【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第７部門第１区分
【発行日】平成18年5月18日(2006.5.18)

【公開番号】特開2000-277150(P2000-277150A)
【公開日】平成12年10月6日(2000.10.6)
【出願番号】特願平11-85171
【国際特許分類】
Ｈ０１Ｍ　10/40　　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｈ０１Ｍ　10/40　　Ｚ

【手続補正書】
【提出日】平成18年3月27日(2006.3.27)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【書類名】明細書
【発明の名称】非水電解質二次電池
【特許請求の範囲】
【請求項１】　正極板と隔離体と負極板とを有する発電要素を袋状電池ケースに収納した非水電解質二次電池において、袋状電池ケース溶着部の内側端部の厚みが外側端部の厚みより大きいことを特徴とする非水電解質二次電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、発電要素が袋状電池ケースに収納された非水電解質二次電池に関するものである。
【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、$LiClO_4$、$LiPF_6$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】
そして、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、セパレータを介して順に積層又は渦巻き状に巻回した発電要素とする。そしてこの発電要素を、ステンレス、ニッケルメッキを施した鉄、又はアルミニウム製等の金属からなる

電池容器に収納され、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】

ところが、金属製電池容器を用いた場合、気密性が高く、かつ機械的強度に優れてはいるものの、電池の軽量化や電池容器の材料、デザインには大きな制約となる。

【０００６】

その問題を解決するものとして、発電要素を袋状電池ケースに収納する方法が提案されている。特に、袋状電池ケースの材質として、気密構造を有する金属ラミネート樹脂フィルムを使用することにより、電解液の漏液や電池外部からの水分等の侵入がなく、かつ電池の軽量化を図ることができる。

【０００７】

また、発電要素の形状としては、巻回型、特に断面が非円形あるいは長円形とすることにより、電極表面積を大きくすることができ、製造工程も簡単となる。

【０００８】

このような非水電解質二次電池を電子機器に用いる場合、単電池又は複数個の直列接続したものとして所某の電圧を得るようにする。この単数又は複数個の電池は、充放電制御回路とともに樹脂もしくは金属と樹脂からなる筐体に収納され、内容物を取り出せないよう封口して電池パックとして用いられる。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

一般に、袋状電池ケースに用いる金属ラミネート樹脂フィルムは、金属箔と金属箔の片面または両面に樹脂層を密着せしめた構成であり、その金属箔は穴のない材料を用いることでフィルム面を透過する方向の気密構造を達成している。またその樹脂層は、延展性を持つ金属箔の機械的強度を補強したり、発電要素を収納した後に熱溶着等の方法によって封口が可能となるようフィルム面に接着性を付与する機能を持つ。

【００１０】

袋状電池ケースにおいて、電池外表面から発電要素のある電池内部への水分や気体成分の透過あるいは電池内部から外部への電解液の蒸発を抑えることが重要である。例えば、前記金属ラミネート樹脂フィルムを電池ケースの構成材料に用いた場合、フィルムの面方向の気密は金属箔によって保つことができる。しかし、封口部においては金属箔間の樹脂層を水分や電解液成分が透過してしまうという問題があった。

【００１１】

また、この封口部の樹脂層をできるだけ薄く構成することで、前述の水分や電解液の透過を最小限に抑える方法がある。しかしながら、電池内部から外部に取り出す正負極リードは電気的に絶縁される必要があるため、このフィルムを構成する金属箔とリードが接触しない程度に樹脂層を厚くしなければならず、透過を防ぐことができないといった問題があった。

【００１２】

しかも、内端の厚みを薄くすると金属ラミネートケース側面に亀裂が入り金属ラミネート樹脂シートの気密を保持する金属層が破断し、電池の長期保存性能が低下してしまうという問題があった。

【００１３】

【発明を解決するための手段】

本発明は上記問題を鑑みてなされたものであり、正極板と隔離体と負極板とを有する発電要素を袋状電池ケースに収納した非水電解質二次電池において、袋状電池ケース溶着部の内側端部の厚みが外側端部の厚みより大きいことを特徴とする。

【００１４】

また本発明においては、袋状電池ケースが気密構造を有し、長円形巻回型発電要素がその巻回中心軸が袋状電池ケースの開口面に垂直方向であるように収納されていることが好ましい。なお、垂直方向とは、完全な垂直のみを意味するのではなく、おおむね垂直な方向も意味する。

