

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4433506号
(P4433506)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 K
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 M
HO 1 M 10/05 (2010.01)	HO 1 M 10/40 Z

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-315967	(73) 特許権者	304021440 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション
(22) 出願日	平成10年11月6日(1998.11.6)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
(65) 公開番号	特開2000-149885(P2000-149885A)	(72) 発明者	小松 茂生 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内
(43) 公開日	平成12年5月30日(2000.5.30)		
審査請求日	平成17年11月4日(2005.11.4)	審査官	渡部 朋也
		(56) 参考文献	特開2004-327046(JP, A) 特開平11-176397(JP, A) 特開平2-21557(JP, A) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属層と樹脂層とを備えるラミネートシートが電池容器の構成要素である電池において、金属層の上層と下層に延伸加工された樹脂層を備えることを特徴とする電池（ただし、ラミネートシートの金属層の上層及び下層の両方に2軸延伸加工された樹脂層を備えるものを除く）。

【請求項2】

非水電解質二次電池であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池に属する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯用無線電話、携帯用パソコン、携帯用ビデオカメラ等の電子機器が開発され、各種電子機器が携帯可能な程度に小型化されている。それに伴って、内蔵される電池としても、高エネルギー密度を有し、且つ軽量なものが採用されている。そのような要求を満たす典型的な電池は、特にリチウム金属やリチウム合金等の活物質、又はリチウムイオンをホスト物質（ここでホスト物質とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。）である炭素に吸蔵させたリチウムインターカレーション化合物を負極材料とし、Li

ClO_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とする非水電解質二次電池である。

【0003】

この非水電解質二次電池は、上記の負極材料をその支持体である負極集電体に保持してなる負極板、リチウムコバルト複合酸化物のようにリチウムイオンと可逆的に電気化学反応をする正極活物質をその支持体である正極集電体に保持してなる正極板、電解液を保持するとともに負極板と正極板との間に介在して両極の短絡を防止するセパレータからなっている。

【0004】

非円筒形状の電池の場合、上記正極板及び負極板は、いずれも薄いシートないし箔状に成形されたものをセパレーターを介して渦巻き状にかつ断面非円形状にし、その電極体の最外周をテープで巻き止めする。(図2参照)そして、完成した電極体は、ステンレス、ニッケルメッキを施した鉄、又はアルミ製の金属からなる電池容器に収納され、極板に接続された端子リードと端子とを接続して電解液を注液後、蓋板で密封固着して電池が組み立てられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、前述のとおり、電池容器にはステンレス、ニッケルメッキを施した鉄製のもの、あるいはアルミニウム又はその合金製のものがあり、気密性が高く、かつ機械的強度に優れてはいるものの、さらなる電池の軽量化や電池容器の新材料適用、デザイン化には大きな制約となる。その問題を解決するものとして電極体をアルミニウムラミネートシートで構成した電池容器に収納する方法が提案されている。

この方法では、アルミニウムラミネートシート製の電池容器に電極体、電解液を収納し、電極体の極板に接続された端子リードを挟んで容器を溶着(たとえば、熱融着、超音波など)により密閉し、電池が製造される。しかしながら、電池の薄形化、軽量化のために、電極体等を収納又は載置して非常にタイトな状態でラミネートシートが溶着されると、熱溶着で封止した部分かつ電極体側の端縁部に位置するアルミニウムにクラックが生じ、ラミネートシートの透湿性が低下し、電池の寿命が短くなったりしてしまう。そして、その部分から浸入した水分の分解によってガス発生を生じ、電池が膨れたりする。加えて、電解液の漏液が生じるというおそれがある。

また、製造された電池は、外部機器接続用端子等が設けられたハードケース、例えばプラスチックケース等に収納される。このときも電池の薄形化、軽量化のために、ハードケース自体もそれに応じて小さくならざるを得ない。このように小さな容積のハードケースに収納されるラミネートシート電池は、溶着しる部分が極端に折り曲げられて収納されることになる。それゆえに、その折り曲げによるテンションによって上述同様の問題が起こることになる。

そこで、本発明は、上記問題点を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、ラミネートシートの金属層のクラック発生による、製造工程中の歩留まり、電池信頼性の低下、及びスペース効率低下のない電池を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

第1の発明にかかると電池は、金属層と樹脂層とを備えるラミネートシートが電池容器の構成要素である電池において、金属層の上層と下層に延伸加工された樹脂層を有することを特徴とする電池(ただし、ラミネートシートの金属層の上層及び下層の両方に2軸延伸加工された樹脂層を備えるものを除く)。

第2の発明は、前記電池が非水電解質二次電池であることを特徴とする。非水電解質二次電池とすることにより、極めて高容量、高出力な電池を提供することができる。

本発明において、金属層と樹脂層とを備えるラミネートシートの金属とは、特にアルミニウム箔、又はその合金箔などが例示され、他のものとしてはチタン箔などがあげられる。また、ラミネートシートの樹脂層や金属箔層はそれぞれ1層に限定されるものでもなく

