

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-146592

(P2014-146592A)

(43) 公開日 平成26年8月14日(2014.8.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO1M 10/04 (2006.01)	HO1M 10/04	Z 4D075
B05C 5/02 (2006.01)	B05C 5/02	4F041
B05D 1/34 (2006.01)	B05D 1/34	4F042
B05C 9/06 (2006.01)	B05C 9/06	5H028

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2013-260411 (P2013-260411)
 (22) 出願日 平成25年12月17日 (2013.12.17)
 (31) 優先権主張番号 13/728,016
 (32) 優先日 平成24年12月27日 (2012.12.27)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502096543
 パロ・アルト・リサーチ・センター・イン
 コーポレーテッド
 Palo Alto Research
 Center Incorporated
 アメリカ合衆国、カリフォルニア州 94
 304、パロ・アルト、コヨーテ・ヒル・
 ロード 3333
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層バッテリー構造用の共押し出し印字ヘッド

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 同じ印字ヘッド装置から1回の通過で電極と分離体などを積み重ねた多層構造を共押し出しする印字ヘッドを提供する。

【解決手段】 第1のマニホールドにつながっている第1の入り口ポートと、第1の入り口ポートにつながっており、第1の入り口ポートから第1の流体を受け取るようになされた第1の通路と、第2のマニホールド又は第1のマニホールドの1つにつながっている第2の入り口ポートと、第2の入り口ポートにつながっており、第2の入り口ポートから第2の流体を受け取るようになされた第2の通路と、第1及び第2の通路系列につながっており、第1及び第2の流体を受け取るようになされた印字ヘッドの統合部分と、統合部分につながっており、統合部分からの第1及び第2の流体を垂直方向のスタックとして基材上に堆積させるようになされた出口ポートと、を有し、1回の通過で垂直方向に少なくとも2種類の層を押し出しできる共押し出し印字ヘッド。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 のマニホルドにつながっている第 1 の入り口ポートと、
前記第 1 の入り口ポートにつながっており、前記第 1 の入り口ポートから第 1 の流体を受け取るようになされた第 1 の一連の通路と、

第 2 のマニホルドまたは前記第 1 のマニホルドのうちの 1 つにつながっている第 2 の入り口ポートと、

前記第 2 の入り口ポートにつながっており、前記第 2 の入り口ポートから第 2 の流体を受け取るようになされた第 2 の一連の通路と、

通路の前記第 1 および第 2 の系列につながっており、前記第 1 および第 2 の流体を受け取るようになされた前記印字ヘッドの統合部分と、

前記統合部分につながっており、前記統合部分からの前記第 1 および第 2 の流体を垂直方向のスタックとして基材上に堆積させるようになされた出口ポートと、を含む、

1 回の通過で垂直方向に少なくとも 2 種類の層を押し出すことができる共押し出し印字ヘッド。

【請求項 2】

前記第 1 および第 2 の流体が同じ流体である、請求項 1 に記載の共押し出し印字ヘッド。

【請求項 3】

前記第 1 および第 2 の流体が異なる流体である、請求項 1 に記載の共押し出し印字ヘッド。

【請求項 4】

第 3 の流体を受け取るようになされた第 3 の入り口ポートと、前記統合部分につながっている通路の第 3 の集合と、をさらに含む、請求項 1 に記載の共押し出し印字ヘッド。

【請求項 5】

前記第 1 の入り口ポートおよび前記第 2 の入り口ポートが前記統合部分の両側上に存在する、請求項 1 に記載の共押し出し印字ヘッド。

【請求項 6】

前記印字ヘッドが、いっしょに積み重ねたプレートの集合を含み、前記第 1 および第 2 の入り口ポートが異なるプレート上に存在する、請求項 1 に記載の共押し出し印字ヘッド。

【請求項 7】

陽極スラリーと、陰極スラリーと、分離体スラリーと、を形成することと、
多層共押し出し印字ヘッドを用いて 1 回の通過で基材上に前記陽極スラリーと、陰極スラリーと、分離体スラリーと、を堆積させて、中間バッテリー構造を形成することと、を含む、

垂直に積み重なった電氣的構造を製造する方法。

【請求項 8】

最終的なバッテリー構造を形成するために、前記第 1 の電流コレクタの側の反対側の前記中間バッテリー構造の側に第 2 の電流コレクタを取り付けることをさらに含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

