

(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2018-129288

(P2018-129288A)

(43) 公開日 平成30年8月16日(2018.8.16)

(51) Int.Cl.

H01M 4/1391 (2010.01)

F1

H01M 4/1391

テーマコード (参考)

5H050

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2017-187027 (P2017-187027)
 (22) 出願日 平成29年9月27日 (2017.9.27)
 (31) 優先権主張番号 特願2017-22344 (P2017-22344)
 (32) 優先日 平成29年2月9日 (2017.2.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000229047
 日本スピンドル製造株式会社
 兵庫県尼崎市潮江4丁目2番30号
 (74) 代理人 110001818
 特許業務法人R&C
 (72) 発明者 大西 慶一郎
 兵庫県尼崎市潮江4丁目2番30号 日本
 スピンドル製造株式会社内
 (72) 発明者 浅見 圭一
 兵庫県尼崎市潮江4丁目2番30号 日本
 スピンドル製造株式会社内
 Fターム(参考) 5H050 AA02 AA19 BA15 CA01 CA08
 CA09 GA10 GA12 GA13 GA29
 HA15

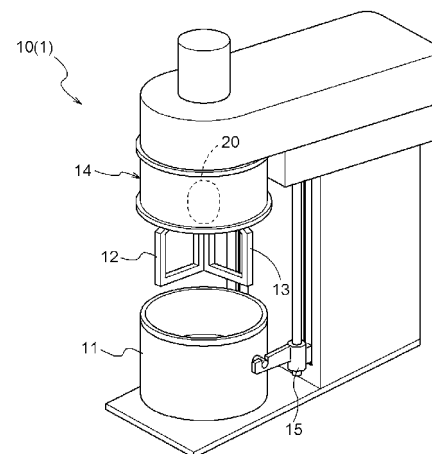
(54) 【発明の名称】 スラリー製造装置およびスラリー製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ金属複合酸化物を含んだスラリーのアルカリ成分を短時間で中和した後、余剰の炭酸ガスを確実に脱気する手法を提供する。

【解決手段】 スラリー製造装置1は、自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する自公転混合装置10と、自公転混合装置10で作製されたスラリーに炭酸ガスを溶解させるガス注入機構20とを有し、ガス注入機構20は、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入してスラリーに炭酸ガスを溶解させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造装置であって、

自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する自公転混合装置と、

前記自公転混合装置で作製された前記スラリーに炭酸ガスを溶解させるガス注入機構とを有し、

前記ガス注入機構は、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入して前記スラリーに炭酸ガスを溶解させる、スラリー製造装置。

【請求項 2】

10

前記自公転混合装置は、内部で前記スラリーの混合を行う混合容器と、前記混合容器の内部で自転および公転を行う混合翼とを有する請求項 1 に記載のスラリー製造装置。

【請求項 3】

前記自公転混合装置は、内部で前記スラリーの混合を行う混合容器と、前記混合容器を自転および公転させる自公転機構とを有する請求項 1 に記載のスラリー製造装置。

【請求項 4】

前記自公転混合装置は、内部で前記スラリーの混合を行う混合容器を有し、

前記ガス注入機構は、前記混合容器の内部に炭酸ガスを注入する請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載のスラリー製造装置。

【請求項 5】

20

前記ガス注入機構は、前記自公転混合装置の外部に設けられた密閉容器を有し、前記密閉容器の内部に炭酸ガスを注入する請求項 1 から 3 の何れか 1 項に記載のスラリー製造装置。

【請求項 6】

前記ガス注入機構は、炭酸ガスの圧力が 0.13 MPa 以上 100 MPa 以下で前記スラリーに炭酸ガスを溶解させる請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載のスラリー製造装置。

【請求項 7】

前記ガス注入機構は、炭酸ガスの圧力が 0.2 MPa 以上 10 MPa 以下で前記スラリーに炭酸ガスを溶解させる請求項 1 から 5 の何れか 1 項に記載のスラリー製造装置。

【請求項 8】

30

前記スラリーがリチウム複合酸化物を含有する請求項 1 から 7 の何れか 1 項に記載のスラリー製造装置。

【請求項 9】

アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造方法であって、

自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する自公転混合工程と、

前記自公転混合工程で作製された前記スラリーに炭酸ガスを溶解させるガス注入工程と

、前記ガス注入工程を経た前記スラリーから炭酸ガスを脱気する脱気工程とを有し、

前記ガス注入工程では、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入して前記スラリーに炭酸ガスを溶解させる、スラリー製造方法。

40

【請求項 10】

アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造装置であって、

自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する自公転混合装置と、

前記スラリーの材料であるスラリー材料に炭酸ガスを溶解させるガス注入機構とを有し、

前記ガス注入機構は、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入して前記スラリー材料に炭酸ガスを溶解させる、スラリー製造装置。

【請求項 11】

50

アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造方法であって、

自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する自公転混合工程と、

前記スラリーの材料であるスラリー材料に炭酸ガスを溶解させるガス注入工程と、

前記ガス注入工程を経た前記スラリーから炭酸ガスを脱気する脱気工程とを有し、

前記ガス注入工程では、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入して前記スラリー材料に炭酸ガスを溶解させる、スラリー製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造装置、およびスラリー製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電池の正極と負極は、活物質およびバインダ、さらに必要に応じて、カーボンブラックが添加されたスラリーを、集電体上に塗布することによって製造される。

【0003】

負極の製造に用いられるバインダは、スチレンブタジエンラバー（SBR）系に代表される水系バインダが主流である。一方、正極用バインダとしては、ポリビニルフッ化ビニリデン（PVDF）系の溶剤系バインダが用いられている。これは、ブタジエン成分が酸化劣化しやすいためである。