10

20

30

40

50

、2層以上であってもかまわないし、その厚みも軽量化に際しては薄い方が好ましいが電池の機能、特性から種々の厚みが可能であることはいうまでもない。樹脂層が多層の場合、それぞれが異種の材質であってもかまわないし、その構成も順に樹脂層、金属層、樹脂層という構成に限定されるものでもない。例えば、順に樹脂層、樹脂層、金属層、樹脂層や順に樹脂層、金属層、樹脂層、金属層、樹脂層などが示される。すなわち、本発明にかかるラミネートシートにおいては、順に樹脂層、金属層、樹脂層という構成を備えており、かつ金属層の上下に位置する樹脂層が延伸加工が施されたものを意味している。しかしながら、順に延伸加工樹脂層、通常の樹脂層、金属層、通常の樹脂層、延伸加工樹脂層と言う構成であっても通常の樹脂層が非常に薄いような場合には実質的に本発明の効果を奏する。

10

また、本発明になる非水電解質二次電池においては、その構成として正極、負極及び隔離体と非水電解液との組み合わせ、又は正極、負極、隔離体としての有機若しくは無機固体電解質膜、及び非水電解液との組み合わせ、又は正極、負極、隔離体、有機若しくは無機固体電解質、及び非水電解液との組み合わせであっても構わないし、特に限定されるものでもない。また、隔離体とは、公知のセパレータあるいは有機バインダーによって結着された無機固体粉末などを意味しており、いずれも公知のものの使用が可能である。また、非水電解液も公知のもの使用が可能であることはいうまでもない。

さらに、正極合剤層又は/及び負極合剤層の上面に、有機材料、無機材料及びそれらの混合物を主体とする電解質膜を形成させてもよい。

電解質膜として必須の要件は、電池内で化学的にまた電気化学的に安定であり、機械的強度の大きいことが当然要求され、電解質膜は固体電解質からなるのが良い。ただし、電解質膜は全体が単一の成分からなる必要はなく、また全体が電解質からなる必要もない。例えば固体電解質に電解液を含浸させて伝導性を向上させたものや、公知のセパレータに電解液を含浸させたものも適用可能である。すなわち、電解液により電解質膜と極板との界面や電解質膜内でのリチウムイオンの授受は円滑におこなわれるからである。ただし、有機電解液を含有する場合には、有機電解液の分解電圧を超えて充電電圧を上げることができないので、用いる活物質の選択の範囲が限られることになる。よって、より好ましくは材料選択の自由度を向上させるために、有機電解液を含有しない電解質膜がよい。

20

【0007】

固体電解質の構成要素として、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコールおよびこれらの変性体などの有機固体材料を用いるときは、無機固体材料に比べて軽量であるし、柔軟であるから巻回時に亀裂を生じにくい。他方、固体電解質の構成要素が、リチウムランタンペロブスカイト、リチウムイオン伝導性ガラスなどのリチウムイオン伝導性無機固体材料であるときは、耐熱性を備えているので高温下での信頼性に優れる。

30

加えて、電解質膜の構成要素として有機材料と無機材料の混合物であるときは、双方の利点を備えつつ互いに他方の欠点を補うことができる。即ち、混合物中の有機物が溶けても無機物が保持されるので流失しないし、無機物が多量であっても有機物がバインダーとして機能するので割れないからである。なお、電解質膜の構成要素が混合物であるときは1成分が電解質であれば他成分は、例えば酸化マグネシウムや酸化ケイ素、酸化ケイ素のカルシウム塩などの無機材料(無機フィラー)、あるいはこれら無機物の混合物である非電解質でも良い。また、組成としては、一例として、無機物を70~85%、有機固体材料10~15%、その他(ポリフッ化ビニリデン等のバインダーなど)とすることができる。さらに、電解質塩等も構成に応じて用いずに済む場合もあるし、用いる場合もある。なお、本発明において、シートとはフィルムを含むものである。

40

【0008】

【発明の実施形態】

本発明の一実施の形態を図面とともに説明する。図1は本発明になる非水電解質二次電池の説明図である。本実施の形態における非水電解質二次電池1は、正極板、負極板及び隔離体であるセパレータからなる電極体12(図1では図示せず。)が非水系の電解液(図

