

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5959878号
(P5959878)

(45) 発行日 平成28年8月2日(2016.8.2)

(24) 登録日 平成28年7月1日(2016.7.1)

(51) Int.Cl.	F 1					
HO 1 M 2/06	(2006.01)	HO 1 M	2/06	K		
HO 1 M 2/02	(2006.01)	HO 1 M	2/02	K		
HO 1 M 2/08	(2006.01)	HO 1 M	2/08	K		
HO 1 M 2/30	(2006.01)	HO 1 M	2/30	D		

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-35456 (P2012-35456)	(73) 特許権者	000224101
(22) 出願日	平成24年2月21日 (2012.2.21)		藤森工業株式会社
(65) 公開番号	特開2013-171738 (P2013-171738A)		東京都新宿区西新宿一丁目2 3番7号
(43) 公開日	平成25年9月2日 (2013.9.2)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成27年1月20日 (2015.1.20)		弁理士 志賀 正武
早期審査対象出願		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(72) 発明者	飯塚 宏和
			東京都新宿区西新宿一丁目2 3番7号 藤森工業株式会社内
		(72) 発明者	武井 邦浩
			東京都新宿区西新宿一丁目2 3番7号 藤森工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極リード線部材を備えた非水系電池用収納容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも金属箔とシーラント樹脂フィルムからなる第1のシーラント層とを有するラミネートフィルム積層体を外装材に用いてなり、電極リード線部材を備えた非水系電池用収納容器であって、

前記非水系電池用収納容器から引き出されてなる前記電極リード線部材が、金属製の導出封止部を備え、

該導出封止部の表面上には、耐食性の薄膜コーティング層と、前記第1のシーラント層と同一種類の樹脂を用いたシーラント樹脂フィルムからなる、第2のシーラント層とが順に積層されてなり、

前記外装材の前記第1のシーラント層と、前記電極リード線部材の前記第2のシーラント層とが接合され、前記第2のシーラント層が、無水マレイン酸変性のポリオレフィン系のシーラント樹脂フィルム、又は、エポキシ官能基で変性されたポリオレフィン系のシーラント樹脂フィルムであり、

耐水化された前記薄膜コーティング層の厚みが、0.2~5.0 μmであり、前記薄膜コーティング層が、前記導出封止部の長さ方向に少なくとも2mm以上の幅であり、前記第2のシーラント層よりも狭い幅で、または同一以上の幅で帯状のパターンに形成されてなることを特徴とする電極リード線部材を備えた非水系電池用収納容器。

【請求項2】

前記導出封止部のうち、非水系電池の電極体の集電部に前記導出封止部を接続する部分

と、複数の非水系電池用収納容器から引き出された電極リード線部材を、直列、または並列に連結して接続する部分とには、前記薄膜コーティング層がなく、前記導出封止部の金属が露出していることを特徴とする請求項 1 に記載の電極リード線部材を備えた非水系電池用収納容器。

【請求項 3】

前記薄膜コーティング層が、水酸基を含有する樹脂からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電極リード線部材を備えた非水系電池用収納容器。

【請求項 4】

前記薄膜コーティング層が、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の電極リード線部材を備えた非水系電池用収納容器。

10

【請求項 5】

前記薄膜コーティング層は、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂が、フッ化クロムにより架橋された薄膜コーティング層であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の電極リード線部材を備えた非水系電池用収納容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2次電池であるリチウムイオン電池や電気二重層キャパシタ（以下、キャパシタと呼ぶ）等の電解液に有機電解質を使用した、電極リード線部材を備えた非水系電池用収納容器に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、世界的な環境問題の高まりと共に、電気自動車の普及や、風力発電・太陽光発電などの自然エネルギーの有効活用が課題となっている。それに伴って、これらの技術分野では、電気エネルギーを貯蔵するための蓄電池として、リチウムイオン電池などの2次電池やキャパシタが注目されている。また、電気自動車などに使用されるリチウムイオン電池を収納する外装容器には、アルミニウム箔と樹脂フィルムを積層した電池外装用積層体を使用して作成した平袋や、絞り成形または張出成形による成形容器が使用されて薄型軽

30

量化が図られている。
ところで、リチウムイオン電池の電解液は水分や光に弱いという性質を有している。そのため、リチウムイオン電池用の外装材料には、ポリアミドやポリエステルからなる基材樹脂フィルムとアルミニウム箔とが積層された、防水性や遮光性に優れた電池外装用積層体を使用されている。

