

ThreeBond TECHNICAL NEWS

スリーボンド・テクニカルニュース
平成14年7月1日発行

59

リチウムイオン電池用シール剤

はじめに

近年携帯機器の高密度化はますます盛んになり、それに使用する部品類もその躍進にあわせて小型化されています。携帯機器に必要な電池類も技術革新が求められており、携帯電話などでは小型化でかつ長寿命のものが当たり前の技術として確立されつつあります。その様な環境下、電池に求められます性能向上を目的として電池を構成するためのシール剤も飛躍的な技術進歩が期待されております。本稿では電池市場とその市場で活躍が期待できる電池用シール剤の開発についてご紹介します。

目	次
はじめに……………1	4-1, リチウムイオン電池用シール剤 スリーボンド1170B、1171のご紹介…4
1, リチウムイオン電池とは?……………2	4-2, 電池パック用シール剤 スリーボンド1530Dのご紹介……………6
2, 一次電池・二次電池……………2	5, おわりに……………8
3, リチウムイオン電池のエネルギー密度……………3	
4, 弊社シール剤のご紹介……………4	

1, リチウムイオン電池とは？

電池には様々な種類が存在し、大別すると化学電池と物理電池になります。化学電池は文字通り化学反応（電解反応）を利用して電気を発生するもので、物理電池は太陽電池に代表されるような特定の外部刺激に対して電池反応が進み電気を発生します。その中でリチウムイオン電池は化学電池に属し、現在存在する電池の中で最も高容量を誇る電池であり、その容量は年々アップしています。

電池は電極間の電子の授受によって電気が発生します。リチウムイオン電池は正極が炭素、負極にリチウムを用いた電池で、特に正極に用いる炭素の結晶状態によって各社ノウハウを持っています。また他の電池とリチウム電池が異なる最も大きな点は、電解液に有機溶媒を用いることです。これは電解反応時の電解質が有機溶媒に溶けやすいということからですが、同時にこの電解質は水にとっても弱い材料であることより、非水系になっています。その理由は以下の通りです。周期表を見ますと、リチウムは水素の下です。つまり水を構成する原子と同族の元素であることから水との親和性も高いと推測されます。このためにリチウムイオン電池は水に弱いと言われる要因なのです。

ここでリチウムイオン電池を構成する材料を下記に示します。

(電極)

正極：炭素+バインダー樹脂

負極：リチウム化合物+バインダー樹脂

(電解液)

有機溶剤

(電解質)

ハロゲン化リチウム塩

(セパレーター)

不織布

ここで述べました構成要素を見回しただけでもリチウムイオン電池は有機化合物の集合体であることが分かります。またこの構成要素はリチウムイオン電池の種類やメーカーによっても大きく異なります。例えば一次電池と二次電池では電極構成物質や電解質が異なります。さらに電池のメーカーによっても構成要素は大きく異なり、「いかに高容量を発生するか？」と言う命題によって各社独自の特徴を持っています。

高性能なリチウムイオン電池を開発するためのトレンドは、リチウムイオン電池の最も重要な部分である電解液と電解質との組み合わせと考えられます。それはこの組み合わせによって電池の性能を左右すると言っても過言でないということで、昨今では電池の安全性やリサイクルに大変大きな関心が向けられていることから、電解液の環境負荷度や電解質のノンハロゲン化などが課題となっております。しかしこの問題は高容量化と常に背反していることから、電池業界でも問題となっております。

