

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5065646号
(P5065646)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 2/08 (2006.01)

H O 1 M 2/08 S

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 2/08 W

H O 1 G 9/10 (2006.01)

H O 1 M 2/08 A

H O 1 M 10/00 1 O 2

H O 1 G 9/10 E

請求項の数 3 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-275440 (P2006-275440)
 (22) 出願日 平成18年10月6日(2006.10.6)
 (65) 公開番号 特開2008-97882 (P2008-97882A)
 (43) 公開日 平成20年4月24日(2008.4.24)
 審査請求日 平成21年10月5日(2009.10.5)

(73) 特許権者 599109906
 住友電工ファインポリマー株式会社
 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目950番
 地
 (74) 代理人 100087701
 弁理士 稲岡 耕作
 (74) 代理人 100101328
 弁理士 川崎 実夫
 (72) 発明者 中林 誠
 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目950番
 地 住友電工ファインポリマー株式会社内
 審査官 松本 陶子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスケット、およびリチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リチウムイオン二次電池に用いるガスケットであって、放射線の照射によって架橋されたアイオノマーを含み、かつ温度350℃、周波数10Hzの条件で測定された引張貯蔵弾性率E'が、1MPa以上であり、かつ、金属板の表面に対し、200～400℃、0.1～10MPaの条件で圧着したときの剥離接着強さが、0.1N/15mm以上であることを特徴とする、ガスケット。

【請求項2】

前記アイオノマーが、ポリオレフィン系アイオノマーまたはフッ素系アイオノマーであることを特徴とする、請求項1に記載のガスケット。

【請求項3】

正極板、負極板、および、前記正極板と前記負極板との間に介装されるセパレータを含む電池素子と、

前記正極板と電氣的に接続される正極端子と、

前記負極板と電氣的に接続される負極端子と、

前記正極端子と前記負極端子との間を絶縁するためのガスケットと、を備え、

前記ガスケットが、請求項1または2に記載のガスケットであり、かつ、前記正極端子または前記負極端子に、加熱および加圧により接着されていることを特徴とする、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に用いられるガスケットと、そのガスケットを用いたリチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話、PDA（携帯情報端末）などの携帯型電子機器の電源として、密閉型二次電池、特にリチウムイオン二次電池が、広く知られている。

リチウムイオン二次電池は、一般に、正極板、負極板、および、正極板と負極板との間に配置されたセパレータを含む極板群と、この極板群を浸漬するための電解液と、を含む電池素子が、一部が開口されている電池ケース（外装体）の内部に収容され、電池ケースの開口を封口するための封口体により密閉されている。

10

【0003】

また、このリチウムイオン二次電池において、例えば、正極板と電氣的に接続されている正極端子と、負極板と電氣的に接続されている負極端子との接点には、一对の端子間での短絡防止や、電解液の漏出防止のために、ガスケットが設けられている。

このガスケットには、電解液に対する耐性（耐電解液性）や、優れたシール性および絶縁性が要求されており、さらに、リチウムイオン二次電池の過充電による過熱や、電池ケースと封口体とのレーザー溶接時における瞬間的な加熱に対応するための、優れた耐熱性が要求されている。

20

【0004】

また、特許文献1では、リチウムイオン二次電池に用いられるガスケットとして、放射線架橋されている樹脂からなり、残留弾性率が4.0%以上である絶縁ガスケットが提案されており、さらに、放射線架橋される樹脂として、ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィンエラストマー、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドエラストマー、フッ素樹脂およびフッ素エラストマーが例示されている。

【特許文献1】特開2005-310569号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

しかるに、特許文献1に記載の絶縁ガスケットでは、放射線架橋により樹脂を三次元構造体に変換して、その形状を維持できる温度（形状維持温度）を高めるとともに、一定以上の残留弾性率を保持させて、樹脂の弾力性を維持している。

しかしながら、近年のリチウムイオン二次電池に対する小型化、薄型化の要請に合わせて、ガスケットを小型化または薄型化しようとする、ガスケットの圧縮変形の代（圧縮による変形量）の絶対量が減少するため、ガスケットのシール性が低下するおそれがある。

【0006】

さらに、ガスケットの小型化または薄型化は、ガスケットの耐熱性の低下を招く傾向があり、とりわけ、電池ケースと封口体とのレーザー溶接時における瞬間的な加熱に対する耐熱性（瞬間耐熱性）は、ガスケットの小型化または薄型化によって顕著に低下し、ガスケットの熱変形と、その熱変形に伴う電解液の漏出といった不具合が生じ易くなる。

40

【0007】

そこで、本発明の目的は、優れた耐熱性（特に、瞬間耐熱性）や、優れた耐電解液性および絶縁性を有し、小型または薄型であっても優れたシール性を発揮することのできるガスケットと、そのガスケットを用いたリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明は、リチウムイオン二次電池に用いるガスケットで

50

あって、放射線の照射によって架橋されたアイオノマーを含み、かつ温度350℃、周波数10Hzの条件で測定された引張貯蔵弾性率E'が、1MPa以上であり、かつ、金属板の表面に対し、200～400℃、0.1～10MPaの条件で圧着したときの剥離接着強さが、0.1N/15mm以上であることを特徴としている。

このガスケットによれば、優れた耐電解液性や絶縁性を有しているだけでなく、その弾力性を維持しつつ、形状維持温度を高めることができる。特に350℃といった高い温度において、引張貯蔵弾性率E'が十分に高い値を示すことから、高温域においても、優れた弾力性を発揮させることができる。そのため、ガスケットのシール性を維持しつつ、耐熱性を向上させることができ、しかも、瞬間耐熱性についても、向上させることができる。

10

【0009】

さらに、アイオノマーは、リチウムイオン二次電池の電池ケースを形成する金属（例えば、アルミニウムなど）との密着性が高く、前記金属板の表面に対する剥離接着強さが、十分に高い値を示すことから、放射線の照射によって架橋されたアイオノマーにより形成されたガスケットを、加熱および加圧により接着することにより、金属に対して強固に接着させることができる。

それゆえ、本発明のガスケットを用いて、例えば、リチウムイオン二次電池の、金属板により形成される正極端子と負極端子との間をシールする際のシール性を、向上させることができる。

特に、リチウムイオン二次電池の正極端子と兼用される電池ケースと加熱および加圧により接着させることにより、上記電池ケースの熱膨張・収縮に伴う変形やヒートサイクルに対し、ガスケットを追従させることができ、たとえ、リチウムイオン二次電池の小型化または薄型化によって、ガスケットの圧縮変形の代の絶対量が減少したとしても、優れたシール性を発揮させることができる。

20

【0010】

また、本発明のガスケットは、前記アイオノマーが、ポリオレフィン系アイオノマーまたはフッ素系アイオノマーであることが好適である。

アイオノマーがポリオレフィン系アイオノマーであるときは、架橋後において、弾力性と耐熱性（形状維持性）とのバランスが良好となる。

アイオノマーがフッ素系アイオノマーであるときは、ガスケットの耐久性が良好となり、また、ガスケットが、高温での使用により一層適したものとなる。

30

【0011】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極板、負極板、および、前記正極板と前記負極板との間に介装されるセパレータを含む電池素子と、前記正極板と電氣的に接続される正極端子と、前記負極板と電氣的に接続される負極端子と、前記正極端子と前記負極端子との間を絶縁するためのガスケットと、を備え、前記ガスケットが、本発明のガスケットであり、かつ、前記正極端子または前記負極端子に、加熱および加圧により接着されていることを特徴としている。

【0012】

このリチウムイオン二次電池によれば、正極端子と負極端子との間の密閉および絶縁に用いられるガスケットに、本発明のガスケットが用いられることから、正極端子と負極端子との間の密閉性および絶縁性が極めて良好になる。また、リチウムイオン二次電池の小型化または薄型化により、ガスケットが小型化または薄型化された場合においても、ガスケットによる優れたシール性が発揮される。

40

【0013】

さらに、上記のリチウムイオン二次電池によれば、ガスケットが、正極端子または負極端子に、加熱および加圧により接着されているため、ガスケットの残留弾性率が低く、例えば、4.0%未満（特許文献1参照）であったとしても、正極端子と負極端子との間の密閉および絶縁を達成することができ、電解液の漏出を防止することができる。

