



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114041237 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 11

(21) 申请号 202080048841.3

(22) 申请日 2020.09.04

(30) 优先权数据

2019-176424 2019.09.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.12.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/033602 2020.09.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/059927 JA 2021.04.01

(71) 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 高桥忠义 喜古知裕 中村理奈

大坪修一 大馆一之

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 王亚爱

(51) Int.Cl.

H01M 50/578 (2021.01)

H01M 50/109 (2021.01)

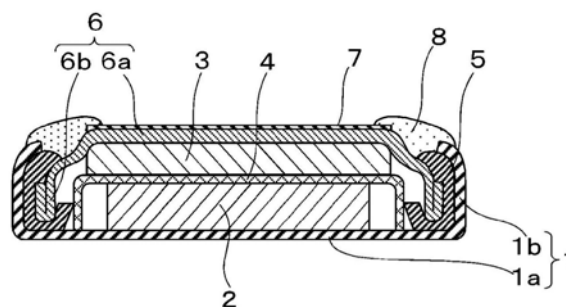
权利要求书1页 说明书19页 附图5页

(54) 发明名称

硬币形电池

(57) 摘要

硬币形电池具有:具有底板部和从该底板部的周缘竖起的侧部的电池壳体;具有顶板部和从该顶板部向所述侧部的内侧延伸的周缘部的封口板;被压缩地介于所述侧部与所述周缘部之间存在的垫片;被所述电池壳体、所述封口板以及所述垫片密闭的发电要素;和配置于所述电池壳体以及所述封口板的至少一方的外侧表面的压敏导电膜,所述压敏导电膜具有:保持导电性粒子的第一弹性体层;和配置于第一弹性体层的至少一方的面且在第一弹性体层中保持的导电性粒子当中至少一部分的导电性粒子与之相接的第二弹性体层,所述导电性粒子的平均粒径为第一弹性体层的弹性体部分的厚度以上,所述导电性粒子在所述第一弹性体层的平面方向上单层地配置。



1. 一种硬币形电池,具有:
具有底板部和从该底板部的周缘竖起的侧部的电池壳体;
具有顶板部和从该顶板部向所述侧部的内侧延伸的周缘部的封口板;
被压缩地介于所述侧部与所述周缘部之间的垫片;
被所述电池壳体、所述封口板以及所述垫片密闭的发电要素;和
配置于所述电池壳体以及所述封口板的至少一方的外侧表面的压敏导电膜,
所述压敏导电膜具有:
保持导电性粒子的第一弹性体层;和
配置于第一弹性体层的至少一方的面且与在第一弹性体层中保持的导电性粒子当中至少一部分的导电性粒子相接的第二弹性体层,
所述导电性粒子的平均粒径为第一弹性体层的弹性体部分的厚度以上,所述导电性粒子在第一弹性体层的平面方向上单层地配置。
2. 根据权利要求1所述的硬币形电池,其中,
所述导电性粒子的平均粒径比第一弹性体层的弹性体部分的厚度大。
3. 根据权利要求1或2所述的硬币形电池,其中,
第二弹性体层与所述电池壳体以及所述封口板的至少一方的外侧表面相接地配置。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的硬币形电池,其中,
与第二弹性体层相接的所述导电性粒子朝向与第二弹性体层相反一侧比第一弹性体层的弹性体部分更突出。

硬币形电池

技术领域

[0001] 本发明涉及硬币形电池(コイン形電池),更详细地,涉及提高了针对误饮的安全性的硬币形电池。

背景技术

[0002] 硬币形电池作为小型设备、存储器备份等的电源而广泛使用。在一般的硬币形电池中,发电要素包含颗粒状的正极以及负极、介于这些电极间的隔板和电解液,在该发电要素被收容于由电池壳体、封口板以及垫片(ワスケツト)构成的外包装体的状态下,将电池壳体的开口部通过隔着垫片铆接在封口板的周缘部来进行密闭。

[0003] 伴随硬币形电池的用途的扩大,误饮事故件数也增加,硬币形电池的误饮对策的重要性增加。若硬币形电池被送进生物体内,电池壳体以及封口板各自的端子面就会与体液接触,从而正负极间短路。由于该短路而流动伴随水的电分解的电流,从而负极端子侧的体液变化为碱性。该碱性的体液会给食道壁等生物体组织带来损伤。

[0004] 在专利文献1中记载了应对硬币形电池的误饮的技术。在该技术中,使用压敏型的量子隧道复合涂层(quantum tunneling composite coating:QTCC)的膜,其在硅酮弹性体这样的聚合物基质中分散有在粒子表面具有纳米尺度的粗糙度的导电性微粒子。该压敏涂层膜若被施加阈值以上的加压力,导电性微粒子间的距离就会靠近,通过量子隧道效应成为导电状态,反之,即使被施加不足阈值的加压力,也由于导电性微粒子间的距离远离而得不到量子隧道效应,维持电绝缘状态。根据专利文献1,通过这样的压敏涂层膜覆盖硬币形电池的正极或者负极端子的至少一方,使压敏导电性的阈值比在人体的消化管内受到的压力大。由此,在误饮了硬币形电池时,能防止消化管内的电池的短路。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:美国专利第9741975号说明书

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 专利文献1记载的上述的压敏涂层膜处于在粒子表面具有纳米尺度的粗糙度的导电性粒子彼此大致均匀地分散在聚合物基质中的状态。在使该压敏涂层膜通过加压而通电的情况下,需要在通电方向上使导电性粒子间的距离靠近至发现量子隧道效应的程度,在相对于加压力的响应性上存在制约。即,即使加压力为用于通电的阈值以上,若是阈值附近,则也会使通电时的电阻高,在本来要求低电阻的硬币形电池中不能充分发挥电池性能。此外,即使施加充分的加压力,在通电时,电流也会集中在表面粗糙的导电性粒子的接触部分。该电流的集中产生局部的发热,会引起聚合物基质、导电性粒子自身的劣化,从而关系到电池电阻的上升。

[0010] 本发明的课题在于,提供硬币形电池,即使在压敏导电性的阈值以上的加压下,也

能迅速实现低电阻的通电状态,此外,在通电状态下由加压力引起的电池电阻的变动和极端的电流集中少,进而具有即使重复使用也能发现所期望的压敏导电性的压敏导电功能,并且误饮时的安全性也卓越。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 本发明的上述课题通过下述的手段解决。

[0013] (1)

[0014] 硬币形电池具有:具有底板部和从该底板部的周缘竖起的侧部的电池壳体;具有顶板部和从该顶板部向所述侧部的内侧延伸的周缘部的封口板;被压缩地介于所述侧部与所述周缘部之间的垫片;被所述电池壳体、所述封口板以及所述垫片密闭的发电要素;和配置于所述电池壳体以及所述封口板的至少一方的外侧表面的压敏导电膜,所述压敏导电膜具有:保持导电性粒子的第一弹性体层;和配置于第一弹性体层的至少一方的面且与在第一弹性体层中保持的导电性粒子当中至少一部分的导电性粒子相接的第二弹性体层,所述导电性粒子的平均粒径为第一弹性体层的弹性体部分的厚度以上,所述导电性粒子在第一弹性体层的平面方向上单层地配置。

[0015] (2)

[0016] 在(1)记载的硬币形电池基础上,所述导电性粒子的平均粒径比第一弹性体层的弹性体部分的厚度大。

[0017] (3)

[0018] 在(1)或(2)记载的硬币形电池基础上,第二弹性体层与所述电池壳体以及所述封口板的至少一方的外侧表面相接地配置。

[0019] (4)

[0020] 在(1)~(3)中任一项记载的硬币形电池基础上,与第二弹性体层相接的所述导电性粒子朝向与第二弹性体层相反一侧比第一弹性体层的弹性体部分更突出。

[0021] 在本发明中,使用“~”表征的数值范围是指包含在其前后记载的数值作为下限值以及上限值的范围。

[0022] 发明的效果

[0023] 本发明的硬币形电池能在压敏导电膜的阈值以上的加压下迅速实现低电阻的通电状态,此外,在通电状态下加压力引起的电池电阻的变动和极端的电流集中少,进而,即使重复使用也能发现所期望的压敏性。

附图说明

[0024] 图1是表示一般的硬币形电池的形态的概略截面图。

[0025] 图2是表示本发明的硬币形电池的优选的形态的概略截面图。

[0026] 图3是表示本发明的硬币形电池的优选的形态的概略截面图。

[0027] 图4是表示本发明的硬币形电池的优选的形态的概略截面图。

[0028] 图5是表示本发明的硬币形电池的优选的形态的概略截面图。

[0029] 图6是表示本发明的硬币形电池的优选的形态的概略截面图。

[0030] 图7是表示本发明的硬币形电池的优选的形态的概略截面图。

[0031] 图8是表示本发明的硬币形电池的优选的形态的概略截面图。

- [0032] 图9是表示本发明的硬币形电池的优选的形态的概略截面图。
- [0033] 图10是表示本发明中所用的压敏导电膜的优选的形态的示意截面图。
- [0034] 图11是表示本发明中所用的压敏导电膜的优选的形态的示意截面图。
- [0035] 图12是表示本发明中所用的压敏导电膜的优选的形态的示意截面图。
- [0036] 图13是表示本发明中所用的压敏导电膜的优选的形态的示意截面图。

具体实施方式

[0037] [硬币形电池]

[0038] 参考附图来说明本发明的硬币形电池的优选的实施方式。另外,各附图是用于使本发明的理解容易的说明图,各构件的尺寸或者相对的大小关系等有为了说明的方便而改变大小的情况,并不是原样不变地示出实际的关系。此外,本发明中规定的事项以外并不限定于这些附图中所示的外形、形状。本发明中,“硬币形电池”也包含纽扣形电池。即,硬币形电池的形狀以及直径并没有特别限定。例如,电池的厚度比直径大的纽扣形电池也包含在硬币形电池中。

[0039] 图1是概略地表示一般的硬币形电池的结构的纵截面图。图1所示的硬币形电池具备由电池壳体1、封口板6和垫片5构成的外包装体。

[0040] 电池壳体1具有底板部1a和从该底板部1a的周缘竖起的侧部1b,是俯视观察下圆形的浅底的电池罐。

[0041] 封口板6具有顶板部6a和从该顶板部6a向电池壳体1的侧部1b的内侧延伸的周缘部6b。

[0042] 垫片5在电池壳体1的侧部1b的内侧,且以被压缩的状态介于该内侧与封口板6的周缘部6b之间存在。即,垫片5配置在电池壳体1的侧部1b的内侧且封口板6的周缘部6b的外侧,将电池壳体1与封口板6之间的间隙密封。此外,为了将电池壳体1和封口板6电绝缘,垫片5优选配置为包括周缘部6b的端部在内地覆盖封口板6的周缘部6b。

