

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-532547

(P2010-532547A)

(43) 公表日 平成22年10月7日 (2010.10.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 2/08 (2006.01)	HO 1 M 2/08 S	5HO 1 1
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M 2/02 F	5HO 2 4
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 4	5HO 2 9
HO 1 M 10/0587 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 8	5HO 4 3
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5HO 5 0
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2010-514807 (P2010-514807)
(86) (22) 出願日 平成20年6月26日 (2008.6.26)
(85) 翻訳文提出日 平成21年12月17日 (2009.12.17)
(86) 国際出願番号 PCT/US2008/007939
(87) 国際公開番号 W02009/020499
(87) 国際公開日 平成21年2月12日 (2009.2.12)
(31) 優先権主張番号 60/937, 891
(32) 優先日 平成19年6月29日 (2007.6.29)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 397043422
エバレディ 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

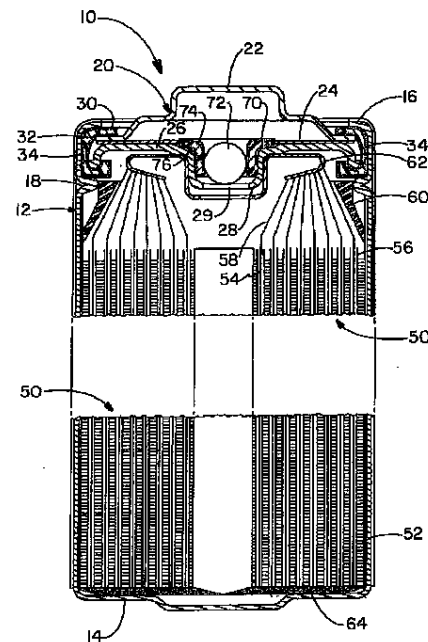
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電気化学セルのための蒸気透過耐性密封部材

(57) 【要約】

非水有機溶剤電解液を含有する電気化学セルのための熱可塑性本体を有する改善された密封部材を提供する。本発明は、非水有機溶剤電解液を収容する電気化学セルのための熱可塑性本体を有する密封部材である。特に、密封部材は、好ましくは、(a) セル容器の壁とセルカバとの間に位置するシール、及び(b) 通気アセンブリ、より具体的には、ボール通気アセンブリのシールのうちの1つ又はそれよりも多くである。密封部材は、熱可塑性本体の一部分上に配置された1つ又はそれよりも多くの蒸気透過障壁層を含む複合構成を有する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

閉塞底端部と、側壁と、開放端部とを有する金属容器と、
前記容器の前記開放端部に配置されたセルカバーと、
集電器上に被覆された正電極、基本的にリチウム又はリチウム合金から成る負電極、該正及び負電極間に配置されたセパレータ、及び非水揮発性電解液を含み、前記容器内に配置された渦巻き電極アセンブリと、

前記電極アセンブリを前記容器内に密封するために該容器の前記開放端部に配置され、かつ該容器の一部分及び前記セルカバーの一部分のうちの 1 つ又はそれよりも多くと接触し、該容器内で前記電解液又は該電解液の蒸気に露出された第 1 の表面及び該電解液に直接露出されない第 2 の表面を有し、密封部材を通じた蒸気透過を低減するために樹脂本体の少なくとも一部分上に 1 つ又はそれよりも多くの層の表面コーティングを有する熱可塑性樹脂本体を含み、該表面コーティングが、金属化層、又は無機電気絶縁材料、又はこれらの組合せを含む、密封部材と、

を含むことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 2】

前記表面コーティングは、前記金属化層を含み、

前記金属化層は、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金、錫、又は錫合金、又はこれらの組合せである、

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】

前記密封部材は、前記容器と前記セルカバーの内部密封プレートの間に配置され、

前記金属化層表面コーティングは、前記容器と前記内部密封プレートの間の直接短絡を防止するために、前記熱可塑性樹脂本体の上側及び下側の内径部分に位置する 2 つの環状区画を除く該熱可塑性樹脂本体の表面上に存在する、

ことを特徴とする請求項 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 4】

前記密封部材は、前記容器と前記セルカバーの内部密封プレートの間に配置され、

前記金属化層は、前記熱可塑性樹脂本体上に存在し、該熱可塑性樹脂本体の下端の内径側壁の基部から該熱可塑性樹脂本体の内側部分に沿って上方に延び、前記セルカバーの導電端子の導電部分と接触しないように該内径側壁の上端の下で位置で終端する、

ことを特徴とする請求項 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

前記密封部材は、前記容器と前記セルカバーの内部密封プレートの間に配置され、

前記金属化層は、前記熱可塑性樹脂本体の内径側壁上に存在し、

絶縁コーティング層が、正温度係数装置及び前記セルカバーの導電端子に隣接する前記金属化層の一部分上に存在して、該正温度係数装置及び電気化学セルの導電端子との該金属化層の直接接触を防止する、

ことを特徴とする請求項 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 6】

前記密封部材は、通気ブッシング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 7】

前記通気ブッシングの表面全体が、前記表面コーティングを含むことを特徴とする請求項 6 に記載の電気化学セル。

【請求項 8】

前記表面コーティングは、熱可塑性樹脂本体の少なくとも一部分上の前記無機電気絶縁材料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 9】

前記無機電気絶縁材料は、絶縁性金属酸化物、半金属酸化物、金属窒化物、又は半金属

10

20

30

40

50

窒化物、又はこれらの組合せであることを特徴とする請求項 8 に記載の電気化学セル。

【請求項 10】

前記無機電気絶縁材料は、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、又は窒化ホウ素、又はこれらの組合せであることを特徴とする請求項 9 に記載の電気化学セル。

【請求項 11】

前記容器内で前記電解液に露出される前記第 1 の表面は、前記表面コーティングで覆われることを特徴とする請求項 8 に記載の電気化学セル。

【請求項 12】

前記熱可塑性樹脂本体の表面全体が、前記表面コーティングを含むことを特徴とする請求項 11 に記載の電気化学セル。

10

【請求項 13】

前記表面コーティングは、1 から 25 マイクロメートルの全体厚みを有する 1 つ又はそれよりも多くの金属化層、又は 5 から 30 マイクロメートルの全体厚みを有する 1 つ又はそれよりも多くの層の無機電気絶縁材料、又はこれらの組合せ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 14】

前記 1 つ又はそれよりも多くの金属化層は、5 から 20 マイクロメートルの全体厚みを有し、

前記 1 つ又はそれよりも多くの層の無機電気絶縁材料は、10 から 25 マイクロメートルの全体厚みを有する、

20

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】

前記熱可塑性樹脂本体の熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、硫化ポリフェニレン、ポリフタルアミド、ポリアミド、又はフルオロポリマー、又はこれらの組合せ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 16】

前記熱可塑性樹脂は、ポリプロピレン、硫化ポリフェニレン、ポリフタルアミド、ナイロン - 6、6、又はエチレン - テトラフルオロエチレンコポリマーであることを特徴とする請求項 15 に記載の電気化学セル。

30

【請求項 17】

前記電解液は、有機溶剤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 18】

前記有機溶剤は、少なくとも 1 つのエーテル化合物を含むことを特徴とする請求項 17 に記載の電気化学セル。

【請求項 19】

前記容器は、円筒形容器であり、
電気化学セルが、1 次セルであり、

前記正電極は、二硫化鉄を含む、

ことを特徴とする請求項 17 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 20】

閉塞底端部と、側壁と、開放端部とを有する円筒形金属容器と、

前記容器の前記開放端部に配置されたセルカバーと、

前記容器と前記セルカバーとによって形成され、集電器上に配置された正電極と、リチウムを含む負電極と、該正及び負電極間に配置されたセパレータと、非水有機電解液とを有する反応チャンバと、

前記容器と前記セルカバーの間に位置決めされた熱可塑性樹脂本体を含み、該容器と該セルカバーの間の電気絶縁をもたらす、かつ (i) 前記反応チャンバと連通した内面と、(ii) 該反応チャンバと連通していない外面と、(iii) 前記電解液に対して基本的に非透過性である金属化表層とを有し、該表層が、該内面及び該外面の少なくとも一方の

50

一部分上で被覆される、密封部材と、
を含むことを特徴とする１次電気化学セル。

【請求項２１】

前記正電極、負電極、及びセパレータは、渦巻き電極アセンブリであることを特徴とする請求項２０に記載の１次電気化学セル。

【請求項２２】

前記金属化層は、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金、錫、又は錫合金、又はこれらの組合せであることを特徴とする請求項２０に記載の１次電気化学セル。

【請求項２３】

前記密封部材は、前記容器と前記セルカバーの内部密封プレートとの間に配置され、

(i) 前記金属化層表面コーティングは、前記容器と前記内部密封プレートの間の直接短絡を防止するために、前記熱可塑性樹脂本体の上側及び下側の内径部分に位置する２つの環状区画を除く該熱可塑性樹脂本体の表面上に存在し、

(ii) 前記金属化層は、前記熱可塑性樹脂本体上に存在し、該熱可塑性樹脂本体の下端の内径側壁の基部から該熱可塑性樹脂本体の内側部分に沿って上方に延び、前記セルカバーの導電端子の導電部分と接触しないように該内径側壁の上端の下で位置で終端し、又は

(iii) 前記金属化層は、前記熱可塑性樹脂本体の内径側壁上に存在し、絶縁コーティング層が、正温度係数装置と前記セルカバーの導電端子とに隣接する該金属化層の部分上に存在して、該正温度係数装置及び１次電気化学セルの導電端子との該金属化層の直接接触を防止する、

ことを特徴とする請求項２２に記載の１次電気化学セル。

【請求項２４】

前記表層は、１から２５マイクロメートルの全体厚みを有する１つ又はそれよりも多くの金属化層を含むことを特徴とする請求項２１に記載の１次電気化学セル。

【請求項２５】

前記表層は、５から２０マイクロメートルの全体厚みを有する１つ又はそれよりも多くの金属化層を含むことを特徴とする請求項２４に記載の１次電気化学セル。

【請求項２６】

前記熱可塑性樹脂本体の熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、硫化ポリフェニレン、ポリフタルアミド、ポリアミド、又はフルオロポリマー、又はこれらの組合せであることを特徴とする請求項２１に記載の１次電気化学セル。

【請求項２７】

前記熱可塑性樹脂は、ポリプロピレン、硫化ポリフェニレン、ポリフタルアミド、ナイロン-６、６、又はエチレン-テトラフルオロエチレンコポリマーであることを特徴とする請求項２６に記載の１次電気化学セル。

【請求項２８】

前記非水有機電解液は、エーテル化合物を含み、

前記該エーテル化合物は、１、２-ジメトキシエタン、１、２-ジエトキシエタン、ジ(メトキシエチル)エーテル、トリグリム、テトラグリム、ジエチルエーテル、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うちの１つ又はそれよりも多くである、