20

【0004】

この正極用バインダとして用いられるPVDF系バインダは、溶媒として有機溶媒のN-メチルピロリドン（NMP）が使われており、環境負荷が大きい。そこで、環境負荷の低い水系バインダが注目されている。

【0005】

ここで、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）や三元系材料（ $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ）等の、正極に用いられるリチウム複合酸化物は、合成未反応物質として水酸化リチウムを含有している。そうすると、これら活物質に水系バインダを用いると、pH値が上昇する。pH値が11を超えるような強アルカリ性のスラリーでは、塗工時にアルミニウム集電体が腐食し、活物質層とアルミニウム集電体の界面で水素ガスを発生させる。この水素ガスにより、活物質層が発泡し、電極の強度低下や活物質層の剥離、脱落を引き起こし、また、均一な電極が得にくいという問題があった。

30

【0006】

この問題の対策として、活物質と水が接触しないように表面被覆する方法や、耐アルカリ性に優れるステンレス集電体を用いる方法が開発されている。

【0007】

このほか、アルミニウム集電体の腐食を防止する方法としては、スラリーに酸を添加して中和し、スラリーのpH値をコントロールする方法がある。この場合、pH値はアルミニウムが溶解しにくい3～11の範囲内にする必要がある。ただ、中和剤として塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸などの無機酸を用いると、添加時に活物質を溶解させることがあり、また、酸が過剰注入されるとpH値の低下が激しく、pH値のコントロールが難しいという問題があった。

40

【0008】

この問題に対処するものとして、特許文献1には、上記の中和剤のほか、有機酸が好ましい旨が記載されている。中和剤として、ギ酸、酢酸、シュウ酸、酪酸などの有機酸を用いることにより、酸の過剰注入におけるpH値の低下を穏やかにすることができ、かつ、電極の乾燥工程で有機酸が分解や蒸発によって飛散し、成型電極中に酸の残留を回避することができる。

【0009】

50

また、特許文献 2 には、正極活物質粒子の表面を炭酸リチウムで覆うと、その正極活物質粒子において OH ユニットの生成を抑制でき、炭酸リチウムに覆われた正極活物質粒子は、水分と反応しにくくなる旨の記載がある。

【0010】

また、特許文献 3 には、リチウム－ニッケル複合酸化物又はリチウム－コバルト複合酸化物を、乾燥条件下で、酸性ガス含有ガスと接触させ、正極活物質を中和処理することが提案されている。

【0011】

また、特許文献 4 には、リチウム複合酸化物を、導電助剤とバインダ樹脂の少なくとも一方と混練する混練工程において、炭酸ガス雰囲気下で混練する正極合材の製造方法が提案されている。

10

【0012】

また、特許文献 5 には、正極活物質と増粘剤を練合したペースト中に炭酸ガスを通気させ、ペーストの pH 値を 7～11 とした後、これを集電体表面に塗着乾燥して正極板を製作する方法が提案されている。

【0013】

また、特許文献 6 には、電極合材ペーストに 500 μm 以下の気泡径を有するマイクロバブルを混入させ、低密度化したペーストを電極集電体に塗布して電極介材層を形成する方法が提案されている。

20

【0014】

このうち、特に、特許文献 3～6 に記載の方法によれば、炭酸ガスを中和剤として用いるため、酸が電池内部に不純物として残存せず、また、集電体と活物質層との界面に不導体層が形成されないため、導電性や電池特性を向上することができる利点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【特許文献 1】特開平 9－180725 号公報

【特許文献 2】特開 2011－146152 号公報

【特許文献 3】特開 2012－3891 公報

【特許文献 4】国際公開第 2013／136828 号

30

【特許文献 5】特許第 3232910 号明細書

【特許文献 6】特許第 5158453 号明細書

【非特許文献】

【0016】

【非特許文献 1】R.Rajasingam, L.Lioe, Q.T.Pham, E.P.Lucien, J.Supercrit.Fluids 31(2004)pp.227-234

【非特許文献 2】M.R.Bohloul, A.Vatani, S.M.Peyghambarzadeh, Fluid Phase Equilibria 365(2014)pp.106-111

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0017】

しかしながら、上記の特許文献に記載のアルミニウム集電体の腐食を防止する方法には、以下の問題点があった。

特許文献 1 に記載の方法では、中和により生成する塩の分子量が大きいため、電極エネルギー密度が低下する問題がある。

また、特許文献 2 に記載の方法では、上記の有機酸で中和したスラリーを塗付後、これを乾燥させて、正極活物質層として電池に用いた場合に、添加した酸由来の陰イオンが電池の電解液中に溶出して、電池の特性を低下させるおそれがある旨、記載がある。

また、特許文献 3 の記載の方法では、炭酸ガス雰囲気中に活物質を長時間静置させる必要があり、また、工程数が増えるため、製造リードタイムが長くなるという問題がある。

50

また、特許文献 4～6 の記載の方法では、炭酸ガス雰囲気下でのスラリーの混練、あるいはスラリー中に炭酸ガスを通気させるため、特許文献 3 と比べれば、製造リードタイムが短くなるが、例えば 100% の炭酸ガスを用いても、常圧の炭酸ガス雰囲気下では、炭酸ガスが水に溶ける量が僅かであり、また、スラリーの混練中に発生する熱により溶媒のガス溶解度が低下するため、主に活物質（固相）と炭酸ガス（気相）との接触で中和反応が起こる。そのため、中和反応を完了するのに通常 1 時間以上を必要とし、製造リードタイムの短縮化には限度があった。

【0018】

本発明は上述の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、アルカリ金属複合酸化物を含んだスラリーのアルカリ成分を短時間で中和した後、余剰の炭酸ガスを確実に脱気することができるようにするための非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造装置、およびスラリー製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0019】