[0043] 在外包装体的内部收容发电要素。发电要素包含正极2、负极3、隔板4以及电解液(未图示)。在图示例中,正极2与电池壳体1的底板部1a相接配置。因而,电池壳体1的底板部1a的外侧表面作为正极端子发挥功能。另一方面,负极3与封口板6的顶板部6a相接配置。因而,封口板6的顶板部6a的外侧表面作为负极端子发挥功能。

[0044] 在图1的形态中,电池壳体1的形成材料期望使用在正极电位下具有耐腐蚀性的金属板。例如在锂电池的情况下,作为电池壳体1的形成材料,期望使用不锈钢(SUS430、SUS444、SUS329J等)、钛、钛合金等。期望在电池壳体的外面侧形成镍镀覆层。

[0045] 在图1的形态中,封口板6的形成材料只要作为负极端子发挥功能,就没有特别限制。作为封口板6的形成材料,优选使用具有给定的机械强度的金属板,这当中,适合不锈钢(SUS304、SUS316、SUS430等)。此外,还能使用廉价的普通钢、碳素钢等的金属板。所谓普通钢,是JIS中规定的SS材料、SM材料、SPCC材料那样的钢材。碳素钢是S10C、S20C、S30C、S45C、S55C那样的钢材,属于机械构造用合金钢。在使用普通钢、碳素钢的情况下,期望在电池的内面侧形成防锈用的镀覆层(例如镍镀覆层)。通常在由普通钢、碳素钢形成的封口板的内面侧和外面侧两面形成镍镀覆层。此外,在由不锈钢形成的封口板的外面侧也形成镍镀覆层。

[0046] 本发明的硬币形电池在电池壳体1以及封口板6的至少一方的外侧表面(即,正极端子的外侧表面以及负极端子的外侧表面当中至少一方的面)配置后述的压敏导电膜。被该压敏导电膜覆盖的范围能在不损耗本发明的效果的范围内对应于目的而适当设定。说明压敏导电膜的配置形态的优选的示例。

[0047] <压敏导电膜的配置-1>

[0048] 如图2所示那样,能与封口板6的顶板部6a的外侧表面相接地设置压敏导电膜7。在该情况下,在封口板6的顶板部6a以外的露出部位,为了防止误饮时的外部短路,需要实施绝缘性涂层8。通过该绝缘性涂层8,将位于压敏导电膜7与垫片5之间的、封口板6的侧部6b的外侧表面涂敷。从更可靠地防止误饮时的体液的侵入的观点来看,该绝缘性涂层8优选实施为从压敏导电膜7的端部到电池壳体1的侧部1b的端部并覆盖该两端部(图2中示出该形态)。

[0049] <压敏导电膜的配置-2>

[0050] 如图3所示那样,还能设为将封口板6的顶板部6a的外侧表面、和到封口板6的周缘部6b的外侧表面当中被垫片5覆盖的部分为止之间用压敏导电膜7直接覆盖的形态。在该情况下,封口板6的外侧表面由于没有露出部分,因此不一定非要进行基于绝缘性涂层8的处理。但从更可靠地防止误饮时的体液的侵入和外部短路的观点来看,优选从压敏导电膜7的端部到电池壳体1的侧部1b的端部并覆盖该两端部来实施绝缘性涂层8(图3中示出该形态)。

[0051] <压敏导电膜的配置-3>

[0052] 还能如图4所示那样,与电池壳体1的外侧表面相接地遍及其整体设置压敏导电膜7。在该情况下,电池壳体1的侧部1b的端部为了防止误饮时的外部短路而需要实施绝缘性涂层8。该绝缘性涂层8出于更可靠地防止误饮时的体液的侵入和外部短路的观点,能从压敏导电膜7的端部设置到封口板6的周缘部6b。此外,还能实施为从压敏导电膜7的端部到封口板6的顶板部6a的端部并覆盖该两端部(图4中示出该形态)。

[0053] <压敏导电膜的配置-4>

[0054] 还能如图5所示那样,还能设为将电池壳体1的外侧表面、和从电池壳体1的侧部1b的端部到垫片5的中途为止之间用压敏导电膜7直接覆盖的形态。在该情况下,由于电池壳体1的表面没有露出部分,因此不一定非要进行基于绝缘性涂层8的处理。但出于更可靠地防止误饮时的体液的侵入和外部短路的观点,还能从压敏导电膜7的端部到封口板6的周缘部6b设置绝缘性涂层8。此外,还能实施绝缘性涂层8以使得覆盖从压敏导电膜7的端部至封口板6的顶板部6a的端部、即两端部(图5中示出该形态)。

[0055] 另外,图2~图5所示的绝缘性涂层8能在将压敏导电膜配置在硬币形电池后进行涂敷,但本发明并不限定于该形态。作为涂敷方法,例如能举出如下方法:在将使绝缘性材料溶于溶剂而调制的涂层液进行涂布或喷雾后,使溶剂挥发,由此形成绝缘膜。

[0056] 关于压敏导电膜的配置1~4,如上述那样,优选设置绝缘性涂层8。另一方面,通过约束承担压敏导电膜的导电性的导电性粒子的配置,能对压敏导电膜赋予即使是阈值以上的加压力也不向面方向导通的各向异性的功能。通过使用这样的各向异性压敏导电膜,从而仅将该压敏导电膜配置成覆盖电池表面的所期望的部位,即使不设置绝缘性涂层8,也能更可靠地防止误饮时的体液的侵入和外部短路。对这样的形态的示例进行说明。另外,关于

用于使对压敏导电膜发现各向异性的功能的导电性粒子的配置,之后叙述详细。

[0057] <压敏导电膜的配置-5>

[0058] 在图6所示的压敏导电膜的配置中,设为以下的形态,即用具有各向异性的功能的压敏导电膜7一体地进行覆盖以使得将封口板6的在外侧表面露出的部分的整体覆盖,从这里覆盖到电池壳体1的侧部1b的端部,并将该端部覆盖。该形态由于压敏导电膜7不在面方向上导通,因此即使不实施绝缘性涂层8,也能更可靠地防止误饮时的外部短路,因而优选。

[0059] (图6中示出该形态)。

[0060] <压敏导电膜的配置-6>

[0061] 如图7所示那样,还能设为用具有各向异性的功能的压敏导电膜7一体地进行覆盖的形态,使得覆盖电池壳体1的外侧表面整体,从该外侧表面覆盖到封口板6的周缘部6b。该形态优选设为以下形态,即用压敏导电膜7一体地将电池壳体1的外侧表面整体并从该外侧表面到封口板6的顶板部6a的端部或者其附近覆盖。该形态即使不实施绝缘性涂层8,也能更可靠地防止误饮时的外部短路,因而优选。

[0062] 压敏导电膜的结构细节之后叙述,在压敏导电膜隔着第二弹性体层10与电池壳体、封口板相接的情况下,还能设为如下形态:将第二弹性体层10作为绝缘性涂层设于所期望的部位,在该第二弹性体10上的所期望的部位,在平面方向上设置单层且包含相互非接触地配置的导电性粒子的第一弹性体层9。在图8以及图9示出这样的形态的一例。

[0063] (压敏导电膜)

[0064] 本发明中所用的压敏导电膜是如下那样的压敏导电膜:在未从外部被施加一定以上的加压力时处于绝缘(高电阻)状态,在从外部施加了一定以上的加压力的情况下,能在膜厚方向上做出导电(低电阻)状态。

[0065] 本发明中所用的压敏导电膜具有:第一弹性体层,其保持导电性粒子;和第二弹性体层,其配置于第一弹性体层的至少一方的面,并与在第一弹性体层中保持的导电性粒子当中至少一部分的导电性粒子相接。所述导电性粒子在第一弹性体层的平面方向上单层地配置。

[0066] 对本发明中所用的压敏导电膜的优选的实施方式进行说明。

[0067] -压敏导电膜[形态1]-

[0068] 使用图10所示的示意截面图来说明本发明中所用的压敏导电膜的优选的一例(形态1)。形态1的压敏导电膜12具有:第一弹性体层9,其保持导电性粒子11(将第一弹性体和导电性粒子11合起来称作第一弹性体层9);和第二弹性体层10,其配置于第一弹性体层9的下表面,并与导电性粒子11的至少一部分相接。第二弹性体层10作为导电性粒子11与导电性基材13(相当于硬币形电池的封口板或电池壳体)之间的绝缘层发挥功能。

[0069] 导电性粒子11使其平均粒径比第一弹性体层9的弹性体部分的厚度大,且导电性粒子11的至少一部分从第一弹性体层9的弹性体部分突出。若考虑制造面,则在形态1中,优选在第一弹性体层9中保持且与第二弹性体层10相接的导电性粒子11不在第二弹性体层10一侧突出。

[0070] 在形态1中,在从外部通过接触端子(外部端子)在压敏导电膜12的厚度方向(图10的从上向下)上施加一定以上的压力的情况下,在第一弹性体层9中保持的导电性粒子11冲破第二弹性体层10,通过导电性粒子11将导电性基材13和外部端子电连接。即,形成“外部

端子-导电性粒子11-导电性基材13”的电路。在该电路的导通中,弹性体层并不参与,所以电阻不依赖于来自外部的加压力,因而能实现低电阻的导通状态。

[0071] 在形态1中,导电性粒子在第一弹性体层9的平面方向上单层地配置。因此,压敏导电膜通过向其厚度方向的加压而在膜厚方向上迅速做出低电阻的通电状态。

[0072] 另外,在本发明中,所谓“导电性粒子在第一弹性体层的平面方向上单层地配置”,是指导电性粒子在第一弹性体层的平面方向上实质上单层地配置。即,也可以在不损害本发明的效果的范围内,在第一弹性体层的一部分,2个以上的导电性粒子在第一弹性体层的厚度方向上重合(例如粒子置于导电性粒子之间、或者2个粒子在膜厚方向上重叠的状态)而存在。“导电性粒子在第一弹性体层的平面方向上单层地配置”的形态是构成第一弹性体层的全部导电性粒子当中70%(个数基准)以上在膜厚方向上不重合而单层地配置,也优选全部导电性粒子在膜厚方向上不重合而单层地配置。