しかも、このリチウムイオン二次電池によれば、例えば、電池素子を収容するための外

50

装体と、この外装体の開口を封止するための封口体とが、常法に従い、互いにレーザ溶接によって接着されるときには、外装体および封口体の瞬間的加熱により、封口体と負極端子との間に介装されるガスケットも瞬間的に加熱されるものの、本発明のガスケットは、瞬間的な加熱に対する耐熱性（瞬間耐熱性）に優れていることから、ガスケットの熱変形や、熱変形に起因する電解液の漏出を防止することができる。

【発明の効果】

【0014】

本発明のガスケットと、そのガスケットを用いたリチウムイオン二次電池によれば、上記ガスケットにより、優れた耐熱性（特に、瞬間耐熱性）や、優れた耐電解液性および絶縁性を発揮することができ、しかも、小型または薄型であっても優れたシール性を発揮することができる。

10

それゆえ、本発明によれば、リチウムイオン二次電池について、さらなる小型化および薄型化を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のガスケットは、放射線の照射によって架橋されたアイオノマーを含んでいる。

アイオノマー（イオノマー）は、イオン性官能基および／またはイオン化が可能な基を有する構成単位を含む高分子（イオノマー分子）からなるポリマーである。

イオン性官能基としては、例えば、カルボキシル基、スルホ基などが挙げられる。

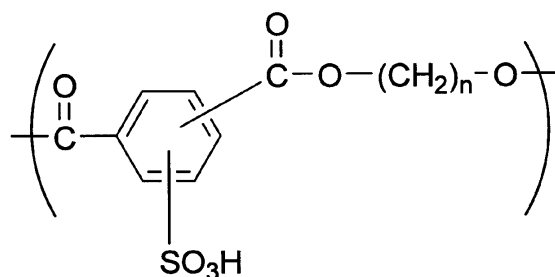
イオン性官能基および／またはイオン化が可能な基を有する構成単位（以下、「イオン性モノマー」という。）の具体例としては、例えば、アクリル酸（1-カルボキシエチレン単位）、メタクリル酸（1-メチル-1-カルボキシエチレン単位）、マレイン酸（1, 2-ジカルボキシエチレン単位）、スチレンカルボン酸（1-カルボキシフェニルエチレン単位）、マレイン酸（1, 2-ジカルボキシエチレン単位）などの、カルボキシル基を有するモノマー単位、例えば、エチレンスルホン酸（1-スルホエチレン単位）、スチレンスルホン酸（1-スルホフェニルエチレン単位）、下記式で示されるスルホベンゼンジカルボン酸アルキレン単位などの、スルホ基を有するモノマー単位が挙げられる。

20

【0016】

【化1】

化1



30

【0017】

（式中、nは、1～6の整数を示す。）

40

上記式で示されるスルホベンゼンジカルボン酸アルキレン単位としては、例えば、スルホテレフタル酸エチレン単位、スルホイソフタル酸エチレン単位などが挙げられる。

イオン性モノマーのイオン性官能基は、塩を形成していてもよく、また、塩を形成していなくてもよい。また、イオン性官能基がカルボキシル基である場合において、そのカルボキシル基は、ジカルボン酸の無水物として存在していてもよい。

【0018】

上記塩は、イオン性モノマー中の解離可能な1以上の水素イオンを、例えば、アルカリ金属イオン（ Na^+ 、 Li^+ など）、アルカリ土類金属イオン（ Mg^{2+} 、 Ca^{2+} など）、亜鉛イオン（ Zn^{2+} ）、アルミニウムイオン（ Al^{3+} ）、アンモニウムイオン（ N

50

H⁴⁺）、ホスホニウムイオン（PH⁴⁺）などのカチオンで置換して形成される。なかでも、上記塩は、アイオノマーの吸水性を低くする観点より、イオン性モノマー中の解離可能な水素イオンが、亜鉛イオンで置換されていることが好ましい。

【0019】

上記アイオノマーが、イオン性モノマーと、イオン性モノマー以外の他のモノマー単位とを含む共重合体である場合に、上記他のモノマー単位としては、例えば、オレフィン（例えば、エチレン、プロピレンなど）、例えば、スチレン（1-フェニルエチレン単位）、例えば、スチレン誘導体（例えば、p-メチルスチレン（1-（p-トリル）エチレン単位）など）、例えば、ベンゼンジカルボン酸アルキレン類（例えば、テレフタル酸エチレン（エチレンテレフタレート単位）、イソフタル酸エチレン（エチレンイソフタレート単位）、テレフタル酸ブチレン（ブチレンテレフタレート単位）、イソフタル酸ブチレン（ブチレンイソフタレート単位）など）、例えば、アクリル酸モノアルキルエステル類（例えば、アクリル酸モノエチル（エチルアクリレート単位）など）、例えば、メタクリル酸アルキルエステル類（例えば、メタクリル酸モノメチル（メチルメタクリレート単位）など）、例えば、フッ素化オレフィン（例えば、1, 1-ジフルオロエチレン（すなわち、ポリフッ化ビニリデンのモノマー単位）、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレンなど）が挙げられる。また、イオン性モノマーと、上記他のモノマー単位との共重合体において、上記他のモノマー単位は、単独で含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

【0020】

他のモノマー単位としては、上記例示のなかでも、好ましくは、エチレン、スチレン、テレフタル酸エチレン、イソフタル酸エチレン、テトラフルオロエチレンが挙げられる。アイオノマーの具体例としては、例えば、ポリオレフィン系アイオノマー、フッ素系アイオノマー、ポリスチレン系アイオノマー、ポリエステル系アイオノマー、（メタ）アクリル系アイオノマーなどが挙げられる。なお、以下に例示するアイオノマーにおいて、イオン性モノマー中の解離可能な水素イオンは、上記カチオンで置換され、塩を形成していてもよい。

【0021】

ポリオレフィン系アイオノマーとしては、モノマー単位として、例えば、オレフィンを含み、イオン性モノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、エチレンスルホン酸などを含むアイオノマーが挙げられる。マレイン酸などのジカルボン酸は、無水物であってもよい。具体的には、特に限定されないが、例えば、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

【0022】

フッ素系アイオノマーとしては、モノマー単位として、例えば、フッ素化オレフィンとオレフィンや、フッ素化オレフィンのみを含み、イオン性モノマーとして、例えば、マレイン酸などを含むアイオノマーが挙げられる。具体的には、特に限定されないが、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）や四フッ化エチレン-エチレン共重合体（ETFE）を、例えば、無水マレイン酸などのイオン性モノマー変性したものなどが挙げられる。

【0023】

ポリスチレン系アイオノマーとしては、

（i）モノマー単位として、例えば、スチレンもしくはスチレン誘導体を含み、イオン性モノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンカルボン酸、スチレンスルホン酸などを含むアイオノマー、または、

（ii）モノマー単位として、例えば、オレフィンを含み、イオン性モノマーとして、例えば、スチレンカルボン酸、スチレンスルホン酸などを含むアイオノマー、が挙げられる。

【0024】

具体的には、特に限定されないが、上記（i）の具体例として、例えば、スチレン-スチレンスルホン酸共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共

10

20

30

40

50

重合体、スチレンー スチレンカルボン酸共重合体、スチレンー エチレンスルホン酸共重合体などが挙げられ、上記 (i i) の具体例としては、例えば、エチレンー スチレンカルボン酸共重合体、エチレンー スチレンスルホン酸共重合体などが挙げられる。

【0025】

ポリエステル系アイオノマーとしては、

(i i i) モノマー単位として、例えば、ベンゼンジカルボン酸アルキレン類を含み、イオン性モノマーとして、例えば、スルホベンゼンジカルボン酸アルキレン類、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンカルボン酸、エチレンスルホン酸、スチレンスルホン酸などを含むアイオノマー、または、

(i v) モノマー単位として、例えば、オレフィン、スチレン、スチレン誘導体、アクリル酸モノアルキルエステル類もしくはメタクリル酸モノアルキルエステル類を含み、イオン性モノマーとして、例えば、スルホベンゼンジカルボン酸アルキレン類などを含むアイオノマー、が挙げられる。

【0026】

具体的には、特に限定されないが、上記 (i i i) の具体例として、例えば、テレフタル酸エチレンとスルホテレフタル酸エチレンとの共重合体、イソフタル酸エチレンとスルホイソフタル酸エチレンとの共重合体、テレフタル酸ブチレンとスルホテレフタル酸エチレンとの共重合体、イソフタル酸ブチレンとスルホイソフタル酸エチレンとの共重合体などが挙げられ、上記 (i v) の具体例として、例えば、エチレンとスルホテレフタル酸エチレンとの共重合体、エチレンとスルホイソフタル酸エチレンとの共重合体などが挙げられる。

