

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5489403号
(P5489403)

(45) 発行日 平成26年5月14日(2014.5.14)

(24) 登録日 平成26年3月7日(2014.3.7)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 2/06 (2006.01)	HO 1 M 2/06	J
HO 1 M 2/08 (2006.01)	HO 1 M 2/06	A
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 2/08	X
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 2/08	A
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

請求項の数 10 外国語出願 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-301060 (P2007-301060)	(73) 特許権者	502124444
(22) 出願日	平成19年11月20日(2007.11.20)		コミッサリア ア レネルジー アトミー
(65) 公開番号	特開2008-130562 (P2008-130562A)		ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
(43) 公開日	平成20年6月5日(2008.6.5)		フランス国 エフー75015 パリ、
審査請求日	平成22年10月5日(2010.10.5)		パテイマン 「ル ポナン デー」、
(31) 優先権主張番号	0655015		リュ ルブラン 25
(32) 優先日	平成18年11月21日(2006.11.21)	(74) 代理人	100064908
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦
		(74) 代理人	100110364
			弁理士 実広 信哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池のためのシール貫通構造、製造方法およびリチウム電池でのその使用、並びにそれを使うリチウム電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス(1)、金属ピン(2)、および本体(3)から成るガラス金属貫通構造であって、

ピン(2)は 8.7×10^{-6} / の CTE を持つ固体の白金/イリジウム(重量比 90/10)から作られ;

ガラス(1)は、 6.3×10^{-6} / の CTE を持つ TA23 ガラス、または 6.8×10^{-6} / の CTE を持つ Cabal12 ガラスであることを特徴とするガラス金属貫通構造。

【請求項 2】

本体(3)は S S 3 0 4 L ステンレス鋼から作られることを特徴とする請求項 1 に記載のガラス金属貫通構造。

【請求項 3】

10^{-8} mbar · l⁻¹ より低いか、またはそれに等しい耐圧性(tightness)を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のガラス金属貫通構造。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のガラス金属貫通構造を製造する方法であって、以下の段階:

・ TA23 タイプガラスビード、本体、および固体の白金/イリジウム(90/10)から作られたピンを合わせる段階と、

・還元性雰囲気の下で1000より高い温度に加熱する段階と、
を有することを特徴とする方法。

【請求項5】

前記本体は、S S 3 0 4 Lステンレス鋼から作られることを特徴とする、請求項4に記載のガラス金属貫通構造を製造する方法。

【請求項6】

貫通構造が完成されると、それに、前記本体の表面から酸化物を除去する本体表面処理を施すことを特徴とする請求項4または5に記載のガラス金属貫通構造を製造する方法。

【請求項7】

リチウム電池の2つの極の間の電気絶縁のための、請求項1から3のいずれか1項に記載のガラス金属貫通構造の使用。

10

【請求項8】

請求項1から3のいずれか1項に記載のガラス金属貫通構造を備えるリチウム電池。

【請求項9】

塩から成る電解質を含み、その陽イオンは少なくとも部分的に非プロトン性溶媒におけるリチウムイオンであることを特徴とする請求項8に記載のリチウム電池。

【請求項10】

・陽極材料は、 $LiMO_2$ タイプの薄板状の酸化物であって、ここにMは少なくとも1つの遷移金属を有する金属の組み合わせであるようなグループから選択され、

・また、陰極材料は、グラファイト、リチウム、および酸化物 $Li_4Ti_5O_{12}$ を有するグループから選択されることを特徴とする請求項9に記載のリチウム電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高電圧のリチウム電池に関わり、特にそのような電池のシールされた電気絶縁に関わる。

【0002】

ここでは、効率的なシールのために、好都合にはS S 3 0 4 Lステンレス鋼から作られた本体内で、T A 2 3タイプガラスと固体の白金/イリジウムから作られた金属ピンとを組み合わせるガラス金属貫通構造を提案する。

30

【背景技術】

【0003】

リチウム電池は内蔵型電源として、特にポータブル設備で益々使われており、次第にニッケル-カドミウム(NiCd)およびニッケル-金属水素化物(NiMH)電池に取って代わってきている。

【0004】

この開発は、リチウム電池の性能が、2つの上述のようなシステムよりもパワー密度(Wh/kg または Wh/l)に関して際立って優れている、という事実から生じている。現在、医学の分野において、随意的に移植可能なある特定のユニットはリチウム電池を備えている。