[0073] 如上述那样,导电性粒子11的平均粒径比第一弹性体层9的弹性体部分的厚度大,且导电性粒子11的至少一部分从第一弹性体层9的弹性体部分突出。所谓从第一弹性体层9的弹性体部分突出,是指处于导电性粒子11能与外部端子(接触端子)直接接触的状态。即,包含导电性粒子11的粒径和第一弹性体层9的弹性体部分的厚度为相同的情况。

[0074] 此外,优选设定成导电性粒子11的平均粒径比第一弹性体层9的弹性体部分与第二弹性体层10的总厚度大。由此一来,在加压到一定以上从而使导电性粒子11与导电性基材13接触的状态下,能可靠地保证该导电性粒子11与外部端子的接触,能更加抑制与压力变化相伴的电阻的变动。

[0075] 形态1的压敏导电膜若放开所施加的压力,第一弹性体层9以及第二弹性体层10的弹性就复合地发挥作用,能使导电性粒子11回到加压前的位置(图10的状态)。通过导电性粒子11回到加压前的位置,第二弹性体层10的破损也通过自身的弹性而被堵塞,能恢复初始的绝缘状态。将该恢复性在本发明中称作“自我修复性”。

[0076] 通过压敏导电膜12示出自修复性,即使从电子设备插拔硬币形电池,也能防止误饮时的外部短路,并且在使用时针对设备的端子的施加压力实现稳定的导通状态。

[0077] 接着,更详细地说明形态1中的导电性粒子11、第一弹性体层9、第二弹性体层10。

[0078] --导电性粒子11--

[0079] 导电性粒子11是一次粒子以及二次粒子,优选是一次粒子。这是因为,导电性粒子11被外部端子推压,使第二弹性体层10破损,在与导电性基材13直接接触的状态下,能达成更低电阻的稳定的导通状态。导电性粒子11优选是圆球状。能通过进行放大观察等来掌握是圆球状。在本发明中,所谓“圆球状”是指是球体,但不仅包含球体是完全的球形情况,还包含是一眼看上去能掌握为球形的大致球形情况。

[0080] 在导电性粒子11为圆球状的情况下,优选以下式表征的圆球度为70~100。

[0081] 圆球度 $=100 \times [1 - (S_a - S_b) / S_a]$

[0082] S_a :导电性粒子的平面图像中的导电性粒子的外切圆的面积

[0083] S_b :导电性粒子的平面图像中的导电性粒子的内切圆的面积

[0084] 对随机50个本发明中所用的导电性粒子11进行显微镜观察,将基于它们的平面图像得到的外切圆以及内切圆的面积代入上述式,算出50个各自的圆球度,将圆球度定义为这50个各自的圆球度的值的平均值。

[0085] 此外,在导电性粒子11为圆球状的情况下,也可以以圆形度规定其形状。圆形度能基于导电性粒子或保持导电性粒子的膜的俯视观察来决定。圆形度将最大值设为1,图形越复杂则数值越小。圆形度能用如下的计算式求取。

[0086] $\text{圆形度} = 4\pi \times (\text{面积}) \div (\text{周长})^2$

[0087] 例如,在半径为10的正圆的情况下,圆形度 = “ $4\pi \times (10 \times 10 \times \pi) \div (10 \times 2 \times \pi)^2$ ” = 1 (最大值)。即,在圆形度中,正圆是最不复杂的图形。顺带一提,正方形的圆形度为0.785,正三角形的圆形度为约0.604,正三角形一方成为比正方形复杂的图形。导电性粒子11的圆形度优选为0.7~1.0。

[0088] 作为导电性粒子11的材料,只要能确保导电性,就没有特别限定。例如能举出金属粒子、金属被覆粒子、导电性非金属粒子(石墨等)。

[0089] 作为金属粒子,能举出Au、Ag、Cu、Ni、Pd、铂等。作为金属被覆粒子,能使用铜-银被覆粒子、玻璃-银被覆粒子、二氧化硅-银被覆粒子、二乙烯基苯共聚物-Ni/Au被覆粒子等。若考虑成本以及导电性能,优选玻璃-银被覆粒子、二氧化硅-银被覆粒子等。作为导电性非金属粒子,优选球状的中间相碳微珠(メソカーボンマイクロビーズ)、经过了球形化处理的人造石墨等。

[0090] 出于设备使用时的导电性粒子与电池的接触稳定性,作为导电性粒子,优选与电池外表面的镍镀覆相同,是Ni系的金属粒子。此外,也可以出于提高导电性等目的而包含一部分添加剂。

[0091] 导电性粒子11的平均粒径d优选是 $10 \leq d \leq 200 \mu\text{m}$ 。将平均粒径设为体积基准中径。所谓中径,相当于将粒径分布表征作为累积分布时的累积50%。第一弹性体层中所用的导电性粒子优选粒度分布被某种程度单分散化的导电性粒子。在第一弹性体中保持的全部导电性粒子11当中70%(个数基准)以上、优选80%以上、进一步优选90%以上、特别优选全部导电性粒子11的粒径处于平均粒径 $\pm$ 平均粒径 $\times 0.5$ 的范围内,进一步优选地,处于平均粒径 $\pm$ 平均粒径 $\times 0.4$ 的范围内。粒度分布的测定方法例如可以是基于激光衍射散射法所进行的设备分析,或者也可以从实际的膜的表面测定粒度。

[0092] 通过平均粒径d为 $10 \mu\text{m}$ 以上,导电性粒子11的可操作性提升,此外,能更可靠地在平面方向上将导电性粒子11配置成所期望的单层。导电性粒子11的平均粒径d优选为 $20 \mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $30 \mu\text{m}$ 以上。另一方面,通过导电性粒子11的平均粒径d为 $200 \mu\text{m}$ 以下,能抑制压敏导电膜7的总厚度,能提高向硬币形电池的适用性。硬币形电池决定用于与使用设备相对应的尺寸规格(厚度、直径)。从抑制为标准公差内的尺寸并还确保电池容量的观点来看,导电性粒子11的平均粒径d更优选 $150 \mu\text{m}$ 以下,进一步优选 $100 \mu\text{m}$ 以下。

[0093] 上述的导电性粒子的说明电优选地适用于后述的形态2~4。

[0094] 关于作为利用了上述导电性粒子的压敏导电膜但更优选的形态的各向异性压敏导电膜,在此说明能适用于本发明的形态。各向异性压敏导电膜通常不形成在压敏导电膜的面方向上横穿的电路,在膜厚方向上,加压部分导通。但在本发明,例如在上述的压敏导电膜的配置-5和配置-6的情况下,如从这些形态理解的那样,仅配置于垫片的部分能发现各向异性的导电即可。这样的压敏导电膜也在本发明中是各向异性压敏导电膜的一形态。作为这样的压敏导电膜的具体的印象,在俯视观察硬币形电池的情况下,是以与在表面露出的垫片部分同等或比其大的面积圆圈(ドーナツ)状地存在各向异性的导电部分的形态。

此外,在本发明中,各向异性压敏导电膜可以整面具有各向异性的导电性。所谓发现各向异性的导电,是指导电性粒子彼此不管在无负荷和载荷施加时的哪一者时,在面方向上都不接触而形成面方向的电路。相邻的相互非接触的导电性粒子间的距离优选为 $10\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$,更优选为 $50\sim 300\mu\text{m}$,进一步优选为 $100\sim 200\mu\text{m}$ 。

[0095] 在此,以下记载压敏导电膜的加压力所引起的电阻变化的测定方法等。

[0096] 例如,能在金属板上贴附膜,从上部触碰端子,用直流法或交流法测定压敏导电膜的加压力所引起的电阻变化。在直流法中,根据测定时间,会受到发热的影响从而得不到稳定的值,因此优选交流法。此外,为了可靠地确认与硬币形电池的接合面的影响、膜自身是否发现各向异性的导电,优选在将压敏导电膜配置于硬币形电池的状态下,用交流法(1KHz)进行测定。测定优选对多处进行。例如,膜的中心和最外周近旁附近2处合计3处、优选地,进一步在膜的中心与最外周之间加入2处的合计5处以上。关于测定处,也可以测定这以外的部分,但还能通过以一定间隔例如1mm间隔进行测定,来确认膜的均匀性。在各向异性的导电确认中测定铆接部近旁的正极壳体或封口板。在没有各向异性的情况下,成为比单独电池低的电阻值。作为进行加压的载荷,为 $0.1\sim 10\text{N}$ 、优选为 $0.3\sim 7\text{N}$ 、进一步优选为 $0.5\sim 5\text{N}$ 。

[0097] 具有用上述那样的测定方法测定的压敏导电膜的电池的电阻值在接近于无负荷的状态(例如 0.01N)下,优选为 500Ω 以上,更优选为 1000Ω 以上。在阈值以上的加压力下,优选为 50Ω 以下,更优选为 30Ω 以下,进一步优选为 10Ω 以下。此外,在预先用未配置压敏导电膜的电池单体测定电阻值时,还能从配置了压敏导电膜的电池的电阻值减去该电阻值来评价压敏导电膜的电阻值。基于该差分的电阻值在阈值的加压力以上时优选为 10Ω 以下,更优选为 5Ω 以下,进一步优选为 2Ω 以下。另外,一般的硬币形电池的电阻根据尺寸而有不同,通常为 $3\Omega\sim 40\Omega$ 程度。

[0098] --第一弹性体层9--

[0099] 第一弹性体层9是保持导电性粒子11、此外用于实现自我修复性的层。作为第一弹性体层9,能使用硅酮系、丙烯酸系、聚氨酯系(ウレタン系)等各种弹性体。

[0100] 此外,对第一弹性体层9的物性值进行说明,构成第一弹性体层9的弹性体部分的100%模量(モジュラス)优选为 0.1MPa 以上,更优选为 0.5MPa 以上,进一步优选为 1.0MPa 以上。通过将构成第一弹性体层9的弹性体部分的100%模量设为 0.1MPa 以上,能更可靠地发现自我修复性,通过提高100%模量,能更加提高自我修复性。构成第一弹性体层9的弹性体部分的100%模量通常为 10MPa 以下,设为 7MPa 以下比较实际。100%模量是通过依据JIS K 6251的拉伸试验得到的弹性体的100%伸长时(2倍伸长时)的应力值,是指用拉伸载荷除以试验片的试验前的截面积而得到的值。

