

(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2016-157516

(P2016-157516A)

(43) 公開日 平成28年9月1日(2016.9.1)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H 0 1 M 2/30 (2006.01)	H 0 1 M 2/30 D	5 H 0 1 1
H 0 1 M 2/06 (2006.01)	H 0 1 M 2/06 K	5 H 0 4 3
H 0 1 M 2/02 (2006.01)	H 0 1 M 2/02 K	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-32654 (P2015-32654)	(71) 出願人	507357232
(22) 出願日	平成27年2月23日 (2015.2.23)		オートモーティブエナジーサプライ株式会社
			神奈川県座間市広野台二丁目10番1号
		(74) 代理人	100123788
			弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	須黒 雅博
			神奈川県座間市広野台二丁目10番1号
			オートモーティブエナジーサプライ株式会社
			社内

最終頁に続く

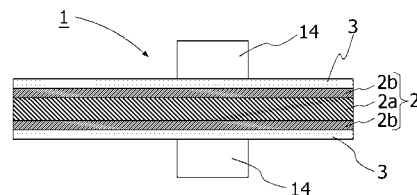
(54) 【発明の名称】 タブリード及びそれを用いた二次電池

(57) 【要約】

【課題】 非水電解質二次電池に用いられるタブリードにおいて、封止信頼性をさらに向上したタブリードを提供する。

【解決手段】 引き出し端子に封止樹脂を融着させて内部と外部とが隔てられてなる非水電解質二次電池に用いられる引き出し端子用のタブリード（1）であって、タブリード金属（2）の封止樹脂（14）との接着界面に、官能基としてカルボン酸無水物基を含むポリマーからなる材料で構成される表面処理被膜（3）を備えた二次電池用タブリードを用いる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

引き出し端子に封止樹脂を融着させて内部と外部とが隔てられてなる非水電解質二次電池に用いられる引き出し端子用のタブリードであって、

タブリード金属の前記封止樹脂との接着界面に、官能基としてカルボン酸無水物基を含むポリマーからなる材料で構成される表面処理被膜を備えた二次電池用タブリード。

【請求項 2】

前記表面処理被膜を構成するポリマーからなる材料は、官能基としてカルボン酸無水物基とカルボキシル基の両方の構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載のタブリード。

10

【請求項 3】

カルボン酸無水物基の数が、カルボキシル基の数よりも多いことを特徴とする、請求項 2 に記載のタブリード。

【請求項 4】

前記表面処理被膜を構成するポリマーからなる材料のラマン分析において、カルボン酸無水物基由来のピーク強度が、カルボキシル基のピーク強度よりも大きいことを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のタブリード

【請求項 5】

前記表面処理被膜の高周波燃焼－赤外線吸収法によるカーボン量が $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のタブリード。

20

【請求項 6】

前記タブリード金属が、ニッケル、銅、アルミニウムから選択される請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のタブリード。

【請求項 7】

前記表面処理被膜は、ポリカルボン酸の溶液を前記タブリード金属に塗布した後、熱処理することで形成する請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のタブリード。

【請求項 8】

前記ポリカルボン酸がポリアクリル酸もしくはポリメタクリル酸もしくはこれらの塩である請求項 7 に記載のタブリード。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載のタブリードに電池の内部と外部を隔てる封止樹脂を融着させ、正極及び負極の少なくとも一方の引き出し端子とした非水電解質二次電池。

30

【請求項 10】

前記電池は、外装体としてラミネートフィルムを用いた外装体を備える請求項 9 に記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、封止信頼性に優れた二次電池用タブリード及び該タブリードを用いた非水電解質二次電池に関する。

40

【背景技術】

【0002】

二次電池の電池要素を覆う外装体としてラミネートフィルムを用いた電池が知られている。ラミネートフィルム外装体（ラミネート外装体とも言う）を用いた電池（ラミネート型電池とも言う）の引き出し端子をタブリードと呼ぶ。