【0027】

(メタ) アクリル系アイオノマーとしては、

(v) モノマー単位として、例えば、アクリル酸モノアルキルエステル類もしくはメタクリル酸モノアルキルエステル類を含み、イオン性モノマーとして、例えば、アクリル酸、メタクリル酸などを含むアイオノマー、または、

(v i) モノマー単位として、例えば、オレフィンを含み、イオン性モノマーとして、アクリル酸もしくはメタクリル酸を含むアイオノマー、が挙げられる。

【0028】

具体的には、特に限定されないが、上記 (v) の具体例として、アクリル酸エチルーアクリル酸共重合体、アクリル酸エチルーメタクリル酸共重合体、メタクリル酸メチルーアクリル酸共重合体、メタクリル酸メチルーメタクリル酸共重合体などが挙げられる。また、アイオノマーとしては、上記以外に、例えば、スチレンー (N-メチルー4-ビニルピリジニウム塩) 共重合体が挙げられる。

【0029】

アイオノマーは、アイオノマーの架橋性と入手の容易さとの観点より、上記例示のなかでも特に、ポリオレフィン系アイオノマーが好ましい。ポリオレフィン系アイオノマーは、例えば、分子中にエチレン基 ($-CH_2CH_2-$) を有していることから、放射線架橋による架橋性が良好であって、架橋後において、樹脂の弾力性を維持しつつ、形状維持温度を向上させて、ガasketの熱変形を抑制することができる。

【0030】

また、アイオノマーは、耐久性や高温での使用特性との観点より、上記例示のなかでも特に、フッ素系アイオノマーが好ましい。フッ素系アイオノマーを用いた場合には、ガasketの長期耐熱性を向上させることができ、高温での使用に適したガasketが得られる。

アイオノマーの重量平均分子量は、特に限定されないが、例えば、GPC法による測定 (ポリスチレン換算、溶離液THF) で、好ましくは、500~500万であり、より好ましくは、1000~100万である。重量平均分子量が500万を上回るアイオノマーは、その合成および入手が極めて困難である。一方、重量平均分子量が500を下回るアイオノマーは、架橋後においても、十分な機械的強度が得られなくなる場合があり、ガス

ケットの脆弱性が顕著になる場合がある。

【0031】

アイオノマーのイオン性モノマーの共重合率は、特に限定されないが、アイオノマー中の全モノマー単位に対するイオン性モノマー単位の含有割合 (mol %) として、好ましくは、20 mol % 以下であり、より好ましくは、1 ~ 20 mol % であり、さらに好ましくは、1 ~ 16 mol % である。なお、イオン性モノマーの共重合率は、アイオノマー中でのイオン性モノマーのモル分率に100を乗じて得られる。

【0032】

イオン性モノマーの共重合率が、20 mol % 以下であるときは、アイオノマーの架橋後において、弾力性と、耐熱性 (形状維持性) とのバランスが良好となる。なお、イオン性モノマーの共重合率が、1 mol % を下回ると、アイオノマーの架橋性が低くなって、耐熱性が損なわれる (熱変形が生じ易くなる) 場合がある。逆に、20 mol % を上回ると、アイオノマーの架橋性が高くなって、架橋後において弾力性が損なわれる場合がある。

10

【0033】

また、アイオノマーの中和度は、アイオノマーを形成するモノマー単位の種類、塩を形成するカチオンの種類などによって大きく変動するため、特に限定されないが、一般に、好ましくは、5 ~ 60 % である。なお、中和度は、イオン性モノマー中に含まれるイオン性官能基の塩への変換率を示す。

中和度が、5 ~ 60 % であるときは、アイオノマーのガスバリア性と耐吸湿性とのバランスを良好なものとすることができる。一方、中和度が5 % を下回ると、耐吸湿性が向上するものの、ガスバリア性が低下する場合がある。逆に、中和度が60 % を上回ると、ガスバリア性が向上するものの、耐吸湿性が低下する場合がある。

20

【0034】

アイオノマーは、市販品として入手可能であり、市販品としては、例えば、三井・デュポンポリケミカル (株) 製の商品名「ハイミラン (登録商標)」シリーズ (アイオノマー樹脂)、同社製の「ニュクレル (登録商標)」シリーズ (エチレン-メタクリル酸共重合体)、三井化学 (株) 製の商品名「アドマー (登録商標)」シリーズ (変性ポリオレフィン; 但し、ポリオレフィンに導入された官能基として、カルボキシ基やジカルボン酸無水物を含むもの。) などが挙げられる。

30

【0035】

また、フッ素系アイオノマーとしては、例えば、デュポン社製の商品名「ナフィオン (登録商標)」シリーズ (パーフルオロスルホン酸-テトラフルオロエチレン共重合体)、ダイキン工業 (株) 製の商品名「ネオフロン E T F E」シリーズ (四フッ化エチレン-エチレン共重合体 (E T F E)) のマレイン酸変性物などが挙げられる。

上記アイオノマーを、本発明では、放射線架橋により架橋する。

【0036】

放射線架橋としては、電子線架橋、α線架橋、γ線架橋、β線架橋、中性子線架橋などが挙げられるが、工業的に、好ましくは、電子線架橋が挙げられる。

放射線架橋の条件は、放射線の種類、ガasketの厚みなどにあわせて、適宜設定されることから、特に限定されないが、一般的には、放射線照射量が、好ましくは、10 ~ 1000 kGy であり、より好ましくは、100 ~ 500 ~ kGy である。

40

【0037】

なお、ガasketに対する放射線照射量が多すぎるときは、ガasketの弾力性が損なわれる場合があり、逆に、放射線照射量が少なすぎるときは、ガasketの耐熱性、特に瞬間耐熱性が低下する場合がある。

【0038】

上記ガasketは、アイオノマー以外に、他のポリマーを含有していてもよい。

他のポリマーとしては、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリ尿素、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリアクリル、フッ素樹脂、フッ素系エラストマー、ポリオレ

50

フィン系エラストマー、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）などが挙げられ、好ましくは、ポリオレフィンが挙げられる。

【0039】

また、ポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンーエチルアクリレート共重合体（EEA）、エチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）、ポリ環状オレフィンなどが挙げられ、なかでも、好ましくは、ポリエチレンが挙げられ、より好ましくは、高密度ポリエチレンが挙げられる。

なお、上記他のポリマーは、アイオノマーとの相溶性が良好なポリマーであることが好ましく、この観点より、一般的には、ポリオレフィンが挙げられるが、例えば、ポリエステル系アイオノマーが用いられるときは、他のポリマーとして、ポリエステルが好ましく、なかでも、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどがより好ましい。

10

【0040】

上記ガasketを形成するポリマー成分中の、アイオノマーの含有割合は、ガasketを形成するポリマー成分の全重量に対し、好ましくは、20～100重量%であり、より好ましくは、50～100重量%であり、さらに好ましくは、70～100重量%である。アイオノマーの含有割合が、20重量%を下回るときは、本発明の所期の効果が得られなくなる場合がある。

【0041】

上記ガasketは、さらに、架橋助剤を含有していてもよい。

20

架橋助剤としては、例えば、トリアリルイソシアネート（TAIC）、ジアリルイソシアネート、ジ（メタ）アクリルイソシアネート、トリ（メタ）アクリルイソシアヌレート、1，4－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ヘキサメチルベンゼンなどが挙げられ、好ましくは、TAICが挙げられる。

【0042】

架橋助剤の配合により、アイオノマー同士の架橋性、または、アイオノマーと、他のポリマーその他の配合成分との架橋性を向上させることができる。例えば、架橋助剤の配合により、アイオノマーの側鎖のイオン性官能基と、様々な反応性官能基を有する化合物との架橋や、アイオノマーの側鎖のイオン性官能基と、他のアイオノマーの主鎖（特に、主鎖中のメチレン部分）との結合が可能になり、この架橋または結合により、ガasketの機械的強度などが向上させることができる。また、アイオノマーを放射線架橋により架橋する際に、架橋助剤の配合により、放射線の照射量を低減させつつ、架橋密度を向上させることができる。

