

(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2010-56079
(P2010-56079A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
HO1M 2/08 (2006.01) HO1M 2/08 W 5H011

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-178595 (P2009-178595)	(71) 出願人	000005821 パナソニック株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成21年7月31日(2009.7.31)	(74) 代理人	100109667 弁理士 内藤 浩樹
(31) 優先権主張番号	特願2008-199346 (P2008-199346)	(74) 代理人	100109151 弁理士 永野 大介
(32) 優先日	平成20年8月1日(2008.8.1)	(74) 代理人	100120156 弁理士 藤井 兼太郎
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	川上 幹児 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ ソニック株式会社内
		Fターム(参考)	5H011 AA03 AA09 HH02 KK01 KK02 KK07

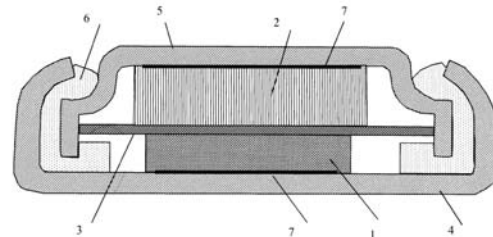
(54) 【発明の名称】 扁平型非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】扁平型非水電解液二次電池の機密性を高め、多湿環境下での外部からの水分浸入による電池特性劣化を抑制し、且つガスケット表面の剥離による漏液を防止した、長期の信頼性に優れた扁平型非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】正極と、負極と、セパレータ及び非水電解液を、電池ケース、封口板及びガスケットからなる電池容器に収納した扁平型非水電解液二次電池であって、前記ガスケットの材料が、フッ素含有量が70mol%以上、85mol%以下であり、且つメルトフローレート(MFR)が20g/10min以上、45g/10min以下であるテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA樹脂)からなることを特徴とする。この構成により、機密性を高め、外部からの水分浸入の抑制と耐漏液特性を向上させた、高い信頼性と高いエネルギー密度を併せ持つ扁平型非水電解液二次電池を提供することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極と、負極と、セパレータ及び非水電解液を、電池ケース、封口板及びガスケットからなる電池容器に収納した扁平型非水電解液二次電池であって、前記ガスケットの材料が、フッ素含有量が70mol%以上、85mol%以下であり、且つメルトフローレート(MFR)が20g/10min以上、45g/10min以下であるテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA樹脂)からなることを特徴とする扁平型非水電解液二次電池。

【請求項 2】

前記ガスケットにおいて、最も厚みの薄い部分が0.20mm以上、0.35mm以下であることを特徴とする請求項1記載の扁平型非水電解液二次電池。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、扁平型非水電解液二次電池の長期信頼性の向上、さらに詳しくは高温保存もしくは多湿保存における信頼性に優れた扁平型非水電解液二次電池に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

近年、携帯電話やPDAといった情報端末のコードレス化やポータブル化が急速に進み、さらなる小型・軽量化の需要の拡大に伴い、高エネルギー密度を有する非水電解液リチウム電池の要望が高まっている。中でも充放電が可能である二次電池は環境負荷が小さいため注目されている。このような状況の中、大きさ・実装性・コストなどの面から扁平型(ボタン型、コイン型、扁平角型)の非水電解液二次電池の市場は広がり、その用途も多岐にわたっている。

20

【0003】

従来、扁平型非水電解液二次電池のガスケット材料としては耐薬品性、弾力性、耐クリープ性に優れ、且つ成型性が良く、射出成型で作製しやすい安価なポリプロピレン(PP)等の汎用樹脂が広く用いられている。

【0004】

一方、メモリーバックアップ用電源に用いられる扁平型非水電解液二次電池には、リフローはんだ溶接による回路基板への自動実装が要求されるものが多いため、高温仕様のガスケット材が要求され、ポリフェニレンサルファイド(PPS)やフッ素系樹脂などの耐熱性のエンジニアリングプラスチックが用いられている。

30

【0005】

また、機器の主電源用途に用いられる扁平型非水電解液二次電池には長期間にわたる高い信頼性が求められ、実使用では高温環境下だけではなく、多湿環境下で使用されることもあるため、湿度に対する対策を講じることも重要である。