2, 一次電池・二次電池

リチウムイオン電池に特化するだけでなく、電池業界には専門用語が存在します。ここでは電池に関係する分類を簡単にまとめてみました。

電池を大きく分けると、一次電池・二次電池に分けられますが、最近では太陽電池や燃料電池の登場で「化学電池」と「物理電池」という分け方が一般的となっています。「一次電池」はすなわち「一回しか使えない使い捨ての電池」のことです。乾電池は代表的な一次電池で、最近では使い捨てと言う電池のリサイクルを唱える運動も盛んに行われています。形状的には円筒形または角形が主流で、カメラや携帯ゲームに使用されるボタン電池も一次電池の代表的な形状です。反対に「二次電池」とは「繰り返し使える電池」を意味します。二次電池は一次電池とは違って特定の機器専用の電池（パック電池など）として使われることがほとんどなので、これを称してバッテリーと呼ばれることが多いです。蛇足ですがバッテリーと言えば「蓄電池」を想像される方も多いと思いますが、繰り返し使用できますのでこれも二次電池の仲間になります。一方、次世代の電池として注目されている電池に「燃料電池」があります。これは範疇が今までの電池とは異なりますので、一次・二次の明確な区別はされておられません。広義の意味では二次電池に相当しますが、使用用途から考えましても電池と言うよりはエネルギーシステムの方が明確と言えます。

3, リチウムイオン電池のエネルギー密度

年々と軽薄短小化を求められている電池の中で、リチウム電池に対する要望は他の電池と比較して非常に多くなっています。それは電池自体の性能に追うところも多いのですが、最も注目される理由の一つにエネルギー密度があります。現在市場に流通している電池の中で最も高性能な電池はニッケル水素とリチウムです。前者はクリーンな電池としてイメージは強いですが、形状に制限があり、軽薄短小化は非常に難しい技術を要します。一方後者は電解反応がイオンによるものなので、イオン伝導可能なスペースがあれば電気の発生は可能です。図1では電気を発生するための電池のポテンシャル(エネルギー密度)について比較を行いました。ニッケル水素電池の重量当たりのエネルギー密度は100Wh/kgと、金属を主体にしていることから高い密度を有しています。これと比較してリチ

ウム電池は150Wh/kgと言う高い値を示します。これは単純にエネルギー効率に変換できるため、この値が高いほど単位重量当たりで発生できる起電力は大きい、すなわち高容量であると言えます。昨今では、体積当たりのエネルギー密度300Wh/L、重量当たりのエネルギー密度150Wh/kgがリチウム二次電池全体の目標値になっており、これまでの研究対象にならなかった無機物やポリマー、これからのハイブリッド電池などはこの値を目標値としています。また図2には携帯機器の総重量変化を年度別に見てみました。その結果、興味深いことに携帯機器は年々性能が向上しているにも関わらず、その総重量はほとんど変わっていないことが分かります。それは周辺部品の軽量化もさることながら、電池の軽量化もその役割を担っていると推測できます。

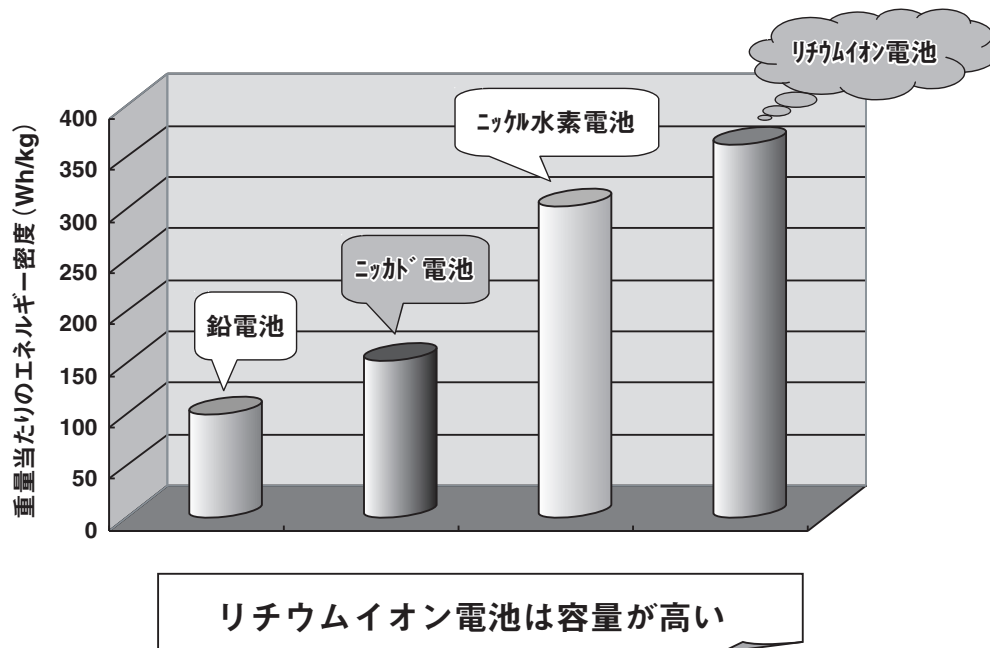
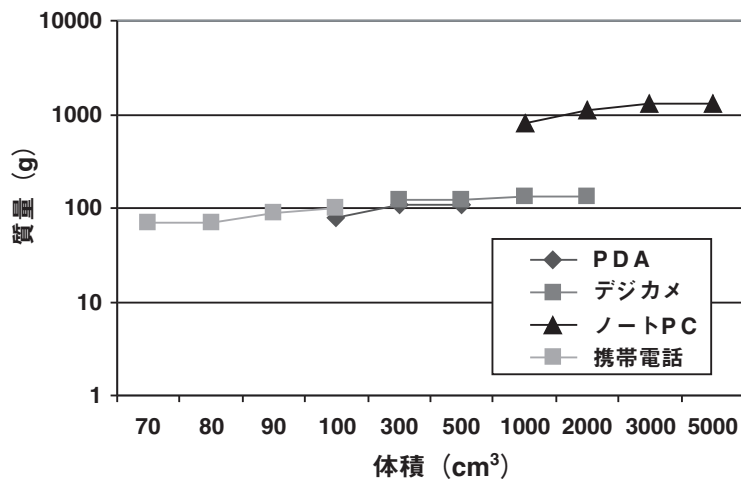