【００１５】
さらに本発明は、袋状電池ケースの材質が金属ラミネート樹脂ケースであることが好ましい。
【００１６】
【発明の実施の形態】
本発明の実施の形態を、長円形巻回型発電要素を備えた電池を例として、図面を参照して説明する。本発明になる非水電解質二次電池の外観は図１に示したものであり、長円形巻回型発電要素の巻回中心軸が、袋状電池ケースの開口面に垂直となるように、袋状電池ケースに収納されている。図１において、１は袋状電池ケース、２は発電要素、３は発電要素の巻回中心軸、４は正極リード端子、５は負極リード端子である。
【００１７】
図２は、図１に示した電池の袋状電池ケース溶着部の拡大断面図（図１のＢ－Ｂ’断面）である。図２において、２は発電要素、６は溶着部、７は溶着部の内側端部、８は溶着部の外側端部、９は表面保護層、１０は金属バリア層、１１は熱溶着層である。図２において、溶着部の内側端部７の厚さＹは、溶着部の外側端部８の厚さＸよりも大きくなっている。
【００１８】
本発明に使用する発電要素の形状としては、断面が長円形巻回型に限られるものではなく、断面が円形巻回型や非円形巻回型、あるいは平板型極板をセパレータを介して積層するスタック型や、シート状極板を折りたたんでセパレータを介して積層する型など、あらゆる形状の発電要素を使用することができる。
【００１９】
また本発明においては、気密構造を有する袋状電池ケースを使用することができ、袋状電池ケースの材質としては金属ラミネート樹脂フィルムを使用することが好ましい。
【００２０】
本発明において、長円形巻回型発電要素を袋状電池ケースに収納する場合には、長円形巻回型発電要素はその巻回中心軸が袋状電池ケースの開口面に垂直方向であることが好ましい。なお、垂直方向とは、完全な垂直のみを意味するのではなく、おおむね垂直な方向も意味する。
【００２１】
金属ラミネート樹脂フィルムの金属の材質としては、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン箔などを使用することができる。
【００２２】
金属ラミネート樹脂フィルムの熱溶着部の材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性高分子材料であればどのような物質でもよい。
【００２３】
また、金属ラミネート樹脂フィルム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はなく、２層以上であってもかまわない。
【００２４】
また袋状電池ケースとしては、金属ラミネート樹脂フィルムを熱溶着することによって封筒状に成形したラミネートケースや、２枚の金属ラミネート樹脂シートの４辺を熱溶着したものや、一枚のシートを二つ折りにして３辺を熱溶着したもの、金属ラミネート樹脂シートをプレス成形してカップ状にしたものに発電要素を入れるようなラミネートケースなど、あらゆる形状の金属ラミネート樹脂フィルムケースを用いることができる。
【００２５】
本発明になる非水電解質二次電池のに使用する電解液溶媒としては、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、γ－ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン、

テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒、もしくはこれらの混合物を使用してもよい。

【００２６】

また、有機溶媒に溶解するリチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3CO_2$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(SO_2CF_3)_2$、$LiN(SO_2CF_2CF_3)_2$、$LiN(COCF_3)_2$および$LiN(COCF_2CF_3)_2$などの塩もしくはこれらの混合物でもよい。

【００２７】

また、本発明になる非水電解質二次電池の隔離体としては、絶縁性のポリエチレン微多孔膜に電解液を含浸したものや、高分子固体電解質、高分子固体電解質に電解液を含有させたゲル状電解質等も使用できる。また、絶縁性の微多孔膜と高分子固体電解質等を組み合わせて使用してもよい。さらに、高分子固体電解質として有孔性高分子固体電解質膜を使用する場合、高分子中に含有させる電解液と、細孔中に含有させる電解液とが異なっていてもよい。

【００２８】さらに、正極材料たるリチウムを吸蔵放出可能な化合物としては、無機化合物としては、組成式Li_xMO_2、または$Li_yM_2O_4$（ただしMは遷移金属、$0 \leqq x \leqq 1$、$0 \leqq y \leqq 2$）で表される、複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化物を用いることができる。その具体例としては、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiMn_2O_4$、$Li_2Mn_2O_4$、MnO_2、FeO_2、V_2O_5、V_6O_{13}、TiO_2、TiS_2等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。

【００２９】さらに、負極材料たる化合物としては、Ａｌ、Ｓｉ、Ｐｂ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｃｄ等とリチウムとの合金、$LiFe_2O_3$、WO_2、MoO_2等の遷移金属酸化物、グラファイト、カーボン等の炭素質材料、$Li_5(Li_3N)$等の窒化リチウム、もしくは金属リチウム箔、又はこれらの混合物を用いてもよい。

【００３０】

【実施例】

次に、本発明を好適な実施例にもとづき説明する。

【００３１】

［実施例１－１］

本発明になる非水電解質二次電池は、正極板と隔離体と負極板とからなる長円形巻回型発電要素が非水系の電解液とともに金属ラミネート樹脂フィルムを熱溶着してなる袋状電池ケースに収納されたものであり、その外観を図１に示す。