[0101] 导电性粒子11的从第一弹性体层9的弹性体部分表面的突出部分的高度优选为导电性粒子11的平均粒径 d 的一半以下($1/2d$ 以下),更优选比导电性粒子11的平均粒径 d 的一半小(优选 $4/9d$ 以下)。通过设为这样的突出高度,能将导电性粒子3更可靠地保持在第一弹性体层9内,能更加提高自我修复性。此外,导电性粒子11的从第一弹性体层9的弹性体部分表面起的突出部分的高度优选设为 $1/20d$ 以上,更优选设为 $1/10d$ 以上。由此一来,能更可靠地保证与外部端子的接触时的高响应性。进而,导电性粒子11的突出高度优选比第二弹性体层的厚度大。

[0102] 第一弹性体层9的弹性体部分的体积电阻率优选为 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0103] 将第一弹性体或其前体与导电性粒子11的体积比优选地设为[第一弹性体或其前体]:[导电性粒子11]=0.1:1~20:1,更优选地设为[第一弹性体或其前体]:[导电性粒子11]=0.3:1~16:1,进一步优选地设为[第一弹性体或其前体]:[导电性粒子11]=0.5:1~14:1,根据需要混合在溶媒中,从而得到混合液(导电性粒子的分散液),涂布该混合液以使得导电性粒子11成为单层,使其干燥或者硬化,能由此进行压敏导电膜12的第一弹性体层9的形成。通过设为上述的体积比,能通过第一弹性体更可靠地保持导电性粒子11,此外,导电性粒子11与外部端子的接点也能充分确保。

[0104] 例如,通过设为体积比[第一弹性体或其前体]/[导电性粒子11]=0.5/1以上,从而能将导电性粒子11的从第一弹性体层9的弹性体部分表面起的突出部分的高度设为导电性粒子11的平均粒径d的一半以下(1/2d以下)。因此,能将导电性粒子11更可靠地保持在第一弹性体层9内,能防止导电性粒子11的脱落。

[0105] 为了在压敏导电膜的整面发现各向异性,将上述体积比设为[第一弹性体或其前体]:[导电性粒子11]=0.5:1~14:1,优选设为2:1~14:1的范围,来进行成膜。通过相关的成膜,能更可靠地将导电性粒子11遍及压敏导电膜的整面且相互非接触地配置在第一弹性体层9中。此外,还能在不损害所期望的压敏导电性能的范围,例如将球状的硅酮弹性体粉末、硅酮树脂粉末等固体状的电绝缘性粒子(例如信越化学工业制KMP-601)作为第一弹性体调配到上述混合物中,进行成膜。

[0106] 第一弹性体层的弹性体部分的厚度能考虑导电性粒子的粒径、自我修复性能等适宜设定。例如能设为5~100 μm ,更优选10~100 μm ,进一步优选20~100 μm 。该优选的层厚也优选地适用于后述的形态2~4。

[0107] --第二弹性体层10--

[0108] 第二弹性体层10是用于保证电绝缘性直到处于一定的加压状态为止的层。此外,和第一弹性体层一起复合地发挥作用来实现自我修复性。

[0109] 第二弹性体层10优选抗拉强度为0.05MPa以上。通过将第二弹性体层10的抗拉强度设为0.05MPa以上,在解除了加压状态时,能使由于导电性粒子11而破损的第二弹性体层10更可靠地恢复。此外,第二弹性体层10的抗拉强度优选为8.0MPa以下。通过将抗拉强度设为8.0MPa以下,在进行了加压时,能通过导电性粒子11更可靠地冲破第二弹性体层10。

[0110] 所谓抗拉强度,是在依据JIS K 6251进行了测定时,用在拉伸到试验片切断为止时记录的最大的拉伸力除以试验片的试验前的截面积而得到的值。

[0111] 对第二弹性体层谋求电绝缘性,其体积电阻率优选为 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上,更优选为 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0112] 第二弹性体层的厚度能考虑导电性粒子的粒径、绝缘性能等适宜设定。例如能设为0.1~100 μm ,更优选1~80 μm ,进一步优选2~50 μm 。该优选的层厚也优选地适用于后述的形态2~4。

[0113] 在本发明中所用的压敏导电膜中,第一弹性体层的弹性体部分的厚度与第二弹性体层的厚度的关系能适宜设定。从以更高水平实现低电阻的快速的压敏导电性和自我修复性的兼顾的观点来看,优选第一弹性体层的弹性体部分的厚度比第二弹性体层的厚度厚。

[0114] 本发明中所用的压敏导电膜能设为使第二弹性体层薄的形态,这在本发明的硬币型电池的性能的提升、电池的尺寸上的制约的减少上为大的优点。基于与专利文献1记载的技术的对比来在以下说明通过将第二弹性体层形成得薄而得到的技术上的作用。

[0115] 在专利文献1中的压敏型的量子隧道复合涂层(QTCC)中,在干燥状态(没有液体的状态)下,对纽扣电池用平面状的一定面积的端子(电极)施加载荷,并用直流法监视电池的电压。

[0116] 在单独纽扣电池(无QTCC)的情况下,在端子(电极)触碰到电池后,在1N/sq cm的载荷急剧发现电池电压(闭路电压),之后成为固定的电池电压值。另一方面,在表面配置了QTCC的纽扣电池中,从载荷超过25N/sq cm附近起,在位移量0.1~0.2mm的范围内,电池电压(闭路电压)慢慢增加,在100N/sq cm的载荷下,成为与单独纽扣电池(无QTCC)的情况同等的电池电压值,之后成为固定。

[0117] 据此可知,QTCC通过在25N/sq cm到100N/sq cm的载荷范围内膜厚减小0.1~0.2mm,膜自身的电阻值发生变化。在实际的设备的端子等中,还有前端尖的状态的端子,若仅将一部分集中并较强地按压,则该部分的膜厚局部变薄而导通,成为各向异性导电状态。如此地,在各向异性导电状态下,电流集中到局部的导通部分,由于焦耳热引起构成膜的树脂部分的劣化等。

[0118] 与此相对,在本发明中所用的压敏导电性膜的情况下,能将第二弹性体层也设计成极薄膜,其结果,能通过加压瞬时地形成“外部端子-导电性粒子-电池端子”的电路。并且,还能抑制到几乎不出现载荷引起的电阻值的变化水平。

[0119] 此外,在本发明中所用的压敏导电膜中,由于不会引起QTCC那样的极端的电流集中,因此即使应用于各种设备中,也能充分发挥电池性能。此外,本发明的压敏导电性膜的厚度的制约少,能将其厚度设为所期望的薄膜状。因此,能防止电池容量受到限制、或者向设备装备时出现尺寸上的影响。

[0120] 在本发明中所用的压敏导电膜中,在第一弹性体层以及第二弹性体层中,也可以为了确认层形成时的涂布状态的良好与否而包含颜料、染料等。如果能用辐射长波长的紫外线(波长315-400nm、UVA、Ultraviolet A)的黑光灯照亮膜表面来确认涂布状态的良好与否,则通常光下不知道的膜的涂布状态的确认就变得容易。

[0121] 说明上述的绝缘性涂层8的材料,在绝缘性涂层8的构成材料中,能与第一弹性体层、第二弹性体层同样地使用弹性体材料。例如能使用苯乙烯丁二烯橡胶(スチレンブタジエンゴム)、丁二烯橡胶(ブタジエンゴム)、丁基橡胶、含氟橡胶等橡胶系材料。此外,也可以为了确认绝缘性涂层8的涂布状态而使绝缘性涂层材料包含颜料、染料。由于若能用辐射长波长的紫外线(波长315-400nm、UVA、Ultraviolet A)的黑光灯照亮绝缘性涂层表面来确认涂布状态的良好与否,则绝缘性涂层的涂布状态的确认就变得容易,因而优选。

[0122] --压敏导电膜12的制造--

[0123] 压敏导电膜12能通过涂布法形成。

[0124] 例如,在脱模片上涂布将第二弹性体溶解或者分散在溶媒中的含第二弹性体液,进行干燥,来形成第二弹性体层。还能在脱模片上涂布将紫外线硬化型或热硬化型的第二弹性体前体根据需要溶解于溶媒而成的溶液,根据需要进行干燥,接着通过紫外线或加热使得进行硬化反应(加成反应、缩合反应等),由此形成该第二弹性体层。另外,在第二弹性

体或者其前体是低粘度的液状的情况下,不需要向溶媒的溶解或者分散、干燥。

[0125] 所形成的第二弹性体层的厚度优选设为 $0.1\sim 100\mu\text{m}$,更优选设为 $1\sim 80\mu\text{m}$,进一步优选设为 $2\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0126] 接着,在第二弹性体层上形成第一弹性体层。例如,在第二弹性体层上涂布混合液(导电性粒子的分散液),在涂布膜上重叠平板,用平板进行加压来使导电性粒子单层地排列,在将平板取下后进行干燥,由此能在第二弹性体层上形成第一弹性体层,该混合液通过在将第一弹性体溶解或者分散于溶媒中而成的含第一弹性体液中以体积比成为第一弹性体:导电性粒子 $=0.5:1\sim 14:1$ 混合导电性粒子而得到。

[0127] 上述含第一弹性体液还能设为将紫外线硬化型或热硬化型的第一弹性体前体根据需要溶解于溶媒中而成的溶液。在该情况下,还能在形成于第二弹性体层上的涂布膜上重叠平板,用平板进行加压来使导电性粒子单层地排列,在将平板取下后进行干燥,之后,通过紫外线或热使得进行硬化反应(加成反应、缩合反应等),由此在第二弹性体层上得到第一弹性体层。

[0128] 另外,在第一弹性体或者其前体其自身是低粘度的液状的情况下,不需要向溶媒的溶解或者分散、干燥。在该情况下,还能在形成于第二弹性体层上的涂布膜上重叠平板,用平板进行加压来使导电性粒子单层地排列,在该状态下通过紫外线或热使得进行了硬化反应后,将平板取下,从而在第二弹性体层上得到第一弹性体层。

[0129] 作为上述的平板,能根据需要使用玻璃板、树脂板、金属板等实施表面处理。出于脱模性的观点而优选使用实施了氟系涂敷的玻璃板。或者,在取代上述平板而用弹性体板进行了加压的状态下,通过紫外线或进行加热,也能得到在使导电性粒子单层地排列的第二弹性体层上形成有第一弹性体层的层叠体。

