

(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2010-92658

(P2010-92658A)

(43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)

(51) Int.Cl.
H01M 2/08 (2006.01)F1
H01M 2/08テーマコード (参考)
5H011

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2008-259698 (P2008-259698)
(22) 出願日 平成20年10月6日 (2008.10.6)(71) 出願人 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(71) 出願人 000143307
株式会社荒井製作所
茨城県つくば市花島新田4番地
(74) 代理人 100081282
弁理士 中尾 俊輔
(74) 代理人 100085084
弁理士 伊藤 高英
(74) 代理人 100095326
弁理士 畑中 芳実
(74) 代理人 100115314
弁理士 大倉 奈緒子

最終頁に続く

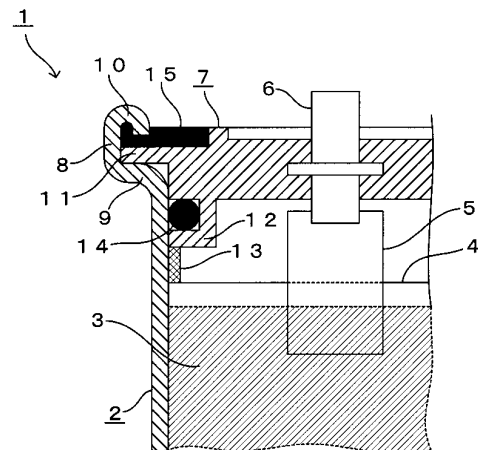
(54) 【発明の名称】 シール用成形材料およびこれを用いて成形された二次電池用のシールならびにこれを備えた二次電池

(57) 【要約】

【課題】二次電池の製品寿命を向上させることができるシール用成形材料およびこれを用いて成形された二次電池用のシールならびにこれを備えた二次電池を提供すること。

【解決手段】二次電池の電解質または電解液を封止するためのシールの成形に用いられるシール用成形材料であって、シール母材に板状の充填剤が含有されてなること。ここで、シール母材にはエチレン- α オレフィン系共重合ゴムが用いられ、板状の充填剤としては硫酸バリウムが好適に用いられる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

二次電池の電解液を封止するためのシールの成形に用いられるシール用成形材料であって、

シール母材に板状の充填剤が含有されてなることを特徴とするシール用成形材料。

【請求項 2】

前記シール母材が、エチレン - α オレフィン系共重合ゴムとされ、前記充填剤が、硫酸バリウムとされていること

を特徴とする請求項 1 に記載のシール用成形材料。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載のシール用成形材料を用いて成形されたことを特徴とする二次電池用のシール。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のシールを備えたことを特徴とする二次電池。

【請求項 5】

リチウムイオン二次電池とされていることを特徴とする請求項 4 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、シール用成形材料およびこれを用いて成形された二次電池用のシールならびにこれを備えた二次電池に係り、特に、二次電池の電解液を封止するのに好適なシール用成形材料およびこれを用いて成形された二次電池用のシールならびにこれを備えた二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、低公害車として、電気自動車、燃料電池自動車またはハイブリッド自動車などの電気エネルギーによって稼働するモータを動力源として備えた自動車提案されるようになった。

【0003】

30

また、このような電気エネルギーを利用した自動車には、モータを稼働させるための電源として、リチウムイオン二次電池等の二次電池が用いられていた。

【0004】

この種の自動車に搭載される二次電池には、大容量であることともに、長寿命であることが求められており、このような製品寿命に関する要求を満足させるためには、二次電池の電解液を確実に封止して、外部から電解液に水分が浸透することによる電界質または電解液の劣化を回避することが重要であった。

【0005】

このため、従来から、二次電池には、電解液を封止するためのシール技術に関する種々の提案がなされていた（例えば、特許文献 1 参照）。

40

【0006】

【特許文献 1】 P C T 国際公開番号 W O 2 0 0 4 / 1 0 5 1 6 0 A 1

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

前述した特許文献 1 においては、二次電池の電解液に対する耐液性を考慮して、有機過氧化物、カーボンブラックを含有するエチレン - プロピレン - ジエンゴム（E P D M）組成物が使用されている。