【0003】

このような電池外装用積層体を用いて作成された収納容器に、リチウムイオン電池を収納するには、例えば、図3(a)に示すように、あらかじめ電池外装用積層体を用いて、凹部31を有するトレー状の形状を絞り成形などにより成形し、そのトレーの凹部31にリチウムイオン電池（図示せず）および電極36などの付属品を収納する。次いで、図3(b)に示すように、電池外装用積層体からなる蓋材33を上から重ねて電池を包み、トレーのフランジ部32と蓋材33の四方の側縁部34をヒートシールして電池を密閉する。このようなトレーの凹部31に電池を載置する方法により形成された収納容器35では、上から電池を収納できるため、生産性が高い。

40

【0004】

上述した図3(a)に示したリチウムイオン電池の載置容器30において、トレーの深さ（以下、トレーの深さを「絞り」ということがある）は、従来、小型のリチウムイオン電池においては5~6mm程度であった。ところが、近年では、電気自動車用などの用途では、これまでより大型電池用の収納容器が求められている。大型電池用の収納容器を製造するには、より深い絞りのトレーを成形しなければならなくなり技術的な困難さが増し

50

ている。

また、リチウムイオン電池の内部に水分が侵入した場合、電解液が水分で分解して、強酸が発生する。この場合、電池外装用の積層体の内側から発生した強酸が浸透し、その結果としてアルミ箔が強酸で腐食して劣化してしまい、電解液の液漏れが発生し、電池性能が低下するだけでなく、リチウムイオン電池が発火する恐れがあるという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2000-357494号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記の電池外装用積層体を構成するアルミ箔や電極リード線部材の表面層が、強酸で腐食するのを防止する対策として、特許文献1には、アルミ箔の表面にクロメート処理を施すことによりクロム化処理被膜を形成し、耐腐食性を向上させる対策が開示されているが、クロメート処理は重金属であるクロムを使用することから環境対策の点から問題であり、6価クロムは人体に影響を与える有害物質であるため使用できない。そのため、3価クロムのクロメート処理液を使用していたり、3フッ化クロム化合物と3価の炭酸クロム化合物及び水溶性樹脂とを含有した処理液や、フッ酸水溶液と3価の炭酸クロム化合物及び水溶性樹脂とを含有した処理液を使用している。また、クロメート処理以外の化成処理では耐腐食性を向上させる効果が薄いという問題がある。

20

【0007】

また、従来の電極リード線部材は、正極と負極の両方の電極のうち、正極の電極部材であるアルミ材は耐電解液性が良いが、負極の電極部材である銅板は、表層にニッケルメッキを付与し、さらに三価クロムのクロメート処理を施しても耐電解液性が劣る。

【0008】

本発明は、上記事情を鑑みて行われたものであり、リチウムイオン電池の寿命が延びるように、耐食性を向上させた、電極リード線部材を備えた非水系電池用収納容器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】

30

【0009】

本発明は、電池用収納容器において、外装材のラミネートフィルム積層体と電極リード線部材の導出封止部とが接合される部分の、電極リード線部材の導出封止部の外表面に、印刷やコーティングにより帯状のパターンに薄膜コーティング層を積層し、腐食性の電解液に対する耐食性を向上させることを技術思想としている。この薄膜コーティング層は、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる。

【0010】

上記の課題を解決するため、本発明は、少なくとも金属箔とシーラント樹脂フィルムからなる第1のシーラント層とを有するラミネートフィルム積層体を外装材に用いてなり、電極リード線部材を備えた非水系電池用収納容器であって、前記非水系電池用収納容器から引き出されてなる前記電極リード線部材が、金属製の導出封止部を備え、該導出封止部の表面上には、耐食性の薄膜コーティング層と、前記第1のシーラント層と同一種類の樹脂を用いたシーラント樹脂フィルムからなる、第2のシーラント層とが順に積層されてなり、前記外装材の前記第1のシーラント層と、前記電極リード線部材の前記第2のシーラント層とが接合され、前記第2のシーラント層が、無水マレイン酸変性のポリオレフィン系のシーラント樹脂フィルム、又は、エポキシ官能基で変性されたポリオレフィン系のシーラント樹脂フィルムであり、耐水化された前記薄膜コーティング層の厚みが、0.2～5.0 μmであり、前記薄膜コーティング層が、前記導出封止部の長さ方向に少なくとも2mm以上の幅であり、前記第2のシーラント層よりも狭い幅で、または同一以上の幅で

