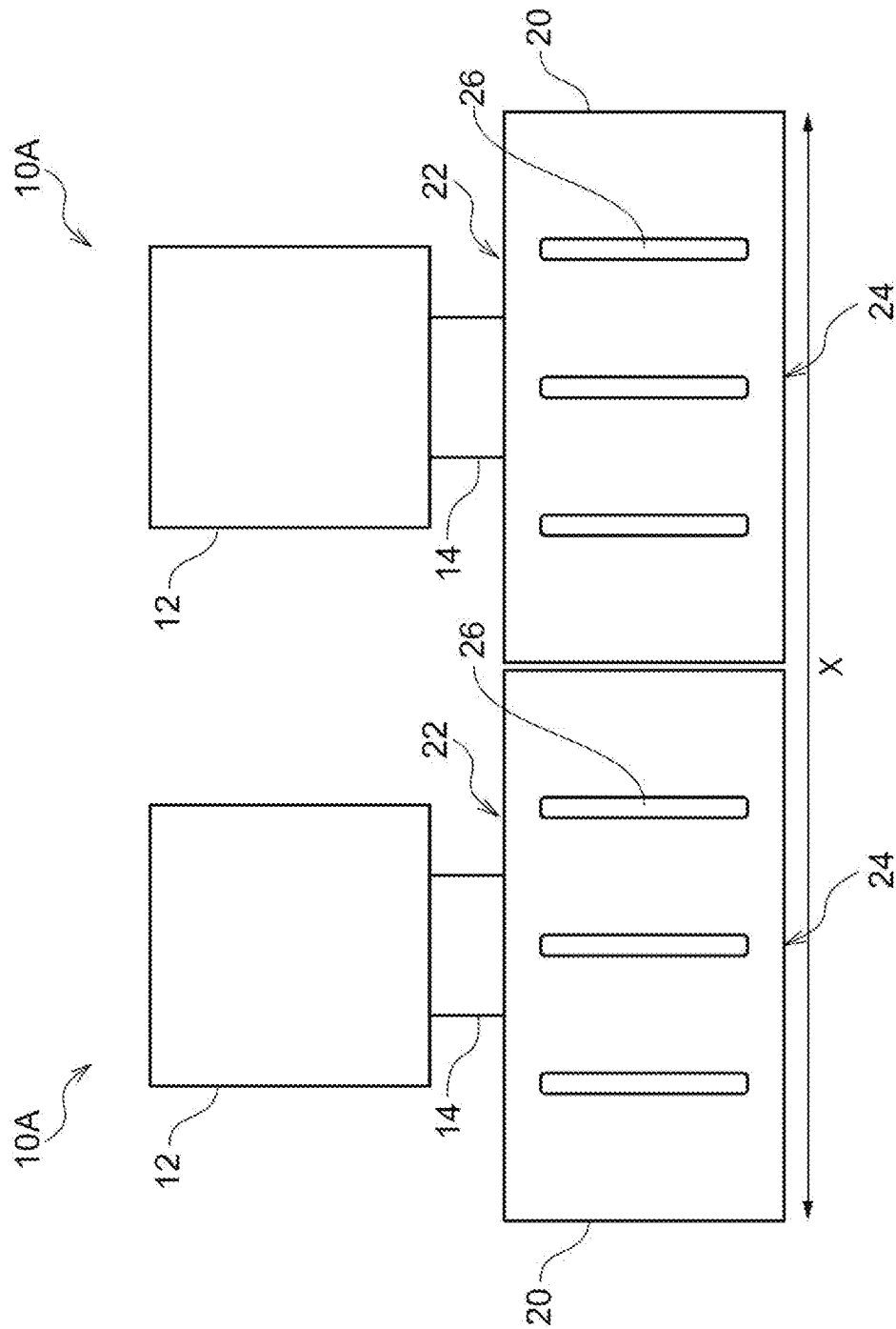
[図3]