【0003】

タブリードは主として導電性金属が使用されており、これをラミネート封止する際に封止樹脂（シーラント）とタブリード金属との界面に、耐腐食性の表面処理被膜を形成する技術がいくつか知られている。特許文献 1 には、金属部材の表面に、ポリアクリル酸及び

50

ポリアクリル酸アミドを含む樹脂成分と金属塩とを含む処理液を、噴霧することにより塗布して複合皮膜層を形成し、前記金属部材の両面側から絶縁体を貼り合わせることを特徴とするリード部材の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-81992号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

電池が大型化するに伴い、長期の使用に際しても封止性能が確保されるタブ封止信頼性としてもより高いレベルが要求される。本発明では、非水電解質二次電池に用いられるタブリードにおいて、封止信頼性をさらに向上したタブリードを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するため、タブリード金属の表面処理被膜に従来提案されていない化学結合を含む表面処理被膜を設けたタブリードを提供する。

【0007】

20

すなわち、本発明の一態様によれば、

引き出し端子に封止樹脂を融着させて内部と外部とが隔てられてなる非水電解質二次電池に用いられる引き出し端子用のタブリードであって、

タブリード金属の前記封止樹脂との接着界面に、官能基としてカルボン酸無水物基を含むポリマーからなる材料で構成される表面処理被膜を備えた二次電池用タブリード、が提供される。

【0008】

また、本発明の別の形態によれば、上記のタブリードに電池の内部と外部を隔てる封止樹脂を融着させ、正極及び負極の少なくとも一方の引き出し端子とした非水電解質二次電池、が提供される。

【発明の効果】

30

【0009】

本発明の一態様によれば、形成される表面処理被膜の電解液耐性と密着強度が向上し、封止樹脂による封止信頼性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の一実施形態例に係る二次電池の構成を示す分解斜視図である。

【図2】本発明の一実施形態例に係るタブリードの概要を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

40

以下、本発明の実施形態例について説明する。

図1は、本発明の一実施形態によるラミネート型非水電解質二次電池10の分解斜視図であり、本実施形態ではリチウムイオン二次電池を想定している。

本実施形態の二次電池10は、複数の正極および負極を積層した構造を有する略直方体状の電池要素11と、電池要素11の正極および負極にそれぞれ接続された正極タブリード12および負極タブリード13と、正極タブリード12および負極タブリード13の一部を延出させて電池要素11の周囲をヒートシールにより封止する外装材15、16と、外装材とタブリードの間に介在させる封止樹脂14（シーラント）とを有する。

電池要素11は、複数の正極と複数の負極とが、セパレータを介して交互に積層されて構成されており、これらが積層された部分であり電解液を含む電極積層部11aと、正極タブリード12および負極タブリード13との接続をそれぞれ中継する中継部11bとを

50

有する。中継部 11b は、電極積層部 11a を構成する正極および負極からそれぞれ一体に延びた部分であり、正極集電体および負極集電体の一部である。また、この例では、正極タブリード 12 および負極タブリード 13 との中継部 11b は、電池要素 11 の互いに反対側の辺から延びている。すなわち、正極タブリード 12 および負極タブリード 13 は、二次電池 10 の互いに対向する方向へ引き出されている。

【0012】

図 2 は、本発明の一実施形態によるタブリード 1 の概略断面図であり、ここでは負極タブリードとしてニッケルめっき層 2b で被覆された銅板 2a からなるタブリード金属 2 の表面に、本発明に係る表面処理被膜 3 を備えている。図 1 に示すように外装体 15、16 との接着面に封止樹脂（シーラント）14 が配置される構成を示している。