40

50

帯状のパターンに形成されてなることを特徴とする電極リード線部材を備えた非水系電池用収納容器を提供する。

【0011】

また、前記薄膜コーティング層が、3フッ化クロム化合物と水溶性樹脂とを含有した処理液による化成処理、3フッ化クロム化合物と3価の炭酸クロム化合物及び水溶性樹脂とを含有した処理液による化成処理、フッ酸水溶液と3価の炭酸クロム化合物及び水溶性樹脂とを含有した処理液による化成処理、クロメート処理、リン酸塩処理、ジルコニウム処理、トリアジンチオール処理、からなる化成処理群の中から選択されたいずれか1つ以上が施されてなる化成処理層からなることが好ましい。

【0012】

また、前記導出封止部のうち、非水系電池の電極体の集電部に前記導出封止部を接続する部分と、複数の非水系電池用収納容器から引き出された電極リード線部材を、直列、または並列に連結して接続する部分とには、前記薄膜コーティング層がなく、前記導出封止部の金属が露出していることが好ましい。

10

【0013】

また、前記薄膜コーティング層が、水酸基を含有する樹脂からなることが好ましい。

また、前記薄膜コーティング層が、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなることが好ましい。

【0015】

また、前記薄膜コーティング層は、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂が、フッ化クロムにより架橋された薄膜コーティング層であることが好ましい。

20

【0016】

また、前記第2のシーラント層の厚みが、 $50\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下であり、且つ、前記薄膜コーティング層の厚みが、 $0.2\sim 5.0\ \mu\text{m}$ であり、前記薄膜コーティング層とその上に積層された前記第2のシーラント層との層間剥離強度が、JIS C6471に規定された引き剥がし測定方法Aにより測定し、 $10\ \text{N}/\text{inch}$ 以上であることが好ましい。

なお、 N/inch は、 $\text{N}/25.4\ \text{mm}$ に相当する。

【発明の効果】

30

【0017】

非水系電池内部の電極体の集電部に導出封止部を接合する部分と、複数の非水系電池用収納容器から引き出された電極リード線部材を、直列、または並列に接合する部分とには化成処理が施されておらず、耐電解液皮膜が付着していないことにより、超音波による接合や抵抗溶接による接合、あるいはネジ等による接触接続などを用いた接合時において、接合する界面に耐電解液性皮膜がないため、接合性が良好となる。

電極リード線部材の導出封止部の、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層が、熱処理により、架橋または非晶化することにより耐水化され、電極リード線部材の導出封止部の、断面で見た両端部から電解液が浸入するのを抑えることができる。

40

電極リード線部材の導出封止部の、断面で見た両端部が押し潰されて、断面中央部よりも厚みが薄くされていると、電極リード線部材の導出封止部とラミネートフィルム積層体との密着が良くなり空隙部が少なくなり、電解液の浸入が低減される。

1ケずつに裁断された電極リード線部材に対して、薄膜コーティング層を塗布して形成することにより、電極リード線部材の裁断面にまで薄膜コーティング層が回り込み、全周に薄膜コーティング層が形成される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】電池用収納容器の、一例を示す斜視図である。

【図2】電池用収納容器に用いられる電池用外装積層体の、一例を示す概略断面図である

50

。【図3】リチウムイオン電池を、収納容器に収める工程を順に示す斜視図である。

【図4】(a)は、本発明に係わる電極リード線部材の一例を示す斜視図であり、(b)は、(a)のS-S線に沿う断面図である。

【図5】本発明に係わる電極リード線部材の、別の例を示す、第2のシーラント層の一部を切り欠いて断面を表現した斜視図である。

【図6】本発明に係わる電極リード線部材の、一例を示す平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明に係わる電極リード線部材を、電池外装用積層体を用いて製造したリチウムイオン電池用の収納容器から、引き出したものを例に取り上げ、図1および図2を参照しながら説明する。