40

【0005】

特定の移植の用途において、追加的な必要性は、より長い寿命(10年)、とりわけ、小型化の必要性と組み合わせられた、長期にわたる全システムのハーメチックシール(気密シール)を含む。

【0006】

今日では、このようなシステムのハーメチックシールは、図1に示すように、本体3、ガラス1、および金属ピン2を有するガラス金属貫通構造(glass-metal penetration)によって得られる。この貫通構造は、電池の2つの極性の絶縁を保證する役割を果たし、1つはケースによって、また他の1つは金属ピンによって提供される。

【0007】

50

ガラス化に関して、ガラスとガラスで覆われるピンとの間の適合性が理論的に存在しなければならない。このような適合性は、それぞれの熱膨張率が類似する時 ($+/- 2 \times 10^{-6} /$ 未満) に得られる。

【0008】

ガラスの熱膨張率が金属部材のそれより高いか低い、またはほぼ等しいかにかかわらず、結果得られる合成はそれぞれ圧縮、引っ張り、または平衡の下にありうる。

【0009】

次にガラスは、接触状態にある媒体とも適合性がなければならない。現在のケースでは、腐食性の電解質であるところのリチウム電池に含まれる物質 (リチウム塩、特に $LiPF_6$ 、およびリチウムと混合された EC (エチレンカーボネート)、PC (プロピレンカーボネート)、DMC (ジメチルカーボネート) などの有機混合物) による攻撃に対して特に鈍感でなければならない。この用途で一般に使われるガラスは TA23 および Cabal12 である。

【0010】

金属ピンは、また、化学的にも電気化学的にも安定していなければならない。同じことが金属本体に当てはまる。

【0011】

工程において、実行されたガラス/ピンの組み立ては、一般的に、約 1000 の所定温度にさらされ、プレフォームを熔融させてガラスの粘性を変え、そして流動させて、冷却後に金属ピンおよびサポートリングに拘束されたガラス部材を形成するようになる (図 1)。

【0012】

大きさを増やすことなくリチウム電池部材のオンボードのパワー密度を増やすために、1つの解決策は、一般的に移植可能な用途のために使われるもの (約 $3V / Li^+ / Li$) よりも高い挿入/脱離電位 (insertion/deinsertion potential) ($> 3.9V / Li^+ / Li$) を持った陽極材料を使うことである。

【0013】

この条件は高電位における安定性に関する新規な必要性を暗示する。実際に、使われる金属は、その電位において酸化してはならない。その電位は、電池中の望ましくないイオン種からの塩析を起こしうる。しかもこれは、長寿命にわたる貫通構造のシールに対する影響を持ちうる。

【0014】

特許文献 1 では、熱膨張率 (例えば SS446) の観点から Cabal12 と適合性のあるピンに白金の機械的コーティングを与え、それによって金属ピン部材の核心を形成することが推奨されている。しかしながら、そのような白金コーティングを提供されたピンでさえ、特にコーティングが長期間で摩耗するならば、高電位には依然敏感でありうる。

【0015】

特許文献 2 は、ガラスの熱膨張率を変えるために Cabal12 ガラスの組成の改善を例示している。その目的は、理想的なガラス化状態、すなわち、類似の熱膨張率 ($< +/- 2 \times 10^{-6} /$) を得、それによって例えば白金/イリジウムによるガラス化を進めることである。 6.8 から $8 \times 10^{-6} /$ の間の熱膨張率を持った改善された Cabal12 ガラスが、固体のニオブまたはタンタルと混合され、任意選択的にチタンコーティングされうる。 8 から $9 \times 10^{-6} /$ の間の熱膨張率を持った改善された Cabal12 ガラスが、白金、白金/イリジウム、またはチタンと混合されうる。

【0016】

特許文献 3 は、以下のような通常でない熱膨張率 (CTE) を持った部材から準備されたガラス金属貫通構造を記載している：

- ・ガラスの CTE がピンの CTE ($9.4 \sim 11.7 \times 10^{-6} /$ の間) よりもずっと低い ($6.3 \sim 6.5 \times 10^{-6} /$ の間)

- ・本体の CTE がピンのそれと類似であるか、または高い ($9.5 \sim 19 \times 10^{-6} /$

10

20

30

40

50

の間)

