

(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  
2019年1月24日(24.01.2019)



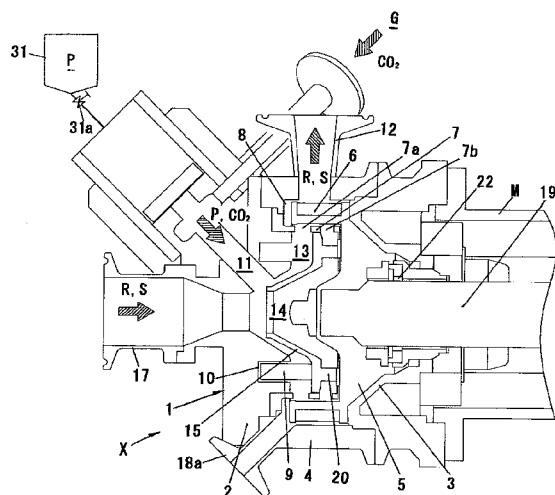
(10) 国際公開番号

WO 2019/017152 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/1391* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/023976
- (22) 国際出願日: 2018年6月25日(25.06.2018)
- (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 2017-140005 2017年7月19日(19.07.2017) JP  
特願 2017-223397 2017年11月21日(21.11.2017) JP
- (71) 出願人: 日本スピンドル製造株式会社 (NIHON SPINDLE MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618510 兵庫県尼崎市潮江4丁目2番30号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 浅見 圭一 (ASAMI, Keiichi); 〒6618510 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 Hyogo (JP). 大西 慶一郎 (ONISHI, Keiichiro); 〒6618510 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 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 松田 朋浩, 外 (MAZDA, Tomohiro et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町2丁目4番5号 谷町センタービル9階 朋信国際特許事務所 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,

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR PRODUCING CATHODE SLURRY FOR NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法及びその装置



(57) Abstract: [Problem] To provide a method and a device for producing a cathode slurry for non-aqueous electrolyte secondary batteries, where an alkali component in a slurry containing an alkali metal composite oxide can be neutralized within a short period of time to allow production of a cathode slurry for non-aqueous electrolyte secondary batteries using an environmentally-friendly aqueous solvent. [Solution] A starting material slurry S composed of a solid component P and a solvent R, which is a starting material for a cathode slurry for non-aqueous electrolyte secondary batteries, is caused to flow along a path, and inorganic carbon is supplied to the starting material slurry S flowing along the path, and as a result thereof, an alkali component in the starting material slurry S is neutralized.

(57) 要約: 【課題】アルカリ金属複合酸化物を含んだスラリー中のアルカリ成分を短時間で中和することを可能にすることによって、環境負荷の小さい水系溶媒で非水電解質二次電池の正極スラリーを作製できる非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法及びその装置を提供すること。【解決手段】非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分P及び溶媒Rからなる原料スラリーSを経路に沿って流動させながら、経路に沿って流動する原料スラリーSに供給された無機炭素によって、原料スラリーS中のアルカリ成分を中和処理するようにする。

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,  
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,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, 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))

## 明 細 書

発明の名称：

非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法及びその装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法及びその装置に関するものである。

### 背景技術

[0002] 電池の正極と負極は、活物質及びバインダ、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] このうち、負極は、負極用バインダとして、スチレンブタジエンラバー（SBR）系に代表されるバインダが使用され、負極スラリーは水系が主流である。

[0004] 一方、正極は、正極用バインダとして、ブタジエン成分が酸化劣化しやすいため、専ら実用電池には、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。

[0005] ところで、正極用バインダとして用いられるPVDF系バインダは、スラリーの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。

[0006] そこで、正極も負極同様、環境負荷の小さい水系スラリーを作製することが注目されている。

[0007] ここで、正極用材料には、アルカリ金属複合酸化物が用いられているが、このアルカリ金属複合酸化物には、（１）電圧が高い、（２）充放電効率が高い、（３）電極密度が高いことなどの物性が要求されるため、これらの性能をバランスよく満たすものとして、従来から、コバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）が採用されてきた。

[0008] また、コバルト材料の資源的な制約が多いことに鑑み、代替材料の検討が

進められており、三元系材料 ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$  (NCM 111)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM 523) など)、マンガン系 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、ニッケル系 ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ )、鉄系 ( $\text{LiFePO}_4$ ) など、複数の材料系が実用化又は開発されているとともに、現在も改善、改良が進められている。そして、これらの材料系以外でも、硫黄 (有機硫黄系含む) 系、固溶体系、ケイ酸塩系が次世代材料候補として注目されている。

[0009] ところで、これらの正極用材料に用いられるアルカリ金属複合酸化物、すなわち、高容量タイプのニッケル系 ( $\text{LiNiCoAlO}_2$ ) や三元系材料 ( $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (NCM 622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM 811) など) などのリチウム複合酸化物には、合成中に添加された過剰の水酸化リチウムが残存しており、水と接触して pH 値を上昇させる。そして、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。

[0010] この問題への対策として、活物質層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。

[0011] 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 pH 3 ~ 10 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。

[0012] また、クエン酸、酢酸などの有機酸を使用すると生成した塩が電池性能に

悪影響を及ぼすという欠点があった。

[0013] この問題に対処するものとして、特許文献1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。

[0014] また、特許文献2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造する方法が提案されている。

[0015] また、特許文献3には、電極合材ペーストに500μm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。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0016] 特許文献1：国際公開第2013／136828号

特許文献2：特許第3232910号公報

特許文献3：特許第5158453号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[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。

[0018] すなわち、特許文献1～3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、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??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。そのため、中和反応に長時間かかるという欠点があった。

[0019] 本発明は、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の有する問題点に鑑みてなされたものであり、アルカリ金属複合酸化物を含んだスラリー中のアルカリ成分を短時間で中和することを可能にするこ

とによって、環境負荷の小さい水系溶媒で非水電解質二次電池の正極スラリーを作製できる非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法及びその装置を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0020] 上記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法は、アルカリ金属複合酸化物を含む水系溶媒を用いた非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法において、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分及び溶媒からなる原料スラリーを経路に沿って流動させながら、該経路に沿って流動する原料スラリーに供給された無機炭素によって、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理することを特徴とする。

[0021] ここで、「無機炭素」には、炭酸ガス（気相）のほか、炭酸水などの液相のものを含むものとする。

[0022] この場合において、前記非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての溶媒を経路に沿って流動させながら、該経路に沿って流動する溶媒に、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分を供給することによって、原料スラリーを生成する前工程を含み、該経路に沿って流動する原料スラリーに、無機炭素を供給することによって、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理することができる。

[0023] また、前記非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての溶媒を経路に沿って流動させながら、該経路に沿って流動する溶媒に、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分及び無機炭素を供給することによって、原料スラリーを生成しながら、該原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理することができる。

[0024] また、前記非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての溶媒を経路に沿って流動させながら、該経路に沿って流動する溶媒に、無機炭素を供給することによって、溶媒に無機炭素を溶解させる前工程を含み、該経路に沿って流動する無機炭素を溶解させた溶媒に、非水電解質二次電池の正極用ス

ラリー原料としての固形分を供給して原料スラリーを生成しながら、該原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理することができる。

[0025] また、前記無機炭素を、負圧状態にした経路に供給するようにすることができる。

[0026] また、前記無機炭素を供給した原料スラリーを、キャビテーション発生部を流動させることで、キャビテーション（局所沸騰）を発生させつつ、中和処理を行うようにすることができる。

[0027] また、上記非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法を実施する本発明の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置は、アルカリ金属複合酸化物を含む水系溶媒を用いた非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置において、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分及び溶媒からなる原料スラリーを流動させる経路と、該経路に沿って流動する原料スラリーに無機炭素を供給する無機炭素供給部とを備え、原料スラリーを経路に沿って流動させながら原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理するようにしたことを特徴とする。

[0028] この場合において、前記経路を負圧状態にする手段を備え、負圧状態にした経路に無機炭素を供給するようにすることができる。

[0029] また、前記無機炭素を供給した原料スラリーを流動させることで、キャビテーション（局所沸騰）を発生させつつ、中和処理を行うキャビテーション発生部を備えることができる。

## 発明の効果

[0030] 本発明の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法及びその装置によれば、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分及び溶媒からなる原料スラリーを経路に沿って流動させながら、該経路に沿って流動する原料スラリーに供給された無機炭素によって、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理するようにしているため、原料スラリーと無機炭素との接触を促進させることにより、アルカリ金属複合酸化物を含んだ原料スラリー中のアルカリ成分を短時間で中和することが可能となる。これにより、環境