上記目的を達成するためのスラリー製造装置の特徴構成は、
アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造装置であって、
自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する自公転混合装置と、
前記自公転混合装置で作製された前記スラリーに炭酸ガスを溶解させるガス注入機構とを有し、
前記ガス注入機構は、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入して前記スラリーに炭酸ガスを溶解させる点にある。

【0020】

前記自公転混合装置は、内部で前記スラリーの混合を行う混合容器と、前記混合容器の内部で自転および公転を行う混合翼とを有して構成されてもよい。

【0021】

また前記自公転混合装置は、内部で前記スラリーの混合を行う混合容器と、前記混合容器を自転および公転させる自公転機構とを有して構成されてもよい。

【0022】

さらに前記自公転混合装置は、内部で前記スラリーの混合を行う混合容器を有し、
前記ガス注入機構は、前記混合容器の内部に炭酸ガスを注入するよう構成されてもよい。

【0023】

前記ガス注入機構は、前記自公転混合装置の外部に設けられた密閉容器を有し、前記密閉容器の内部に炭酸ガスを注入するよう構成されてもよい。

【0024】

この場合において、前記炭酸ガスの圧力が、好ましくは、0.13MPa 以上 100MPa 以下にすることができる。さらに好ましくは、0.2MPa 以上 10MPa 以下にすることができる。

【0025】

本発明は、リチウム複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造する場合に好適に適用できる。

【0026】

上記目的を達成するためのスラリー製造方法の特徴構成は、
アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造方法であって、
自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する自公転混合工程と、
前記自公転混合工程で作製された前記スラリーに炭酸ガスを溶解させるガス注入工程と、
前記ガス注入工程を経た前記スラリーから炭酸ガスを脱気する脱気工程とを有し、

前記ガス注入工程では、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入して前記スラリーに炭酸ガスを溶解させる点にある。

【0027】

上記目的を達成するためのスラリー製造装置の特徴構成は、
アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造装置であって、
自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する自公転混合装置と、
前記スラリーの材料であるスラリー材料に炭酸ガスを溶解させるガス注入機構とを有し、

前記ガス注入機構は、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入して前記スラリー材料に炭酸ガスを溶解させる点にある。

【0028】

上記目的を達成するためのスラリー製造方法の特徴構成は、
アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造方法であって、
自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する自公転混合工程と、
前記スラリーの材料であるスラリー材料に炭酸ガスを溶解させるガス注入工程と、
前記ガス注入工程を経た前記スラリーから炭酸ガスを脱気する脱気工程とを有し、
前記ガス注入工程では、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入して前記スラリー材料に炭酸ガスを溶解させる点にある。

【発明の効果】

【0029】

本発明のスラリー製造装置およびスラリー製造方法によれば、加圧状態の炭酸ガスを中和剤として用いることによって、アルカリ金属複合酸化物を含んだスラリーのアルカリ成分を短時間で中和した後、余剰の炭酸ガスを確実に脱気することができるため、電池内部に不純物が残存せず、また、集電体と活物質層との界面に不導体層が形成されず、導電性や電池特性を向上することができ、また非水電解質二次電池の正極の製造リードタイムを短縮化することができる。また自公転混合装置が、自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製するから、高品質なスラリーを作成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0030】

- 【図1】スラリー製造装置の概要を示す斜視図
- 【図2】混合翼の自転および公転の動作を示す図
- 【図3】スラリー製造装置の他の例を示す図
- 【図4】スラリー製造装置の他の例を示す図
- 【図5】スラリー製造装置の他の例を示す図
- 【図6】スラリー製造装置の他の例を示す図
- 【図7】スラリー製造装置の他の例を示す図

【発明を実施するための形態】

【0031】

(第1実施形態)

以下、本実施形態に係るスラリー製造装置およびスラリー製造方法について説明する。

【0032】

<非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造>

アルカリ金属複合酸化物に含まれるアルカリ金属の水酸化物は、水に易溶であるが、中和剤である炭酸ガス(二酸化炭素)は、常圧では水に溶けにくい。

例えば、リチウム複合酸化物に含まれる水酸化リチウムは、水に易溶であるが、中和剤である炭酸ガス(二酸化炭素)は、常圧では水に溶けにくい。

ヘンリーの法則より、炭酸ガスが溶媒に溶ける量は圧力に比例することが知られている。すなわち、加圧状態で、溶媒に炭酸ガスを溶存させると、溶媒中の無機炭素(二酸化炭素

10

20

30

40

50

、炭酸、炭酸イオン及び重炭酸イオン)の濃度を高くすることができる。

反応速度は、反応物質の濃度と環境温度に大きく依存するため、反応物質の濃度と環境温度が高いほど、化学反応の速度も大きくなる。

【0033】

本実施形態に係るスラリー製造方法は、自公転混合工程で作製されたスラリーに炭酸ガスを溶解させるガス注入工程と、ガス注入工程を経たスラリーから炭酸ガスを脱気する脱気工程とを有する。そしてガス注入工程では、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入してスラリーに炭酸ガスを溶解させる。そうすると、常圧よりも高い圧力で電極スラリーに炭酸ガスを溶解させることで、スラリーの溶媒中に溶存無機炭素が形成され、アルカリ成分が中和された電極スラリーが得られる。

10

【0034】

ここで、非特許文献1によれば、スラリーの溶媒として用いられる有機溶媒のN-メチルピロリドン(NMP)も炭酸ガスを溶解することができるので、スラリーの溶媒は特に限定されない。しかし、環境負荷の低減と炭酸ガスの溶解度を考慮すると、溶媒は水が好ましい。