堆積させることが、所定の位置に固定された前記多層共押し出し印字ヘッドのそばを通り過ぎて前記基材を移動させることを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

堆積させることが、所定の位置に固定された前記基材に対して前記印字ヘッドを移動させることを含む、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

10

20

30

40

50

本発明の技術分野は、バッテリーに関し、より詳細には、共押し出し印字ヘッドに形成された電極から得られるバッテリーに関する。

【背景技術】

【0002】

バッテリー製造では、陰極材料、陽極材料、および分離体材料の本質的に異なる処理を必要とする。このことはコスト高を引き起こし、このコスト高は、依然として、主要な電気自動車およびグリッドストレージ市場での導入を妨げる障害となっている。従来のリチウムイオン電池の製造は、通常、別々の部屋で、箔と呼んでもよい電流コレクタ上に陽極材料および陰極材料のスラリー塗布で構成されている。その後、それらの陽極材料および陰極材料を薄く一定の厚さに延ばすが、このカレンダー加工は、それらを圧迫して平坦にして、それらを乾燥させて、箔を再び巻き取ることを含んでいる。その後、箔を必要な大きさに細長く切り裂いて、再び巻き取る。つづいて、電池の組み立て時に、それらの間に分離体材料をはさみながら陽極および陰極を積み重ねて、最終組み立て時に缶または容器の中に陽極および陰極を詰め込む。このプロセスは、6回以上の巻き取り/巻き出し(巻き取り)動作を通常含み、各動作は、それら自身の費用および起こり得る歩留り損失を伴っている。

10

【0003】

多層塗布の現在の方法では、スロットコータまたはスライドコータを通常使用する。これらの工具は、金型プレートまたは分配プレートを積み重ねることにより、同時に最大3層まで塗布できる。しかしながら、粒子負荷の低い低粘性ペーストでは、層境界の適切な制御を有していない。また、米国特許第7,700,019号で論じるように、これらの方法で使用する金型または印字ヘッドが、ペーストの粘度に応じて、速度制限を有する可能性がある。

20

【0004】

米国特許第7,700,019号の方法は、スロット金型を用いる多層押し出しを使用して、高分子電解質のシートといっしょに電流コレクタ上に電極材料の垂直層を製作する方法を提案している。この特許はスロットコーティングを開示しており、よりよいバッテリー構造を提供するペーストの高い粒子負荷または高い粘度を取り扱うことができない。

【0005】

米国特許第7,799,371号には他の方法が開示されており、この方法では、分配されたペーストの層が互いの上に位置するように、個別のオリフィス出口を用いて多層金属スタックを製作する。この方法では、材料がいっしょに統合して、印字ヘッドの外に多層構造を形成する。これは、堆積中に基材または印字ヘッドがずれると、層間の位置合わせの問題を引き起こす可能性がある。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

いくつかの米国特許および米国特許出願では、スロットコータとは対照的な共押し出し印字ヘッド、および共押し出しプロセスについて論じている。これらの種類のバッテリー電極の実施例については、米国特許第7,765,949号、第7,780,812号、第7,922,471号、ならびに米国特許公報第20120156364号および第20120153211号で論じている。米国特許第7,765,949号は、基材上に材料を押し出して分配するための装置を開示しており、この装置は材料を受け取るための少なくとも2個の通路と、基材上に材料を押し出すための出口ポートと、を有している。米国特許第7,780,812号は、平坦化したエッジ表面を有する他のこのような装置を開示している。米国特許第7,922,471号は、基材上に堆積した後に沈殿することのない平衡形を有する材料を押し出すための他のこのような装置を開示している。米国特許公報第20120156364号および第20120153211号は、2種類以上の材料の流れを組み合わせて、基材上に、材料の複数の条片がある交互嵌合(互いにかみ合った)構造を作る共押し出しヘッドを開示している。これらのどの議論も、多層構造を共押

40

50

し出しすることを取り上げてはいない。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】図1は、先行技術に基づいてバッテリーを製造する方法の実施形態を示している。