【0006】

しかし、非水電解液二次電池は、水溶液電池とは異なり水分に対して非常に弱い面を持っており、外部からの水分浸入により電池特性が早期に劣化してしまうという課題をもっている。そのため、透湿性の低いテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA樹脂)やテトラフルオロエチレンエチレン共重合体(ETFE樹脂)などのフッ素系樹脂をガスケット材料に用い、外部からの水分進入を防ぐ方法が検討されている(例えば特許文献1)。

40

【0007】

従来、扁平型非水電解液二次電池のガスケットには、射出成型で作製した安価なポリプロピレン樹脂製ガスケットが広く採用されており、PFA樹脂においても射出成型によって、安価なガスケットを大量供給することが求められる。

【0008】

しかし、特許文献2に示されているように、PFA樹脂を射出成型により成型し扁平型

50

非水電解液二次電池のガスケット材に用いた場合、電池の信頼性が十分に確保できないという例が報告されている。

【0009】

また、特許文献2や特許文献3に示されているような熱圧縮成型では、複雑な形状を成型するには加熱、加圧成型、冷却硬化、脱型という工程を何度も繰り返す必要があり生産性は大きく悪化する。

【0010】

そのため、生産数が増えるほど労働コストが高くなりガスケットコストも大幅に高まり、大量生産には不向きである。特に、断面がL字形またはU字形のリング形状を有する扁平型非水電解液二次電池のガスケットのような複雑な形状を、安価に大量生産するには射出成型が最適である。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2006-147159号公報

【特許文献2】特開2002-50328号公報

【特許文献3】特開平11-16548号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

特許文献3に示されているように、メルトフローレート(MFR)が5g/10min未満のグレードのPFA樹脂を射出成型に使用することは困難であり、一方メルトフローレート(MFR)が5g/10min以上のグレードのPFA樹脂を射出成型したガスケット材では、電池の信頼性が十分に確保できない。

20

【0013】

さらに、特許文献2や特許文献3に示されているような熱圧縮成型では大量生産には不向きである。そのため、PFA樹脂を用いた場合においても、射出成型によって安価なガスケットを大量に生産する技術確立が課題である。

【0014】

また、昨今のポータブル機器の小型・軽量化の需要の拡大に伴い、電池自体の高エネルギー密度化の要求はさらに高まっている。これに対応すべく、ガスケットは極力薄型化し、電池内部の内容積を増やすことで発電要素である正極、負極の充填量を増やし、高エネルギー密度化を実現しようとする取り組みが行われている。一般的にガスケットの薄型化は射出成型の困難性を高めることになるため、扁平型非水電解液二次電池のガスケットのような複雑で、さらに薄型の形状を安定に大量生産するための技術確立も重要な課題である。

30

【0015】

したがって、高温環境下や多湿環境下などの苛酷な環境下での保存に対し高い信頼性を維持し、且つ高エネルギー密度化を実現した扁平型非水電解液二次電池を安価に大量生産することは、この種の電池の需要を高める上で非常に重要な課題である。

40

【0016】

本発明はこれら課題を解決し、安価で、生産性に優れ、且つ高い信頼性と高いエネルギー密度を併せ持つ扁平型非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記課題を解決するために、本発明の扁平型非水電解液二次電池は、正極と、負極と、セパレータ及び非水電解液を、電池ケース、封口板及びガスケットからなる電池容器に収納した扁平型非水電解液二次電池であって、前記ガスケットの材料が、フッ素含有量が70mol%以上、85mol%以下であり、且つメルトフローレート(MFR)が20g/10min以上、45g/10min以下であるテトラフルオロエチレンパーフルオロ

50

アルキルビニルエーテル共重合体（PFA樹脂）からなることを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0018】

本発明により、扁平型非水電解液二次電池の機密性を高め、多湿環境下での外部からの水分進入による電池特性劣化を大きく抑制し、高い信頼性を持つ扁平型非水電解液二次電池が提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の実施の形態における扁平型非水電解液二次電池の断面図