【0035】

ところで、液体に炭酸ガスを溶解させる方法として、気泡法、炭酸塩分解法、加圧法などが知られている。

気泡法は、液体内に炭酸ガスを気泡の形で通気して炭酸ガスを溶解する方法である。気泡の体積が微細なほど効率よく炭酸ガスを溶解することができるが、加圧していないと飽和濃度が低く、中和反応にかかる時間が長くなる。

20

炭酸塩分解法は、炭酸塩を酸で分解して炭酸ガスを溶解する方法であるが、酸を必要とするため、本実施形態には適さない。

加圧法は、加圧下で液体に炭酸ガスを溶解する方法である。

【0036】

本実施形態では、上記の炭酸ガス溶解法のうち、加圧法を用いる。加圧法によれば、ヘンリーの法則に従って、圧力を高めることによって、高濃度の溶存無機炭素を得ることができる。

【0037】

中和剤として、炭酸ガスを溶媒に溶解させ、溶存無機炭素として用いる理由は、上述したように反応速度が速いためだけでなく、中和剤を過剰量添加してもpH値が3を下回ることがないためである。

30

【0038】

また、炭酸ガスを溶媒に溶解させることによって起こる中和反応によって生じる塩は、以下の反応式のとおり、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属炭酸水素塩であり、アルカリ金属炭酸塩及びアルカリ金属炭酸水素塩が溶解したスラリーを乾燥することで、アルカリ金属炭酸塩によって被覆された電極を得ることができる。

第1の中和反応： $2\text{A}\text{OH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{A}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

第2の中和反応： $\text{A}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{AHCO}_3$

例えば、アルカリ金属Aがリチウムである場合は、以下の反応式のとおり、炭酸リチウム及び炭酸水素リチウムであり、炭酸リチウム及び炭酸水素リチウムが溶解したスラリーを乾燥することで、炭酸リチウムによって被覆された電極を得ることができる。

40

第1の中和反応： $2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$

第2の中和反応： $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{LiHCO}_3$

炭酸リチウムによって被覆された正極は、電極の耐水性が向上する。

【0039】

また、本実施形態のスラリーの製造方法により製造される電極には、活物質層に中和により生じた塩(炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのいずれか)が含まれる。

電極にアルカリ金属炭酸塩(炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのいずれか)が含まれない場合は、過充電で電解液が分解し、引火性の高い炭化水素ガスや水素ガス

50

を発生させるが、アルカリ金属炭酸塩を含む電極では、電池を過充電した際に、電解液や正極が分解する前に、炭酸ガスを生成する。このため、炭酸ガスで電池内圧を上昇させて電池に搭載される圧力弁を作動させることもできる。この際放出される主なガスは、安全な炭酸ガスである。

【0040】

スラリーの中和処理は、予めスラリーの溶媒として溶存無機炭素を含有する溶媒を用いてもよいし、スラリーの混合時に中和処理してもよい。スラリーの固形分の分散、混合を行った後に、スラリーに炭酸ガスを加圧状態で添加して中和してもよい。

【0041】

炭酸ガスの使用量は、スラリーのpH値が4～11、好ましくは、5～10、さらに好ましくは、6～9とする量が添加される。

【0042】

炭酸ガスの圧力は、圧力が高ければ高いほど、高濃度の溶存無機炭素を得ることができるため、常圧以上であれば、特に限定されないが、中和の反応速度の観点から、0.13MPa以上、好ましくは、0.2MPa以上、さらに好ましくは、0.3MPa以上にする。

また、100MPaを超える圧力は、製造装置が大がかりになるだけでなく、中和処理後のスラリーに溶存無機炭素の残存量が多くなり、後の脱気処理が困難になるため、圧力の上限は、100MPa以下、好ましくは、50MPa以下、さらに好ましくは、10MPa以下にする。

【0043】

中和処理後のスラリーには、溶存無機炭素が残存しているため、脱気処理を行うようにする。

ここで、脱気処理を行わずに電極塗工を行うと、乾燥工程で溶存無機炭素により活物質層が発泡し、過度に空隙が形成されるため、塗工ムラや電極剥離、脱落を起こしやすくなる。

【0044】

スラリー中の溶存無機炭素は、脱気処理することにより、中和したスラリーと炭酸ガスに分離することができる。

実用電池の電極スラリーの脱気処理は、膜脱気が主流であるが、加圧によりスラリー中に形成した無機炭素を分離することは困難である。

そのため、中和処理したスラリーを攪拌することによって、スラリー中の無機炭素を炭酸ガスとして脱気すると好ましい。この場合、併せて、減圧脱気することが好ましい。

【0045】

スラリーには、固形分として活物質及びバインダが含まれ、必要に応じて導電助剤が添加される。

【0046】

活物質は、アルカリ金属複合酸化物であれば特に制限はないが、非水電解質二次電池が、リチウム二次電池であれば、リチウム複合酸化物、すなわち、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、三元系材料 ($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$)、ニッケルリッチ三元系材料 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)、ニッケル-コバルト-アルミニウム酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、リン酸鉄-マンガンリチウム ($\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$)、リン酸マンガンリチウム (LiMnPO_4)、リン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4)、リン酸ニッケルリチウム (LiNiPO_4)、リン酸バナジウムリチウム ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)、リチウム鉄シリケート ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$)、リチウムマンガンシリケート ($\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$)、リチウムリッチ固溶体系 ($\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$)、スピネル型マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、スピネル型ニッケル-マンガン酸リチウム ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)、ニッケル-鉄-マンガン酸リチウム (

10

20

30

40

50

$\text{LiNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ）、などの材料が挙げられ、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、上記活物質は元素比率が多少ずれても何ら問題ない。また、非水電解質二次電池が、ナトリウム二次電池であれば、ナトリウム複合酸化物、すなわち、上記のアルカリ金属元素のリチウムをナトリウムに置き換えればよく、カリウム二次電池であれば、カリウムに置き換えればよい。