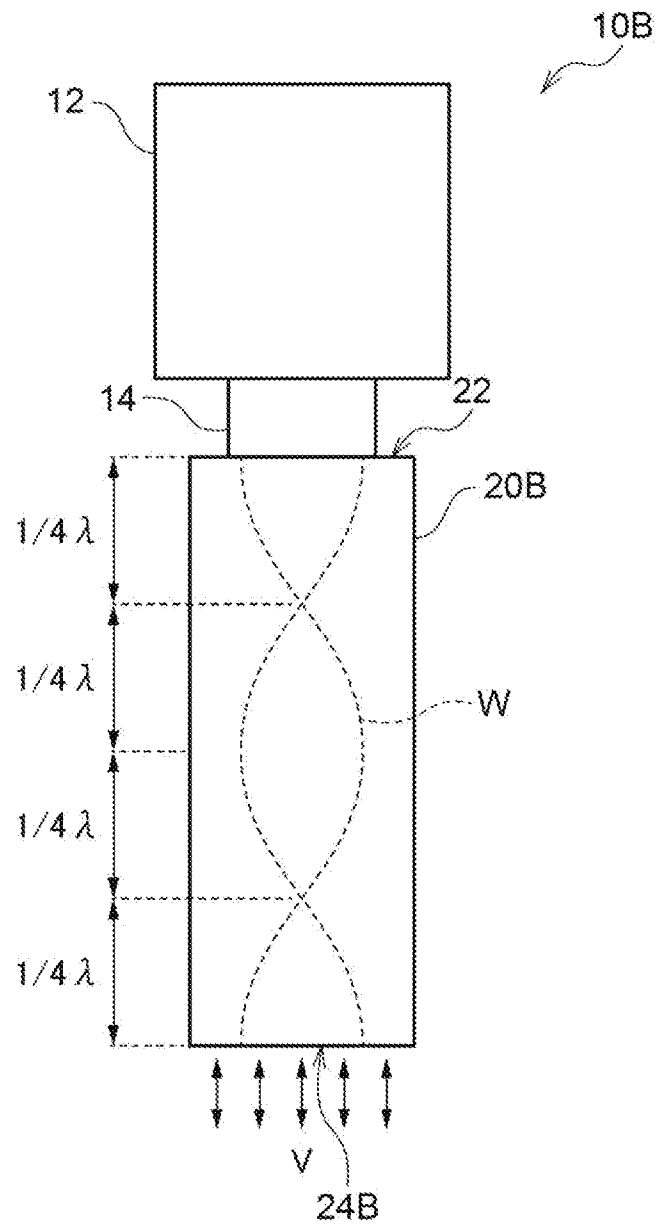
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/013343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/139 (2010.01)i; B05C 11/02 (2006.01)i FI: H01M4/139; B05C11/02 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) H01M4/139; B05C11/02 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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 2017-016926 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 19 January 2017 (2017-01-19) entire text, all drawings	1-9
A	KR 10-2018-0036249 A (LG CHEM, LTD.) 09 April 2018 (2018-04-09) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2003-068271 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 07 March 2003 (2003-03-07) entire text, all drawings	1-9
A	JP 10-223218 A (HITACHI MAXELL LTD.) 21 August 1998 (1998-08-21) entire text, all drawings	1-9
A	JP 2016-130373 A (ADWELDS KK) 21 July 2016 (2016-07-21) entire text, all drawings	1-9
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 31 May 2024		Date of mailing of the international search report 11 June 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2024/013343

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-016926	A 19 January 2017	(Family: none)	
KR 10-2018-0036249	A 09 April 2018	(Family: none)	
JP 2003-068271	A 07 March 2003	(Family: none)	
JP 10-223218	A 21 August 1998	(Family: none)	
JP 2016-130373	A 21 July 2016	US 2017/0305077 A1 entire text, all drawings WO 2016/114239 A1 EP 3181744 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 4/139(2010.01)i; B05C 11/02(2006.01)i

FI: H01M4/139; B05C11/02

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））

H01M4/139; B05C11/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報

1922 - 1996年

日本国公開実用新案公報

1971 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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 2017-016926 A（トヨタ自動車株式会社）19.01.2017（2017 - 01 - 19） 全文全文図	1-9
A	KR 10-2018-0036249 A（LG CHEM, LTD.）09.04.2018（2018 - 04 - 09） 全文全文図	1-9
A	JP 2003-068271 A（松下電器産業株式会社）07.03.2003（2003 - 03 - 07） 全文全文図	1-9
A	JP 10-223218 A（日立マクセル株式会社）21.08.1998（1998 - 08 - 21） 全文全文図	1-9
A	JP 2016-130373 A（株式会社アドウェルズ）21.07.2016（2016 - 07 - 21） 全文全文図	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.05.2024

国際調査報告の発送日

11.06.2024

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）

鈴木 雅雄 4M 3493

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/013343

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2017-016926 A	19.01.2017	(ファミリーなし)	
KR 10-2018-0036249 A	09.04.2018	(ファミリーなし)	
JP 2003-068271 A	07.03.2003	(ファミリーなし)	
JP 10-223218 A	21.08.1998	(ファミリーなし)	
JP 2016-130373 A	21.07.2016	US 2017/0305077 A1 全文全図 W0 2016/114239 A1 EP 3181744 A1	