負荷の小さい水系溶媒を使用する場合の非水電解質二次電池の正極の製造リードタイムの短縮化を図ることができる。

[0031] また、前記無機炭素を、負圧状態にした経路に供給するようにすることにより、供給する炭酸ガスの圧力を高圧にする必要がなくなり（供給する炭酸ガスの圧力は、1 MPa以下、好ましくは、0.5 MPa以下、より好ましくは、0.2 MPa以下、より一層好ましくは、0.1 MPa以下に設定すればよい。）、製造装置のシール構造を簡易にすることができ、また、中和処理後のスラリーの溶存無機炭素の残存量が少なくなり、後の脱気処理を簡単に行うことができる。さらに、キャビテーション（局所沸騰）を発生させやすくすることができ、中和処理を促進することができる。

[0032] また、無機炭素を供給した原料スラリーを、キャビテーション発生部を流動させることで、キャビテーション（局所沸騰）を発生させつつ、中和処理を行うことにより、キャビテーション（局所沸騰）によって無機炭素の気泡が膨張収縮を繰り返し、溶媒あるいは原料スラリーとの接触面積が増大することにより中和を迅速に進行させることができる。このことによりアルカリ金属複合酸化物を含んだ原料スラリー中のアルカリ成分をより短時間で中和することが可能となる。また、併せて、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理した後の余剰の無機炭酸を、キャビテーション（局所沸騰）を発生させることで気泡となって容易に脱気することができる。そのため、スラリー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る。

[0033] ここで、上記の中和処理の反応プロセスは、概ね、無機炭素（炭酸ガス）の供給→無機炭素（炭酸ガス）の溶解→無機炭素（炭酸ガス）の拡散→原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理というプロセスを経るものと考えられる。そして、中和処理の反応速度は、拡散速度に比べて大きいと考えられるため、この反応プロセスは、溶解・拡散が律速になっていると考えられる。溶解速度は圧力と界面積の増加に伴い増加するが、ここでは、界面積を増加させることによって、より詳細には、流動（混合）による無機炭素（炭酸ガ



ス)の原料スラリー内の拡散速度の増加効果に加え、キャビテーション(局所沸騰)による炭酸ガスの気泡の膨張収縮効果により生じる界面積の増加及び気泡中の炭酸ガスが圧力回復に伴って凝縮することにより、原料スラリー中に溶解する効果(圧力を低下させることに伴う溶解速度の低下を補い、さらにこれを上回る効果)によって溶解速度を上げ反応を促進させるようにしている。

### 図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法を実施する本発明の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置の一実施形態を示す全体斜視図である。

[図2]同製造装置の正面図である。

[図3]同製造装置の平面図である。

[図4]同製造装置の左側面図である。

[図5]同製造装置の要部の内部構造を示す縦断面図である。

[図6]本発明の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法のフロー図である。

[図7]本発明の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法のフロー図である。

### 発明を実施するための形態

[0035] 以下、本発明の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法及びその装置の実施形態を説明する。

[0036] [非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法]

[0037] 本発明は、アルカリ金属複合酸化物を含む水系溶媒を用いた非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法において、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分及び溶媒からなる原料スラリーを経路に沿って流動させながら、該経路に沿って流動する原料スラリーに供給された無機炭素によって、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理することを特徴とするものである。

[0038] ここで、「無機炭素」には、炭酸ガス（気相）のほか、炭酸水などの液相のものを含むものである。

[0039] 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（炭酸水などの液相のものをを用いる場合も同様。以下、炭酸ガスをを用いる場合を例に挙げて説明する。）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。

[0040] また、炭酸ガスによ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。

[0041] 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： $\text{A}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{AHCO}_3$

[0042] 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。

[0043] 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： $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{LiHCO}_3$

[0044] 特許文献2にも記載されているように、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ことが知られている。

[0045] また、本発明の非水電解質二次電池の正極用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。

[0046] 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。

[0047] 原料スラリーの中和処理は、次の（１）～（３）を単独で、又は適宜組み合わせる実施することができる。

[0048] （１）非水電解質二次電池の正極用スラリーの原料スラリーを生成した後、経路に沿って流動する原料スラリーに、炭酸ガス（無機炭素）を供給する（事後供給）ことによって、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理する。

[0049] （２）非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての溶媒を経路に沿って流動させながら、経路に沿って流動する溶媒に、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分及び炭酸ガス（無機炭素）を供給（固形分と同時供給）することによって、原料スラリーを生成しながら、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理する。

[0050] （３）非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての溶媒を経路に沿って流動させながら、経路に沿って流動する溶媒に、炭酸ガス（無機炭素）を供給（事前供給）することによって、溶媒に炭酸ガス（無機炭素）を溶解させた後、経路に沿って流動する炭酸ガス（無機炭素）を溶解させた溶媒に、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分を供給して原料スラリーを生成しながら、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理する。

[0051] このように、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分及び溶媒からなる原料スラリーを経路に沿って流動させながら、経路に沿って流動する原料スラリーに供給された炭酸ガス（無機炭素）によって、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理するようにしているため、原料スラリーと炭酸ガス（無機炭素）との接触を促進させることにより、アルカリ金属複合酸化物を含んだ原料スラリー中のアルカリ成分を短時間で中和することが可能となる。

[0052] 炭酸ガスの使用量は、原料スラリーの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。

- [0053] 炭酸ガスの圧力は、経路に沿って流動する原料スラリーや溶媒に、炭酸ガス（無機炭素）を供給することができる圧力（通常、正圧。）があれば、特に限定されない。
- [0054] しかしながら、炭酸ガス（無機炭素）を供給する経路（装置の系内）が負圧になるようにすることによって、供給する炭酸ガスの圧力を高圧にする必要がなく、経路の吸引力に応じた圧力で十分である。炭酸ガスの圧力を高圧にすると、製造装置のシール構造などが複雑になるだけでなく、中和処理後のスラリーの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。そのため、供給する炭酸ガスの圧力は、1 MPa 以下、好ましくは、0.5 MPa 以下、より好ましくは、0.2 MPa 以下、より一層好ましくは、0.1 MPa 以下に設定すればよい。
- [0055] ここで、炭酸ガス（無機炭素）を供給する経路（装置の系内）が負圧になるようにするとともに、原料スラリーを、キャビテーション発生部を流動させることで、キャビテーション（局所沸騰）を発生させつつ、中和処理を行うようにすることにより、キャビテーション（局所沸騰）によって無機炭素の気泡が膨張収縮を繰り返し、溶媒あるいは原料スラリーとの接触面積が増大することにより中和を迅速に進行させることができ、アルカリ金属複合酸化物を含んだ原料スラリー中のアルカリ成分をより短時間で中和することが可能となる。
- [0056] ところで、上記の中和処理の反応プロセスは、概ね、無機炭素（炭酸ガス）の供給→無機炭素（炭酸ガス）の溶解→無機炭素（炭酸ガス）の拡散→原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理というプロセスを経るものと考えられる。そして、中和処理の反応速度は、拡散速度に比べて大きいと考えられるため、この反応プロセスは、溶解・拡散が律速になっていると考えられる。溶解速度は圧力と界面積の増加に伴い増加するが、ここでは、界面積を増加させることによって、より詳細には、流動（混合）による無機炭素（炭酸ガス）の原料スラリー内の拡散速度の増加効果に加え、キャビテーション（局所沸騰）による炭酸ガスの気泡の膨張収縮効果により生じる界面積の増加

及び気泡中の炭酸ガスが圧力回復に伴って凝縮することにより、原料スラリー中に溶解する効果（圧力を低下させることに伴う溶解速度の低下を補い、さらにこれを上回る効果）によって溶解速度を上げ中和反応を促進させるようにしている。

[0057] 中和処理後の原料スラリーには、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。

[0058] 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。

[0059] 原料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。

[0060] 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。

[0061] そのため、本発明においては、減圧脱気することが好ましい。

[0062] ここで、原料スラリーを、キャビテーション発生部を流動させることで、前記のとおり、流動（混合）による炭酸ガス（無機炭素）の原料スラリー内の拡散速度の増加効果に加え、キャビテーション（局所沸騰）による炭酸ガスの気泡の膨張収縮効果により生じる界面積の増加及び気泡中の炭酸ガスが圧力回復に伴って凝縮することにより、原料スラリー中に溶解する効果（圧力を低下させることに伴う溶解速度の低下を補い、さらにこれを上回る効果）によって溶解速度を上げ中和反応を促進させることができる。これにより、原料スラリーと無機炭素との接触を一層促進させることができ、アルカリ金属複合酸化物を含んだ原料スラリー中のアルカリ成分をより短時間で中和することが可能となるが、これに加えて、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理した後の余剰の無機炭酸を、キャビテーション（局所沸騰）を発生させることで気泡となって容易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る。

[0063] このように、キャビテーション（局所沸騰）を発生させる方法を採用することで、同一工程で、原料スラリー中のアルカリ成分の中和処理と、中和処理後のスラリーの脱気処理を行うことができる。