図-1, 各種二次電池のエネルギー密度



体積の増加に関わらず機器の質量は変化していない。



構成部品単位での軽量化

携帯機器で最も重い部分は電池である。

図-2, 携帯機器の体積と質量 (2000年度調査結果)

4, 弊社シール剤のご紹介

リチウムイオン電池はその特殊な構造が故に様々な材料によって構成されております。また日進月歩なデバイスであることから、その開発目標は高く、日々高容量化と高効率化への挑戦であると言えます。先程リチウムイオン電池の構成要素について簡単に触れましたが、ここではそれらの部位における今後の進展とスリーボンドとして何ができるのかとすることをメインにお話を進めていきます。

4-1, リチウムイオン電池用シール剤 スリーボンド1170B、1171のご紹介

スリーボンド (以下TBと略す) 1170Bおよび1171はリチウムイオン電池用に開発されましたシール剤です (表1)。主成分はオレフィン系炭化水素で、高分子の主鎖骨格が無極性であるために、電解

液に対して非常に高い耐性を有しております。従来シール剤が必要なかしめ部やパッキン導入部のシール剤にはアスファルトピッチなどの材料が用いられておりますが、アスファルトは比較的分子鎖の多いことから電解液近傍や電解液に接触する部分でのシール性は低いことが指摘されておりました。また昨今の電池軽薄短小化と高容量化に伴い電池メーカーではシール面積を狭くせざる追えない状況ですが、現在では電池そのものの構造に工夫を施すことによって何とかアスファルトピッチ材を使いこなしているのが現状です。しかしTB1170BやTB1171はシール性の高いことから無理に電池の構造を変えなくても十分にシール性を確保できることが可能ですし、またシール性が高いためシール面積を狭くしても十分に電池として使用できると考えられます。

表-1, 各種リチウムイオン電池シール剤の性状

	TB1170B	TB1171	試験方法	備考
外観	無色透明	無色透明	3TS-201-01	目視
粘度 (mPa·s)	2400	400	3TS-210-01 or -02	BL、BH型回転粘度計
比重	0.87	0.87	3TS-213-02	比重カップ法
加熱残分 (%)	15	4.5	3TS-217-01	160°C加熱後の重量変化率