ことを特徴とする請求項２６に記載の１次電気化学セル。

【請求項２９】

渦巻き電極アセンブリを有し、

前記正電極は、二硫化鉄を含む、

ことを特徴とする請求項２８に記載の１次電気化学セル。

【請求項３０】

前記セルカバーは、金属化層の表面コーティングを含む通気ブッシングを更に含むこと

10

20

30

40

50

を特徴とする請求項 20 に記載の 1 次電気化学セル。

【請求項 31】

閉塞底端部と、側壁と、開放端部とを有する金属容器と、
前記容器の前記開放端部に配置されたセルカバーと、
正電極と、
リチウムを含む負電極と、
前記正及び負電極間に配置されたセパレータと、
有機溶剤を含む非水電解液と、
前記容器と前記セルカバーの一部分との間に配置されて熱可塑性樹脂本体を含み、無機
非導電材料を含む表面コーティングを有する電気絶縁性密封部材と、
を含むことを特徴とする電気化学セル。

10

【請求項 32】

前記表面コーティングは、(i) 前記容器内の電解液に露出される前記熱可塑性樹脂本
体の部分上、及び (ii) セルの外側の周囲の環境に直接又は間接的に露出される該熱可
塑性樹脂本体の部分上のうちの少なくとも一方に存在することを特徴とする請求項 31 に
記載の電気化学セル。

【請求項 33】

前記無機非導電材料は、金属酸化物、半金属酸化物、金属窒化物、又は半金属窒化物、
又はこれらの組合せであることを特徴とする請求項 32 に記載の電気化学セル。

【請求項 34】

前記無機非導電材料は、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウム、窒化ア
ルミニウム、又は窒化ホウ素、又はこれらの組合せであることを特徴とする請求項 33 に
記載の電気化学セル。

20

【請求項 35】

前記電解液に露出される前記熱可塑性樹脂本体の前記部分は、前記表面コーティングで
覆われることを特徴とする請求項 33 に記載の電気化学セル。

【請求項 36】

前記熱可塑性樹脂本体の表面全体が、前記表面コーティングを含むことを特徴とする請
求項 35 に記載の電気化学セル。

【請求項 37】

前記無機非導電材料は、5 から 30 マイクロメートルの全体厚みを有する 1 つ又はそれ
よりも多くの層を含むことを特徴とする請求項 31 に記載の電気化学セル。

30

【請求項 38】

前記無機非導電材料は、10 から 25 マイクロメートルの全体厚みを有する 1 つ又はそ
れよりも多くの層を含むことを特徴とする請求項 37 に記載の電気化学セル。

【請求項 39】

前記熱可塑性樹脂本体の熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、硫化ポリフェニレン、ポリ
フタルアミド、ポリアミド、フルオロポリマー、又はこれらの組合せであることを特徴と
する請求項 31 に記載の電気化学セル。

【請求項 40】

前記熱可塑性樹脂は、ポリプロピレン、硫化ポリフェニレン、ポリフタルアミド、ナイ
ロン - 6、6、又はエチレン - テトラフルオロエチレンコポリマーであることを特徴とす
る請求項 39 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 41】

前記容器は、円筒形容器であり、
電気化学セルが、渦巻き電極アセンブリを有する 1 次セルであり、
前記正電極は、二硫化鉄を含む、
ことを特徴とする請求項 31 に記載の電気化学セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

相互参照

本出願は、2007年6月29日出願の米国特許仮出願出願番号第60/937、891号の「35 U.S.C. § 119」の下での優先権の恩典を請求するものである。

【 0 0 0 2 】

本発明は、非水有機溶剤電解液を含有する電気化学セルのための熱可塑性本体を有する改善された密封部材に関する。特に、密封部材は、好ましくは、(a)セル容器の壁とセルカバーの間に位置するシール、及び(b)通気アセンブリ、より具体的にはボール通気アセンブリのシールのうちの1つ又はそれよりも多くである。密封部材は、熱可塑性本体の少なくとも一部分上に配置された1つ又はそれよりも多くの蒸気透過障壁層を含む複合構成を有する。

10

【 背景技術 】

【 0 0 0 3 】

非水電解液を含む電気化学セルは、実質的に水を含まない。セルの電極材料及び電解液は、これらの構成要素における水の量を典型的に百万分率で数10又は数100を上回らないところに維持するように、セル製造の前に慎重に製造、乾燥、及び保存される。セルの内部構成要素が空気に露出される製造工程は、一般的に、乾燥した箱又は乾燥した室内で実施される。これらの対策は、セルの原料のうちの1つ又はそれよりも多くと水との高い反応性の理由から必要なものである。非水セルでは、多くの場合に有機溶剤又は溶液が電解液として用いられる。そのような有機溶剤を含有する非水セルの例は、リチウム及びリチウムイオンセルを含むが、水と非常に反応性の高い他の材料を含有する他の種類の非水セルも公知である。

20

【 0 0 0 4 】

非水セルを収容するバッテリーは、電子装置のための電源として益々一般的になってきている。多くの場合に、これらの非水セルは、一般的な水性セルよりもコストが高いが、非水セルは、用いられる材料の性質から多くの利点を有することができる。これらの利点は、高いエネルギー密度、低温での高い容量、低い重量、及び幅広い温度範囲にわたる優れた保存寿命を含む。また、多くの非水セルは、これらのセルを高電力(高電流及び低抵抗を含む)放電に特に十分に適するようにする広電極界面表面積設計を有し、電子装置における電力要件の一般的な傾向は、より高い電力に向ってきている。高電力放電に対する高容量が特に重要である種類の装置のうちの一部は、写真フラッシュ装置(フラッシュユニット及び内部フラッシュ機能を有するカメラ)、デジタルスチールカメラ、ビデオカメラ、携帯情報端末装置、及び携帯コンピュータを含む。

30

【 0 0 0 5 】

一部の実施形態において非水セル内で利用される有機溶剤又は溶液を含む電解液は、比較的低い沸点を有し、従って、通常の作動及び/又は保存温度においてセル内に比較的高い蒸気圧を有する。従って、液体電解液の漏れを食止めることのみならず、セル内部からセルの外側の位置への電解液蒸気又は気体の透過を食止めるために、適正に密封することがセルに対する要件である。

【 0 0 0 6 】

非水セルにおいて様々なセル設計が用いられている。設計の種類は、セルのサイズ、セル内に用いられる電極及び電解液の材料の種類、及びセルによって給電される装置の電力要件に部分的に依存する。カソード/電解液の材料は、非常に反応性が高いので、大きい液体カソードリチウムセル(例えば、リチウム-二酸化硫黄(Li/SO₂)及びリチウム-塩化チオニル(Li/SOCl₂))は、多くの場合に、内部に金属構成要素が密封溶接されたハウジングを有し、電氣的に分離すべきである金属構成要素、及びハウジング内の小さい開口を密封するためにガラスシールが用いられる。これらの種類のハウジングは、材料、並びに必要な製造工程及び機器に起因して高額である傾向がある。

40

【 0 0 0 7 】

セルを密封するのに他の手段を用いることができる。比較的低いコスト及び製造の容易

50

性の理由から、剛性ハウジング構成要素の間で熱可塑性密封部材を用いることが望ましい可能性がある。例えば、熱可塑性ガスケット又はグロメットをセル容器（例えば、鋼缶）の内側の縁と、缶の開放上部を塞ぐセルカバーの周囲との間で圧縮することができ、電解液をセルハウジング内に保ち、水を侵入させないシールが形成される。

【0008】

熱可塑性密封部材はまた、セルハウジング内の開口を密封するのに用いることができる。例えば、熱可塑性密封部材は、セルカバーにおける小さい孔を密封する栓の形態のものとすることができる。電解液は、カバーが缶に組み込まれた後にセル内に注入することができる。別の例では、栓は、ガラス又は金属のボールのような剛性材料とすることができ、開口の内面とボールの間にはブッシングの形態の熱可塑性密封部材を有する。これらの例では、熱可塑性栓又はボール及びブッシングは、セルに対する放圧通気口として機能することができる。

10

【0009】

Li / FeS_2 及び他のリチウムセルタイプでは、缶の開放端部におけるカバーを密封するガスケット及びセルカバーにおける開口を密封するブッシングという2つの熱可塑性密封部材を含む円筒形リチウムセル設計が用いられている。両方の熱可塑性密封部材は、圧縮シールを形成する。また、缶及びカバーは、セル内の反対の電極に電氣的に接続されるので、ガスケットは、必要な電気絶縁体を形成する。ブッシング及び通気ボールは、セルに対する放圧通気口を構成する。内部セル圧力が所定の異常高レベルを超えると、通気ボール、又はボール及びブッシングは、カバーから強制排出され、開口部を離れ、そこを通じて圧力が解放される。缶とカバーの間のガスケット、並びにセルカバーにおける開口に配置されたブッシング及び通気栓を含む放圧通気口との両方によって密封されたセルは、米国特許第4、329、405号（1982年5月11日に付与）、米国特許第4、437、231号（1984年3月20日に付与）、米国特許第4、529、673号（1985年7月16日に付与）、米国特許第4、592、970号（1986年6月3日に付与）、米国特許第4、927、720号（1990年5月22日に付与）、米国特許第4、931、368号（1990年6月5日に付与）、及び米国特許第5、015、542号（1991年5月14日に付与）に開示されており、これらの開示内容全体が、引用によって本明細書に組み込まれている。

20

【0010】

熱可塑性密封部材は、一般的な消費者向けタイプの水性の亜鉛 - 二酸化マンガン（ Zn / MnO_2 ）セル、ニッケル - カドミウム（ Ni / Cd ）セル、及びニッケル - 金属水素化物（ NiMH ）セルのような水性電解液セルを含む他の種類のセルにおいても用いられる。

30

あらゆるセルタイプにおいて、密封部材の材料及び設計は、セルが、妥当な期間にわたって輸送、保存、及び使用中に持ちこたえることが期待される温度条件の下で適切なシールが維持されるようなものでなければならない。良好な密封部材の一般的特性は、セル内部及び外部環境における材料の安定性、セルの内側又は外側に密封される液体及び気体に対する不透過性、並びに各密封界面における完璧な密封経路（すなわち、空隙又は間隙のない）の形成及び維持を含む。

40

【0011】

圧縮シールを形成する熱可塑性密封部材では、良好な密封を得るために、密封部材は、十分に圧縮すべきであり、十分な圧縮は、望ましい時間にわたって維持すべきである。圧縮応力の下での熱可塑性材料は、この応力を解放するように移動する傾向を有する。これを材料の応力緩和又は低温流れと呼ぶ。熱可塑性材料は、高温においてより応力緩和する傾向を有し、それによって十分な圧縮を維持することができる時間が短縮される。また、温度は、別の方式でも熱可塑性密封部材の圧縮に影響を与える。異なる材料は、周囲の温度の上昇及び下降それぞれに応じて異なる量だけ膨張及び収縮することになる。剛性の構成要素（例えば、金属缶及び金属カバー）の間に圧縮シールを形成する熱可塑性密封部材を有するセルでは、一般的に、可能な最大温度範囲にわたって十分なガスケット圧縮を維

50

持するために、ガスケット及び剛性構成要素を同じ割合付近で膨張するように密封することが望ましい。

【0012】

非水セル密封部材に適する熱可塑性材料及び密封設計は、水性セル密封部材に適するものよりも限られている。セル内の活物質は、水との非常に高い反応性を有するので、密封部材は、水に対する高度の不透過性を有さなければならず、水性セル密封部材に対する一部の一般的な材料は適さない。また、非水セル密封部材は、電解液溶剤に対しても低い蒸気透過率を有するべきである。熱可塑性材料の蒸気透過率は、一般的に、溶剤の蒸気圧に部分的に依存するので、エーテル、又は低沸点を有する他の有機溶剤又は化合物を含有する電解液を有する非水セルにおいて、低い蒸気透過率を得るのは、一般的に困難である。セルの内部容積に露出される有効密封部材面積の比が大きい程、電解液溶剤及び水の透過率はより重要になる。

