

(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
2022年2月24日(24.02.2022)



(10) 国際公開番号
WO 2022/039263 A1

- (51) 国際特許分類:
B05D 1/22 (2006.01) *H01M 4/485* (2010.01)
B05D 7/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
B05D 7/24 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
C09C 3/08 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/030615
- (22) 国際出願日: 2021年8月20日(20.08.2021)
- (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 2020-139361 2020年8月20日(20.08.2020) JP
- (71) 出願人:株式会社カワタ(KAWATA MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目15番15号 Osaka (JP).
- (72) 発明者:張 春暁(ZHANG Chunxiao); 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目15番15号 株式会社カワタ内 Osaka (JP). 富永 圭介(TOMINAGA Keisuke); 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目15番15号 株式会社カワタ内 Osaka (JP). 廣川 治永(HIROKAWA Haruhisa); 〒5500011 大阪府大阪市西区阿波座1丁目15番15号 株式会社カワタ内 Osaka (JP).
- (74) 代理人:皆川 祐一(MINAGAWA Yuichi); 〒5300036 大阪府大阪市北区与力町1-5-3 F Osaka (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: COATING FILM SOLUTION MANUFACTURING METHOD AND COATING FILM FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: 被膜溶液製造方法および被膜形成方法

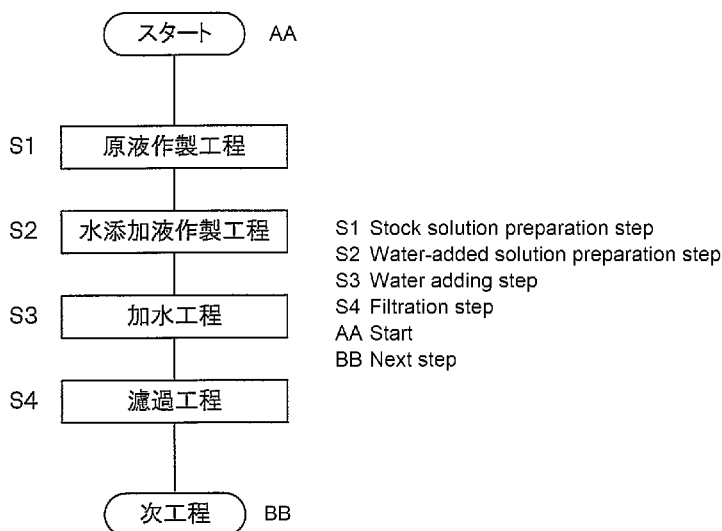


FIG. 2

(57) Abstract: The present invention involves preparing (S1) a stock solution containing a metal alkoxide, and then adding (S2, S3) water molecules to the prepared stock solution. As a result, in a mixed solution containing the stock solution and water molecules, gelling is initiated through a hydrolysis / dehydration condensation reaction of the metal alkoxide. At that moment, even if a high molecular weight gel having a large molecule size is generated, such a gel having a large molecule size is removed from the mixed solution when the solution is filtered in a subsequent filtration step (S4).



WO 2022/039263 A1

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,
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, 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))

(57) 要約：金属アルコキシドを含む原液が作製された後 (S 1)、その作製された原液に水分子が添加される (S 2, S 3)。これにより、原液および水分子を含む混合溶液において、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応によるゲル化が始まる。このときに、たとえ分子サイズの大きな高分子ゲルが生じても、その後の濾過工程 (S 4) で、混合溶液が濾過されることにより、溶液から分子サイズの大きなゲルが除去される。

明 細 書

発明の名称：被膜溶液製造方法および被膜形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、粉体の表面に形成される微粒子の被膜の元となる被膜溶液に関する。

背景技術

[0002] たとえば、全固体電池の正極活物質粉体には、表面改質・複合化の技術が用いられる。表面改質・複合化の技術では、粉体の粒子の表面を微粒子でコーティングすることにより、粒子の表面に機能性を付与するための微粒子の被膜が形成される。

[0003] 微粒子の被膜の元となる被膜溶液（コーティング液）は、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を利用したゾルーゲル法により調製される。そして、粒子の表面に被膜溶液によるゲル被膜が形成され、ゲル被膜が乾燥によりドライゲル被膜にされた後、焼成されることにより、表面が微粒子の被膜で被覆された粒子が得られる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-165467号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応は、金属アルコキシドに水分子が添加されることにより起こる。そのため、被膜溶液が粒子の表面にゲル被膜を形成する前に、被膜溶液にゲル化が始まり、分子サイズの大きなゲルが生じることがある。この分子サイズの大きなゲルは、被膜における偏析の原因となる。被膜の薄膜化の要求が高いほど、分子サイズの大きなゲルによる偏析の度合いが相対的に大きくなり、被膜が膜厚にばらつきのある不均一な被膜となりやすい。

[0006] 本発明の目的は、偏析の少ない被膜を形成できる被膜溶液を製造する方法およびその被膜溶液を用いた被膜の形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 前記の目的を達成するため、本発明の一の局面に係る被膜溶液製造方法は、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を利用したゾルーゲル法により、粒子の表面に形成される微粒子の被膜の元となる被膜溶液を製造する方法であって、金属アルコキシドを含む原液を作製する原液作製工程と、原液作製工程で作製された原液に水分子を添加する加水工程と、加水工程により原液に水分子を添加して得られる溶液を濾過する濾過工程とを含む。

[0008] この方法によれば、金属アルコキシドを含む原液が作製された後、その作製された原液に水分子が添加される。これにより、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応によるゲル化が始まる。このときに、たとえ分子サイズの大きなゲルが生じても、その後、溶液が濾過されることにより、溶液から分子サイズの大きなゲルが除去される。そのため、濾過後の溶液が被膜溶液として粒子に供給されることにより、粒子の表面に偏析の少ない被膜を形成することができる。

[0009] 被膜溶液製造方法は、濾過工程前に、原液作製工程で作製された原液に配位子を含む添加剤を付与する添加剤付与工程をさらに含んでもよい。

[0010] 原液に配位子を含む添加剤が付与されることにより、原液に含まれる金属に配位子が結合し、金属アルコキシドの架橋結合を抑えることができる。その結果、原液および水分子を含む溶液に、分子サイズの大きなゲルが生じることを抑制できる。

[0011] 本発明の他の局面に係る被膜溶液製造方法は、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を利用したゾルーゲル法により、粒子の表面に形成される微粒子の被膜の元となる被膜溶液を製造する方法であって、金属アルコキシドを含む原液を作製する原液作製工程と、原液作製工程で作製された原液に配位子を含む添加剤を付与する添加剤付与工程と、原液作製工程で作製された原液に水分子を添加する加水工程とを含む。

[0012] この方法によれば、金属アルコキシドを含む原液が作製された後、その作製された原液に配位子を含む添加剤が付与される。続けて、原液に水分子が添加される。原液に水分子が加わると、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応によるゲル化が始まる。このとき、その溶液に配位子を含む添加剤が付与されているので、溶液において、金属に配位子が結合することにより、金属アルコキシドの架橋結合を抑えることができる。その結果、分子サイズの大きなゲルが生じることが抑制された溶液が被膜溶液として粒子に供給されることにより、粒子の表面に偏析の少ない被膜を形成することができる。

[0013] 本発明のさらに他の局面に係る被膜溶液製造方法は、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を利用したゾルーゲル法により、粒子の表面に形成される微粒子の被膜の元となる被膜溶液を製造する方法であって、金属アルコキシドを含む原液を作製する原液作製工程と、原液作製工程で作製された原液に配位子を含む添加剤を付与する添加剤付与工程とを含み、添加剤付与工程で原液に添加剤を付与して得られた溶液に水分子を添加せずに、当該溶液を被膜溶液とする。