[0130] 所形成的第一弹性体层的弹性体部分的厚度优选设为 $5\sim 100\mu\text{m}$,更优选设为 $10\sim 100\mu\text{m}$,进一步优选设为 $20\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0131] 能将这样得到的压敏导电膜12裁成在硬币形电池的导电性基材13(例如封口板的顶板部6a)装备的形状,从脱模片剥下,贴到导电性基材13上,以使得第二弹性体层和导电性基材13相接。这样能得到具备压敏导电膜12的硬币形电池。

[0132] 此外,在硬币形电池的制造中,还能将压敏导电膜12直接形成于电池壳体1、封口板6等导电性基材13上。在该情况下,取代上述的剥离片,在希望发现压敏导电性的硬币形电池表面上与上述同样地依次形成第二弹性体层9以及第一弹性体层9。

[0133] 出于层形成时间缩短的观点,优选在第一以及第二的弹性体层的形成中使用紫外线硬化型或热硬化型的弹性体前体。

[0134] 对本发明中所用的压敏导电膜的优选的其他实施方式进行说明。

[0135] -压敏导电膜[形态2]-

[0136] 在图11示出本发明中所用的压敏导电膜12的其他示例(形态2)。在形态2中,在外部端子等的加压前的状态下,由第一弹性体9保持的导电性粒子11的至少一部分与导电性基材13接触。在该导电性粒子11的与导电性基材侧相反一侧设有第二弹性体层10。若通过第二弹性体层10确保绝缘状态并且用外部端子向导电性基材13侧在垂直方向上加压为一定以上,则导电性粒子11的正上方的第二弹性体层10就被外部端子冲破,能实现良好的导通状态。此外,与形态1同样,若放开加压状态,就示出自我恢复性。

[0137] 形态2的压敏导电膜能按照形态1的压敏导电膜的各层的形成方法适宜形成。

[0138] -压敏导电膜[形态3]-

[0139] 在图12中示出本发明中所用的压敏导电膜12的再一其他示例(形态3)。在形态3中,在保持导电性粒子11的第一弹性体层9的两面具备第二弹性体层10,这两层的第二弹性体层10与至少一部分的导电性粒子的两端相接。若通过第二弹性体层10确保绝缘状态并且通过外部端子向导电性基材13侧在垂直方向上加压到一定以上,则导电性粒子11的正上方的第二弹性体层10被外部端子冲破,此外还通过导电性粒子11冲破导电性基材侧的第二弹性体层,能实现良好的导通状态。此外,与形态1同样,若放开加压状态,就示出自恢复性。

[0140] 形态3的压敏导电膜能按照形态1的压敏导电膜的各层的形成方法适宜形成。

[0141] -压敏导电膜[形态4]-

[0142] 在图13示出本发明中所用的压敏导电膜12的再一其他示例(形态4)。形态4是在形态1基础上将从第一弹性体层9突出的导电性粒子11的表面用第二弹性体层10被覆的压敏导电膜。根据这样的结构,能更加确保不在给定的加压下的情况下的绝缘性。形态4设为在形态1基础上将导电性粒子11用第二弹性体层的构成材料被覆的形态。

[0143] 在此,在本发明中,“第一弹性体层”以及“第二弹性体层”不是通过材料的差异来区别,而是通过本发明的效果的发现中的功能的差异来区别。因此,在形态4中,将导电性粒子11用第二弹性体层的构成材料被覆,但构成第二弹性体层的是该被覆的一部分。即,该被覆层当中在压敏导电膜12的厚度方向上从第一弹性体层9的弹性体部分突出的部分(在图13中,将导电性粒子11的从第一弹性体层9的弹性体部分突出的部分覆盖的被覆层)是第二弹性体层,其他被覆层部分(被第一弹性体覆盖的被覆层部分)构成第一弹性体层。因此,在图13中,配置于第一弹性体层9上的第二弹性体层10以在面方向上被第一弹性体层的弹性体部分分断的状态存在。

[0144] 形态4的压敏导电膜能按照形态1的压敏导电膜的各层的形成方法适宜形成。

[0145] 在上述中说明了压敏导电膜的形态,但本发明中所用的压敏导电膜只要满足本发明的规定,就并不限定于上述的形态,能将上述的各形态的各种变形例作为本发明的硬币形电池的压敏导电膜来运用。

[0146] 本发明的硬币形电池中,由于压敏导电膜具有上述的特定构造,示出自修复性,因此即使在装备到使用设备后取下,也能有效地抑制硬币形电池的误饮导致的生物体的损伤。此外,通过导电性粒子在第一弹性体层中配置为单层的结构,能使一个粒子在加压方向上导通,能在一定以上的加压下迅速实现低电阻的通电状态,也难以出现电流的极端的集中。

[0147] 基于表1所示的实施例以及比较例进一步详细说明本发明,但本发明并不限定于这些形态。

[0148] 实施例

[0149] [分析方法]

[0150] <层厚>

[0151] 以压敏导电膜的截面为基础,用非接触式激光显微镜进行测定。

[0152] <导电性粒子的平均粒径>

[0153] 用麦奇克拜尔株式会社(マイクロトラック・ベル株式会社)制麦奇克(マイクロ

ラック) Sync进行测定。

[0154] <抗拉强度、100%模量>

[0155] 依据JIS K 6251进行测定。试验片形状采用了JIS5号哑铃(ダンベル)。

[0156] <体积电阻率>

[0157] 依据JISK6271,用双环法进行测定。

[0158] [实施例1]

[0159] 如以下那样制作图1所示那样的硬币形电池。

[0160] 作为正极活性物质,使用在空气中400℃下烧成10小时的烧成电解二氧化锰,将该烧成电解二氧化锰和作为导电剂的膨胀石墨进行了干式混合。在所得到的混合粉中加入包含作为粘合剂的聚四氟乙烯的分散水溶液并进行了湿式混合。通过将所得到的混合物进行干燥来制作正极合剂。将正极合剂压片成型(打錠成型)成直径15mm、厚度2mm的圆柱状,来制作正极2的压片体(打錠体)。使该正极2的压片体在250℃下干燥8小时。另一方面,将厚度0.6mm的金属锂箔冲裁成直径16mm的圆形来制作负极3。电解液使用在将碳酸丙烯酯和1,2-二甲氧基乙烷以体积比2:1混合的非水溶媒中以浓度1.0mol/L溶解高氯酸锂(LiClO_4)作为溶质的非水电解液。

[0161] 对在表面具有厚度3 μm 的镍镀覆层的SUS430(厚度250 μm)进行拉深加工,来制作底板部的直径为20mm、侧部1b的高度为2.8mm的电池壳体1。

[0162] 对在表面具有厚度3 μm 的镍镀覆层的SUS430(厚度250 μm)进行压制加工(絞り加工),来制作顶板部6a的直径为17mm的封口板6。

[0163] 在封口板6配置涂布了由布朗沥青(ブロンアスファルト)和矿物油构成的密封剂的聚丙烯制的垫片5。在封口板6的顶板部6a的内侧贴附负极3。接下来,载置厚度300 μm 的聚丙烯制的无纺布作为隔板4。之后,在隔板4上载置正极2。之后,对封口板6内注液非水电解液。预先在电池壳体1的侧部1b的内侧涂布由布朗沥青和矿物油构成的密封剂,在将封口板6盖住该电池壳体1后,使电池壳体1的侧部1b的端部向内侧弯曲,并隔着垫片5铆接在封口板6的周缘部6b,从而制作硬币形电池(CR2032、20.0mm ϕ ×厚度 3.2mm、)。组装后的电池(约3.5V)预备放电给定的电容量相应量,以使得电池电压成为3.2V。

[0164] 将上述那样制作的硬币形电池(CR2032、20.0mm ϕ ×厚度 3.2mm)的封口板的外侧表面整体、和从该外侧表面到电池壳体的侧部1b的端部的整体作为导电性基材,在导电性基材上形成图10所示的压敏导电膜,接着形成绝缘性涂层8,来制造图2所示的硬币形电池。以下具体进行说明。

[0165] 在上述导电性基材的表面涂布紫外线(UV)硬化型硅酮弹性体前体(商品名:KER-4410、信越化学工业公司制),对所形成的涂膜进行UV照射,在60℃下加热2小时,从而形成厚度20 μm 的第二弹性体层。

[0166] 接着,对UV硬化型硅酮弹性体前体(商品名:KER-4510、信越化学工业公司制)以体积比成为前体:导电性粒子=2:1地混合平均粒径为70 μm (全部导电性粒子的粒径处于65~75 μm 的范围内)的导电性粒子(在玻璃微珠表面涂层了银的玻璃-银被覆粒子,以下也同样)。将该混合物用点胶机(デイスペンサー)进行真空脱泡并且喷出到第二弹性体层上,形成了涂膜。在涂膜上重叠实施了氟系涂敷的玻璃板,用玻璃板进行加压(0.1N~4.9N之间的

调整值),来使导电性粒子单层地排列。之后,通过进行UV照射,在60℃下加热2小时来使涂膜硬化,去除玻璃板,形成了弹性体部分的厚度为40μm的第一弹性体层。另外,作为UV光源而使用UV-LED(365nm)。制作的第二弹性体层的抗拉强度是3.0MPa,第一弹性体层的弹性体部分的100%模量是1.0MPa。接着,在涂布了将苯乙烯丁二烯橡胶溶解于甲苯的溶液后,在70℃下进行干燥,来形成绝缘性涂层8。如此地得到配置了压敏导电膜的硬币形电池。

[0167] [实施例2]

[0168] 在实施例1中,将第二弹性体层的形成材料变更为UV硬化型硅酮弹性体前体(商品名:KER-4551、信越化学工业公司制),此外,将第一弹性体层的形成材料变更为UV硬化型硅酮弹性体前体(商品名:KER-4410、信越化学工业公司制)。制作的第二弹性体层的抗拉强度是0.05MPa,第一弹性体层的弹性体部分的100%模量是0.1MPa。除此以外都与实施例1同样地得到硬币形电池。

[0169] [实施例3]

[0170] 在实施例1中,将第二弹性体层的形成材料变更为UV硬化型硅酮弹性体前体(商品名:KER-4551、信越化学工业公司制)。制作的第二弹性体层的抗拉强度是0.05MPa。除此以外都与实施例1同样地得到硬币形电池。

[0171] [实施例4]