【図2】本発明の実施の形態におけるガスケットの断面図

10

【発明を実施するための形態】

【0020】

本発明による第1の発明は、正極と、負極と、セパレータ及び非水電解液を、電池ケース、封口板及びガスケットからなる電池容器に収納した扁平型非水電解液二次電池であって、前記ガスケットの材料が、フッ素含有量が70mol%以上、85mol%以下であり、且つメルトフローレート（MFR）が20g/10min以上、45g/10min以下であるテトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA樹脂）からなることを特徴とする扁平型非水電解液二次電池である。

【0021】

前述した特許文献2に報告されている、射出成型したPFA樹脂ガスケットでは電池の信頼性が十分に確保できないという課題に関しては、本願発明者らが鋭意検討を行った結果、PFA樹脂自体の特性に起因するものではなく、射出成型したPFA樹脂ガスケットでは、ガスケットの表面剥離やガスケットの形状ばらつきが発生するという外的要因が大きく起因しているのではないかと考えている。

20

【0022】

射出成型では樹脂を均一に素早く金型内に流動させることが重要であるが、樹脂を均一に素早く金型内に流動させるには高い射出圧が必要となる。しかし、高い圧力を樹脂に加えるとPFA樹脂を構成する高分子同士の乖離を招き、ガスケットの表面にスキン層と呼ばれる層を形成しやすくなる。

【0023】

これは、高分子間の分子間力がフッ素原子同士の原子間力に依存しており、その原子間力が弱いために少しの圧力が加わるだけで高分子同士が乖離してしまうために起こると考えられる。特に、扁平型非水電解液二次電池の場合、封口部がカシメ封口であるため、ガスケット表面に形成したスキン層がカシメ時の圧力によって表面剥離を引き起こし、電池の信頼性低下を招くことに繋がる。

30

【0024】

そのため、PFA樹脂のフッ素含有量が多いほどスキン層の発生と、それに伴う封口時のガスケット表面剥離が容易に起こるという問題を抱えている。射出圧を低くすることでスキン層の発生は抑制できるが、今度は樹脂が均一に素早く金型内に流動できなくなるため、樹脂密度に粗密が生じ、成型後の収縮率に差が生まれガスケットの形状のばらつきを招くという問題を生じる。扁平型非水電解液二次電池では、特に外部からの水分浸入を防ぐことが重要な課題であるため、PFA樹脂そのものの透湿度の低さだけでなく、電池ケースとガスケット間や封口板とガスケット間に隙間を極力生じさせないように、均一で製造ばらつきの少ない形状を有することも重要である。

40

【0025】

そのため、射出圧を低くしスキン層の発生を抑制した上で、樹脂を均一に素早く金型内に流動させることが求められる。PFA樹脂のMFRを高め、樹脂の流動性を高めることで、粗密の発生を抑制することは可能であるが、MFRを高めるには高分子の分子量を小さくする必要があり、分子量を小さくすることはPFA樹脂の機械的強度の低下を招く。これが電池の信頼性低下に繋がる。

50

【0026】

一方、PFA樹脂のフッ素含有量を増やすことで、樹脂そのものの透湿度を大きく低減させることができ、多湿環境下での使用において高い信頼性を実現できる。しかし、前述の通りフッ素含有量の増加は、封口時の表面剥離の増加に繋がってしまう。また、フッ素含有量が少ないと樹脂そのものの透湿度が高くなり、多湿環境下での使用に対し十分な信頼性を得られない。

【0027】

本願発明者らは種々の検討を行い、フッ素含有量が70mol%以上、85mol%以下であり、且つメルトフローレート(MFR)が20g/10min以上、45g/10min以下であるPFA樹脂をガスケット材料に用いることで、射出成型を行った場合においても、ガスケットの表面剥離やガスケットの形状ばらつきを抑制できることを見出した。

10

【0028】

フッ素含有量が70mol%以上、85mol%以下であり、且つ樹脂のMFRが20g/10min以上、45g/10min以下のPFA樹脂を用いることで、樹脂そのものの透湿度を大きく低減させることができ、多湿環境下での過酷な使用においても電池内部への水分の浸入を十分に抑制することが可能となる。