10

【0013】

本発明に係るタブリードにおいては、表面処理被膜 3 がカルボン酸無水物基を含むポリマーからなる材料で構成されている点に特徴がある。

【0014】

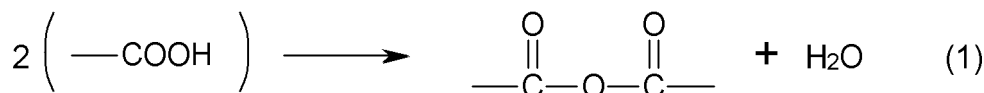
以下、表面処理被膜について詳細に説明する。

本発明に係る表面処理被膜は、官能基としてカルボン酸無水物基を含むポリマーからなる材料で構成される。下記式（1）に示すように、ポリマーの主鎖に対して側鎖の 2 つのカルボキシル基が脱水縮合して酸無水物基を構成する。

【0015】

【化 1】

20



【0016】

特に、異なるポリマー鎖のカルボキシル基同士が脱水縮合して酸無水物基による架橋構造を形成するものが好ましい。架橋構造の量が増加することで被膜自体の強度が増し、封止密着性が向上するものと考えられる。

【0017】

これに対して、特許文献 1 においてはポリアクリル酸及びポリアクリル酸アミドを含む樹脂成分と金属塩とを含む処理液を、噴霧することにより塗布して複合皮膜層を金属表面に形成しているが、特許文献 1 に記載の方法ではカルボキシル基は脱水縮合せず、酸無水物基は形成されない。

30

【0018】

本発明では、カルボン酸基の脱水縮合を行い、積極的に酸無水物基を形成するものである。

【0019】

本発明における表面処理被膜 3 は、タブリード金属 2 をポリカルボン酸水溶液に浸漬させ、封止樹脂 14 との接触面に、上記のように酸無水物基の生成する反応条件で加熱処理することで形成することができる。使用するポリカルボン酸としては、特に制限されるものではないが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸の 1 種以上を用いて調製される単独重合体あるいは共重合体が挙げられ、また、そのアルカリ金属塩（例えば Na 塩）などを使用することができる。共重合体としては、不飽和カルボン酸以外の単量体を本発明の効果を損なわない範囲で使用した共重合体であっても良い。特に、ポリカルボン酸としては、ポリアクリル酸及びポリメタクリル酸、並びにこれらの Na 塩（中和物）が好ましい。本明細書では、ポリアクリル酸及びポリメタクリル酸、並びにこれらの Na 塩（中和物）をまとめて「ポリ（メタ）アクリル酸」と称する。

40

【0020】

表面処理被膜 3 を構成するポリマーからなる材料は、官能基として脱水縮合により形成されたカルボン酸無水物基と未反応のカルボキシル基との両方の構造を有することが好ま

50

しい。特に、カルボン酸無水物基の数が、カルボキシル基の数よりも多くなることが好ましい。カルボン酸無水物基の数が、カルボキシル基の数よりも多くなっているかは、表面処理被膜 3 を構成するポリマーからなる材料のラマン分光分析において、カルボン酸無水物基由来のピーク強度が、カルボキシル基のピーク強度より大きくなることで確認できる。カルボン酸無水物基由来のピーク強度とカルボキシル基のピーク強度の比（酸無水物／COOH）は、1 倍超であり、4 倍以下であることが好ましい。

【0021】

ポリカルボン酸は、適当な溶媒、例えば、水に溶解した溶液としてタブリード金属 2 の表面に塗布される。塗布方法は特に制限されるものではないが、ポリカルボン酸溶液中にタブリード金属を浸漬して塗布するディッピング法、ポリカルボン酸溶液を刷毛などを用いて塗布する方法、あるいは特許文献 1 に記載されるようなスプレー塗布法（噴霧法）などを挙げることができる。

10

【0022】

表面処理被膜 3 の厚さとしては、極薄い膜厚で効果を奏する。本発明では表面処理被膜 3 の厚さが好ましくは 10～100 nm、さらに好ましくは 20～80 nm、表面処理被膜のカーボン量として好ましくは 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 20 以下となる付着量となるように溶液の濃度等を調整して塗布する。また、塗布と熱処理を繰り返して複数層の表面処理被膜 3 とすることもできる。この場合の各層は、同じポリカルボン酸溶液を用いても異なるポリカルボン酸溶液を用いても良い。カーボン量は高周波燃焼－赤外線吸収法により求めることができる。