【0047】

バインダは、通常用いられているもの、例えば、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）、ポリイミド（PI）、ポリアミド、ポリアミドイミド（PAI）、アラミド、ポリアクリル、ポリアクリル酸塩、アクリル酸エステル、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ウレタン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、スチレンーエチレンーブチレンースチレン共重合体（SEBS）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、セルロース硫酸塩、メチルセルロースエーテル、メチルエチルセルロースエーテル、エチルセルロースエーテル、低窒素ヒドロキシエチルセルロースジメチルジアリルアンモニウムクロリド（ポリクオタニウムー4）、塩化ー〔2ーヒドロキシー3ー（トリメチルアンモニオ）プロピル〕ヒドロキシエチルセルロース（ポリクオタニウムー10）、塩化ー〔2ーヒドロキシー3ー（ラウリルジメチルアンモニオ）プロピル〕ヒドロキシエチルセルロース（ポリクオタニウムー24）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルブチラル（PVB）、エチレンビニルアルコール、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、澱粉などの材料を1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0048】

導電助剤は、特に制限はなく、金属、炭素材料、導電性高分子、導電性ガラスなどが挙げられるが、このうち炭素材料が好ましく、具体的には、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（KB）、気相成長炭素繊維（VGCF）、カーボンナノチューブ（CNT）、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、ファーネスブラック、グラフェン、グラッシーカーボン、カーボンナノホーンなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いても何ら問題ない。

正極の活物質層においては、例えば、正極活物質、バインダ、導電物質の合計量を10質量%とした場合、電極活物質が60～99質量%、バインダが0.1～25質量%、導電物質が0.1～10質量%であることが好ましい。より好ましくは、電極活物質が80～95質量%、バインダが0.5～15質量%、導電物質が0.5～5質量%であることが好ましい。

上記の正極の活物質層の組成であれば、十分な結着力と導電性改善効果が得られる。

【0049】

中和剤は、炭酸ガスをスラリーの溶媒に溶解させた溶存無機炭素であれば特に限定されない。すなわち、空気のように炭酸ガスを含むガスや、ドライアイスを含む固体から発生する炭酸ガスを用いて溶存無機炭素を生成してもかまわない。但し、比較的小さな圧力で効率的に溶存無機炭素を得るには高濃度の炭酸ガスを用いることが好ましい。

【0050】

上述のようにして得られる非水電解質二次電池の正極用スラリーは、これを用いて非水電解質二次電池の正極、具体的には、アルカリ金属炭酸塩によって被覆された非水電解質二次電池の正極を製造することができ、この正極を用いて非水電解質二次電池を製造することができ、さらに、この非水電解質二次電池は、電子機器に好適に用いることができる。

【0051】

<スラリー製造装置>

以上述べた非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造は、本実施形態に係るスラリー製造装置にて好適に行うことができる。図1に示されるスラリー製造装置1は、自公転混合装置10と、自公転混合装置10に内蔵されたガス注入機構20とを有して構成される。

。

10

20

30

40

50

【0052】

自公転混合装置10は、自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する装置であって、混合容器11、2つの混合翼12および13、駆動機構14、移動機構15を有して構成される。混合容器11は、上部が開口した円筒形状の容器である。混合翼12および混合翼13は、開口部を有する板状の部材であって、駆動機構14によって駆動され、混合容器11の内部で自転および公転する。

【0053】

駆動機構14は、混合翼12および混合翼13を回転駆動する機構である。詳しくは駆動機構14は、図2に示すように、混合翼12の中心軸12aと、混合翼13の中心軸13aとを、それぞれ自転させながら、混合容器11の中心のまわりに回転移動させる。そうすると混合翼12および混合翼13は、混合容器11の内部で自転しながら公転することになる。この混合翼12および混合翼13の運動により、混合容器11の内部のスラリー材料が混合されて、スラリーが作成される。

10

【0054】

移動機構15は、混合容器11を上下に移動させる機構である。移動機構15が、混合容器11を上方に移動させて駆動機構14に接触させると、混合容器11の上側の開口が駆動機構14の下面により塞がれて、スラリーの材料が混合容器11に密閉された状態となる。

【0055】

ガス注入機構20は、自公転混合装置10で作製されたスラリーに炭酸ガスを溶解させる機構である。本実施形態では、ガス注入機構20は自公転混合装置10に内蔵され、図示しない炭酸ガス供給源からの炭酸ガスを、密閉された混合容器11の内部に注入する。つまりガス注入機構20は、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入して、スラリーに炭酸ガスを溶解させる。ガス注入機構20による炭酸ガスの加圧注入は、密閉状態の混合容器11の、スラリーの上方の気相部分に、加圧した炭酸ガスを注入することで行われる。なお炭酸ガスの注入は、炭酸ガス供給管の先端をスラリーに差し入れて、スラリーの液相中で炭酸ガスを管から噴出させて行ってもよい。

20

【0056】

ガス注入機構20は、炭酸ガスの圧力が0.13MPa以上100MPa以下で、混合容器11に炭酸ガスを加圧注入し、スラリーに炭酸ガスを溶解させる。より好適には、ガス注入機構20は、炭酸ガスの圧力が0.2MPa以上10MPa以下でスラリーに炭酸ガスを溶解させる。

30

【0057】

以上述べた通り、本実施形態に係るスラリー製造装置1は、アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造装置であって、自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する自公転混合装置10と、自公転混合装置10で作製されたスラリーに炭酸ガスを溶解させるガス注入機構20とを有し、ガス注入機構20は、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入してスラリーに炭酸ガスを溶解させる。自公転混合装置10は、内部でスラリーの混合を行う混合容器11と、混合容器11の内部で自転および公転を行う混合翼12および13とを有する。ガス注入機構20は、混合容器11の内部に炭酸ガスを注入する。