【0029】

また、射出成型時の射出圧を低くした上で、樹脂を均一に素早く金型内に流動させることが可能となり、スキン層の発生とガスケットの形状ばらつきを抑制することができ、封口時の表面剥離や形状ばらつきによる機密性の低下を招くことなく、且つ多湿環境下での水分浸入を大きく抑制した信頼性の高い扁平型非水電解液二次電池を提供することができる。

20

【0030】

フッ素含有量が70mol%以上、85mol%以下であるが、MFRが20g/10min未満の場合、高い射出圧によるスキン層の発生や、樹脂流れの不均一による形状ばらつきによる信頼性の低下を招き、フッ素含有量が70mol%以上、85mol%以下であるが、MFRが45g/10min以上の場合にはPFA樹脂の機械的強度の低下により信頼性の低下を招く。

【0031】

また、MFRが20g/10min以上、45g/10min以下であるが、フッ素含有量が70mol%未満の場合、樹脂そのものの透湿度が十分に低くなく、電池の信頼性が十分に保てず、MFRが20g/10min以上、45g/10min以下であるが、フッ素含有量が85mol%以上の場合にはPFA樹脂を構成する高分子間の分子間力の低下による表面剥離が発生し、電池の信頼性の低下を招くことになる。

30

【0032】

本発明による第2の発明は、第1の発明において、ガスケットの最も厚みの薄い部分が0.20mm以上、0.35mm以下であることを特徴とする扁平型非水電解液二次電池である。ガスケットの最も厚みの薄い部分をこの範囲とすることにより、射出成型時のスキン層の発生と形状のばらつきを防止できる。また、ガスケットの薄型化により、電池内部の内容積を増やすことで発電要素である正極、負極の充填量を増やし、高エネルギー密度化も合わせて実現できる。

40

【0033】

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下に示す実施の形態は本発明を具体化した一例であって、本発明の技術的範囲を限定するものではない。

【0034】

図1は、本発明の扁平型非水電解液二次電池の断面図である。正極1と負極2、セパレータ3及び非水電解液(図示しない)からなる発電要素を、集電体7を介して正極端子を兼ねる電池ケース4、負極端子を兼ねる封口板5及び電池ケース4と封口板5を絶縁するガスケット6により収納、封止された扁平型非水電解液二次電池において、上記ガスケッ

50

ト6がフッ素含有量70mol%以上、85mol%以下であり、且つMFRが20g/10min以上、45g/10min以下のPFA樹脂からなることを特徴とするものである。

【0035】

本発明において、PFA樹脂の製造法としてはフルオロ炭化水素またはクロロフルオロ炭化水素、ハイドロクロロフルオロ炭化水素などを溶媒とした溶液重合法および水とフルオロ炭化水素またはクロロフルオロ炭化水素、ハイドロクロロフルオロ炭化水素などを溶媒とした懸濁重合法のいずれの形式も採用できる。

【0036】

重合は溶液重合法および懸濁重合法ともに、溶媒、テトラフルオロエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテルの原料モノマー、重合開始剤、連鎖移動剤、場合によってはその他の添加剤を重合反応機に入れて行う。

【0037】

重合開始剤は従来慣用されているもののうちから適宜選ぶことができ、例えば、ジ-(クロロフルオロアシル)-パーオキサイド、ジ-(パーフルオロアシル)-パーオキサイド、ジ-(α -ハイドロパーフルオロアシル)-パーオキサイドなどの有機過酸化物やアゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物が挙げられる。

【0038】

連鎖移動剤としても従来慣用されているもののうちから適宜選ぶことができ、例えば、アルコール類(メタノールやエタノールなど)、ケトン類(アセトンなど)、エーテル類(メチルエーテルやエチルエーテルなど)、エステル類(酢酸メチルや酢酸エチルなど)などが挙げられ、共重合体の分子量をコントロールすることができる。

【0039】

重合反応に際して、上記共単量体の種類や供給濃度、重合開始剤、連鎖移動剤の種類や添加量、また反応条件(反応温度や反応圧力)などを適宜変更することによりPFA樹脂のフッ素含有量およびMFRを調整することが可能となる。