20

【0023】

均一な表面処理被膜 3 を形成するには、比較的低濃度の溶液を用いると有利な場合がある。ポリカルボン酸溶液としては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸の 35～45 質量％程度の水溶液を用いることができる。

【0024】

表面処理被膜 3 を形成する基材としてのタブリード金属は、図 2 に示す例ではニッケルめっき層を形成した銅板を使用しているが、これに限定されるものではなく、電極要素の特性に応じて公知の材料から適宜選択して使用することができる。通常、ニッケル、銅、アルミニウムから適宜電池要素の特性に合わせて正極タブリード金属、負極タブリード金属を選択することができる。

30

【0025】

タブリードの大きさは特に制限されるものではなく、形成する二次電池の形状、容量等に合わせて最適なものを選択することができる。特に、本発明では大型化する二次電池に対して有利であり、タブリードの幅が広く封止幅の広いラミネート型二次電池に好適である。本発明では、特に、タブリード金属として断面積が 3 mm^2 以上と大型な平板状金属リードであり、大電流充放電に対応する構成とすることができる。また、平板状金属リードの幅／厚さ比は 150 以上とすることができる。平板状金属リードの幅は、タブリードの封止辺に沿った長さであり、平板状金属リードの厚さは、平板状金属リードの表面に垂直方向に沿った長さである。断面積が大きく、幅／厚さ比が大きいと、幅が顕著に広がるためタブリード引き出し部の封止信頼性確保がより重要になるが、本発明ではこうした設計の二次電池に対しても有利である。

40

【0026】

次に、本発明に係る非水電解質二次電池について説明する。

図 1 に示す例では、電池要素 11 として正極と負極とをセパレータを介して複数積層した電極積層体の例を示したが、本発明に係る電池要素 11 の形態は、これに限定されるものではない。例えば、平板状のものから、単純に 2 組以上積層したもの、長尺状のものを巻回したもの、さらには扁平に巻回したもの等が用いられる。

【0027】

〔正極〕

正極は放電時に正イオンを吸収するもの又は負イオンを放出するものであれば特に限定

50

されず、(i) リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物、スピネル構造を持つリチウムマンガン複合酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等の金属酸化物、(ii) ポリアセチレン、ポリアニリン等の導電性高分子等の二次電池の正極材料として従来公知のものが使用できる。

【0028】

また、正極に正極活物質（図示せず）を適当な結着剤や機能性材料と混合して形成することもできる。これらの結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン等のハロゲン含有高分子等が、機能性材料としては、電子伝導性を確保するためのアセチレンブラック、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子、イオン伝導性を確保するための高分子電解質、それらの複合体等が、それぞれ挙げられる。

10

【0029】

〔負極〕

負極は、カチオンを吸蔵・放出可能な材料であれば特に限定されず、天然黒鉛、石炭・石油ピッチ等を高温で熱処理して得られる黒鉛化炭素等の結晶質カーボン、石炭、石油ピッチコークス、アセチレンピッチコークス等を熱処理して得られる非晶質カーボン、金属リチウムや AlLi 等のリチウム合金など、二次電池の負極活物質として従来公知のものが使用できる。

【0030】

〔非水系の電解質溶液〕

非水系の電解質溶液としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、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、 γ -ブチロラクトン、 N 、 N' -ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 N -メチルピロリドン、 m -クレゾール等の二次電池の電解液として利用可能な極性の高い塩基性溶媒に、 Li や K 、 Na 等のアルカリ金属のカチオンと ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 等のハロゲンを含む化合物のアニオンからなる塩を溶解したものが挙げられる。このうち特に、 LiPF_6 等の無機フッ化物とリチウムとの塩がイオン導電性の観点から好ましく、また、無機フッ化物-リチウム塩の持つ、フッ酸が発生しやすいという性質に対し本発明の効果が有効に発揮される。中でも特に LiPF_6 がイオン導電性の観点から好ましい。また、これらの塩基性溶媒からなる溶剤や電解質塩を単独、あるいは複数組み合わせることもできる。また、電解液を含むポリマーゲルとしたゲル状電解質としてもよい。

