

(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2006-260945

(P2006-260945A)

(43) 公開日 平成18年9月28日(2006.9.28)

(51) Int. Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 6/16 (2006.01)		HO 1 M 6/16		A	5HO21
HO 1 M 2/16 (2006.01)		HO 1 M 2/16		P	5HO24

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2005-76818 (P2005-76818)
 (22) 出願日 平成17年3月17日 (2005.3.17)

(71) 出願人 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (74) 代理人 100097445
 弁理士 岩橋 文雄
 (74) 代理人 100103355
 弁理士 坂口 智康
 (74) 代理人 100109667
 弁理士 内藤 浩樹
 (72) 発明者 川口 真一
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
 (72) 発明者 五反田 幸宏
 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

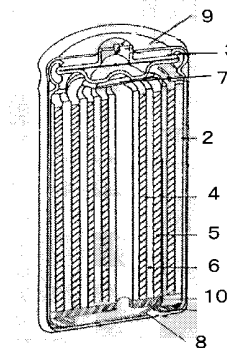
(54) 【発明の名称】 非水電解液一次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極にフッ化炭素を用い、負極にリチウム金属を用い、非水電解液の溶媒に プチルラクトンを用いた非水電解液一次電池において、セパレータの電池内での占有体積を低減することにより、従来に比べ、高容量化が可能な電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 フッ化炭素からなる正極と、リチウム金属からなる負極と、 - プチルラクトンを溶媒とする非水電解液と、セパレータを有する非解液一次電池において、セパレータにリン酸エステルを塗布した微多孔膜を使用する。

【選択図】 図3



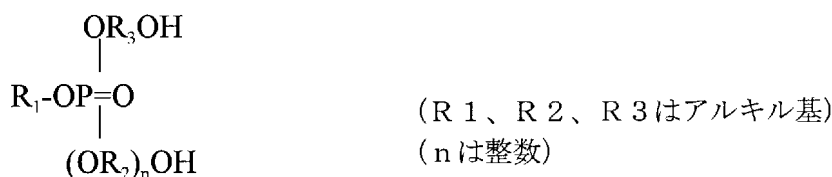
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フッ化炭素からなる正極と、リチウム金属からなる負極と、 γ -ブチルラク톤を溶媒とする非水電解液と、セパレータを有する非水電解液一次電池において、

前記セパレータが以下の化学式(化1)で示されるリン酸エステルを塗布した微多孔膜であることを特徴とする非水電解液一次電池。

【化 1】



10

【請求項 2】

前記リン酸エステルが 2 - ヒドロキシエチルオクチル 2 - (ペンタエチレングリコリル)エチルホスフェートであることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液一次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極にフッ化炭素を用い、負極にリチウム金属を用い、非水電解液の溶媒に γ -ブチルラク톤を用いた非水電解液一次電池に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

フッ化炭素を正極に用い、負極にリチウム金属を用いた非水電解液一次電池は、高エネルギー密度を有し、また、溶媒に γ -ブチルラク톤を用いることで、長期間安定した特性を維持することができるため、ガスマイコンメータなどの長期間使用する機器の主電源や、メモリーバックアップなどの電源に使用されてきた。また最近では、 γ -ブチルラク톤の高沸点である特徴を活かし、タイヤ空気圧センサの電源など 100 以上の高温環境下でも安定した特性を発揮できる電池として注目を集めている。

【0003】

しかしながら、非水電解液の溶媒を γ -ブチルラク톤にすると、溶媒の粘度が高いために、電池作製時の注液性が悪くなり、生産性が低下するといった問題が生じる。この課題を解決するために、これまで、非水電解液の注液性を確保するために、セパレータに保液性の高い不織布を採用することで、電池作製を可能にしてきた。

30

【0004】

これまで不織布からなるセパレータの保液性を改善する試みとしては、特許文献 1 記載のようにセパレータ表面に親水性繊維を配したり、特許文献 2 記載のようにセパレータ樹脂に界面活性剤を含有させるといった取り組みがなされてきた。

【特許文献 1】特開平 5 - 36394 号公報

【特許文献 2】特開 2000 - 133237 号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の不織布セパレータには、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリブチレンテレフタレートなどが用いられるが、その厚みは通常、0.05 mm から 0.1 mm と厚く、電池内での占有体積が大きいので、高容量化の妨げとなる課題を有していた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記従来の課題を解決するために、本発明の非水電解液一次電池は、正極にフッ化炭素

50

を用い、負極にリチウム金属を用い、非水電解液に γ -ブチラクトンを用いた非水電解液一次電池において、セパレータが化学式(化1)で示されるリン酸エステルを塗布した微多孔膜セパレータであることを特徴とし、本発明のセパレータを用いることによって、注液性の改善とセパレータの薄型化による高容量化が可能になる。