40

【0058】

<スラリー製造方法>

次に、図1に示すスラリー製造装置1で行われるスラリー製造方法について説明する。本実施形態に係るスラリー製造方法は、アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造方法であって、自公転混合工程と、ガス注入工程と、脱気工程とを有する。

【0059】

自公転混合工程では、上述の自公転混合装置10を用いて、自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する。具体的にはまず、スラリーの材料を、自公転混合装置1

50

0の混合容器11に投入する。次に移動機構15が、混合容器11を上方に移動させて、駆動機構14に接触させて、混合容器11を密閉する。そして駆動機構14が動作して、混合翼12および混合翼13が、混合容器11の内部で自転および公転し、スラリーが混合される。

【0060】

ガス注入工程では、自公転混合工程で作製されたスラリーに炭酸ガスを溶解させる。具体的には、ガス注入機構20が動作して、密閉状態の混合容器11の内部に、炭酸ガスを加圧注入する。注入された炭酸ガスは、スラリーに溶け込んで無機炭素となり、スラリー中のアルカリ成分が中和される。

【0061】

脱気工程では、ガス注入工程を経たスラリーから炭酸ガスを脱気する。具体的には、混合容器11の密閉を解除して、駆動機構14が混合翼12および混合翼13を自転・公転させ、混合容器11の内部のスラリーを攪拌する。これにより、スラリー中の無機炭素が、炭酸ガスとして脱気される。

【0062】

(第2実施形態)

本実施形態のスラリー製造装置1は、図3に示すように、自公転混合装置30およびガス注入機構40を有して構成される。以下の第2実施形態の説明では、第1実施形態と同様の構成については同じ符号を付し、説明を省略する場合がある。

【0063】

自公転混合装置30は、内部でスラリーSの混合を行う混合容器31と、混合容器31を自転および公転させる自公転機構32とを有して構成される。そしてガス注入機構40は、自公転混合装置30の外部に設けられた密閉容器41を有し、密閉容器41の内部に炭酸ガスを注入する。

【0064】

混合容器31は、円筒形状の容器であって、円筒の中心軸が鉛直方向に対して傾斜した姿勢にて、自公転機構32に保持される。

【0065】

自公転機構32は、図2に示すように、混合容器31を傾斜した状態で保持する。そして、モーターを駆動源として、混合容器31を自転軸32aの回りに自転回転させながら、公転軸32bの回りに公転回転させる。自転軸32aは、混合容器31の中心軸と一致しており、かつ、鉛直方向に対して傾斜している。公転軸32bは、鉛直方向に一致している。

【0066】

ガス注入機構40は、密閉容器41およびガス供給部42を有して構成される。密閉容器41は、自公転混合装置30の外部に設けられた容器であって、自公転混合装置30で作成されたスラリーSを内部に収容する。ガス供給部42は、密閉容器41の内部に、加圧状態の炭酸ガスを加圧注入する。

【0067】

以上述べた通り、本実施形態に係るスラリー製造装置1は、アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造装置であって、自転運動と公転運動とによりスラリーを混合して作製する自公転混合装置30と、自公転混合装置30で作製されたスラリーに炭酸ガスを溶解させるガス注入機構40とを有し、ガス注入機構40は、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入してスラリーに炭酸ガスを溶解させる。自公転混合装置30は、内部でスラリーの混合を行う混合容器31と、混合容器31を自転および公転させる自公転機構32とを有する。ガス注入機構40は、自公転混合装置30の外部に設けられた密閉容器41を有し、密閉容器41の内部に炭酸ガスを注入する。

【0068】

<スラリー製造方法>

次に、図 3 に示すスラリー製造装置 1 で行われるスラリー製造方法について説明する。本実施形態に係るスラリー製造方法は、アルカリ金属複合酸化物を含んだ非水電解質二次電池の正極用スラリーを製造するスラリー製造方法であって、自公転混合工程と、ガス注入工程と、脱気工程とを有する。

【0069】

自公転混合工程では、上述の自公転混合装置 30 を用いて、自転運動と公転運動によりスラリーを混合して作製する。具体的にはまず、スラリーの材料を、自公転混合装置 30 の混合容器 31 に投入する。次に自公転機構 32 が動作して、混合容器 31 を自転および公転させて、スラリー S が混合される。作成されたスラリー S は、ガス注入機構 40 の密閉容器 41 に移される。

10

【0070】

ガス注入工程では、自公転混合工程で作製されたスラリー S に炭酸ガスを溶解させる。具体的には、ガス注入機構 40 のガス供給部 42 が動作して、密閉容器 41 の内部に炭酸ガスを加圧注入する。注入された炭酸ガスは、スラリー S に溶け込んで無機炭素となり、スラリー S 中のアルカリ成分が中和される。ガス注入工程を終えたスラリー S は、再び自公転混合装置 30 の混合容器 31 に移される。

【0071】

脱気工程では、ガス注入工程を経たスラリー S から炭酸ガスを脱気する。具体的には、自公転機構 32 が動作して、混合容器 31 を自転および公転させて、スラリー S を攪拌する。これにより、スラリー S 中の無機炭素が、炭酸ガスとして脱気される。

20

【0072】

(他の実施形態) (1) 上述の第 1 実施形態 (自公転する回転翼による混合) では、ガス注入機構 20 が自公転混合装置 10 に内蔵され、スラリーへの炭酸ガスの加圧注入が、自公転混合装置 10 の混合容器 11 にて行われた。これを改変し、スラリーへの炭酸ガスの加圧注入を、第 2 実施形態のように、自公転混合装置 10 の外部で行うことも可能である。

