

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5336585号
(P5336585)

(45) 発行日 平成25年11月6日(2013.11.6)

(24) 登録日 平成25年8月9日(2013.8.9)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 2/02 (2006.01)

H O 1 M 2/02 F

H O 1 M 2/08 (2006.01)

H O 1 M 2/08 F

H O 1 M 2/12 (2006.01)

H O 1 M 2/12 1 O 1

H O 1 M 2/22 (2006.01)

H O 1 M 2/12 1 O 2

H O 1 M 2/26 (2006.01)

H O 1 M 2/22 B

請求項の数 18 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-513489 (P2011-513489)
 (86) (22) 出願日 平成21年6月9日(2009.6.9)
 (65) 公表番号 特表2011-523193 (P2011-523193A)
 (43) 公表日 平成23年8月4日(2011.8.4)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/003471
 (87) 国際公開番号 W02009/151580
 (87) 国際公開日 平成21年12月17日(2009.12.17)
 審査請求日 平成24年6月7日(2012.6.7)
 (31) 優先権主張番号 12/136,910
 (32) 優先日 平成20年6月11日(2008.6.11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 397043422
 エバレダイ バッテリ カンパニー イン
 コーポレーテッド
 アメリカ合衆国 ミズーリ州 63141
 セントルイス メアリービル ユニバー
 シテイ ドライブ 533
 (74) 代理人 100092093
 弁理士 辻居 幸一
 (74) 代理人 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100086771
 弁理士 西島 孝喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学セルのための蒸気透過の低い閉鎖アセンブリ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

セルサイズが密封 R 6 サイズセルである電気化学セルであって、
 閉鎖底端部、側壁、及び開放端を有する円筒金属容器と、

正電極、基本的にはリチウム又はリチウム合金から成る負電極、該正電極と該負電極の間に配置されたセパレータ、及び非水揮発性電解質を含み、前記容器内に配置された螺旋状に巻かれた電極アセンブリであって、前記正電極と電氣的に接続されており、かつ端部アセンブリに含まれる電極アセンブリと、

上部壁と遷移部材によって接続した下部壁とを有し、該上部壁が、セルの半径方向中心の方向に上方に傾斜し、かつ該下部壁からこれらのそれぞれの長さに沿って離間した前記側壁における周方向内向き突出物と、

所定の内圧で通気することができる通気部材、電流制限又は遮断部材、及び前記容器と前記正電極又は負電極に作動的に電氣的に接続された端部アセンブリの導電性接点との間に位置する絶縁ポリマー密封部材を含み、該容器の前記開放端を閉鎖する前記端部アセンブリと、

を含み、

前記容器のピースの上部壁は、上部壁最上点から半径方向外向きに位置する最下点を有し、上部壁最下点を通して延びる想像水平線と、上部壁最下点と上部壁最上点の間の想像線との間の角度が、1 から 30 ° であり、かつ

以下の a) 及び b)、すなわち、

10

20

a) (i) 接触アセンブリが、圧力解放通気部材に接続された周囲フランジを有する導電性接触部材を更に含み、該圧力解放通気部材は、少なくとも所定の解放圧力と同じ高さである内部セル圧力に応答して破裂することができ、それによって物質が該通気部材を通して逃げることを可能にし、(ii) 前記接触部材の前記周囲フランジが、隣接する前記容器の側壁のセグメントと平行に軸線方向距離を延びる第1の軸線方向セグメントを含み、前記接触部材の半径方向セグメントが、半径方向内向きに前記第1の軸線方向セグメントから延び、かつ前記接触部材の前記周囲フランジが前記接触部材の前記半径方向セグメントから前記ビーズの前記上部壁最上点の下に軸線方向に少なくとも0.25mmだけ軸線方向に第2の軸線方向セグメントまで遷移するように前記容器のビーズの上方に軸線方向に位置する一部分を含み、かつ(iii) 前記密封部材が、少なくとも(a) 前記容器の前記側壁と前記接触部材の周囲フランジの前記第1の軸線方向セグメント、(b) 該ビーズと該半径方向セグメント、及び(c) 該ビーズと該第2の軸線方向セグメントの間で圧縮下にあること、及び

10

b) (i) 前記端部アセンブリが、前記導電性接点と作動的に電気接触して第1及び第2の軸線方向セグメントを有する導電性内側カバーを更に含み、該第2の軸線方向セグメントが、該第1の軸線方向セグメントから半径方向内向きに位置し、かつ該第2の軸線方向セグメントは該第1の軸線方向セグメントの長さと比較して20%未満の長さの差を有し、該導電性内側カバーの半径方向セグメントが、該第1及び第2の軸線方向セグメントを接続し、かつ(ii) 前記密封部材が、前記半径方向セグメントと前記ビーズの前記上部壁との間及び前記内側カバーの第1及び第2の軸線方向セグメントと前記容器の上部側壁との間で圧縮されること、

20

のうちの一方が適用される、

ことを特徴とする電気化学セル。

【請求項2】

前記角度は、3°から20°であることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項3】

前記ビーズは、前記容器の最大半径の少なくとも22%であるビーズ深さを有し、該ビーズ深さは、前記容器の遷移部材の最大の半径方向内向きに延びる外面部分と、上部側壁の最大半径から軸線方向に延びる想像線上に位置する点との間に半径方向距離として前記容器の外部上で測定されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

30

【請求項4】

前記ビーズ深さは、前記容器の半径の30%であることを特徴とする請求項3に記載の電気化学セル。

【請求項5】

導電性接触部材が、前記内側カバーに接続され、かつ前記正電極の電流コレクタと作動的に電氣的に接続され、

セルが、正電極電流コレクタの一部分と前記容器の前記側壁との間の接触を防止する絶縁部材を更に含み、

前記絶縁部材の一部分が、前記ビーズと前記接触部材に接触し、かつこれらの間に配置される、

40

ことを特徴とする請求項3に記載の電気化学セル。

【請求項6】

前記内側カバーは、ボール通気アセンブリの一部分を形成するセグメントを含むことを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項7】

前記正電極は、二硫化鉄を含み、

セルが、R6サイズセルであり、前記密封部材は、1.14cm未満の寸法を有する、ことを特徴とする請求項1に記載の電気化学セル。

【請求項8】

前記寸法は、0.86cm未満であることを特徴とする請求項7に記載の電気化学セル

50

。

【請求項 9】

前記寸法は、0.51cm未満であることを特徴とする請求項 7 に記載の電気化学セル。

。

【請求項 10】

前記密封部材の一部分が、前記接触部材、前記絶縁部材、及び前記ビーズによって境界付けられるように、該ビーズの下の前記容器の前記側壁と接触し、かつ該接触部材に接触した絶縁部材を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 11】

前記請求項 1 における a) の場合において、前記接触部材は、前記第 1 の軸線方向セグメントから延びる内向きに折り畳まれた端部を有し、

開口部を形成する保持器が、セルに存在し、

前記保持器の一部分及び前記通気部材の一部分が、前記接触部材の内向きに折り畳まれた端部と前記半径方向セグメントとの間で圧縮される、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 12】

前記圧力解放通気部材は、ホイル型通気部材であり、かつ金属及びポリマーのうちの 1 つ又はそれよりも多くを含む組成物の少なくとも第 1 の層を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 13】

前記圧力解放通気部材は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、エチレンアクリル酸、エチレンメタクリル酸、ポリエチレンメタクリル酸、及びこれらの混合物から成る群から選択された組成物を含む第 2 の層を含み、

前記圧力解放通気部材は、前記第 1 の層が前記第 2 の層と第 3 の層の間に配置される第 3 の層を含み、該第 3 の層は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、エチレンアクリル酸、エチレンメタクリル酸、ポリエチレンメタクリル酸、及びこれらの混合物から成る群から選択された組成物を含む、

ことを特徴とする請求項 12 に記載の電気化学セル。

【請求項 14】

前記第 1 の層は、アルミニウムを含むことを特徴とする請求項 13 に記載の電気化学セル。

【請求項 15】

前記正電極は、 FeS_2 を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 16】

前記密封部材は、前記容器の圧着端部の下にある半径方向に延びる上部半径方向セグメントを有し、

前記密封部材上部半径方向セグメントは、軸線方向に延びて前記容器側壁に接触した密封部材上部軸線方向セグメントに接続され、

前記密封部材上部軸線方向セグメントは、前記圧着端部と前記内向き突出物の前記上部壁との間に延び、

前記密封部材は、前記上部軸線方向セグメントに接続されてそこから半径方向内向きに延びる下部半径方向セグメントを含み、

前記密封部材の下部軸線方向セグメントが、前記下部半径方向セグメントに接続されてそこから軸線方向下向きに延び、

前記密封部材上部半径方向セグメント及び下部半径方向セグメントは、前記容器の前記内向き突出物上部壁と圧着端部との間で圧縮され、

前記密封部材下部軸線方向セグメントは、前記遷移部材と内側カバー又は接触部材との間で圧縮される、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

10

20

30

40

50

【請求項 17】

前記密封部材は、前記容器の圧着端部の下にある半径方向に延びる上部半径方向セグメントを有し、

前記密封部材上部半径方向セグメントは、軸線方向に延びて前記容器側壁及び周囲フランジ軸線方向セグメントに接触した密封部材上部軸線方向セグメントに接続され、

前記密封部材上部軸線方向セグメントは、前記圧着端部と前記内向き突出物の前記上部壁との間に延び、

前記密封部材は、前記密封部材上部軸線方向セグメントに接続されてそこから内向きに延びる下部半径方向セグメントを含み、

前記密封部材下部半径方向セグメントは、周囲フランジ半径方向セグメントに接触し、かつそれに沿う距離を延び、

前記密封部材の下部軸線方向セグメントが、前記密封部材下部半径方向セグメントに接続され、かつそこから軸線方向下向きに延び、

前記上部半径方向セグメント及び下部半径方向セグメントは、前記容器の前記内向き突出物上部壁と圧着端部との間で圧縮され、

前記密封部材下部軸線方向セグメントは、前記内向き突出物の前記遷移部材と前記接触部材の前記下部軸線方向セグメントとの間で圧縮される、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 18】

前記密封部材は、前記容器の圧着端部の下にある半径方向に延びる上部半径方向セグメントを有し、

前記密封部材上部半径方向セグメントは、軸線方向に延びて前記容器側壁に接触した前記密封部材の上部軸線方向セグメントに接続され、

前記上部軸線方向セグメントは、前記圧着端部と前記内向き突出物の前記上部壁との間に延び、かつ前記内側カバー軸線方向セグメントと接触し、

前記密封部材は、前記密封部材上部軸線方向セグメントに接続されてそこから半径方向内向きに延びる下部半径方向セグメントを含み、

前記密封部材下部半径方向セグメントは、前記内側カバーの前記半径方向セグメントと接触し、かつ該内側カバーと前記内向き突出物の前記上部壁との間で圧縮され、

前記密封部材上部半径方向セグメントは、前記容器の前記内向き突出物上部壁と圧着端部との間で圧縮され、

前記密封部材は、前記内側カバーの前記軸線方向セグメントとセルの接触部材との間で半径方向上向きに延びる前記密封部材下部半径方向セグメントに接続された内側軸線方向セグメントを更に含む、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解質蒸気透過によるセルの質量又は重量損失を最小にするために容器及び容器の開放端を密封する端部アセンブリを含む電気化学セルのための閉鎖アセンブリに関する。端部アセンブリには、セル内の圧力が所定の限界を超えると流体を排出することができる通気部材と、端部アセンブリの導電性接点とセルの電極の電流コレクタとに作動的に電気接触した接触部材と、異なる極性を有する閉鎖アセンブリの少なくとも導電性構成要素間に配置された絶縁ポリマー密封部材とが設けられる。好ましい実施形態では、密封部材は、密封部材を通る電解質の蒸気透過を最小にするように選択された寸法比を有する。