30

【0043】

なお、架橋助剤による架橋構造としては、例えば、イオン性官能基として、カルボキシル基を含有するアイオノマーでは、カルボキシル基とヒドロキシル基との反応によるエステル結合や、カルボキシル基とアミノ基との反応によるアミド結合が挙げられる。また、イオン性官能基として、スルホ基を含有するアイオノマーでは、スルホ基とアミノ基との反応によるスルホンアミド結合などが挙げられる。

40

【0044】

架橋助剤は、任意の配合成分であることから、その配合量は特に限定されないが、例えば、好ましくは、アイオノマー100重量部に対し、10重量部以下である。

上記ガasketは、さらに、充填剤を含有していてもよい。

充填剤としては、例えば、シリカ、カオリン、クレー、有機化クレー、タルク、マイカ、アルミナ、炭酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、架橋ポリスチレン、チタン酸カリウムなどが挙げられ、なかでも、好ましくは、シリカが挙げられる。また、これら充填剤は、好ましくは

50

、微粒子状の形態で配合される。

【0045】

ガスケット中に、シリカなどの充填剤を配合したときは、特に、高温状態でのガスケットに対し、その変形や硬度の低下を抑制することができる。

充填剤の配合量は、特に限定されないが、例えば、好ましくは、ガスケットを形成するポリマー成分100重量部に対し、1～100重量部であり、より好ましくは、10～50重量部である。

【0046】

上記ガスケットは、アイオノマーに、必要に応じて、他のポリマー、架橋助剤および充填剤を配合後、二軸押出機などで混合して、所望の形状に成形し、次いで、架橋すればよい。

10

また、金属イオンを含有していない、エチレンと、アクリル酸またはメタクリル酸との共重合体に対し、アセチルアセトン金属錯体、酸化金属、脂肪酸金属塩などを、適宜添加して、上記共重合体に対してイオン架橋を導入し、これを成形加工することにより、アイオノマーとしてもよい。

【0047】

金属イオンを含まないエチレンとアクリル酸共重合体であって、成形加工によりアイオノマーに変換可能な樹脂は、市販品として入手可能であり、市販品としては、例えば、三菱化学（株）製の商品名「ユカロンEAA」などが挙げられる。

上記ガスケットは、温度350℃、周波数10Hzの条件で測定された引張貯蔵弾性率 E' が、 1×10^6 Pa以上である。

20

【0048】

上記条件下での引張貯蔵弾性率 E' が上記範囲内にあるときは、350℃という高温条件下においても、ガスケットによって、十分なゴム弾性を発揮させることができる。それゆえ、上記条件下での引張貯蔵弾性率 E' を上記範囲内に設定することで、本発明のガスケットに、優れたシール性と耐熱性とを付与することができる。

また、上記ガスケットは、金属板の表面に対し、200～300℃、1～10MPaの条件で圧着したときの剥離接着強さが、 0.1 N/15mm以上である。

【0049】

金属板の表面に対する剥離接着強さが、上記範囲であるときは、金属板の熱膨張・収縮に伴う変形に対し、ガスケットを追従させることができる。それゆえ、例えば、ガスケットを、金属板と他の部材との間に介装させた場合において、金属板および他の部材間のシールを、金属板と他の部材との間でのガスケットの圧縮変形だけではなく、金属板とガスケットの接着によっても達成することができ、ガスケットの小型化、薄型化にも対応させることができる。

30

【0050】

上記剥離接着強さにおいて、金属板としては、これに限定されないが、好ましくは、アルミニウム板が挙げられる。なお、金属板がアルミニウム板である場合において、上記条件による剥離接着強さが、上記範囲を満たすときは、アルミニウム板の熱膨張・収縮に伴う変形に対し、ガスケットを追従させることができる。

40

また、上記ガスケットは、優れた絶縁性を発揮するという観点より、その体積抵抗率 ρ が、好ましくは、 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上である。

【0051】

本発明のガスケットは、上述のとおり、優れた耐電解液性や絶縁性を有しているだけでなく、優れたシール性と、優れた耐熱性（特に、瞬間耐熱性）とを兼ね備えている。このため、リチウムイオン二次電池において、正極端子と負極端子との間に配置され、両端子間の絶縁、短絡防止や、電解液の漏出防止を達成するためのガスケットとして、好適である。

【0052】

図1は、本発明のリチウムイオン二次電池の一実施形態を示す一部切り欠き斜視図であ

50

る。

図1において、このリチウムイオン二次電池10は、いわゆる角型のリチウムイオン二次電池であって、正極板11、負極板12およびこれらの間に介装される2枚のセパレータ13、14を有する極板群ならびにこの極板群を浸漬するための電解液（図示せず）を含む電池素子15と、この電池素子15を収容し、正極板11と電氣的に接続される電池ケース16と、この電池ケース16の開口を封止し、電池ケース16と電氣的に接続される封口体17と、電池ケース16の内部に配置され、かつ、封口体17に設けられた貫通孔から、電池ケース16の外部へ露出するように介装されて、負極板12と電氣的に接続される負極端子18と、この負極端子18と封口体17との間に介装されて、封口体17および負極端子18間を絶縁するガスケット19と、を備えている。

10

【0053】

図1において、一部を切り欠いて示すように、電池素子15のうち、正極板11、負極板12および2枚のセパレータ13、14を有する極板群は、正極板11と負極板12とを1枚のセパレータ13を介して重ね合わせ、さらに、その負極板12側表面に、他の1枚のセパレータ14を積層後、得られた積層体を、その正極板11側を外側とし、他の1枚のセパレータ14を内側として、巻き重ねて、上面視で略矩形状となるように押し広げられている。

【0054】

正極板11は、正極集電体の片面または両面に、正極ペーストを塗着、乾燥、圧延して形成された正極活物質層を有している。また、正極板11のうち、電池素子15の最表面に現れている部分には、正極活物質層が形成されていない無地部が設けられており、この無地部には、正極板11と電池ケース16の底面20とを電氣的に接続するための正極リード21が溶接されている。

20

【0055】

正極集電体の形成材料は、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅などが挙げられる。正極集電体の厚みは、特に限定されないが、好ましくは、 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ である。また、正極集電体の表面には、ラス加工やエッチング処理がされていてもよい。

正極ペーストは、正極活物質と、結着剤と、分散媒と、その他、必要に応じて、導電剤、増粘剤などを配合し、これらを混合して調製される。

【0056】

正極活物質としては、特に限定されないが、例えば、リチウムイオンをゲストとして受け入れることのできるリチウム含有遷移金属化合物が挙げられる。具体的には、例えば、コバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナジウムから選ばれる少なくとも1種の遷移金属と、リチウムとの複合金属酸化物や、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物のリチウム化物、ニオブ酸化物のリチウム化物などが挙げられる。

30

【0057】

上記遷移金属とリチウムとの複合金属酸化物としては、例えば、 Li_xCoO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xNiO_2 、 LiCrO_2 、 αLiFeO_2 、 LiVO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ で示される複合金属酸化物（式中、Mは、Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、SbおよびBよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xは、 $0 \sim 1.2$ 、yは、 $0 \sim 0.9$ 、zは、 $2.0 \sim 2.3$ を、それぞれ示す。）が挙げられる。なお、上記式中のxは、充放電により増減する。

40

【0058】

これら正極活物質は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、正極活物質の平均粒径は、特に限定されないが、好ましくは、 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

正極ペーストの結着剤、導電剤、増粘剤および分散媒としては、従来と同様のものが挙げられる。

具体的に、結着剤としては、ペーストの分散媒に溶解または分散できるものであれば特

50

に限定されず、例えば、フッ素系結着剤、アクリルゴム、変性アクリルゴム、スチレンーブタジエンゴム（SBR）、アクリル系重合体、ビニル系重合体などが挙げられる。これら結着剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、フッ素系結着剤として、好ましくは、例えば、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンと六フッ化プロピレンの共重合体、ポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。

【0059】

導電剤としては、例えば、アセチレンブラック、グラファイト、炭素繊維などが挙げられる。これら導電剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

増粘剤としては、例えば、エチレンービニルアルコール共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどが挙げられる。

10

正極ペーストの分散媒としては、上記結着剤が溶解可能な溶媒であることが好ましい。具体的には、例えば、N-メチルー2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルスルホアミド、テトラメチル尿素、アセトン、メチルエチルケトンなどが挙げられる。これら分散倍は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0060】

正極ペーストは、上記した結着剤、導電剤および分散媒、その他、必要に応じて、増粘剤などを配合し、これを、例えば、プラネタリーミキサ、ホモミキサ、ピンミキサ、ニーダ、ホモジナイザなどを用いて混合することにより、調製される。