[0064] すなわち、経路に沿って流動する原料スラリーに供給された無機炭素によって、キャビテーション（局所沸騰）を発生させつつ、原料スラリー中のアルカリ成分の中和処理を行った原料スラリーに、さらに、キャビテーション（局所沸騰）を発生させることによって減圧、脱気することで、同一工程で、原料スラリー中のアルカリ成分の中和処理と、中和処理後のスラリーの脱気処理を行うことができ、経済的である。

[0065] 原料スラリーには、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。

[0066] 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 ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、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 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  (NCM523)、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  (NCM622)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811))、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 ( $\text{LiFePO}_4$ )、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 ( $\text{LiMnPO}_4$ )、リン酸コバルトリチウム ( $\text{LiCoPO}_4$ )、リン酸ニッケルリチウム ( $\text{LiNiPO}_4$ )、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 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、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 ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ )、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。

[0067] 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（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、ポリイミド（P I）、ポリアミド、ポリアミドイミド（P A I）、アラミド、ポリアクリル酸、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（S B R）、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（S E B S）、カルボキシメチルセルロース（C M C）、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（P V A）、ポリビニルブチラール（P V B）、エチレンビニルアルコール、ポリエチレン（P E）、ポリプロピレン（P P）、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。

[0068] 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（A B）、ケッチェンブラック（K B）、気相成長炭素繊維（V G C F）、カーボンナノチューブ（C N T）、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。

[0069] 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100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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] そして、本発明の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法によって得られた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。

[0073] 次に、この非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法を実施する非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置（以下、「分散混合装置」という。）について、図1～図5に基づいて説明する。

[0074] [溶媒貯留タンク]

[0075] 溶媒貯留タンクYは、本実施形態においては、吸引攪拌ポンプXとの間で、循環流路16、18を介して、溶媒Rの循環を行う機能に加え、溶媒R（必要に応じて、固形分P）の供給機能を兼ねており、吸引攪拌ポンプXの運転を開始する前に、上記原料スラリーを生成するための所定量の溶媒R（必要に応じて、固形分P）を、溶媒貯留タンクYに投入、貯留しておくようにしたり、吸引攪拌ポンプXで溶媒Rを循環させながら固形分Pを溶媒貯留タ



ンクYに投入するようにする。

[0076] ここで、固形分Pの供給方式として、本実施例においては、図5に示すように、所定量の固形分Pを貯留する固形分貯留ホッパ31を備え、この固形分貯留ホッパ31に貯留された固形分Pを、投入シャッタ31aを介して、第1の供給部11から吸引攪拌ポンプXのケーシング1の内部に、攪拌翼6の回転により発生する負圧の作用によって、直接負圧吸入するようにして順次供給する方式を採用するようにしている。

[0077] なお、固形分Pの供給方式としては、このほか、同様に、固形分貯留ホッパに貯留された固形分を、溶媒貯留タンクYから吸引攪拌ポンプXに溶媒Rを供給する循環流路16の途中で、溶媒Rの流れにより得られるエジェクタ効果により吸入するようにして、溶媒Rと共に吸引攪拌ポンプXに供給するようにしたり、図6(a)に示すように、溶媒貯留タンクYに、予め溶媒Rと共に固形分Pを投入、貯留しておいたり、さらに、溶媒貯留タンクYに、所定量の溶媒R及び固形分Pを攪拌混合装置等を用いて攪拌、混合して生成した原料スラリーを投入、貯留しておくようにすることもできる。

[0078] また、溶媒Rや原料スラリーの吸引攪拌ポンプXへの供給は、吸引攪拌ポンプXの吸引力によるほか、送液ポンプ（図示省略）によるものでもかまわない。

[0079] また、溶媒貯留タンクYは、貯留機能を備えたものであれば、特にその構成は限定されるものではないが、例えば、攪拌機構（図示省略）を備えたものを用いることもできる。

[0080] 具体的には、図6(b)に示すように、溶媒貯留タンクYに代えて、プラネタリーミキサー等の攪拌混合装置を用いることで、所定量の溶媒R及び固形分Pを攪拌、混合して原料スラリーを生成し、生成された原料スラリーを吸引攪拌ポンプXに供給するようにすることもできる。

[0081] [吸引攪拌ポンプ]

[0082] 図5に基づいて、吸引攪拌ポンプXについて説明する。

[0083] 吸引攪拌ポンプXは、両端開口が前壁部2と後壁部3とで閉じられた円筒

状の外周壁部 4 を備えたケーシング 1 を備え、そのケーシング 1 の内部に同心状で回転駆動自在に設けられたロータ 5 と、そのケーシング 1 の内部に同心状で前壁部 2 に固定配設された円筒状のステータ 7 と、ロータ 5 を回転駆動するポンプ駆動モータ M 等を備えて構成されている。

[0084] ロータ 5 の径方向の外方側には、複数の攪拌翼 6 が、前壁部 2 側である前方側に突出し、かつ、周方向に等間隔で並ぶ状態でロータ 5 と一体的に備えられている。

[0085] 円筒状のステータ 7 には、絞り流路となる複数の透孔 7 a、7 b が周方向に夫々並べて備えられ、そのステータ 7 が、ロータ 5 の前方側で、かつ、攪拌翼 6 の径方向の内側に位置させて前壁部 2 に固定配設されて、そのステータ 7 とケーシング 1 の外周壁部 4 との間に、排出室を兼ねた、攪拌翼 6 が周回する環状の翼室 8 が形成されている。

[0086] 第 1 の供給部 1 1 が、前壁部 2 の中心軸（モータ M の駆動軸 1 9 の軸心）よりも外周側に偏移した位置に設けられている。

[0087] ここで、本実施形態においては、固形分貯留ホッパ 3 1 を備え、この固形分貯留ホッパ 3 1 に貯留された固形分 P を、投入シャッタ 3 1 a を介して、第 1 の供給部 1 1 から吸引攪拌ポンプ X のケーシング 1 の内部に直接負圧吸入するようにして供給するようにしている。

[0088] また、同様に、第 1 の供給部 1 1 からケーシング 1 の第 1 の導入室 1 3 に炭酸ガスを導入することで、吸引攪拌ポンプ X のケーシング 1 の内部に直接負圧吸入するようにして、経路に沿って流動する原料スラリー S に炭酸ガスを供給し、これにより、原料スラリー S に炭酸ガスを溶解させ、原料スラリー S 中のアルカリ成分を中和処理するようにしている。

[0089] ケーシング 1 の前壁部 2 の内面に環状溝 1 0 が形成されている。

[0090] 溶媒 R と固形分 P とが混合されて生成された原料スラリー S を吐出する円筒状の吐出部 1 2 が、ケーシング 1 の円筒状の外周壁部 4 の周方向における 1 箇所に、その外周壁部 4 の接線方向に延びて翼室 8 に連通する状態で設けられている。

- [0091] 吐出部 12 から吐出された原料スラリー S は、循環流路 18 を介して、溶媒貯留タンク Y に戻される。
- [0092] また、ケーシング 1 の前壁部 2 の中央部（モータ M の駆動軸 19 の軸心）には、第 2 の供給部 17 が設けられている。
- [0093] そして、この第 2 の供給部 17 に、溶媒貯留タンク Y に投入、貯留されている溶媒 R（溶媒貯留タンク Y に戻された原料スラリー S）が、循環流路 16 を介して、負圧吸引されることで供給される。
- [0094] また、ステータ 7 の内周側を前壁部 2 側の第 1 の導入室 13 とロータ 5 側の第 2 の導入室 14 とに区画する仕切板 15 が、ロータ 5 の前方側に当該ロータ 5 と一体回転する状態で設けられるとともに、仕切板 15 の前壁部 2 側に掻出翼 9 が設けられている。掻出翼 9 は、同心状に、周方向に均等間隔に複数個備えるようにし、各掻出翼 9 がその先端部を環状溝 10 内に進入した状態でロータ 5 と一体的に周回可能に配設されている。
- [0095] 第 1 の導入室 13 及び第 2 の導入室 14 は、ステータ 7 の複数の透孔 7a、7b を介して翼室 8 と連通されるように構成され、第 1 の供給部 11 が第 1 の導入室 13 に連通し、第 2 の供給部 17 が第 2 の導入室 14 に連通するように構成されている。
- [0096] 具体的には、第 1 の導入室 13 と翼室 8 とは、ステータ 7 における第 1 の導入室 13 に臨む部分に周方向に等間隔で配設された複数の第 1 の導入室 13 側の透孔 7a にて連通され、第 2 の導入室 14 と翼室 8 とは、ステータ 7 における第 2 の導入室 14 に臨む部分に周方向に等間隔で配設された複数の第 2 の導入室 14 側の透孔 7b にて連通されている。
- [0097] 吸引攪拌ポンプ X の各部について説明する。
- [0098] ロータ 5 は、その前面が概ね円錐台状に膨出する形状に構成されるとともに、その外周側に、複数の攪拌翼 6 が前方に突出する状態で等間隔に並べて設けられている。攪拌翼 6 は、周方向に等間隔に複数個備えるようにしている。また、この攪拌翼 6 は、内周側から外周側に向かうに連れて、回転方向後方に傾斜するようにロータ 5 の外周側から内周側に突出形成されており、