【0008】

出願人は、このような特許文献 1 に記載の発明よりもさらに二次電池の製品寿命を向上

50

させるために好適な手段を見出すべく鋭意研究した結果、特許文献 1 に記載の発明よりも液体透過率の低減に優れた本願発明をなすに至った。

【 0 0 0 9 】

本発明は、二次電池の製品寿命を向上させることができるシール用成形材料およびこれを用いて成形された二次電池用のシールならびにこれを備えた二次電池を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

前述した目的を達成するため、本発明の請求項 1 に係るシール用成形材料は、二次電池の電解液を封止するためのシールの成形に用いられるシール用成形材料であって、シール母材に板状の充填剤が含有されてなることを特徴としている。

10

【 0 0 1 1 】

また、請求項 2 に係るシール用成形材料は、請求項 1 において、前記シール母材が、エチレン - α オレフィン系共重合ゴムとされ、前記充填剤が、硫酸バリウムとされていることを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

さらに、請求項 3 に係る二次電池用のシールは、請求項 1 または 2 に記載のシール用成形材料を用いて成形されたことを特徴としている。

【 0 0 1 3 】

さらにまた、請求項 4 に係る二次電池は、請求項 3 に記載のシールを備えたことを特徴としている。

20

【 0 0 1 4 】

そして、このような構成によれば、シール母材に、液体の流動を妨げるのに好適な板状の充填剤を含有させたことによって、外部からの液体の透過に起因する電解液の劣化を抑制することができ、ひいては、二次電池の製品寿命を向上させることができる。さらに、充填剤として、カーボンブラックに比較して水分吸着性が少ない硫酸バリウムを選定することによって、外部からの液体（水分等）の透過をさらに有効に防止することができ、電解液の劣化をさらに確実に抑制することができる。なお、水中 25、30 日間での水分吸着量として、カーボンブラック（SRF カーボン）は 19.0 % を示すのに対して、硫酸バリウムは 0.5 % と良好な値を示す。

30

【 0 0 1 5 】

また、請求項 5 に係る二次電池は、請求項 4 において、リチウムイオン二次電池とされていることを特徴としている。

【 0 0 1 6 】

そして、このような構成によれば、さらに長寿命の電池にすることができる。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、電解液の劣化を抑制することによって二次電池の製品寿命を向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【 0 0 1 8 】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【 0 0 1 9 】

本実施形態におけるシール用成形材料は、二次電池の電解液を封止するためのシール（二次電池用のシール）の成形に用いられるようになっている。

【 0 0 2 0 】

なお、二次電池としては、例えば、大容量化とされているリチウムイオン二次電池を用いることができる。

【 0 0 2 1 】

このような本実施形態におけるシール用成形材料は、シール母材としてのエチレン - α

50

オレフィン系共重合ゴムに、板状の充填剤として、板状の硫酸バリウムが含有（充填）されることによって形成されている。

【0022】

エチレン- α オレフィン系共重合ゴムとしては、例えば、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）を用いることができる。この他にも、エチレン- α オレフィン系共重合ゴムとして、エチレン-プロピレンゴム（EPM）等のゴムを用いるようにしてもよい。

【0023】

また、板状の硫酸バリウムとしては、例えば、板厚0.1～1.0〔 μm 〕かつ直径5～10〔 μm 〕（但し、平面形状がほぼ円形の場合）、あるいは、板厚0.1～1.0〔 μm 〕かつ5～10〔 μm 〕 $\times$ 5～10〔 μm 〕四方（但し、平面形状がほぼ矩形の場合）のものを用いるようにしてもよい。