【図2】図2は、電流コレクタを塗布するためのスロット・コーティング・システムの実施形態を示している。

【図3】図3は、共押し出しされた材料の実施形態を示している。

【図4】図4は、共押し出しされた材料の実施形態を示している。

【図5】図5は、共押し出しされた材料の実施形態を示している。

【図6】図6は、共押し出しされた材料の実施形態を示している。

10

【図7】図7は、垂直に積み重ねたバッテリー構造を作る方法の実施形態のフローチャートを示している。

【図8】図8は、3種類の垂直に積み重ねた材料を押し出すことができる共押し出し印字ヘッドの実施形態を示している。

【図9】図9は、1回の通過で垂直に積み重ねたバッテリー構造を押し出すことができる共押し出し印字ヘッドの実施形態の側面図を示している。

【図10】図10は、完全に組み立てられた多層共押し出し印字ヘッドの側面図を示している。

【図11】図11は、プレートの集合で構成された多層共押し出し印字ヘッドの実施形態を示している。

20

【図12】図12は、プレートの集合で構成された多層共押し出し印字ヘッドの一部の立体分解図を示している。

【発明を実施するための形態】

【0008】

図1は、バッテリーを製造するためのプロセスの実施例を示している。2つのプロセスは非常に似ているが、別々のクリーンルーム内で行われる。例えば、プロセスは、10および11において、陰極スラリーまたは陽極スラリーの形成から始まる。その後、ステップ12および13において、電流コレクタを繰り出して、塗布する。その後、14および15において、塗布されたコレクタの厚さ制御のために薄く延ばす。その後、16および17において、薄く延ばしたコレクタを乾燥させて溶剤を取り除く。その後、薄く延ばして乾燥させたコレクタを巻き取る。その後、18および19において、コレクタを巻き出して、特定の電池に必要な大きさに細長く切り裂いて、その後、巻き取る。その後、20において、箔を再び巻き出して、それらの箔の間に分離体をはさみながら積み重ねる。その後、最終電池組み立て時に缶または容器の中に最終製品を詰め込む。

30

【0009】

現在のところ、多層塗布の好ましい方法では、図2に示すシステム30内のスロットコータまたはスライドコータを使用する。これらのシステムでは、基材22が搬送ローラ26のそばを通るとき、塗布ヘッド24が基材22に材料28を塗布する。スロットコータは、効率的なバッテリー構造を作るのに十分な粒子負荷を有するペーストよりも低い粘度を有する、薄い単一材料層を一般に堆積させる。さらに、スロットコータは同じ印字ヘッド装置からの1回の通過で電極と分離体の両方を製作することはできず、スロットコーティング機は交互に嵌合した（互いにかみ合った）陰極および陽極を作ることもまたできない。

40

【0010】

図3～図6は、共押し出しされた材料の実施形態を示している。図3は、共押し出しされた材料の先行技術の実施形態を示している。電流コレクタで構成されていてもよく、または構成されていなくてもよい基材は、交互嵌合した材料40および42の条片を受け取る。一実施形態では、材料40が同じ材料であってもよく、もしくは陰極および陽極に対して1種類ずつの2種類の異なる材料であってもよく、または材料40が同じ材料で構成されていてもよい。あるいは、材料40が、例として、電解質で満たすことができる高度

50

に多孔質の材料であってもよく、または電解質に置き換えることができる犠牲材料であってもよい。本明細書では材料を流体と呼び、この流体はスラリーおよびペースト、またはゆっくりとではあるが印字ヘッドの中を流れることができる任意の種類の材料を含むことに注目すべきである。

【0011】

これに対して、本明細書で開示する実施形態では、材料を隣り合わせに分配するのではなく、むしろ、材料を垂直に積み重ねる。図4は、違いを示すために、基材44上に垂直に積み重ねた材料40および42を示している。本明細書での議論に従って、印字ヘッドからの1回の通過で、これらの材料40および42を同時に堆積させる。図3および図4の実施形態は異なる縮尺であってもよい。

10

【0012】

この印字ヘッドを用いると、さらなる変更が可能になる。図5は、陽極40と、分離体42と、交互嵌合した陰極46とを有する垂直に積み重ねたバッテリー構造の第1の実施形態を示している。この実施形態の交互嵌合した陰極46は、活性材料48と中間材料50とで構成されている。中間材料50は、燃焼されたり、または他の方法で取り除かれたりして、その後、液体またはゲル電解質に置き換えられる犠牲材料であってもよい。他の可能性は、その後、液体またはゲル電解質で満たされることになる高度に多孔質の材料であってもよい材料50である。他の種類の材料も、もちろん可能である。