攪拌翼 6 の先端部の内径は、ステータ 7 の外径よりも若干大径に形成されている。

[0099] このロータ 5 が、ケーシング 1 内においてケーシング 1 と同心状に位置する状態で、後壁部 3 を貫通してケーシング 1 内に挿入されたポンプ駆動モータ M の駆動軸 19 に連結されて、そのポンプ駆動モータ M により回転駆動される。

[0100] また、ポンプ駆動モータ M の駆動軸 19 には、ポンプ駆動モータ M 側にケーシング 1 の内部の溶媒 R が漏れ出ることを防止するためのシール部を構成するメカニカルシール 22 を設けるようにしている。

[0101] そして、ロータ 5 が、攪拌翼 6 の先端部が前側となる向きに回転駆動されることにより、攪拌翼 6 の回転方向の後側となる面（背面）には、いわゆるキャビテーション（局所沸騰）が発生するように構成されている。

[0102] 仕切板 15 は、ステータ 7 の内径よりも??かに小さい外径を有する概ね漏斗状に構成されている。

[0103] そして、この仕切板 15 は、間隔保持部材 20 を介して、ロータ 5 の前面に取り付けられ、ロータ 5 が回転駆動されると、ロータ 5 と一体的に回転するように構成されている。

[0104] 本実施形態では、円筒状の第 2 の供給部 17 が、ケーシング 1 と同心状で、そのケーシング 1 の前壁部 2 の中心部に設けられている。

[0105] 第 1 の供給部 11 は、ケーシング 1 内に対する第 2 の供給部 17 の開口部の横側方に位置するように、前壁部 2 に設けられている。また、第 1 の供給部 11 は傾斜姿勢で、ケーシング 1 の前壁部 2 に設けられている。ちなみに、第 1 の供給部 11 の傾斜角度は、45 度程度である。

[0106] そして、本実施形態においては、第 1 の供給部 11 に、固形分貯留ホッパ 31 に貯留された固形分 P を、投入シャッタ 31a を介して順次供給することができるようにするとともに、炭酸ガスを導入することができるようにしている。

[0107] ステータ 7 は、ケーシング 1 の前壁部 2 の内面（ロータ 5 に対向する面）

に取り付けられて、ケーシング 1 の前壁部 2 とステータ 7 とが一体となるように固定されている。ロータ 5 の攪拌翼 6 が回転することにより、吐出部 12 を介して原料スラリー S が吐出され、第 2 の供給部 17 を介して、溶媒貯留タンク Y に投入、貯留されていた溶媒 R や溶媒貯留タンク Y に戻された原料スラリー S が導入されることになるので、吸引攪拌ポンプ X 内が減圧される。

[0108] 掻出翼 9 が設けられた仕切板 15 が、間隔保持部材 20 によりロータ 5 の前面と間隔を隔てた状態でロータ 5 の前面に取り付けられ、このロータ 5 が、仕切板 15 の先端部が第 2 の供給部 17 と間隔をあけて対向した状態でケーシング 1 内に配設される。

[0109] これにより、ロータ 5 の膨出状の前面と仕切板 15 の後面との間に、ケーシング 1 の前壁部 2 側ほど小径となる先細り状の第 2 の導入室 14 が形成され、第 2 の供給部 17 が仕切板 15 の先端部を介して第 2 の導入室 14 に連通するように構成されている。

[0110] また、ケーシング 1 の前壁部 2 と仕切板 15 の前面との間に、第 1 の供給部 11 に連通する環状の第 1 の導入室 13 が形成される。

[0111] そして、ロータ 5 が回転駆動されると、仕切板 15 がロータ 5 と一体的に回転することになり、ロータ 5 及び仕切板 15 が回転する状態でも、第 2 の供給部 17 が仕切板 15 の先端部を介して第 2 の導入室 14 に連通する状態が維持されるように構成されている。

[0112] [制御部]

[0113] この分散混合装置に備えられる制御部は、図示しないが、CPU や記憶部等を備えた公知の演算処理装置からなり、分散混合装置を構成する吸引攪拌ポンプ X の運転を制御可能に構成されている。

[0114] 特に、制御部は、攪拌翼 6 の周速度（ロータ 5 の回転数）を制御可能に構成され、第 1 の導入室 13 及び第 2 の導入室 14 内の圧力が所定の負圧状態となるように、攪拌翼 6 の周速度（ロータ 5 の回転数）を設定し、当該設定された周速度（ロータ 5 の回転数）で攪拌翼 6 を回転することで、少なくとも

も、ステータ 7 の第 2 の導入室 1 4 側の透孔 7 b（及び第 1 の導入室 1 3 側の透孔 7 a）を通過した直後の翼室 8 内の領域を、翼室 8 内の全周に亘って連続して、溶媒 R の微細気泡（マイクロバブル）が多数発生した微細気泡領域として形成させることができるように構成されている。

[0115] 〔分散混合装置の動作（スラリーの製造工程）〕

[0116] 次に、この分散混合装置の動作（スラリーの製造工程）について説明する。

[0117] まず、吸引攪拌ポンプ X の運転を開始する前に、所定量の溶媒 R を、溶媒貯留タンク Y に投入、貯留する。

[0118] この状態で、吸引攪拌ポンプ X の運転（高速運転）を開始すると、吸引攪拌ポンプ X 内が、負圧状態となり、第 2 の供給部 1 7 に、溶媒貯留タンク Y に投入、貯留されている溶媒 R が、循環流路 1 6 を介して、負圧吸引されることで供給される（ステップ 1）。

[0119] この状態で、所定量の固形分 P を、固形分貯留ホッパ 3 1 から投入シャッタ 3 1 a を介して、第 1 の供給部 1 1 から吸引攪拌ポンプ X のケーシング 1 の第 1 の導入室 1 3 内に直接負圧吸入するようにして順次供給するようにする（ステップ 2）。

[0120] なお、本実施形態においては、固形分 P を固形分貯留ホッパ 3 1 から投入するようにした例を示したが、予め固形分 P を溶媒貯留タンク Y に投入するようにすることもできる。

[0121] 第 1 の供給部 1 1 から吸引攪拌ポンプ X のケーシング 1 の第 1 の導入室 1 3 内に供給された固形分 P は、第 2 の供給部 1 7 に供給された溶媒 R と合わさり、翼室 8 に導入され、原料スラリー S となって吐出部 1 2 から吐出され、循環流路 1 8 を介して、溶媒貯留タンク Y に戻される。そして、原料スラリー S は、吸引攪拌ポンプ X が運転されている間、循環流路 1 6 を介して負圧吸引されることで循環する（ステップ 3）。

[0122] そして、第 2 の供給部 1 7 に循環して供給される原料スラリー S は、第 2 の導入室 1 4 内に導入され、第 2 の導入室 1 4 側の透孔 7 b の通過の際に剪

断作用を受けて解砕される。この際、第2の導入室14側の透孔7bを介して流量が制限された状態で翼室8に導入される。そして、翼室8内において、高速で回転する攪拌翼6の背面において発生したキャビテーション（局所沸騰）により生成された微細気泡の膨張収縮及び攪拌翼6による剪断作用を受けて解砕され、固形分Pの凝集物（ダマ）がさらに少なくなった原料スラリーSが吐出部12から吐出される。

[0123] ここで、制御部は、攪拌翼6の周速度（ロータ5の回転数）を制御可能に構成され、第2の導入室14内の圧力が所定の負圧状態となるように、攪拌翼6の周速度（ロータ5の回転数）を設定し、当該設定された周速度（ロータ5の回転数）で攪拌翼6を回転することで、ステータ7の第1の導入室13及び第2の導入室14側の透孔7a、7bを通過した直後の翼室8内の領域を、翼室8内の全周に亘って連続して、溶媒Rの微細気泡（マイクロバブル）が多数発生した微細気泡領域として形成させることができる。

[0124] このように、翼室8内の全周に亘って、固形分Pの凝集物（いわゆるダマ）に浸透した溶媒Rが発泡することで当該凝集物の解砕が促進され、さらに、その発生した微細気泡が翼室8において減圧・加圧されることにより、膨張・収縮を繰り返すことでさらに固形分Pの分散が促進されることになり、結果、翼室8内の全周に存在する原料スラリーSのほぼ全体に亘って、溶媒R中での固形分Pの分散が良好な高品質の原料スラリーSを生成することができる。