10

【0013】

ポリプロピレンは、リチウムセル（例えば、 Li / MnO_2 及び Li / FeS_2 ）のガスケット密封部材に対する材料として一般的に用いられている。ガスケットは、ポリプロピレンを用いたものよりもセルが高温に耐える機能を改善するために、他の熱可塑性材料を用いて作られる。

米国特許第4、282、293号は、ポリアミド、エポキシ樹脂、アスファルト、又は硬化エポキシ-ポリアミド樹脂から成る被覆層を有するガスケット、並びにセルのカバーの界面とセルの被覆ガスケットの間に配置されて圧縮された置換有機シランから成るフィルムを含み、それによって報告によるとこれらの間に流体密封シールを形成するアルカリセルのためのシールを開示している。

20

【0014】

米国再発行特許番号RE35、746は、バッテリーを覆って取り囲む可撓性ベースフィルム、及びベースフィルム上に堆積した窒化珪素、窒化アルミニウム、又は酸化アルミニウムのような無機材料から成る可撓性層を含んで報告によるとバッテリーを封入かつ密封する肉薄のセルのためのバッテリーパッケージを開示している。ベースフィルムは、熱活性化剤を用いてバッテリーに取り付けることができるポリエステルのような可撓性ポリマーで形成される。ベースフィルムがバッテリーに取り付けられる前又は後のいずれかにおいて、無機材料の層が、低温CVD堆積工程を利用してベースフィルム上に堆積される。

30

【0015】

米国特許出願公報第2005/0079404号は、セルの放圧通気口の少なくとも一部を形成し、かつ熱可塑性樹脂及び10重量パーセントを超える熱安定化充填剤を含む材料から作られて、幅広い温度範囲にわたって有効なシール及び信頼性の高い放圧通気口を形成する改善された熱可塑性密封部材によって密封された開口を容器又はセルカバー内に有する電気化学バッテリーセルを開示している。

米国特許出願公報第2005/0079413号は、改善された熱可塑性密封部材を有する電気化学バッテリーセルを開示している。密封部材は、ポリフタルアミド又は衝撃改質硫化ポリフェニレンを含む熱可塑性樹脂から作られる。報告によると、密封部材は、幅広い温度範囲にわたって有効な密封通気口を形成し、低い電解液蒸気透過率を有する。

40

【0016】

日本特許公報第58-087755号は、報告によると、いかなる永久磁石環も用いることなく、絶縁性ガスケットの接触表面全体、正の缶、及び負の缶による磁場の密封効果により、電解液が、電気毛管現象に起因して負の缶の表面を通じてバッテリーの外面にまで移動することを阻止することに関するものである。この例に用いられている磁気流体は、100~200オングストロームの直径を有し、フッ化炭素溶剤の中で非イオン界面活性剤を用いてオレイン酸で被覆した磁気粒子を分散させることによって調製されたコロイド溶液であり、この場合、電解液耐性溶剤が選択的に用いられている。絶縁性ガスケットも同様に磁石として機能するので、報告によると、肉薄な磁気流体層は、その磁気力に起因してガスケットの表面に強力に接着し、それによってバッテリーからいかなる流体が流れ出

50

すことも阻止される。従って、報告によると、正の蓋と負の缶の間の液体密封を可能にすることができる。

【 0 0 1 7 】

日本特許公報第 6 0 - 1 8 2 6 5 6 号は、アノード缶のガスケットと接触状態とすべき表面上に蒸着又は化学処理工程によって形成されたアルミナ又はクロム酸塩のような金属酸化物の絶縁性フィルムに関するものである。1 0 ~ 1 5 0 オングストロームの粒子サイズを有する二酸化珪素粒子（シリカゾル）が、絶縁性フィルムの 1 0 0 ~ 3 0 0 オングストロームの欠陥部又は微小孔隙内に組み込まれる。化学処理によってクロム酸塩フィルムが形成される時に、シリカゾルが、クロム酸塩処理溶液中に加えられ、報告によると、クロム酸塩が堆積する時に、シリカ粒子が、クロム酸塩フィルム内に組み込まれる。例えば、絶縁性フィルムを有するアノード缶は、1 5 0 又はそれよりも高い温度（4 0 0 ~ 6 0 0 ）において熱処理を受ける。報告によると、この熱処理により、シリカ粒子は、水に対して不溶になり、アルカリ耐性のものになる。

10

【 0 0 1 8 】

日本特許公報第 0 9 - 0 3 5 6 9 4 号は、約 5 0 μ 厚の変性ポリエチレンフィルムと、約 1 0 μ 厚の金属プレートの各側に約 4 0 μ 厚の樹脂層を積み重ねることによって得られる金属積層体フィルムと、約 1 0 μ 厚の樹脂層とを積み重ねることによって調製された積層体に関するものである。電極群が、正方形断面を有する底部を有する円筒形の缶本体内に挿入され、電解液が注入され、密封プレート及びガスケットが、缶本体の開放端部に装着され、開放端部は、カシメ加工され、ガスケット及び密封プレートは、開放端部と突出ストリップの間に挿入され、開放端部は、カシメ部分を形成するように密封される。積層体は、カシメ部及び密封プレートを覆うように構成され、フィルムを溶融するためにホットプレートに押し付けられ、缶本体の開放端部から密封プレートにわたる部分に溶着される。

20

【 0 0 1 9 】

日本特許公報第 2 0 0 2 - 1 9 8 0 1 9 号は、報告によると、合成ポリマー樹脂フィルムで作られたガスケットと正電極金属ケースとを積層化及び一体成形することにより、装着時のガスケットの位置ずれなしに高精度、優れた気密性、及び製造時の良好な作業性を有する小型リチウムセルに関するものである。生分解性合成ポリマー樹脂フィルム、特にポリビニルアルコールフィルムが、合成ポリマー樹脂フィルムとして推奨されている。報告によると、このフィルムは、使用済みセルとして廃棄されると急速に分解するので、このフィルムを用いることにより、環境汚染の危険性が排除される。

30

【 0 0 2 0 】

ポリプロピレン密封部材のような熱可塑性密封部材は、高い溶剤蒸気透過率を有することができる。密封部材を通じた電解液蒸気又は気体の透過率を低減する問題は、一般的に、温度が高い程、更に比較的低い沸点を有する揮発性の高い有機溶剤を用いる程大きい。従って、改善された密封特性、特に 1 つ又はそれよりも多くの密封部材を通じた電解液の蒸気透過が低減された電気化学バッテリーセルを有することが望ましいであろう。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

40

【 0 0 2 1 】

【 特許文献 1 】 米国特許仮出願出願番号第 6 0 / 9 3 7 、 8 9 1 号

【 特許文献 2 】 米国特許第 4 、 3 2 9 、 4 0 5 号

【 特許文献 3 】 米国特許第 4 、 4 3 7 、 2 3 1 号

【 特許文献 4 】 米国特許第 4 、 5 2 9 、 6 7 3 号

【 特許文献 5 】 米国特許第 4 、 5 9 2 、 9 7 0 号

【 特許文献 6 】 米国特許第 4 、 9 2 7 、 7 2 0 号

【 特許文献 7 】 米国特許第 4 、 9 3 1 、 3 6 8 号

【 特許文献 8 】 米国特許第 5 、 0 1 5 、 5 4 2 号

【 特許文献 9 】 米国特許第 4 、 2 8 2 、 2 9 3 号

50

- 【特許文献 10】米国再発行特許番号 R E 3 5、7 4 6
【特許文献 11】米国特許出願公報第 2 0 0 5 / 0 0 7 9 4 0 4 号
【特許文献 12】米国特許出願公報第 2 0 0 5 / 0 0 7 9 4 1 3 号
【特許文献 13】日本特許公報第 5 8 - 0 8 7 7 5 5 号
【特許文献 14】日本特許公報第 6 0 - 1 8 2 6 5 6 号
【特許文献 15】日本特許公報第 0 9 - 0 3 5 6 9 4 号
【特許文献 16】日本特許公報第 2 0 0 2 - 1 9 8 0 1 9 号
【特許文献 17】米国特許公報第 2 0 0 5 / 0 1 1 2 4 6 2 号 A 1
【特許文献 18】米国特許公報第 2 0 0 5 / 0 0 7 9 4 1 3 号 A 1
【特許文献 19】米国特許公報第 2 0 0 5 / 0 2 3 3 2 1 4 号 A 1

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

上述の観点から、本発明の目的は、非水電解液を含み、かつ塩析、漏れ、及びセルの内部と外部の間の蒸気透過が低い改善された電気化学バッテリーセルを提供することである。

【0023】

本発明の別の目的は、熱可塑性本体と、密封部材の蒸気透過率を低減する熱可塑性本体上の 1 つ又はそれよりも多くのコーティング又は層を含む改善された密封部材を有する電気化学バッテリーセルを提供することである。

【0024】

本発明の更に別の目的は、セル容器とセルカバーの間のシールとしての使用のための及び放圧通気アセンブリにおける使用のための低い蒸気透過率を有する経済的な密封部材を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0025】

以上の目的は、本発明の改善された電気化学バッテリーセルによって満たされる。非水電解液含有電気化学セルのための密封部材の有効性は、例えば、本体の 1 つ又はそれよりも多くの部分上に金属化層及び絶縁性無機材料層のうちの 1 つ又はそれよりも多くとすることができる 1 つ又はそれよりも多くの蒸気透過障壁コーティング又は層を有し、熱可塑性樹脂を含む密封部材本体を形成することによって改善することができるが見出されている。密封部材は、セル容器及びセルカバーのようなセルの他の構成要素との望ましいシールを形成し、それによってこれらの間の漏れが防止される。更に、密封部材は、低い蒸気透過率を有し、セルの電解液が大量の揮発性溶剤を含有する場合でさえも、密封部材自体を通じた電解液蒸気透過及び / 又は水蒸気透過を実質的に低減することができる。

30

【0026】

従って、一態様では、本発明は、閉塞底端部、側壁、及び開放端部を有する金属容器と、容器の開放端部に配置されたセルカバーと、集電器上に被覆された正電極、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液を含む、容器内に配置された渦巻き電極アセンブリと、電極アセンブリをシールの内側に密封するために容器の開放端部に配置され、容器の一部分及びセルカバーの一部分のうちの 1 つ又はそれよりも多くと接触し、容器内で電解液又は電解液の蒸気に露出される第 1 の表面及び電解液に直接露出されない第 2 の表面を有し、かつ密封部材を通じる蒸気透過を低減するために樹脂本体の少なくとも一部分上に 1 つ又はそれよりも多くの層の表面コーティングを有する熱可塑性樹脂本体を含み、その表面コーティングが金属化層又は無機電気絶縁材料又はこれらの組合せを含む、密封部材とを含む電気化学セルに関する。

40

【0027】

本発明の別の態様では、閉塞底端部、側壁、及び開放端部を有する円筒形金属容器と、容器の開放端部に配置されたセルカバーと、集電器上に配置された正電極、リチウムを含む負電極、正電極と負電極の間に配置されたセパレータ、及び非水有機電解液を有し、容