正極活物質層は、上記のようにして調製された正極ペーストが、例えば、スリットダイコータ、リバースロールコータ、リップコーター、ブレードコータ、ナイフコータ、グラビアコータ、ディップコータなどのコーティング手段を用いて、正極集電体の片面または両面に塗着され、さらに、乾燥および圧延を経ることにより、形成される。

20

【0061】

正極リード21の形成材料としては、正極板11の材質、電解液の種類、電池ケース16の材質、正極端子としての封口体17の材質などに合わせて設定されること以外は、特に限定されず、従来と同様のものが挙げられる。具体的には、例えば、アルミニウム、ニッケルなどの金属が挙げられる。

負極板12は、負極集電体の片面または両面に、負極ペーストを塗着、乾燥、圧延して形成された負極活物質層を有している。また、負極板12の一部には、負極活物質層が形成されていない無地部が設けられており、この無地部には、負極板12と負極端子18とを電氣的に接続するための負極リード22が溶接されている。

30

【0062】

負極集電体の形成材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、銅などが挙げられる。負極集電体の厚みは、特に限定されないが、好ましくは、10～60μmである。また、負極集電体の表面には、ラス加工やエッチング処理がされていてもよい。

負極ペーストは、負極活物質と、結着剤と、分散媒と、その他、必要に応じて、導電剤、増粘剤などを配合し、これらを混合して調製される。

【0063】

負極活物質としては、特に限定されないが、充電・放電によりリチウムイオンを吸蔵・放出できる炭素材料が好ましい。具体的には、例えば、有機高分子化合物（例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロースなど）を焼成して得られる炭素材料、コークスやピッチを焼成して得られる炭素材料、人造黒鉛、天然黒鉛、ピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維などが挙げられる。これら負極活物質は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。また、負極活物質の形状としては、例えば、繊維状、球状、鱗片状、塊状などが挙げられる。

40

【0064】

結着剤、導電剤および増粘剤としては、従来と同様のものが用いられ、具体的には、正極ペーストに用いられるのと同様の結着剤、導電剤および増粘剤が挙げられる。

また、分散媒としては、正極ペーストに用いられるのと同様の分散媒が挙げられる。

50

また、負極ペーストの調製方法や、負極活物質層の形成方法は、正極ペーストや正極活物質の場合と同様である。

【0065】

2枚のセパレータ13, 14は、ともに、正極板11および負極板12間の短絡を防止するために設けられている。電池ケース16内には、電池素子15と封口板17とが物理的に直接に接触するのを防止するための上部絶縁板23、および、電池素子15と電池ケース16の底面20とが物理的に直接に接触するのを防止するための下部絶縁板24が設けられており、各セパレータ13, 14は、いずれも、上部絶縁板23と下部絶縁板24との双方と接触している。

【0066】

各セパレータ13, 14の形成材料としては、高分子からなる微多孔性フィルムが挙げられる。

微多孔性フィルムを形成する高分子としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテル系化合物（例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなど）、セルロース系化合物（例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース）、ポリ（メタ）アクリル酸およびポリ（メタ）アクリル酸エステルからなる群より選ばれる、少なくとも1種の高分子が挙げられる。また、セパレータは、上記の高分子からなる微多孔性フィルムを重ね合わせて得られる多層フィルムであってもよい。なかでも、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデンなどからなる微多孔性フィルムが好適である。また、セパレータ13, 14の厚みは、特に限定されないが、好ましくは、15～30 μmである。

【0067】

電池ケース16は、その一部が開口され、その内部に電池素子15が収容されている。また、電池ケース16は、その開口端において、溶接により、封口体17と一体化され、電氣的に接続されている。

電池ケース16および封口体17の形成材料としては、例えば、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼、アルミニウム、アルミニウム合金などが挙げられる。また、電池ケース16や封口体17の防蝕性を高める観点より、加工後の電池ケース16にメッキ処理を施してもよい。また、電池ケース16および封口体17の形成材料は、上記例示のなかでも、軽量でエネルギー密度の高い角型のリチウムイオン二次電池を作製するという観点より、アルミニウムまたはアルミニウム合金であることが好ましい。

【0068】

電池ケース16は、上記形成材料に、絞り加工、DI加工などを施すことで、所望の形状に成形される。電池ケースの形状にすることができる。

電池ケース16と封口体17とは、公知の溶接方法により一体化することができ、具体的な溶接方法としては、例えば、レーザ溶接が挙げられる。

電池ケース16と封口体17とは、ともに、正極リード21と電氣的に接続しており、正極の外部端子としての正極端子を構成している。

【0069】

一方、負極の外部端子としての負極端子18は、ガスケット19を介して、封口体17上に設けられた貫通孔に嵌め合わされている。

負極端子18の形成材料としては、例えば、銅、ニッケル、ステンレス鋼、ニッケルメッキ鋼、アルミニウム、アルミニウム合金などが挙げられる。

図1に示すリチウムイオン二次電池10において、ガスケット19としては、上記した本発明のガスケットが用いられる。

【0070】

図1において、ガスケット19は、あらかじめ、封口体17に上に設けられた貫通孔に装着され、封口体17の表面に接着されている。また、この封口体17に、ガスケット1

10

20

30

40

50

9を介して、負極端子18が装着されることで、封口体17と負極端子18との間の絶縁が達成される。

ガスケット19を、封口体17の表面に接着するには、リング状に形成されたガスケット19を、封口体17上の貫通孔の周縁に沿って装着し、封口体17に対して、ガスケット19を圧着させればよい。圧着処理は、例えば、カシメ機により、封口体17とガスケット19とを圧着させ、レーザ溶接により、300℃以上に加熱すればよい。

【0071】

図1に示すリチウムイオン二次電池10によれば、ガスケット19が、封口体17の表面に接着されていることから、封口体17の熱膨張・収縮による変形に対して、ガスケット19を追従させることができる。それゆえ、封口体17の熱変形に起因する電解液の漏出や、正極端子と負極端子との間の短絡などを、高度に抑制できる。

10

また、図1に示すリチウムイオン二次電池10によれば、ガスケット19として、耐熱性（特に、瞬間耐熱性）に優れた本発明のガスケットが用いられていることから、例えば、封口体17と電池ケース16とを、レーザ溶接などの公知の溶接方法により一体化する場合であっても、溶接時の熱に対する十分な耐熱性（特に、瞬間耐熱性）を発揮することができる。また、それゆえ、封口体17の熱変形に起因する電解液の漏出や、正極端子（封口板17）と負極端子18との間の短絡などを、高度に抑制できる。

【0072】

図1に示すリチウムイオン二次電池10において、正極板11、負極板12およびこれらの間に介装される2枚のセパレータ13、14を有する極板群は、電子素子15を形成するのにあたり、巻き重ねる場合に限定されず、例えば、いわゆるつづら折り状に、折り重ねてもよい。

20

図1に示すリチウムイオン二次電池10においては、電池ケース16および電池ケースと電氣的に接続される封口板17を、正極端子とし、封口板17の貫通孔から突出された端子を、負極端子としたが、正極および負極は、逆であってもよい。

【0073】

リチウムイオン二次電池10は、例えば、電池ケース16の表面を、樹脂などの絶縁体で覆うことにより、負極の外部端子である負極端子18と、正極の外部端子である正極端子としての封口体17とを、外部に露出させてもよい。

また、リチウムイオン二次電池10は、充放電時に内部の圧が過剰に上昇することを防止するために、例えば、封口板17などに、安全弁26を設けていてもよい。

30

【0074】

図2は、本発明のリチウムイオン二次電池の他の実施形態を示す一部切り欠き斜視図である。

図2において、このリチウムイオン二次電池30は、いわゆる円筒型のリチウムイオン二次電池であって、正極板31、負極板32およびこれらの間に介装される2枚のセパレータ33、34を有する極板群ならびにこの極板群を浸漬するための電解液（図示せず）を含む電池素子35と、電池素子35を収容し、負極板32と電氣的に接続される負極端子としての電池ケース36と、電池ケース36の開口を封止し、正極板31と電氣的に接続される正極端子としての封口体37と、電池ケース36と封口体37との間に介装されるガスケット38とを備えている。