【背景技術】

【0002】

電気化学的に活性な材料のようなリチウム金属又は合金を含有するもののような電気化学セルは、様々な電子デバイスに電力を供給するために利用される。電子デバイス製造業

10

20

30

40

50

者は、多くの場合、「AA」又は「AAA」サイズ、又はANSI命名法によるそれぞれR6又はR03サイズ容器のような様々な標準化容器外形寸法を有する電気化学セルを受け入れるようにこれらの装置を設計する。「国連(UN)」及び「運輸省(DOT)」のような規制機関は、リチウム含有電気化学セルの輸送に関する要件を命じている。ある一定のセルタイプに対する最大リチウム含有量の規制に加えて、UN/DOT規制は、リチウム含有セルが質量損失試験、例えば、T1高度シミュレーション試験及びT2熱サイクル試験に合格することを要求する。

【0003】

電気化学セルにおける質量又は重量損失は、特に温度サイクル中のセルの密封部材を通る電解質蒸気の拡散及び密封インタフェースにおける電解質漏出のような発生源に起因する可能性がある。拡散重量損失は、一実施形態では、密封部材の蒸気透過率、密封部材の寸法比、及び時間の積として計算することができる。寸法比は、電解質蒸気が拡散する断面積を蒸気が移動する経路長で割ることによって計算することができる。セルサイズが減少する時に、断面積対経路長の比は、セルの容積又は質量のように早く減少しない。従って、比較的小さなサイズのセルは、より大きなセルよりも高い割合の質量損失を有する傾向があり、小さなサイズのセルがUN/DOT質量損失要件に合格することはより困難であると考えられる。

【0004】

更に、電氣的に活性なリチウム含有セルのような電気化学セルは、多くの場合、揮発性及び/又は反応性としてすることができる非水電解質溶液及び塩を利用する。それを考慮すると、蒸気透過による質量損失を最小にする電気化学セルを構成することは容易ではない。

【0005】

更に別の課題は、通常放電又は保存条件中に密封を維持しながら内圧の上昇を制限するためにセルの内側から流体を解放又は放出するための圧力解放通気部材をセルに設けることである。通気部材なしでは、セルは、故障し、膨らみ、漏れ、及び/又は分解する場合がある。

【0006】

様々な圧力解放通気部材及び閉鎖アセンブリの構成が、電気化学セルに用いられている。

【0007】

米国特許第3,279,953号は、報告によると密封バッテリーセルの金属ケーシングのための絶縁シールに関する。具体的には、それは、報告によると例えば懐中電灯において用いるような密封セルの2つの相反する極性端子も構成する管状金属シートケーシングの開放端と金属シートカバー筐体との間の絶縁密封接合に関連するが、類似の密封ケーシングは、他の用途にも用いられている。

【0008】

米国特許第3,852,117号は、円筒容器の一端で円筒壁と閉鎖ディスクの間に位置する電気化学セルなどのためのシールに関する。シールは、円筒壁の変形によって形成された対向する円形密封部材を含み、ディスクの対向する面に対してその縁の周りで接している。シールは、密封部材を形成して閉鎖ディスクに対してそのような部材を押圧するために壁の変形を引き起こす円筒壁の軸線方向圧縮によって閉鎖される。

【0009】

米国特許第5,876,868号は、バッテリーの内圧の異常な増加によるバッテリー爆発を報告によると防止する防爆機能を有し、かつ同じく、バッテリーアセンブリ作動効率の改良に寄与することができるバッテリーの高度な密封を報告によると可能にするバッテリー密封構造に関するものである。

【0010】

米国特許第6,207,320号は、電解質で満たされた缶と電極アセンブリとを含むバッテリーに関する。キャップアセンブリが、缶の上端上に報告によると緊密に取り付けられ、ガスケットが、キャップアセンブリと上端の間に置かれている。キャップアセンブリ

10

20

30

40

50

は、安全溝を設けたプレートと、プレート上に配置された電流制御部材と、電流制御部材上に配置されたキャップカバーと、プレートの下に配置されて支持プレートによって支持された回路遮断器とを提供する。また、プレート、電流制御部材、及びキャップカバーのうちの少なくとも1つの周縁は、支持プレートの周囲で曲げられる。

【0011】

米国特許第6,620,544号は、発電機を受け取るための缶と、缶の開口部上に圧着され、発電機の正電極及び負電極の一方に接続された密封部材と、缶と密封部材の間に配置されたガスケットと、カバーキャップと密封部材の間に絶縁部材が配置された密封部材上に配置されたカバーキャップと、バッテリーの温度が許容レベルを超えて上昇した時に電流の流れを報告によると遮断するようにカバーキャップと密封部材の間に配置された電

10

【0012】

米国特許第6,777,128号は、正電極プレート、負電極プレート、及びこれらの間に置かれたセパレータを有するバッテリーユニットと、バッテリーユニットを収容するための缶と、キャップカバーを有するキャップアセンブリと、安全通気孔と、ガスケットとを含む2次バッテリー及び2次バッテリーの製作方法に関し、安全通気孔の端部は、安全通気孔の外周に沿って設けられたガスケットで満たされるように内向きに曲げられ、そのために報告によると安全通気孔は、安全な方式でガスケット内に挿入される。

20

【0013】

米国特許公報第2005/0244706号は、セル容器の開放端を密封するためのコレクタアセンブリを有する電気化学セルに関するものである。コレクタアセンブリは、保持器と周囲フランジを有する接触バネとを含み、各々は、中心開口部を有する。保持器と接触バネの周囲フランジとの間に配置された圧力解放通気部材は、通常の条件下で保持器及び接触バネの開口部を報告によると密封し、内圧が所定の限界を超えるとセル内から圧力を解放するために破裂する。

【0014】

米国特許公報第2006/0228620号は、電気化学バッテリーセルに用いるようになった閉鎖アセンブリ及び破裂可能通気シールに関する。通気シールは、しわ又は重なる折り畳み部分のない通気孔の適正な密封を保証するために折り畳むことができる一連の周囲突出物を含む。

30

【0015】

米国特許公報第2007/0015046号は、安全通気孔に接触するガスケットの表面上に形成された突起又は凹部を有し、そのために報告によるとバッテリーの内側で発生する気体及び電解質が漏れず、それによって報告によるとバッテリーの安全性を改良するリチウム2次バッテリーに関するものである。

【0016】

米国特許公報第2008/0070109号は、セパレータを間に置きながら正電極及び負電極に対向させることによって形成された電極本体と、電極本体を収容するための外側ケースと、外側ケースの開口部を密封するための密封プレートと、外側ケースの内側に位置決めされた密封プレートの端部部分とを含む平坦な形状の非水電解質2次バッテリーに関するものである。また、密封プレートは、正電極端子として機能し、外側ケースは、負電極端子として機能し、正電極に接触した密封プレートの表層は、アルミニウム又はアルミニウム合金で作られた金属層で形成される。

40

【0017】

日本特許公報第09-274900号は、報告によると電解質漏出を引き起こさず、かつ報告によると印加された衝撃に対するバッテリー耐性の増大をもたらす構造を有する非水2次バッテリーに関するものである。

【0018】

50

日本特許公報第10-340714号は、防爆弁本体の破損を防止し、かつ端子キャップではなくバッテリーの内側上に防爆弁本体を配列して溶接プレートを通して電極リードを防爆弁本体に接続することによって報告によるとこの機能をもたらす。

【0019】

日本特許公報第2007-141673号は、報告によると長期間にわたって使用かつ保存することができる正電極缶のための材料としてのニッケルメッキ鋼板を用いることによって費用を低減することができるボビン型リチウム1次バッテリーを提供している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

10

【特許文献1】米国特許第3,279,953号

【特許文献2】米国特許第3,852,117号

【特許文献3】米国特許第5,876,868号

【特許文献4】米国特許第6,207,320号

【特許文献5】米国特許第6,620,544号

【特許文献6】米国特許第6,777,128号

【特許文献7】米国特許公報第2005/0244706号

【特許文献8】米国特許公報第2006/0228620号

【特許文献9】米国特許公報第2007/0015046号

【特許文献10】米国特許公報第2008/0070109号

20

【特許文献11】日本特許公報第09-274900号

【特許文献12】日本特許公報第10-340714号

【特許文献13】日本特許公報第2007-141673号

【特許文献14】米国特許出願出願番号第11/787,436号

【特許文献15】米国特許第5,290,414号

【特許文献16】米国特許出願第10/719,425号

【特許文献17】米国特許公報第2008/0026288号

【特許文献18】米国特許公報第2008/0026293号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0021】

以上の開示を考慮すると、蒸気透過に対して望ましい障壁特性を示し、同時に依然として通気部材を通じて必要に応じて緊急排出を可能にする端部アセンブリを有する閉鎖アセンブリを有する電気化学セルを提供することが望ましいと考えられる。

【課題を解決するための手段】

【0022】

上記を考慮して、本発明の目的は、電解質蒸気透過及び従って質量損失に対して有効障壁を形成する端部アセンブリによって密封された開放端を有する容器を含む閉鎖アセンブリを有する電気化学セルを提供することである。

【0023】

40

本発明の更に別の目的は、端部アセンブリによって閉鎖された開放端を有する容器を有し、容器が端部アセンブリに対して軸線方向及び半径方向の力を与えて漏出抑制をもたらす電気化学セルを提供することである。好ましい実施形態では、容器は円筒形であり、かつ容器開口部の方向に内向きかつ上方に突出する側壁における周方向ビーズを有し、ビーズ上部壁及び下部壁は、容器の上部内向き圧着端部とビーズの上部壁との間で端部アセンブリの一部分をその間に位置させて容器を軸線方向に圧縮することを可能にするために離間した関係で維持される。

【0024】

本発明の更に別の目的は、蒸気透過のために増加した経路長を提供する閉鎖アセンブリを有する電気化学セルを提供することであり、経路長は、一実施形態では、比較的深い内

50

向きに突出する深さを有するビーズを容器に設けることによって増加する。ビーズ構成は、潜在的電解質蒸気出口の断面積を最小にするためにビーズと端部アセンブリの構成要素との間に比較的小さな厚みを有する密封部材を伴うことができる。

【0025】

本発明の更に別の目的は、所定の内圧で通気することができる通気部材を含む端部アセンブリを有する電気化学セルを提供することであり、通気部材は、電解質蒸気透過に対して抵抗し、かつ例えばホイル通気孔又はボール通気孔とすることができる。

【0026】

本発明の更に別の目的は、容器を含む閉鎖アセンブリと、容器と異なる極性を有する端部アセンブリの少なくとも導電性構成要素から側壁を絶縁する密封部材を含む端部アセンブリとを有する電気化学セルを提供することであり、端部アセンブリは、圧力解放通気部材に接続された好ましくはバネのような特性を有する内部接触部材を含み、接触部材は、密封部材及び容器側壁と組み合わせてセルに軸線方向及び半径方向密封の両方をもたらして蒸気透過を低下させるように作用する周囲フランジを有する。

【0027】

本発明の更に別の目的は、密封部材を間に配置した接触部材と容器側壁の間に半径方向圧縮をもたらす上で役立つ2つの分離された軸線方向セグメントを含む周囲フランジを有する接触部材を含む閉鎖アセンブリを有するセルを提供することである。

【0028】

本発明の付加的な目的は、電解質から閉鎖アセンブリの絶縁ポリマー密封部材を遮蔽するのに役立つ閉鎖アセンブリを有する電気化学セルを提供することであり、閉鎖アセンブリは、内側カバーに電氣的に接続された接触部材を含み、容器のビーズの内部部分と接触部材の間に位置してこれらに接触した絶縁部材を更に含み、絶縁部材は、セルの電極の電流コレクタと電流コレクタと異なる極性を有する容器との間の接触を防止するように更に機能する。