10

図1に示すように、本発明の電極リード線部材18及びリチウムイオン電池17は、電池外装用積層体10を折り重ねて作成された電池用外装容器20に内包されている。

さらに、電池用外装容器20の三方の側縁部19は、ヒートシールして袋状に製袋されたものである。電極リード線部材18は、図1の様に電池用外装容器20から引き出されている。なお、本発明に係わる電極リード線部材18を用いて製造したリチウムイオン電池の電池用収納容器における収納方法は、図3に示した。

【0020】

ラミネートフィルム積層体からなる電池外装用積層体10は、図2に示すように、基材樹脂フィルム11と、アルミニウム箔12と、第1のシーラント層13とが、それぞれ接着剤層15, 16を介して接着されている。

20

図4(a)に示すように、電極リード線部材18は、金属製の導出封止部21を備え、該導出封止部21の表面上に、第1のシーラント層13と同一のシーラント樹脂フィルムからなる第2のシーラント層23が、耐食性の薄膜コーティング層22を介して、積層されている。電極リード線部材18と電池外装用積層体10とを接合する際、第2のシーラント層23は、前記第1のシーラント層に熱接合される。

また、電極リード線部材18の導出封止部21は、電池内部の電極体の集電部に導出封止部を接合する部分と、複数の非水系電池用収納容器から引き出された電極リード線部材を、直列、または並列に接合する部分とはは化成処理が施されておらず(化成処理の未実施部分25)、耐電解液皮膜が付着していないことにより、超音波による接合や抵抗溶接による接合、あるいはネジ等による接触接続などを用いた接合時において、接合する界面に耐電解液性皮膜がないため、接合性が良好となる。また、電極リード線部材18の導出封止部21は、図4(b)に示すように、断面で見た両端部24が押し潰されて、断面中央部よりも厚みが薄くされていることが好ましい。

30

図4(a)においては、耐食性の薄膜コーティング層22の形成された、導出封止部の長さ方向の幅Lは、第2のシーラント層23の幅よりも広い幅で形成された状態が示されている。また、耐食性の薄膜コーティング層22の形成された、導出封止部の長さ方向の幅Lは、2mm以上であって、図5においては、第2のシーラント層23の幅よりも狭い幅で形成された状態が示されている。なお、図5では、第2のシーラント層23の一部を切り欠いて、薄膜コーティング層22の一部が露出しているように表現したが、実際には、薄膜コーティング層22の全体が、第2のシーラント層23に覆われている。

40

【0021】

また、耐食性の薄膜コーティング層22には、3フッ化クロム化合物による化成処理、3フッ化クロム化合物と3価の炭酸クロム化合物による化成処理、フッ酸水溶液と3価の炭酸クロム化合物による化成処理、クロメート処理、リン酸塩処理、ジルコニウム処理、トリアジンチオール処理、からなる化成処理群の中から選択されたいずれか1つ、または2つ以上が施されているのが好ましい。導出封止部21に用いられるアルミニウムの表面処理方法としては、3フッ化クロム化合物と水溶性樹脂とを含有した処理液による化成処理、3フッ化クロム化合物と3価の炭酸クロム化合物及び水溶性樹脂とを含有した処理液

50

による化成処理、フッ酸水溶液と3価の炭酸クロム化合物及び水溶性樹脂とを含有した処理液による化成処理、クロム酸塩または重クロム酸塩を主成分とする溶液により処理するクロメート処理、リン酸塩を含むクロム酸または重クロム酸水溶液で処理するリン酸クロメート処理、リン酸塩を含む水溶液（普通フッ化物を含む）で処理するリン酸塩処理、ジルコニウムと水溶性高分子を含むクロムフリー化成処理液で行なうジルコニウム処理、トリアジンチオール誘導体を水または有機溶剤に溶解した溶液で処理するトリアジンチオール処理などを挙げることができる。これらの化成処理は2種類以上を行なってもよい。これらの化成処理層により、導出封止部21の表面上に、耐食性の薄膜コーティング層22を構成することが可能である。薄膜コーティング層22の水溶性樹脂としては、水酸基を含有する樹脂が挙げられる。3価のフッ化クロム化合物としては、フッ化クロム(III)が挙げられる。また、上述した3価の炭酸クロム化合物は、3価の炭酸クロムと3価の水酸化クロムの複合した化合物（塩基性炭酸クロム(III)）であってもよい。