【0024】

このようなシール成形用材料を用いて成形されるシールは、二次電池の封口部の封止に使用されるリング、パッキンまたはガスケット等の所望の形状に形成されたものであってよい。

【0025】

次に、図1は、本発明に係るシール用成形材料を用いて成形されたシールを備えた二次電池としてのリチウムイオン二次電池1の実施形態を示すものである。

【0026】

図1に示すように、本実施形態におけるリチウムイオン二次電池1は、金属製の有底円筒形状のケース2を有しており、このケース2内における底部側（図1における下側）には、電解液3が収容されている。なお、電解液3としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 または LiAsF_6 等のリチウム塩を、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートまたはジエチルカーボネート等の有機溶媒に溶解させた有機電解液を用いることができる。

【0027】

また、図1に示すように、電解液3中には、渦巻状の電極構造体4が浸漬されており、この電極構造体4は、带状の正極板および負極板をセパレータを介して渦巻状に巻回することによって形成されている。なお、正極板としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 またはこれらの複合酸化物を用いることができる。また、負極板としては、例えば、黒鉛や炭素材料を用いることができる。

【0028】

さらに、図1に示すように、電極構造体4には、短冊状のリード5が接続されており、このリード5は、電極構造体4からケース2の上部開口側に向かって延出されている。

【0029】

リード5の図1における上端部には、電極端子6が接続されており、この電極端子6は、ケース2の上部開口を遮蔽するプラスチック製の蓋板7を貫通するようにして蓋板7と一体的に形成されている。

【0030】

また、図1に示すように、ケース2における上部開口位置には、その内径がケース2における他の部位よりも大きく形成された大径部8が形成されており、この大径部8の下端には、段部9が、上端には、径方向における内側にヘアピン状に屈曲した屈曲部10が、それぞれ連設されている。

【0031】

さらに、図1に示すように、蓋板7における上面側には、その外径が大径部8の内径とほぼ同寸に形成された円環状のフランジ部11が形成されており、このフランジ部11は、大径部8に嵌合されている。

【0032】

さらにまた、蓋板7における下面には、ケース2内に嵌合する筒状部12が形成されて

10

20

30

40

50

おり、この筒状部 1 2 と電極構造体 4 との間には、スペーサ 1 3 が介在されている。

【 0 0 3 3 】

そして、図 1 に示すように、筒状体 1 2 とケース 2 の内周面とによって囲まれた空間内には、本実施形態におけるシールとしての O リング 1 4 が配設されている。

【 0 0 3 4 】

さらに、図 1 に示すように、屈曲部 1 0 と蓋板 7 との間にも、本実施形態におけるシールとしてのガスケット 1 5 が配設されている。

【 0 0 3 5 】

このような構成を有するリチウムイオン二次電池 1 によれば、O リング 1 4 およびガスケット 1 5 によって電解液 3 を確実に封止することができる。

10

【実施例】

【 0 0 3 6 】

次に、本発明の実施例について説明する。

【 0 0 3 7 】

なお、以下の表 1 は、シール成形用材料の試料として、実施例 1 ~ 3 と、比較例 1 ~ 3 との合計 6 種類の試料についての配合材および測定された物性を示したものであり、表 2 は、表 1 の各試料のそれぞれに充填されている各充填剤の構成を示したものである。

【 0 0 3 8 】

表 1 に示すように、各試料は、いずれも、エチレン - α オレフィン - ジエンゴムとして、エスプレン 3 0 1 A (住友化学工業社製) を用いている。

20

【 0 0 3 9 】

また、表 1 に示すように、充填剤としては、実施例 1 ~ 3 の各試料においては、板状硫酸バリウム A (堺化学工業株式会社製) が、比較例 1 の試料においては、硫酸バリウム B M H - 6 0 (堺化学工業株式会社製) が、比較例 2 の試料においては、沈降性硫酸バリウム N o 3 0 0 (堺化学工業株式会社製) が、比較例 3 の試料においては、S R F カーボンブラック (旭カーボン株式会社製) が、それぞれ用いられている。