[0172] 在实施例1中,将第二弹性体层的形成材料变更为UV硬化型硅酮弹性体前体(商品名:KER-4510、信越化学工业公司制),此外,将第一弹性体层的形成材料变更为UV硬化型硅酮弹性体前体(商品名:KER-4410、信越化学工业公司制),将导电性粒子变更为平均粒径10μm(全部导电性粒子的粒径处于CV值4%范围内)的导电性粒子,使前体和导电性粒子得的体积比成为前体:导电性粒子=11:1。制作的第二弹性体层的抗拉强度是8.0MPa,第一弹性体层的弹性体部分的100%模量是0.1MPa。此外,将各层的膜厚设为下表所示那样。除此以外都与实施例1同样地得到硬币形电池。

[0173] [实施例5]

[0174] 将制作的硬币形电池(商品名:CR2032、20.0mmφ×厚度 3.2mm)的封口板的外侧表面整体和从该外侧表面到电池壳体的侧部1b的端部的整体作为导电性基材,在导电性基材上形成图10所示的压敏导电膜,接着形成绝缘性涂层8,来制造图2所示的硬币形电池。以下具体进行说明。

[0175] 在上述导电性基材的表面涂布热硬化型硅酮弹性体前体(商品名:LSR7005、迈图高新材料日本公司(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社)制),将所形成的涂膜使用陶瓷加热器在60℃下加热30分钟来使硬化,形成厚度为50μm的第二弹性体层。

[0176] 接着,对加热硬化型硅酮弹性体前体(商品名:LSR7070、迈图高新材料日本公司制)以体积比为前体:导电性粒子=2.5:1地混合平均粒径为150μm(全部导电性粒子的粒径处于145~155μm的范围内的)的导电性粒子。将该混合物用点胶机进行真空脱泡并且喷出到第二弹性体层上,形成了涂膜。在涂膜上重叠实施了氟系涂敷的玻璃板,用玻璃板进行加压(0.1N~4.9N之间的调整值)来使导电性粒子单层地排列。之后,使用陶瓷加热器在60℃下加热30分钟来硬化,去除玻璃板,形成弹性体部分的厚度为90μm的第一弹性体层。制作的第二弹性体层的抗拉强度是0.1MPa、第一弹性体层的弹性体部分的100%模量是2.5MPa。另

外,使用铂触媒调整弹性体层的硬化速度。除此以外与实施例1同样地得到硬币形电池。

[0177] [实施例6]

[0178] 将制作的硬币形电池(商品名:CR2032、20.0mm ϕ ×厚度 3.2mm)的封口板的外侧表面整体和从该外侧表面到电池壳体的侧部1b的端部的整体作为导电性基材,在导电性基材上形成图11所示的压敏导电膜,接着形成绝缘性涂层8,来制造图2所示的硬币形电池。以下具体进行说明。

[0179] 对加热硬化型硅酮弹性体前体(商品名:LSR2070、迈图高新材料日本公司制)以体积比为前体:导电性粒子=2.8:1地混合平均粒径为100 μ m(全部导电性粒子的粒径处于95~105 μ m的范围内)的导电性粒子。将该混合物用点胶机进行真空脱泡并喷出到导电性基材的表面,形成了涂膜。在涂膜上重叠实施了氟系涂敷的玻璃板,用玻璃板进行加压(0.1N~4.9N之间的调整值),来使导电性粒子单层地排列。之后,使用陶瓷加热器在60℃下加热30分钟来硬化,去除玻璃板,来形成弹性体部分的厚度为100 μ m的第一弹性体层。

[0180] 接着,在第一弹性体层上涂布热硬化型硅酮弹性体前体(商品名:LSR2020、迈图高新材料日本公司制),将所形成的涂膜使用陶瓷加热器在60℃下加热30分钟来硬化,形成厚度为10 μ m的第二弹性体层。制作的第一弹性体层的弹性体部分的100%模量是2.5MPa,第二弹性体层的抗拉强度是6.2MPa。另外,使用铂触媒调整弹性体层的硬化速度。除此以外与实施例1同样地得到硬币形电池。

[0181] [实施例7]

[0182] 将制作的硬币形电池(商品名:CR2032、20.0mm ϕ ×厚度 3.2mm)的封口板的外侧表面整体和从该外侧表面到电池壳体的侧部1b的端部的整体作为导电性基材,在导电性基材上形成图12所示的压敏导电膜,接着形成绝缘性涂层8,来制造图2所示的硬币形电池。以下具体进行说明。

[0183] 在上述导电性基材的表面涂布紫外线(UV)硬化型硅酮弹性体前体(商品名:KER-4510、信越化学工业公司制),将所形成的涂膜进行UV硬化,来形成厚度为10 μ m的第二弹性体层。

[0184] 接着,对UV硬化型硅酮弹性体前体(商品名:KER-4510、信越化学工业公司制)以体积比为前体:导电性粒子=3:1地混合平均粒径为50 μ m(全部导电性粒子的粒径处于45~55 μ m的范围内)的导电性粒子。将该混合物用点胶机进行真空脱泡并喷出到第二弹性体层上,形成了涂膜。在涂膜上重叠实施了氟系涂敷的玻璃板,用玻璃板进行加压(0.1N~4.9N之间的调整值),来使导电性粒子单层地排列。之后,通过UV照射使涂膜硬化,去除玻璃板,来形成弹性体部分的厚度为50 μ m的第一弹性体层。

[0185] 进而,在第一弹性体层上涂布UV硬化型硅酮弹性体前体(商品名:KER-4510、信越化学工业公司制),将所形成的涂膜UV硬化,来形成厚度为0.1 μ m的第二弹性体层。所制作的第二弹性体层的抗拉强度是8.0MPa,第一弹性体层的弹性体部分的100%模量是0.1MPa。另外,作为UV光源而使用UV-LED(365nm)。除此以外与实施例1同样地得到硬币形电池。

[0186] [实施例8]

[0187] 将制作的硬币形电池(商品名:CR2032、20.0mm ϕ ×厚度3.2mm)的封口板的外侧表面整体和从该外侧表面到电池壳体的侧部1b的端部的整体作为导电性基材,在导电性基材上形成图10所示的压敏导电膜,接着形成绝缘性涂层8,来制造图2所示的硬币形电池。以下

具体进行说明。

[0188] 在上述导电性基材的表面涂布使丙烯酸弹性体(商品名:KURARITY(クラリテイ) LA3320、可乐丽公司制)用甲苯溶解的溶液,使涂膜干燥,来形成厚度为20 μ m的第二弹性体层。

[0189] 进而,对使丙烯酸弹性体(商品名:KURARITY LA2250、可乐丽公司制)溶解于甲苯的溶液以体积比为丙烯酸弹性体:导电性粒子=2:1地混合平均粒径为50 μ m(全部导电性粒子的粒径处于45~55 μ m的范围内)的导电性粒子。将该混合物用点胶机进行真空脱泡并喷出到第二弹性体层上,形成了涂膜。在涂膜上重叠实施了氟系涂敷的玻璃板,用玻璃板进行加压(0.1N~4.9N之间的调整值),来使导电性粒子单层地排列。之后,使涂膜干燥,去除玻璃板,来形成弹性体部分的厚度为30 μ m的第一弹性体层。制作的第二弹性体层的抗拉强度是3.2MPa,第一弹性体层的弹性体部分的100%模量是3.5MPa。除此以外与实施例1同样地得到硬币形电池。

[0190] [实施例9]

[0191] 在实施例1中,将第二弹性体层的形成材料变更为热硬化型聚氨酯弹性体前体(对商品名:Nippolan(ニッポラン) 963、东曹公司制混合商品名:MC115、东曹公司制)。此外,将第一弹性体层的形成材料变更为热硬化型聚氨酯弹性体前体(对商品名:PANDEX CPU-P130T、DIC公司制混合1,4-丁二醇/三羟甲基丙烷的混合物(7/3、质量比)),将导电性粒子变更为平均粒径为50 μ m(全部导电性粒子的粒径处于45~55 μ m的范围内)的导电性粒子,使前体和导电性粒子的体积比成为前体:导电性粒子=6:1。所制作的第二弹性体层的抗拉强度是6.0MPa,第一弹性体层的弹性体部分的100%模量是4.0MPa。此外,使各层的膜厚如下表所示那样。除此以外与实施例1同样地得到硬币形电池。

[0192] 上述各实施例中所用的导电性粒子均是圆球度70以上,圆形度为0.7以上。

[0193] [比较例1]

[0194] 将制作的硬币形电池(商品名:CR2032、20.0mm ϕ ×厚度3.2mm)的封口板的外侧表面整体和从该外侧表面到电池壳体的侧部1b的端部的整体作为导电性基材,在导电性基材上如下述那样形成压敏导电膜,来制造图2所示的硬币形电池。

[0195] 对加成硬化型硅酮弹性体前体(商品名:LSR7030、迈图高新材料日本有限责任公司制)以体积比为前体:镍粒子=4:1地混合具有多个长钉状的突起的镍粒子(镍粉末、Vale公司制、平均粒径为3 μ m)。将该混合物以170℃×10分钟进行压制热硬化,从而得到厚度为300 μ m的片。将该片裁出成上述导电性基材的表面的形状,将裁出的片使用导电性粘接剂贴到上述导电性基材表面。除此以外与实施例1同样地得到硬币形电池。

[0196] [比较例2]

[0197] 在比较例1中,将混合物中的加成硬化型硅酮弹性体前体与镍粒子的调配比设为体积比为前体:镍粒子=7:3,除此以外与比较例1同样地得到硬币形电池。

[0198] 比较例1和比较例2相当于具有美国专利第9741975号说明书中记载的压敏涂层膜的形态。

[0199] [比较例3]

[0200] 原样不变地使用所制作的硬币形电池(CR2032、20.0mm ϕ ×厚度3.2mm)。

[0201] [试验例1]加压通电特性

[0202] 在使用外部端子前端R1mm(株式会社米思米:接触探头NP60、前端形状N)的球面,向硬币形电池负极端子面上的压敏导电膜在垂直方向(纵向、从负极朝向正极的方向)上施加载荷时,用1kHz的交流法测定内部电阻。所测定的内部电阻是压敏导电膜的大致中心和最外周附近的2处、合计3处的测定值的平均值。对各负极端子面的载荷为0.01N、0.25N、0.5N、3N、5N这样阶段性地提高。另外,预先测定没有压敏导电膜的电池的各载荷下的电阻(电阻A),将从具有压敏导电膜的硬币形电池的各载荷下的电阻值减去对应的载荷下的电阻A的值作为内部电阻值。将该内部电阻值在<表1>中作为“电阻”示出。