40

【0075】

図2において、一部を切り欠いて示すように、電池素子35のうち、正極板31、負極板32および2枚のセパレータ33、34を有する極板群は、正極板31と負極板32とを1枚のセパレータ33を介して重ね合わせ、さらに、その負極板32側表面に、他の1枚のセパレータ34を積層後、得られた積層体を、その正極板31側を外側とし、他の1枚のセパレータ34を内側として、巻き重ねられている。

【0076】

正極板31は、正極集電体の片面または両面に、正極ペーストを塗着、乾燥、圧延して形成された正極活物質層を有している。また、正極板31の一部には、正極活物質層が形

50

成されていない無地部が設けられており、この無地部には、正極板 3 1 と封口体 3 7 とを電氣的に接続するための正極リード 3 9 が溶接されている。

正極集電体、正極ペーストおよび正極活物質としては、上記したのと同じものが挙げられる。

【0077】

負極板 3 2 は、負極集電体の片面または両面に、負極ペーストを塗着、乾燥、圧延して形成された負極活物質層を有している。また、負極板 3 2 の一部には、負極活物質層が形成されていない無地部が設けられており、この無地部には、負極板 3 2 と電池ケース 3 6 の底面 4 0 とを電氣的に接続するための負極リード 4 1 が溶接されている。

負極集電体、負極ペーストおよび負極活物質としては、上記したのと同じものが挙げられる。

10

【0078】

2 枚のセパレータ 3 3, 3 4 は、ともに、正極板 3 1 および負極板 3 2 間の短絡を防止するために設けられている。電池ケース 3 6 内には、電池素子 3 5 と封口板 3 7 とが物理的に直接に接触するのを防止するための上部絶縁板 4 2、および、電池素子 3 5 と電池ケース 3 6 の底面 4 0 とが物理的に直接に接触するのを防止するための下部絶縁板 4 3 が設けられており、各セパレータ 3 3, 3 4 は、いずれも、上部絶縁板 4 2 と下部絶縁板 4 3 との双方と接触している。

【0079】

各セパレータ 3 3, 3 4 の形成材料としては、上記したのと同じものが挙げられる。

20

電池ケース 3 6 は、その一部が開口され、その内部に電池素子 3 5 が収容されており、また、電池ケース 3 6 の開口が、封口体 3 7 によって封止されている。

また、電池ケース 3 6 は、負極リード 4 1 によって、負極板 3 2 と電氣的に接続しており、負極の外部接続端子（負極端子）として作用している。

【0080】

また、電池ケース 3 6 と封口体 3 7 との間のシールは、ガスケット 3 8 により達成されている。

電池ケース 3 6 の形成材料としては、上記したのと同じものが挙げられる。また、電池ケース 3 6 の成形方法についても、上記と同様である。

封口体 3 7 は、キャップ 3 7 a と、電池ケース 3 6 内での異常な昇圧を防止するための弁体 3 7 b と、正極リード 3 9 と接触させるためのプレート 3 7 c とを有している。

30

【0081】

また、封口体 3 7 は、正極リード 3 9 によって、正極板 3 1 と電氣的に接続しており、このうち、キャップ 3 7 a は、正極の外部接続端子（正極端子）として作用している。

キャップ 3 7 a、弁体 3 7 b およびプレート 3 7 c の形成材料としては、図 1 に示す リチウムイオン二次電池 1 0 の封口体 1 7 と同様である。

図 2 に示す リチウムイオン二次電池 3 0 において、ガスケット 3 8 としては、上記した本発明のガスケットが用いられる。

【0082】

図 2 において、ガスケット 3 8 は、リング状に成形されて、あらかじめ、電池ケース 3 6 の内周面の開口近傍において、圧着により接着されている。また、電池ケース 3 6 と封口体 3 7 との間に、ガスケット 3 8 を介装することにより、正極端子としての封口体 3 7 と、負極端子としての電池ケース 3 6 との間の絶縁が達成される。

40

なお、図 2 に示す リチウムイオン二次電池 3 0 において、ガスケット 3 8 を、電池ケース 3 6 の内周面に接着するための圧着処理は、図 1 に示す リチウムイオン二次電池 1 0 において、ガスケット 1 9 を、封口体 1 7 の表面に接着するための圧着処理と同様にすればよい。

【0083】

図 2 に示す リチウムイオン二次電池 3 0 によれば、ガスケット 3 8 が、電池ケース 3 6 の内周面に接着されていることから、電池ケース 3 6 の熱膨張・収縮による変形に対して

50

、ガスケット 38 を追従させることができる。それゆえ、電池ケース 36 の熱変形に起因する電解液の漏出や、正極端子と負極端子との間の短絡などを、高度に抑制できる。

図 3 は、本発明の リチウムイオン 二次電池のさらに他の実施形態を示す断面図である。

【0084】

図 3 において、この リチウムイオン 二次電池 50 は、いわゆるボタン型の リチウムイオン 二次電池であって、正極板 51、負極板 52、正極板 51 および負極板 52 間に介装されるセパレータ 53 を有する極板群ならびにこの極板群を浸漬するための電解液（図示せず）を含む電池素子 54 と、電池素子 54 を収容し、正極板 51 と電氣的に接続される正極端子としての電池ケース 55 と、電池ケース 55 の開口を封止し、負極板 52 と電氣的に接続される負極端子としての封口体 56 と、電池ケース 55 と封口体 56 との間に介装されるガスケット 57 とを備えている。

10

【0085】

正極板 51 は、正極集電体の両面に、正極ペーストを塗着、乾燥、圧延して形成された正極活物質層を有している。正極集電体、正極ペーストおよび正極活物質としては、上記したのと同じものが挙げられる。

負極板 52 は、負極集電体の片面または両面に、負極ペーストを塗着、乾燥、圧延して形成された負極活物質層を有している。負極集電体、負極ペーストおよび負極活物質としては、上記したのと同じものが挙げられる。

【0086】

セパレータ 53 は、正極板 51 および負極板 52 間の短絡を防止するために設けられている。セパレータ 53 の形成材料としては、上記したのと同じものが挙げられる。

20

電池ケース 55 は、その一部が開口され、その内部に電池素子 54 が収容されている。

また、電池ケース 55 は、その開口に、封口体 56 を備えており、電池ケース 55 と封口体 56 との間のシールが、ガスケット 57 により達成されている。

【0087】

電池ケース 55 の形成材料としては、上記したのと同じものが挙げられる。また、電池ケース 55 の成形方法についても、上記と同様である。

封口体 56 の形成材料としては、図 1 に示す リチウムイオン 二次電池 10 の封口体 17 と同様である。

図 3 に示す リチウムイオン 二次電池 50 において、ガスケット 57 としては、上記した本発明のガスケットが用いられる。

30

【0088】

図 3 において、ガスケット 57 は、リング状に成形されて、あらかじめ、電池ケース 55 の内周面の開口近傍において、圧着により接着されている。また、電池ケース 55 と封口体 56 との間に、ガスケット 57 を介装することにより、正極端子としての電池ケース 55 と、負極端子としての封口体 56 と、との間の絶縁が達成される。

なお、図 3 に示す リチウムイオン 二次電池 50 において、ガスケット 57 を、電池ケース 55 の内周面に接着するための圧着処理は、図 1 に示す リチウムイオン 二次電池 10 において、ガスケット 19 を、封口体 17 の表面に接着するための圧着処理と同様にすればよい。

40

【0089】

図 3 に示す リチウムイオン 二次電池 50 によれば、ガスケット 57 が、電池ケース 55 の表面に接着されていることから、電池ケース 55 の熱膨張・収縮による変形に対して、ガスケット 57 を追従させることができる。それゆえ、電池ケース 55 の熱変形に起因する電解液の漏出や、正極端子と負極端子との間の短絡などを、高度に抑制できる。

【0090】

本発明のガスケットは、例えば、インサート成形により、電極などの導電性基板と一体化されたインサート品として提供することができ、また、導電性基板などの成形品に対し、アウトサート成形により一体化したアウトサート品として提供することもできる。