【発明の効果】

【0007】

本発明によると、電池内のセパレータの占有体積が低減され、高容量な非水電解液一次電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明は上記のように、フッ化炭素を正極に用い、リチウム金属を負極に用い、 γ -ブチラクトンを溶媒に使用した非水電解液を用いた非水電解液一次電池において、リン酸エステルを塗布した微多孔膜セパレータを用いることにより、高容量化を可能とした非水電解液一次電池を提供するものである。リン酸エステルは、非イオン性界面活性剤であり、その成分中に金属イオンを含まないために、本発明にかかる非水電解液一次電池に使用しても、電池特性に影響を与えるものではないと考えられる。

【0009】

本発明の正極にはフッ化炭素が用いられる。フッ化炭素は、コークスや黒鉛などの炭素材料とフッ素ガスとを250から650程度の温度で反応させることにより得ることができる。フッ素化処理に応じて $(CF_x)_n$ (但し、 $x = 0.5$ から1)、 $(C_2F)_n$ あるいはこれらの混合物を得ることができる。本発明の非水電解液と組み合わせるために、フッ化炭素の形状や粒径等に限定はないが、より好ましくは、ニードルコークスを出発炭素とし、これを600でフッ化処理したものが放電安定性の面でより好ましい。また、正極を構成するにあたって、公知の導電助剤やフッ素樹脂などの結着剤を使用することができる。

【0010】

円筒形や角型などの電池を構成する際には、前述の正極材料を充填圧延、あるいはペースト状に混合したものを塗着することによって作製される。その支持体としては公知のチタンエキスパンドメタルやステンレス鋼エキスパンドメタル、またはアルミニウム箔が使用することができる。

【0011】

負極であるリチウム金属には特に限定されるものはないが、少量の金属添加物、例えばアルミニウム、シリコン、スズ、ニッケルなどが含まれてもよい。

【0012】

非水電解液には、 γ -ブチラクトンからなる溶媒に、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ などの溶質を単体あるいは複数成分を混合して使用することができるが、これに限定されるものではない。

上記非水電解液を保液するセパレータは、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの微多孔膜にリン酸エステルを塗布したものが使用される。微多孔膜の空孔率、突き刺し強度、透気度などに限定はなく、一軸延伸、二軸延伸などの製造方法に特に限定はされない。

【0013】

本発明に使用されるリン酸エステルは、化学式(式1)で表される。式中のアルキル基は特に限定されないが、化学式(式2)で示されるリン酸エステル、2-ヒドロキシエチルオクチル2-(ペンタエチレングリコリル)エチルホスフェートが、塗布安定性の観点から好ましい。

【0014】

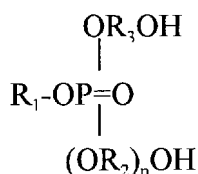
10

20

30

40

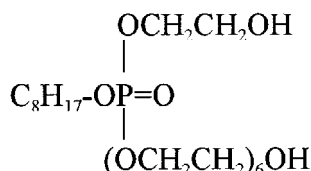
【化1】



(R1、R2、R3はアルキル基)
(nは整数)

【0015】

【化2】



10

【実施例1】

【0016】

(実施例1)

(1)正極の作製

正極は、ニードルコークスをフッ素化処理して得られたフッ化炭素と、導電助剤としてアセチレンブラック、結着剤としてポリテトラフルオロエチレンのディスパージョンを、それぞれ固形分の比率80:10:10の割合で混練したのち、SUS444からなるエキスパンドメタルに充填し、それを厚さ0.35mmに圧延したものを、直径15mmで円形に打ち抜いて正極とした。これを120℃で8時間乾燥して用いた。

20

【0017】

(2)負極の作製

負極には、厚さ0.2mmのリチウム金属箔を直径14mmの円形に打ち抜き、負極とした。

【0018】

(3)非水電解液の作製

非水電解液には、溶媒であるγ-ブチラクトンに、LiBF₄を1モル/リットルの濃度で溶解し非水電解液とした。

30

【0019】

(4)セパレータの作製

セパレータには、厚さ0.025mmのポリプロピレン製微多孔膜フィルムに、化学式(式2)で示されるリン酸エステル水溶液の16%水溶液を塗布し、常温で24時間乾燥したものを、直径16mmの円形に打ち抜いて使用した。

【0020】

(5)コイン型非水電解液一次電池の作製

上記の正極、負極、非水電解液、セパレータを用いて、外径20mm、高さ1.6mmのコイン型非水電解液一次電池を作製した。その断面図を図1に示す。正極4は、セパレータ6を介して、負極缶2の内面に圧着した負極5に対向するように配し、非水電解液を注液後、これらを正極缶1とポリプロピレン樹脂で成形したガスカート3とともに封口して作製し、本発明の実施例の電池Aとした。

40

【0021】

(比較例1)

実施例1のセパレータにリン酸エステル水溶液を塗布しなかったこと以外は、実施例1と同様にして電池Bを作製した。

【0022】

(6)非水電解液一次電池の評価

50

上記のようにして作製した非水電解液一次電池を、放電抵抗 10 kΩ で放電し、その放電特性を確認した。その放電曲線を図 2 に示す。

【0023】

図 2 より、本発明の電池 A は、放電が正常に行われているのに対し、比較例である電池 B はまったく放電性能を発揮することができなかった。これはセパレータに界面活性剤であるリン酸エステルが塗布されていないために、非水電解液を保液することができなく、電池として機能していないためである。