50

器とセルカバーによって形成された反応チャンバと、容器とセルカバーの間に電気絶縁体を形成し、(i) 反応チャンバと連通した内面、(i i) 反応チャンバと連通していない外面、及び(i i i) 電解液に対して基本的に非透過性を有する金属化表層を有し、表層が、内面及び外面のうちの少なくとも一方の一部分上に被覆された、容器とセルカバーの間に位置決めされた熱可塑性樹脂本体を含む密封部材とを含む１次電気化学セルを開示する。

【 0 0 2 8 】

本発明の更に別の態様では、閉塞底端部、側壁、及び開放端部を有する金属容器と、容器の開放端部に配置されたセルカバーと、正電極と、リチウムを含む負電極と、正電極と負電極の間に配置されたセパレータと、有機溶剤を含有する非水電解液と、容器とセルカバーの一部分の間に配置され、熱可塑性樹脂本体を含み、無機非導電材料を含む表面コーティングを有する電気絶縁性密封部材とを含む電気化学セルを開示する。

10

【 0 0 2 9 】

本発明のこれら及び他の特徴、利点、及び目的は、以下の明細書、特許請求の範囲、及び添付図面を参照することにより、当業者によって更に理解かつ評価されるであろう。

【 0 0 3 0 】

本発明の詳細説明を図面を併用して読解することにより、本発明は、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。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 1 】

20

【図 1】容器とセルカバーの間に熱可塑性密封部材を含み、セルカバーの一部分と通気ポールの間に第 2 の熱可塑性シール部材を含み、密封部材が各々、無機表面コーティングを有する円筒形電気化学セルの立断面図である。

【図 2】セル容器とセルカバーの間に配置され、その熱可塑性本体の一部分上に金属化表面コーティングを有する密封部材を含む円筒形電気化学セルの一部分の側立断面図である。

【図 3】セル容器とセルカバーの間に配置され、その熱可塑性本体の一部分上に金属化表面コーティングを有する密封部材を含む円筒形電気化学セルの一部分の更に別の実施形態の側立断面図である。

【図 4】セル容器とセルカバーの間に配置され、その熱可塑性本体の一部分上に金属化表面コーティングを有する密封部材を含む円筒形電気化学セルの更に別の実施形態の側立断面図である。

30

【図 5】放圧通気アセンブリの構成要素である密封部材を含み、密封部材の表面が、密封部材を通じた蒸気透過を低減するための金属化コーティングを有する円筒形電気化学セルの実施形態の側立断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 2 】

本発明の密封部材は、電気化学セルにおいて、セル容器とセルカバー又は端部アセンブリとの間にシールを形成するのに特に有利であり、密封部材は、異なる極性のものとして形成することができる容器とセルカバーの間の短絡を防止するのに役立ち、セルからの電解液漏れを最小にするために比較的低い蒸気透過率を有するように構成される。更に、別の実施形態では、密封部材は、例えば、通気アセンブリの構成要素として形成される。本発明は、特に、非水電解液を含有するセルに関連する。以下に図面に関連して説明するように、好ましい実施形態では、セルは、非水 1 次円筒形 Li / FeS_2 セル、例えば、AA 又は AA であり、すなわち、IEC 命名法によると、それぞれ R 6 及び R 0 3 である。しかし、本発明は、非円筒形、例えば、プリズム形セル、他の活物質又は化学システム、例えば、リチウムイオン、ニッケル - 金属水素化物、リチウム / 二酸化マンガン、 LiCF_x などを有するセル、他の電解液溶剤、例えば、水を有するセル、並びにボール型通気口を含むもの以外の通気口設計を有するセルに適合させることができる。本発明の開示は、様々な他の円筒形セルサイズ、例えば、R 6、R 0 3 等にも適用することができる。

40

50

【 0 0 3 3 】

ここで図面を参照すると、図 1 は、閉塞底端部 1 4、並びに導電端子 2 2、内部密封プレート 2 6、及び不適切な電気条件の下での電流を実質的に限流する正温度係数 (P T C) 装置 2 4 を含むセルカバー 2 0 を有する端部アセンブリによって塞がれた開放上部 1 6 と共に、缶又は容器 1 2 を有する F R 6 型円筒形電気化学セル 1 0 を示している。ガスケット密封部材 3 0 は、セルカバー 2 0 の一部分、一般的に周囲部分と、容器 1 2 との間に配置され、セルカバーがそうでなければ容器 1 2 との接触状態に入ることになる導電端子 2 2、P T C 2 4、又は内部密封プレート 2 6 の周囲のような導電部分を含む場合に、短絡を防止するように非導電性である 1 つ又はそれよりも多くの部分を含む。容器 1 2 は、密封部材 3 0 及びセルカバー 2 0 を支持するために、容器 1 2 の上端 1 6 の近くに玉縁又は減径された段部 1 8 を有する。

10

【 0 0 3 4 】

密封部材 3 0 は、アノード又は負電極 5 2、カソード又は正電極 5 4、セパレータ 5 6、電解液を含む電極アセンブリ 5 0 をセル 1 0 内に密封するために、容器 1 2 とセルカバー 2 0 の間で圧縮される。電極アセンブリ 5 0 は、折り畳みストリップ、積層プレート、及び渦巻きのような型のものとして行うことができるが、これらに限定されず、図 1 に例示しているように、渦巻き又はロールケーキ型の電極アセンブリが好ましい。当業技術で公知の渦巻き電極は、一般的に、その長手又は幅手に沿って、例えば、心棒又は中心軸の回りに巻くことによってアセンブリへと組み合わされる電極ストリップである。好ましくは、セパレータ 5 6 は、電極を互いに電氣的に分離するために正電極 5 4 及び負電極 5 2 の隣接表面の間に配置されたイオン透過性かつ非導電性の微孔隙薄膜である。また、セパレータの一部分は、内部短絡回路を防止するために、セル端子と電気接触状態にある他の構成要素を絶縁することができる。多くの場合に、セパレータの縁部は、負電極と正電極が互いに完璧に整列しない場合であっても電気接触を行わないことを保証するために、少なくとも 1 つの電極の縁部を超えて延びている。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。正電極 5 4 は、好ましくは金属の電極アセンブリの上部から延び、接触パネ 6 2 に電氣的に接続した集電器 5 8 を含む。内部短絡回路を防止するために、いずれか適切な絶縁材料で形成された円錐体のような絶縁性部材 6 0 を接触パネ 6 2 と容器の側壁の間に配置することができる。負電極 5 2 は、一実施形態では好ましくは金属タブ (示していない) により、容器 1 2 の内面へと電氣的に接続される。容器 1 2 は、負の接触端子として機能する。正電極 5 4 と容器 1 2 の底部の間の接触は、セパレータ 5 6 の内向きの折り畳み延長部及び / 又は容器 1 2 の底部内に位置決めされた電気絶縁性円盤 6 4 によって防止することができる。一般的に、密封プレート 2 6 は、ニッケルメッキ鋼及びステンレス鋼のような鋼等であるが、これらに限定されない金属又は別の導電材料である。

20

30

【 0 0 3 5 】

セル 1 0 はまた、放圧通気口を含む。内部密封プレート 2 6 は、底部に通気孔 2 9 を有する内向きに突出した中央通気凹部 2 8 を含む開口を有する。開口は、通気ボール 7 2 と、通気凹部 2 8 の垂直壁と通気ボール 7 2 の周囲との間で圧縮される熱可塑性ブッシング又は (第 2 の) 密封部材 7 0 とによって密封される。セルの内部圧が所定のレベルを超えると、通気ボール 7 2、又はボール 7 2 と密封部材 7 0 との両方が開口から強制排出され、セル 1 0 から加圧気体が放出される。内部密封プレート 2 6、密封部材 3 0、放圧通気アセンブリ、及び容器 1 2 は、協働して容器 1 2 の下側部分内の電極アセンブリ 5 0 及び電解液を維持する。

40

【 0 0 3 6 】

ガスケット密封部材 3 0 は、シール本体 3 2、及びシール本体 3 2 の 1 つ又はそれよりも多くの部分と接触状態にある 1 つ又はそれよりも多くの層から成る密封コーティング 3 4 を含む。ガスケット密封部材 3 0 は、図 1 に示しているもののような円筒形セルでは、容器 1 2 の側壁と接触するようになった外面を有する側壁を有する環状部材である。密封部材 3 0 の外壁直径又は外形も、好ましくは、図示のその長手の主要部分に沿って実質的

50

に一定であるが、変化するものとすることもできる。図 1 に示しているような一実施形態では、好ましくは、密封部材の外壁直径は、容器と密封部材の間の密封を容易にするために、圧縮される容器上端の望ましい形状と共形である実質的に水平な上面へと変位する湾曲した又は丸められた上側部分を有する。好ましくは、内壁直径又は外形は、図示のような容器内のセルカバー 20 を固定するのに役立つようにその長手に沿って変化するが、必要に応じて実質的に一定とすることもできる。ガスケット密封部材 30 の下端は、外壁から内向きに延びて壁棚を形成し、上向きに延びて密封プレート 26 のための環状座部を作成し、好ましくは、例示しているように、密封プレート 26 に対して相補的な形状を有する終端部を有する。ガスケット密封部材 30 の下端は、「L」字形縁部を有すると説明することができる。密封プレート 26 の外側の下端は、密封部材の外壁の内径部と上向きに延びる下側終端部の間の壁棚上に位置する。ガスケット密封部材 30 の上端は、内向きに延び、好ましくは、導電端子 22 の外径部又は周囲の一部分を覆い、図 1 に示しているようにセル圧縮の後の端子 22 と容器 12 の上端 16 との間の接触を防止する。一実施形態では、セルカバー 20 の外径部、ガスケット密封部材 30、及び容器 12 は、シール本体 32 がポリプロピレンであり、セルが FR6 型のセルである時に、ガスケットがその元の厚みの約 30 パーセントだけ圧縮されて良好なシールを形成するように圧縮される。望ましいシールを得るためのガスケットの圧縮は、要因の中でも特に、シール本体のポリマーの組成、及びその中のあらゆる付加的な添加剤、並びにセル又は容器の構成に依存して異なるものとすることができる。

10

【0037】

20

シール本体 32 は、ポリマー、好ましくは熱可塑性ポリマーを含む。少なくとも一部分に付加される密封コーティングの 1 つ又はそれよりも多くの被覆層を受け取ることができるいずれか適切な熱可塑性材料は、付加される層に対する望ましい接着特性をもたらし、セル内で組み立てられたものを用いることができる時に望ましい密封性を維持する。非水セルに適する材料の例は、ポリオレフィン、特にポリプロピレン、硫化ポリフェニレン、ポリフタルアミド、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマーのようなフルオロポリマー、及びナイロン-6、6 のようなポリアミドを含むが、これらに限定されない。ポリオレフィンは、多くの供給元から市販で入手可能である。ポリフタルアミドは、米国ジョージア州アルファレッタ所在の「Solvay S. A.」から AMODEL (登録商標) として入手可能である。フルオロポリマーは、デラウェア州ウィルミントン所在の DuPont から TEFZEL (登録商標) として入手可能である。