[0203] [试验例2]自我修复性

[0204] 在上述加压通电特性的评价中,首先以最大载荷0.25N进行测定,之后,解除载荷而设为接近于无负荷的状态(例如0.01N),再度使载荷成为0.25N,测定如此重复往返时的内部电阻。在最大载荷为0.5N、3N、5N下也同样地测定了重复往返时的内部电阻。所测定的内部电阻是压敏导电膜的大致中心和最外周附近的2处、合计3处的测定值的平均值。

[0205] 内部电阻值与试验例1同样,都是从具有压敏导电膜的硬币形电池的电阻值减去了电阻A而得到的值。将在从施加了最大载荷的状态的端子的位置返回到不施加载荷的初始位置时内部电阻能从通电状态(电阻 2Ω 以下)恢复到绝缘状态(电阻 1000Ω 以上(0.R.))的次数应用到下述评价基准中,来评价自我修复性。另外,若不再从通电状态恢复到绝缘状态,则之后即使重复使端子往返,也不会恢复到绝缘状态。

[0206] 将结果在>表1>示出。

[0207] <自我修复性评价基准>

[0208] ◎:10次以上

[0209] ○:5~9次

[0210] △:1~4次

[0211] ×:0次

[0212] [试验例3]硬币形电池的误饮时的绝缘性能

[0213] 在深度为15mm的浅底盘的底部载置以猪肉为原料的加工食肉(火腿),接着取代体液向浅底盘倒入生理盐水,使火腿整体浸在生理盐水中。

[0214] 接着,将上述中调制的硬币形电池载置于火腿上,使得封口板与火腿接触。这时,使电池的壳体底面(底板部的外面。在该状态下底板部位于液面侧)比生理盐水的液面稍微靠下,以使得电池不会浮起,并处于在壳体底面形成食盐水的膜的状态。在该状态下,在 25°C 下放置30分钟。之后,目视观察了与封口板接触的火腿的状态。若出现外部短路,火腿就变色。

[0215] 将结果在<表1>示出。

[0216] [表1]

[0217]

表1

整体	实施方式 (注1)		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	比较例1	比较例2	比较例3
	总厚度 [μm]	弹性体部分的厚度 [μm] 100%模量	形态1	形态1	形态1	形态1	形态1	形态2	形态3	形态1	形态1	QTCC (注2)	QTCC (注2)	
第一弹性体层	厚度 [MPa]	40	40	40	40	8	90	100	60.1	70	30	300	300	
	弹性体部分的厚度 [MPa]	1.0	0.1	1.0	0.1	0.1	2.5	2.5	0.1	3.5	4.0			
	体积电阻率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	7.0E+14	1.0E+14	7.0E+14	1.0E+14	1.0E+14	1.0E+14	1.0E+14	1.0E+14	4.0E+10	2.0E+11	1.0E+14	1.0E+14	
	材料	硅酮	UV	硅酮	UV	硅酮	硅酮	硅酮	UV	丙烯酸	聚氨酯	硅酮	硅酮	
第二弹性体层	硬化方法	UV	UV	UV	UV	UV	加热	加热	UV	加热	加热	加热	加热	
	厚度 [μm]	20	20	20	0.1	0.1	50	10	0.1/10 上/下	20	20			
	抗拉强度 [MPa]	3.0	0.05	0.05	8.0	8.0	0.1	6.2	8.0/8.0	3.2	6.0			
	体积电阻率 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	3.0E+14	2.0E+14	2.0E+14	3.0E+14	3.0E+14	5.0E+14	3.0E+14	3.0E+14	4.0E+10	2.0E+12			
导电性粒子	材料	硅酮	UV	硅酮	UV	硅酮	硅酮	硅酮	UV	丙烯酸	聚氨酯			
	硬化方法	UV	UV	UV	UV	UV	加热	加热	UV	加热	加热			
	平均粒径 [μm]	70	70	70	10	10	150	100	50	50	50	3	3	
	导电性粒子 (体积比)	2:1	2:1	2:1	11:1	11:1	2.5:1	2.8:1	3:1	1:2	6:1	4:1	7:3	
加电压通特性	载荷0.01N的电阻 [Ω]	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	1.5	0.3	0.5	0.5	0.9	0.9	0.9	
	载荷0.25N的电阻 [Ω]	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	1.2	0.1	0.5	1.3	0.9	1.1	1.1	
	载荷0.5N的电阻 [Ω]	0.1	0.2	0.4	0.1	0.1	1.1	0.2	0.2	0.8	0.4	1.7	1.7	
	载荷3N的电阻 [Ω]	0.2	0.1	0.4	0.2	0.2	0.6	0.2	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	
自我修复性	最大载荷0.25N	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	
	最大载荷0.5N	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	
	最大载荷3N	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	
	最大载荷5N	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	
电池评价	误饮时绝缘性能	极其少量地 变色	极其少量地 变色	极其少量地 变色	少量地 变色	少量地 变色	极其少量地 变色	极其少量地 变色	极其少量地 变色	极其少量地 变色	极其少量地 变色	无变色	无变色	剧烈变色
	生理盐水中的火腿的变色	极其少量地 变色	极其少量地 变色	极其少量地 变色	少量地 变色	少量地 变色	极其少量地 变色	极其少量地 变色	极其少量地 变色	极其少量地 变色	极其少量地 变色	无变色	无变色	剧烈变色

注1: 导电粒子的平均粒径与第二弹性体层的厚度的合计

注2: 量子隧道复合层

[0218] 如表1所示那样,未在弹性体层中单层地配置导电性粒子的比较例1的硬币形电池即使在产生通电状态的加压下,若加压力小,电阻就大。即,不能在阈值以上的加压下迅速

实现低电阻的通电状态,此外,在通电状态下易于产生加压力引起的电池电阻的变动。

[0219] 与此相对可知,实施例1~9的硬币形电池均能在0.01N下维持绝缘状态,能在0.25N的载荷下迅速实现低电阻的通电状态。此外,实施例1~9的硬币形电池能保证误饮时的安全性,自我修复性也卓越。

[0220] 与该实施方式一起说明了本发明,但只要我们并不特别指定,则在说明的哪个细节部分都不是要限定我们的发明,认为应不违背添附请求范围所示的发明的精神和范围地宽泛地解释。

[0221] 本申请主张基于在2019年9月27日在日本专利申请的特愿2019-176424的优先权,在此对其进行参考,将其内容作为本说明书的记载的一部分而引入。