なお、フッ素含有量はX線光電子分光装置(ULVAC PHI, Inc.製)を用いて、X線光電子分光法により測定することができる。

【0040】

また、MFRはASTM試験法D3307に基づいて測定することができる。具体的には、372の温度、5kg荷重下で内径2mm、長さ8mmのノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量(g/10分)をMFRとして求めることができる。

【0041】

上記正極1はペレット状に成型した電極であり、正極活物質としては、例えば五酸化バナジウム、三酸化モリブデン、リチウムマンガン複合酸化物などの3V級の活物質、または、リチウムを含有するコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、スピネル型のマンガン酸リチウムなどの4V級活物質が挙げられる。但し、可逆なリチウムを含有しない五酸化バナジウム、三酸化モリブデン、リチウムマンガン複合酸化物などを正極1に用いる場合のみ、電池を構成する際に負極2にリチウムを化学的又は電気化学的に挿入する必要がある。

【0042】

上記負極2もペレット状に成型した電極であり、負極活物質としては、例えば $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 SiO 、 SnO 、 Nb_2O_5 、 WO_2 等の金属酸化物や、黒鉛やコークス等の炭素材料、もしくはリチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金等のリチウム合金などが挙げられる。

【0043】

セパレータ3には、従来から用いられているポリエチレンやポリプロピレン、またはセルローズ、ポリフェニレンサルファイドをはじめとするエンジニアリングプラスチックなどを用いるのが好ましい。

【0044】

10

20

30

40

50

非水電解液を構成する溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などの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。また、非水電解液を構成する溶媒として、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、 γ -ブチロラクトンなどの単体または複数成分を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0045】

集電体7は導電性カーボン塗料を電池ケース4及び封口板5の内面に塗布したものである。

10

【0046】

以下、本発明の実施例を図面および表を参照しながら、さらに具体的に説明する。

【実施例1】

【0047】

正極1は、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)に導電剤としてカーボンブラック、および結着剤としてフッ素樹脂粉末を質量比で90:5:5の割合で混合し、直径10mm、厚み0.5mmのペレット状に成型した後、200℃中で24時間乾燥したものをを用いた。

【0048】

20

負極2はチタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)に、カーボンブラック及びフッ素樹脂粉末を質量比93:5:2の割合で混合し、直径10mm、厚み0.5mmのペレット状に成型した後、120℃で24時間加熱処理したものをを用いた。

【0049】

セパレータ3はポリプロピレン製不織布を用い、また、電池ケース4、封口板5にはステンレス鋼を用いた。

【0050】

ガスケット6にはフッ素含有量75.8mol%であり、且つMFRが30.3g/10minであるPFA樹脂を用い、ガスケット表面に封止剤材料としてブチルゴムを溶解させたトルエン溶剤をガスケット表面に塗布した後、60℃雰囲気下で1時間乾燥し溶剤を除去することでガスケット表面に封止剤層を形成したものをを用いた。

30

【0051】

集電体7は、導電性カーボン塗料を電池ケース4及び封口板5の内面に塗布した後、塗膜の水分を除去するために電池ケース4を150℃で6時間乾燥したものをを用いた。また、非水電解液としてはエチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積比1:3の割合で混合した溶媒に、溶質として LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解したものをを用いた。上記の条件にて作製した図1に示す構造の扁平型非水電解液二次電池を電池A1とした。

【0052】

また、ガスケット材料のフッ素含有量とMFRを(表1)のように変化させた以外は電池A1と同様にして作製した扁平型非水電解液二次電池を電池A2~A8、B1~B13とした。これらの電池はいずれも直径16mm、厚さ1.6mmである。

40

【0053】

なお、フッ素含有量はX線光電子分光装置(ULVAC PHI, Inc.製)を用いて、X線光電子分光法により測定した。また、MFRはASTM試験法D3307に基づいて行った。具体的には、372℃の温度、5kg荷重下で内径2mm、長さ8mmのノズルから10分間あたりに流出するポリマーの質量(g/10分)をMFRとして求めた。