【0029】

本発明の別の目的は、電解質蒸気の漏出による質量損失を最小にする目的で軸線方向及び半径方向密封力を強化するために容器側壁に細長く上方にテーパ付きのビーズ上部壁を形成する段階を含む特に電気化学セルのための容器を含む電気化学セルを形成する方法を提供することである。

【0030】

本発明の1つの態様では、閉鎖底端部、側壁、及び開放端を有する円筒金属容器と、正電極、基本的にリチウム又はリチウム合金から成る負電極、正電極と負電極の間に配置されたセパレータ、及び非水揮発性電解質を含み、容器内に配置された螺旋状に巻かれた電極アセンブリと、上部壁と遷移部材によって接続した下部壁とを有し、上部壁が、セルの半径方向中心の方向に上方に傾斜し、かつ下部壁からこれらのそれぞれの長さに沿って離間した側壁における周方向内向き突出物と、所定の内圧で通気することができる通気部材、電流制限又は遮断部材、及び容器と正電極又は負電極に作動的に電氣的に接続された端部アセンブリの導電性接点との間に位置する絶縁ポリマー密封部材を含む容器の開放端を閉鎖する端部アセンブリとを含む電気化学セルを開示する。

【0031】

本発明の更に別の態様では、閉鎖底端部、側壁、及び開放端を有する円筒容器を準備する段階と、容器内への電極アセンブリの挿入後に容器の側壁に、電極アセンブリの上方のセル軸線方向高さに位置する初期ビーズを形成する段階と、端部アセンブリの周囲部分が初期ビーズの上部壁上に着座するように端部アセンブリを容器内に挿入する段階と、a) 容器の底端部、b) ビーズ支持体を有する初期ビーズ、及びc) 容器の開放端に対する支持体を準備し、上部壁にセルの半径方向中心の方向に上方にテーパを付ける段階と、容器側壁の開放端を圧着し、圧着端部と密封セルのビーズの下部壁から離間した上方にテーパ付きの上部壁の一部分との間に端部アセンブリを固定して密封セルを形成する段階とを含む電気化学セルを形成する方法を開示する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 2 】

本発明の更に別の態様では、閉鎖端、第2の極性の接触アセンブリを有する端部アセンブリによって密封された開放端、及び閉鎖端と開放端の間に延びて内向きに延びるビーズを有する側壁を有し、第1の極性のものである円筒導電性容器と、正電極、負電極、及び電極間に配置されたセパレータを含む電極アセンブリと、電解質とを含み、電極の一方が、容器と作動的に電気接触し、他方の電極が、端部アセンブリの接触アセンブリと作動的に電気接触し、端部アセンブリが、第2の極性を有する端部アセンブリの導電性構成要素から側壁を絶縁する密封部材を含み、接触アセンブリが、圧力解放通気部材に接続された周囲フランジを有する導電性接触部材を含み、圧力解放通気部材が、少なくとも所定の解放圧力と同じ高さである内部セル圧力に応答して破裂することができ、それによって物質が通気部材を通して逃げることを可能にし、周囲フランジが、隣接する側壁のセグメントに実質的に平行に軸線方向距離を延びる軸線方向セグメントを含み、周囲フランジが、実質的に半径方向に軸線方向セグメントから延びる半径方向セグメントを含み、かつビーズの上方の軸線方向に位置する一部分を含み、周囲フランジが、実質的に軸線方向に延びる第2の下部軸線方向セグメントまで半径方向セグメントから遷移し、密封部材が、少なくとも(a)側壁と周囲フランジ軸線方向セグメント、(b)ビーズと半径方向セグメント、及び(c)ビーズと第2の下部軸線方向セグメントの間で圧縮下にある電気化学セルを開示する。

10

【 0 0 3 3 】

本発明は、図面と共に本発明の詳細説明を読むことによってより良く理解され、他の特徴及び利点が明らかになるであろう。

20

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 4 】

【図1】本発明の電気化学セルの一実施形態の部分断面立面図である。

【図2】上方に傾斜した上部壁を有する内向き突出物を有する容器の一部分の一実施形態の断面立面図である。

【図3】本発明の電気化学セルの閉鎖アセンブリの更に別の実施形態の断面立面図である。

【図4】本発明の電気化学セルの閉鎖アセンブリの更に別の実施形態の断面立面図である。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 5 】

本発明は、好ましくは、電氣的に活性な材料及び非水電解質としてリチウム又はリチウム合金を含有する電気化学セルに関し、セル閉鎖アセンブリは、セルの内圧が所定の圧力にあるか又はそれを超えている時に通気することができる圧力解放通気部材を含む端部アセンブリによって密封された開放端を有する円筒容器を含む。本発明は、図面を参照してより良く理解され、図1は、本発明の円筒電気化学セル10の一実施形態を示している。セル10は、1次FR6型円筒Li/FeS₂セルである。しかし、本明細書で上述のように、本発明は、他のセルタイプ、材料、及び構造に適用することができることは理解されるものとする。

40

【 0 0 3 6 】

セル10は、閉鎖ボタン及び開放上端を有する缶の形態の容器14を含むハウジング12を有する。開放上端は、開放上端と協働する端部アセンブリ30で閉鎖される。容器14は、端部アセンブリ30の一部分を支持する容器の上端の近くに周方向内向き突出物又はビーズ16を有する。ビーズ16は、一般的に容器14の上部と下部を分離すると考えられる。容器14及び端部アセンブリ30を含む閉鎖アセンブリは、容器14の下部内で電極アセンブリ60を密封する。電極アセンブリ60は、アノード又は負電極62、カソード又は正電極64、及び負電極62と正電極64の間に配置されたセパレータ66を含む。電解質はまた、容器14の下部内に配置される。図1に示す図では、負電極62、正電極64、及びセパレータ66は、螺旋状に一緒に巻かれ、「ジェリーロール」構成とし

50

ても公知の各々比較的薄い構造である。図示のような電気化学セル 10 は、円筒形であるが、当業者は、本発明の代替的な実施形態も他の形状のセル及び電極を含むことができることを認めることができる。容器 14 は、閉鎖アセンブリに関する本発明の教示に従うという条件で、開放端を有する容器、例えば、プリズム及び矩形容器のためのいくつかの幾何学形状の 1 つとすることができる。開放端を有する円筒セルのシールが、密封を作り出すのに必要な半径方向及び軸線方向力に関する困難を示すので、容器 14 と協働して蒸気透過を最小にする端部アセンブリ 30 は、円筒容器に対する特定の適用性を有することが予想される。

【0037】

容器 14 は、好ましくは、一体型閉鎖ボタンを有する金属缶である。しかし、最初に両端が開く金属チューブは、一部の実施形態において用いることができる。一実施形態の容器 14 は、例えば、少なくとも外側にニッケルで任意的にメッキして腐食から容器の露出面を保護するか、又は望ましい外観をもたらす鋼である。一実施形態では、容器は、引き抜き工程を用いて形成され、ASTM 9 から 11 の粒度を有する拡散焼きなまし、低炭素、アルミニウムキルドSAE 2006 又は同等の鋼から作ることができ、かつ僅かに細長い粒形に対して等軸にすることができる。他の金属は、代替的な実施形態では、比較的大きな腐食抵抗をもたらすために、例えば、セルの開放回路電圧が約 3 ボルトよりも大きい又は約 3 ボルトになるように設計され、又はセルが再充電可能である時に用いることができる。代替の容器材料の例は、限定するものではないが、ステンレス鋼、ニッケルメッキステンレス鋼、ニッケルコーティングステンレス鋼、アルミニウム、及びこれらの合金を含む。

【0038】

図 1 及び 2 に示すように、ピース 16 は、好ましくは、円筒容器の周囲で周方向に延びる内向き突出物である。ピース 16 は、上部壁 18、下部壁 20、及び上部壁 18 を下部壁 20 に接続する遷移部材 22 を有する。上部壁 18 は、セルの半径方向中心の方向に上方に傾斜しており、ピース 16 の上部壁 18 と容器 14 の圧着端部 24 の間に望ましい軸線方向圧縮をもたらす上で役立つ。図 2 に詳細に示すように、上部壁 18 は、最下点 27 と、最下点 27 と比べてセル 10 の中心の近くに半径方向に位置する最上点 28 とを含む。望ましい軸線方向密封力を提供するために、及び漏出による重量損失を最小にすることを目標にして、上部壁 18 には、好ましい角度のテーパが設けられる。図 2 に示すように、より具体的には、角度 θ は、想像水平線、すなわち、セルの軸線方向に対して垂直に上部壁最下点 27 を通って延びる線と、上部壁最下点 27 と上部壁最上点 28 の間に描かれた想像線との間に存在し、少なくとも 1° 、一般的には約 1° 又は約 2° から約 30° まで、及び好ましくは約 3° 又は約 5° から約 20° までである。最下点 27 と最上点 28 の間に位置する上部壁面の実際の輪郭は、変えることができ、例えば、湾曲するか又は線形とすることができる。同様に、図 1 に示すように、セル下部壁 20 も、セルの半径方向中心に向う方向に延びる上方に傾斜したテーパを含むことができる。遷移部材 22 は、好ましくは、丸く又は湾曲し、上部壁 18 と下部壁 20 の間に望ましい間隔を維持する。上部壁 18 と下部壁 20 の間の空間は、閉鎖工程中に利用する支持ツールの挿入及び取り外しを可能にする。

【0039】

ピース 16 は、比較的深い深さを有し、電解質蒸気移動のために経路長の増加をもたらす、それによって蒸気移動を遅くする。比較的深いピース深さはまた、セル 10 に対して望ましい半径方向密封力を提供する。本明細書で定めるようなピース深さは、遷移部材 22 の最大の半径方向内向きに延びる外面部分と、上部側壁 26 の最大半径から垂直に又は軸線方向に延びる想像線上に位置する点との間に水平又は半径方向距離として容器 14 の外部上で測定される。下部側壁 29 は、図 1 に示すようにピース 16 より下にある。ピースは、好ましくは、電極アセンブリが容器の下部に置かれた後に容器側壁に形成される。

【0040】

好ましい実施形態では、ピース深さは、好ましくは、R 6 サイズセルに対して 1 . 5 m

10

20

30

40

50

mよりも大きく、R 0 3 型セルに対して1 . 1 mmよりも大きい。言い換えれば、ビーズ深さは、R 6 又はR 0 3 サイズセル又は他のセルサイズに対してセル容器1 4 の最大半径の少なくとも2 2 %、望ましくは少なくとも2 6 % 及び好ましくは3 0 % である。

【0 0 4 1】

端部アセンブリ3 0 は、容器1 4 の上部に配置され、導電性接触端子3 2、任意的に電流制限又は遮断部材3 4、圧力解放通気部材3 6、密封部材4 0、及び開口部を形成する接触パネ又は部材5 0を含む。端部アセンブリ3 0 は、任意的に開口部を形成する保持器4 2を含む。絶縁ポリマー密封部材4 0 は、そうでなければそれと接触すると考えられる容器1 4 の極性と異なる極性を有する少なくとも端部アセンブリ3 0 の構成要素間に配置される。電流制限又は遮断部材3 4 は、これがある時には、導電性接触端子3 2と電極アセンブリ6 0 の正電極6 4 との間の電気路に配置される。導電性接触端子3 2は、好ましくは、容器1 4 の端部の上に突出し、密封部材4 0 が間に配置された容器1 4 の内向き圧着端部2 4 によって所定位置に保持され、かつ2 つの構成要素間の電気接触を防止している。導電性接触端子3 2には、通気部材3 6 が破壊された場合、流体の放出を可能にするための1 つ又はそれよりも多くの通気開口3 3を設けることができる。保持器4 2は、通気部材3 6 が破壊されるか又は破裂する場合、流体も通ることができる開口を含む座金として示される。接触部材5 0は、電流制限又は遮断部材3 4により示すような直接又は間接のいずれかで導電性接触端子3 2に作動的に電氣的に接続される。