20

30

【0031】

〔外装体〕

外装体としての好ましい例は、ガスバリア性を有する金属薄膜と熱融着可能な高分子樹脂薄膜とを積層したラミネートフィルムである。構成層のそれぞれの厚さ等は特に限定されないが、一般には外装体15、16の最外層（図示していない）に耐熱性の保護層としてポリエステル、ポリアミド、液晶性ポリマー等が、最内層にはシーラント層としてポリエチレン、ポリプロピレン、アイオノマー、マレイン酸変性ポリエチレン等の酸変性ポリエチレン、マレイン酸変性ポリプロピレン等の酸変性ポリプロピレンなどの酸変性ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエチレンイソフタレート（PEI）、PETとPENのブレンド、PETとPEIのブレンド、ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂とPETのブレンド、キシリレン基含有ポリアミドとPETのブレンド、等からなる熱可塑性樹脂等が用いられる。これらの外装体15、16は必要に応じて2種以上組み合わせることもできる。層と層の間は溶着でもよいし接着剤によって接着してもよい。尚、ガスバリア性の金属層としては Al 、 Sn 、 Cu 、 Ni 、ステンレス鋼等が挙げられ、その厚さとしては $30 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましい。

40

【0032】

50

また、熱融着可能な高分子樹脂層を有していればその他の構成でもよく、上記に挙げた熱可塑性樹脂の単独膜でもよく、ガスバリア性に優れかつ耐熱性のある樹脂膜と熱可塑性樹脂の積層体でもよい。

また、図1, 2に示したように、タブリード1の封止部に予めシーラント14を形成しておき、外装体15, 16と熱融着（ヒートシール）しても良い。シーラント14としては、上記外装体のシーラント層として用いられる熱可塑性樹脂等が挙げられるが、中でも酸変性ポリオレフィンが好ましい。また、外装体のシーラント層がシーラント14を兼ねるようにしてもよい。すなわち例えば、外装体のシーラント層として酸変性ポリオレフィンを用い、この層を直接タブリードに熱融着するようにしてもよい。

【0033】

10

〔ヒートシール方法〕

ラミネート型非水電解質二次電池の熱融着封口の際の加熱プロセスとしては、例えば、リボン状あるいはブロック状の金属抵抗体からなるヒータを、シールする対象物に上下から押し当ててから、ヒータに電流を所定時間流して発熱させる方法や、一定の温度に保たれた金属ブロックを、シールする対象物に上下から所定時間押し当てる方法、あるいは対象を押さえた状態で高周波誘導加熱によりリード端子を選択的に加熱し、あるいはその他の方法でうず電流をリード端子内に発生させてジュール熱を発生させ、タブリード側からの熱でラミネートフィルムのシーラント層及びシーラント14を溶融させ熱融着させる方法等が挙げられる。

【0034】

20

〔薄型二次電池〕

本発明の実施の形態のラミネート型非水電解質二次電池の製造方法は特に限定されない。電池要素11に金属平板である正極及び負極タブリード12, 13の一部を超音波溶接などにより接続し、それらを外装体の所定の位置に配置し、まず正極及び負極タブリード12, 13と重なる外装体15, 16の部分（つば部）を熱融着し、タブリード引き出し部ではない側辺のうち1辺の外装体を熱融着し、次に電解質溶液を注入し、残った最後の1辺を減圧状態で熱融着する、といった製造方法が例として挙げられる。

また、本発明のラミネート型非水電解質二次電池の正負極タブリードの引き出し方向は、正負極で対向する方向に限定されるものではなく、電池の同じ辺から同じ方向に正負極タブリードが引き出されていてもよい。