[0014] この方法によれば、金属アルコキシドを含む原液が作製された後、その作製された原液に配位子を含む添加剤が付与される。そして、原液および添加剤を含む溶液に水分子が添加されずに、その溶液が被膜溶液として粒子に供給される。そのため、被膜溶液が粒子に供給された後に、被膜溶液における金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応によるゲル化が始まる。その結果、粒子に供給される前の被膜溶液に分子サイズの大きなゲルが生じることが抑制されるので、粒子の表面に偏析の少ない被膜を形成することができる。

[0015] 添加剤は、たとえば、アセト酢酸エチルであってもよい。

[0016] 本発明のさらに他の局面に係る被膜溶液製造方法は、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を利用したゾルーゲル法により、粒子の表面に形成される微粒子の被膜の元となる被膜溶液を製造する方法であって、金属アル

コキシドを含む原液を作製する原液作製工程と、原液作製工程で作製された原液を濾過する濾過工程とを含み、濾過工程での濾過後の原液に水分子を添加せずに、原液を被膜溶液とする。

- [0017] この方法によれば、金属アルコキシドを含む原液が作製された後、その作製された原液が濾過される。原液が雰囲気に触れることにより、雰囲気中の水分子が原液に入り、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応によるゲル化が始まる。このときに、たとえ分子サイズの大きなゲルが生じても、原液が濾過されることにより、原液から分子サイズの大きなゲルが除去される。そして、原液に水分子が積極的に添加されずに、その原液が被膜溶液として粒子に供給される。そのため、被膜溶液が粒子に供給された後に、被膜溶液における金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応によるゲル化が始まる。その結果、粒子に供給される前の被膜溶液に分子サイズの大きなゲルが生じることが抑制されるので、粒子の表面に偏析の少ない被膜を形成することができる。
- [0018] 加水工程では、原液に水分子が積極的に添加されてもよいが、原液が雰囲気から吸湿することにより、原液に水分子が添加されてもよい。
- [0019] 加水工程は、雰囲気が所定の低温に保たれた状態で行われてもよい。
- [0020] 低温雰囲気下での加水工程では、原液の周囲の雰囲気が低温に保たれることにより、原液の溶媒の蒸気圧を下げるとともに加水分解・脱水縮合反応を遅らせることができ、より均質なゾル溶液を得ることができる。
- [0021] 被膜溶液製造方法は、原液作製工程で作製された原液を冷却する冷却工程をさらに含んでもよい。
- [0022] 原液が低温に冷却されることにより、原液からの溶媒の揮発を抑制することができる。その結果、より均質なゾル溶液を得ることができる。
- [0023] 冷却工程は、加水工程の終了まで継続して行われてもよい。
- [0024] 加水工程の終了まで原液が低温に保たれることにより、原液の溶媒の揮発を抑制できるとともに加水分解・脱水縮合反応を遅らせることができ、より均質なゾル溶液を得ることができる。

[0025] 本発明の他の局面に係る被膜形成方法は、粉体の粒子の表面に微粒子の被膜を形成する方法であって、被膜の元となる被膜溶液を調製する被膜溶液調製工程と、粉体と被膜溶液とを混合したスラリーを流路に導入し、当該流路を流通するスラリーを高速流体の気流により粒子ごとに分散させる分散工程と、分散工程で粒子ごとに分散した粉体を気流に乗せて搬送し、その搬送中に被膜溶液を乾燥させる乾燥工程と、乾燥工程で乾燥した被膜溶液で被覆された粉体を捕集する捕集工程とを含み、被膜溶液調製工程では、前述の被膜溶液製造方法が用いられる。

[0026] この方法によれば、各被膜溶液製造方法に関連して述べた効果、つまり粉体の粒子の表面に偏析の少ない被膜を形成できるという効果を奏することができる。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、分子サイズの大きなゲルを含む被膜溶液が粒子に供給されることを抑制できるので、粒子の表面に偏析の少ない被膜を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の一実施形態に係る被膜形成方法が実施されるコーティング装置の構成を図解的に示す断面図である。

[図2]被膜溶液の調製方法（製造方法）の流れを示す工程図である。

[図3]被膜溶液の他の調製方法（製造方法）の流れを示す工程図である。

[図4]被膜溶液のさらに他の調製方法（製造方法）の流れを示す工程図である。

[図5]図3に示される調製方法から濾過工程が省略された調製方法の流れを示す工程図である。

[図6]図3に示される調製方法から水添加液作製工程が省略された調製方法の流れを示す工程図である。

[図7]図6に示される調整方法から加水工程が低温雰囲気下での加水工程に変更された調整方法の流れを示す工程図である。

[図8]図2に示される調製方法から水添加液作製工程が省略された調製方法の流れを示す工程図である。

[図9]図6に示される調製方法から濾過工程が省略された調製方法の流れを示す工程図である。

[図10]図3に示される調製方法から水添加液作製工程、加水工程および濾過工程が省略された調製方法の流れを示す工程図である。

[図11]図2に示される調製方法から水添加液作製工程および加水工程が省略された調製方法の流れを示す工程図である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下では、本発明の実施の形態について、添付図面を参照しつつ詳細に説明する。

[0030] <コーティング装置>

図1は、本発明の一実施形態に係る被膜形成方法が実施されるコーティング装置1の構成を図解的に示す断面図である。

[0031] コーティング装置1は、粉体の粒子に微粒子を結合させて、各粒子の表面に微粒子の被膜が形成された複合化粉体を生成するコーティング処理（被膜形成処理）のための装置である。コーティング装置1は、原料タンク2、分散部3、乾燥部4および捕集部5を備えている。

[0032] 原料タンク2には、粉体と被膜の元となる被膜溶液とを混合したスラリーが貯留されている。スラリーを貯留した原料タンク2は、密閉されており、原料タンク2内は、外気と遮断されている。スラリーの調製は、たとえば、外気と遮断されたグローブボックス内で行われ、粉体と被膜溶液とは、粒子の表面の被膜が所定の膜厚になるように設定された重量比で秤量されて混合される。原料タンク2に貯留されているスラリーは、マグネチックスターラ等の攪拌機構21を用いて攪拌されている。送液ポンプ22の作用により、原料タンク2からスラリーが吸い出されて、その吸い出されたスラリーが分散部3に供給される。

[0033] 分散部3は、スラリー流路31、第1ドライエア流路32、第2ドライエ

ア流路 3 3 および第 3 ドライエア流路 3 4 を備えている。

- [0034] スラリ一流路 3 1 は、上下方向に直線状に延びている。スラリ一流路 3 1 には、原料タンク 2 から吸い出されたスラリーがその上端から供給される。スラリ一流路 3 1 に供給されるスラリーは、スラリ一流路 3 1 を流通し、スラリ一流路 3 1 の下端から下方に向けて吐出される。
- [0035] 第 1 ドライエア流路 3 2、第 2 ドライエア流路 3 3 および第 3 ドライエア流路 3 4 には、ドライエアユニット 3 5 で水分が除去された計装エアが供給される。計装エアは、所定の気圧に昇圧されたエア（大気）である。すなわち、第 1 ドライエア流路 3 2、第 2 ドライエア流路 3 3 および第 3 ドライエア流路 3 4 には、高圧状態のドライエアが供給される。なお、ドライエアとしては、大気の他に、窒素や二酸化炭素、不活性ガスなど、種々の気体を用いることができる。
- [0036] 第 1 ドライエア流路 3 2 は、上下方向に直線状に延び、その下端がスラリ一流路 3 1 の下端よりも上方の位置で開放されている。第 1 ドライエア流路 3 2 からのドライエアがスラリ一流路 3 1 と同一方向に吐出されることにより、第 2 ドライエア流路 3 3 からのドライエアによる衝突圧力の影響を抑えてスラリーの流れを整える。
- [0037] 第 2 ドライエア流路 3 3 は、鉛直線の一方側と他方側とに分かれて設けられ、それぞれ上下方向（鉛直方向）に対して 45° 傾斜して、スラリ一流路 3 1 の下方に設定された衝突位置 P に向けて延びている。各第 2 ドライエア流路 3 3 の衝突位置 P 側の端は、開放されている。ドライエアが各第 2 ドライエア流路 3 3 を流通する間に、ドライエアの流速が大きく上昇し、たとえば、その流速が音速以上に達する。各第 2 ドライエア流路 3 3 の開放端から音速を超える流速のドライエアの気流が噴出されて、それらの気流が衝突位置 P で衝突する。スラリ一流路 3 1 の下端から吐出されるスラリーは、衝突位置 P を通過する際に、衝突位置 P で衝突する気流から剪断力を受け、表面に被膜溶液が付着した粉体に分散される。
- [0038] 第 3 ドライエア流路 3 4 は、鉛直線の一方側と他方側とに分かれて設けら