図3はTB1170B、TB1171、アスファルトピッチの電解液特性を比較したものです。ここで用いました電解液は、一般的なもので、ジメトキシエーテル(DME)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)の3種類です。弊社のシール剤はピッチ剤と比較して分子量が高く、かつ低分子分が非常に少ないシール剤として設計しております。つまり、一般に用いられていますピッチ剤と比較して極性の高い溶剤に溶出する成分が少ないと言えます。その結果は図3に示しました評価結果に大きく反映されており、アスファルトピッチと比較して弊社のシール剤は高い電解液性を有し、かつ高温下においても電解液中にシール剤成分が溶出しなことが分かりました。

同じように図4では各条件下での透湿度の比較を行ったものを示しました。この図より、もっとも透湿度が低い樹脂はTB1171で、アスファルトピッチと比較

しても大幅に改善させていることが分かります。これは先にもふれましたが、TB1170BやTB1171の分子骨格に特徴があり、無極性でかつ水分が浸透しにくい樹脂設計を行っているからです。

図5はTB1171の熱時粘弾性をアスファルトピッチと比較したものです。最近では耐ハンダリフロー性が要求されたシール剤が多く、その特徴の一環として熱時における樹脂の貯蔵弾性率を測定しました。その結果、260℃雰囲気下において徐々に樹脂にストレスを与えると、アスファルトピッチの場合少ないストレスで貯蔵弾性率の低下が観測されました。一方、TB1171ではその温度雰囲気の間では樹脂の貯蔵弾性率に低下が見られませんでした。この結果は、高温下において電池内部に貯まったストレス(電解液の気化による圧力の上昇)によってシール剤が破壊されることなく、しっかりと追従していることを示唆しております。

(試験条件)各樹脂0.1gを $\phi 15 \times 100$ ミクロンの面積でガラス面に塗布し、所定の電解液中に60℃ \times 10日間浸漬した前後の重量変化率を測定した。