【 0 0 4 0 】

その他、各試料には、いずれも、エチレン グリコール ジメタクリレート (Ethylene Glycol Dimethacrylate) および過酸化ジクミル (Dicumylperoxide : D C P) が配合されている。

30

【 0 0 4 1 】

これら実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 における加硫ゴムの物性試験は、以下の方法で実施した。

【 0 0 4 2 】

本試験に用いる測定用の加硫成型ゴムシート (各試料) は、表 1 に示す各配合剤を 8 インチオープンロールで混練りを行い、未加硫ゴムを得た後、この未加硫ゴムのプレスにて 1 7 0 、 1 0 分間加圧成型することによってそれぞれ作成した。

【 0 0 4 3 】

また、常態物性におけるデュロメータかたさは、J I S K 6 2 5 3 「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムのかたさ試験法」に準拠し、引張強さ及び伸び測定は、J I S K 6 2 5 1 「加硫ゴムの引張り試験方法」に準拠して測定した。

40

【 0 0 4 4 】

さらに、水透過性は、開口部 ϕ 1 8 m m の S U S 製カップに蒸留水を入れ、厚さ 1 m m の加硫成型ゴムシートを用いて蓋をし、その状態で、カップを 6 0 の恒温槽中に置き、内封された蒸留水の減少量より透過係数を算出した。

【 0 0 4 5 】

【表 1】

		試 料		
		実施例 1	実施例 2	実施例 3
配 合 材 (g)	エスプレン 301A	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	板状硫酸バリウム A	2 1 0	1 5 0	2 8 0
	硫酸バリウム BMH-60	—	—	—
	沈降性硫酸バリウム No300	—	—	—
	S R F カーボンブラック	—	—	—
	E D M A	2	2	2
	D C P	2	2	2
合計		3 1 4	2 5 4	3 8 4
物 性	かたさ (デュロメータ A)	7 7	6 7	8 6
	引張強さ (M P a)	8 . 8	7 . 6	6 . 1
	伸び (%)	1 6 0	3 0 0	8 0
	水透過係数	2.4E-13	3.6E-13	1.6E-13
	(mol · m/m ² · s · Pa)			

10

20

		試 料		
		比較例 1	比較例 2	比較例 3
配 合 材 (g)	エスプレン 301A	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	板状硫酸バリウム A	—	—	—
	硫酸バリウム BMH-60	2 1 0	—	—
	沈降性硫酸バリウム No300	—	2 1 0	—
	S R F カーボンブラック	—	—	8 0
	E D M A	2	2	2
	D C P	2	2	2
合計		3 1 4	3 1 4	3 1 4
物 性	かたさ (デュロメータ A)	7 5	8 0	7 6
	引張強さ (M P a)	4 . 2	9 . 8	1 6 . 1
	伸び (%)	2 3 0	1 9 0	1 9 0
	水透過係数	4.0E-13	5.0E-13	3.9E-13
	(mol · m/m ² · s · Pa)			

30

40

【 0 0 4 6 】

【表 2】

充填剤	粒子形状	粒子径
板状硫酸バリウム A (実施例 1 ~ 3)	板 状	5 ~ 1 0 μ m
硫酸バリウム BMH-60 (比較例 1)	大 粒 子	6 μ m
沈降性硫酸バリウム No300 (比較例 2)	微 粒 子	0 . 7 μ m
S R F カーボンブラック (比較例 3)	微 粒 子	8 0 n m

50

このような各試料については、水の透過性に関して、表 1 の最下欄および図 2 に示すような測定結果が得られた。

【 0 0 4 7 】

ここで、図 2 に示すように、実施例 1 ~ 3 の試料の方が、比較例 1 ~ 3 の試料よりも水透過性が低いこと、すなわち、水分の透過の防止に優れていることが分かる。