50

示省略)とともに電池容器6に収納されている。5は正極端子リード、5'は負極端子リードを示す。31は端子引出し部分の溶着しる部分、30は端子引出し部分の溶着しる部分31の反対側の溶着しる部分である。電池容器6は、アルミニウムラミネートシートを構成要素とするものである。図3は、電池容器6を構成するアルミニウムラミネートシートの断面説明図である。同図より、参考例として上層から順に12 μ mの2軸延伸法により製造されたPET層(20)、9 μ mのアルミニウム層(21)、12 μ mの2軸延伸法により製造されたPET層(22)、15 μ mのPE(ポリエチレン)層(23)、50 μ mの変性PE層(24)となっている。ここでは、PET層(20)、PET層(22)、PE層(23)、変性PE層(24)が樹脂層であり、アルミニウム層(21)が金属層である。この場合、変性PE層(24)同士が溶着され、電池容器となる。また、金属層の上層と下層との延伸加工が施された樹脂シートと金属層とのラミネートはドライラミネート法によりなされたものである。

【0009】

正極板は、集電体に活物質としてリチウムコバルト複合酸化物が保持されたものである。集電体は、厚さ20 μ mのアルミニウム箔を用いた。正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン8部と導電剤であるアセチレンブラック5部とを活物質87部とともに混合し、適宜N-メチルピロリドンを加えてペースト状に調製した後、その集電体材料の両面に塗布、乾燥することによって製作した。

【0010】

負極板の集電体は、厚さ14 μ m銅箔を用いた。負極板は、その集電体の両面に、ホスト物質としてのグラファイト(黒鉛)86部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン14部とを混合しペースト状に調製したものを塗布、乾燥することによって製作した。

隔離体としてのセパレータは、ポリエチレン微多孔膜である。また、電解液は、LiPF₆を1mol/l含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート=1：1(体積比)の混合液である。

それぞれの寸法は、正極板が厚さ180 μ m、幅62mmで、セパレータが厚さ25 μ m、幅67mmで、負極板が厚さ170 μ m、幅64mmとなっている。

次に、正極板及び負極板にそれぞれ長形状のアルミニウム製リード端子を溶接し、溶接箇所をポリイミド樹脂テープを耐電解液性のウレタン系接着剤によりはりつけ補強した。

次に、正極、セパレータ、負極、セパレータの順に重ね合わせてポリエチレンの長形状の巻芯を中心として、長辺が電極体の巻き軸と平行となるよう、その周囲に巻いて断面非円形状の電極体にした。そして、電極の終縁部分をポリイミドからなる巻き止め用テープで電極幅(巻き軸と平行な電極体の長さ)に相当する長さを巻き軸と平行な電極体側壁部分に貼り付け電極体本体を巻き止め固定した。(図2参照)

次に、アルミニウムラミネートシートに電極体12を載置し、電極体12を包むようにして拌み部熱融着した。(この溶着部分は溶着しる32である。)そして、リード端子がでない方のラミネートシートを熱融着させた。次に、電解液を各電極、セパレータが十分湿潤し、電極群外にフリーな電解液が存在しない量を真空注液した。次に、リード端子が設けられた巻軸面側についても同様に熱融着させた。よって、3箇所のみが溶着された電池となっている。

以上の構成、手順のごとく、設計容量800mAh、長さ80mm、幅35mm、厚み4mmの本発明の参考例になる電池(A)を10個作製した。また、同様の構成、手順により、設計容量800mAh、長さ80mm、幅35mm、厚み4mmの本発明になる電池(B)、(C)、(D)を10個作製した。ただし、電池容器6の構成要素であるアルミラミネートシートの構造を次のようにしている点が異なる。電池(B)のアルミラミネートシートの構造は、上層から順に12 μ mの2軸延伸法により製造されたPET層、9 μ mのアルミニウム層、15 μ mの延伸法により製造されたPP層(延伸ポリプロピレン)、50 μ mの変性PP層となっている。この場合、変性PP層同士が溶着され、電池容器となる。電池(C)のアルミラミネートシートの構造は、上層から順に12 μ mの2軸延伸法により製造されたPET層、9 μ mのアルミニウム層、12 μ mの延伸法により製造

10

20

30

40

50

されたナイロン層（延伸ナイロン）、50 μmの変性PE層となっている。

電池（D）のアルミラミネートシートの構造は、上層から順に12 μmの延伸法により製造されたナイロン層（延伸ナイロン）、9 μmのアルミニウム層、12 μmの延伸法により製造されたPP層（延伸ポリプロピレン）、50 μmの変性PE層となっている。

また、電池（A）と同様の構成、手順のごとく、設計容量800mAh、長さ80mm、幅35mm、厚み4mmの比較電池（E）を10個作製した。ただし、電池容器6の構成要素であるアルミラミネートシートの構造を次のようにしている点が異なる。電池（E）のアルミラミネートシートの構造は、上層から順に12 μmの2軸延伸法により製造されたPET層、9 μmのアルミニウム層、70 μmの変性PE層となっている。

【0011】

[試験および結果]