【0073】

(2) 上述の第 2 実施形態 (自公転する容器による混合) では、ガス注入機構 40 が自公転混合装置 30 の外部に設けられ、スラリーへの炭酸ガスの加圧注入が、自公転混合装置 30 の外部の密閉容器 41 にて行われた。これを改変し、ガス注入機構 40 を自公転混合装置 30 に内蔵し、自公転混合装置 30 の混合容器 31 に炭酸ガスを加圧注入するよう、ガス注入機構 40 を構成してもよい。

30

【0074】

(3) 上述の第 1 実施形態、第 2 実施形態では、自公転混合装置 10 または自公転混合装置 30 にて作成されたスラリーへ炭酸ガスが加圧注入された。スラリーを作成する前の工程にて、炭酸ガスを加圧注入してもよい。例えば、水に炭酸ガスを加圧注入して炭酸水を生成し、スラリー材料と混合してもよい。スラリー材料と水とを混合し、炭酸ガスを加圧注入してから、自公転混合装置 10 (または自公転混合装置 30) での自公転混合工程を行ってもよい。すなわち、ガス注入機構 20 (40) は、密閉状態にて炭酸ガスを加圧注入してスラリー材料に炭酸ガスを溶解させる。

40

【0075】

第 2 実施形態において、スラリーを作成する前の工程にて炭酸ガスを加圧注入する場合には、複数の混合容器 31 を用意しておき、それらにスラリー材料を投入して、炭酸ガスを加圧注入しておく。それら複数の混合容器 31 を順に自公転混合装置 30 にセットして混合の処理を行う。このような態様によれば、効率的にスラリーの作成が可能である。

【0076】

(4) 自公転混合装置 10 または自公転混合装置 30 にてスラリーの混合を行いながら、炭酸ガスの加圧注入を行ってもよい。この場合、ガス注入機構 20 (40) については、自公転混合装置 10 (30) で作成されたスラリーに炭酸ガスを加圧注入するともいえるし、スラリー材料に炭酸ガスを加圧注入するともいえる。また、スラリー製造装置 1 は、

50

自公転混合装置 10 (30) にてスラリーを混合・作成しながら、ガス注入機構 20 (40) にてスラリーに炭酸ガスの加圧注入するともいえる。

【0077】

(5) 図 4 に示すように、第 1 実施形態の自公転混合装置 10 の全体をケース 100 で覆って密閉し、ケース 100 の内部に炭酸ガスを導入して加圧することによって、スラリーへの炭酸ガスの加圧注入を行ってもよい。この場合、混合容器 11 は密閉構造とせず、ケース 100 の内部の炭酸ガスが混合容器 11 の内部のスラリーに接触する。

【0078】

(6) 図 5 に示すように、第 2 実施形態に係るスラリー製造装置 1 の混合容器 31 を密閉構造とし、ガス供給部 42 から混合容器 31 へ炭酸ガスを供給してもよい。すなわち、混合容器 31 がガス注入機構 40 の密閉容器 41 を兼ねてもよい。

10

【0079】

(7) 図 6 に示すように、第 2 実施形態に係る自公転混合装置 30 の筐体を密閉構造とし、その内部へガス供給部 42 から炭酸ガスを供給してもよい。この場合、混合容器 31 は密閉構造とせず、自公転混合装置 30 の内部の炭酸ガスが混合容器 31 の内部のスラリーに接触する。

【0080】

(8) 図 7 に示すように、第 2 実施形態に係る自公転混合装置 30 の全体をケース 200 で覆って密閉し、ケース 200 の内部にガス供給部 42 から炭酸ガスを導入して加圧することによって、スラリーへの炭酸ガスの加圧注入を行ってもよい。この場合、混合容器 31 は密閉構造とせず、ケース 200 の内部の炭酸ガスが混合容器 31 の内部のスラリーに接触する。

20

【0081】

なお上述の実施形態（他の実施形態を含む、以下同じ）で開示される構成は、矛盾が生じない限り、他の実施形態で開示される構成と組み合わせて適用することが可能であり、また、本明細書において開示された実施形態は例示であって、本発明の実施形態はこれに限定されず、本発明の目的を逸脱しない範囲内で適宜改変することが可能である。

【符号の説明】

【0082】

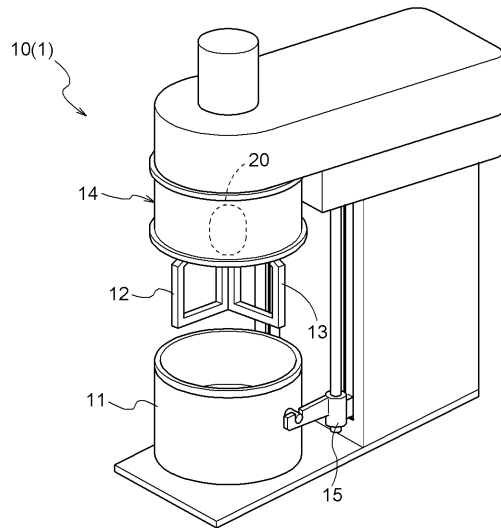
- 1 : スラリー製造装置
- 10 : 自公転混合装置
- 11 : 混合容器
- 12 : 混合翼
- 12 a : 回転軸
- 13 : 混合翼
- 13 a : 回転軸
- 14 : 駆動機構
- 15 : 移動機構
- 20 : ガス注入機構
- 30 : 自公転混合装置
- 31 : 混合容器
- 32 : 自公転機構
- 32 a : 自転軸
- 32 b : 公転軸
- 40 : ガス注入機構
- 41 : 密閉容器
- 42 : ガス供給部
- 100 : ケース
- 200 : ケース
- S : スラリー