【0013】

図6は、垂直に積み重ねた材料の他の可能な変更を示している。この実施形態では、陽極と陰極の両方とも交互に嵌合している。陽極40が、活性材料52と中間材料54とが交互嵌合した条片で構成されている。この活性材料52は陰極の活性材料とは通常異なっているが、しかしながら、中間材料は犠牲材料であってもよく、または、その後、液体またはゲル電解質で満たされることになる高度に多孔質の陽極材料であってもよい。これらの実施形態の任意の態様と、陰極は交互に嵌合していないが陽極が交互に嵌合していたり、または材料が変化していたりするものなどの他の実施形態の態様とを混合してもよい。さらに、これらの構造を製造するプロセスが、図1のプロセスよりも、はるかに簡単である。

20

【0014】

図7は、垂直に積み重ねた構造の製造プロセス60の実施形態を示している。図1のプロセスと同様に、62において、陽極スラリー、陰極スラリー、および分離体スラリーを形成する。先行するプロセスでは最終ステップとして分離体シートを挿入するので、ここでの違いは分離体スラリーの形成にある。さらに、スラリー自体が通常異なっている。上述のように、スロットコーティングで使用する陽極液体材料および陰極液体材料は、ここで使用できるスラリーよりも低い粘度および低い粒子負荷を一般に有している。より高い粒子負荷および粘度が、よりよい電気的性能をもたらす異なる構造を可能にする。

30

【0015】

64において、多層共押し出し印字ヘッドにスラリーを装填して、1回の通過で基材上にすべての3種類の材料を堆積させる。この実施形態の基材は、バッテリー構造内の2つの電流コレクタのうちの1つである。本明細書の実施形態は3種類の材料を有するバッテリー構造を対象にしているが、しかしながら、3つよりも多いか、または3つよりも少ない材料を使用する可能性があるとともに、バッテリー以外の構造で使用する可能性もあることに注目すべきである。

40

【0016】

いったん基材上に材料を堆積させると、66において、厚さ制御のために基材および材料を薄く延ばしてもよい。使用する材料およびプロセスによっては、薄く延ばす必要がない可能性がある。その後、溶剤および他の異物を取り除くために、薄く延ばした基材を68において乾燥させる。その後、結果として得られた構造を、残りの電流コレクタといっしょに最終形態に組み立てる。これも先と同様に、この印字ヘッドおよびプロセスによりもたらされる可能性がある1つの構造の一例に過ぎない。

50

【 0 0 1 7 】

図 8 は、このような印字ヘッド 8 0 の実施例を示している。この実施形態では、印字ヘッドが 3 つの材料経路を有しているが、しかしながら、印字ヘッドはより多くの、またはより少ない材料を使用してもよい。この実施例では、印字ヘッドが、第 1 の流体経路から流れ出る下端材料 8 8 を有している。中間材料 8 6 が第 2 の流体経路から流れ出て、上端材料 8 4 が第 3 の流体経路から流れ出る。基材 8 2 上に 3 種類の材料を同時に堆積させる。これらの実施形態の一態様は、流体が印字ヘッドから出た後ではなく、むしろ印字ヘッドの中で 3 種類の材料と一緒に流すことである。3 種類の材料が印字ヘッドの外でそれらの層と一緒に流れるとなると後尾部があり、この後尾部では、下端材料が中間材料の下部から突き出ており、中間材料が材料の上端層の下部から突き出ている。さらに、いかなる動揺であっても印字ヘッドの動きに乱れがあれば、層が層間の位置合わせ精度を失う可能性がある。

10

【 0 0 1 8 】

図 9 は、4 種類の材料を用いる多層共押し出し印字ヘッド 8 0 の実施形態の側面図を示しており、垂直に積み重ねた材料を堆積させるときに、4 種類の材料のうちの 2 種類は水平方向に互いにかみ合っている。流路を用いて材料 9 0 および 9 2 を水平方向に互いにかみ合わせて、出口穴 9 8 において交互嵌合した層を形成している。一実施形態では、この交互嵌合した層がバッテリー構造の陰極を形成することになる。分離体材料 9 4 が第 2 の流路から流れ出て、陽極材料 9 6 が第 3 の経路から流れ出る。これらの材料は出口穴 9 8 をいっしょに出て、図 5 に示すように、垂直に積み重ねた構造を形成する。図 1 0 は、完全に組み立てた後の印字ヘッド 8 0 の実施形態を示しており、出口穴 9 8 だけが見えるようになっている。

