

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

**特許第3743774号
(P3743774)**

(45) 発行日 平成18年2月8日(2006.2.8)

(24) 登録日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 2/02 (2006.01) HO 1 M 2/02 A
HO 1 M 10/40 (2006.01) HO 1 M 10/40 Z

請求項の数 1 (全 7 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-70634 (22) 出願日 平成9年3月6日(1997.3.6) (65) 公開番号 特開平10-255728 (43) 公開日 平成10年9月25日(1998.9.25) 審査請求日 平成16年3月1日(2004.3.1)</p>	<p>(73) 特許権者 000004282 日本電池株式会社 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1番地 (72) 発明者 齊藤 哲 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 審査官 植前 充司</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電池ケースに、エチレンのすべての水素がフッ素と塩素で置換された化合物の重合体の層と、その両側に配置された固体材料からなる層とを備えたことを特徴とする、非水電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池等の非水電解質電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

非水電解質電池は、初期には腕時計用やカメラ用の一次電池として商品化された。その後、コバルト酸リチウムをはじめとする金属酸化物や金属複合酸化物などの正極や、リチウムイオンを保持させたカーボンやグラファイトなど負極の研究が進み、それらを用いた高エネルギー密度非水電解質二次電池が開発され、最近では、携帯用ビデオカメラ、携帯用パソコン、携帯用無線電話などのポータブル電子機器用に広く利用されている。

【0003】

高エネルギー電池を得るためには、電池の活物質として、電圧が高く、単位重量当たりの容量の大きい材料を使用する必要があり、このような負極材料として、負極にリチウムをはじめとするアルカリ金属やその合金、あるいはリチウムイオンを保持した炭素等を使

用する。これらの負極材料は、水と直接反応するために水溶液電質液は使用できず、有機溶媒にリチウム塩などを溶解させた電解液、すなわち非水電解液を使用することが特徴である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

非水電解質二次電池は、高い放電電圧、大容量、良好なサイクル寿命をもち、電池反応ではガス発生がなく、しかも本質的に水分をきらうために密閉構造となっているのが普通である。また、非水電解質二次電池では、電池内部の電極にある程度の圧力をかけて反応を安定させる必要があることから、電池ケースの材料には主に鉄が使用されてきた。

【0005】

ところが鉄の密度は 7.87 g/cm^3 もあるため、電池全体の重量に占める電池ケースの重量の割合は、電池の大きさにもよるが、約30パーセントにも達するのが普通であった。これでは、電池の活物質にいくら高エネルギー物質を使用しても、その利点が失われてしまう。

【0006】

そこで、非水電解質二次電池の電池ケースに、できるだけ密度の小さい材料、例えば高分子化合物を使用し、電池の重量当たりのエネルギー密度を高めることが考えられる。高分子化合物の比重は、ポリ塩化ビニル約1.4、ポリエチレン約0.95、ポリプロピレン約0.90、ポリスチレン約1.05であり、金属と比べるとかなり小さい。

【0007】

しかし、高分子材料の強度は鉄などの金属に比べて劣っているために、電池を単独で使用する場合にはあまりふさわしくないが、複数の電池を組み合わせた組電池にして使用する場合には、普通複数個の電池を別のケースに入れた状態で使用するの、単電池のケースが鉄のような強度を持たなくても使用が可能である。

【0008】

しかし、電池ケースに高分子材料を使用する場合、別の問題が生じる。すなわち、高分子材料は水を良く通すという性質がある。高分子材料の透湿率(単位: $\text{g} \cdot \text{cm} \times 10^{-1} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)は、高密度ポリエチレン=5.1、キャストポリプロピレン=4.8、ポリスチレン=96、ポリ塩化ビニル=110、ポリ三フッ化塩化エチレン=0.25などのように、フッ素系樹脂を除いてかなり大きな値であるため、電池を長期間貯蔵中にケースを通して電池の内部に水が入り、電池が劣化してしまうという問題があった。