れ、それぞれスラリ一流路 3 1 に対して水平方向に延びている。各第 3 ドライエア流路 3 4 の端は、スラリ一流路 3 1 の下端よりも下方かつ第 2 ドライエア流路 3 3 の衝突位置 P よりも上方で開放されている。第 3 ドライエア流路 3 4 からのドライエアはスラリ一流路 3 1 と水平方向に吐出されることにより、スラリ一流路 3 1 の下端でのスラリーの拡がりを抑えてスラリーの流れを整えるとともに、分散部 3 内部への付着を抑制する。

[0039] 乾燥部 4 は、円筒状の周面を有する円筒部 4 1 と、円筒部 4 1 に連続し、円筒部 4 1 から離れるにつれて窄まる略円錐状の円錐部 4 2 とを一体に有している。乾燥部 4 は、分散部 3 の直下において、円筒部 4 1 の中心線が上下方向に延びるように配置されている。

[0040] 円筒部 4 1 の周面には、アシストエア導入口 4 3 が形成されている。アシストエア導入口 4 3 には、吸入フィルタ 4 4 から吸引された大気がアシストエア供給管 4 5 を通してアシストエアとして供給される。大気の吸引は、乾燥ブロワ 4 6 により行われ、乾燥に使用された後のアシストエアは、他のドライエアと合わせて乾燥ブロワ 4 6 の吐出側から排気される。また、アシストエア供給管 4 5 の途中部には、アシストエアと乾燥ブロワ 4 6 の排気とを熱交換する熱交換器 4 7 と、エアを加温する乾燥ヒータ 4 8 とが介在されている。これにより、円筒部 4 1 内には、アシストエア導入口 4 3 から加温乾燥エアがアシストエアとして導入される。なお、アシストエアとしては、大気他、窒素や二酸化炭素、不活性ガスなど、種々の気体を用いることができる。

[0041] アシストエア導入口 4 3 およびアシストエア供給管 4 5 は、アシストエアがアシストエア導入口 4 3 から円筒部 4 1 の内周面の接線方向に吹き出すように形成されている。そのため、アシストエア導入口 4 3 から円筒部 4 1 内に導入されるアシストエアは、円筒部 4 1 の内周面に沿って流れる渦状の気流となって、円筒部 4 1 から円錐部 4 2 に流入する。

[0042] 円筒部 4 1 内には、その上方の分散部 3 から粒子ごとに分散された粉体が導入される。そして、円筒部 4 1 内に導入される粉体は、円筒部 4 1 内に形

成されているアシストエアの気流に乗って、乾燥部4を円錐部42に向けて搬送される。この搬送中に、各粒子の表面に付着した被膜溶液が乾燥することにより、各粒子の表面が乾燥した被膜溶液（コーティング前駆体）で被覆された粉体（以下、この粉体を「ドライゲル粉体」という。）が生成される。また、粉体の粒子を含まない被膜溶液の液滴が乾燥することにより、被膜溶液の乾燥片が生じる。

[0043] なお、乾燥部4における被膜溶液の乾燥を促進するため、乾燥部4がヒータにより加温されてもよい。同様の理由で、分散部3の第1ドライエア流路32、第2ドライエア流路33および第3ドライエア流路34に供給されるドライエアがヒータにより加温されてもよい。

[0044] 捕集部5は、捕集サイクロン51および捕集フィルタ52を備えている。

[0045] 捕集サイクロン51には、吸気管53の一端が接続されている。吸気管53の他端は、吸引源としての乾燥ブロワ46の吸込口に接続されている。これにより、乾燥ブロワ46が作動すると、捕集サイクロン51内のエアが吸気管53に吸い出されて、捕集サイクロン51内が負圧となる。また、捕集サイクロン51には、粉体導入部54が設けられている。粉体導入部54には、乾燥部4の円錐部42の下端から延びるサニタリ管55が接続されており、乾燥部4の円錐部42の下端に達したドライゲル粉体および被膜溶液の乾燥片は、捕集サイクロン51内の負圧により、サニタリ管55を流通して、捕集サイクロン51内に吸入される。捕集サイクロン51内では、ドライゲル粉体および被膜溶液の乾燥片を含む気流が旋回し、その遠心力と重力とにより、相対的に粒径および質量が大きいドライゲル粉体と、相対的に粒径および質量が小さい被膜溶液の乾燥片とが分離する。ドライゲル粉体は、捕集サイクロン51の下端に接続された捕集ボックス56に貯留される。

[0046] 捕集フィルタ52は、吸気管53の途中部に介装されている。捕集サイクロン51で分離された被膜溶液の乾燥片は、エアに乗って吸気管53に吸い出されて、捕集フィルタ52に捕獲される。したがって、捕集フィルタ52は、エアのみを通過させる。

[0047] なお、コーティング装置1が全固体電池用の正極活物質粉体の生成に用いられる場合、原料タンク2で被膜溶液と混合される粉体は、たとえば、リチウム金属複合酸化物であり、平均粒径が2~30 μm 程度の粒子である。粉体を構成する金属元素としては、Co、Ni、Mn、Ti、Fe、Alなどであるが、電気化学的特性改善のため、これ以外の元素を含むこともある。具体的には、粉体を構成する粒子として、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ などの粒子を挙げることができる。被膜溶液については、次に説明する。

[0048] <被膜溶液の調製方法>

図2は、被膜溶液の調製方法（製造方法）の流れを示す工程図である。

[0049] 被膜溶液の調製は、グローブボックス内で行われる。グローブボックス内は、内部を窒素雰囲気または低露点（たとえば、 -30°C 以下）のドライエアで満たすことにより雰囲気制御されている。原料容器、溶液調製のための容器、電子天秤などのツール類は、調整開始前からグローブボックス内に入れられて、水分が除去（乾燥）される。なお、グローブボックス内の雰囲気制御は、窒素以外の不活性ガスによるものであってもよい。

[0050] 以下、全固体電池用の正極活物質粉体の生成に用いられる被膜溶液を例にとる。

[0051] グローブボックス内において、エトキシリチウム（ LiOC_2H_5 ）とペンタエトキシニオブ（ $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ）とが当モルになるよう秤量される。そして、その当モルのエトキシリチウムとペンタエトキシニオブとが超脱水エタノールに0.4mol/Lの濃度になるように相溶させ、リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液が原液として作製される（原液作製工程：S1）。

[0052] リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液は、原料容器に入れられて、原料容器が密閉された状態でデシケータ内に保存され、必要に応じて所定量が小分けにされて被膜溶液の調製に用いられる。また、リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液が保存されずに、引き続き次工程が行われてもよい。