【００３２】

正極活物質にはリチウムコバルト複合酸化物を用いた。正極板は厚さ２０μｍのアルミニウム箔集電体に上記のリチウムコバルト複合酸化物が活物質として保持したものである。正極板は、結着剤であるポリフッ化ビニリデン６部と導電剤であるアセチレンブラック３部とを活物質９１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。

【００３３】

負極板は、厚さ１４μｍの銅箔集電体に、ホスト物質としてのグラファイト（黒鉛）９２部と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン８部とを混合し、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ものを塗布、乾燥することによって製作した。隔離体はポリエチレン微多孔膜とし、また、電解液は、$LiPF_6$を１.２ｍｏｌ／ｌ含むエチレンカーボネート：ジエチルカーボネート＝３：７（体積比）の混合液とした。

【００３４】

極板の寸法は、正極板が厚さ１８５μｍ、幅４２ｍｍ、セパレータが厚さ２５μｍ、幅４５ｍｍ、負極板が厚さ１６０μｍ、幅４３．５ｍｍであり、正極板及び負極板にそれぞれリード端子を溶接し、順に重ね合わせてポリエチレンの長方形状の巻芯を中心として、

長辺が発電要素の巻回中心軸と平行になるよう、その周囲に長円渦状に巻回して、４８×２７．３×３．２３ｍｍの大きさの発電要素とした。

【００３５】

そして、電極の絶縁部分をポリエチレンからなる巻き止め用テープ（ここでは接着剤が片面に塗布されている）で電極幅（発電要素の巻回中心軸と平行な発電要素の長さ）に相当する長さを、巻回中心軸と平行な発電要素側壁部分に貼り付け、発電要素を巻き止め固定した。

【００３６】これを金属ラミネート樹脂フィルムケースに、その巻回中心軸が袋状金属ラミネート樹脂フィルムケースの開口面に垂直となるように収納し、リード端子を固定して密封し、電解液を、各電極と隔離体が十分湿潤し、発電要素外にフリーな電解液が存在しない量を真空注液した。

【００３７】

図３は、図１に示した電池のリード端子取り出し部の溶着部断面（図１のＡ－Ａ’断面）を示したものである。図３において、４は正極リード端子、５は負極リード端子、９は最外層における表面保護用の１２μｍのＰＥＴフィルム、１０はバリア層としての９μｍのアルミニウム箔、１１は熱溶着層としての１５０μｍの酸変性低密度ポリエチレン層である。気密封口用の袋状電池ケースとしての金属ラミネート樹脂フィルムケースは９と１０と１１とからなり、最外層の表面保護用ＰＥＴフィルム９とバリア層としてのアルミニウム箔１０はウレタン系接着剤で接着している。

【００３８】

また、正極リード端子４および負極リード端子５は、厚み５０～１００μｍの銅、アルミニウム、ニッケルなどの金属である。最後に密封溶着をおこった。

【００３９】

なお、図１に示した電池のＢ－Ｂ’断面を、図４に示した形状に溶着部の外側端部を加工し、溶着部の内側端部の厚みＹが３００ミクロンであり、外側端部の厚みＸが２５０ミクロンである非水電解質二次電池を試作した。なお、図４における記号はすべて図２と同じである。

【００４０】

［実施例１－２］

図４記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが３００ミクロンであり外端厚みが２００ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００４１】

［実施例１－３］

図４記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが３００ミクロンであり外端厚みが１５０ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００４２】

［実施例１－４］

図４記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが３００ミクロンであり外端厚みが１００ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００４３】

［実施例１－５］

図４記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが３００ミクロンであり外端厚みが７５ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００４４】

［実施例１－６］

図４記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが３００ミクロンであり外端

厚みが５０ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００４５】

［実施例２－１］

図１に示した電池のＢ－Ｂ′断面を、図２に示した形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが３００ミクロンであり外端厚みが２５０ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００４６】

［実施例２－２］

図２記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが３００ミクロンであり外端厚みが２００ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００４７】

［実施例２－３］

図２記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが３００ミクロンであり外端厚みが１５０ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００４８】

［実施例２－４］

図２記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが３００ミクロンであり外端厚みが１００ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００４９】

［実施例２－５］

図２記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが３００ミクロンであり外端厚みが７５ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００５０】

［実施例２－６］

図２記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが３００ミクロンであり外端厚みが５０ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００５１】

［比較例１－１］

図１に示した電池のＢ－Ｂ′断面を、図５に示した、袋状電池ケース溶着部の外側端部の厚みＸと内側端部の厚みＹが等しい形状の溶着部とし、内端の厚みが３００ミクロンであり外端厚みが３００ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００５２】

［比較例１－２］

図５記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが２５０ミクロンであり外端厚みが２５０ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００５３】