【0054】

これらの扁平型非水電解液二次電池について、組み立て後、2.6Vの定電圧で24時

50

間充電（保護抵抗50Ω）を行った。これらの電池について、70～90%の高温多湿環境下で30日間保存した後の放電容量と漏液の有無を確認した。本実験では、各電池50個ずつについて試験開始前に予め漏液の発生が無いことを確認後、試験を行い漏液の発生状況を確認し、漏液発生率として算出した。

【0055】

また、放電容量は2kΩの定抵抗放電を2.0Vに至るまで行い、このときの容量を算出した。これらの結果を（表1）に示す。

【0056】

【表1】

電池	ガスケット材料のフッ素含有量(mol%)	ガスケット材料のMFR(g/10min)	放電容量(mAh)	漏液発生率
A1	75.8	30.3	12.3	0/50
A2	80.3	35.2	11.9	0/50
A3	70.1	20.3	12.9	0/50
A4	77.6	20.1	13.2	0/50
A5	84.8	20.4	12.9	0/50
A6	70.3	44.3	11.8	0/50
A7	76.7	44.6	13.8	0/50
A8	85.0	44.7	12.3	0/50
B1	70.2	16.8	3.9	48/50
B2	84.2	15.7	2.5	49/50
B3	70.5	19.5	2.7	40/50
B4	84.5	19.1	2.5	42/50
B5	70.1	45.8	3.5	24/50
B6	84.4	46.2	4.5	28/50
B7	70.7	47.5	3.7	37/50
B8	84.0	48.3	4.3	29/50
B9	67.3	20.3	1.0	10/50
B10	69.2	20.2	1.8	17/50
B11	66.8	44.5	1.1	12/50
B12	69.2	44.3	1.9	15/50
B13	86.1	20.2	5.3	45/50
B14	88.8	20.1	5.3	38/50
B15	85.8	44.9	4.8	39/50
B16	88.9	44.8	4.1	43/50

10

20

30

【0057】

（表1）から明らかなように、フッ素含有量70mol%以上、85mol%以下であり、且つMFRが20g/10min以上、45g/10min以下のPFA樹脂を用いた電池A1～A8は十分な放電容量が得られているとともに、高い耐漏液特性が得られた。

【0058】

一方、フッ素含有量が70mol%以上、85mol%以下ではあるがMFRが20g/10min未満である電池B1～B4は耐漏液特性の大きな劣化が見られた。このときガスケット形状のばらつきが観測され、漏液はこれに起因するものであると考えられる。

40

【0059】

また、フッ素含有量が70mol%以上、85mol%以下であるがMFRが45g/10min以上である電池B5～B8でも耐漏液特性の大きな劣化が見られ、分解調査した結果、PFA樹脂の機械的強度の低下に起因するガスケット圧縮部の割れが観測され、機密性の大きな低下が放電容量の低下と耐漏液特性の悪化を招いたと考えられる。

【0060】

また、MFRが20g/10min以上、45g/10min以下であるが、フッ素含有量が70mol%未満である電池B9～B12では放電容量の大幅な低下が見られ、試験後全ての電池内部で浸入水分によると思われる水素ガスの発生が確認され、これが放電容量の低下を招いたと推測される。

50

【 0 0 6 1 】

一方、MFRが20g/10min以上、45g/10min以下であるが、フッ素含有量が85mol%以上である電池B13～B16では耐漏液特性の大きな劣化が見られ、分解調査した結果、ガスケット表面の剥離が観測され、これが耐漏液特性の悪化を招いたと考えられる。

【 0 0 6 2 】

これらの結果より、電池A1～A8は電池B1～B16に比べ、高温多湿という苛酷な環境下での長期間の保存に対して、高いフッ素含有量によって水分浸入を抑制しつつ、ガスケット表面剥離や形状ばらつき、または機械的強度の低下による機密性の低下を招くことなく、高い信頼性を実現できていることが分かる。

10

【 実施例 2 】

【 0 0 6 3 】

次に、(表2)に示すように、図2においてガスケット6の最も厚みの薄い部分8を0.15mm、0.20mm、0.25mm、0.30mm、0.35mm、0.40mmと変化させ、フッ素含有量とMFRを(表2)に示すPFA樹脂を用いた以外は実験1と同様の方法で、扁平型非水電解液二次電池を組み立て充電した。