10

【0022】

また、電極リード線部材18の導出封止部21の材質が、アルミニウムの場合においては、薄膜コーティング層22には、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層を架橋させ、且つ、フッ化金属又はその誘導体からなり、アルミニウムの表面を不動態化する物質が含有されているのが好ましい。但し、フッ化金属又はその誘導体が含まれていなくても、コーティング層の耐食性は向上している。導出封止部21の表面に形成されている薄膜コーティング層22は、熱処理により、架橋または非晶化することにより耐水化されている。

20

化成処理層による耐食性の薄膜コーティング層と、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層とは併用することも可能である。この場合、金属製の導出封止部21の一部の表面上に化成処理を施した後、化成処理層の上に水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層を形成することも可能である。

また、電極リード線部材18の導出封止部21の材質が、銅板にニッケルメッキで被覆した金属の場合においては、薄膜コーティング層には、3フッ化クロム化合物と水溶性樹脂とを含有した処理液による化成処理、3フッ化クロム化合物と3価の炭酸クロム化合物及び水溶性樹脂とを含有した処理液による化成処理、フッ酸水溶液と3価の炭酸クロム化合物及び水溶性樹脂とを含有した処理液による化成処理、またはトリアジンチオール処理による化成処理が施されているか、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層を架橋させ、且つ、フッ化金属又はその誘導体からなり、金属表面を不動態化する物質が含有されているのが好ましい。

30

【0023】

また、薄膜コーティング層22は、導出封止部21の表面に印刷により帯状のパターンに形成されている。また、電極リード線部材18の導出封止部21は、図4(b)に示すように、断面で見た両端部24が押し潰されて、断面中央部よりも厚みが薄くされている場合には、これらの両端部24を含めた導出封止部21の全周に、薄膜コーティング層22が形成されていることが好ましい。薄膜コーティング層22は、第2のシーラント層23の幅と同等以上の幅で帯状のパターンに形成されている。薄膜コーティング層22の幅方向の外側は、化成処理の未実施部分25であり、ここには、薄膜コーティング層22が形成されておらず、且つ、導出封止部21の表面上に、3フッ化クロム化合物と水溶性樹脂とを含有した処理液による化成処理、3フッ化クロム化合物と3価の炭酸クロム化合物及び水溶性樹脂とを含有した処理液による化成処理、フッ酸水溶液と3価の炭酸クロム化合物及び水溶性樹脂とを含有した処理液による化成処理、クロメート処理、リン酸塩処理、ジルコニウム処理、トリアジンチオール処理、からなる化成処理群のいずれも施されていない。

40

【0024】

電極リード線部材18の導出封止部21は、一般的に、正極はアルミ板、負極は銅板にニッケルメッキで被覆した金属が使用される。電池外装用積層体10として用いられるア

50

ルミラミネートフィルムとの熱接合を容易にするために、電極リード線部材18の導出封止部21と電池外装用積層体10の第1のシーラント層13との接合部分には前もって、電池外装用積層体10の第1のシーラント層13と同一のシーラント樹脂フィルムからなる第2のシーラント層23を形成して置く。

もし、電極リード線部材18の導出封止部21の表層に、耐食性の薄膜コーティング層22を形成させていないと、電解液の浸透により、電極リード線部材18の導出封止部21の表層で、水分と電解液とが反応してフッ酸が発生し、電極リード線部材18の導出封止部21が腐食することにより、電極リード線部材18と電池外装用積層体10との接着を劣化させるとされている。よって、少なくとも電極リード線部材18の導出封止部21の電池側の表層面を、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層22が積層されてなることが好ましい。電極リード線部材18の導出封止部21の断面の外周部全体に、薄膜コーティング層22を積層する必要がある。

アルミ製の電極リード線部材に対する電解液による腐食劣化を防止する対策としては、従来技術ではクロメート処理が知られて使用されている。アルミ製の電極リード線部材と比較して、銅板にニッケルメッキで被覆した金属製の電極リード線部材においては、クロメート処理の効果が少ないことも公知である。しかし、本発明においては、銅板にニッケルメッキで被覆した金属製の電極リード線部材にも耐電解液性の効果があることが判明した。よって、従来のクロメート方式とは、腐食劣化防止のメカニズムとは違う可能性がある。