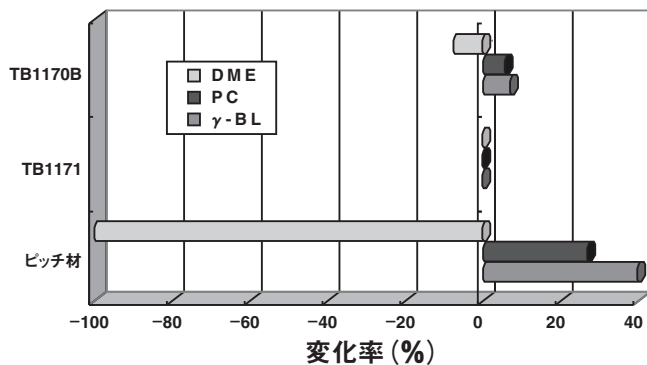


図-3, スリーボンド電池シール材とピッチ材との比較

(試験条件)JISK 7129 プラスチックフィルム及びシートの水蒸気透過度試験方法に準じて、膜厚100ミクロンにて測定した。

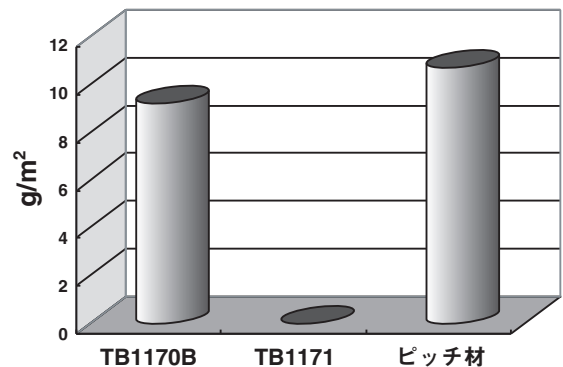


図-4, 各材料の透湿度比較

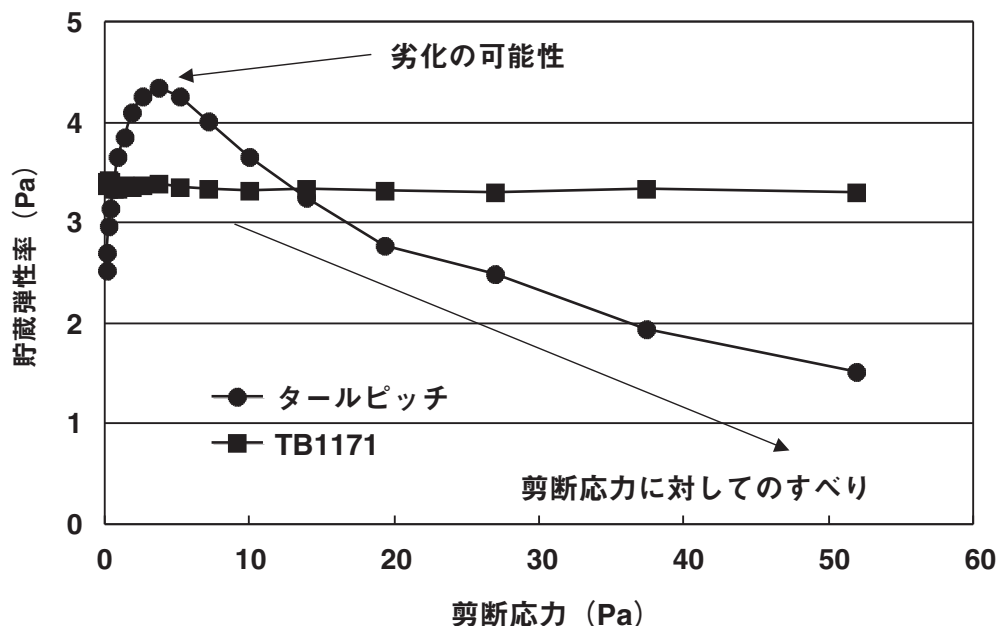


図-5, 熱時弾性率の比較 (加熱温度: 260℃、周波数: 1Hz)

4-2, 電池パック用シール剤 スリーボンド1530Dのご紹介

近年、多くの家電製品で小型軽量化が進み、その電源となる電池、特にリチウムイオン二次電池が大きなエネルギー密度を得られるため、大量に使用されています。しかしその一方で電解液の漏洩は深刻な問題となっており、電池内部からの漏洩を未然に防ぐことだけでなく、漏洩の二次防止にも技術が注がれております。特に携帯パソコンなどに使用されておりますパック電池においては漏洩した電解液（または電解質）によって周囲の電極や電気回路基板または電子部品が侵される可能性も視野に入れて電池設計を行っています。そのため電子部品の保護を目的として基板及びバッテリーパックには樹脂でコーティング・シールする方法が公知で使用されています。

ここで従来のコーティング・シール剤として広く使用されている材料の一つに湿気硬化型シリコン樹脂がありますが、シリコン樹脂は電解液に溶解してしまうために期待する効果はなく、また使用する際にも薄膜では電解液に対して耐性が低いことから厚めに塗布することが必須となり、そのために軽量化に背反してしまうことが予想されます。よって

シリコン樹脂を使用するとバッテリーパック構造に大きな制約が発生するので恒久対策としては成り立ち難い部分があります。また、万が一、電池内部から電解液が漏洩したことを考えますと、パック内で使用するシール剤が電解液に溶解も膨潤もしない場合、漏れた電解液はバッテリーパック内に残されることから、環境への心配が懸念されます。さらには硬い樹脂を使用した場合、パック落下等の評価ではく離等の心配が生じる可能性が考えられます。このため、硬化後にタブ等との接着が剥がれてしまうと、タブと樹脂間に隙間ができ、電解液が毛細管現象によって隔壁を通過してしまい電気回路を腐食させます。

上記の問題を解決すべく、スリーボンドではパック電池用シール剤として湿気硬化型弾性シール剤TB1530Dを開発しました。この樹脂はシリル基含有特殊ポリマーを主成分とし、空気中の微量水分と反応して硬化します。また金属、プラスチック、ゴム、木材、無機材料など広範囲の材料に密着性・接着性が良好であり、粘度が低いため、コーティング用途に適しております。表2にTB1530Dの性状及び特性をまとめます。