【 0 0 4 8 】

これは、実施例 1 ~ 3 における試料が、充填剤として板状硫酸バリウムを用いていることによるものと考えられる。

【 0 0 4 9 】

さらに、上記測定結果から、好適な板状硫酸バリウム A の含有比率は、ゴム 1 0 0 に対して 1 5 0 ~ 2 8 0 p h r であることが分かった。すなわち、板状硫酸バリウム A の含有比率が 1 5 0 p h r を下回ると、水透過係数が大きくなり、一方、2 8 0 p h r を上回ると物性（伸び）の低下が大きくなり製品使用上圧縮に対する割れなどの不具合が起きやすくなる。

10

【 0 0 5 0 】

また、実施例 1 の板状硫酸バリウムを使用した場合には、リチウムイオン電池に使用している電解液の透過量は 6 0 で 7 0 時間において 0.095 g / cm^2 であるのに対して、カーボンブラックを使用した比較例 3 においては 0.13 g / cm^2 となった。ただし、本電解液の透過量は、水透過係数と同様の方法で蒸留水の代りに電解液を封入して電解液の減少量より測定した。

20

【 0 0 5 1 】

以上述べたように、本実施形態によれば、エチレン - α オレフィン - ジエンゴムに板状の硫酸バリウムが充填されたシール成形用材料を用いることによって、外部からの液体（水分等）の透過に起因する二次電池の電解液の劣化を抑制することができ、ひいては、二次電池の製品寿命を向上させることができる。

【 0 0 5 2 】

また、このようなシール成形用材料は、電解液を有する二次電池を用いる場合には、電解液の外部への透過による揮発をも抑制することが期待できる。

【 0 0 5 3 】

なお、本発明は、前述した実施の形態に限定されるものではなく、必要に応じて種々の変更が可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 4 】

【図 1】本発明の実施形態において、リチウムイオン二次電池を示す構成図

【図 2】本発明の実施形態において、実施例および比較例の各試料についての水透過性の測定結果を示すグラフ

【符号の説明】

【 0 0 5 5 】

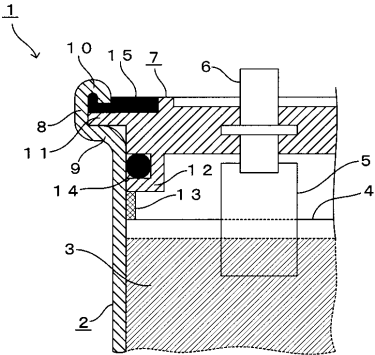
1 リチウムイオン二次電池

1 4 オリング

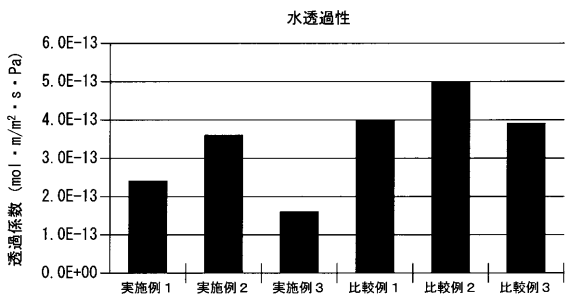
1 5 ガスケット

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(74)代理人 100117190

弁理士 玉利 房枝

(74)代理人 100120385

弁理士 鈴木 健之

(74)代理人 100123858

弁理士 磯田 志郎

(74)代理人 100148068

弁理士 高橋 洋平

(72)発明者 草間 和幸

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 永井 裕喜

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 長野 朗一

東京都台東区台東 1 丁目 1 番 1 4 号 株式会社荒井製作所内

(72)発明者 石井 直人

東京都台東区台東 1 丁目 1 番 1 4 号 株式会社荒井製作所内

Fターム(参考) 5H011 AA17 CC06 EE04 FF03 GG02 HH03 HH08 HH19 JJ02