

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成 29 年 1 月 26 日 (2017.1.26)

【公表番号】特表 2016-504735 (P2016-504735A)

【公表日】平成 28 年 2 月 12 日 (2016.2.12)

【年通号数】公開・登録公報 2016-010

【出願番号】特願 2015-548373 (P2015-548373)

【国際特許分類】

H 0 1 M 4/134 (2010.01)

H 0 1 M 4/40 (2006.01)

H 0 1 M 4/62 (2006.01)

H 0 1 M 4/1395 (2010.01)

【F I】

H 0 1 M 4/134

H 0 1 M 4/40

H 0 1 M 4/62 Z

H 0 1 M 4/1395

【手続補正書】

【提出日】平成 28 年 12 月 9 日 (2016.12.9)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガルバニ電池用のリチウム金属アノードであって、平均直径 5 ~ 200 μm を有する球状のリチウム金属粒子を含有し、且つ、それが

- ・ 飽和ポリオレフィンおよびポリオレフィンコポリマー
- ・ 不飽和ポリマー
- ・ ヘテロ元素含有コポリマー並びに不飽和コポリマー

の群から選択されるフッ素不含の結合剤を用いて結合されており、前記リチウム金属アノードが芳香族溶剤を含有しないことを特徴とする、前記リチウム金属アノード。

【請求項 2】

前記球状のリチウム金属粒子が、平均直径 10 ~ 100 μm を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム金属アノード。

【請求項 3】

前記フッ素不含の結合剤が、

- ・ エチレン - プロピレンコポリマー、エチレン - プロピレンターポリマーおよびポリブテン、並びに
- ・ 天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、ポリイソブレンゴムおよびブチルゴム、並びに
- ・ エチレン - 酢酸ビニル、水素化ニトリル - ブタジエンゴム、エピクロロヒドリンゴム、アクリレートゴムおよびシリコーンゴム、並びにニトリルゴム

の群から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のリチウム金属アノード。

【請求項 4】

前記結合剤として、EPDM ターポリマーまたはポリイソブテンを使用することを特徴

とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のリチウム金属アノード。

【請求項 5】

前記アノード層が、伝導性改善添加剤を含有することを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のリチウム金属アノード。

【請求項 6】

伝導性改善添加剤としての前記アノード層が、カーボンブラック、微細分散グラファイト、またはリチウムと合金化しない金属粉末を含有することを特徴とする、請求項 5 に記載のリチウム金属アノード。

【請求項 7】

結合剤材料とリチウム粉末との間の質量比（質量：質量）が、1 対 1 ～ 1 0 0 0であることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のリチウム金属アノード。

【請求項 8】

層厚 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ を有することを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のリチウム金属アノード。

【請求項 9】

平均直径 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ を有する球状のリチウム金属粒子を含有するリチウムアノードを有し、且つ、前記リチウム金属粒子が

- ・ 飽和ポリオレフィンおよびポリオレフィンコポリマー
- ・ 不飽和ポリマー
- ・ ヘテロ元素含有コポリマー並びに不飽和コポリマー

の群から選択されるフッ素不含の結合剤を用いて結合されており、前記リチウム金属アノードが芳香族溶剤を含有しないことを特徴とする、ガルバニ電池。

【請求項 10】

前記フッ素不含の結合剤が、

- ・ エチレン - プロピレンコポリマー、エチレン - プロピレンターポリマーおよびポリブテン、並びに
- ・ 天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、ポリイソブレンゴムおよびブチルゴム、並びに
- ・ エチレン - 酢酸ビニル、水素化ニトリル - ブタジエンゴム、エピクロロヒドリンゴム、アクリレートゴムおよびシリコンゴム、並びにニトリルゴム

の群から選択されることを特徴とする、請求項 9 に記載のガルバニ電池。

【請求項 11】

平均直径 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ を有する球状のリチウム金属粒子を、リチウム金属に対して不活性な溶剤または溶剤混合物中の

- ・ 飽和ポリオレフィンおよびポリオレフィンコポリマー
- ・ 不飽和ポリマー
- ・ ヘテロ元素含有コポリマー並びに不飽和コポリマー

の群から選択されるフッ素不含の結合剤の溶液に懸濁させ、この懸濁液を導電性の箔の上に施与し、且つ、溶剤をアノード層から蒸発させることを特徴とする、リチウム金属アノードの製造方法。

【請求項 12】

前記フッ素不含の結合剤が、

- ・ エチレン - プロピレンコポリマー、エチレン - プロピレンターポリマーおよびポリブテン、並びに
- ・ 天然ゴム、ブタジエンゴム、スチレン - ブタジエンゴム、ポリイソブレンゴムおよびブチルゴム、並びに
- ・ エチレン - 酢酸ビニル、水素化ニトリル - ブタジエンゴム、エピクロロヒドリンゴム、アクリレートゴムおよびシリコンゴム、並びにニトリルゴム

の群から選択されることを特徴とする、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

溶剤として、沸点 25 ~ 300 を有する 1 種以上の液体の飽和炭化水素を使用することを特徴とする、請求項 11 または 12 に記載の方法。

【請求項 14】

溶剤または溶剤混合物が、さらに、エーテルまたはグリム（エチレングリコールジアルキルエーテル）を含有する、またはそれらからなることを特徴とする、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

懸濁液が、さらなる助剤を含有することを特徴とする、請求項 11 から 14 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

層厚 10 ~ 500 μm のリチウム金属アノードを、導電性の箔の上に施与することを特徴とする、請求項 11 から 15 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 17】

アノード被覆物の乾燥の後、圧縮工程を行うことを特徴とする、請求項 11 から 16 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

例 5： 例 4（バージョン 1）によって製造された、結合されたりチウムアノードのサイクル試験

例 4 からの本発明によるアノードを使用して、電気化学セル（Swagelok 設計）を製造した。該セルはカソードとしてグラファイト MAGD（Hitachi Kasei 社、日本）、電解質 LP30（登録商標）（Merck、ドイツ）およびポリオレフィンセパレータ（Celgard 社、米国）（Celgard + FS2226（登録商標））を含んだ。その都度、複数の充放電サイクルを Maccor 社のポテンシオスタット（4300 Battery Testsystem、Maccor Inc.、Tulsa、OK、米国）を使用して行った。記載された容量は、その都度、グラファイト電極の容量に関する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0051

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0051】

比較例 5： 比較例 4 によって製造された、結合されたりチウムアノードのサイクル調査

比較例 4 からの PVdF で結合されたアノードを使用して、電気化学セル（Swagelok 設計）を製造した。該セルはカソードとしてグラファイト MAGD（Hitachi Kasei 社、日本）、電解質として LP30（登録商標）（Merck、ドイツ）およびポリオレフィンセパレータ（Celgard 社、米国）（Celgard + FS2226（登録商標））を含んでいた。その都度、複数の充放電サイクルを Maccor 社のポテンシオスタット（4300 Battery Testsystem、Maccor Inc.、Tulsa、OK、米国）を使用して行った。記載された容量は、その都度、グラファイト電極の容量に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0055

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 5 5 】

OPPANO L / 飽和炭化水素分散剤を用いて結合されたりチウムアノードの利点は、P V d F 結合剤を使用する場合よりも、本質的に高い充電率および放電率を実現できることである（図 8 および 1 2 参照）。さらには、OPPANO L を使用する場合、続くサイクルの間にわずかな揺らぎしか生じない、つまり、サイクル挙動が安定している。