【0009】

なお、フッ素樹脂のなかには透湿率が0.023(単位は上に同じ)のようにあまり水を通さないものもあり、電池ケースをフッ素樹脂のみで作製することも考えられるが、フッ素樹脂は比重が約2であるために、高エネルギー密度電池のケースとしてはふさわしくない。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記問題点を解決するために、非水電解質電池の電池ケースにエチレンのすべての水素がフッ素と塩素で置換された化合物の重合体層と、その両側に配置された固体材料からなる層とをとりつけるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は、非水電解質を使用したすべての一次電池および二次電池への適用が可能であり、特に高エネルギー密度が要求される携帯用各種機器の電源に使用する電池に有効である。本発明になる非水電解質電池は、少なくとも三層で構成された電池ケースを使用し、中間層にエチレンのすべての水素がフッ素と塩素で置換された化合物の重合体を使用することによってケースを通して電池内部への水分の侵入を防止するものである。

【0012】

10

20

30

40

50

エチレンのすべての水素がフッ素と塩素で置換された化合物の重合体は、一般に「フッ素油」として知られている物質であり、4つの水素がすべてフッ素で置換した化合物の重合体や、3つがフッ素と置換し1つが塩素と置換した三フッ化塩化エチレンの重合体などの総称であり、平均分子量によって室温では液体状からワックス状まで、いろいろな形態をとる。

【0013】

電池ケースの中間層にフッ素油を使用する場合、フッ素油は液体の場合もあるので、フッ素油層を両側から挟まなければならないため、電池ケースを構成する層は少なくとも三層必要であり、もちろん三層以上使用してもかまわない。

【0014】

ここでは最も単純な電池ケースが三層の場合について説明する。電池ケースを構成する三層のうち、電池ケースの内部の層を第一の層、中間層を第二の層、電池ケースの外部の層を第三の層とする。高エネルギー密度電池を得るためには、電池を構成するすべての材料の比重（密度）ができるだけ小さいことが望ましいので、第一の層、第二の層、第三の層はいずれも密度の小さい材料から選択する必要がある。

【0015】

第一の層と第三の層は、形状維持のために固体材料を使用する必要があり、また、第一の層は直接電解液と接触するため、使用する電解液に応じてそれとは反応しない材質を選ぶ必要があり、いずれも高分子材料が好ましい。

【0016】

本発明は、第二の層にエチレンのすべての水素がフッ素と塩素で置換された化合物の重合体、すなわちフッ素油を使用する。フッ素油の中で、平均分子量の小さいものは、液体状有機化合物としては特異な性質をもつ物質であるが、塩素の置換数が増えるとフッ素の性質が少しずつ変化するため、エチレンの四つの置換基のうち、少なくとも一つはフッ素であることが好ましく、3つがフッ素と置換し1つが塩素と置換した三フッ化塩化エチレンが最も好ましい。

【0017】

高エネルギー密度電池を得るためには、電池ケースをできるだけ軽くする必要があり、そのためには電池ケースの厚みを薄くすればよい。そのため、第二の層に使用するフッ素油としては、液体も固体も使用可能であるが、薄い層にし易いという点からは、液体の方が好ましい。すなわち、フッ素油の25℃での粘度は平均分子量によって変化し、平均分子量が500の場合の粘度は約20～50センチポイズ、平均分子量が700の場合の粘度は約500～900センチポイズ、平均分子量が1100の場合はグリース状になる。本発明の、電池のケースの第二の層に使用するフッ素油は、これらいずれの粘度のものでも使用でき、また、一種でもよく、二種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0018】

さらに、フッ素油の比重は通常約1.9～2.0であるため、フッ素油の層の厚みをできるだけ薄くして、重量を少なくすることが好ましい。また、第一の層および第三の層は、必ずしも単一の材料から構成されている必要はなく、それぞれ二種以上の材料からなる層を積層した複数の層から構成されていてもよい。

【0019】

なお、高エネルギー密度非水電解質電池の電解質としては、広い電位窓、高いイオン導電率、広い使用温度範囲、電極材料や活物質に対して安定な系が望ましく、このような系としては、例えば、高誘電率溶媒としてエチレンカーボネート（EC）が、低粘度溶媒としてジメチルカーボネート（DMC）とジエチルカーボネート（DEC）が好ましく、これらの溶媒の混合割合を体積比でEC：DMC：DEC＝2：2：1とし、この混合溶媒に電位安定性と安全性に優れる塩としてのLiPF₆を溶解した溶液が使用されている。

【0020】

なお、電解質の溶媒としては上記以外にも、プロピレンカーボネート、1,2-ジメト

10

20

30

40

50

キシエタン、1,2-ブチレンカーボネートなどの種々の有機溶媒も使用でき、また電解質塩としては LiPF_6 以外にも LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 などのリチウム塩も使用でき、しかもこれらに限定されるものではない。