- [0053] リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液が原料容器に保存されている場合、雰囲気制御されたグローブボックス内で原料容器が開封されて、被膜溶液の調製に必要な所定量のリチウム・ニオブ混合エトキシ溶液が秤量される。
- [0054] 原液作製工程の次工程では、同じくグローブボックス内において、水添加液が作製される（水添加液作製工程：S2）。すなわち、雰囲気制御されたグローブボックス内で、ペンタエトキシニオブの1モルに対して0.5～3モルに相当するモル量の純水が超脱水エタノールに添加され、それらを十分に攪拌して相溶させることにより、水添加液としての水添加エタノールが作製（調製）される。なお、原液作製工程（S1）と水添加液作製工程（S2）とは、並行して行われてもよく、順番が逆であってもよい。
- [0055] 触媒として、純水が一般的に用いられるが、被膜形成条件（コーティング条件）に合わせて、脱水縮合反応を制御するために沸点の低い有機酸などの酸触媒または塩基触媒を添加してもよい。また、被膜形成条件によっては、水および／または酸触媒を添加せずに、超脱水エタノールのみ使用することも可能である。
- [0056] その後、雰囲気制御されたグローブボックス内において、リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液に水添加エタノールがゆっくりと添加されることにより、目標のモル濃度（0.1～0.3 mol/L）に希釈した混合溶液（ゾルゲル溶液）が作製される（加水工程：S3）。
- [0057] リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液と水添加エタノールとは、主に攪拌子とマグネチックスターラを用いてリチウム・ニオブ混合エトキシ溶液を攪拌しながら、リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液に水添加エタノールを滴下により添加する方法により混合される。ただし、リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液と水添加エタノールとを均一に混合できる方法であれば、その方法に限るものではない。
- [0058] リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液と水添加エタノールとの混合溶液では、添加した水分子の作用によって金属アルコキシドの加水分解と脱水縮合とがほぼ同時に起こり、リチウムとニオブが均一に混合した状態の無機高分子

が形成される。このとき、活性度が高い反応初期の水分子クラスタによって、分子サイズが比較的大きなゲルが生じる。

[0059] そのため、次工程では、混合溶液が細孔径0.1~1 μ mのフィルタで濾過されることにより、分子サイズの大きな高分子ゲルが取り除かれる（濾過工程：S4）。フィルタには、疎水性の素材であって、有機溶媒に対応したメンブレンフィルタが主に用いられるが、条件によっては、プレフィルタやクロスフローフィルタなどが組み合わせて用いられてもよい。

[0060] 分子サイズの大きな高分子ゲルが取り除かれた混合溶液は、被膜溶液として、コーティング装置1におけるコーティング処理に好適に使用される。

[0061] <作用効果>

以上のように、金属アルコキシドを含む原液が作製された後、その作製された原液に水分子が添加される。これにより、原液および水分子を含む混合溶液において、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応によるゲル化が始まる。このときに、たとえ分子サイズの大きな高分子ゲルが生じても、その後の濾過工程（S4）で、混合溶液が濾過されることにより、溶液から分子サイズの大きな高分子ゲルが除去される。そのため、分子サイズの大きな高分子ゲルを含む混合溶液が被膜溶液として粉体の粒子に供給されることを抑制でき、粒子の表面に偏析の少ない被膜を形成することができる。

[0062] <被膜溶液の他の調製方法>

図3は、被膜溶液の他の調製方法（製造方法）の流れを示す工程図である。

[0063] 図3に示される調製方法では、リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液が原液として作製される原液作製工程（S11）の後、添加剤付与工程（S12）が行われる。さらに、水添加液作製工程（S13）が行われた後、加水工程（S14）および濾過工程（S15）がこの順に行われる。なお、原液作製工程（S11）および添加剤付与工程（S12）と水添加液作製工程（S13）とは、並行して行われてもよく、順番が逆であってもよい。

[0064] 原液作製工程（S11）、水添加液作製工程（S13）、加水工程（S1

4) および濾過工程 (S 1 5) は、それぞれ図 2 に示される原液作製工程 (S 1)、水添加液作製工程 (S 2)、加水工程 (S 3) および濾過工程 (S 4) と同一であるから、原液作製工程 (S 1 1)、水添加液作製工程 (S 1 3)、加水工程 (S 1 4) および濾過工程 (S 1 5) の各工程について、ここでの詳細な説明は省略する。

[0065] 原液作製工程 (S 1 1) において、雰囲気制御されたグローブボックス内で原料容器が開封されて、被膜溶液の調製に必要な所定量のリチウム・ニオブ混合エトキシ溶液が秤量された後、添加剤付与工程 (S 1 2) では、その秤量されたりチウム・ニオブ混合エトキシ溶液に、リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液におけるペンタエトキシニオブの 1 モルに対して 0.5~2.5 モルに相当するモル量のアセト酢酸エチルが添加剤として付与される。

[0066] 加水工程 (S 1 4) では、添加剤が付与されたりチウム・ニオブ混合エトキシ溶液に水添加液作製工程 (S 1 3) で作製された水添加エタノールが添加される。

[0067] <作用効果>

原液であるリチウム・ニオブ混合エトキシ溶液に配位子を含む添加剤であるアセト酢酸エチルが付与されることにより、原液に含まれる金属に配位子がキレート結合し、金属アルコキシドの架橋結合を抑えることができる。そのため、原液および水分子を含む溶液に、分子サイズの大きな高分子ゲルが生じることを抑制できる。その結果、粉体の粒子の表面に偏析の少ない被膜を形成することができる。

[0068] なお、添加剤はアセト酢酸エチルが好適であるが、ペンタエトキシニオブのような金属アルコキシドにキレート配位するアセチルアセトンのようなβ-ジケトン類、アセト酢酸などのβ-ケト酸およびそのエステル化合物、マロン酸などのジカルボン酸およびそのエステル化合物、無水プロピオン酸などのカルボン酸無水物、もしくはβ-ジカルボニル化合物であって、沸点が200℃以下でエタノール溶液に対して溶解度が高いものであれば、アセト酢酸エチルに限るものではない。

[0069] <被膜溶液のさらに他の調製方法>

図4は、被膜溶液のさらに他の調製方法（製造方法）の流れを示す工程図である。

[0070] 図4に示される調製方法では、リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液が原液として作製される原液作製工程（S21）の後、添加剤付与工程（S22）および水添加液作製工程（S23）がこの順に行われる。その後、溶液冷却工程（S24）が行われる。そして、溶液冷却工程（S24）の後、加水工程（S25）および濾過工程（S26）がこの順に行われる。なお、原液作製工程（S21）および添加剤付与工程（S22）と水添加液作製工程（S23）とは、並行して行われてもよく、順番が逆であってもよい。

[0071] 原液作製工程（S21）、水添加液作製工程（S23）、加水工程（S25）および濾過工程（S26）は、それぞれ図2に示される原液作製工程（S1）、水添加液作製工程（S2）、加水工程（S3）および濾過工程（S4）と同一である。また、添加剤付与工程（S22）は、図3に示される添加剤付与工程（S12）と同一である。原液作製工程（S21）、添加剤付与工程（S22）、水添加液作製工程（S23）、加水工程（S25）および濾過工程（S26）の各工程について、ここでの詳細な説明は省略する。

[0072] 雰囲気制御されたグローブボックス内において、添加剤付与工程（S22）では、添加剤が付与された原液、たとえば、リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液にアセト酢酸エチルが付与された溶液が作製される。また、同じグローブボックス内において、水添加液作製工程（S23）では、水添加液、たとえば、水添加エタノールが作製される。