また、本発明のガスケットは、剛体（例えば、基板）との一体成形物として成形後、ガ

50

スケット部分の表面に樹脂めっきを施し、上記剛体との間の絶縁が実現された電極部材として提供することもできる。

【0091】

本発明のガスケットは、上述したように、アイオノマーが放射線の照射によって架橋されており、これにより、電解液による膨潤を抑制することができる。また、架橋アイオノマーは、非架橋のアイオノマーに比べると、金属板に対する接着性が低くなるものの、アイオノマー中に含まれているイオン性官能基の含有割合を増加させることで、十分な接着性を保持できる。それゆえ、本発明のガスケットは、例えば、極めて微小な導体（リード線）の表面に薄層のガスケットが固定されているような部材（具体的には、例えば、住友電気工業（株）製のLiイオン電池用リード線、商品名「タブリード（TAB LEAD）」などへの使用に好適である。特に、本発明のガスケットは、ガスケットとしてのシール性（密閉性）に優れているだけでなく、上記のとおり、電解液による膨潤が抑制され、金属板に対する接着性が保持されていることから、導体（リード線）の表面に薄層のガスケットを固定する際に、接着層を介在させる必要がなくなる。このため、ガスケットのより一層の薄層化・薄膜化を実現でき、その結果として、電池容量の増加、電池の小型化、電池の製造コストの低減などを実現できる。

10

【0092】

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。上記発明の属する技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、本願の特許請求の範囲に含まれるものである。

20

【実施例】

【0093】

次に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。

以下の実施例および比較例で使用した成分は、次のとおりである。

- ・エチレンーアクリル酸塩共重合体：イオン種 亜鉛、品番「1706」、三井・デュポンポリケミカル（株）製
- ・マレイン酸変性四フッ化エチレンーエチレン共重合体（マレイン酸変性ETFE）：四フッ化エチレンーエチレン共重合体（ETFE；商品名「ネオフロンETFE」、ダイキン工業（株）製）のマレイン酸変性物
- ・無水マレイン酸変性ポリプロピレン（無水マレイン酸変性PP）：商品名「アドマー（登録商標）QF551」、三井化学（株）製
- ・高密度ポリエチレン：品名「ハイゼックス（登録商標）5305」、プライムポリマー（株）製
- ・四フッ化エチレンーエチレン共重合体（ETFE）：商品名「ネオフロンETFE」、ダイキン工業（株）製
- ・架橋助剤：トリアリルイソシアネート（TAIC）
- ・充填剤：シリカ

30

実施例1～5、比較例1～3

（1） ガスケットのサンプルの作製

40

各実施例および比較例について、表1に示す成分を配合し、得られた樹脂組成物を、二軸押出機で混合後、射出成形して、長さ50mm、幅60mm、厚さ2mmの板状に成形した。次いで、この板状体に、照射線量が240kGyとなるように調整して電子線を照射し、架橋されたサンプルを得た。

【0094】

サンプル（架橋体）の動的粘弾性特性として、上記サンプルについての温度350℃、周波数10Hzでの引張貯蔵弾性率 E' （MPa）を、動的粘弾性スペクトロメータ（DMS）により測定した。

なお、上記したサイズのサンプルの場合、温度350℃、周波数10Hzでの引張貯蔵弾性率 E' は、1.0MPa以上であることが求められる。

50

【0095】

(2) ガasketのサンプルの物性評価

次に、上記(1)で得られたサンプル(架橋体)を、アルミニウム箔(幅15mm、厚さ0.1mm)の表面に重ね合わせ、300℃、10MPaの条件で、10秒間プレスした。

こうして得られた、サンプル(架橋体)とアルミニウム箔との複合体(幅15mm)を用いて、サンプル(架橋体)とアルミニウム箔との剥離接着強さ(N/15mm)を測定した。その結果を下記の表1に示す。

【0096】

なお、上記サンプル(架橋体)と、アルミニウム箔との剥離接着強さ(N/15mm)は、JIS K 6256:1999「加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの接着試験方法」に記載の方法に準じて、測定した。

さらに、上記サンプル(架橋体)のうち、実施例1および比較例1の樹脂組成物を用いて得られたサンプル(架橋体)については、それぞれ、圧縮率50%の時の残留弾性率(50%残留弾性率)を測定した。その結果を、下記の表1に示す。

【0097】

なお、50%残留弾性率とは、上記サンプルを構成する樹脂の体積を50%に圧縮した状態での厚みに対し、圧縮状態を解除した状態での厚みの増加量を求め、圧縮状態の厚みを基準として、その増加分の割合を百分率で表した値である。

50%残留弾性率は、具体的には、例えば、図4(a)～図4(c)に示されるようにして測定される。まず、図4(a)および図4(b)を参照して、上記サンプルを構成する樹脂からなるテストピース90(厚み t_0)を、上部金型91aと下部金型91bを用いて、シム92の厚み t_1 まで圧縮する。次いで、図4(b)に示す状態で、テストピース90を100℃の環境下で2日間放置し、その後、図4(c)に示すように、圧縮状態を解除し、圧縮状態解除後のテストピース90の厚み t_2 を測定する。残留弾性率M(%)は、テストピース90の圧縮時の厚み t_1 と、圧縮状態解除後の厚み t_2 とから、下記式(1)により算出される。また、圧縮状態でのテストピース90の圧縮率C(%)は、下記式(2)により算出される。

【0098】

$$M = ((t_2 - t_1) / t_1) \times 100 \cdots (1)$$

$$C = ((t_0 - t_1) / t_0) \times 100 \cdots (2)$$

(3) リチウムイオン二次電池の作製およびその物性評価

次に、以下に示すようにして、図1に示す角型のリチウムイオン二次電池10を作製した。

LiCoO₂(正極活物質)と、カーボンブラック(導電剤)と、ポリ四フッ化エチレン(結着剤)の水性ディスパージョンとを、固形分の重量比で100:3:10の割合で混練分散させ、得られたペーストを、ドクターブレード方式により、アルミニウム箔からなる集電体(厚さ30μm)の両面に、厚さが約230μmとなるように塗布し、乾燥した。次いで、上記ペーストの塗膜を、厚さが180μmとなるように圧延し、所定寸法に切断して正極板11を得た。

【0099】

また、主材料としての炭素質材料とスチレンブタジエンゴム系結着剤とを、重量比で100:5の割合で混練分散させ、得られたペーストを、ドクターブレード方式により、銅箔からなる集電体(厚さ20μm)の両面に、厚さが約230μmとなるように塗布し、乾燥した。次いで、上記ペーストの塗膜を、厚さが180μmとなるように圧延し、所定寸法に切断して負極板12を得た。

【0100】

各実施例および比較例について、表1に示す成分を配合して得られた樹脂組成物を、二軸押出機で混合後、射出成形により断面略U字形のリング状に成形した。次いで、得られたリング状の樹脂組成物に、照射線量が100kGyとなるように調整して電子線を照射

10

20

30

40

50

し、架橋されたガスケット 19 を得た。

次に、各実施例および比較例の樹脂組成物からなるガスケット 19 を、アルミニウム合金製である封口体 17 の負極端子 18 用挿入孔の周縁部 25 に嵌め合わせ、さらに、負極端子 18 用挿入孔に負極端子 18 を挿入し、負極端子 18 の脚部 27 をガスケット 19 に沿うようにして（図 1 参照）折り曲げた後、200℃、10MPa の条件で、10 秒間プレスすることにより、ガスケット 19 と、封口体 17 および負極端子 18 とを接着した。

【0101】

上記正極板 11 および負極板 12 を、ポリエチレン樹脂製の微多孔性フィルムからなる 2 枚のセパレータ（厚さ 25 μm、形状維持温度 128℃）13, 14 を介して、扁平状に巻回し、次いで、これをプレス加工し、断面形状が略楕円状の極板群を得た。この極板群と、この極板群を浸漬するための電解液（エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを、1：3 のモル比で含有する混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウムを 1mol/L の濃度で溶解したもの。）と、を含む電池素子 15 を、アルミニウム合金製の角型電池ケース 16 に収容し、封口体 17 で封止した。なお、ガスケット 19 は、封口体 17 と負極端子 18 との間にかしめつけられた状態で、その圧縮率が 50% となるように設定した。

【0102】

こうして得られた角型の リチウムイオン 二次電池 10 は、厚み、幅、高さの外寸がそれぞれ 5.3mm、30mm、48mm であり、その電池容量は、800mAh であった。

次に、各実施例および比較例の樹脂組成物からなるガスケット 19 が用いられた リチウムイオン 二次電池 10 を、各実施例および比較例で 10 個ずつ用いて、それぞれについて、充放電処理を 100 サイクル実行した。その後、リチウムイオン 二次電池 10 を外部から視認により観察して、電解液の液漏れが生じていた電池の個数を計数し、100 サイクル後の液漏れの状況を、下記の基準で評価した。