30

【実施例】

【0035】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0036】

＜実施例1～6、比較例1～3＞

50mm×90mm×0.2mmのタブリードの金属表面（ニッケルメッキ銅）をポリアクリル酸（略号：PAA、35～45%水溶液、シグマアルドリッチ社製商品名「ポリ（アクリル酸ナトリウム塩）水溶液」）に浸漬した後、あらかじめ加熱温度120℃に設定したホットプレート上で反応させることで表面処理被膜を作製した。その際に、反応条件を表1に示すように変えて実施した。

40

【0037】

なお、得られた表面処理被膜のカルボン酸無水物への反応率はラマン分光分析により評価した。ラマン分光分析では、励起光の波長を532nmとし、CHのピーク強度は2954cm⁻¹付近、COOHは1593cm⁻¹付近、酸無水物は1050cm⁻¹付近のピーク強度を読み取り、強度比を評価した。結果を表1に示す。

このように製造したタブリードを用いて、ラミネート型電池を作製した。

【0038】

＜電池作製手順＞

スピネル構造を持つマンガン酸リチウム粉末、炭素質導電性付与材、およびポリフッ化

50

ビニリデンを90：5：5の重量比でNMPに混合分散、攪拌してスラリーとした。NMPの量はスラリーが適当な粘度になるように調整した。このスラリーを、ドクターブレードを用いて正極集電体となる厚さ20 μm のアルミニウム箔の片面に均一に塗布した。塗布時には、わずかに未塗布部（集電体が露出している部分）が筋状にできるようにした。次にこれを100℃で2時間真空乾燥した。同様にもう一方の面にもスラリーを塗布し、真空乾燥した。この際、表裏の未塗布部が一致するようにした。このようにして両面に活物質を塗布したシートをロールプレスした。これを、未塗布部を含めて8枚矩形に切り出した。活物質未塗布部はリード端子への接続予定部である。このようにして、合計の理論容量が3 Ahとなる正極を用意した。

【0039】

一方、アモルファスカーボン粉末、ポリフッ化ビニリデンを91：9の重量比でNMPに混合、分散、攪拌してスラリーとした。NMPの量はスラリーが適当な粘度になるように調整した。このスラリーをドクターブレードを用いて、負極集電体となる厚さ10 μm の銅箔の片面に均一に塗布した。塗布時には、わずかに未塗布部（集電体が露出している部分）が筋状にできるようにした。次にこれを100℃で2時間真空乾燥した。なお、このとき負極層の単位面積あたりの理論容量と正極層の単位面積あたりの理論容量を1：1となるように活物質層の膜厚を調整した。同様にもう一方の面にもスラリーを塗布し真空乾燥した。このようにして両面に活物質を塗布したシートをロールプレスした。これを正極のサイズよりも縦横2 mmずつ大きいサイズに、未塗布部を含めて9枚矩形に切り出した。活物質未塗布部はリード端子への接続予定部である。このようにして負極を用意した。

【0040】

上記のようにして用意した正極と負極の間に、負極のサイズよりも縦横2 mmずつ大きいサイズの矩形の、ポリプロピレン製の厚さ30 μm の微孔セパレータを介して積層した。電極の最外側は負極となるようにし、その負極のさらに外側にセパレータを設置した（セパレータ／負極／セパレータ／正極／セパレータ／・・・／負極／セパレータ、という順番）。正極の活物質未塗布部と負極の活物質未塗布部とは対向する側となるような向きに揃えた。これは、正極リード端子と負極リード端子とを対向する2辺から導出させるためである。次に、正極タブリードとなる所定厚さ、所定幅、長さ50 mmのアルミニウム板と、正極8枚の活物質未塗布部とを一括して超音波溶接した。同様に上記で作製した負極タブリードと、負極9枚の活物質未塗布部とを一括して超音波溶接した。これを、電極積層体として用いた。