30

【0038】

当業者には公知のように、本体の (コ) ポリマー、すなわち、ポリマー又はコポリマーは、当業技術で公知の様々な添加剤又は充填剤などを様々な量で含むことができる。充填剤の例は、セラミック粉末、ガラスボール、木粉、砂、E-ガラスのような熱安定化充填剤、ファイバ、ガラス、粘土、長石、グラファイト、マイカ、シリカ、タルク、及びパーミキュライトを含むが、これらに限定されない。添加剤は、可塑剤、潤滑剤、着色剤、燃焼抑制剤、酸化防止剤、帯電防止剤、処理助剤、煙抑制剤、及び衝撃改質剤を含むが、これらに限定されない。好ましい実施形態では、シール本体 32 は、いかなる導電性成分も実質的に持たないか、又は持たない。シール本体 32 は、好ましい射出成形のようないずれか適切な工程を利用して製造することができる。当業技術で公知のように、選択された特定の (コ) ポリマーは、成形の前に水分濃度を低減するために乾燥する必要がある場合がある。従って、選択された (コ) ポリマーは、当業技術で公知のように、適切な温度で成形される。例えば、(コ) ポリマーがポリプロピレンを含む場合には、適切な成形温度は、約 190 から約 260 の範囲である。

40

【0039】

シール本体 32 が望ましい形状へと形成された後に、1 つ又はそれよりも多くの同じか又は異なる表層がシール本体 32 に独立して付加され、密封コーティング 34 を形成する。密封被覆層の組成に依存して、密封コーティング 34 は、シール本体 32 の表面の一部分のみ、又はシール本体 32 の表面全体に付加することができる。密封部材の密封コーテ

50

ィング 3 4 を形成するのに 2 つ又はそれよりも多くの密封被覆層が用いられる場合には、第 2 の又はいずれかその後に付加される層は、シール本体 3 2 の一部分、並びに 1 つ又はそれよりも多くの前に付加された密封被覆層の一部分のうちの 1 つ又はそれよりも多くと独立して接触するものとすることができる。密封部材の被覆層構成は、密封部材を通じた蒸気透過を低減するように、セル設計に従って調整することができる。密封コーティング 3 4 は、セル 1 0 に存在する電解液及び電解液蒸気に対して非透過性を有する。すなわち、密封コーティング 3 4 は、コーティングの片側から他方へと、すなわち、コーティングを通じて透過することになる液体又は蒸気形態にある実質的にあらゆる電解液の透過を許さない。

【 0 0 4 0 】

密封コーティング 3 4 の主な目的は、電解液蒸気に対する蒸気透過障壁をセル内に形成することであるから、一実施形態では、ガスケットの場合には、密封部材 3 0 のセル内で電解液蒸気に露出される表面、典型的には、密封部材 3 0 の容器 1 2 の内面と密封プレート 2 6 の内面との間に位置する表面、更に、放圧通気口のブッシング密封部材 7 0 の場合には、密封部材 7 0 の密封プレート 2 6 と通気ボール 7 2 との間にセル 1 0 の内部に露出される表面に密封コーティング 3 4 を付加することが望ましい。密封コーティング 3 4 が導電性コーティングを含む場合には、密封コーティング 3 4 は、特に、容器 1 2 と内部密封プレート 2 6 との間、又はより一般的には、2 つの他の導電性構成要素が異なる極性のものである場合に、これらの 2 つの構成要素の間で短絡回路が形成されないように付加される。

【 0 0 4 1 】

一実施形態では、密封コーティング 3 4 は、シール本体 3 2 又は別の密封被覆層の 1 つ又はそれよりも多くの望ましい部分に付加された無機材料を含む少なくとも 1 つの実質的に非導電性の層を含む。少なくとも 1 つの無機材料層の密封コーティングは、電気絶縁性、誘電性、又は非導電性を有するのに加えて、気体透過に対する障壁性をもたらし、シール本体 3 2 を通じた電解液蒸気の透過を低減する。電気絶縁性無機材料は、一般的に、絶縁性の金属酸化物、半金属酸化物、金属窒化物、又は半金属窒化物、又はこれらの組合せである。無機材料層に適する無機材料の例は、酸化珪素、二酸化珪素、又は窒化珪素のようなシリコン含有化合物、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、及び窒化ホウ素などを含むが、これらに限定されない。一実施形態では、二酸化珪素が好ましい。無機材料の単層又は多層の各々は、用いられる源材料からの比較的少量の 1 つ又はそれよりも多くの不純物を含む可能性がある。例えば、コーティング方法が、ヘキサメチルジシロキサンのような化学物質を用いたプラズマ援用化学気相蒸着である場合には、酸化又は二酸化珪素層は、少量の炭素を含む可能性がある。図 1 は、無機材料層から成る密封コーティング 3 4 によって囲まれたシール本体 3 2 の表面全体を示している。

【 0 0 4 2 】

別の実施形態では、密封コーティング 3 4 の 1 つ又はそれよりも多くの層は、シール本体 3 2 の表面の一部分、又は無機材料層又は別の金属化層のような前の層、又はこれらの組合せの上に堆積した金属化層を含む。密封部材 3 0 又は 7 0 の一部分を形成するのに金属化層が利用される場合には、セル内でそれぞれの密封部材と接触状態にある異なる極性の構成要素の間にいかなる短絡回路も発生しないことを保証するために注意を払わなければならない。従って、一部の実施形態では、金属化層は、セル構成要素の間の短絡回路を防止するために、シール本体のある一定の部分にのみ付加される。別の実施形態では、シール本体の実質的に全ての部分又は全ての部分が金属化層で被覆され、短絡回路を防止するために、非導電層のような絶縁材料が、金属化層の全ての部分又は一部分上に付加される。

【 0 0 4 3 】

1 つ又はそれよりも多くの短絡層を金属化層として形成することが望ましい場合には、一般的に、いずれか適切な金属を利用することができる。金属化層は、同じか又は異なる材料とすることができる。適切な金属の例は、アルミニウム、ニッケル、銅、錫、及び /

10

20

30

40

50

又はこれらの合金を含むが、これらに限定されない。好ましい金属は、アルミニウム及びニッケルである。

【0044】

セル内で短絡回路を発生させることなくシール本体を通じた蒸気透過を低減するために、様々な構成の金属化層を利用することができる。図2に例示している一実施形態では、容器12とセルカバー20の導電部分との間の直接的な短絡からセルを防ぐために、シール本体32のうちの2つの環状リング区画80、82を除く実質的に全てが、金属化層を含む密封コーティング34を含む。非金属化リング区画80は、シール本体32の内壁の上側部分の内径部上に位置する。非金属化リング区画82は、シール本体32の下側終端部で上向きに延びる内径側壁部分上に位置する。例示しているように、密封コーティング34を形成する金属化層は、容器12と内部密封プレート26との間でセル内部に露出されるシール本体32の一部分を覆い、それによって密封部材30を通じた蒸気透過が低減される。

10

【0045】

図3に例示している更に別の実施形態では、シール本体32の内側部分に金属化層から成る密封コーティング34が形成され、一般的に、この層は、PTCの電気バイパスを回避するために導電端子22とのいかなる接触も行われないように、シール本体の下側終端部の内径側壁部分の基部に位置した第1の端部を有し、「L」字形縁部を上向きに延びて、更にその上にわたって延び、密封プレート26のための環状座部を過ぎてシール本体の内径部に沿って延び続け、内径部に沿った内径部の上端の下の位置で終端を成す。シール本体32の容器12と内部密封プレート26との間でセルの反応チャンバ内部に露出される主要部分は、密封コーティング34によって覆われる。

20

【0046】

図4に例示している更に別の実施形態では、シール本体32を通じた蒸気透過を低減するために、シール本体の上端と底端部との間の内径部分全体に金属化層が形成され、PTCをバイパスするのを回避するために、非導電層、例えば、本明細書で説明している無機材料層のような絶縁性コーティング35が、PTC24に隣接する表面、及び導電端子22の一部分上に形成される。

【0047】

密封コーティング34の1つ又はそれよりも多くの層の各々は、電解メッキ、化学メッキ、電気メッキ、無電解メッキ、スパッタリング、真空堆積、真空蒸発、化学気相蒸着、又はこれらの組合せを含むがこれらに限定されない工程を用いて独立して形成することができる。

30

【0048】

一実施形態では、シール本体32上に導電性ニッケル層を形成するのに無電解メッキ段階が利用される。無電解メッキ段階は、電気の使用なしに達成される。非導電性シール本体は、約85 から約95 の温度範囲内で、10ml/Lのホルムアルデヒドのような還元剤、及び5g/Lの硫酸ニッケルのようなイオン形態にある望ましい金属を含む浴溶液内に置かれる。還元剤からの電子は、プラチナのような触媒の存在下でシール本体上に金属イオンを堆積させるように作用する。錯化剤、pH調整剤、緩衝剤、安定剤のような他の成分の使用は、工程において更に役立つ可能性がある。堆積材料から成る複数の層を生成するために、工程は、複数回繰り返すことができる。そのような場合には、メッキ間の部分を濯ぎ洗浄するのに脱イオン化水を用いることができ、1つ又はそれよりも多くの金属化層を有するシール本体を電気化学セル内に組み込む前に乾燥すべきである。金属化の前に、シール本体に、洗浄、エッチング、中和、及び活性化を含むがこれらに限定されない1つ又はそれよりも多くの前処理工程を適用することができる。一実施形態では、シール本体には、この本体の望ましい区域、例えば、図1に示しているリング区画80及び82の上への金属の堆積を防ぐマスクが設けられる。更に、堆積した金属/金属合金とシール本体との間の十分な接合を保証するために、シール本体を脱イオン化水又は他の適切な溶剤で材料堆積の合間に濯ぎ洗浄すべきである。堆積又は付加された金属化層は、必要

40

50

に応じて、シール本体の１つ又はそれよりも多くの区域から、研削又は研磨等によって機械的に除去することができる。

【 0 0 4 9 】

更に別の実施形態では、シール本体 3 2 には、上記にも示したように、シール本体の一部分に直接、又は前の密封被覆層の少なくとも一部分に、又はこれらの組合せに対して付加することができる電気メッキ層から成る密封コーティング 3 4 を設けることができる。電解メッキは、バレルメッキ装置、例えば、米国イリノイ州セントチャールズ所在の「Sterling Systems」から入手可能な実験室規模のバレルメッキ装置、又は振動メッキ装置のような当業技術で公知のいずれか適切な装置を利用して実施することができる。

10

【 0 0 5 0 】

別の実施形態では、シール本体 3 2 には、可塑性を有するパッケージフィルムを金属化するのに幅広く用いられている直接真空蒸着により、金属化層から成る密封コーティング 3 4 を設けることができる。適切な金属材料は、アルミニウム、ニッケル、銅、錫、及びこれらの合金、並びに同様のものを含む。好ましい材料はアルミニウム及びニッケルであり、これは、アルミニウムは、非常に高速に堆積させることができ、アルミニウム及びニッケルの両方は、消費者向け Li / MnO_2 及び Li / FeS_2 セルに用いられる非水電解液による腐食に対して耐性を有するからである。