[0125] [分散混合装置の動作（中和処理工程）]

[0126] 次に、この分散混合装置の動作（中和処理工程）について説明する。

[0127] 吸引攪拌ポンプXの運転を継続しながら、原料スラリーSに対して中和処理を行う。

[0128] この中和処理は、炭酸ガス供給機構Gによって、ケーシング1の第1の導入室13に炭酸ガスを導入することで、経路に沿って流動する原料スラリーSに炭酸ガスを供給し、これにより、原料スラリーSに炭酸ガスを溶解させ、原料スラリーS中のアルカリ成分を中和処理するようにする。

- [0129] ここで、炭酸ガスを導入する箇所は、本実施形態のケーシング１の第１の導入室１３のほか、第２の導入室１４、攪拌翼６が周回する環状の翼室８、循環流路１６等の任意の箇所に設定し、炭酸ガス供給機構Ｇを接続することができる。
- [0130] この場合、炭酸ガスは、流動する原料スラリーＳの流れに沿って（流れの接線方向に向けて）、導入するようにすることが好ましい。
- [0131] ところで、本実施形態において、炭酸ガスを導入するタイミングは、上記ステップ３（原料スラリーＳを生成した後（事後供給））に設定するようにしたが、このほか、図７に示すように、上記ステップ２（溶媒Ｒを経路に沿って流動させながら、経路に沿って流動する溶媒Ｒに、固形分Ｐ及び炭酸ガスを供給（固形分Ｐと同時供給））に設定するようにしたり、上記ステップ１（溶媒Ｒを経路に沿って流動させながら、経路に沿って流動する溶媒Ｒに、炭酸ガス（無機炭素）を供給（事前供給））に設定するようにしたり、さらに、これらを適宜組み合わせる実施することができる。
- [0132] ここで、原料スラリーＳを、キャビテーション発生域を流動させることで、キャビテーション（局所沸騰）を発生させつつ、中和処理を行うようにすることにより、キャビテーション（局所沸騰）によって無機炭素の気泡が膨張収縮を繰り返し、溶媒あるいは原料スラリーとの接触面積が増大することにより中和を迅速に進行させることができ、原料スラリーＳ中のアルカリ成分をより短時間で中和することが可能となる。
- [0133] [分散混合装置の動作（脱気処理工程）]
- [0134] 次に、この分散混合装置の動作（脱気処理工程）について説明する。
- [0135] この脱気処理は、吸引攪拌ポンプＸの運転（高速運転）を所定時間行うことにより、キャビテーション（局所沸騰）を生じさせることによって、スラリー中の無機炭素を炭酸ガスとして脱気することができる。
- [0136] そして、脱気処理が完了した原料スラリーＳ（非水電解質二次電池の正極用スラリー）は、翼室８に連通する状態で設けられている排出管１８aを介して、後続の工程に供給される。



[0137] その後、吸引攪拌ポンプXの運転を停止するようにする。

### 実施例

[0138] [高容量タイプのアルカリ金属複合酸化物の水系スラリーの製造]

[0139] [実施例 1 ～ 7]

[0140] 実施例 1 ～ 7 及び比較例 1 の原料スラリーを、上記非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置（分散混合装置）を使用し、活物質として、高容量タイプのアルカリ金属複合酸化物（ニッケル－コバルト－アルミニウム酸リチウム（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ））、バインダとして、アクリル酸エステル、さらに、導電助剤として、アセチレンブラック（AB）を用いて製造した。

[0141] 原料スラリーは、固形分を 100 質量%とした場合、活物質が 90 質量%、バインダが 5 質量%、導電助剤が 5 質量%となるように調整した。原料スラリー中における固形分濃度（活物質、バインダ及び導電助剤）は 41 質量%とした。

[0142] 溶媒貯留タンクYに、所定量の水を導入し、6000 rpmの回転数で稼働させ、水が循環していることを確認してから、所定量の活物質、導電助剤及びバインダを順次供給して原料を製造した。炭酸ガスの供給タイミング、炭酸ガスの供給条件、中和時間及び製造された原料スラリーのpHを表1に示す。

[0143] また、スラリー製造後、脱気工程も同条件で300秒実施した。

[0144] [実施例 8]

[0145] 上記非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置（分散混合装置）において、図6（b）に示すように、溶媒貯留タンクYに代えて、プラネタリーミキサー（攪拌混合装置）を使用し、活物質として、高容量タイプのアルカリ金属複合酸化物（ニッケル－コバルト－アルミニウム酸リチウム（ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ））、バインダとして、アクリル酸ナトリウム、さらに、導電助剤として、アセチレンブラック（AB）を用いて、原料スラリーを製造した。

[0146] 原料スラリーは、固形分を100質量%とした場合、活物質が90質量%、バインダが5質量%、導電助剤が5質量%となるように調整した。原料スラリー中における固形分濃度（活物質、バインダ及び導電助剤）は41質量%とした。

[0147] 原料スラリーの作製には、プラネタリーミキサー（プライミクス社製）を使用し、以下の工程を得てスラリーを作製した。

[0148] (1) 投入・セミドライ混合

[0149] プラネタリーミキサーに所定量の活物質とアセチレンブラック及び水を投入し、ブレードの回転速度を30rpmにして30分間攪拌した。

[0150] (2) 固練り

[0151] プラネタリーミキサーのブレードに付着した材料を樹脂製のヘラで掻き落した後、プラネタリーに水とバインダを添加し、ブレードの回転速度を30rpmにして15分間攪拌した。その後、ブレードの回転速度を60rpmに上げてさらに75分間攪拌した。

[0152] (3) 緩練り

[0153] プラネタリーミキサーのブレードに付着した材料を樹脂製のヘラで掻き落した後、プラネタリーミキサーに残りの水をさらに添加し、ブレードの回転速度を30rpmにして15分間攪拌した。その後、ブレードの回転速度を80rpmに上げてさらに75分間攪拌してスラリーを得た。

[0154] このスラリーのpHは12.5であった。

[0155] (4) 中和

[0156] プラネタリーミキサーと上記非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置（分散混合装置の吸引攪拌ポンプX）間でスラリーが循環するように配管を接続し、吸引攪拌ポンプXを6000rpmの回転数で稼働させ、炭酸ガスを供給して中和した。炭酸ガスの供給条件、中和時間及び製造された原料スラリーのpHを表1に示す。

[0157] [実施例9]

[0158] 実施例8と同様の所定量の活物質などの原料を、縦型分散機（ディスパー

マット「VAM-GEZTMANN」（GMBH社製）のタンクに投入し、回転速度1000rpmで回転させて、10分間攪拌して、予備スラリーを調製した。その予備スラリーを旋回薄膜法による攪拌装置（フィルミックス56-50型（プライミクス社製））を用いて周速40m/sでスラリーを作製した後、上記非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置（分散混合装置）の溶媒貯留タンクYに移した。

[0159] このスラリーのpHは12.6であった。

[0160] 上記非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置（分散混合装置）の溶媒貯留タンクYと吸引攪拌ポンプXの間で原料スラリーが循環するように配管を接続し、吸引攪拌ポンプXを6000rpmの回転数で稼働させ、炭酸ガスを供給して中和した。炭酸ガスの供給条件、中和時間及び製造された原料スラリーのpHを表1に示す。

[0161] [表1]

|      | 炭酸ガス供給      |               |                 | 炭酸ガス供給条件          | 炭酸ガス供給時間 | スラリーpH |
|------|-------------|---------------|-----------------|-------------------|----------|--------|
|      | ステップ1<br>溶液 | ステップ2<br>粉体供給 | ステップ3<br>スラリー作製 |                   |          |        |
| 比較例1 | 無           | 無             | 無               | -                 | -        | 11.0   |
| 実施例1 | 無           | 無             | 有               | 6L/分<br>0.1MPa    | 180秒     | 8.3    |
| 実施例2 | 無           | 有             | 無               |                   | 180秒     | 8.8    |
| 実施例3 | 無           | 有             | 有               |                   | 360秒     | 7.5    |
| 実施例4 | 有           | 無             | 無               |                   | 120秒     | 9.0    |
| 実施例5 | 有           | 有             | 無               |                   | 300秒     | 8.5    |
| 実施例6 | 有           | 有             | 有               |                   | 480秒     | 7.2    |
| 実施例7 | 有           | 無             | 有               | 1L/分<br>0.05MPa   | 300秒     | 8.3    |
| 実施例8 | 無           | 無             | 有               | 0.5L/分<br>0.04MPa | 300秒     | 7.8    |
| 実施例9 | 無           | 無             | 有               | 0.5L/分<br>0.04MPa | 300秒     | 7.6    |