【特許文献1】国際公開WO 03/041191号パンフレット

【特許文献2】米国特許第5 821 011号明細書

【特許文献3】米国特許第6 759 163B号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

従って、本発明が解決しようとする課題は、特に高電圧のリチウム電池環境において、改善されたシールを持った新規なガラス金属貫通構造の明確化を提供することである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

従って第1の局面によれば、本発明は、

- ・ガラスがタイプTA23であり、そして

- ・ピンは固体の白金/イリジウム(90/10)を使って作られる

ことを特徴とするガラス金属貫通構造に関連する。

【0019】

陽極を有する金属ピンとして、本発明は、重量比で90/10を含む白金とイリジウムの合金からなる、 $8.7 \times 10^{-6} /$ のCTEを持った固体の白金/イリジウムを使用することを推奨する。この材料は化学的および電気化学的に完全に不活性である。本発明によれば、貫通構造のピンは排他的にこの材料から作られる。

20

【0020】

「TA23タイプガラス」の明確化は、ガラスが、好ましくは、 $6.3 \times 10^{-6} /$ の熱膨張率を持ったTA23 (laboratoire Sandia: サンディア研究所)であることを意味する。これについて、LiPF₆ のようなリチウム塩と混合された、従ってあるLiイオン電池のために使用される潜在的に大いに腐食性のフッ化水素酸HFを含むような、有機電解質媒体(EC、PC、DMCタイプ)に対して耐性がある、ということは前に示した通りである。

【0021】

さらに一般的に、本発明の貫通構造に適したガラスは、以下の特性を持っている：

30

- ・リチウム塩と混合された有機電解質媒体における良好な耐腐食性

- ・ピンの値より低いCTE値、すなわち $8.7 \times 10^{-6} /$ より低く、好都合には 8×10^{-6} より低く、さらに好都合には $7 \times 10^{-6} /$ より低い

【0022】

従って、TA23に近い抵抗およびCTE値を持っているならば、他のガラスを使うことができる。これは、例えば $6.8 \times 10^{-6} /$ のCTEを持つCaBa112のケースである。

【0023】

このような組み合わせは、ガラスと金属ピンとの間の熱膨張率の不適合のために、また従来技術の推奨を考慮すると、基本的には明白でなかった。

40

【0024】

さらに、提案された2つのピンの熱膨張率は、「理想的な」ガラス化範囲の外にあり、特許文献3で規定された適性範囲の外(低いか、または逆に遥かに高いCTE)にある。

【0025】

本発明によるガラス金属貫通構造は、好都合にSS304Lステンレス鋼(CTEが 19×10^{-6})から作られた本体(陰極を構成する)を一体化し、さらに高性能なりチウム電池環境において完全に安定しているという利点を有する。

【0026】

本発明によるガラス金属貫通構造は、以下のような顕著な品質を持っている：

- ・良好な電気抵抗率

50

・高い腐食安定性
 ・ 10^{-8} mbar・l $^{-1}$ より低いか、またはそれに等しい耐圧性（気密性）(tightness)

【0027】

これらの品質は、特に医療移植のための、高電圧のリチウム電池（3.85V）におけるシールされた電気絶縁としてのその使用を考慮するのに役立つ。

【0028】

本発明は、さらにとりわけ電解質または塩から成るイオン伝導体を含んだ電池にも関係し、そこでは、陽イオンは少なくとも部分的に非プロトン性溶媒（例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート）におけるリチウムイオン（LiClO₄、LiAsF₆、LiPF₆、LiBF₄、LiCH₃SO₃など）である。

10

【0029】

さらに一層好都合なことに、この電池は電解質をしみ込ませたセパレータによって分離された、2つの挿入/脱離材料電極(insertion/deinsertion material electrode)を有する。

【0030】

陽極材料は、好ましくは、LiMO₂タイプの薄板状の酸化物であって、ここにMは少なくとも1つの遷移金属を有する金属の組み合わせであるようなグループから選択され、また陰極材料は、好ましくは、グラファイト、リチウム、およびLi₄Ti₅O₁₂を有するグループから選択される。