[0073] 溶液冷却工程（S24）では、その作製された添加剤が付与された原液および水添加液の各溶液がそれぞれ低温（たとえば、10℃以下）に冷却される。各溶液の冷却は、たとえば、保冷剤を用いて行われ、加水工程（S25）が終了するまで継続される。

[0074] <作用効果>

添加剤が付与された原液および水添加液の各溶液に含まれる溶媒は、揮発

しやすい環境で加水工程（S 2 5）が行われると、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応によるゲル化が生じやすい。添加剤が付与された原液および水添加液の各溶液がそれぞれ低温に冷却されて、その低温が加水工程（S 2 5）の終了まで保持されることにより、溶媒の揮発を抑制できるとともに加水分解・脱水縮合反応を遅らせることができ、より均質なゾル溶液を得ることができる。

[0075] <変形例>

以上、本発明の実施の形態について説明したが、本発明は、他の形態で実施することもできる。

[0076] たとえば、図2に示される調製方法において、原液作製工程（S 1）および水添加液作製工程（S 2）でそれぞれ作製された溶液、つまり原液および水添加液の各溶液を加水工程（S 3）の終了まで低温に冷却する溶液冷却工程が行われてもよい。溶液冷却工程が行われることにより、溶媒の揮発を抑制して、より均質なゾル溶液を得ることができる。

[0077] 図5に示されるように、図3に示される被膜溶液の調製方法から濾過工程（S 1 5）が省略されてもよい。図5に示される調製方法では、添加剤付与工程（S 1 2）が含まれるので、混合溶液に分子サイズの大きな高分子ゲルが生じることを抑制できる。したがって、濾過工程（S 1 5）が省略されても、粉体の粒子の表面に形成される被膜に偏析が生じることを抑制できる。ただし、偏析をより少なくするために、図3に示されるように、添加剤付与工程（S 1 2）と濾過工程（S 1 5）との両方が行われてもよい。なお、原液作製工程（S 1 1）および添加剤付与工程（S 1 2）と水添加液作製工程（S 1 3）とは、並行して行われてもよく、順番が逆であってもよい。

[0078] 図5に示される調製方法において、添加剤付与工程（S 1 2）および水添加液作製工程（S 1 3）でそれぞれ作製された溶液、つまり添加剤が付与された原液および水添加液の各溶液を加水工程（S 1 4）の終了まで低温に冷却する溶液冷却工程が行われてもよい。溶液冷却工程が行われることにより、溶媒の揮発を抑制して、より均質なゾル溶液を得ることができる。

[0079] また、図6に示されるように、図3に示される被膜溶液の調製方法から水添加液作製工程（S13）が省略されて、添加剤付与工程（S12）後の加水工程（S14'）では、雰囲気に含まれる水分が添加剤が付与された原液に取り込まれてもよい。たとえば、アセト酢酸エチルが添加されたリチウム・ニオブ混合エトキシ溶液に雰囲気中の水分が取り込まれて、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応により、リチウムとニオブが均一に混合した状態の無機高分子が形成されてもよい。この場合、たとえば、大気圧下で気温10～40℃および相対湿度10～100%の雰囲気中において、リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液を攪拌しつつ水分を取り込むようにする。好ましくは、相対湿度20～70%の雰囲気としてもよく、より好ましくは相対湿度30～60%の雰囲気としてもよい。適度な速度で液中に水分を取り込むことにより、偏析を抑制しつつ加水分解・脱水縮合反応を進行させることができる。

[0080] 図7に示されるように、図6に示される加水工程（S14'）に代えて、低温雰囲気下での加水工程（S14''）が行われてもよい。この加水工程（S14''）では、添加剤が付与された原液の雰囲気が低温（たとえば、10℃以下）に保たれる。

[0081] 雰囲気から溶液（添加剤が付与された原液）に水分が取り込まれる場合、その加水により溶液の重さが増すが、それと同時に、溶液から溶媒が揮発するため、溶液への加水量の推定が困難である。また、前述したとおり、溶液に含まれる溶媒が揮発しやすい環境で行われる加水工程（S14'）では、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応によるゲル化が生じやすい。低温雰囲気下での加水工程（S14''）では、溶液の周囲の雰囲気が低温に保たれることにより、溶媒の蒸気圧を下げるとともに加水分解・脱水縮合反応を遅らせることができ、より均質なゾル溶液を得ることができる。

[0082] 図8に示されるように、図2に示される被膜溶液の調製方法から水添加液作製工程（S2）が省略されて、原液作製工程（S1）後の加水工程（S3'）では、雰囲気に含まれる水分が原液であるリチウム・ニオブ混合エトキシ

シ溶液に取り込まれて、リチウム・ニオブ混合エトキシ溶液において、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応により、リチウムとニオブが均一に混合した状態の無機高分子が形成されてもよい。

[0083] また、原液作製工程（S 1）後の加水工程（S 3'）において、溶液の周囲の雰囲気低温に保たれてもよい。これにより、より均質なゾル溶液を得ることができる。

[0084] また、図9に示されるように、図6に示される被膜溶液の調製方法から濾過工程（S 15）が省略されてもよい。図9に示される加水工程（S 14'）において、溶液の周囲の雰囲気低温に保たれてもよい。これにより、より均質なゾル溶液を得ることができる。

[0085] さらには、原液であるリチウム・ニオブ混合エトキシ溶液に雰囲気に含まれる水分が取り込まれて、金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応が生じるのであれば、図10に示されるように、図3に示される調製方法から、原液作製工程（S 11）および添加剤付与工程（S 12）以降の水添加液作製工程（S 13）、加水工程（S 14）および濾過工程（S 15）が省略されて、添加剤が付与された原液に水分子が積極的に添加されずに、その添加剤を含む原液が被膜溶液とされてもよい。

[0086] また、同様の理由で、図11に示されるように、図2に示される調製方法から水添加液作製工程（S 2）および加水工程（S 3）が省略されて、原液作製工程（S 1）で作製された原液に水分子が積極的に添加されずに、濾過工程（S 4）で濾過された原液が被膜溶液とされてもよい。

[0087] また、本発明は、全固体電池用の正極活物質粉体の生成に限らず、食品、医薬品、化粧品、電子部品などの製造工程に適用されてもよい。同様に対象となる粒子は電池材料に用いるものに限らず、平均粒径は2～30 μm以外であってもよい。

[0088] その他、前述の構成には、特許請求の範囲に記載された事項の範囲で種々の設計変更を施すことが可能である。

符号の説明

- [0089] S 1, S 1 1 : 原液作製工程
S 1 2 : 添加劑付与工程
S 3, S 3' , S 1 4, S 1 4' , S 1 4' ' : 加水工程
S 4, S 1 5 : 濾過工程
S 2 4 : 溶液冷却工程 (冷却工程)

請求の範囲

- [請求項1] 金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を利用したゾルーゲル法により、粒子の表面に形成される微粒子の被膜の元となる被膜溶液を製造する方法であって、
- 金属アルコキシドを含む原液を作製する原液作製工程と、
- 前記原液作製工程で作製された前記原液に水分子を添加する加水工程と、
- 前記加水工程により前記原液に水分子を添加して得られる溶液を濾過する濾過工程と、を含む、被膜溶液製造方法。
- [請求項2] 前記濾過工程前に、前記原液作製工程で作製された前記原液に配位子を含む添加剤を付与する添加剤付与工程、をさらに含む、請求項1に記載の被膜溶液製造方法。
- [請求項3] 金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を利用したゾルーゲル法により、粒子の表面に形成される微粒子の被膜の元となる被膜溶液を製造する方法であって、
- 金属アルコキシドを含む原液を作製する原液作製工程と、
- 前記原液作製工程で作製された前記原液に配位子を含む添加剤を付与する添加剤付与工程と、
- 前記原液作製工程で作製された前記原液に水分子を添加する加水工程と、を含む、被膜溶液製造方法。
- [請求項4] 金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を利用したゾルーゲル法により、粒子の表面に形成される微粒子の被膜の元となる被膜溶液を製造する方法であって、
- 金属アルコキシドを含む原液を作製する原液作製工程と、
- 前記原液作製工程で作製された前記原液に配位子を含む添加剤を付与する添加剤付与工程と、を含み、
- 前記添加剤付与工程で前記原液に前記添加剤を付与して得られた溶液に水分子を添加せずに、当該溶液を前記被膜溶液とする、被膜溶液