【 0 0 5 1 】

無機材料のうちの１つ又はそれよりも多くから成る密封コーティング 3 4 は、適切な堆積工程、例えば、プラズマ援用化学気相蒸着工程のような化学気相蒸着工程を利用して、シール本体 3 2 又は１つ又はそれよりも多くの他の層の一部分上に堆積させることができる。また、密封コーティング 3 4 として無機材料層を堆積させる上で、適切な無機材料組成及び反応気体を利用する反応性蒸着及びスパッタリングのような物理蒸着技術を用いることもできる。密封コーティング 3 4 の層としてシール本体 3 2 又は別の層の上に付加される無機材料層は、シール本体に対して高い接着性を有し、密封部材 3 0 の圧縮に耐える延伸性及び可撓性を有する。化学気相蒸着は、比較的低温の熱工程であり、ポリエチレン及びポリプロピレンのような比較的低い融点を有する基板上に堆積を行うことができる。プラズマ援用化学気相蒸着工程は、低い気体及び表面温度においてコーティングの生成を可能にするので、好ましい工程はこの工程であり、この工程は、多くの場合に、例えば、ポリプロピレンにおける約 1 6 5 という比較的低い融点を有する熱可塑性材料である密封部材に対して有利である。

20

30

【 0 0 5 2 】

シール本体及び／又は別の被覆層の一部分に付加される密封被覆層の各々における厚みは、非水電解液の蒸気透過に対して望ましいレベルの耐性をもたらすのに十分なものである。各層の厚みは、異なるものとすることができ、要因の中でも特に密封部材上に存在する被覆層の数、被覆層の組成、及び被覆層が付加されるシール本体の組成のうちの１つ又はそれよりも多くに依存するものとすることができる。シール本体又はその上のいずれか他の層の一部分に密封コーティングとして付加される１つ又はそれよりも多くの金属化層における全体厚みは、一般的に、約 1 マイクロメートルから約 2 5 マイクロメートルの範囲にわたり、望ましくは 5 マイクロメートルから約 2 0 マイクロメートルの範囲にわたり、好ましくは約 1 0 マイクロメートルから 1 5 マイクロメートル範囲にわたる。言及した範囲よりも小さい全体厚みしか持たない１つ又はそれよりも多くの金属化層は、効果の低い障壁層しか形成せず、例えば、蒸気が透過することを許すピンホールを含む場合がある。上述の上側の範囲を超える厚みを有する１つ又はそれよりも多くの被覆層は、セルの閉塞中に密封部材が圧縮された時に金属化被覆層を基板から剥離させる場合がある。また、金属化層の厚みが増大すると、コストも増大する。望ましい蒸気透過障壁層を形成するためには、シール本体の一部分、又はその上のいずれか他の層に付加された１つ又はそれよりも多くの無機層の全体厚みは、一般的に、約 5 ミクロンから約 3 0 ミクロンの範囲にわたり、好ましくは約 1 0 ミクロンから約 2 5 ミクロンの範囲にわたる。第 1 の位置におけ

40

50

る密封コーティングの全体厚みは、第 2 の位置と比較した時に異なるものとすることができることに注意することは重要である。同様に、密封コーティングの個々の被覆層の厚みは、位置毎に同じく異なるものとすることができる。

【 0 0 5 3 】

電気化学セルは、密封部材 3 0 に加えて、通過してセルの内側から電解液の溶剤又は蒸気が進行又は移動し、最終的にセルから漏出又は流出する場合がある容器とセルカバーの間に配置された他の密封部材を含む可能性がある。従って、溶剤又は蒸気の移動を低減又は防止するためには、他の密封部材に、1 つ又はそれよりも多くの密封被覆層を設けることが好ましい。例えば、一部の実施形態では、上述のように、通気ブッシング 7 0 である密封部材には、通過して溶剤又は蒸気の透過を低減する 1 つ又はそれよりも多くの層を設けることが望ましい。通気ブッシング 7 0 は、一般的に、幅広い温度範囲にわたって有効な密封通気口を形成する熱可塑性材料のブッシング本体 7 4 を有する。更に、ブッシング本体 7 4 は、本明細書に説明し、かつ引用によって組み込まれている密封部材本体 3 2 に関して上述した材料を含むことができる。ブッシングは、本明細書に全部が引用によって組み込まれている米国特許出願公報第 2 0 0 5 / 0 0 7 9 4 0 4 号及び第 2 0 0 5 / 0 0 7 9 4 1 3 号に説明されているように構成することができる。

10

【 0 0 5 4 】

好ましい実施形態では、通気ブッシングがポリプロピレンであり、セルが F R 6 型セルである場合に、通気ボール 7 2 と通気凹部 2 8 とセルカバー 2 0 の間の通気ブッシング本体の壁は、約 0 . 0 0 6 インチ (0 . 1 5 2 mm) から約 0 . 0 1 5 インチ (0 . 3 8 1 mm) の範囲にわたる厚みを有し、通気ブッシング及び通気ボールがセルカバー内に挿入される時に、約 2 5 パーセントから約 4 0 パーセントだけ圧縮される。通気ブッシングは、いずれか適切な工程を利用して製造することができる。射出成形は、好ましい工程の例である。成形パラメータは、当業技術で公知のように、成形される材料の種類によって異なることになる。

20

【 0 0 5 5 】

多くの場合に、セル容器は、一体的な閉塞底部を有する金属缶であるが、容器に閉塞底部を設けるために、金属板を金属管の一端に固定することができる。一般的に、容器は、容器の外側を腐食から保護するために、少なくとも外側にニッケルでメッキが施される。異なる程度の腐食耐性をもたらすか又は望ましい外観をもたらすために、メッキの種類は異なるものとすることができる。鋼の種類は、容器が形成される方式に部分的に依存することになる。図示の缶では、鋼缶は、一実施形態では 9 から 1 1 の A S T M 粒子サイズ、及び等軸から若干細長い粒子形状を有する拡散アニール処理された低炭素、アルミニウムキルドの「S A E 1 0 0 6」、又は同等の鋼とすることができる。特別の要求を満たすために、ステンレス鋼のような他の鋼を用いることができる。例えば、缶がカソードと電気接触状態にある場合には、カソードと電解液とによる腐食に対する耐性を改善するために、ステンレス鋼を用いることができる。

30

【 0 0 5 6 】

セルカバーは、周囲の環境において水による腐食に対して良好な耐性を有さなければならず、良好な導電性を有する蓋のような導電端子、及び消費者向けバッテリー上で見られる時に魅力的な外観を含まなければならない。多くの場合に、端子蓋の導電部分は、ニッケルメッキされた冷延鋼、又は蓋が形成された後にニッケルメッキされた鋼から作られる。セルカバーの非導電部分は、ポリプロピレン及びポリエチレンのようないずれか適切な熱可塑性材料とすることができ、本明細書に説明しているように、必要に応じて、この非導電部分の一部分上に 1 つ又はそれよりも多くの蒸気透過障壁被覆層を有することができる。被覆層は、電解液の溶剤又は蒸気が端子蓋の一部分を通じて透過する可能性がある場合に好ましい。端子が、放圧通気口の上に位置する場合には、一般的に、端子は、セルの通気を容易にする 1 つ又はそれよりも多くの孔を有する。

40

【 0 0 5 7 】

通気ボールは、セルの構成要素と接触状態で安定し、望ましいセルの密封及び通気特性

50

をもたらすいずれか適切な材料から作ることができる。ガラス、又はステンレス鋼のような金属を用いることができる。通気ボールは、真球度が高くないとはならず、10倍の倍率の下で可視の削り込み、スクラッチ、又は孔のような欠陥のない平滑な表面仕上げを有すべきである。望ましい真球度及び表面仕上げは、ボールの直径に部分的に依存する。

【0058】

図1によるFR6のLi/FeS₂セルの一実施形態では、シール本体の直立側壁は、約0.0205インチ(0.521mm)厚である。セルカバー、密封部材、及び圧縮された缶の直径は、ポリプロピレンシール本体において良好なシールを形成するために、密封部材が、その元の厚みの約30パーセントだけ圧縮されるようなものとすることができる。密封部材は、隣接する表面の間に望ましい密封をもたらすために、任意的に有機密封剤のような密封剤で被覆される。エチレンプロピレンジエン三元コポリマー(EPDM)は、適切な密封剤材料であるが、アスファルトのような他の適切な材料を用いることもできる。FR6型セルの一実施形態では、初期の通気ブッシング壁の厚みは、0.0115インチ(0.292mm)である。密封されたセルでは、このブッシング壁は、その元の厚みの約30パーセントから35パーセントだけ圧縮される。他のサイズ及び構造のセルは、それらに応じて適切に構成された密封部材を含む。密封剤は、通気ブッシングとセルカバー又は内部密封プレートとの間、又は通気ブッシングと通気ボールとの間に用いることができ、又は密封剤は、密封を改善するためにカバー、ブッシング、及びボールの上に付加することができ、又はこれらの付加の組合せとすることができる。

【0059】

FR6型セルのようなリチウムセルの負電極又はアノードは、一般的に、シート又は箔ストリップの形態にあるリチウム金属を含む。リチウムの組成は異なるものとすることができるが、好ましくは純度は常に高い。望ましいセルの電気性能をもたらすために、リチウムは、アルミニウムのような他の金属との合金とすることができる。好ましいリチウム合金は、米国ノースカロライナ州キングスマウンテン所在の「Chemetal Foote Corp.」から入手可能な約0.5重量パーセントのアルミニウムを含むバッテリー向けリチウム-アルミニウム合金である。負電極又はアノードがリチウム固体片である場合には、リチウム金属が非常に高い導電性を有するので、負電極内の別々の集電器は、一般的に、用いられない。しかし、セルの放電終了時点に向かって残りのリチウムのより多くへの電気接触を生成するために、別々の集電器を用いることができる。銅は、その導電性の理由から多くの場合に用いられるが、セル内で安定性を有する限り他の導電性金属を用いることができる。リチウム負電極と容器の間に電気接触を作る上で、ニッケル薄ストリップ、ニッケルメッキ鋼、銅、又は銅合金等であるがこれらに限定されない導電性金属ストリップを用いることができる。このストリップは、リチウム箔の表面内に圧迫することができる。ストリップは、容器の内面へと溶接することができ、又は加圧接触を生成するために容器に対して堅固に保持することができる。一般的に、リチウム金属及びリチウム合金金属は、高い導電性を有し、リチウム及びリチウム合金の負電極では、負電極内の別々の集電器は、多くの場合に不要である。

【0060】

リチウムイオンセルにおける負電極は、1つ又はそれよりも多くのリチウム-挿入可能材料(リチウムイオンの結晶構造内への挿入及び離脱が可能)を含む。適切な材料の例は、炭素(例えば、グラファイト、中間相、及び/又はアモルファス炭素)、遷移金属酸化物(例えば、ニッケル、コバルト、及び/又はマンガンのも)、遷移金属硫化物(例えば、鉄、モリブデン、銅、及びチタンのも)、及びアモルファス金属酸化物(例えば、シリコン及び/又は錫を含むもの)を含むが、これらに限定されない。一般的に、これらの材料は、望ましい形状へと形成される微粒子材料である。導電性を改善するために、金属、グラファイト、及びカーボンブラック粉末のような導電材料を追加することができる。特に、ボタンサイズよりも大きいセルにおいて微粒子材料を結合するために、結合剤を用いることができる。また、処理及びセルの性能を高めるために、比較的少量の様々な添加剤を用いることができる。任意的に、負電極は、集電器を含み、銅が一般的な選択で

ある。集電器は、肉薄の金属箔シート、金属スクリーン、エキスパンドメタル、又は1つ又はそれよりも多くのワイヤとすることができる。負電極混合物（活物質及び他の原料）を集電器といずれか適切な方式で組み合わせることができる。コーティング及び埋め込みがこの例である。