【0041】

なお、正極タブリードおよび負極タブリードは、図1及び図2に示すように、上記の溶接接続に先立ち、外装体による封止予定部に予めポリプロピレン（厚さ50 μm ）および酸変成ポリプロピレン（厚さ50 μm 、融点130℃～140℃）の積層体からなるシーラントを、後者をタブリード側に向けて両面に熱融着しておいた。シーラントの大きさは、リード端子の幅方向に2 mmずつ両側にはみ出すようにし、はみ出した部分は酸変成ポリプロピレン層同士を融着させた。またシーラントのタブリードの長さ方向の幅は、12 mmとした。

【0042】

一方、外装体用のラミネートフィルムとして、厚さ25 μm のナイロン、厚さ40 μm の軟質アルミニウム、厚さ40 μm のポリプロピレンの積層体からなるフィルムを用いた。これを所定のサイズに切り出し、電極積層体が収納できるサイズのカップ状に深絞り成形した。成形後、カップ部の周囲のつば部を、15 mm幅の辺となるように残してトリミングした。このようにして成形したラミネートフィルムのカップ部に、タブリードが接続された電極積層体を収納した。トリミングされたフィルムのつば部の2箇所に、タブリードが位置するようにした。タブリードに予め融着しておいたシーラントが、つば部をまたいで電池の内側と外側に1 mmずつはみ出るようにした。

【0043】

次に、上記のラミネートフィルムを所定のサイズに切り出して上記と同様にカップ状に深絞り成形したものを、上で得られたカップ部上に、内面樹脂層を内側に向けて設置した。

次に、外装体フィルムのうちタブリードが導出されている辺のつば部をヒートプレスした。このようにして、ラミネートフィルム同士を幅 9.5～10mmで熱融着封止した。このとき、タブリードに予め融着しておいたシーラントとラミネートフィルムも融着され、タブリードも厳密に封止された。

次に、タブリードの封止辺に隣接する二辺のうちの一方の辺をヒートシールした。そして、未シール部である他方の辺から、電極積層体に電解液を注液した。用いた電解液は 1mol/リットルの LiPF₆ を支持塩とし、プロピレンカーボネートとメチルエチルカーボネートの混合溶媒（重量比 50：50）を溶媒とするものである。注液後、減圧脱泡を行った。そして、真空シール機を用い、減圧状態で他方の辺のヒートシールを行い、電池を完成させた。得られた容量は 3Ah である。

【0044】

また、タブ封止信頼性評価として、引っ張り試験を行った。引っ張り試験は、評価用の電池をそれぞれ 2 個ずつ作製して行った。1 個には電解液封入前に負極タブリードを引き出したヒートシール部を負極タブリードごと切り抜いて、さらに負極タブリードと同じ幅にラミネートフィルムを短冊状に切り、負極タブリードに融着しているラミネートフィルムを負極タブリードから引っ張り応力測定機を用いて剥ぎ取った。この時の引張強度を初期強度とした。もう 1 個には、電解液封入後、5 回の充放電を行ってから電池を解体し、同様に引張強度を測定しこれを評価後強度とした。評価は、評価後強度／初期強度の値（％）で表 1 に示した。

【0045】

<実施例 7～9>

ポリアクリル酸の代わりにポリメタクリル酸（略号：PMAA、35～45％水溶液、シグマアルドリッチ社製商品名「ポリ（メタクリル酸ナトリウム塩）」）を用いて、実施例 2～4 と同様に反応条件を変えてタブリードを作製した。同様にラマン分光分析、電池作製及び引っ張り試験を行った。結果を表 1 に示す。