10

【0 0 4 2】

接触部材5 0 は、蒸気透過を最小にする望ましい密封を提供するために、密封部材4 0 及び容器ビーズ1 6、並びに上部側壁2 6と協働する形状を有する。電極アセンブリ6 0 の正電極6 4 は、リードを通して直接又は間接に接触部材5 0 に電氣的に接続される。接触部材5 0 は、好ましくは、電極アセンブリ6 0 の上部に配置された正電極の電流コレクタ6 5 の上端に接触した少なくとも1 つのタブ5 1を有する。正電極6 4 の電流コレクタ6 5 は、導電性基板、例えば、正電極材料が配置された金属基板であり、正電極材料及びセパレータ6 6 を超えて延びている。電流コレクタ6 5 は、これらが、セルの内側で実質的に安定であってそれに利用する材料に適合する限り、あらゆる適切な材料、例えば、銅、アルミニウム、又は他の金属又は上述の合金から作ることができる。電流コレクタ6 5 は、好ましい実施形態では、薄プレート、ホイル、箔、又は膨張金属の形態にすることができる。

20

30

【0 0 4 3】

接触部材5 0 は、好ましくは、パネのような特性、例えば、形状記憶合金又はバイメタル材料を有する1 つ又はそれよりも多くの導電材料で作ることができるが、望ましい構成要素と十分な電気接触をもたらしてこれを維持するあらゆる構成要素を利用することができる。

【0 0 4 4】

端部アセンブリ3 0 が、組立中に容器1 4 に置かれる時に、電流コレクタ6 5 は、上述のように力に対して弾性及び耐性を示す接触部材5 0 のタブ5 1 に押し付けられる。タブ5 1 の特性は、接触部材5 0 と電流コレクタ6 5 との間で接触を維持するのに役立つ。任意的に、タブ5 1 は、電流コレクタ6 5 に溶接するか、又はタブ5 1 及び電流コレクタ6 5 の両方に溶接することができる狭い金属ストリップ又はワイヤのような導電性リードを通じて接続することができる。溶接接続は、場合によっては、特に比較的過酷な取扱い、保存、及び使用条件下でより信頼できるが、圧力条件は、付加的な組立作業及び要件を必要としない。

40

【0 0 4 5】

接触部材5 0 は、蒸気透過を維持することを目標に隣接する容器側壁の形状に相補的に構成されたタブ5 1 に接続された周囲フランジを有する。接触部材5 0 は、タブ5 1 に接続された軸線方向セグメント5 2 と、軸線方向セグメント5 2 から半径方向外向きに延びる半径方向セグメント5 3 と、内向きに折り畳まれた端部5 5 に遷移する半径方向セグメント5 3 から半径方向外向きに位置する更に別の軸線方向セグメント5 4 とを有する。下

50

部軸線方向セグメント 5 2 は、ピース 1 6 の壁 1 8 の最上点 2 8 より下に延びて、軸線方向セグメント 5 2 とピース 1 6 の間に望ましい圧縮力を提供する。2 つの軸線方向セグメント 5 2 及び 5 4 は、半径方向セグメント 5 3 によって分離され、軸線方向セグメント 5 4 と比べてセルの半径方向中心の近くに位置する軸線方向セグメント 5 2 と互いに異なる半径方向距離で配置される。軸線方向セグメント 5 2 及び 5 4、並びに半径方向セグメント 5 3 は、完全に直線でないことができ、これらのそれぞれの長さに沿って形態が変化することができることは理解されるものとする。上述の軸線方向及び半径方向セグメント、つまり 5 2、5 4、及び 5 3 は、軸線方向セグメントに対して垂直に及び半径方向セグメントに対して水平から最大約 45° の角度でそれぞれの軸線方向又は半径方向からのこれらの長さに沿って変えることができる。

10

【0046】

接触部材の軸線方向及び半径方向セグメントの構成は、密封部材 4 0 が、a) 容器上部側壁 2 6 と周囲フランジ軸線方向セグメント 5 4、b) ピーズ上部壁 1 8 の一部分と半径方向セグメント 5 3、及び c) ピーズ 1 6 と軸線方向セグメント 5 2 の間で圧縮されることを可能にする。容器と密封部材が間に配置された接触部材との間の複数の半径方向及び軸線方向圧縮区域は、電解質蒸気がセルから逃げる機能を低減するように設計される。接触部材の設計は、密封部材の厚みを低減することを可能にする 1 つのファクタであり、それによって密封部材を通る蒸気透過のための平均断面積を最小にする。この構成はまた、セルから逃げるために電解質蒸気が移動する必要がある比較的長い通路を提供する。接触部材は、半径方向及び軸線方向密封力に耐えるように半径方向及び軸線方向構造強度を提供する。一部の実施形態では、接触部材は、通気部材の密封に関わっている。

20

【0047】

密封部材 4 0 は、端部アセンブリ 3 0 の他の構成要素と側壁容器 1 4 の間に密封をもたらす。一実施形態では、密封部材は、ピース 1 6 の上部壁 1 8 より下から、好ましくは、少なくとも遷移部材 2 2 に隣接したところから又はこれより下から及び絶縁部材 6 8 にほぼ隣接して延び、これは、ピース 1 6 より下の容器の側壁から容器 1 4 の上部の圧着端部 2 4 まで又はこれを過ぎて電流コレクタ 6 5 の一部分を物理的に分離する。ピース 1 6 は、端部アセンブリ 3 0 に着座面をもたらす。密封部材 4 0 は、上述のように端部アセンブリの少なくとも導電性構成要素を容器 1 4 から物理的に分離し、同様に端部アセンブリ 3 0 の構成要素の周囲縁部を密封し、これらの構成要素間の電解質の腐食及び漏出を防止する。密封部材 4 0 は、閉鎖アセンブリを容器 1 4 に挿入して容器の上端を閉鎖又は圧着する時に、密封部材が圧縮されて、密封部材と容器 1 4 との間、並びに密封部材 4 0 と端部アセンブリ 3 0 の他の隣接する構成要素の界面との間で密封を作り出すような大きさにされる。密封部材の初期の壁の厚みは、その経路長に沿って 1 つ又はそれよりも多くの場所において異なることができる。一実施形態では、閉鎖工程による減少後の密封部材の平均厚みは、R 6 サイズセルに対して 0.55 mm 未満、並びに R 0 3 及び R 8 サイズセルに対して 0.37 mm 未満である。好ましい実施形態では、密封部材 4 0 は、セルの閉鎖により少なくとも 1 つの断面積の少なくとも 10% 減少を受け、これは、部品寸法のあらゆる変化を吸収し、セルが受け取る条件の範囲下で圧縮を維持するのに一般的には十分である。

30

40

【0048】

本発明の目標は、重量損失が、一部の実施形態では、比較的高温における密封部材からの拡散に起因する場合があるので、電解質に露出された密封部材の表面積を最小にすることである。密封部材 4 0 はまた、他のセル構成要素で圧縮シールを形成することができる材料組成で作られ、密封部材 4 0 はまた、例えば、セルへの水の進入及び電気化学セルからの電解質の損失を最小にするために低蒸気透過率を有する。密封部材 4 0 は、ポリマー組成、例えば、熱可塑性又は熱硬化性ポリマーを含むことができ、その組成は、一部は、電極アセンブリの構成要素、つまり負電極 6 2、正電極 6 4、並びに電気化学セル 1 0 に用いる非水電解質のような電解質との化学的適合性のようなファクタに基づいている。密封部材は、望ましい密封及び絶縁特性を提供するあらゆる適切な材料から作られる。適切

50

な材料の例は、以下に限定されるものではないが、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、テトラフルオリドパーフルオロアルキルビニルエーテル・コポリマー、ポリブチレンテレフタレート、エチレンテトラフルオロエチレン、ポリフタルアミド、又はこれらのあらゆる組合せを含む。好ましいガasket材料は、ポリプロピレン（例えば、米国デラウェア州のウィルミントン所在のバセル・ポリオレフィングからのPRO-FAX（登録商標）6524）、ポリブチレンテレフタレート（例えば、米国ニュージャージー州のサミット所在のチコナUSからのCELANEX（登録商標）PBT、等級1600A）、及びポリフェニレンスルフィド（例えば、米国テキサス州のシャイナール所在のボーデッカー・プラスチック・インコーポレーテッドからのTECHTRON（登録商標）PPS）、並びにポリフタルアミド（例えば、米国ジョージア州のアルファレッタ所在のソルベ

10

イ・アドバンスト・ポリマーズからのAmode1（登録商標）ET1001L）を含む。密封部材組成は、無機充填物及び/又は有機化合物のような補強充填物を任意的に含有することができる。

【0049】

密封部材40は、シーラントで被覆し、密封特性を更に強化することができる。エチレンプロピレンジエンターポリマー（EPDM）は、適切なシーラント材料であるが、他の適切な材料を用いることもできる。

【0050】

図1から明らかなように、接触部材50は、それが、そうでなければセル内の電解質に露出されると考えられる密封部材40の比較的大きな割合の表面積を密封するように設計される。密封部材の厚みは、蒸気透過のための比較的小さな断面積を提供するために小さく、それによってそれを最小にする。

20

【0051】

本発明の密封部材は、セル内に蒸気を収容するという目標を達成するのに役立つようにいくつかの異なる構成を有することができる。図1に示す密封部材は、密封部材の軸線方向長さに沿って様々な半径方向寸法を有する中空円筒又は環として形成される。閉鎖後、密封部材は、容器14の圧着端部24より下にある実質的に半径方向に延びる上部半径方向セグメントを有する。上部半径方向セグメントの少なくとも一部分は、それが、セル閉鎖又は密封工程中に軸線方向に圧縮されるビーズ16と圧着端部24の間に位置する時に軸線方向圧縮下にある。上部半径方向セグメントは、容器上部側壁26に隣接して実質的に軸線方向に延びる上部軸線方向セグメントに遷移する。上部軸線方向セグメントは、一般的にビーズ16の圧着端部24と上部壁18の間に延びている。接触端子32、電流制限又は遮断部材34、及び接触部材50の周囲部分は、それと上部側壁26との間で半径方向圧縮下にある上部軸線方向セグメントに隣接している。密封部材は、ビーズ16の上部壁18に沿って実質的に半径方向に延びる下部半径方向セグメントに遷移する。下部半径方向セグメントは、同様に軸線方向圧縮下にある一部分を有し、上部壁26と圧着端部24の間に位置する。密封部材40はまた、下部半径方向セグメントの内側端から実質的に軸線方向に延びる下部軸線方向セグメントを有する。下部軸線方向セグメントは、ビーズ16の遷移部材22と接触部材50の軸線方向セグメント52との間で半径方向に圧縮される一部分を有する。図示のように、密封部材の下部軸線方向セグメントは、上部軸線

30

40

【0052】

本明細書に示すように、一部の実施形態では、T2試験のような温度サイクル試験中の重量損失の主要発生源は、密封部材を通る電解質蒸気透過とすることができる。T2試験手順によると、試験セル及びバッテリーは、これらの初期重量を判断した後に 75 ± 2 に等しい試験温度で少なくとも6時間貯蔵され、その後、 -40 ± 2 に等しい試験温度で少なくとも6時間保存する。試験最高最低気温間の最大時間間隔は、30分である。この手順は、10回繰り返され、その後、全ての試験セル及びバッテリーは、周囲温度（ 20 ± 5 ）で24時間貯蔵され、その後、重量を再び量る。重量損失は、初期重量と試験後重量の間の差である。密封部材からの拡散による重量損失は、蒸気透過比に密封部材と時