20

【 0 0 1 9 】

図 1 1 は、多層共押し出し印字ヘッドの特定の実施形態を示している。印字ヘッドは複数の層で構成されているが、用語「多層」は結果として得られる積み重なった構造を指している。本明細書の実施形態は、取り付けプレートと呼んでもよい第 1 のプレート 1 0 0 を有している。一実施形態では、取り付けプレートが鋼板で構成されているが、しかしながら、プレートを平らに保つのに十分な圧力を、プレートに加えることができる任意の剛体材料で十分である。シーリングガスケット 1 0 2 が取り付けプレートの隣に存在している。両面マニホールド 1 0 4 が 2 種類の陰極材料または陽極材料を分配して、交互嵌合した陰極または陽極構造を形成する。印字ヘッドのシートの第 1 の部分集合 1 0 6 内のシートまたはプレートが、交互嵌合した陰極または陽極用の流体通路を形成する。この実施形態では、第 1 の集合 1 0 6 はシート 1 0 8、1 1 0、および 1 1 2 で構成されている。この議論の一部は下端のシートが陰極を作り出すと仮定してもよいが、下端のシートが陽極もまた作り出す可能性があることに注目すべきである。

30

【 0 0 2 0 】

シート 1 1 4 が、陰極流体または陽極流体用の、および分離体流体用の統合シートまたは移行シートである。他の部分集合 1 1 6 内のシートが分離体用の流体通路を形成しており、この場合、シート 1 1 8 および 1 2 0 が分離体用の流体通路を形成している。分離体材料は、シート 1 2 2 の流体通路内で陽極材料と統合する。シート 1 2 6、1 2 8、および 1 3 0 で構成されるシートの部分集合 1 2 4 が、陽極用の流体通路を提供する。両面マニホールド 1 3 2 が、陽極および分離体用の流体の分配を提供する。その後、上端にシーリングガスケット 1 3 4 および上端プレート 1 3 6 を用いてシートの集合を密閉する。通常、印字ヘッドを形成するシートの集合は、スタックの密封を確保するために締め付けることができるボルトを用いて結合される。層間の位置合わせは、プレートまたはシート上の位置合わせ機構を用いて確保している。

40

【 0 0 2 1 】

図 1 2 は、シートの部分集合のうちの 1 つの立体分解図を示しており、この場合、最終的に交互嵌合した陰極または陽極になる陰極または陽極用の 2 種類の流体を組み合わせる部分集合 1 0 6 の立体分解図を示している。プレート 1 1 0 は、図面内での向きのように

50

、プレート 110 の裏に向かう通路 143 を有しており、プレート 108 は通路 142 を有している。これらの通路 142 および 143 は、マニホールドから第 1 の陰極材料を受け取る。同様に、プレート 110 は通路 144 を有しており、プレート 108 は通路 140 を有している。これらの通路 144 および 140 は、マニホールドから第 2 の陰極材料を受け取る。プレート 112 は、第 1 および第 2 の陰極材料を統合して交互嵌合した陰極層を作る通路 146 を有している。上述のように、交互嵌合した陰極材料は、その後、統合および移行シート 114 に向かって上方へ流れて、分離体の流路からの材料と統合する。

【0022】

もちろん、印字ヘッドの多くの変形および変更が可能である。可能な変更のうちの 1 つが、図 11 の陽極シート集合 124 を、集合 106 内のシートと同様のシートに取り換えて、交互嵌合した陽極を形成する可能性があることである。陽極/分離体マニホールドまたは陰極マニホールドに追加の分配経路を付け加える必要があるが、それにより、5 種類の別々の流体を取り込んで、それらを統合してバッテリー構造を作る印字ヘッドを形成する。他の変更では、シートを 2 層構造に単純化することになるが、このことは、2 種類の材料だけを使用してバッテリー構造を形成することを意味している。これは組み立て部品から適当なシートおよびマニホールドを取り除くことにより達成される。

10

【0023】

このようにして、基材上に、垂直に積み重ねた材料の構造を形成できる。スタックは 2 層以上であってもよく、スタックはバッテリー構造または他の種類の構造を形成してもよい。層は、1 層以上の交互嵌合した材料で構成されていてもよい。一実施形態では、構造が、陽極、陰極、および分離体の 3 層で構成されたバッテリーである。他の実施形態では、陰極が、交互嵌合した 2 種類の材料で構成されている。さらに他の実施形態では、陽極もまた同様に、交互嵌合した 2 種類の材料で構成されている。構造または層の個数にかかわらず、結果として得られる構造は、1 回の通過で堆積される垂直に積み重なった層を有している。