[0162] 表1から明らかなように、スラリーのpH値は、中和処理前の原料スラリー（比較例1）が11.0、12.5及び12.6であったのに対して、中和処理後の原料スラリー（実施例1～9）は中和処理前の原料スラリー（比較例1）よりも大きく低下していることを確認した。

[0163] また、中和処理前の原料スラリー（比較例 1）をアルミニウム箔上に塗工すると、水素ガスが発生したが、中和処理及び脱気処理を行った後の原料スラリーは、アルミニウム箔上に塗工しても、水素ガスは発生せず、均一に塗工できることを確認した。

[0164] [電池特性の評価]

[0165] 試験正極を、中和処理及び脱気処理を行った後の原料スラリーを、厚さ  $20\text{ }\mu\text{m}$  のアルミニウム箔上に塗工、乾燥後、ロールプレス機により、アルミニウム箔と活物質層とを密着接合させ、次いで、熱処理（減圧下、 $160^{\circ}\text{C}$ 、12 時間以上）して製造した。

[0166] 対極としては、試験電極計算容量の 100 倍以上の電気容量を有する金属リチウム箔を用い、電解液として、 $1\text{ mol/L}$  の  $\text{LiPF}_6$  / エチレンカーボネート（EC）：ジエチルカーボネート（DEC）= 50 : 50 vol %、セパレータとして、ガラス不織布（東洋濾紙社製、#GA-100）を具備したコインセル（CR2032）を製造した。

[0167] 製造した試験セル（リチウム二次電池）は、 $30^{\circ}\text{C}$  環境下で、カットオフ電位  $2.5\sim 4.3\text{ V}$  で、 $0.1\text{ C}$  率で充電した後、 $0.1\text{ C}$  率で放電した。10 サイクル後の放電効率を表 2 に示す。

[0168]

[表2]

|      | 放電効率<br>(%) |
|------|-------------|
| 比較例1 | 60          |
| 実施例1 | 88          |
| 実施例2 | 89          |
| 実施例3 | 89          |
| 実施例4 | 90          |
| 実施例5 | 95          |
| 実施例6 | 98          |
| 実施例7 | 91          |
| 実施例8 | 89          |
| 実施例9 | 88          |

[0169] 表2から明らかなように、比較例1は、A1と反応して気泡が発生した電極を使用しているためサイクル特性が非常に悪いのに対して、実施例1～9は、10サイクル後の放電効率が88%以上と実用に耐え得るレベルであることを確認した。

[0170] 本発明の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法及びその装置について、その実施形態に基づいて説明したが、本発明は上記実施形態に記載した内容に限定されるものではなく、例えば、図6(c)に示すように、原料スラリーを流動させる経路を、循環路を構成しない一方向の流路で構成したり、キャビテーション発生部を、絞り形態をもつ管路構成（例えば、各種の弁、オリフィス、円筒絞りなど。）で構成する等、その趣旨を逸脱しない範囲において適宜その構成を変更することができるものである。また、例えば、原料スラリーをキャビテーション発生部を流動させないこと、或いは分

散混合装置がキャビテーション発生部を備えないことで、キャビテーション（局所沸騰）を発生させる方法を採用することなく、中和処理や脱気処理を行ってもよい。

### 産業上の利用可能性

[0171] 本発明の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法及びその装置は、アルカリ金属複合酸化物を含んだスラリー中のアルカリ成分を短時間で中和することを可能にすることによって、環境負荷の小さい水系溶媒で非水電解質二次電池の正極スラリーを作製できるという特性を有していることから、非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法及び非水電解質二次電池の正極用スラリーの用途に好適に用いることができる。

### 符号の説明

- [0172] G 炭酸ガス供給機構  
M ポンプ駆動モータ  
P 固形分  
R 溶媒  
X 吸引攪拌ポンプ  
Y 溶媒貯留タンク  
1 ケーシング  
5 ロータ  
6 攪拌翼  
7 ステータ  
7 a 絞り流路（透孔）  
7 b 絞り流路（透孔）  
8 翼室（排出室）  
9 掻出翼  
10 環状溝  
11 第1の供給部  
12 吐出部

- 1 3 第 1 の導入室
- 1 4 第 2 の導入室
- 1 5 仕切板
- 1 6 循環流路
- 1 7 第 2 の供給部
- 1 8 循環流路
- 1 9 ポンプ駆動モータの駆動軸
- 2 0 間隔保持部材
- 3 1 固形分貯留ホッパ
- 3 1 a 投入シャッタ

## 請求の範囲

- [請求項1]           アルカリ金属複合酸化物を含む水系溶媒を用いた非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法において、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分及び溶媒からなる原料スラリーを経路に沿って流動させながら、該経路に沿って流動する原料スラリーに供給された無機炭素によって、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理することを特徴とする非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法。
- [請求項2]           前記非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての溶媒を経路に沿って流動させながら、該経路に沿って流動する溶媒に、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分を供給することによって、原料スラリーを生成する前工程を含み、該経路に沿って流動する原料スラリーに、無機炭素を供給することによって、原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理することを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法。
- [請求項3]           前記非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての溶媒を経路に沿って流動させながら、該経路に沿って流動する溶媒に、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分及び無機炭素を供給することによって、原料スラリーを生成しながら、該原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理することを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法。
- [請求項4]           前記非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての溶媒を経路に沿って流動させながら、該経路に沿って流動する溶媒に、無機炭素を供給することによって、溶媒に無機炭素を溶解させる前工程を含み、該経路に沿って流動する無機炭素を溶解させた溶媒に、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分を供給して原料スラリーを生成しながら、該原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理することを特徴とする請求項1に記載の非水電解質二次電池の正極用スラ



リーの製造方法。

[請求項5] 前記無機炭素を、負圧状態にした経路に供給することを特徴とする請求項1、2、3又は4に記載の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法。

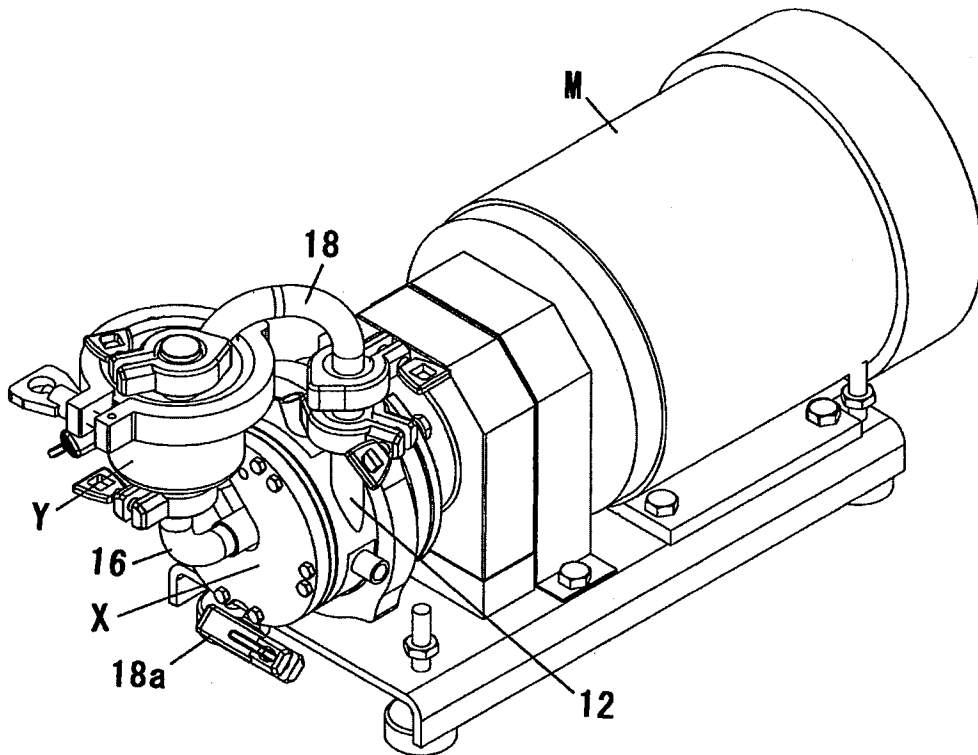
[請求項6] 前記無機炭素を供給した原料スラリーを、キャビテーション発生部を流動させることで、キャビテーションを発生させつつ、中和処理を行うようにすることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5に記載の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造方法。

[請求項7] アルカリ金属複合酸化物を含む水系溶媒を用いた非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置において、非水電解質二次電池の正極用スラリー原料としての固形分及び溶媒からなる原料スラリーを流動させる経路と、該経路に沿って流動する原料スラリーに無機炭素を供給する無機炭素供給部とを備え、原料スラリーを経路に沿って流動させながら原料スラリー中のアルカリ成分を中和処理するようにしたことを特徴とする非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置。