[0222] 产业上的可利用性

[0223] 本发明所涉及的硬币形电池能使用在各种设备中,产业的价值大。

[0224] 附图标记的说明

[0225] 1 电池壳体

[0226] 1a 底板部

[0227] 1b 侧部

[0228] 2 正极

[0229] 3 负极

[0230] 4 隔板

[0231] 5 垫片

[0232] 6 封口板

[0233] 6a 顶板部

[0234] 6b 周缘部

[0235] 7 压敏导电膜

[0236] 8 绝缘性涂层

[0237] 9 第一弹性体层

[0238] 10 第二弹性体层

[0239] 11 导电性粒子

[0240] 12 压敏导电膜

[0241] 13 导电性基材(硬币形电池的电池壳体或者封口板)。

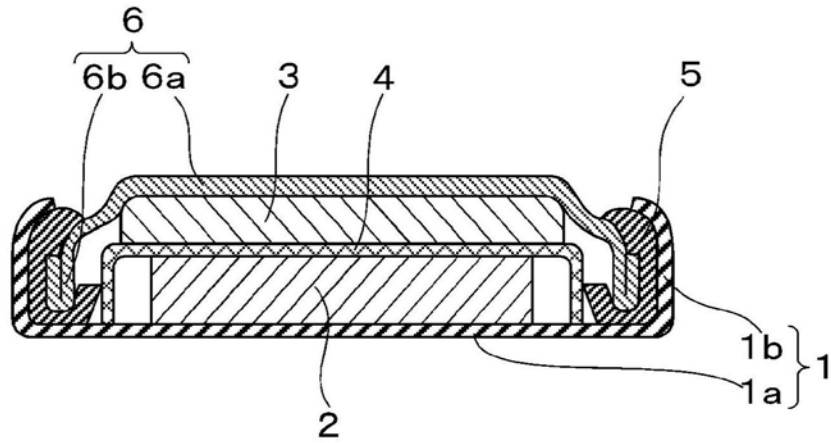


图1

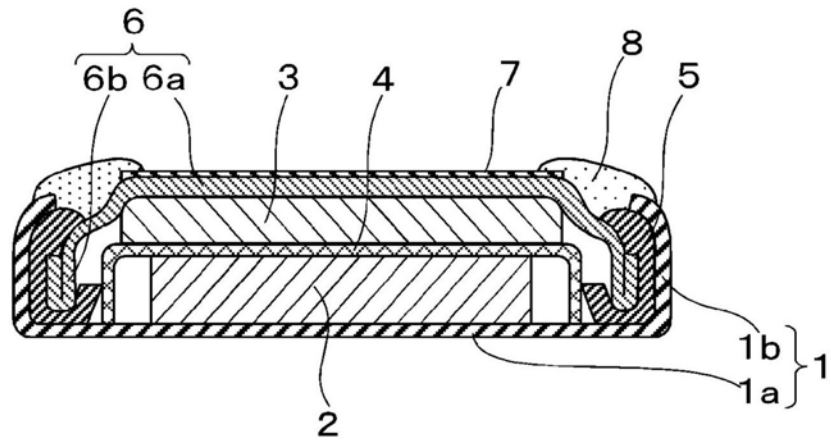


图2

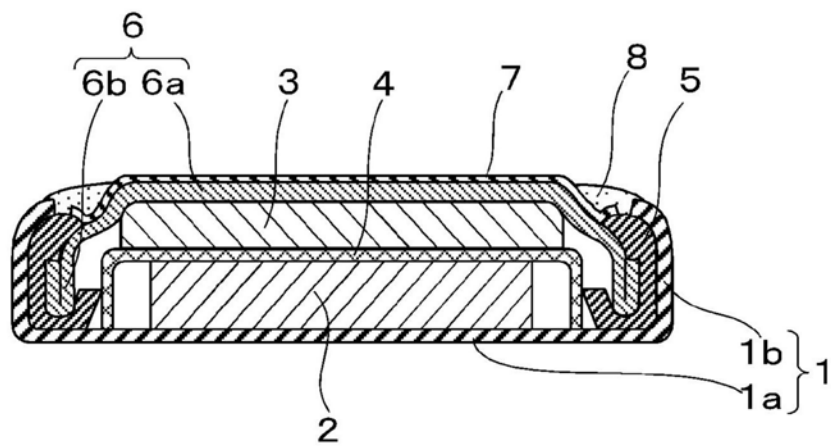


图3

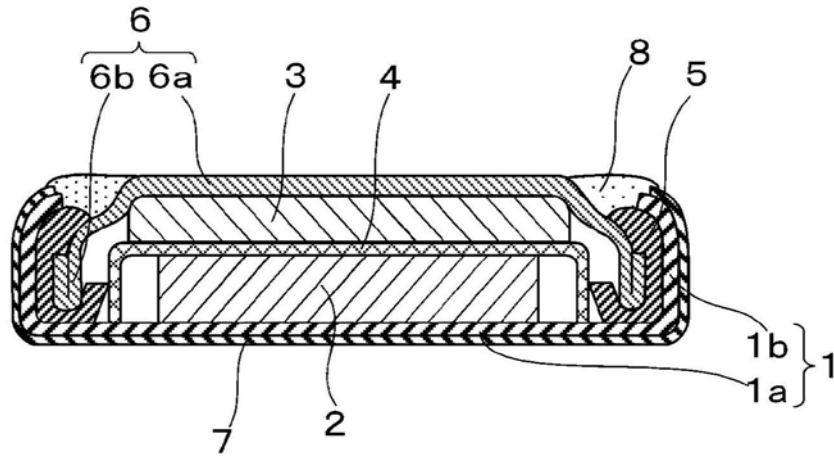


图4

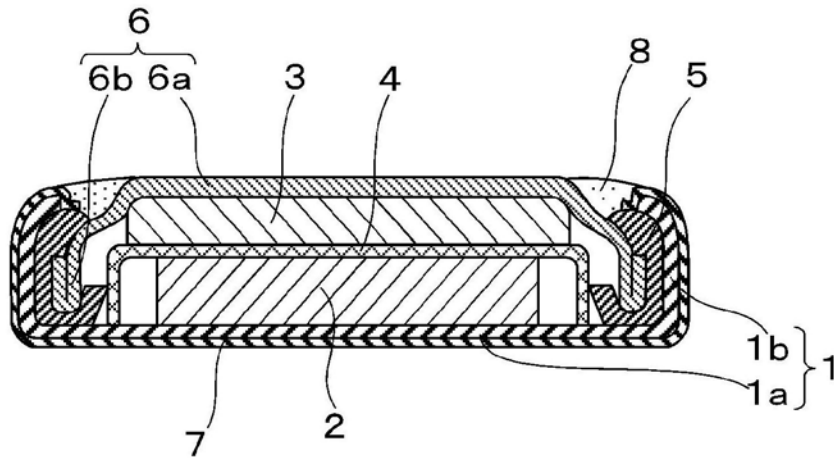


图5

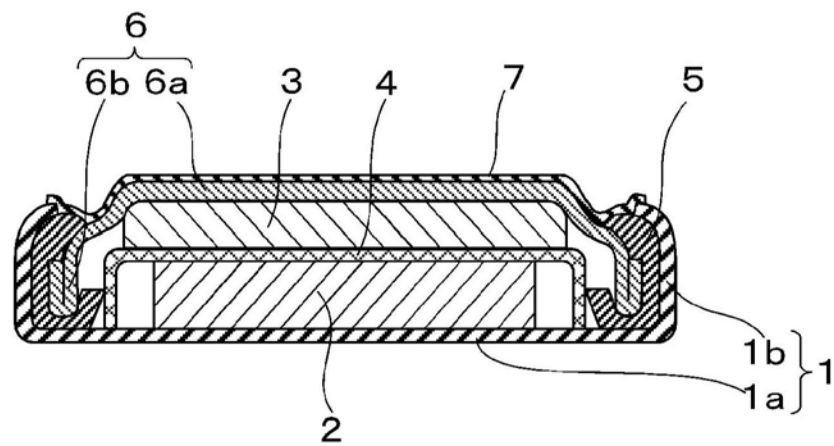


图6

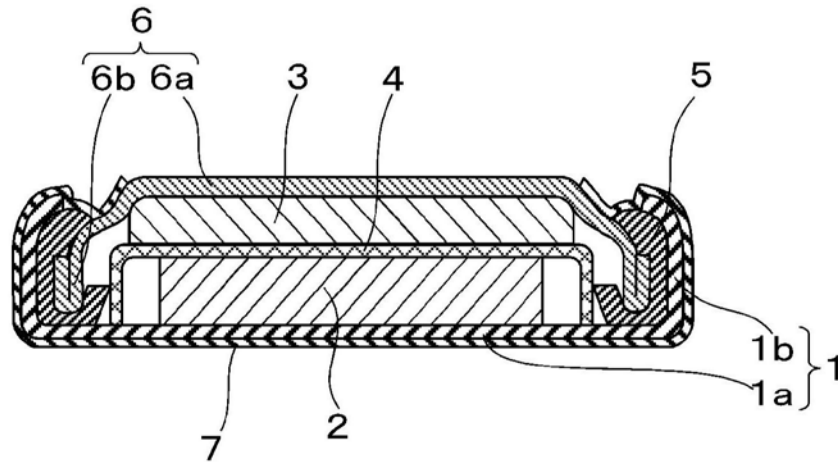


图7

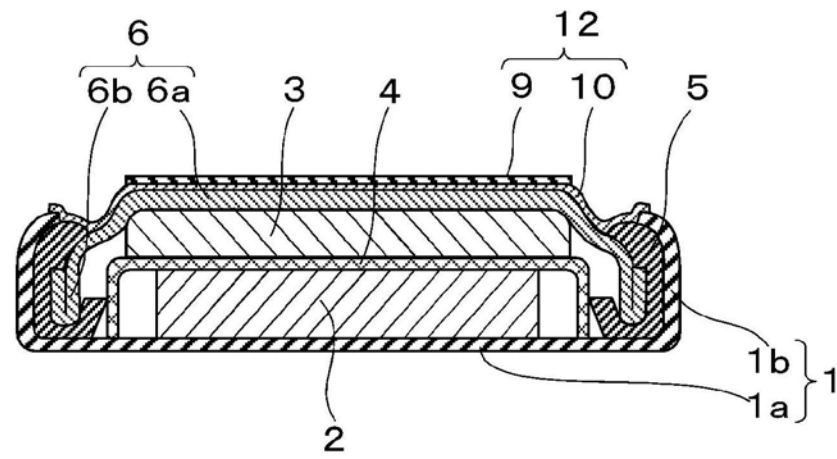


图8

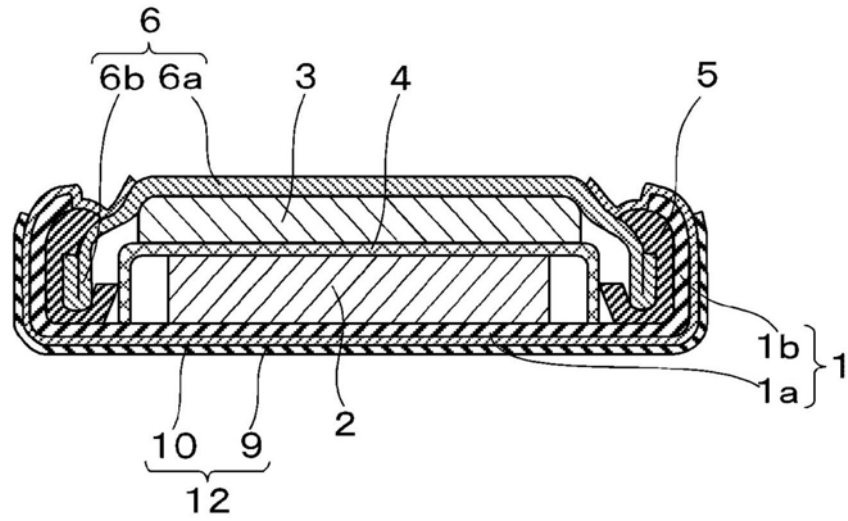


图9

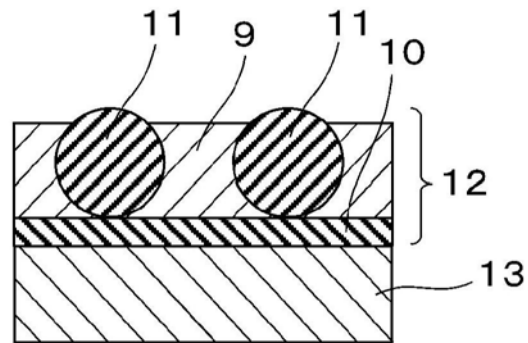


图10

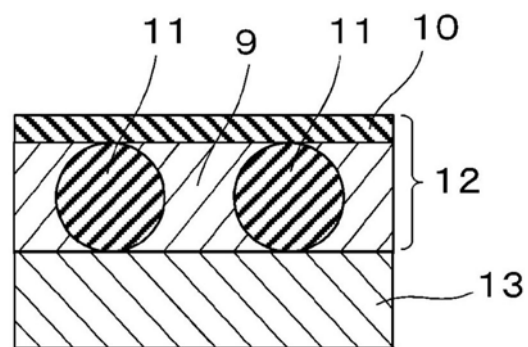


图11

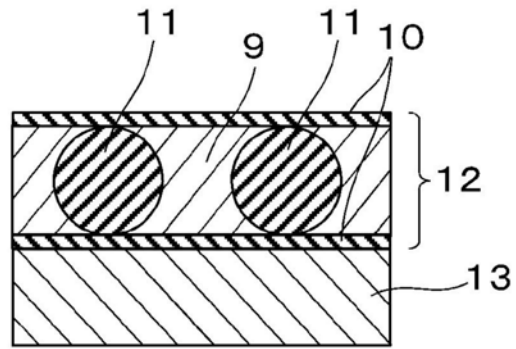


图12

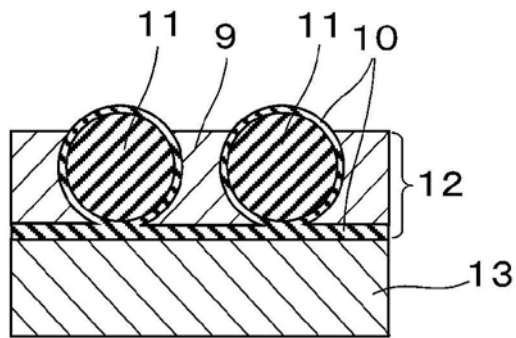


图13