【0061】

リチウムセルにおける正電極は、1つ又はそれよりも多くの活物質を通常は微粒子形態で含有する。いずれか適切な正電極材料を用いることができる。この例は、 FeS_2 、 MnO_2 、 CF_x 、及び $(\text{CF})_n$ を含むが、これらに限定されない。

【0062】

FR6型セルの正電極又はカソードは、活物質として二硫化鉄を含有する。好ましい二硫化鉄は、米国ニュージャージー州カムデン所在の「American Minerals, Inc.」、オーストリア、ウィーン所在の「Chemetall GmbH」、米国マサチューセッツ州ノースグラフトン所在の「Washington Mills」、米国バージニア州ディルウィン所在の「Kyanite Mining Corp.」から入手可能な少なくとも95重量パーセントの純度レベルを有するバッテリー向け FeS_2 である。 FeS_2 は、望ましい粒子サイズ分布を達成し、かつセル内のセパレータを破損する場合がある大きい粒子を除去するために、粉碎し、ふるい分けることができる。最も大きい粒子は、集電器上のカソード材料の最も肉薄のコーティングよりも小さくしなければならない。好ましくは、平均粒子サイズは、約 $30\mu\text{m}$ を上回らず、より好ましくは約 $20\mu\text{m}$ よりも小さい。更に、多くの場合に、正電極又はカソードは、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含有する。適切な導電材料の例は、米国オハイオ州ウエストレイク所在の「Timcal America」からのKS-6及びTIMREX（登録商標）MX15品質の合成グラファイト、及び米国テキサス州ヒューストン所在の「Chevron Phillips Company LP」からのC55品質のアセチレンブラックを含む。微粒子材料を結合するために結合剤を用いることができる。米国オハイオ州アクロン所在の「Polymont Plastics Corp.」によって作られているエチレン/プロピレンコポリマー（PEPP）、及び米国テキサス州ヒューストン所在の「Kraton Polymers」からのG1651品質のスチレン-エチレン/ブチレン-スチレン（SEBS）ブロックコポリマーは、結合剤としての使用に適している。また、処理及びセルの性能を高めるために、比較的少量の様々な添加剤を用いることができる。これらの例は、米国ミシガン州ミッドランド所在の「Dow Chemical Company」からのPOLYOX（登録商標）非イオン水溶性酸化ポリエチレン、米国ニューヨーク州タリタウン所在の「Micro Powders Inc.」によって製造されている「FLUO HT（登録商標）」微粉化ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）（米国オハイオ州クリーブランド所在の「Dar-Tech Inc.」から市販で入手可能である）、及び米国ニュージャージー州リッジフィールド所在の「Degussa Corporation Pigment Group」からの「AEROSIL（登録商標）200」品質の煙霧シリカを含む。

【0063】

リチウムイオンセルにおける正電極は、1つ又はそれよりも多くのリチウム挿入活物質又はリチウム挿入可能活物質を通常は微粒子形態で含有する。いずれか適切な活性リチウム挿入材料又は活性リチウム挿入可能材料は、単独で又は他のものとの組合せで用いることができる。これらの例は、金属酸化物（例えば、バナジウム及びタンゲステンのもの）、リチウム化遷移金属酸化物（例えば、ニッケル、コバルト、及び/又はマンガンを含むもの）、リチウム化金属硫化物（例えば、鉄、モリブデン、銅、及びチタンのもの）、及びリチウム化炭素を含む。

【0064】

活物質に加えて、リチウム又はリチウムイオンのセルにおける正電極は、多くの場合に、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

10

20

30

40

50

電材料を含有する。特に、ボタンサイズよりも大きいセルにおいて微粒子材料を結合するために、結合剤を用いることができる。また、処理及びセルの性能を高めるために、比較的少量の様々な添加剤を用いることができる。

【0065】

正電極集電器を必要とする場合がある。アルミニウム箔が、一般的に用いられる材料である。溶剤中の正電極又はカソード材料の混合物は、ロールコーティング工程のような適切な工程に続く溶剤の蒸発を用いてアルミニウム箔上に被覆することができる。次に、被覆されたアルミニウム箔は、例えば、カレンダー加工によって高密度化することができる、使用前に乾燥させることができる。

【0066】

接触パネは、セルの内部環境において化学的に安定したニッケルメッキステンレス鋼のような低い抵抗率を有する導電性金属で作ることができる。また、接触パネは、良好なパネ特性も有するべきである。好ましくは、パネ力定数（剛性）は、パネが、正電極集電器、接触部材、又は他のセル構成要素に対して少なくとも最小量の力を印加するのに十分なものになる。パネは、良好な電気接触を維持することになるいずれか適切な方式で内部密封プレートに固定することができる。例えば、接触パネは、内部密封プレートの下面に溶接することができ、低い内部抵抗をもたらすことができる。

【0067】

いずれか適切なセパレータ材料を用いることができる。適切なセパレータ材料は、イオン透過性及び非導電性を有する。一般的に、セパレータ材料は、セパレータの孔隙内に少なくとも一部の電解液を保持することができる。適切なセパレータ材料は、傷、分裂、孔、又は他の間隙を発現させることなく、セルの製造に耐え、更に、セルの放電中にこれらの材料に対して発揮される可能性がある圧力に耐えるのに十分に強いものでもある。適切なセパレータの例は、ポリプロピレン、ポリエチレン、及び超高分子量ポリエチレンのような材料から作られる微細多孔性膜を含む。Li / FeS₂セルにおける好ましいセパレータ材料は、米国ノースカロライナ州シャーロット所在の「Celgard Inc.」からの「CELGARD（登録商標）2400」微細多孔性ポリエチレン膜、米国ニューヨーク州マケドニア所在の「Exxon Mobil Chemical Co.」から入手可能な「Tonen Chemical Corp.」の「Setella F20DHI」微細多孔性ポリエチレン膜を含む。また、固体電解液又はポリマー電解液の層をセパレータとして用いることができる。

【0068】

リチウム及びリチウムイオンのセルにおける電解液は非水電解液である。言い換えれば、これらの電解液は、水を汚染物質として僅かな量（例えば、用いられる電解液塩に依存して約500重量百万分率を上回らない）しか含まない。適切な非水電解液は、有機溶剤又は溶液内に溶かされた1つ又はそれよりも多くの電解液塩を含む。非水電解液は揮発性を有し、通常条件、すなわち、約0 から約40 の間の温度下で電解液の一部が気化し、周囲の雰囲気、すなわち、反応チャンバの雰囲気に進入することを許す蒸気圧を有する。負及び正の電極の活物質、並びに望ましいセル性能に依存して、いずれか適切な塩を用いることができる。これらの例は、臭化リチウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム、ヘキサフルオロヒ酸リチウム、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む。適切な有機溶剤は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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 - ジメチルイソオキサゾール、n、n - ジメチルホルムアミド、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 / 溶剤の組合せは、望ましい温度範囲にわたるセルの放電要件を満たすのに十分な電解液導電性及び導電性をもたらすことになる。導電性は、一部の他の一般的な溶剤と比較して比較的高いが、エーテルは、その一般的に低い粘性、良好な濡れ性能、良好な低温放電性能、及び良好な高率放電性能の理由から多くの場合に望ま

10

20

30

40

50

しい。これは、 Li/FeS_2 セルにおいて特に当て嵌まり、これは、エーテルが、 MnO_2 カソードとの併用時よりも安定し、より高いエーテル濃度を用いることができるからである。適切なエーテルは、1、2 - ジメトキシエタン、1、2 - ジエトキシエタン、ジ（メトキシエチル）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、並びに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が、これらに限定されない。

【0069】

特定の負電極、正電極、及び電解液の組成及び量は、例えば、本明細書に引用によって組み込まれている米国特許公報第2005/0112462号A1に開示するように、望ましいセル製造可能性能及び蓄電特性をもたらすように調節することができる。

10

【0070】

セルは、いずれか適切な工程を用いて閉塞及び密封することができる。そのような工程は、圧縮、再絞り、コレット締め、及びこれらの組合せを含むことができるが、これらに限定されない。例えば、図1に例示しているセルでは、電極及び絶縁性円錐体が挿入された後にリードが缶内に形成され、ガスケット密封部材及び内部密封プレートが、容器の開放端部の上に置かれる。ガスケット密封部材及び内部密封プレートが玉縁に対して下方に押し付けられる間に、セルは玉縁で支持される。玉縁の上の容器の上部の直径は、ガスケット密封部材及び内部密封プレートアセンブリをセル内の所定位置に保持するように、セグメント化された環で縮小される。電解液が、通気ブッシング及び内部密封プレート内の開口を通じてセル内に注入された後に、内部密封プレート内の開口を密封するために通気ボールが挿入される。PTC装置及び端子カバーが、セル上に内部密封プレートの上に配置され、容器の上端は、ガスケット密封部材、セルカバー、PTC装置、及び端子蓋を保持し、開口容器の密封を完了するように圧縮ガイドで内向きに曲げられる。以上の説明は、特に、FR6型セルに関連し、その例は、米国特許公報第2005/0079413号A1及び第2005/0233214号A1により詳細に開示されており、これらの文献は、本明細書に引用によって組み込まれている。しかし、本発明は、他のセルサイズ（例えば、FR03及びFR8D425）に適合させることができる。

20

【実施例1】

【0071】

本発明の産業適用性を示すために、様々な材料の蒸気障壁性が、本発明の一実施形態において利用することができる全てがエーテルベースの LiI 電解液溶液に関して試験された。密封部材において一般的に用いられる1つの材料の蒸気障壁性を示すために、76.2マイクロメートル（3ミル）の厚みを有する熱可塑性ポリプロピレンフィルムを対照として利用した。アルミニウムフィルムを障壁層、特に、金属化コーティング層の例として用い、このフィルムは、20.32マイクロメートル（0.8ミル）の厚みを有した。

30

【0072】

各バイアルが、内径で約14.5mmの開口部を有し、各バイアルが、1、3 - ジオキソラン（DIOX）と1、2ジメトキシエタン（DME）との溶剤配合物中に0.752重量モル濃度の LiI 電解液を8ml含有するWheatonの10ml血清ガラスバイアルが、選択した材料の蒸気透過に対する耐性を判断するための試験媒体として用いられた。この溶剤配合物におけるDIOXのDMEに対する比は、重量で69.5:30.5であった。各々19.5mmの直径を有する制御フィルム（ポリプロピレン）及び実験フィルム（アルミニウム）の円盤をダイセットを用いて押し抜いた。これらの厚みは、厚みゲージ（連邦モデル20P-10）を用いて測定した（識別能0.1ミル）。次に、そのようなフィルムセグメントをガラスバイアルの密封表面に対して置いた。フィルム試料とバイアルの密封表面の間の良好な密封を保証するために、フィルム試料を置く前に少量の「Dow Corning」真空グリスをバイアルの密封表面上に均等に付加した。次に、成形したポリプロピレンガスケットをフィルムの上部に置き、11mmのアルミニウムシールを用いて手動（Wheatonの手動圧着器）で圧着密封した。組立ての後に、