20

【0031】

他の局面によれば、本発明は、上述のようなガラス金属貫通構造を製造するための方法にも関連している。その方法は非常に単純であることが分かる。

【0032】

それは以下の必須の段階を有する：

・TA23タイプガラスビード、好都合にはSS304Lステンレス鋼から作られた本体、および固体の白金/イリジウム(90/10)から作られたピンを合わせる段階；実際には、この段階はグラファイトツール上で実行される。

・還元性雰囲気の下で好都合には1000より高い高温に加熱する段階。この雰囲気は窒素と水素の混合物の存在の下に得ることができる。

30

【0033】

組立の前には、汚染（パーティクル（微粒子）、機械油の残留物など）の何らかの痕跡を除去するために基本的な部品を清浄化することが推奨される。

【0034】

この方法の後、貫通構造は、何らかの酸化物をステンレス鋼本体の表面から除去するために、任意選択的に表面処理が予定される。

【0035】

最終的に貫通構造は、ハーメチックシール、電気絶縁のために、またガラスビードの外観のために点検される。

40

【図面の簡単な説明】

【0036】

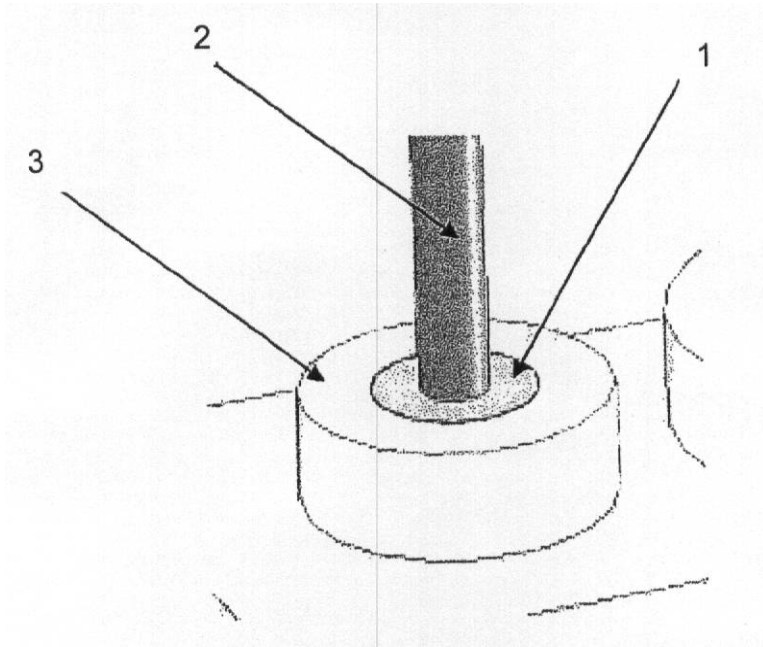
【図1】ガラス金属貫通構造を示す図である。

【符号の説明】

【0037】

- 1 ガラス
- 2 金属ピン
- 3 本体

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	2/30	(2006.01)	H 0 1 M	10/0525	
C 2 2 C	5/04	(2006.01)	H 0 1 M	4/485	
			H 0 1 M	2/30	B
			C 2 2 C	5/04	

- (72)発明者 セヴリン・ジュアンノー - シ - ラービ
フランス・38590・シヤン・リュ・アンブローズ・カリエ・1468
- (72)発明者 ジャメル・ムルザーグ
フランス・38600・フォンテーヌ・リュ・ジャン・ペロ・20
- (72)発明者 ピエール・ジョスト
フランス・38220・ヴィジーユ・アヴニュ・モーリス・トレ・584・パッティモン・アー
- (72)発明者 エレーヌ・ルオール
フランス・38420・ル・ヴェルスー・リュ・サン・テグジュペリ・246
- (72)発明者 アントワーヌ・ラショーデュラン
フランス・18000・ブルジュ・リュ・デ・ボー・ザール・10・ピス
- (72)発明者 オリヴィエ・ニコラ
フランス・18340・アルケ・レ・プリセット・シュマン・ドゥ・ラ・ミニョネリ・9

審査官 佐藤 知絵

- (56)参考文献 米国特許第05821011 (US, A)
国際公開第03/041191 (WO, A1)
米国特許出願公開第2001/0055716 (US, A1)
特開2003-263975 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|---------|
| H 0 1 M | 2 / 0 6 |
| H 0 1 M | 2 / 0 8 |
| H 0 1 M | 2 / 3 0 |