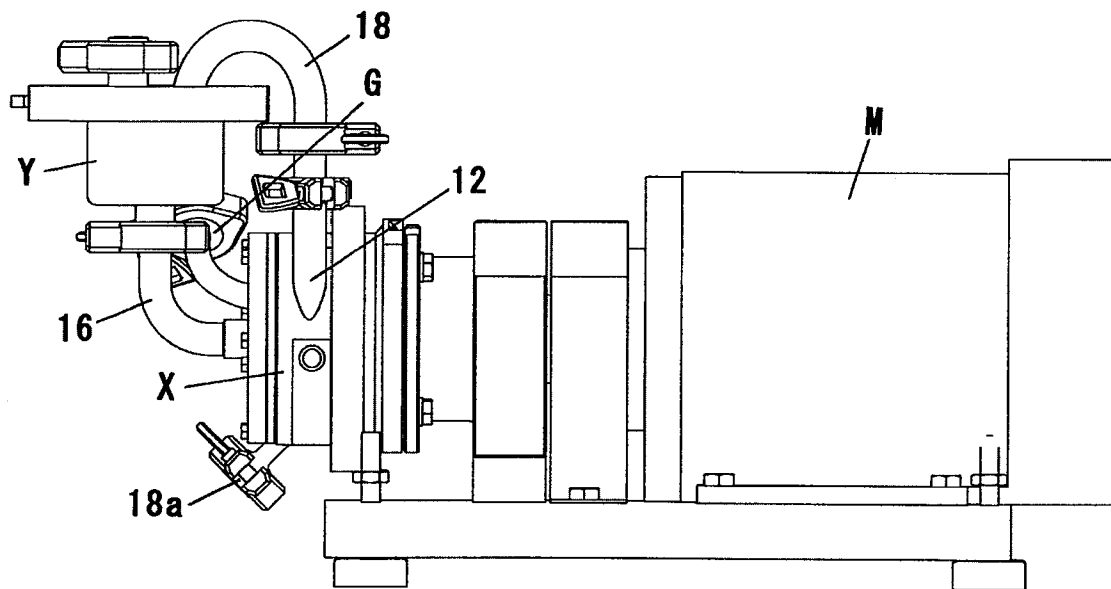
[請求項8] 前記経路を負圧状態にする手段を備え、負圧状態にした経路に無機炭素を供給するようにしたことを特徴とする請求項7に記載の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置。

[請求項9] 前記無機炭素を供給した原料スラリーを流動させることで、キャビテーションを発生させつつ、中和処理を行うキャビテーション発生部を備えたことを特徴とする請求項8に記載の非水電解質二次電池の正極用スラリーの製造装置。

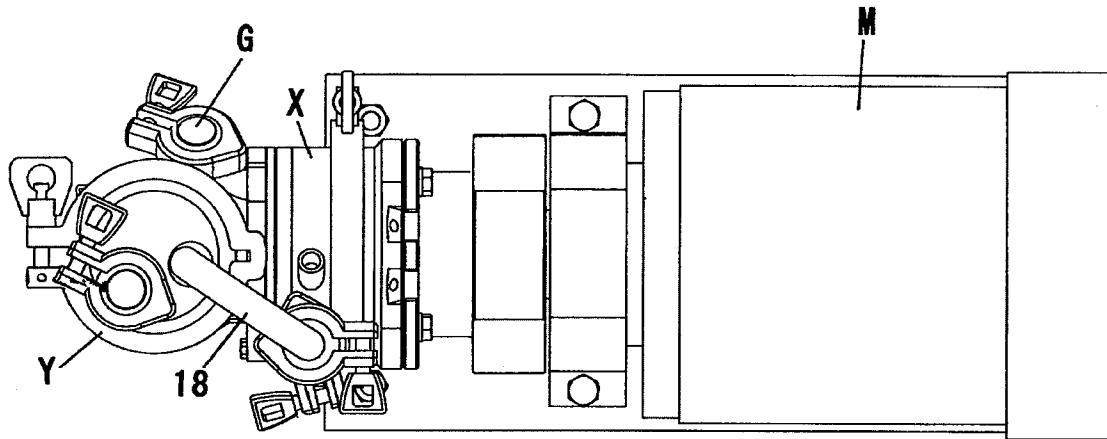
[図1]



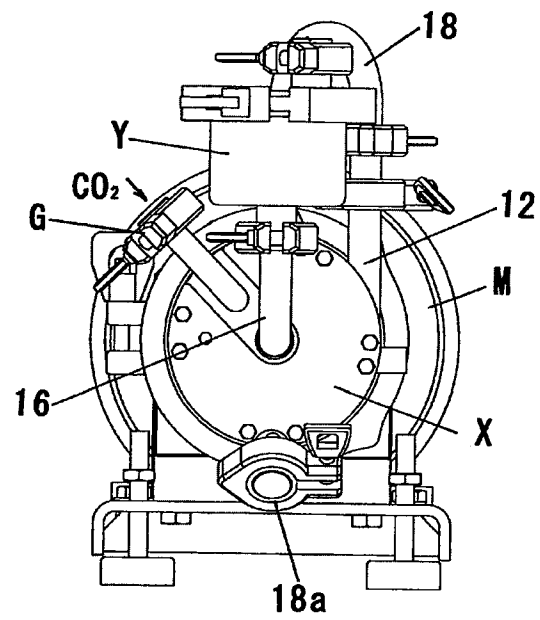
[図2]



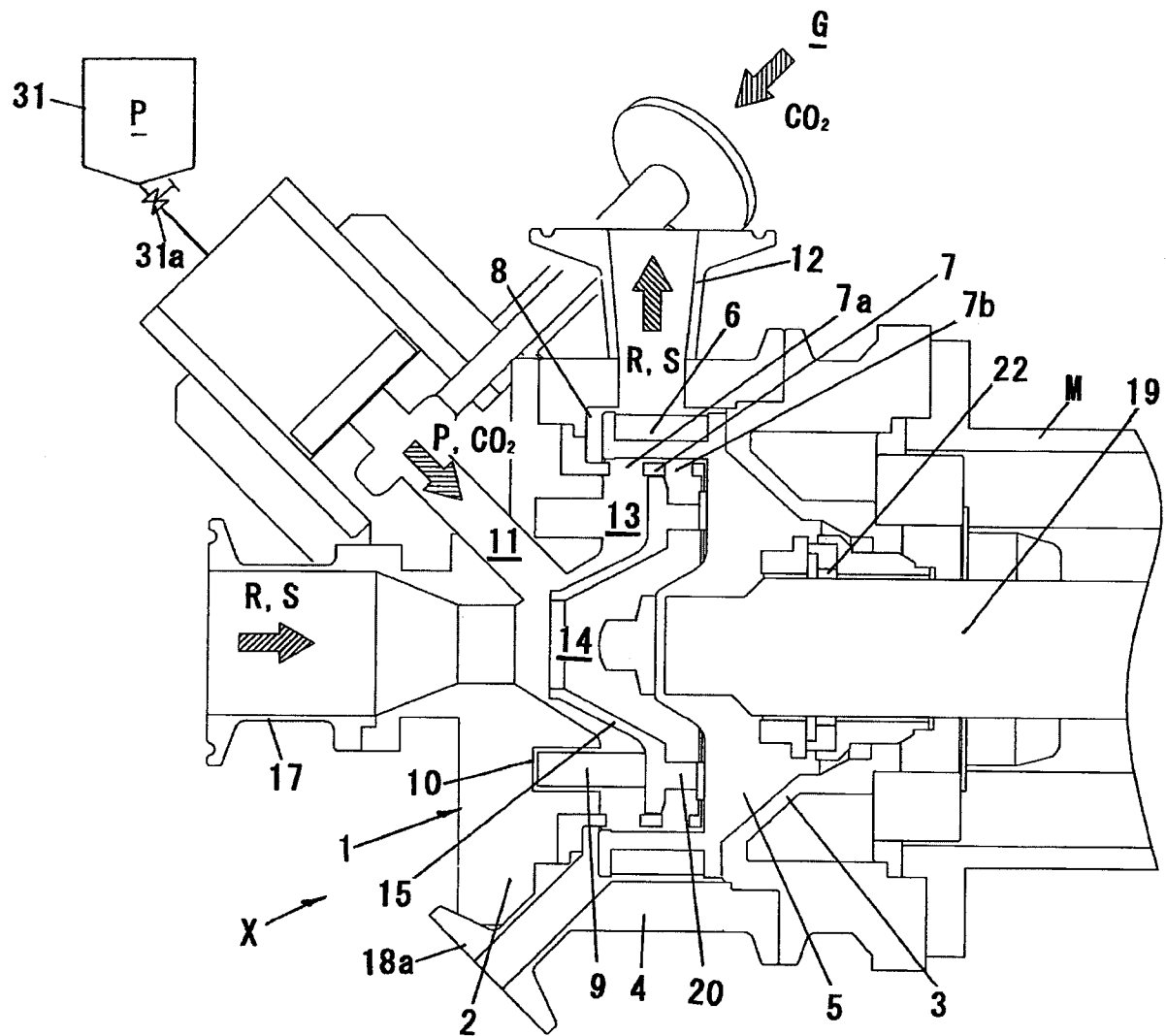
[図3]