製造方法。

- [請求項5] 前記添加剤は、アセト酢酸エチルである、請求項2～4のいずれか一項に記載の被膜溶液製造方法。
- [請求項6] 金属アルコキシドの加水分解・脱水縮合反応を利用したゾルーゲル法により、粒子の表面に形成される微粒子の被膜の元となる被膜溶液を製造する方法であって、
金属アルコキシドを含む原液を作製する原液作製工程と、
前記原液作製工程で作製された前記原液を濾過する濾過工程と、を
含み、
前記濾過工程での濾過後の前記原液に水分子を添加せずに、前記原液を前記被膜溶液とする、被膜溶液製造方法。
- [請求項7] 前記加水工程では、前記原液が雰囲気から吸湿することにより、前記原液に水分子が添加される、請求項1～3のいずれか一項に記載の被膜溶液製造方法。
- [請求項8] 前記加水工程は、前記雰囲気が所定の低温に保たれた状態で行われる、請求項7に記載の被膜溶液製造方法。
- [請求項9] 前記原液作製工程で作製された前記原液を冷却する冷却工程、をさらに含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の被膜溶液製造方法。
- [請求項10] 前記冷却工程は、前記加水工程の終了まで継続して行われる、請求項9に記載の被膜溶液製造方法。
- [請求項11] 粉体の粒子の表面に微粒子の被膜を形成する方法であって、
前記被膜の元となる被膜溶液を調製する被膜溶液調製工程と、
前記粉体と前記被膜溶液とを混合したスラリーを流路に導入し、当該流路を流通するスラリーを高速流体の気流により前記粒子ごとに分散させる分散工程と、
前記分散工程で前記粒子ごとに分散した前記粉体を気流に乗せて搬送し、その搬送中に前記被膜溶液を乾燥させる乾燥工程と、
前記乾燥工程で乾燥した前記被膜溶液で被覆された前記粉体を捕集

する捕集工程と、を含み、

前記被膜溶液調製工程では、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の被膜溶液製造方法が用いられる、被膜形成方法。

[図1]

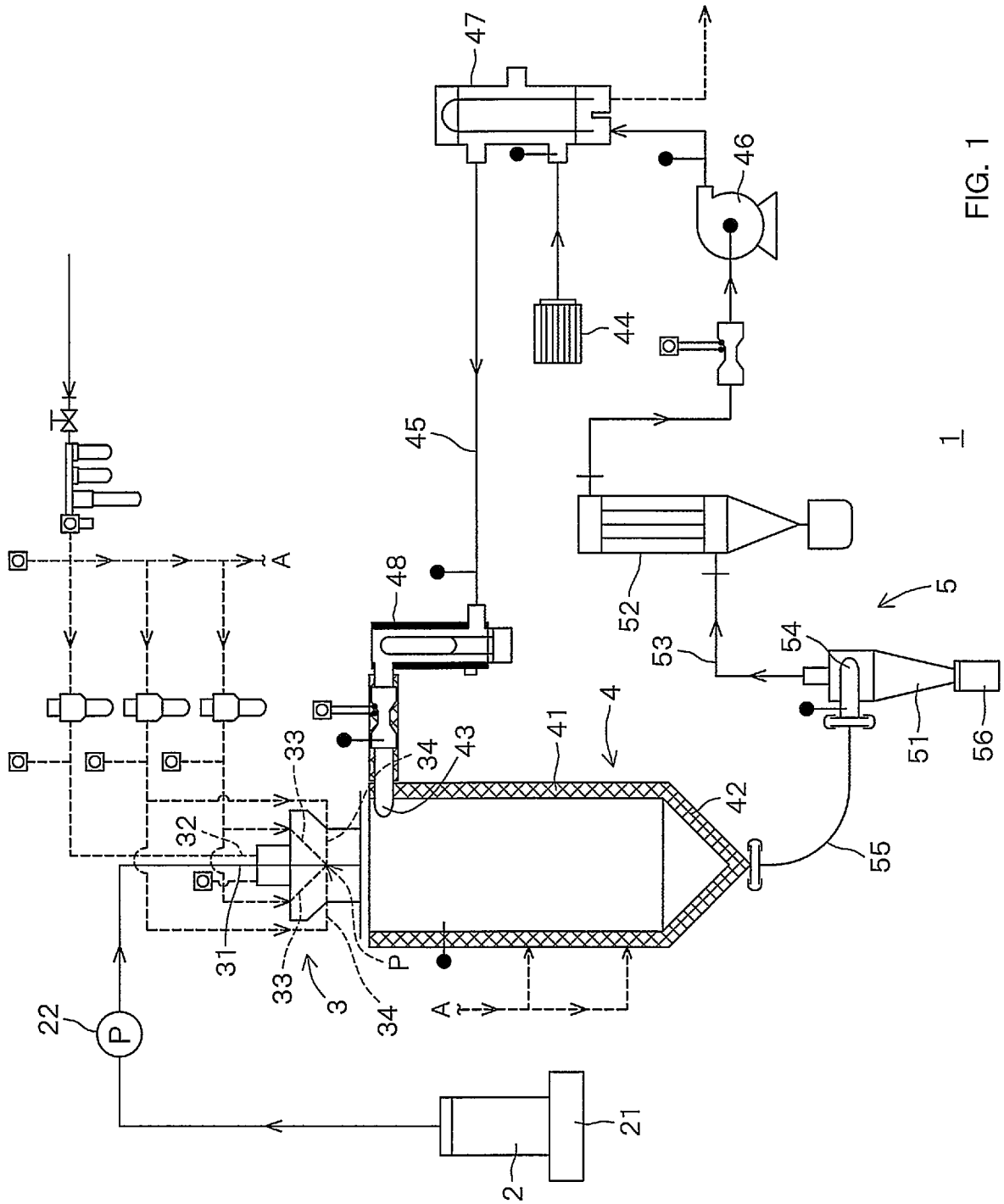


FIG. 1

[図2]

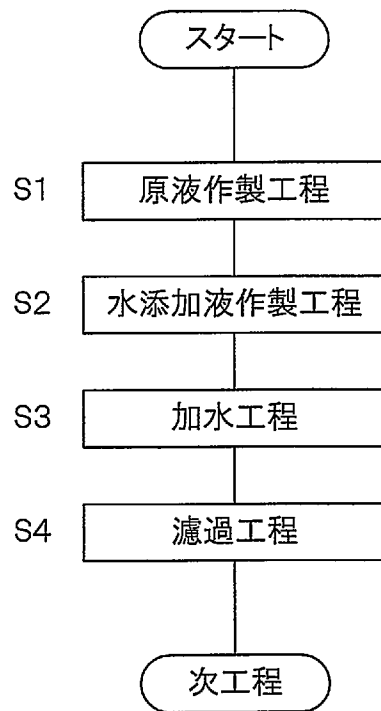


FIG. 2

[図3]



FIG. 3

[図4]