40

50

密封したガラスバイアルの重量を室温で測定した。次に、密封したガラスバイアルを保存に向けて75℃に設定したThermotron（登録商標）オープンに置いた。指定した保存時間で密封ガラスバイアルを測定することによって溶剤の重量損失を判断した。

【0073】

試験結果は、制御フィルムが75℃において9日後に5.2398グラム（0.0396std）の平均重量損失を有し、金属化コーティング層の例は、75℃において9日後に0.0298グラム（0.0094std）の平均重量損失を有したことを示している。この実験は、蒸気透過に対する望ましい耐性レベルをもたらす上で金属化コーティング層を用いることの有効性を示している。

【0074】

本発明を実施する者及び当業者には、本発明の開示の概念の精神から逸脱することなく本発明に様々な修正及び改善を加えることができることが理解されるであろう。付与される保護の範囲は、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】

【0075】

- 10 FR6型円筒形電気化学セル
- 12 缶、容器
- 20 セルカバー
- 22 導電端子
- 26 内部密封プレート

10

20

【図1】

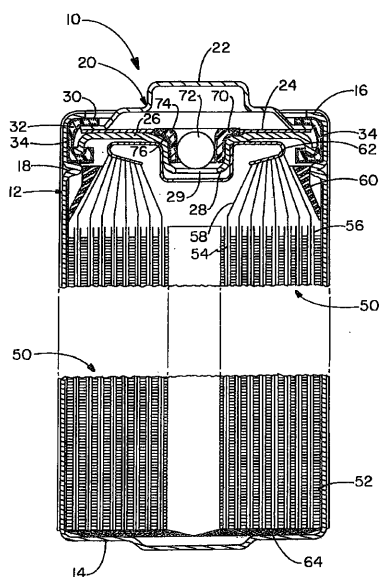


FIG.-1

【図2】

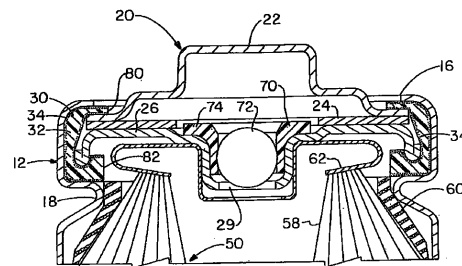


FIG.-2

【図3】

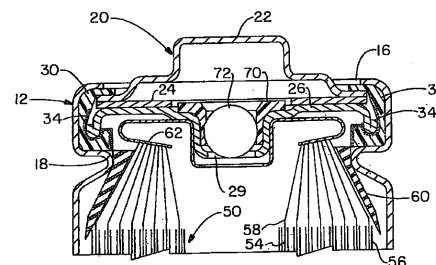


FIG.-3

【 図 4 】

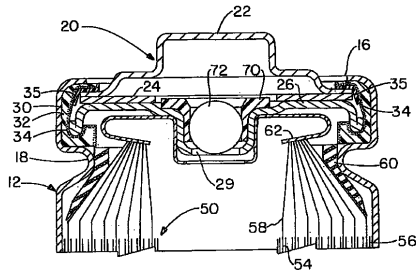


FIG.-4

【 図 5 】

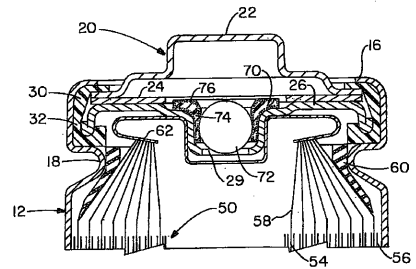


FIG.-5

【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成22年1月5日 (2010.1.5)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

閉塞底端部と、側壁と、開放端部とを有する金属容器と、
 前記容器の前記開放端部に配置されたセルカバーと、
 正電極と、
 リチウムを含む負電極と、
 前記正及び負電極間に配置されたセパレータと、
 有機溶剤を含む非水電解液と、
 前記容器と前記セルカバーの一部分との間に配置され、表面コーティングを有する熱可
 塑性樹脂本体を含む密封部材と、
 を含み、
 前記表面コーティングは、
 i) 電気絶縁性無機材料、及び
 ii) 前記容器が円筒形容器を含み、前記負電極がリチウムを含み、かつ前記電解液が
 非水有機電解液である時に、a) 前記正電極と、該負電極と、前記セパレータと、該電解
 液とを収容し、該容器及び前記セルカバーによって形成された反応チャンバと連通した内
 面、及びb) 該反応チャンバと連通していない外面から成る群から選択された少なくとも
 一方の一部分上に被覆され、該電解液に対して非透過性である金属化層、

から成る群から選択された少なくとも一方を含む、
ことを特徴とする電気化学セル。

【請求項 2】

前記正電極は、集電器上に被覆され、前記負電極は、基本的にリチウム又はリチウム合金から成り、該正電極、該負電極、及び前記セパレータは、前記容器内に配置された渦巻き電極アセンブリ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 3】

前記表面コーティングは、金属化層であり、

前記密封部材は、前記容器と前記セルカバーの内部密封プレートとの間に配置され、

(i) 前記金属化層表面コーティングは、前記容器と前記内部密封プレートの間の直接短絡を防止するために、前記熱可塑性樹脂本体の上側及び下側の内径部分に位置する 2 つの環状区画を除く該熱可塑性樹脂本体の表面上に存在し、

(i i) 前記金属化層は、前記熱可塑性樹脂本体上に存在し、該熱可塑性樹脂本体の下端の内径側壁の基部から該熱可塑性樹脂本体の内側部分に沿って上方に延び、前記セルカバーの導電端子の導電部分と接触しないように該内径側壁の上端の下の位置で終端し、又は

(i i i) 前記金属化層は、前記熱可塑性樹脂本体の内径側壁上に存在し、絶縁コーティング層が、正温度係数装置と前記セルカバーの導電端子とに隣接する該金属化層の部分上に存在して、該正温度係数装置及び電気化学セルの導電端子との該金属化層の直接接触を防止する、

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 4】

前記金属化層は、存在する場合は、1 から 25 マイクロメートルの全体厚みを有し、

前記電気絶縁性無機材料の表層が、存在する場合は、5 から 30 マイクロメートルの全体厚みを有する、

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 5】

前記金属化層は、存在する場合は、5 から 20 マイクロメートルの全体厚みを有し、

前記電気絶縁性無機材料の表層が、存在する場合は、10 から 25 マイクロメートルの全体厚みを有する、

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 6】

前記電気絶縁性無機材料は、前記熱可塑性樹脂本体の少なくとも一部分上に被覆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 7】

前記電気絶縁性無機材料は、前記容器内の前記電解液に露出される前記熱可塑性樹脂本体の部分の上に被覆されることを特徴とする請求項 6 に記載の電気化学セル。

【請求項 8】

前記熱可塑性樹脂本体の表面全体が、前記表面コーティング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 9】

前記密封部材は、通気ブッシング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 10】

前記通気ブッシングの表面全体が、前記金属化層を含むことを特徴とする請求項 9 に記載の電気化学セル。

【請求項 11】

前記電解液は、少なくとも 1 つのエーテル化合物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 12】

前記エーテル化合物は、１、２ - ジメトキシエタン、１、２ - ジエトキシエタン、ジ（メトキシエチル）エーテル、トリグリム、テトラグリム、ジエチルエーテル、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 - オキサゾリジノンから成る群から選択された１つ又はそれよりも多くであることを特徴とする請求項１１に記載の電気化学セル。

【請求項１３】

前記正電極、負電極、及びセパレータは、渦巻き電極アセンブリであることを特徴とする請求項１に記載の１次電気化学セル。

【請求項１４】

前記容器は、円筒形容器であり、
電気化学セルが、１次セルであり、
前記正電極は、二硫化鉄を含む、
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１５】

前記熱可塑性樹脂本体の熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン、硫化ポリフェニレン、ポリフタルアミド、ポリアミド、フルオロポリマー、又はこれらの組合せであることを特徴とする請求項１から請求項１４のいずれか１項に記載の電気化学セル。

【請求項１６】

熱可塑性樹脂が、ポリプロピレン、硫化ポリフェニレン、ポリフタルアミド、ナイロン - ６、６、又はエチレン - テトラフルオロエチレンコポリマーであることを特徴とする請求項１から請求項１５のいずれか１項に記載の電気化学セル。

【請求項１７】

前記電気絶縁性無機材料は、金属酸化物、半金属酸化物、金属窒化物、又は半金属窒化物、又はこれらの組合せであることを特徴とする請求項１から請求項１６のいずれか１項に記載の電気化学セル。

【請求項１８】

前記電気絶縁性無機材料は、酸化珪素、二酸化珪素、窒化珪素、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、又は窒化ホウ素、又はこれらの組合せであることを特徴とする請求項１から請求項１７のいずれか１項に記載の電気化学セル。

【請求項１９】

前記金属化層は、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ニッケル合金、銅、銅合金、錫、又は錫合金、又はこれらの組合せであることを特徴とする請求項１から請求項１８のいずれか１項に記載の電気化学セル。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 08/07939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - H01M 2/12 (2008.04) USPC - 429/55 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC: 429/54-56 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched USPC: 429/54-56, 171,174 IPC: H01M 2/12 (2008.04) Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) PubWEST (USPT, PGPB, EPAB, JPAB); Google patent, USPTO Search terms used: ; electrode, electrolyte, resin ,container , electrochemical cell , seal, sealing, container , vessel conductive, separator , spiral , top, bottom, close		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005/0244706 A1 (Wu et al.) 3 November 2005 (03.11.2005) Entire document , especially Fig 1, para [0006] [0008] [0010] [0017]-[0018] [0020]-[0021] [0025]-[0027] [0032] [0034]-[0035][0037] [0039] [0043] [0053]-[0055] [0057]	1-41
A	US 6,579,643 (Gozdz) 17 June 2003 (17.06.2003), entire document	1-41
A	US 2005/0053832 A1 (Ray Jr. et al) 10 March 2005 (10.03.2005), entire document	1-41
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 September 2008 (02.09.2008)		Date of mailing of the international search report 08 SEP 2008
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
H 0 1 M 2/34 (2006.01)	H 0 1 M	2/34		B		
H 0 1 M 4/58 (2010.01)	H 0 1 M	4/58	1 0 1			
H 0 1 M 6/16 (2006.01)	H 0 1 M	6/16		D		
	H 0 1 M	6/16		A		

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(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 ファン ウェイウェイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 5 ウェストレイク ブルースター ドライヴ 4 0 6 6

(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

(72)発明者 ミスコスキー ジェイムズ ジェイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 4 5 ウェストレイク ボビー レーン 1 3 0 5

(72)発明者 ヒューズ ポーラ ジェイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 1 8 クリーヴランド ハイツ ブラッドフォード ロード 3 4 2 6

F ターム(参考) 5H011 AA09 AA17 BB04 FF03 GG02 HH02 JJ14 KK01

5H024 AA07 AA12 CC02 CC12 CC19 DD01 DD04 EE01 EE05 EE06

EE09 FF14 FF15 FF16 FF17 FF18 HH13

5H029 AJ13 AJ14 AJ15 AK05 AL12 AM04 BJ02 BJ14 DJ02 DJ03

EJ01 EJ03 EJ05 EJ08 EJ12 HJ04

5H043 AA07 AA19 BA07 BA19 CA03 CA12 GA22 GA24

5H050 AA19 AA20 BA06 BA16 CA11 CB12 FA05 HA04