[図4]

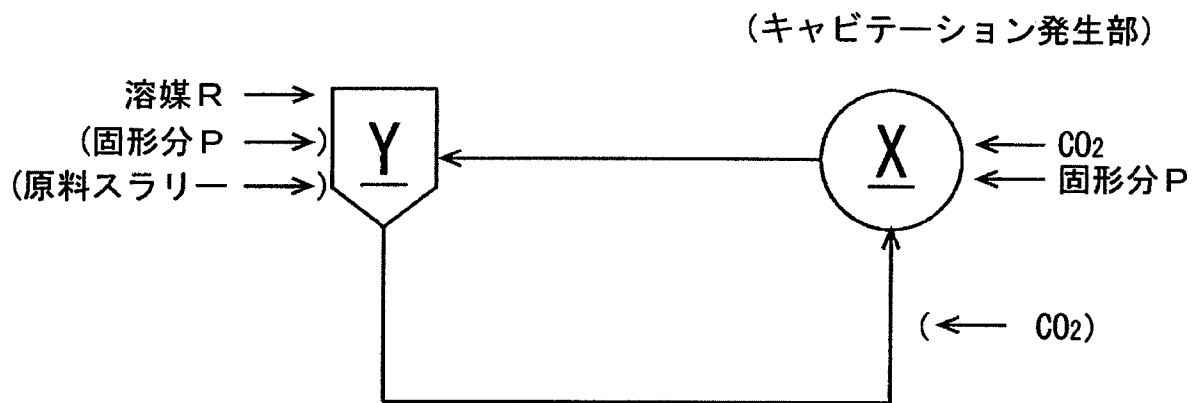


[図5]

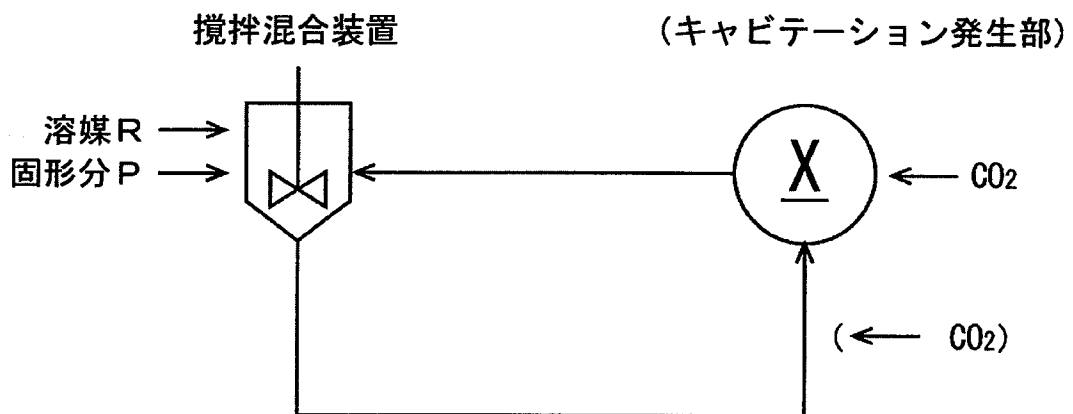


[図6]

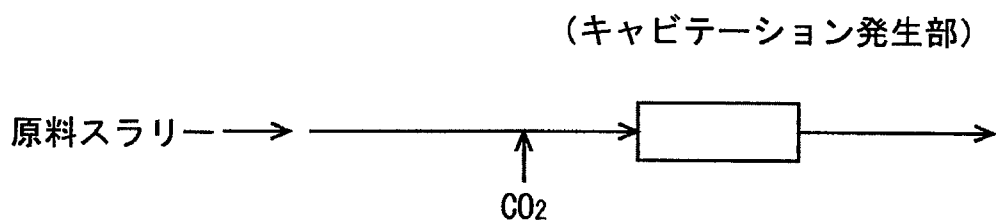
(a)



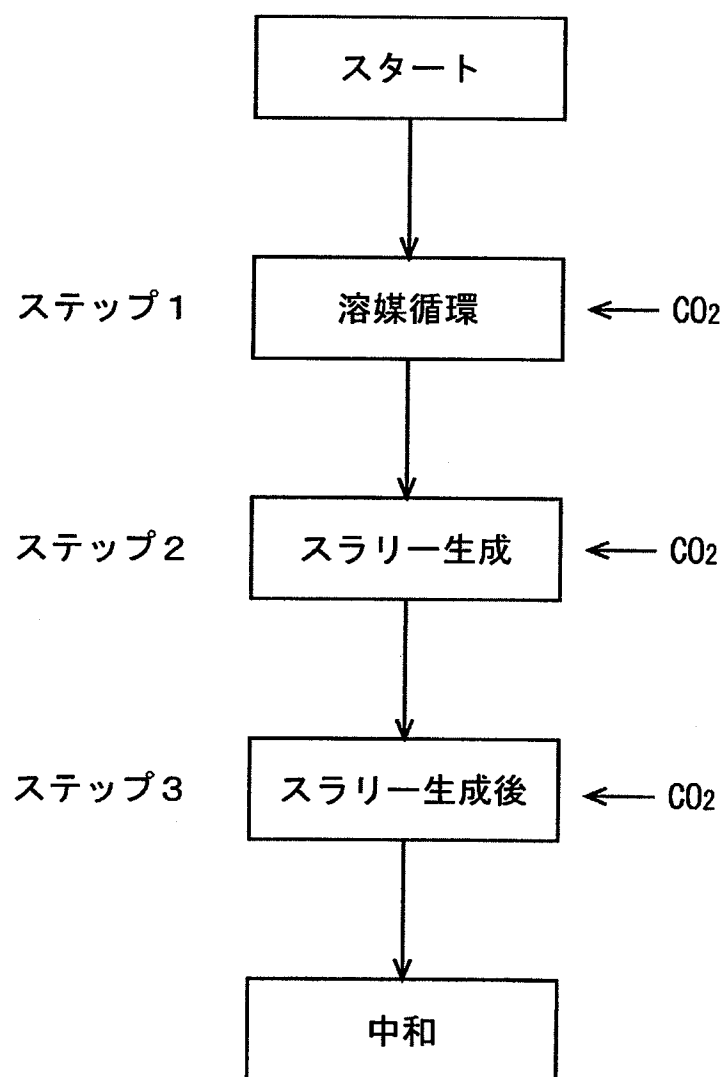
(b)



(c)



[図7]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/023976

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/1391 (2010.01) i

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)

Int.Cl. H01M4/1391

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 | 1971-2018 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2018 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2018 |

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         | WO 2011/004447 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 13 January 2011 & US 2011/0183211 A1 & CN 102007624 A & KR 10-2011-0043513 A | 1-9                   |
| A         | JP 2002-141059 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 17 May 2002 (Family: none)                              | 1-9                   |
| A         | JP 8-69791 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 12 March 1996 (Family: none)                                | 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

"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

"I" 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  
06 September 2018 (06.09.2018)

Date of mailing of the international search report  
18 September 2018 (18.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/023976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2017-100117 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08 June 2017<br>(Family: none)          | 1-9                   |
| P, A      | WO 2017/138192 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 August 2017<br>& US 2018/0183047 A1 | 1-9                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/1391(2010.01)i

## 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））

Int.Cl. H01M4/1391

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 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | WO 2011/004447 A1（トヨタ自動車株式会社）2011.01.13,<br>& US 2011/0183211 A1 & CN 102007624 A<br>& KR 10-2011-0043513 A | 1-9            |
| A               | JP 2002-141059 A（松下電器産業株式会社）2002.05.17,<br>（ファミリーなし）                                                        | 1-9            |
| A               | JP 8-69791 A（松下電器産業株式会社）1996.03.12,<br>（ファミリーなし）                                                            | 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                                                 | の日の後に公表された文献                                                       |
| 「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                                | 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「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                        | 「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                     |
| 「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） | 「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 |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |                                                                    |

国際調査を完了した日

06.09.2018

国際調査報告の発送日

18.09.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤原 敬士

4 X

5079

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                              |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2017-100117 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所)<br>2017.06.08,<br>(ファミリーなし)             | 1-9            |
| P, A                  | WO 2017/138192 A1 (国立研究開発法人産業技術総合研究所)<br>2017.08.17,<br>& US 2018/0183047 A1 | 1-9            |