【 0 0 6 4 】

これらの扁平型非水電解液二次電池について、70～90%の高温多湿環境下で30日間保存した後の放電容量と漏液の有無を確認した。本実施例では、各電池50個ずつについて試験開始前に予め漏液の発生が無いことを確認後、試験を行い漏液の発生状況を確認し、漏液発生率として算出した。

20

【 0 0 6 5 】

また、放電容量は2kΩの定抵抗放電を2.0Vに至るまで行い、このときの容量を算出した。これらの結果を(表2)に示す。

【 0 0 6 6 】

【表 2】

電池	最も厚みの薄い部分の厚み(mm)	ガスケット材のフッ素含有量(mol%)	ガスケット材のMFR(g/10min)	放電容量(mAh)	漏液発生率
A9	0.20	75.8	30.3	12.0	0/50
A10	0.20	80.3	35.2	12.2	0/50
B17	0.20	69.5	19.3	1.3	37/50
B18	0.20	69.1	46.0	1.4	31/50
B19	0.20	86.2	19.0	2.0	43/50
B20	0.20	85.9	45.8	1.6	28/50
A11	0.25	75.8	30.3	12.1	0/50
A12	0.25	80.3	35.2	12.4	0/50
B21	0.25	69.5	19.3	1.4	39/50
B22	0.25	69.1	46.0	1.3	30/50
B23	0.25	86.2	19.0	2.1	43/50
B24	0.25	85.9	45.8	1.7	27/50
A13	0.30	75.8	30.3	11.9	0/50
A14	0.30	80.3	35.2	12.3	0/50
B25	0.30	69.5	19.3	1.6	38/50
B26	0.30	69.1	46.0	1.5	23/50
B27	0.30	86.2	19.0	2.4	41/50
B28	0.30	85.9	45.8	2.0	25/50
A15	0.35	75.8	30.3	12.5	0/50
A16	0.35	80.3	35.2	12.7	0/50
B29	0.35	69.5	19.3	1.7	38/50
B30	0.35	69.1	46.0	1.8	23/50
B31	0.35	86.2	19.0	2.5	41/50
B32	0.35	85.9	45.8	2.5	25/50
A17	0.40	75.8	30.3	12.7	0/50
A18	0.40	80.3	35.2	12.8	0/50
B33	0.40	69.5	19.3	5.9	13/50
B34	0.40	69.1	46.0	6.1	20/50
B35	0.40	86.2	19.0	6.8	15/50
B36	0.40	85.9	45.8	6.7	19/50
A19	0.15	75.8	30.3	10.3	1/50
A20	0.15	80.3	35.2	10.6	2/50
B37	0.15	69.5	19.3	0.5	50/50
B38	0.15	69.1	46.0	0.3	48/50
B39	0.15	86.2	19.0	1.1	48/50
B40	0.15	85.9	45.8	0.9	49/50

10

20

30

【0067】

(表2)から明らかなように、最も厚みの薄い部分が0.20mm、0.25mm、0.30mm、0.35mmであるガスケット6を用いた扁平型非水電解液二次電池において、フッ素含有量70mol%以上、85mol%以下且つMFR20g/10min以上、45g/10min以下のPFA樹脂を用いた電池A9～A16と、そうで無い電池B17～B32を比較すると、電池A9～A16は電池B17～B32より約6～8倍も放電容量を維持できており、漏液においても大幅な改善が見られることが分かる。

40

【0068】

分解調査した結果、B17、B21、B25、B29では水素ガスの発生とガスケット形状のばらつきが、B18、B22、B26、B30では水素ガスの発生とガスケット圧縮部の割れが、B19、B23、B27、B31ではガスケット表面の剥離とガスケット形状のばらつきが、B20、B24、B28、B32ではガスケット表面の剥離とガスケット圧縮部の割れがそれぞれ観測され、これらが電池の信頼性低下に繋がったと考えられる。