20

【図 1】

【図 2】

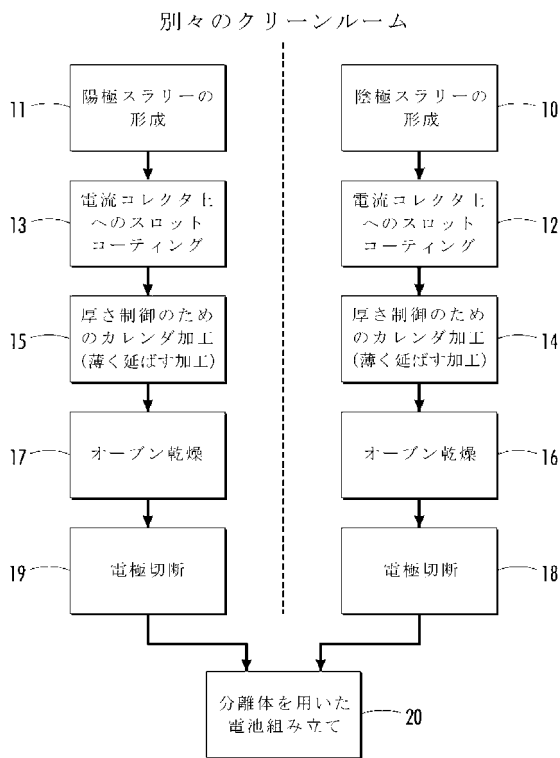


図 1
先行技術

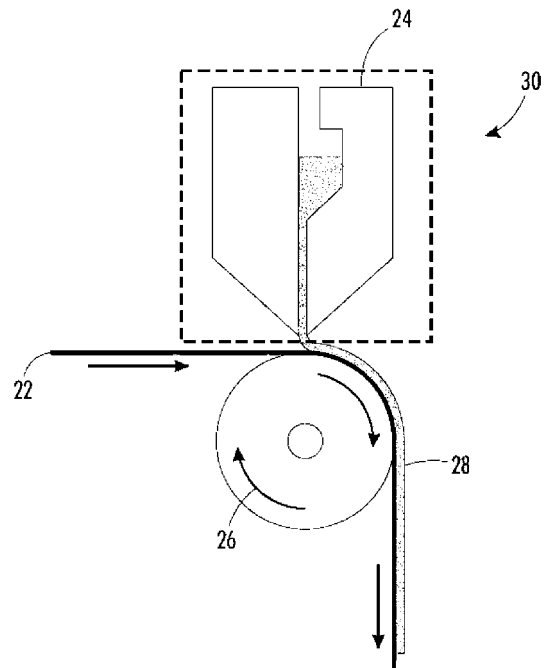


図 2
先行技術

【図3】

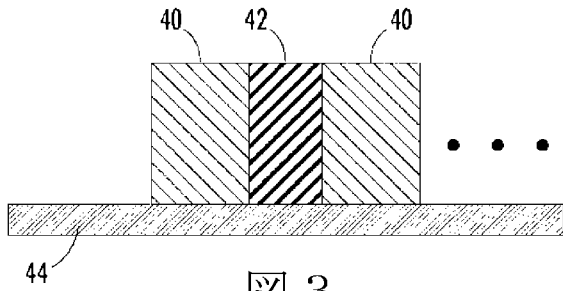


図3
先行技術

【図5】

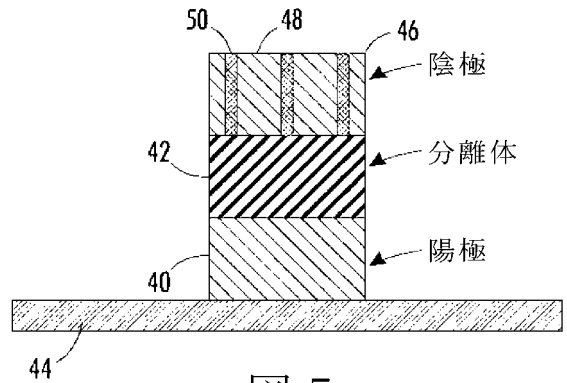


図5

【図4】

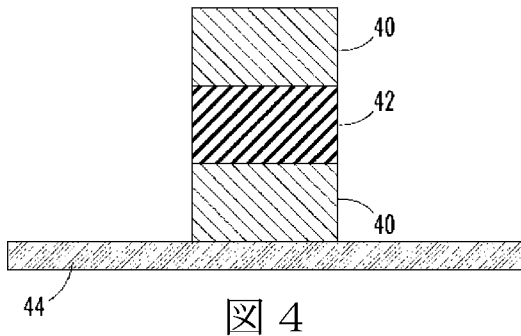


図4

【図6】

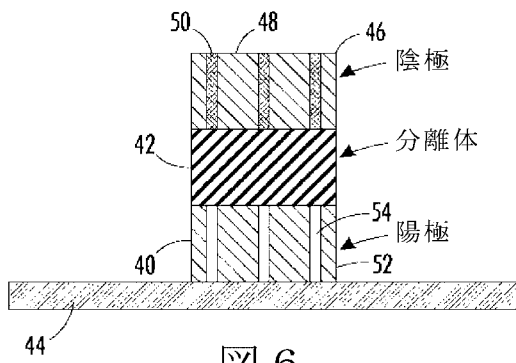