50

間の寸法比を掛けることによって計算することができる。拡散重量損失は、寸法比及び蒸気透過比を低減することの1つ又はそれよりも多くによって低減することができる。重量損失を低減するために、寸法比は、断面積の減少又は経路長の増加又はこれらの組合せによって低減することができる。

【0053】

電解質で満たされた容器の開放端の上に位置決めされた均一な材料に対して、寸法比は、容易に計算することができる。ここで、断面積は、電解質蒸気に露出された膜の表面積であり、経路長は、膜の厚みである。密封部材の不規則な形状により、寸法比の計算はより困難になる。本発明で利用する時に、有限要素拡散解析は、寸法比を計算するのに利用される。有限要素拡散解析では、密封表面で境界付けられた断面にわたって積分された流束は、密封部材の拡散係数及び電解質に露出された密封部材内面における蒸気濃度が1であると仮定し、周囲に露出された密封部材外面における蒸気濃度がゼロであると仮定する場合の寸法比である。電流制限又は遮断部材と接触部材又は内側カバーとの間のインタフェースは、密封されないことも仮定され、従って、インタフェースに隣接する密封部材表面における蒸気濃度は、ゼロであると仮定される。拡散解析モデリングを実施するのに利用することができる市販のソフトウェアの例は、米国カリフォルニア州のロサンゼルス所在のエムエスシー・ソフトウェアから入手可能なMSC.MARCO2005r3及び米国ロードアイランド州のプロビデンス所在のシムリアから入手可能なABAQUSを含む。MSC.MARCOは、本明細書に示す寸法比を計算するのに利用された。図1に示すようなR6サイズセルに対して、計算寸法比は、 0.279 cm (0.110 インチ) である。図1に開示するために製作されたR6サイズのリチウム鉄ジスルフィドセルに対して、密封部材の寸法比は、一般的に 1.14 cm (0.45 インチ) 未満、望ましくは 0.86 cm (0.34 インチ) 未満、及び好ましくは 0.51 cm (0.20 インチ) 未満である。同様に、R03及びR8(AAAA)サイズセルに対して、密封部材の寸法比は、一般的に 0.86 cm (0.34 インチ) 未満、望ましくは 0.48 cm (0.19 インチ) 未満、及び好ましくは 0.30 cm (0.12 インチ) 未満である。

【0054】

本発明の好ましい実施形態では、最終セルを形成するための閉鎖工程は、様々な面積で密封部材の壁の厚みを低減する。好ましい実施形態では、ガスケットの最も小さな断面は、蒸気経路の入口に隣接するガスケットの基部、例えば、接触部材50の軸線方向セグメント52とピース16の遷移部材22との間に位置決めされた密封部材の部分の近くに位置する。接触部材とピースの間の断面積は、好ましい実施形態では、R6サイズセルに対して 12.5 mm^2 未満、及びR03サイズセルに対して 6.3 mm^2 未満である。しかし、密封R6サイズセルに対する接触部材50の軸線方向セグメント52は、一実施形態では、ピース16の上部壁最上点28より下に軸線方向に、及び好ましくは、ピースの遷移部材22セグメントより下に少なくとも 0.25 mm 延長される。

【0055】

図1に示す実施形態では、通気部材36は、接触部材50の周囲フランジによって形成された開口部に配置される。より具体的には、通気部材36周囲は、接触部材50の周囲フランジの軸線方向セグメント53と折り畳み端部55との間で固定される。図示の実施形態では、保持器42も、接触部材50の軸線方向セグメント53と折り畳み端部55との間で固定される。通気部材36と接触部材50の間の密封は、一部の実施形態では、通気部材36の周囲部分の圧縮によって強化することができる界面において緊密圧力接点の結果とすることができる。任意的に、接着剤又はシーラントを望ましい界面に付加し、通気部材36を接触部材50に接続し、それによって望ましいシールを形成することができる。組立中に容器14の圧着又は閉鎖中に発生する軸線方向力も、図1に示すように通気部材36を含む端部アセンブリ30の構成要素の周囲部分上に置かれる。

【0056】

気体は、温度のような環境条件によりセル内に発生し、ある一定の場合には、化学反応により通常作動中に発生する。セル内容物は、所定の圧力未満で圧力解放通気部材によっ

10

20

30

40

50

て電気化学セル内に実質的に閉じ込められる。圧力解放通気部材 36 周囲は、十分な量で圧縮され、セルの内圧が所定の解放圧力未満である時に接触部材 50 によって形成された開口部に開口を形成するために圧力解放通気部材が内向きに変形することを防止する。電気化学セル内の圧力が、所定の解放圧力と少なくとも同じ高さである時に、通気部材 36 は破裂し、セル内の液体又は気体又はこれらの組合せの形態の流体が通気部材 36 の開口部を通して逃げることを可能にする。セル内の流体は、導電性接触端子 32 の 1 つ又はそれよりも多くの通気開口 33 を通って逃げるができる。所定の解放圧力は、セルの化学組成により変えることができる。所定の圧力は、好ましくは、通常の実用及び使用又は周囲の雰囲気に対する露出による誤排出を回避することになる圧力を上回っている。例えば、FR6 型リチウム含有電気化学セルでは、所定の解放圧力、例えば、通気部材 36 が開口部を例えば破裂によって作り出す圧力は、室温約 21 で、約 10.5 kg/cm^2 (150 lbs/in^2) から約 112.6 kg/cm^2 (1600 lbs/in^2)、及び一部の実施形態では、約 14.1 kg/cm^2 (200 lbs/in^2) から約 56.3 kg/cm^2 (800 lbs/in^2) に及ぶ可能性がある。圧力解放通気部材 36 が破裂する圧力は、例えば容器で穿刺された孔を通してセルを加圧することによって判断することができる。

【0057】

上述のように、本発明の電気化学セル 10 は、正電極 64 の電流コレクタ 65 と導電性接触端子 32 の間の電気路に配置された電流制限又は遮断部材 34 を任意的に含むことができる。電流制限又は遮断部材 34 は、連続セル内部加熱及び圧力上昇を遅くするか又は防止し、及び/又は電流を防止し、これらの条件は、内部短絡、異常充電、及び強制深放電のような電気乱用によって生じる可能性がある。しかし、内圧が所定の解放圧力まで上昇する場合、圧力解放通気部材 36 は破裂し、内圧を緩和する。電流制限又は遮断部材は、引用により本明細書に完全に組み込まれている米国特許出願出願番号第 11/787,436 号に説明されているような例えば正温度係数 (PTC) デバイス又は例えば熱電流遮断スイッチとすることができる。

【0058】

上述のように、通気部材 36 は、例えば、ホイル通気孔又はボール通気孔とすることができる。

【0059】

本発明の電気化学セル 100 の更に別の実施形態は、図 3 に示されている。セル 100 は、圧力緩和通気部材 136 を含む端部アセンブリと、電気化学セル 100 の内の正接触端子 132 から離れて下方に突出する通気井戸 137 を有する導電性内側カバー 151 を含む接触部材とを含む。一実施形態では、内側カバーは、接触部材について説明したような材料から形成される。通気井戸 137 は、その中に形成された通気開口 138 を有し、これは、ブッシング 141 が通気ボール 139 と通気井戸 137 の垂直壁との間で圧縮されるように、これらが通気井戸 137 に着座している時に通気ボール 139 及び通気ブッシング 141 によって密封される。一実施形態では、通気ブッシング 141 は、熱可塑性である。電気化学バッテリーセル 100 の内圧が所定のレベルを超えると、通気ボール 139 及び場合によってはブッシング 141 及び通気ボール 139 の両方は、通気開口 138 から及び少なくとも部分的に通気井戸 137 から離れて押し出され、セル 100 の通気開口 133 を通って加圧流体を放出する。図 3 に示すセルは、内側カバー 151 に電氣的に接続された導電性タブ接触部材 50 を更に含む。内側カバーは、実質的に同じ高さの内側軸線方向セグメント 152 及び外側軸線方向セグメント 154 を有し、すなわち、ほぼ 20% 未満、及び好ましくは、10% 未満を有し、両方ともセル 100 の実質的に軸線方向に延びる U 字形周囲壁を有する。軸線方向セグメント 152 及び 154 は、半径方向に延びるセグメント 153 によってこの実施形態では接続される。内側カバー 151 の構成は、密封部材 140 及び容器上部側壁 126 と組み合わせて電解質移動障壁を形成するのに役立つ。内側カバー 151 の半径方向に延びるセグメント 153 が、セルの閉鎖中にそれらの間に位置する一部分を有する密封部材 140 と共にビーズ 116 の上に位置する時に

、密封部材 1 4 0 は、ピース 1 1 6 と内側カバー 1 5 1 との間で軸線方向に圧縮される。更に、軸線方向に延びるセグメント 1 5 2 及び 1 5 4 は、密封部材 1 4 0 も軸線方向セグメント 1 5 4 と側壁 1 2 6 の間に位置する一部分を含む時に、容器の隣接する側壁 1 2 6 と共に密封部材 1 4 0 の半径方向圧縮を提供するのに役立つ。セル 1 0 0 は、内側ロールバックカバー 1 5 1 と接触端子 1 3 2 の間に配置された電流制限又は遮断部材 1 3 4 を更に含む。更に、図 3 に示すセルは、図 1 に対して以下で説明するように、セルの半径方向中心の方向に上方に傾斜した上部壁 1 1 8 を有する内向きに突出するピース 1 1 6 を含み、遷移セグメント 1 2 2 及び下部壁 1 2 0 を更に含む。

【 0 0 6 0 】

図 3 に示す密封部材 1 4 0 は、「C」字形垂直断面を有する環として形成される。閉鎖後、密封部材は、容器 1 1 4 の上部側壁 1 2 6 の圧着端部よりも下にある実質的に半径方向に延びる上部半径方向セグメントを有する。上部半径方向セグメントの少なくとも一部分は、それが、セル閉鎖又は密封工程中に軸線方向に圧縮されるピース 1 1 6 と圧着端部の間に位置する時に軸線方向圧縮下にある。上部半径方向セグメントは、容器上部側壁 1 2 6 に隣接する実質的に軸線方向に延びる外側軸線方向セグメントに遷移する。外側軸線方向セグメントは、一般的にピース 1 1 6 の圧着端部と上部壁 1 1 8 の間に延びている。接触端子 1 3 2 の周囲部分、電流制限又は遮断部材 1 3 4 及び内側カバー 1 5 1 は、それと上部側壁 1 2 6 の間の半径方向圧縮下にある外側軸線方向セグメントに隣接している。密封部材外側軸線方向セグメントは、ピース 1 1 6 の上部壁 1 1 8 に沿って実質的に半径方向に延びる下部半径方向セグメントに遷移する。下部半径方向セグメントは、同様に軸線方向圧縮下にある一部分を有し、上部壁 1 1 8 と側壁 1 2 6 の圧着端部の間に位置する。密封部材は、内側カバー 1 5 1 の内側軸線方向セグメント 1 5 2 と接触部材 1 5 0 との間で上方にある一定の距離だけ延びる内側軸線方向セグメントに下部半径方向セグメントから上方に遷移する。