◎：液漏れの発生が全く観察されなかった。電解液の漏出防止効果が極めて良好であった。

○：液漏れの発生がごくわずかに観察されたものの、電解液の漏出防止効果は良好で、実用上十分であった。

△：液漏れの発生が観察された。電解液の漏出防止効果は、実用上不十分であった。

×：液漏れの発生が顕著であって、電解液の漏出防止効果は、不十分であった。

【0103】

以上の結果を、下記の表 1 に示す。

【0104】

10

20

30

【表 1】

【表 1】

表 1

	実 施 例		比較例 1	実施例 3	比較例 2	実 施 例		比較例 3
	1	2				4	5	
＜ガスケット 組成＞								
アイオノマー								
エチレン-アクリル酸塩共重合体	100	100	—	100	—	—	—	—
マレイン酸変性 ETFE	—	—	—	—	—	100	—	—
無水マレイン酸変性 PP	—	—	—	—	—	—	100	—
高密度ポリエチレン	—	—	100	—	100	—	—	—
四フッ化エチレン- エチレン共重合体 (ETFE)	—	—	—	—	—	—	—	100
架 橋 助 剤 TAIC	—	2	2	2	2	2	2	—
充 填 剤 シリカ	—	—	—	50	50	—	—	—
＜電子線照射量＞ (kGy)	240	240	240	240	240	240	240	240
＜物 性 評 価＞								
引張貯蔵弾性率 E' (MPa)	1.2	2.0	0.50	0.70	6.0	7.0	3.0	—
剥離接着強さ (N/15mm)	5	4	< 0.1	3	< 0.1	1	0.8	< 0.1
100 サイクル後の液漏れ	0/10	0/10	10/10	0/10	5/10	0/10	1/10	3/10
	◎	◎	×	◎	△	◎	○	△
残 留 弾 性 率 (圧縮率 50%)	1.5%	—	7.7%	—	—	—	—	—

【0105】

表 1 中、引張貯蔵弾性率 E' は、温度 350℃、周波数 10Hz での測定値である。

表 1 に示すように、実施例 1～5 では、ガスケットが、放射線としての電子線の照射によって架橋されたアイオノマーを含んでいることから、高温での引張貯蔵弾性率が高く、アルミニウム箔との剥離接着強さが良好であった。また、実施例 1～5 で得られたガスケットを用いたリチウムイオン二次電池によれば、100 サイクルの充放電後においても、

10

20

30

40

50

液漏れを生じなかった。

【0106】

一方、比較例1～3では、ガスケットが、電子線の照射によって架橋されたアイオノマーを含んでいないことから、高温での引張貯蔵弾性率が低く、アルミニウム箔との剥離接着強さが不十分であった。また、比較例1～3で得られたガスケットを用いたリチウムイオン二次電池によれば、100サイクルの充放電後に、液漏れを生じたケースが観察された。

なお、ガスケット19として、実施例1の樹脂組成物からなるガスケットが用いられているリチウムイオン二次電池では、ガスケットの50%残留弾性率が4%を下回っていた。一般に、ガスケットをリチウムイオン二次電池に使用する場合には、ガスケットの耐漏液性や形状維持温度の観点から、50%残留弾性率が4～25%であることが好ましい（特許文献1参照）。しかし、実施例1のリチウムイオン二次電池では、ガスケットが、電子線の照射によって架橋されたアイオノマーからなり、正極端子または負極端子に、加熱および加圧によって接着されているため、ガスケットの残留弾性率が4.0%を下回っているにもかかわらず、正極端子と負極端子との間の密閉および絶縁を達成でき、電解液の漏出を防止できた。一方、比較例1のリチウムイオン二次電池では、ガスケットが、電子線の照射によって架橋されたアイオノマーで形成されておらず、剥離接着強さや、高温での引張貯蔵弾性率が低いことから、ガスケットの残留弾性率が4.0%を上回っているにもかかわらず、正極端子と負極端子との間の密閉および絶縁が達成されず、電解液の漏出の防止が不十分であった。

【図面の簡単な説明】

【0107】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池の一実施形態を示す一部切り欠き斜視図である。

【図2】本発明のリチウムイオン二次電池の他の実施形態を示す一部切り欠き斜視図である。

【図3】本発明のリチウムイオン二次電池のさらに他の実施形態を示す断面図である。

【図4】ガスケットの残留弾性率の測定方法を説明するための模式図である。

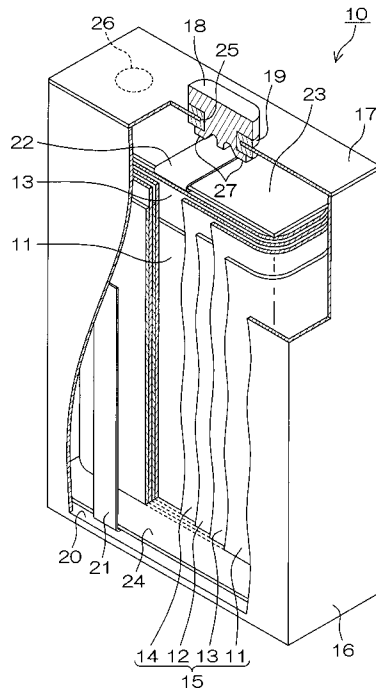
【符号の説明】

【0108】

- 10, 30, 50 リチウムイオン二次電池
- 11, 31, 51 正極板
- 12, 32, 52 負極板
- 13, 14, 33, 34, 53, 54 セパレータ
- 17, 37 封口体（正極端子）
- 18 負極端子
- 19, 38, 57 ガスケット
- 36 電池ケース（負極端子）
- 55 電池ケース（正極端子）
- 56 封口体（負極端子）

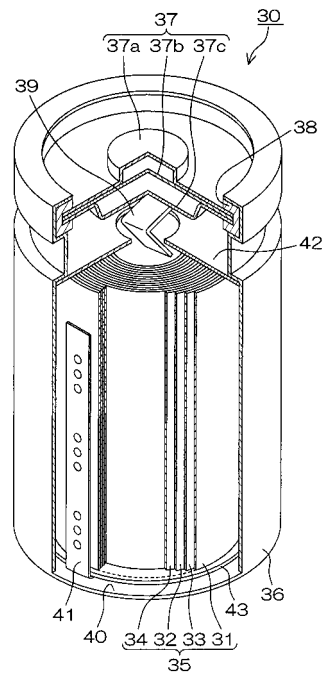
【図 1】

図1



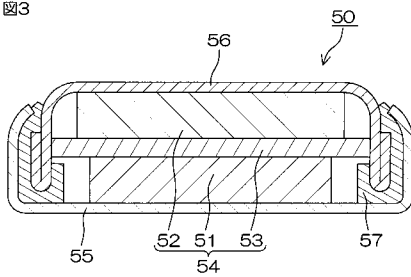
【図 2】

図2



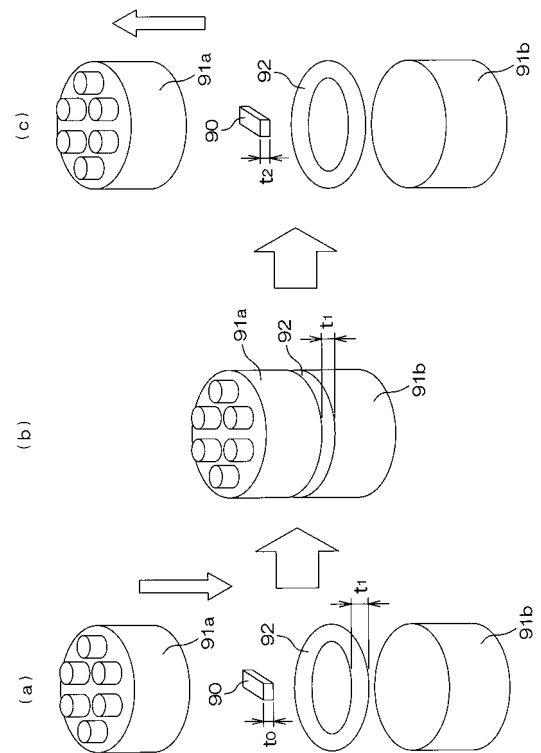
【図 3】

図3



【図 4】

図4



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 G 9/00 3 0 1 E

(56)参考文献 特開昭60-148050 (JP, A)
特開2003-133185 (JP, A)
特開平01-048124 (JP, A)
特開2002-245982 (JP, A)
特開2003-197483 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 2/08
H 0 1 G 9/10
H 0 1 M 10/052