図6

【図7】

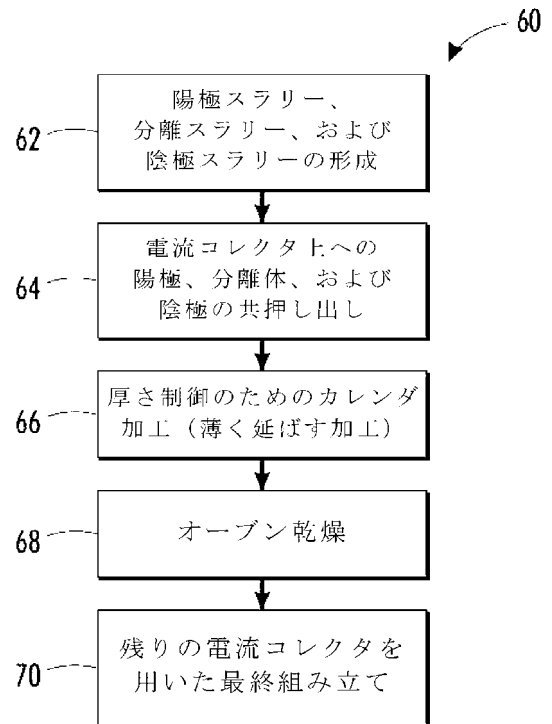


図7

【 図 8 】

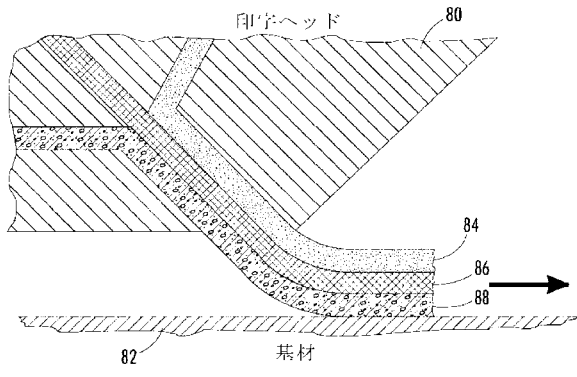


図 8

【 図 9 】

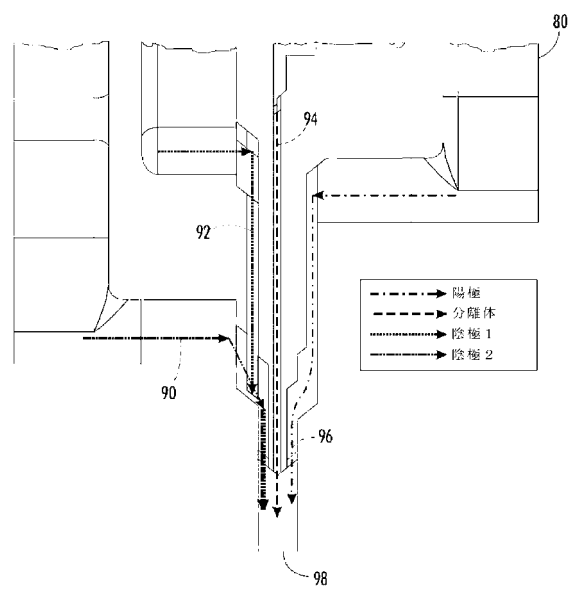


図 9

【 図 10 】

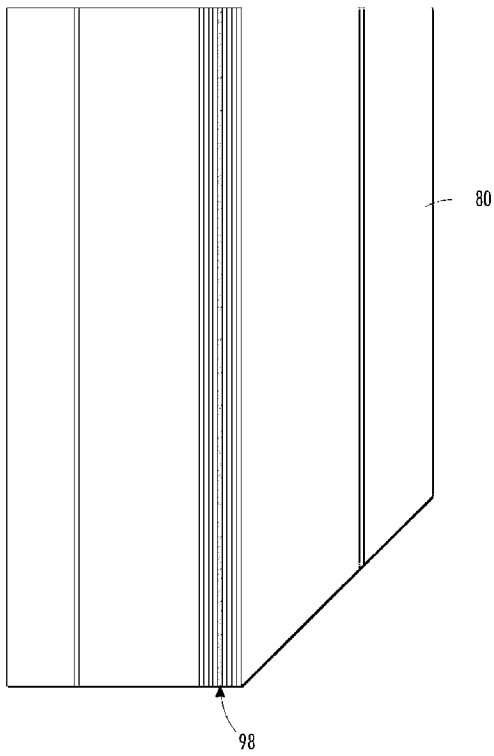


図 10

【 図 11 】

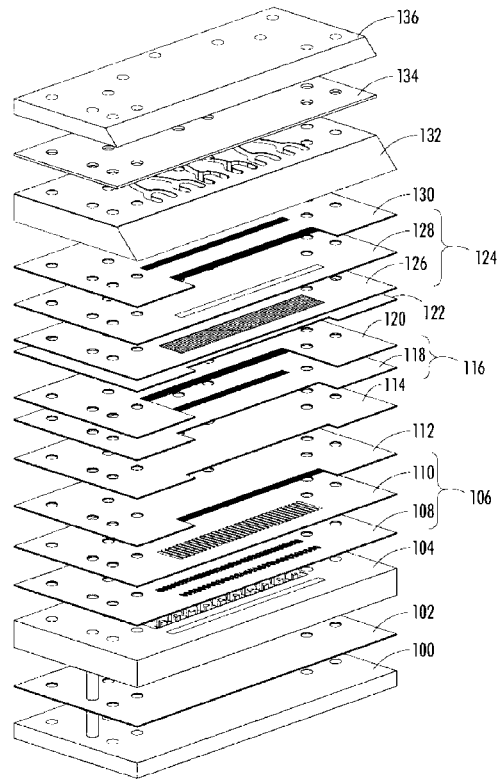


図 11

【 図 1 2 】