【 0 0 6 1 】

密封部材 1 4 0 を通る電解質移動に付加的障害をもたらすために、密封部材 1 4 0 は、内側カバー 1 5 1、接触部材 1 5 0、及び絶縁部材 1 6 8 によって電極アセンブリ及び電解質を含有するセルの内部部分から遮蔽される。絶縁部材 1 6 8 は、図のように電解質移動に対して障壁の一部分を設けること、並びに接触端子 1 3 2 に電氣的に接続された電極の電流コレクタが容器 1 1 4 の側壁と接触することを防止することの二重の目的を有する。図示のように好ましい実施形態では、絶縁部材 1 6 8 の一部分は、ピース 1 1 6 と接触部材 1 5 0 の間に配置されてこれらの両方と接触し、それによって付加的シールを形成して電解質移動を妨げるか又は遅くする。

【 0 0 6 2 】

ボール通気孔を有する電気化学セルの更に別の実施形態は、図 4 に示されている。図 4 は、セル 2 0 0 の上部部分を示すが、セルの下部部分は、図 1 に示すものと類似とすることができ。セル 2 0 0 は、圧力緩和通気部材 2 3 6、ボール通気孔を含む。セル 2 0 0 は、正接触端子 2 3 2 から離れて下方に突出する通気井戸 2 3 7 を有する内側カバー 2 5 1 を含む導電性接触部材アセンブリを含む。通気井戸 2 3 7 は、その中に形成された通気開口 2 3 8 を有し、これは、ブッシング 2 4 1 が通気ボール 2 3 9 と通気井戸 2 3 7 の垂直壁との間で圧縮されるように、これらが通気井戸 2 3 7 に着座している時に通気ボール 2 3 9 及び通気ブッシング 2 4 1 によって密封される。以上に示すように、セル 2 0 0 の内圧が所定のレベルを超えると、圧力緩和通気部材 2 3 6 は、通気開口 2 3 8 を通して、更に接触端子 2 3 2 の通気開口 2 3 3 を通して排出を可能にする。セルは、電流制限又は遮断部材 2 3 4 を更に含む。

【 0 0 6 3 】

セル 2 0 0 は、正電極の電流コレクタと接触するために内側カバー 2 5 1 に電氣的に接続されたタブ型接触部材 2 5 0 を更に含む。内側カバー 2 5 1 は、通気井戸 2 3 7 を形成する内側カバー 2 5 1 の部分から半径方向外向きに位置する周囲フランジを有する。周囲フランジは、密封部材 2 4 0 及び容器 2 1 4 と協働し、電解質移動障壁及び十分なセル密

封をもたらす。密封部材 240 は、図 1 に示して上記明細書で説明した密封部材 40 と類似の構成を有する。周囲フランジは、半径方向に延びるセグメント 253 及び軸線方向に延びるセグメント 252 を含む。密封部材 240 は、軸線方向セグメント 252 の一部分とピース 216、特にピース 216 の遷移セグメント 222 との間、並びに半径方向セグメント 253 の端部と容器 214 の上部側壁 226 との間で半径方向に圧縮される。密封部材 240 の軸線方向圧縮の区域は、ピース 216 の上部壁 218 と内側カバー 251 の半径方向セグメント 253 との間に形成される。図示のように、セル 200 のピース 216 は、図 1 に対して本明細書で上述のようにセルの半径方向中心の方向に上方に傾斜した上部壁 218 を有する内向きに突出するピースである。上部壁 118 は、セル 200 の閉鎖アセンブリに望ましい軸線方向圧縮を与えるために下部壁 220 から離間している。

10

【0064】

通気ブッシングは、高温（例えば、75℃）での低温流れに対して耐性を示す熱可塑性材料から作られる。熱可塑性材料は、エチレン-テトラフルオロエチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフタルアミド、エチレン-クロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、パーフルオロアルコキシアルカン、フッ化パーフルオロエチレンポリプロピレン、及びポリエーテルエーテルケトンのような主剤を含む。エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー（ETFE）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、及びポリフタルアミドが好ましい。樹脂は、熱安定化充填物を加えることによって修飾され、高温で望ましい密封及び排出特性を有する通気ブッシングを提供することができる。ブッシングは、熱可塑性材料から射出成形することができる。TEFZEL（登録商標）HT2004（25重量パーセント細断ガラス充填物を有するETFE樹脂）は、好ましい熱可塑性材料である。

20

【0065】

通気ボールは、セル内容物に接触して安定であり、望ましいセル密封及び排出特性を提供するあらゆる適切な材料から作ることができる。ステンレス鋼のようなガラス又は金属を用いることができる。

【0066】

図 1 に示す実施形態では、保持器 42 と接触部材 50 の間に配置されたホイル型通気孔である圧力解放通気部材 36 は、金属、ポリマー、又はこれらの混合物の組成の少なくとも 1 つの層を含む。圧力解放通気部材 36 は、異なる材料組成の 1 つ又はそれよりも多くの層を含むことができる。例えば、第 1 の層と異なる組成を有する第 2 の層は、圧力解放通気部材 36 を保持器 42 又は接触部材 50 に結合する目的のために用いることができる。別の例では、第 1 の層と異なる組成を有する第 2 及び第 3 の層を用いて、圧力解放通気部材 36 を保持器 42 及び接触部材 50 の両方に結合させることができる。同様に、2 つ又はそれよりも多くの組成を有する複数の層は、性能特性、例えば、圧力解放通気部材 36 の強度及び可撓性を調整するために用いることができる。理想的には、分離層は、電解質との適合性、蒸気透過を防止する機能、及び / 又は端部アセンブリ内の通気部材 36 の密封特性を改良する機能に基づいて設けられると考えられる。例えば、本明細書に開示する要素に適合する接着分野におけるポリマー又はあらゆる他の公知の材料のような圧力、超音波、及び / 又は熱によって活性化される接着剤は、端部アセンブリ内に通気部材を結合するために通気部材 36 の層として設けることができる。

30

40

【0067】

ホイル型圧力解放通気部材 36 に用いるのに適切な組成物は、以下に限定されるものではないが、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼及びこれらの合金のような金属、並びにポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、エチレンアクリル酸、エチレンメタクリル酸、ポリエチレンメタクリル酸、及びこれらの混合物のようなポリマー材料を含むことができる。圧力解放通気部材 36 の組成物はまた、金属で強化されたポリマー、並びに金属又はポリマー又は両方の単層又は多層積層体を含むことができる。例えば、単層は、水、二酸化炭素

50

、及び電解質、又は例えば SiO_x 又は Al_2O_x のような蒸気透過を防止する酸化材料の層で被覆したポリマーの非金属フィルムに対して実質的に非透過性である金属ホイル、好ましくは、アルミニウムホイルとすることができる。圧力解放通気部材 36 は、接触結合接着材料、例えば、ポリウレタン、又は熱、圧力、及び / 又は超音波的に活性化された材料、例えば、低密度ポリオレフィンを含む接合層を更に収容することができる。代替的に、これら又は他の接着剤又はシーラント材料は、コレクタアセンブリ内のシールを強化するために圧力解放通気部材（例えば、保持器 42 及び / 又はバネ 50 と接触状態になる外側周囲）、保持器 42、バネ 50、又はこれらのあらゆる組合せの一部分に別々に付加することができる。好ましい積層排出構造体は、配向ポリプロピレン、ポリエチレン、アルミニウムホイル、及び低密度ポリエチレンから成る 4 つの層を有すると考えられる。

10

【0068】

組成に関係なく、圧力解放通気部材 36 は、セル 10 に含まれる電解質に対して化学的に耐性にすべきであり、広範な周囲温度にわたってセル 10 に対して低重量損失率をもたらすように低蒸気透過率 (VTR) を有するべきである。例えば、圧力解放通気部材 36 が、蒸気透過に対して不浸透性の金属である場合、圧力解放部材 36 の厚みによる VTR は、実質的にゼロである。しかし、圧力解放通気部材 36 は、圧力解放通気部材 36 と保持器 42 及び接触部材 50 の少なくとも 1 つとの間に密封を達成するために、例えば、接着剤として又はエラストマー層として機能することができる上述のような蒸気透過性材料、例えば、ポリマー材料の少なくとも 1 つの層を含むことができる。

【0069】

20

所定の解放圧力、又は圧力解放通気部材 36 が破裂することが意図される圧力は、その物理特性（例えば、強度）、その物理的寸法（例えば、厚み）、及び保持器 42 によって形成された開口部及び PTC デバイスによって形成された開口部の面積のいずれか小さい方の関数である。圧力解放通気部材 36 の露出面積が大きいほど、電気化学バッテリーセル 10 の内部気体によって加えられるより大きな集合力により、より小さな所定の解放圧力になることになる。その結果、本発明の原理から逸脱することなく通気部材を有する端部アセンブリを設計するために、これらの変数のいずれに対しても調節を行うことができる。

【0070】

保持器 42 によって形成された開口部に対する通気部材 36 の露出面積に応じて、圧力解放通気部材の厚みは、約 0.254 mm (0.010 インチ) 未満とすることができ、一部の実施形態では、約 0.0254 mm (0.001 インチ) から約 0.127 mm (0.005 インチ) に及ぶ可能性があり、更に他の実施形態では、厚みは、約 0.0254 mm (0.001 インチ) から約 0.05 mm (0.002 インチ) に及ぶ可能性がある。圧力解放通気部材 36 の組成及び厚みは、蒸気透過率 (VTR) 及び所定の解放圧力要件を考慮して当業者によって判断することができる。

30

【0071】

圧力解放通気部材は、金属、ポリマー、及びこれらの混合物を含む組成の少なくとも 1 つの層を含むことができる。圧力解放通気部材に用いることができる適切な 3 層積層体は、米国ウイスコンシン州のオシュコッシュ所在のカーウッドから LIQUIFLEX (登録商標) 等級 05396「35C-501C」として入手可能な PET / アルミニウム / EAA コポリマーである。配向 PP / PE / アルミニウム / LDPE の適切な 4 層材料は、米国ニュージャージー州のプリンストン所在のタイコ・インターナショナル・リミテッドの完全所有子会社である米国ジョージア州のコロンバス所在のラドロー・コーテッド・プロダクツからの FR-2175 である。適切な 5 層積層体は、米国ジョージア州のコロンバス所在のラドロー・コーテッド・プロダクツからも BF-48 として入手可能な PET / PE / アルミニウム / PE / LL-DPE である。しかし、上述のように、蒸気透過（例えば、 SiO_x 又は Al_2O_x ）及び / 又はアルミニウム基ホイルを防止する酸化材料の層で被覆したポリプロピレン、ポリエチレン、非金属ポリマーフィルムに対する積層体のあらゆる組合せも具体的に考えられている。

40

50

【 0 0 7 2 】

負電極は、リチウムホイルと呼ばれることもあるリチウム金属のストリップを含む。リチウムの組成は変えることができるが、バッテリー等級リチウムに対して純度は常に高い。リチウムは、アルミニウムのような他の金属と合金にし、望ましいセル電気性能をもたらすことができる。0.5重量パーセントのアルミニウムを含有するバッテリー等級リチウム-アルミニウムホイルは、米国ニューカレドニア州のキングスマウンテン所在のケメタル・フート・コーポレーションから入手可能である。

【 0 0 7 3 】

負電極は、一部の実施形態では、金属リチウムの表面内又は表面上に非消耗電流コレクタを有することができる。図1のセルにおけるように、別々の電流コレクタは、リチウムが高導電性を有するので必要ないとすることができるが、電流コレクタは、リチウムが消耗するので、例えば放電中に負電極内に導電性を維持するために含めることができる。負電極が非消耗電流コレクタを含む時に、負電極は、負電極の導電性のために銅で作ることができるが、他の導電材料も、これらがセルの内側で安定である限り用いることができる。