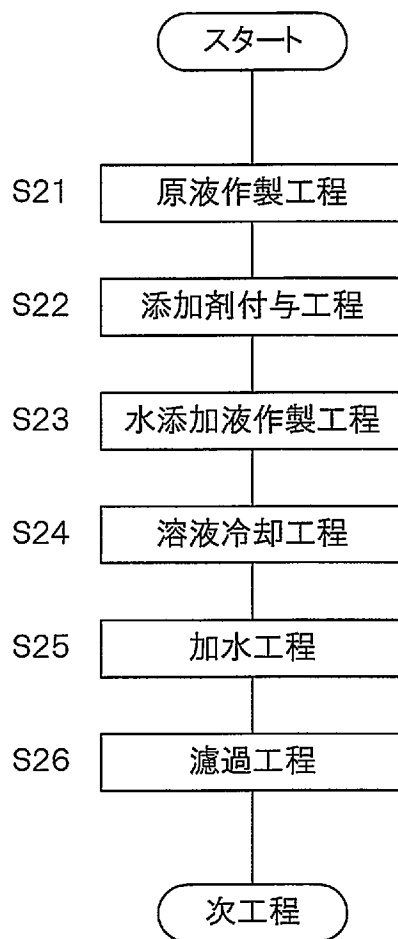


FIG. 4

[図5]

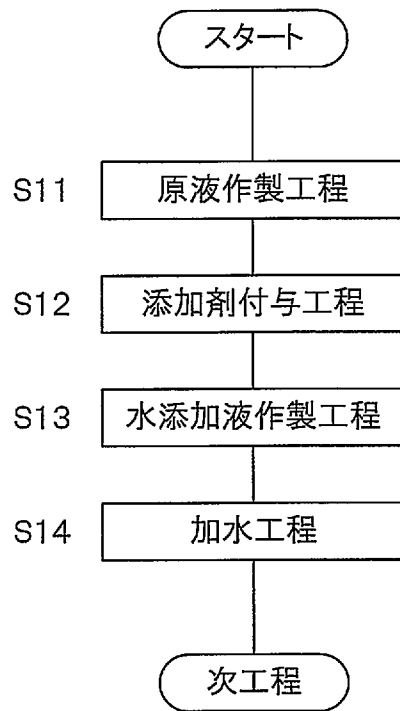


FIG. 5

[図6]

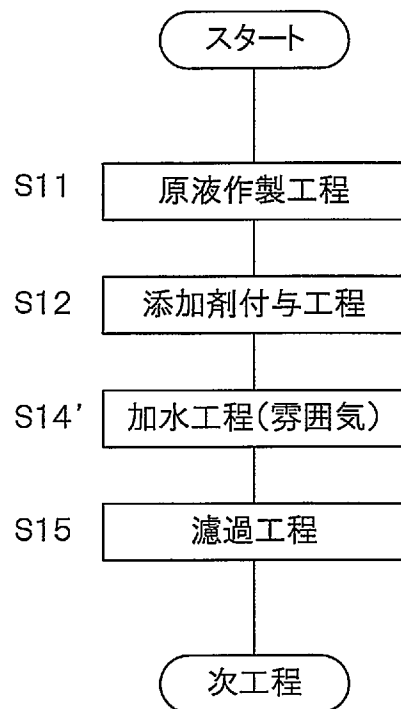


FIG. 6

[図7]

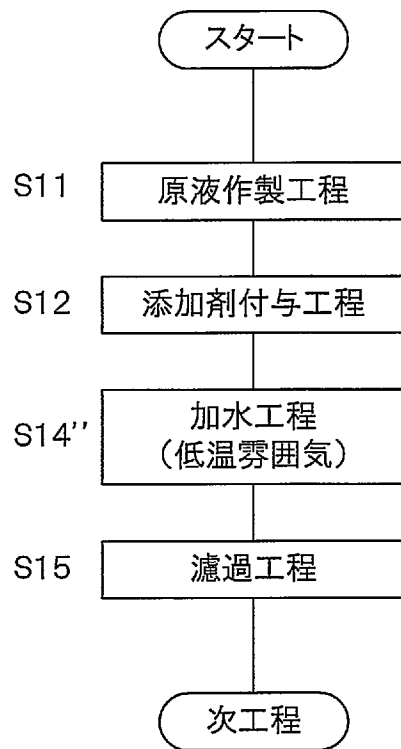


FIG. 7

[図8]

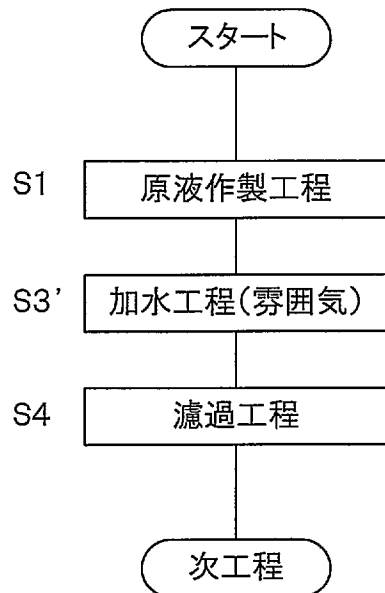


FIG. 8

[図9]

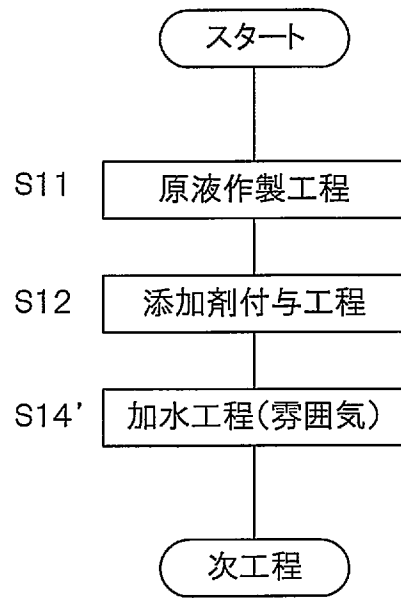


FIG. 9

[図10]

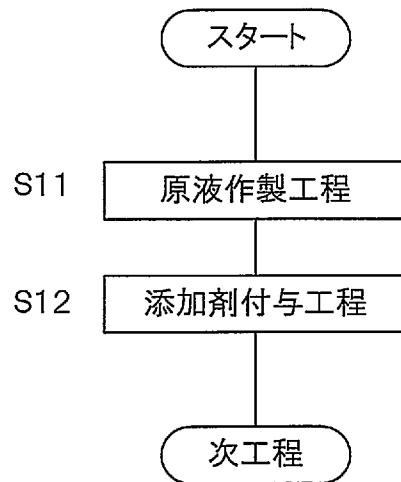


FIG. 10

[図11]

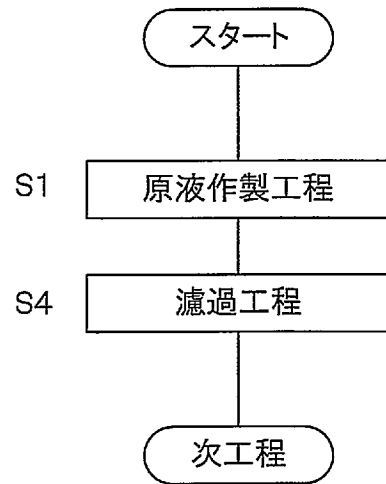


FIG. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/030615

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B05D 1/22</i> (2006.01)i; <i>B05D 7/00</i> (2006.01)i; <i>B05D 7/24</i> (2006.01)i; <i>C09C 3/08</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/36</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/485</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/58</i> (2010.01)i FI: C09C3/08; B05D7/00 K; B05D7/24 302A; B05D1/22; H01M4/36 C; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/58; H01M4/485		
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) B05D1/22; B05D7/00; B05D7/24; C09C3/08; H01M4/36; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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.
X	JP 2016-143490 A (SUMITOMO METAL MINING CO LTD) 08 August 2016 (2016-08-08) claims, examples	3, 9
Y	claims, examples	5, 11
A	claims, examples	1-2, 4, 6-8, 10
X	JP 2014-096359 A (SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD) 22 May 2014 (2014-05-22) paragraphs [0052]-[0068], [0196]	4-5
Y	paragraphs [0052]-[0068], [0196]	5, 11
A	paragraphs [0052]-[0068], [0196]	1-3, 6-10
Y	JP 09-129028 A (DAIKEN KAGAKU KOGYO KK) 16 May 1997 (1997-05-16) claims, paragraphs [0009], [0013], examples	6, 11
A	claims, paragraphs [0009], [0013], examples	1-5, 7-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 01 November 2021		Date of mailing of the international search report 16 November 2021
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

International application No.