【0069】

一方、最も厚みの薄い部分が0.40mmのガスケット6を用いた電池において、フッ

50

素含有量70mol%以上、85mol%以下且つMFR20g/10min以上、45g/10min以下のPFA樹脂を用いた電池A17、A18と、そうで無い電池B33～B36を比較すると、電池A17、A18は電池B33～B36より約2倍程度の放電容量の維持と漏液特性の改善は見られるが、最も厚みの薄い部分が0.20mm、0.25mm、0.30mm、0.35mmであるガスケット6を用いた場合に比べ、その効果は小さくなっていることが分かる。

【0070】

同様に、最も厚みの薄い部分が0.15mmのガスケット6を用いた電池において、フッ素含有量70mol%以上、85mol%以下且つMFR20g/10min以上、45g/10min以下のPFA樹脂を用いた電池A19、A20と、そうで無い電池B37～B40を比較すると、放電容量と漏液特性において大幅な改善が見られることが分かるが、最も厚みの薄い部分が0.20mm、0.25mm、0.30mm、0.35mmであるガスケット6を用いた場合に比べ電池A19、A20は放電容量と漏液特性の若干の低下が確認された。

10

【0071】

このことから、ガスケット6の厚みが最も薄い部分で0.20mm以上、0.35mm以下である場合において、ガスケット6のフッ素含有量70mol%以上、85mol%以下、且つMFRが20g/10min以上、45g/10min以下であるPFA樹脂を用いることで、さらに大幅な効果が得られ、高い信頼性と高いエネルギー密度を併せ持つ扁平型非水電解液二次電池を実現できることが分かる。

20

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明の扁平型非水電解液二次電池は、電子機器等の主電源またはバックアップ用電源として有用である。

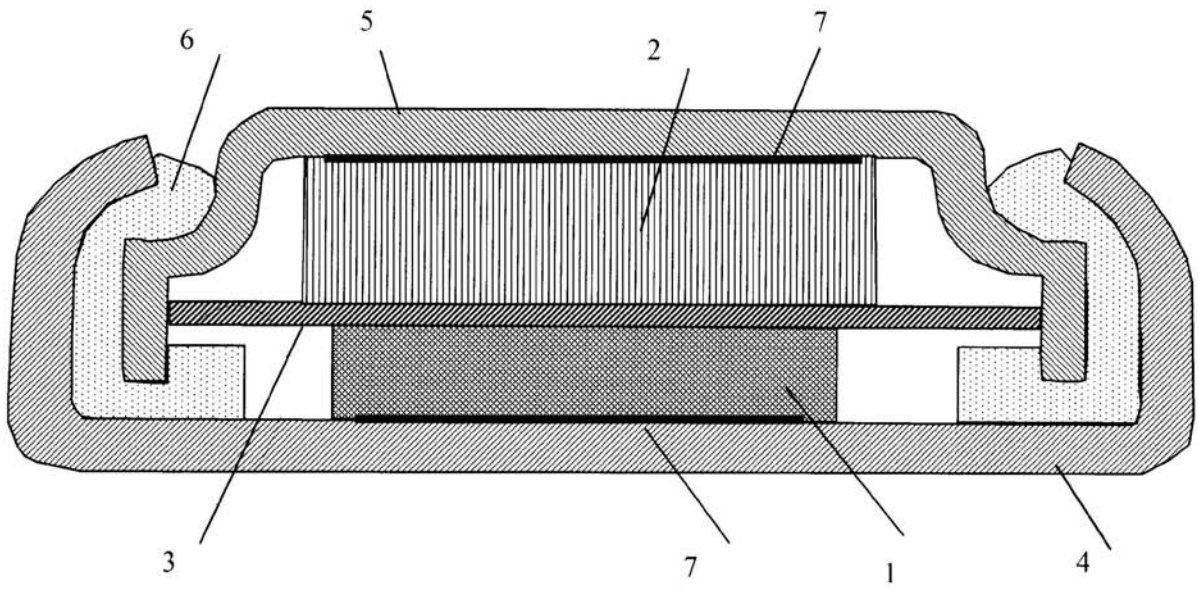
【符号の説明】

【0073】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 ガスケット
- 7 集電体
- 8 ガスケットの最も厚みの薄い部分

30

【 図 1 】



【 図 2 】