10

【 0 0 7 4 】

好ましい実施形態では、アノード又は負電極は、別々の電流コレクタを含まず、リチウム金属又はリチウム含有合金の1つ又はそれよりも多くのストリップ又はホイルは、リチウム又はリチウム含有合金の比較的高い導電性により電流コレクタとして専ら機能を果たす。電流コレクタを利用しないことにより、より多くの空間は、活物質のような他の構成要素に対して容器内で利用可能である。負電極電流コレクタなしのセルの提供は、セル費用を低減することもできる。好ましくは、リチウム又はリチウム含有合金の単層又はストリップは、負電極として利用される。

20

【 0 0 7 5 】

電気リードは、好ましくは、アノード又は負電極をセル容器に接続する。これは、負電極の一部分内にリードの端部を埋め込むこと又はリードの端部のような一部分をリチウムホイルの表面上に単に押圧することによって達成することができる。リチウム又はリチウム合金は、接着特性及び一般的に少なくとも僅かな十分な圧力を有し、又はリードと電極の間の接点は、一緒に構成要素を溶接することになる。1つの好ましい実施形態では、負電極には、ジェリーロール構成に巻く前にリードが設けられる。例えば、生成中に、リチウム又はリチウム合金から成る少なくとも1つの負電極を含むバンドは、リード接続ステーションに設けられ、そこでリードは、望ましい場所で電極の表面上に溶接される。タブを使った電極は、電極に接続されていないリードの自由端を成形するために、必要に応じてリードが造りだされるようにその後処理される。その後、負電極は、正電極及びセパレータのような電極アセンブリの残りの望ましい構成要素と組み合わせられ、ジェリーロール構成に巻かれる。好ましくは、巻き取り作業が実施された後に、自由負電極リード端部は、セル容器への挿入前に望ましい構成に曲げることによって更に処理される。

30

【 0 0 7 6 】

導電性負電極リードは、リードを通る電流の十分な移送を可能にし、セルの使用寿命に対して僅かな影響しか及ぼさないか又は全く影響を及ぼさないように十分に低い抵抗を有する。望ましい抵抗は、タブの幅及び厚みを増加させることによって達成することができる。

40

【 0 0 7 7 】

正電極は、一般的に、電流コレクタを含むストリップ、及び1つ又はそれよりも多くの電気化学的に活性な材料を含む混合物の形態、通常、微粒子の形態である。二硫化鉄(FeS_2)は、好ましい活性金属である。 Li/FeS_2 セルでは、活物質は、50重量パーセントよりも大きな FeS_2 を含む。正電極はまた、望ましいセル電気及び放電特性に応じて1つ又はそれよりも多くの付加的活物質を含有することができる。付加的活性正電極材料は、あらゆる適切な活性正電極材料とすることができる。例は、 Bi_2O_3 、 C_2F 、 CF_x 、 $(\text{CF})_n$ 、 CoS_2 、 CuO 、 CuS 、 FeS 、 FeCuS_2 、 MnO_2 、 Pb_2B

50

i_2O_5 、及びSを含む。より好ましくは、 Li/FeS_2 セル正電極に対する活物質は、少なくとも95重量パーセントの FeS_2 、より好ましくは、少なくとも99重量パーセントの FeS_2 、及び最も好ましくは、 FeS_2 は、唯一活性正電極材料である。少なくとも95重量パーセントの純度レベルを有する FeS_2 は、米国マサチューセッツ州のノースグラフトン所在のワシントン・ミルズ、オーストリアのウィーン所在のケメタルGmbH、及び米国バージニア州のDillwyn所在の「Kyanite Mining Corp.」から入手可能である。

【0078】

活物質に加えて、正電極混合物は、他の材料を含有する。結合剤は、一般的に、微粒子材料と一緒に保持して混合物を電流コレクタに接着するのに用いられる。金属、グラファイト、及びカーボンブラック粉末のような1つ又はそれよりも多くの導電材料を加えて、混合物に対する導電性の改良をもたらすことができる。用いる導電材料の量は、活物質及び結合剤の導電性、電流コレクタに対する混合物の厚み、及び電流コレクタ設計のようなファクタに依存する可能性がある。少量の様々な添加剤も、正電極製造及びセル性能を強化するのに用いることができる。以下に示すのは、 Li/FeS_2 セル正電極に対する活物質混合材料の例である。グラファイト：米国オハイオ州のウエストレイク所在のティムカル・アメリカからのKS-6及びTIMREX（登録商標）MX15等級合成グラファイト。カーボンブラック：米国テキサス州のヒューストン所在のシェブロン・フィリップス・カンパニーLPからの等級C55アセチレンブラック。結合剤：ポリモン・プラスチック・コーポレーション（前のポリサー・インコーポレーテッド）によって作られ、米国オハイオ州のアクロン所在の「Harwick Standard Distribution Corp.」から入手可能なエチレン/プロピレンコポリマー（PEPP）、非イオン水溶性ポリエチレンオキシド（PEO）：米国ミシガン州のミッドランド所在のダウ・ケミカル・カンパニーからのPOLYOX（登録商標）、及び米国テキサス州のヒューストン所在のクレイトン・ポリマーズからのG1651等級スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン（SEBS）ブロックコポリマー。添加剤：米国ニューヨーク州のタリタウン所在のマイクロ・パウダーズ・インコーポレーテッドによって製造された「FLUOHT（登録商標）」微粉化ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）（米国オハイオ州のクリーブランド所在の「Dar-Tech Inc.」から市販）、及び米国ニュージャージー州のリッジフィールド所在のデグサ・コーポレーション・ピグメント・グループからのAEROSIL（登録商標）200等級ヒュームドシリカ。

【0079】

電流コレクタは、正電極表面内に配置されるか又はこれに埋め込むことができ、又は正電極混合物は、薄い金属ストリップの片側又は両側上に被覆することができる。アルミニウムは、一般的に用いる材料である。電流コレクタは、正電極混合物を含有する正電極の部分を超えて延びることができる。電流コレクタのこの延びる部分は、正端子に接続された電気リードと接触するために有利な面積を提供することができる。多くのセルの内部容積を活物質及び電解質に利用可能にするために、電流コレクタの延びる部分の容積を最小にすることが望ましい。

【0080】

FeS_2 正電極を作る好ましい方法は、揮発性の高い有機溶媒（例えば、トリクロルエチレン）中の活物質混合材料のスラリを1枚のアルミニウムホイルの両側上に圧延被覆し、コーティングを乾燥させて溶媒を除去し、コーティングホイルをカレンダー加工してコーティングを圧密化し、コーティングホイルを望ましい幅に分割してスリット正電極材料のストリップを望ましい長さに切断することである。小さな粒子サイズの正電極材料を用いて、セパレータを穿孔する危険を最小にすることが望ましい。例えば、 FeS_2 は、好ましくは、使用前に230メッシュ（ $62\mu m$ ）篩を通して篩にかけられる。

【0081】

セパレータは、イオン透過性及び非導電性の薄い微小孔性部材である。それは、セパレータの孔隙内に少なくとも何らかの電解質を保持することができる。セパレータは、負電

10

20

30

40

50

極及び正電極の隣接する表面間に配置され、互いに電極を電氣的に分離する。セパレータの各部分はまた、内部短絡を防止するためにセル端子と電気接触した他の構成要素を絶縁することができる。セパレータの縁部は、多くの場合、少なくとも1つの電極の縁部を超えて延びて、負電極及び正電極が、例えばこれらが完全に互いに整列しなくても電気接触しないことを保証する。しかし、電極を超えて延びるセパレータの量を最小にすることが望ましい。

【0082】

良好な高電力放電性能を提供するために、セパレータは、引用により本明細書に組み込まれている1994年3月1日に登録された米国特許第5,290,414号に開示された特性(少なくとも $0.005\mu\text{m}$ の最小寸法及び僅か直径 $5\mu\text{m}$ の最大寸法、30から70パーセントの範囲の孔隙、2から15オーム $\cdot\text{cm}^2$ の面積比抵抗、及び2.5未満の擦れを有する孔隙)を有することが望ましい。

【0083】

適切なセパレータ材料はまた、内部短絡をもたらす可能性があるほころび、亀裂、孔、又は他の間隙の発生なしに、セル製造工程、並びにセル放電中にセパレータに与える可能性がある圧力に耐えるほど十分に強力である必要がある。セルにおける全セパレータ容積を最小にするために、セパレータは、 $20\mu\text{m}$ 又は $16\mu\text{m}$ のようにできるだけ薄く、好ましくは、 $25\mu\text{m}$ 厚未満、より好ましくは、僅か $22\mu\text{m}$ 厚とすべきである。高引張応力は、好ましくは、平方センチメートル当たり少なくとも800、より好ましくは、少なくとも1000キログラム重(kgf/cm^2)であるのが望ましい。FR6型セルに対して、好ましい引張応力は、機械方向に少なくとも $1500\text{kgf}/\text{cm}^2$ 及び横方向に $1200\text{kgf}/\text{cm}^2$ であり、FR03型セルに対して、機械及び横方向の好ましい引張強度は、それぞれ1300及び $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ である。好ましくは、平均絶縁破壊電圧は、少なくとも2000ボルト、より好ましくは、少なくとも2200ボルト、及び最も好ましくは、少なくとも2400ボルトになる。好ましい最大の有効孔隙サイズは、 $0.08\mu\text{m}$ から $0.40\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.20\mu\text{m}$ よりも大きくない。好ましくは、BET比表面積は、 $40\text{m}^2/\text{g}$ 、よりも小さくなく、好ましくは、少なくとも $15\text{m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは、少なくとも $25\text{m}^2/\text{g}$ になる。好ましくは、面積比抵抗は、 4.3 オーム $\cdot\text{cm}^2$ よりも小さくなく、より好ましくは、 4.0 オーム $\cdot\text{cm}^2$ よりも小さくなく、最も好ましくは、 3.5 オーム $\cdot\text{cm}^2$ よりも大きくない。これらの特性は、本明細書において引用により組み込まれている2003年11月21日出願の米国特許出願第10/719,425号により詳細に説明されている。

【0084】

リチウムバッテリーに用いるためのセパレータ膜は、多くの場合、ポリプロピレン、ポリエチレン、又は超高分子量ポリエチレンで作られたポリマーセパレータあり、ポリエチレンが好ましい。セパレータは、2軸配向微小孔性膜の単層とすることができ、又は2つ又はそれよりも多くの層は、一緒に積層して直交方向に望ましい引張強度を提供することができる。単層は、費用を最小にするために好ましい。適切な単層の2軸配向ポリエチレン微小孔性セパレータは、東燃化学株式会社から、米国ニューヨーク州のマケドニア所在のエクソンモービル・ケミカル・コーポレーションから入手可能である。「Setela F20DHI」等級セパレータは、 $20\mu\text{m}$ の公称厚みを有し、「Setela 16MMS」等級は、 $16\mu\text{m}$ の公称厚みを有する。

【0085】

負電極、正電極、及びセパレータストリップは、電極アセンブリにおいて一緒に組み合わせられる。電極アセンブリは、正電極、セパレータ、負電極、及びマンドレルの周囲のセパレータの交互ストリップを巻くことによって作られた図1に示すような螺旋巻き設計とすることができ、これは、巻線が完了すると電極アセンブリから抽出される。セパレータの少なくとも1つの層及び/又は電気絶縁フィルム(例えば、ポリプロピレン)の少なくとも1つの層は、一般的に電極アセンブリの外側に巻かれる。これは、多くの目的に適切であり、それは、アセンブリを一緒に保持するのに役立ち、アセンブリの幅又は直径を望

ましい寸法に調節するのに用いることができる。セパレータ又は他の外側フィルム層の最外端は、接着テープ片又はヒートシールによって留めることができる。負電極は、図1に示すように最外電極とすることができ、又は正電極が最外電極とすることができ、いずれの電極も、セル容器と電気接触状態にすることができ、最外電極と容器の側壁との間の内部短絡は、最外電極が缶と電気接触することが意図される同じ電極である時に回避することができる。