PCT/JP2021/030615

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-093865 A (SEKISUI CHEM CO LTD) 02 April 2003 (2003-04-02)	11
A	claims	1-10
Y	JP 05-208127 A (NISSHIN FLOUR MILLING CO LTD) 20 August 1993 (1993-08-20)	11
A	claims	1-10
Y	JP 10-203821 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 04 August 1998 (1998-08-04)	6, 11
A	paragraph [0005]	1-5, 7-10
A	paragraph [0005]	
A	JP 11-001325 A (OLYMPUS OPTICAL CO LTD) 06 January 1999 (1999-01-06)	1-11
	paragraphs [0014], [0025]-[0026]	
A	JP 59-025901 A (KOGYO GIJUTSUIN (JAPAN)) 10 February 1984 (1984-02-10)	1-11
	claims	
P, A	WO 2020/179100 A1 (KAWATA MFG. CO., LTD.) 10 September 2020 (2020-09-10)	1-11
	claims	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/030615

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-143490 A	08 August 2016	(Family: none)	
JP 2014-096359 A	22 May 2014	US 2014/0099554 A1 paragraphs [0071]-[0083], [0208] US 2018/0005761 A1 CN 103715400 A	
JP 09-129028 A	16 May 1997	(Family: none)	
JP 2003-093865 A	02 April 2003	(Family: none)	
JP 05-208127 A	20 August 1993	(Family: none)	
JP 10-203821 A	04 August 1998	US 6225245 B1 columns 3-4 EP 844212 A1 EP 1170253 A1 TW 425372 B KR 10-1998-0042540 A	
JP 11-001325 A	06 January 1999	(Family: none)	
JP 59-025901 A	10 February 1984	(Family: none)	
WO 2020/179100 A1	10 September 2020	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B05D 1/22(2006.01)i; B05D 7/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; C09C 3/08(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i FI: C09C3/08; B05D7/00 K; B05D7/24 302A; B05D1/22; H01M4/36 C; H01M4/525; H01M4/505; H01M4/58; H01M4/485</p>																																									
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B05D1/22; B05D7/00; B05D7/24; C09C3/08; H01M4/36; H01M4/485; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58</p> <p>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</p> <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>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年																															
日本国実用新案公報	1922-1996年																																								
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																																								
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																																								
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																																								
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016-143490 A（住友金属鉱山株式会社）08.08.2016（2016-08-08） 特許請求の範囲、実施例</td> <td>3,9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>特許請求の範囲、実施例</td> <td>5,11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-2,4,6-8,10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-096359 A（株式会社半導体エネルギー研究所）22.05.2014（2014-05-22） 段落 [0052] - [0068]、[0196]</td> <td>4-5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>段落 [0052] - [0068]、[0196]</td> <td>5,11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>段落 [0052] - [0068]、[0196]</td> <td>1-3,6-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 09-129028 A（大研化学工業株式会社）16.05.1997（1997-05-16） 特許請求の範囲、段落 [0009]、[0013]、実施例</td> <td>6,11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>特許請求の範囲、段落 [0009]、[0013]、実施例</td> <td>1-5,7-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <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、一般的な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*	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	X	JP 2016-143490 A（住友金属鉱山株式会社）08.08.2016（2016-08-08） 特許請求の範囲、実施例	3,9	Y	特許請求の範囲、実施例	5,11	A	特許請求の範囲、実施例	1-2,4,6-8,10	X	JP 2014-096359 A（株式会社半導体エネルギー研究所）22.05.2014（2014-05-22） 段落 [0052] - [0068]、[0196]	4-5	Y	段落 [0052] - [0068]、[0196]	5,11	A	段落 [0052] - [0068]、[0196]	1-3,6-10	Y	JP 09-129028 A（大研化学工業株式会社）16.05.1997（1997-05-16） 特許請求の範囲、段落 [0009]、[0013]、実施例	6,11	A	特許請求の範囲、段落 [0009]、[0013]、実施例	1-5,7-10	* 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、一般的な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*	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																																							
X	JP 2016-143490 A（住友金属鉱山株式会社）08.08.2016（2016-08-08） 特許請求の範囲、実施例	3,9																																							
Y	特許請求の範囲、実施例	5,11																																							
A	特許請求の範囲、実施例	1-2,4,6-8,10																																							
X	JP 2014-096359 A（株式会社半導体エネルギー研究所）22.05.2014（2014-05-22） 段落 [0052] - [0068]、[0196]	4-5																																							
Y	段落 [0052] - [0068]、[0196]	5,11																																							
A	段落 [0052] - [0068]、[0196]	1-3,6-10																																							
Y	JP 09-129028 A（大研化学工業株式会社）16.05.1997（1997-05-16） 特許請求の範囲、段落 [0009]、[0013]、実施例	6,11																																							
A	特許請求の範囲、段落 [0009]、[0013]、実施例	1-5,7-10																																							
* 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、一般的な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	国際調査報告の発送日																																								
01.11.2021	16.11.2021																																								
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）																																								
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	松原 宜史 4Z 4162																																								
	電話番号 03-3581-1101 内線 3480																																								

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 2003-093865 A (積水化学工業株式会社) 02.04.2003 (2003 - 04 - 02)	11
A	特許請求の範囲	1-10
Y	JP 05-208127 A (日清製粉株式会社) 20.08.1993 (1993 - 08 - 20)	11
A	特許請求の範囲	1-10
Y	JP 10-203821 A (三菱化学株式会社) 04.08.1998 (1998 - 08 - 04)	6, 11
A	段落 [0005]	1-5, 7-10
A	段落 [0005]	
A	JP 11-001325 A (オリンパス光学工業株式会社) 06.01.1999 (1999 - 01 - 06)	1-11
A	段落 [0014]、[0025] - [0026]	
A	JP 59-025901 A (工業技術院長) 10.02.1984 (1984 - 02 - 10)	1-11
A	特許請求の範囲	
P, A	WO 2020/179100 A1 (株式会社カワタ) 10.09.2020 (2020 - 09 - 10)	1-11
	請求の範囲	

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/JP2021/030615

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-143490 A	08.08.2016	(ファミリーなし)	
JP 2014-096359 A	22.05.2014	US 2014/0099554 A1 段落 [0071] - [0083]、[0208] US 2018/0005761 A1 CN 103715400 A	
JP 09-129028 A	16.05.1997	(ファミリーなし)	
JP 2003-093865 A	02.04.2003	(ファミリーなし)	
JP 05-208127 A	20.08.1993	(ファミリーなし)	
JP 10-203821 A	04.08.1998	US 6225245 B1 第3-4欄 EP 844212 A1 EP 1170253 A1 TW 425372 B KR 10-1998-0042540 A	
JP 11-001325 A	06.01.1999	(ファミリーなし)	
JP 59-025901 A	10.02.1984	(ファミリーなし)	
WO 2020/179100 A1	10.09.2020	(ファミリーなし)	