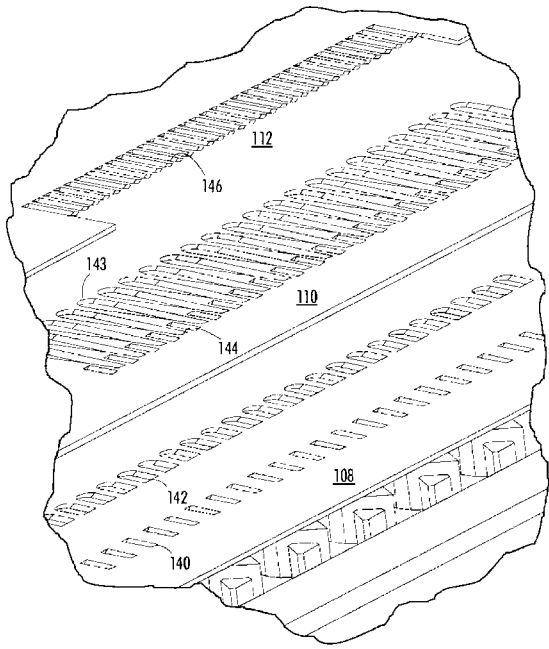


図 1 2

フロントページの続き

(72)発明者 コリエ・リン・コブ

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 3 0 4 パロ・アルトコヨーテ・ヒル・ロード 3 3 3

3 パロ・アルト・リサーチ・センター・インコーポレーテッド内

Fターム(参考) 4D075 AC02 AC09 AE23 CA22 DA04 DC19 EA10

4F041 AA12 BA13 CA02

4F042 AA06 CB19 ED02

5H028 BB06 BB19 CC11