【0021】

さらに、正極活物質としては、リチウムとコバルト・ニッケル・マンガン・鉄との複合酸化物、あるいはリチウムとコバルト・ニッケル・マンガン・鉄から選ばれる2種以上を有する複合酸化物が好ましく、また、負極活物質としては金属リチウムやリチウム合金、あるいは、低温焼成の低結晶性炭素から天然黒鉛などの高結晶性炭素にいたる、形状・種類・複数の種類の混合物などの、リチウムイオンを吸蔵する炭素材料も使用できるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

10

【0022】

【実施例】

本発明になる非水電解質電池の構造を好適な実施例を用いて詳述する。

【0023】

[実施例1]

本発明になる非水電解質二次電池と従来の非水電解質二次電池を比較するために、つぎの三つの非水電解質二次電池を作製し、その特性を求めた。作製した三つの電池は、電池ケースが次のように異なっている以外は、電極や電解液などすべてまったく同じものを使用した。

【0024】

20

電池A(本発明の電池):電池ケースに三層構造のケースを使用。

電池B(従来の電池):電池ケース材料に鉄を使用。

電池C(比較電池):電池ケース材料にポリプロピレンを使用。

【0025】

図1は、本発明になる非水電解質二次電池Aの断面構造を示したもので、電池1は、正極板2、負極板3、セパレータ4および電解液(図示省略)が電池ケース5に収納された角形リチウム二次電池である。

【0026】

正極板2は、重量比で、活物質としての LiCoO_2 90部、導電助剤としてのアセチレンブラック4部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン6部、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン100部を混合してペースト状にし、厚み $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の両面に塗布・乾燥・圧延し、幅30mmに切断して作製した。

30

【0027】

負極板3は、重量比で、炭素粉末88部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン12部、溶剤としてのN-メチル-2-ピロリドン150部を混合してペースト状にし、厚み $18\mu\text{m}$ の銅箔の両面に塗布・乾燥・圧延し、幅30mmに切断して作製した。

【0028】

セパレータ4は、厚さ $25\mu\text{m}$ 、幅32mmのポリエチレン微多孔膜からなり、これに電解液が吸収されている。電解液としては、 LiPF_6 を 1mol/l 含むエチレンカーボネート:ジメチルカーボネート:ジエチルカーボネート=2:2:1(体積比)の混合溶液を使用した。

40

【0029】

電池のケース5の寸法は、厚さ 0.42mm 、内寸 $33\times 47\times \text{mm}$ とし、第一の層6と第三の層8の材質は厚さ 0.2mm のポリプロピレン板とし、第一の層6と第三の層8の間に、厚さ 0.02mm の平均分子量が約500の三フッ化塩化エチレン(室温では液体状)からなる第二の層7を取り付けたものである。

【0030】

これら正極板2、セパレータ4及び負極板3を順次重ね合わせ、ポリエチレン製の巻芯9を中心として、その周囲に長円渦状に巻いた後、正極リード線10または負極リード線11と電氣的に接続されて、電池のケース5に収納される。

50

【0031】

負極リード線11はニッケルからなり、その一端が、鉄製で中央に貫通口を有する矩形板状の蓋12の偏心位置にあらかじめ抵抗溶接されている。蓋12の貫通口には、円柱状の正極端子13が低融点ガラス14にて気密に固着されており、その正極端子13にSUS317J1からなる正極リード線10の一部が抵抗溶接されている。

【0032】

そして、上記渦巻き電極群の末端で正極板2と負極板3とが離され、正極板2の端部が正極リード線10の他端に接続され、負極板3の端部が負極リード線11の他端に抵抗溶接されている。正極板2の接続端と負極板3の接続端とは、ポリプロピレン製のカバー15にて絶縁されている。なお、正極板2と正極リード線10とは、ハリカシメ法により接続されている。

10

【0033】

蓋12を電池ケース5に押し込むことにより、電池を密封した。従来の電池Bのケースは、厚さ0.3mm、内寸33×47×7mmの鉄製本体の表面に、厚さ2μmのニッケルメッキを施したものである。比較例としての電池Cのケースは、厚さ0.45mm、内寸33×47×mmのポリプロピレン製とした。