表-2, TB1530Dの性状及び特性

性状	外観	3TS-201-02	単位	測定値	備考
	外観	3TS-201-02	—	灰色	
粘度 (25°C)	3TS-210-02	Pa·s	20	BH, No.6, 20rpm	
比重 (25°C)	3TS-213-02	—	1.39		
指触乾燥時間	3TS-219-05	min	5		
特性	硬化条件：25°C, 55%RH, 7日				
	硬さ	3TS-215-01	—	A34	
	引張り強さ	3TS-320-01	MPa	3.2	3号ダンベル
	伸び率	3TS-320-01	%	220	3号ダンベル
	引張せん断接着強さ (アルミ/アルミ)	3TS-301-13	MPa	2.5	

TB1530Dの硬化物は前述のTB1170BやTB1171と異なり、リチウムイオン二次電池の電解液に対して膨潤するため、電解液をゲル化することで電解液の流動性をなくして電気回路への付着を防止します。また弾性接着剤のため、電池パックの落下により樹脂が剥がれることがなく、リチウムイオン電池の安全性を高めることができます。

リチウムイオン電池漏洩防止システムは下記スキームを図6に示します。TB1530Dは制御回路と電池

を接続する電極の上や電解液が漏れる可能性の高い箇所をコーティングします。万が一電解液が漏れた場合にはTB1530Dの硬化物に吸い込まれることでパック外部への漏洩はありません。TB1530D硬化物は電解液によって膨脹し、樹脂と電極が密着することで毛細管現象による電解液が電気回路部分に浸透することを防ぎます。またパック電池の参考例を図7に示しました。

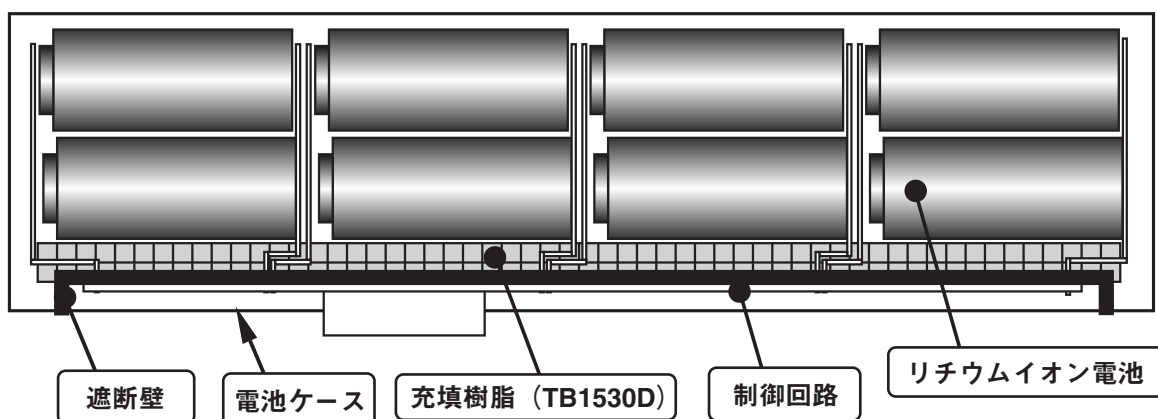


図-6, リチウムイオン電池漏液防止スキーム



図-7, パック電池例 (写真提供: ソニー殿)

5, おわりに

電池にはそれを構成するために種々の樹脂材料が使用されており、その一つ一つが今後の電池性能をを向上させるためのキーマテリアルになっていると言っても過言ではありません。今後も携帯機器の軽薄短小化は加熱すると予想されます。弊社でもシール剤以外の樹脂材料開発に鋭意検討をしておりますので、今後の動向にご期待ください。

株式会社スリーボンド 研究所

研究部 研究課 岸克彦

開発部 素材開発課 郝建強

参考文献

- 1) 電池の話 (池田宏之助ほか著、日本実業出版社)
- 2) 最新二次電池材料の技術 (小久見善八監修、CMC)
- 3) リチウム二次電池 (小山昇監修、NTS)
- 4) 二次電池の技術と応用 (日経エレクトロニクス)
- 5) 工業材料 (2000年4月号、日刊工業社)
- 6) ソニー・イーエム・シー・エス殿 (写真提供)