【0086】

本発明の1つ又はそれよりも多くの実施形態では、電極アセンブリは、改善されたサーピスのためにかつ負電極の電気化学的に活性な材料のより効率的な利用のためにその上に選択的に配置された電気化学的に活性な材料を有する正電極で形成される。正電極及び更に正容器を含む電気化学セル上に電気化学的に活性な材料が選択的に配置された構成の非限定的な例は、両方とも明細書においてその全内容が引用により組み込まれている2008年1月31日に公開された米国特許公報第2008/0026288号及び2008年1月31日に公開された米国特許公報第2008/0026293号に説明されている。

【0087】

電極アセンブリは、螺旋状に巻かれるのではなく、電極及びセパレータストリップを一緒に折り畳むことによって形成することができる。ストリップは、これらの長さに沿って整列し、次に、蛇腹様式で折り畳むことができ、又は負電極及び1つの電極ストリップは、一方が他方に交差した状態で交互に折り畳まれた（直角に配向された）正電極及び別の電極ストリップ、並びに電極に対して垂直に置くことができ、いずれの場合も交互負電極及び正電極層のスタックを形成する。

【0088】

電極アセンブリは、収容容器内に挿入される。螺旋状に巻かれた電極アセンブリの場合には、円筒容器であろうとプリズム容器であろうと、電極の主要表面は、容器の側壁に対して垂直である（言い換えると、電極アセンブリの中心コアは、セルの縦軸線に対して平行である）。折り畳み電極アセンブリは、典型的にはプリズムセルに用いられる。蛇腹式折り畳み電極アセンブリの場合には、アセンブリは、電極層のスタックの両端にある平坦な電極表面が、容器の両側に隣接するように配向される。これらの構成では、負電極の主要表面の総面積の大部分は、セパレータを通して正電極の主要表面の総面積の大部分に隣接しており、電極主要表面の最外部分は、容器の側壁に隣接している。このようにして、負電極及び正電極の組合せた厚みの増加による電極アセンブリの膨張は、容器側壁によって制約される。

【0089】

汚染物質としてごく少量（例えば、用いられている電解質塩に応じて重量で僅か約500百万分率）の水のみを含有する非水電解質は、本発明の好ましい電気化学セルに用いられる。リチウム及び活性正電極材料に用いるのに適切なあらゆる非水電解質を用いることができる。電解質は、有機溶媒中に溶解された1つ又はそれよりも多くの電解質塩を含有する。Li/Fes₂セルに対して、適切な塩の例は、臭化リチウム、過塩素酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、六フッ化リン酸カリウム、六フッ化ヒ酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、及びヨウ化リチウムを含み、かつ適切な有機溶媒は、以下の炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、ギ酸メチル、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、3,5-ジメチルイソキサゾール、n,n-ジメチルフォルムアミド、及びエーテルのうちの1つ又はそれよりも多くを含む。塩/溶媒の組合せは、十分な電解質及び導電性を提供し、望ましい温度範囲にわたってセル放電要件を満たすことになる。エーテルは、多くの場合、これらの一般的に低粘性、良好な湿潤機能、良好な低温放電性能、及び良好な高率放電性能のために望ましい。これは、エーテルがMnO₂正電極によるよりも安定であるのでLi/Fes₂セルで特に当て嵌まり、従って、より高いエーテルレベルを用いることができる。適切なエーテルは、以下に限定されるものではないが、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジ（メ

10

20

30

40

50

トキシエチル) エーテル、トリグリム、テトラグリム、及びジエチルエーテルのようなアクリルエーテル、及び 1, 3 - ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、及び 3 - メチル - 2 - オキサゾリジノンのような環状エーテルを含む。

【0090】

具体的な負電極、正電極、並びに電解質組成及び量は、上述の米国特許出願第 10 / 719, 425 号に開示されたような望ましいセル製造、性能、及び保存特性を提供するように調節することができる。

【0091】

本発明の電気化学セルの組立ての方法は、電極アセンブリ及び好ましくは絶縁部材をセル容器内に挿入する段階を含む。初期ビーズは、容器の側壁に形成される。ビーズは、一実施形態では、ビーズを形成することが望ましい区域において容器の側壁に対して形成ホイールを押圧することによって形成されるが、缶は、缶の軸線方向軸の周囲で回転される。電解質は、ホイール通気孔を利用する時に容器への端部アセンブリの挿入前に容器内に分注される。代替的に、ボール通気孔が端部アセンブリにおいて利用される場合、電解質は、ボール通気孔のボールでセルを内部密封する前に加えることができる。端部アセンブリの周囲部分は、形成された初期ビーズの上部壁に着座される。別の段階では、容器は、初期ビーズにおいて支持される。ビーズ支持体は、ビーズに挿入された突出した柵状突出物を有する。ビーズ支持体は、一実施形態では、ビーズが、セルの円周の周囲で完全に支持され、支持体が、工程中に開放して閉鎖することができるように 2 つの部分からなり、各々は、好ましくは、ビーズの周囲で 180° 延びている。容器はまた、容器の底部において支持される。半径方向及び軸線方向、すなわち、半径方向に垂直の両方の様々な密封部材表面は、閉鎖工程中に閉鎖アセンブリの他の隣接する構成要素に対して有利に密封される。セルを閉鎖して上方に傾斜したビーズを形成する別の段階は、再引き抜き又は収集工程によって上部側壁の直径減少を含む。この工程では、容器は、上端及び底部の両方において制約されるか又は支持される。一部の実施形態では、容器底部にある支持体は、直径減少の工程中に上方に持ち上げることができる。直径減少及び底部持ち上げは、半径方向内向きに更に変形されるか又は加工されたビーズに余分な材料が流れ込むようにし、ビーズは、望ましい上方に傾斜した内向きに突出する上部壁を形成する。直径減少後、容器の上端も、内向きに折り畳まれて圧着端部を形成し、かつ軸線方向力は、ビーズと圧着端部の間に印加される。圧着工程では、容器も、底部において支持される。半径方向圧縮は、好ましくは、容器の上端の圧着中に少なくとも上部側壁上で維持される。

【0092】

セル形成及び閉鎖工程の結果は、図面に示されている。各部分の幾何学形状及び閉鎖工程は、密封部材と容器、密封部材と電流制限又は遮断部材、並びに密封部材と接触部材又は内側カバー外形の間の望ましいインタフェースが、全て密封されることを保証する。接触部材及び/又は内側カバーは、それが、そうでなければ電解質に露出されると考えられる密封部材表面積の大部分を密封するように設計される。ガスケット厚みは、最小に抑制される。比較的深いビーズ深さ及び比較的小さな密封部材厚みは、蒸気透過を最小にするのに役立ち、蒸気透過のための経路長を増加させる。周方向上向きにテーパ付きの内向きビーズ突出物は、強化密封力を提供し、電気化学セル漏出の機会を更に低減する。これは、特にポリマー密封部材において、セルがセル構成要素の膨張及び収縮を引き起こす温度変動に露出される時に特に当て嵌まる。上方にテーパ付きの内向きビーズ上部壁は、膨張後にその元の位置に勢いよく戻るより大きな傾向がある。

【0093】

上記説明は、特に、スイスのジュネーブの「国際電気標準会議」によって公開された「国際標準 IEC 60086-1」及び「IEC 60086-2」に定められたように、FR6 及び FR03 のような円筒 Li / FeS₂ セルに関連するものである。しかし、本発明はまた、他のセルサイズ及び形状に、並びに他の電極アセンブリ、ハウジング、シール、及び圧力緩和通気部材設計を有するセルに適合することができる。本発明を用いることができる他のセルタイプは、リチウム / 二酸化マンガン及びリチウムイオンセルのよ

10

20

30

40

50

うな１次及び再充電可能非水セルを含む。電極アセンブリ構成も変えることができる。例えば、それは、上述のような螺旋状に巻かれた電極、折り畳み電極、又はストリップのスタック（例えば、平坦プレート）を有することができる。セル形状はまた、例えば、円筒及びプリズム形状を含むように変えることができる。以下に限定されるものではないが、 Li/SO_2 、 Li/AgCl 、 $\text{Li}/\text{V}_2\text{O}_5$ 、 Li/MnO_2 、 $\text{Li}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ のような他のセルの化学的性質を利用することができる。これらのバッテリーは、 2.0 V 及び 3.0 V のような 1.50 V よりも高い公称電圧を有することができる。

【００９４】

開示された概念の精神から逸脱することなく様々な修正及び改良を本発明に対して行うことができることは、本発明を実施する者及び当業者によって理解されるであろう。与えられる保護の範囲は、特許請求の範囲により及び法律によって許容される解釈の幅により判断されるものとする。

【符号の説明】

【００９５】

- １０ 円筒電気化学セル
- １２ ハウジング
- １４ 容器
- ３０ 端部アセンブリ

【図１】

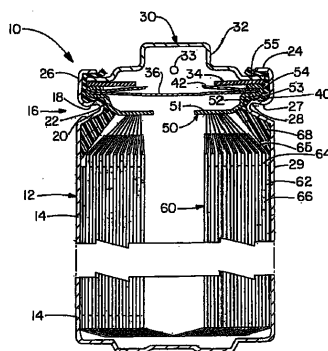


FIG.-1

【図２】

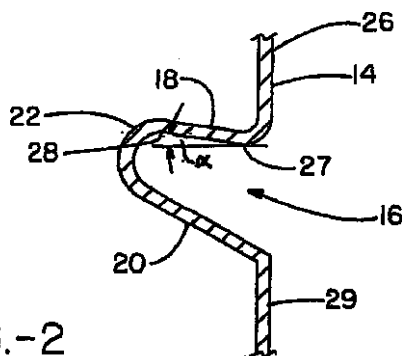


FIG.-2

【図３】

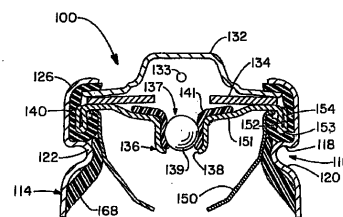


FIG.-3

【図４】

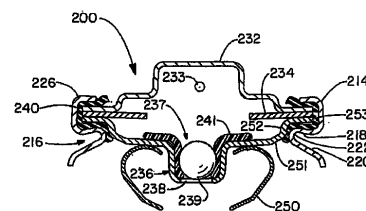


FIG.-4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M	4/58	(2010.01)	H 0 1 M	2/26	A
H 0 1 M	6/16	(2006.01)	H 0 1 M	4/58	
H 0 1 M	2/34	(2006.01)	H 0 1 M	6/16	D
H 0 1 M	2/04	(2006.01)	H 0 1 M	2/34	B
			H 0 1 M	2/04	F

(74)代理人 100109070

弁理士 須田 洋之

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(72)発明者 ウー ジェイムズ エックス

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 0 7 0 ノース オルムステッド カーティス ドライヴ 2
3 7 6 8

審査官 松本 陶子

(56)参考文献 米国特許第 0 3 2 7 9 9 5 3 (U S , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 2 2 8 6 2 0 (U S , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 7 5 2 9 8 (U S , A 1)

米国特許第 0 5 0 8 0 9 8 4 (U S , A)

特開平 1 0 - 1 5 4 4 8 9 (J P , A)

特開 2 0 0 1 - 3 3 2 2 3 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 2 / 0 2

H 0 1 M 2 / 0 4

H 0 1 M 2 / 0 8

H 0 1 M 2 / 1 2

H 0 1 M 2 / 2 2

H 0 1 M 2 / 2 6

H 0 1 M 2 / 3 4

H 0 1 M 4 / 5 8

H 0 1 M 6 / 1 6