【0034】

各電池ケースの重量を比較すると、電池ケースに高分子材料を使用した電池Aおよび電池Cのケースの重量は、電池ケースに鉄を使用した電池Bのケースの重量の約8分の1であった。これらの三つの電池を、作製直後に次の条件で5サイクルの充放電を行ったところ、放電電圧や容量に差は見られなかった。

20

【0035】

周囲温度：25

充電：[200mA定電流、4.1Vまで] + [4.1V定電圧、5時間]

放電：400mA定電流、終止電圧3.0V

【0036】

その後六か月間室温で放置した後、同じ条件で充放電を行ったところ、電池Aと電池Bの放電特性は作製直後とほぼ同じであったが、電池ケースにポリプロピレンを使用した電池Cの放電容量は、作製直後の約70パーセントに減少していた。

【0037】

[実施例2]

電池ケースの第二の層の材質に、平均分子量が約1100の三フッ化塩化エチレン(室温ではグリース状)からなる第二の層7を)を使用し、その他の点はすべて実施例1で述べた電池Aと同じである非水電解質二次電池を作製した。この電池の放電特性は、作製直後と六か月保存後ではほとんど同じであった。

30

【0038】

[実施例3]

電池ケースの第二の層の材質に、平均分子量が約1300の三フッ化塩化エチレン(室温ではハードワックス状)からなる第二の層7を使用し、その他の点はすべて実施例1で述べた電池Aと同じである非水電解質二次電池を作製した。この電池の放電特性は、作製直後と六か月保存後ではほとんど同じであった。

40

【0039】

【発明の効果】

本発明になる非水電解質二次電池は、電池のケースにエチレンのすべての水素がフッ素または塩素で置換された化合物の重合体、いわゆるフッ素油の層を備えているため、電池のケースの外側の層を通して水が透過した場合、フッ素油は吸水性がないために水を通さず、水はフッ素油層で阻止され、電池の内部には侵入しなくなる。したがって、電池のケースに鉄等の密度の大きい金属を使用するかわりに、密度の小さい材料、例えば各種高分子材料等を使用することができる。このようにして電池ケースの重量を大幅に軽減することにより、高エネルギー密度電池が得られるものである。さらに、本発明になる非水電解

50

質二次電池は、電池ケースに、前記重合体の層の両側に配置された固体材料からなる層を備えているため、前記重合体の層の形状が維持される。

【0040】

なお、フッ素油は、一種のみ使用する場合、室温で液体の場合には二種以上混合する場合、ワックス状と液体を二種以上組み合わせて使用する場合などが考えられ、いずれの場合もその有効性には変わりがない。

【0041】

また、本発明になる電池のケースは、実施例で述べた低融点ガラスを用いて気密とした蓋の構造以外にも、例えば安全弁を取り付けた構造の場合などにも有効であり、さらに、非水電解質二次電池のみならず、非水電解質一次電池にも有効である。

10

【図面の簡単な説明】

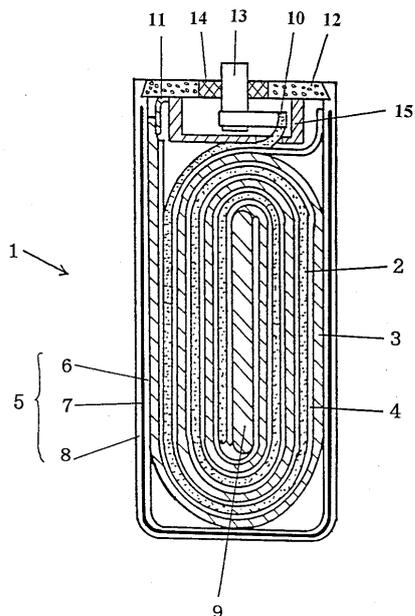
【図1】本発明になる非水電解質二次電池Aの断面構造を示す図

【符号の説明】

- 1 電池
- 2 正極板
- 3 負極板
- 4 セパレータ
- 5 電池ケース
- 6 電池ケースの第一の層
- 7 電池ケースの第二の層
- 8 電池ケースの第三の層
- 12 蓋

20

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06 - 124692 (JP, A)
特開昭61 - 002258 (JP, A)
特開昭63 - 016549 (JP, A)
特開昭59 - 205152 (JP, A)
特開平04 - 047662 (JP, A)
特開昭58 - 073952 (JP, A)
実開昭62 - 065768 (JP, U)
特開平08 - 287884 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/02

H01M 10/40