【0046】

【表 1】

水準	表面処理被膜 形成条件		ラマン分光分析						封止信頼性
			ピーク強度			強度比			引張強度
	ポリカル ボン酸	反応条件	CH	COOH	酸 無水物	COOH ／CH (%)	酸無水物 ／CH (%)	酸無水物 ／COOH (倍)	評価後／ 初期(%)
実施例 1	PAA	120℃_60h	63	28	35	44%	56%	1.3	87%
実施例 2	PAA	120℃_72h	119	14	52	12%	44%	3.7	87%
実施例 3	PAA	120℃_84h	92	17	47	18%	51%	2.8	92%
実施例 4	PAA	120℃_96h	68	14	41	21%	60%	2.9	100%
実施例 5	PAA	120℃_108h	96	11	42	11%	44%	3.8	93%
実施例 6	PAA	120℃_120h	129	15	56	12%	43%	3.7	93%
実施例 7	PMAA	120℃_72h	198	14	52	7%	26%	3.7	87%
実施例 8	PMAA	120℃_96h	153	17	47	11%	31%	2.8	92%
実施例 9	PMAA	120℃_120h	113	14	41	12%	36%	2.9	100%
比較例 1	PAA	100℃_1h	42	32	0*	76%	-	-	3%
比較例 2	PAA	100℃_2h	60	13	0*	22%	-	-	7%
比較例 3	PAA	250℃_48h	20	0*	0*	-	-	-	3%

* 強度 5 以下のものはノイズと判別不可のため、0 とした。

【0047】

表 1 から明らかな通り、酸無水物基を有するポリマーからなる材料で構成される表面処理被膜を有するタブリードはタブ封止信頼性に優れていることが確認された。

また、実施例 1, 4、比較例 1～3 の表面処理被膜のカーボン量（付着量）を高周波燃焼－赤外線吸収法により測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 8 】

【表 2】

水準	カーボン量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
実施例 1	11.3
実施例 4	11.0
比較例 1	11.4
比較例 2	11.4
比較例 3	8.5

10

【 0 0 4 9 】

表 2 に示すように、表面処理被膜の付着量は実施例 1, 4、比較例 1, 2 で殆ど差が無い。一方、比較例 3 では、被膜のポリマーの分解が一部発生して付着量が低下していた。

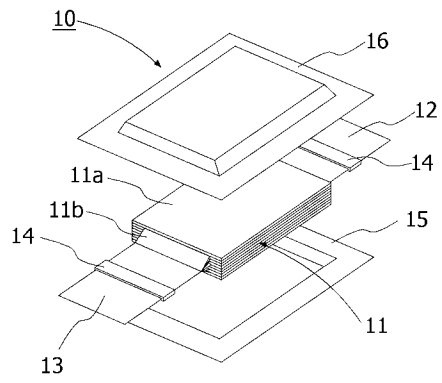
【符号の説明】

【 0 0 5 0 】

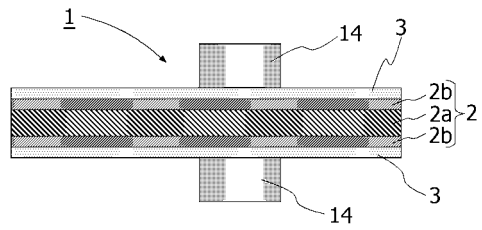
1. タブリード
2. タブリード金属
 - 2 a. 銅板
 - 2 b. ニッケルめっき層
3. 表面処理被膜
- 1 0. 二次電池
- 1 1. 電池要素
 - 1 1 a. 電極積層部
 - 1 1 b. 中継部
- 1 2. 正極タブリード
- 1 3. 負極タブリード
- 1 4. 封止樹脂（シーラント）
- 1 5、1 6. 外装体

30

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 田口 博基

神奈川県座間市広野台二丁目１０番１号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内

(72)発明者 丹上 雄児

神奈川県座間市広野台二丁目１０番１号 オートモーティブエナジーサプライ株式会社内

Fターム(参考) 5H011 AA01 AA09 AA17 CC02 CC06 CC10 DD13 EE04 FF04 GG09

HH02 KK00

5H043 AA01 AA07 AA19 BA17 BA19 CA08 CA12 CA13 DA02 DA10

DA13 DA15 HA12 HA12D HA22 HA22D HA23D HA32 HA32D JA15

JA15D JA21 JA21D KA07D KA08D KA09D KA22 KA22D KA26 KA26D

KA38 KA38D