［比較例１－３］

図５記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが２００ミクロンであり外端厚みが２００ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００５４】

［比較例１－４］

図５記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが１５０ミクロンであり外端厚みが１５０ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００５５】

［比較例１－５］

図５記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが１００ミクロンであり外端厚みが１００ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００５６】

［比較例１－６］

図５記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが７５ミクロンであり外端厚みが７５ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００５７】

［比較例１－７］

図５記載の形状に溶着部の外側端部を加工し、内端の厚みが５０ミクロンであり外端厚みが５０ミクロンであること以外は実施例１－１に記載した作製方法と同様の非水電解質二次電池を試作した。

【００５８】

表１に、４２０ｍＡｈの比較例１－１～１－７の電池について、内端の厚みと電池ケース側面のしわの有無と、その部分におけるアルミ層の破断および漏液の有無を示す。

【００５９】

表２に４２０ｍＡｈの比較例１－１～１－７、実施例１－６、実施例２～６の電池について１ＣｍＡ／４．２Ｖ－３時間の条件で充電後、２５℃において１年間放置し、放置前後の電池の１ＣｍＡ放電容量比を示す。

【００６０】

【表１】

比較例	溶着部厚み μｍ	電池ケース側面のしわ	アルミバリア層の破断	漏液の有無
１－１	３００	なし	なし	なし
１－２	２５０	あり	あり	あり
１－３	２００	あり	あり	あり
１－４	１５０	あり	あり	あり
１－５	１００	あり	あり	あり
１－６	７５	あり	あり	あり
１－７	５０	あり	あり	あり

【００６１】

【表２】

外端厚み μｍ	比較例１－１～７ %	実施例１－１～６ %	実施例２－１～６ %
３００	６０．０		
２５０	４７．２	８３．４	８４．２
２００	４５．３	８５．５	８５．１
１５０	４３．３	９２．２	９２．４
１００	４３．２	９２．３	９２．９
７５	４３．１	９２．４	９２．９
５０	４０．５	９３．５	９３．６

【００６２】

表１から明らかなように、比較例１の電池においては、溶着部の内側端部の厚みが２５０ミクロン以下のものすべてが漏液した。このとき電池ケース側面にしわが入り、金属ラミネート樹脂シート内のアルミ層が破断が観察された。このことにより、封口部から発電要素収納部へ水分侵入かつ電解液の蒸発することにより長期保存性が著しく低下したものと考えられる。また、内端部厚みが３００ミクロンのものについてはしわは見られなかったものの、水分の侵入および電解液の蒸発により電池の長期保存性が低下したものと考えられる。

【００６３】

これに対して、実施例１－１～６、実施例２－１～６の電池は、電池の長期保存性が格段に向上した。これは、溶着部の内側端部の厚みが確保されているのでケース側面のしわによるアルミ層の破断は起こらず、かつ外側端部と外気との接触面積を小さくすることにより水分の侵入および電解液の蒸発が抑制されたからと考えられる。

【００６４】

また、実施例１と実施例２での溶着部の外側端部の厚みが同じ電池の保存性能は、溶着部の形状に関係なく、外側端部表面と大気との接触面積のみに関係していることが示唆された。したがって、溶着部の形状は、溶着部の外側端部の厚みが内側端部の厚みよりも小さければどのような形でもよいと考えられる。

【００６５】

なお、ここでは溶着部の外側端部の厚みと内側端部の厚みの差を特に限定していないが、外側端部と内側端部の差が５０ミクロン以上でより好ましい保存特性が得ることができる。

【００６６】

【発明の効果】

本発明になる非水電解質二次電池よれば、電池ケースのシール性を著しく向上することができる。その結果、電池の長期保存性に優れ、漏液がない安価な袋状電池ケースとしての金属ラミネート樹脂フィルムケースに長円形巻回型発電要素が収納された非水電解質電池を提供することができる。それゆえに、本発明は工業的に価値題である。

【図面の簡単な説明】

【図１】非水電解質二次電池の外観図。

【図２】本発明になる実施例２非水電解質二次電池の、袋状電池ケース溶着部の拡大断面（図１のＢ－Ｂ’’断面）。

【図３】本発明になるの非水電解質二次電池の、リード端子取り出し部の溶着部の断面（図１のＡ－Ａ’断面）。

【図４】本発明になる実施例１の非水電解質二次電池の、袋状電池ケース溶着部の拡大断面（図１のＢ－Ｂ’断面）。

【図５】比較例の非水電解質二次電池の、袋状電池ケース溶着部の拡大断面（図１のＢ－

Ｂ’断面）。

【符号の説明】

１　袋状電池ケース

２　発電要素

３　発電要素の巻回中心軸

４　正極リード端子

５　負極リード端子