これらの電池A～Eを用いた電池容器6の構成要素であるラミネートシート（幅20mm×長さ50mm）を用い、長さ方向の中程を180度に折り曲げ、折り曲げたら元に戻す（この動作を1回とする）、そしてまた折り曲げ、元に戻すという一連の動作を繰り返し行い、金属層であるアルミニウムにクラックが発生したときの回数を調査した。その結果を表1に示す。

【0012】

【表1】

電池	ラミネートシートの構成	クラックが発生したときの回数
A	2軸延伸PET/Al/2軸延伸PET/PE/変性PE	10回目
B	2軸延伸PET/Al/延伸PP/変性PP	8回目
C	2軸延伸PET/Al/延伸Ny/変性PE	11回目
D	延伸Ny/Al/延伸PP/変性PE	9回目
E	2軸延伸PET/Al/変性PE	1回目

【0013】

表1より、比較電池（E）のラミネートシートでは折り曲げ1回目でクラックを生じていることが示された。それに比べて、金属層であるアルミニウムの上層と下層に延伸加工した樹脂層を有する電池（A）、（B）、（C）、（D）のラミネートシートでは、比較電池（E）のラミネートシートよりもはるかにクラックが発生しにくいことが示された。

次に、上記電池（A）から（E）、それぞれ10個を用い、800mAh、4.1V、3hの条件で定電流定電圧充電を行い、満充電状態とした。そして、溶着しろ部分30を端子方向へ折り曲げ、2つ折にした。その状態で60、90%RHの環境下で30日間放置した。そして、折り曲げ部分のアルミニウムの腐食の有無（目視）と、電池の厚さ方向の膨れと、液漏れの有無を確認した。その結果を表2に示す。

【0014】

【表2】

10

20

30

40

電池	アルミニウムの腐食	電池の膨れ (厚さ方向)	液漏れ
A	0個/10個中	0.1~0.2mm	0個/10個中
B	0個/10個中	0.1~0.2mm	0個/10個中
C	0個/10個中	0.1~0.2mm	0個/10個中
D	0個/10個中	0.1~0.2mm	0個/10個中
E	6個/10個中	0.3~1.5mm	3個/10個中

10

【0015】

表2より、本発明電池では、比較例電池に比べ、いずれもアルミニウムの金属層の腐食や液漏れがなく、しかも膨れもほとんど無いことが示された。

なお、延伸加工が施された樹脂シートとしては、実施の形態で用いたものに限られることはないことはいうまでもない。

【0016】

20

【発明の効果】

本発明によれば、製造工程中の歩留まりをなくし、組み立て容易な、金属と樹脂とのラミネートシートより構成される電池容器を用いた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明になる一実施の形態にかかる非水電解質二次電池の説明図である。

【図2】一実施の形態にかかる非水電解質二次電池の電極体説明図である。

【図3】一実施の形態にかかる電池容器を構成するアルミニウムラミネートシートの断面説明図である。

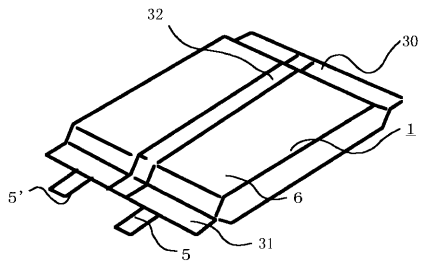
【符号の説明】

30

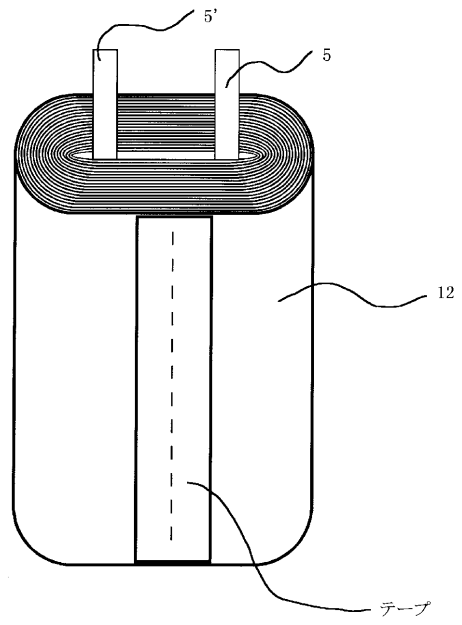
- 1 非水電解質二次電池
- 5 正極リード端子
- 5' 負極リード端子
- 6 電池容器
- 10 固定手段
- 12 電極体
- 20 PET層
- 22 PET層
- 23 PE層
- 24 変性PE層
- 21 アルミニウム層

40

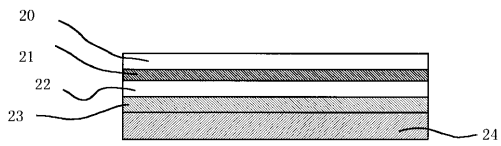
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

H01M 2/02

B32B 15/08

H01M 10/40