【0024】

(実施例 2)

(1) 正極の作製

正極は、実施例 1 と同様に作成し、厚さ 0.35 mm に圧延した正極を、幅 23 mm、長さ 190 mm に切り出し、SUS444 製集電体を溶接し正極とした。これを 120℃ で 8 時間乾燥して用いた。

【0025】

(2) 負極の作製

負極には、厚さ 0.2 mm のリチウム金属箔を幅 21 mm、長さ 210 mm に切断し、これにニッケル金属からなる集電体を圧着し、負極とした。

【0026】

(3) 非水電解液の作製

非水電解液には、溶媒である γ-ブチラクトンに、LiBF₄ を 1 モル/リットルの濃度で溶解し、非水電解液とした。

【0027】

(4) セパレータの作製

セパレータには、厚さ 0.025 mm のポリプロピレン製微多孔膜フィルムに、前述の式 2 で示されるリン酸エステル 16% 水溶液を塗布したものを、幅 26 mm、長さ 440 mm に切り出し、セパレータとして使用した。

【0028】

(5) 円筒形非水電解液一次電池の作製

上記の正極、負極、セパレータ、および非水電解液を用いて、外径 17 mm、高さ 33.5 mm の円筒形非水電解液一次電池を作製した。その断面図を図 3 に示す。正極 4 と負極 5 は、セパレータ 6 を介して、渦巻き状に巻回し、極板群を作製し、負極缶 2 内に絶縁板 10 を挟んで収容した後、負極集電体 8 と負極缶を抵抗溶接した。正極集電体 7 と封口板 9 を溶接した後、非水電解液を注液しカシメ方式にて封口した。このようにして本発明の実施例 2 の電池 C を作製した。

【0029】

(比較例 2)

実施例 2 のセパレータが従来のポリプロピレン製不織布 (厚さ 0.5 mm) のもので作製した円筒形非水電解液一次電池を作成し、これを電池 D とした。

【0030】

(6) 非水電解液一次電池の評価

上記のようにして作製した非水電解液一次電池を、放電抵抗 1 kΩ で放電し、2.0 V までの放電容量を確認した。その結果を表 1 に示す。

【0031】

なお、不織布からなるセパレータを使用するにあたり、同一の電池サイズに収めるために、正極板寸法は長さを 170 mm、負極板寸法は厚みを 0.35 mm、長さを 190 mm とした。このようにして作製した電池 D について、実施例 2 の電池 C と同様の評価を行い、その放電容量を表 1 に併記した。

【0032】

10

20

30

40

【表 1】

電池	放電容量
電池C	1 7 3 5 m A h
電池D	1 1 9 3 m A h

【0033】

表1から明らかなように、本発明の電池Cは、微多孔膜のセパレータにリン酸エステルを塗布することにより電解液とセパレータとの親和性が改善され、安定した放電が可能になると同時に、セパレータの占有体積の低減により、従来例である不織布を用いた電池Dよりも大きな負極および正極を収容することができるため、大幅に高容量化されている。

10

【産業上の利用可能性】

【0034】

本発明にかかる、正極にフッ化炭素を用い、ブチルラク톤を非水電解液の溶媒に使用し、セパレータに微多孔膜を使用した非水電解液一次電池は、従来に比べ、厚みの薄い微多孔膜を用いることにより、高容量化の実現が可能であり、その産業的価値は非常に大きい。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の実施例1にかかるコイン型非水電解液一次電池の断面図

20

【図2】本発明の実施例1にかかる放電曲線図

【図3】本発明の実施例2にかかる円筒形非水電解液一次電池の断面図

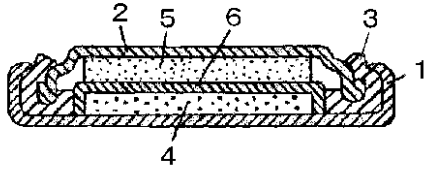
【符号の説明】

【0036】

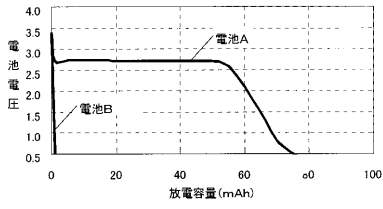
- 1 正極缶
- 2 負極缶
- 3 ガスケット
- 4 正極
- 5 負極
- 6 セパレータ
- 7 正極集電体
- 8 負極集電体
- 9 封口板
- 10 絶縁板

30

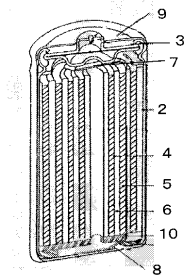
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 田原 伸一郎

大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内

Fターム(参考) 5H021 BB12 EE20

5H024 AA01 AA06 AA12 BB08 DD09 EE09 FF11 FF15