30

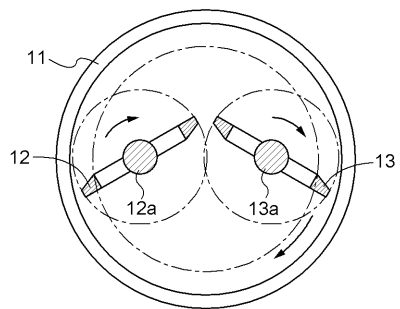
40

50

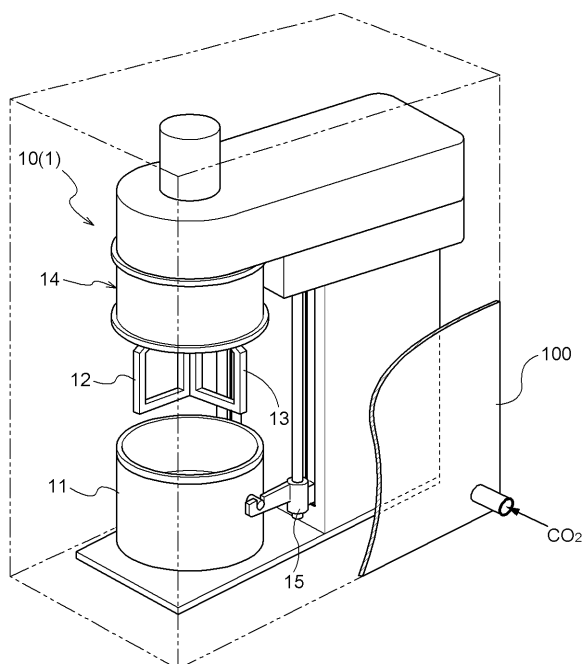
【図 1】



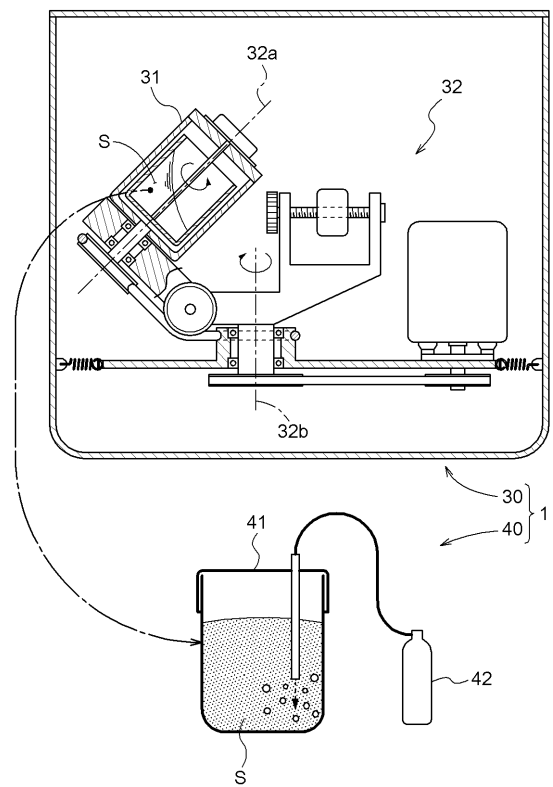
【図 2】



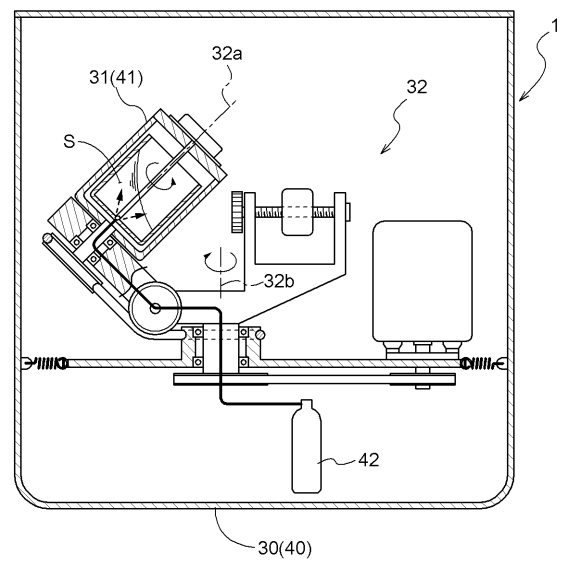
【図 4】



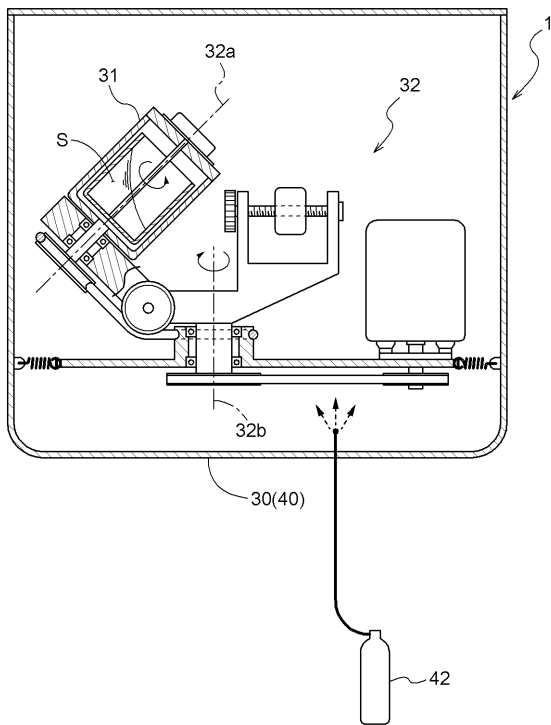
【図 3】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