【0025】

水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂とは、ビニルエステル系モノマーの重合体又はその共重合体をケン化して得られる樹脂である。ビニルエステル系モノマーとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、酪酸ビニル等の脂肪酸ビニルエステルや、安息香酸ビニル等の芳香族ビニルエステルが挙げられる。共重合させる他のモノマーとしては、エチレン、プロピレン、 α -オレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和酸類、塩化ビニルや塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類などが挙げられる。市販品としては、日本合成化学(株)製のGポリマー樹脂(商品名)が挙げられる。

また、薄膜コーティング層22には、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層を架橋させ、且つ、フッ化金属又はその誘導体からなり、アルミ箔の表面を不動態化する物質を含有することが好ましい。フッ化金属又はその誘導体は、不動態であるアルミニウムのフッ化物を形成するF⁻イオンを含む物質であり、例えばフッ化クロム、フッ化鉄、フッ化ジルコニウム、フッ化チタン、フッ化ハフニウム、ジルコンフッ化水素酸およびそれらの塩、チタンフッ化水素酸およびそれらの塩、等のフッ化物が挙げられる。

この電極リード線部材18の導出封止部21の表層面に、薄膜コーティング層22を形成するには、例えば、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を持つ非結晶ポリマー(日本合成化学(株)製、商品名:Gポリマー樹脂)を0.2~6wt%、及びフッ化クロム(III)を0.1~3wt%溶解した水溶液を用いて、乾燥後の厚みが0.2~5 μ m程度となるように塗布した後、更にオープンにて加熱乾燥及び焼き付け接着及び架橋化を行なうことにより、薄膜コーティング層22を形成することができる。

【0026】

この様に、電極リード線部材18の導出封止部21の表層面に薄膜コーティング層22が積層されていると、薄膜コーティング層22の耐圧強度が高いので、第2のシーラント層23であるポリプロピレン層又はポリエチレン層の厚みを薄くしても耐圧強度が保持できるため、電極リード線部材18の導出封止部21のエッジ部分(側縁部)からリチウムイオン電池内部への水分の浸入が少なくなり、リチウムイオン電池の電解液の経時劣化が減少するので電池の製品寿命を長くすることができる。

更に、微量の水分が電池内部に浸入し、電解液と水分とが反応して電解液が分解するこ

10

20

30

40

50

とによりフッ酸が発生した場合にも、電極リード線部材18の導出封止部21の表層面に積層された水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層22は、フリーボリュームが少ないので、ガスバリア性が高く、第2のシーラント層23に沿って、外部へ拡散すること、及び微量のフッ酸が電極リード線部材18の導出封止部21であるアルミ板の表面に接触しても、アルミ板の表面に形成されている不動態化膜により電極リード線部材18の導出封止部21の腐食が防止されて、電極リード線部材18の導出封止部21と、第2のシーラント層23との層間接着強度が保たれ、耐圧強度保持が高くなり、電池の液漏れ等の問題も発生しない。

【0027】

事前に接合する第2のシーラント層23の厚さは50～300 μm が良く、防水性を考えると50～150 μm が最も良い。電極リード線部材18の導出封止部21の厚さが200 μm 以上であると、電極リード線部材18の導出封止部21のエッジにスルーホールが出来て、電解液のシールが出来ない場合がある。そこで、電極リード線部材18のエッジを潰し加工をすることで、事前に接合する第2のシーラント層23の厚みを薄くすることが可能となる。

水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を有する樹脂又はその共重合樹脂からなる薄膜コーティング層22の厚みは、0.1～10 μm が望ましく、更に望ましくは0.2～5.0 μm であり、最も望ましいのは0.5～3 μm である。このような薄膜コーティング層22の厚みであると、防湿性や接着強度の性能が増加する。

【0028】

薄膜コーティング層22は、印刷方法により、電極リード線部材18の導出封止部21の必要部分に付与される。印刷方式としては、インクジェット方式、ディスペンサー方式、スプレーコート方式など、公知の印刷方法を用いることが可能である。本発明に使用できる印刷方法は任意であるが、電極リード線部材18の導出封止部21の裏表の表層だけでなく、電極リード線部材18の導出封止部21の断面で見たエッジ部も印刷する必要があるため、インクジェット方式とディスペンサー方式が良い。特に、ディスペンサー方式において、10mm幅程度に薄く幅を持たせて印刷できる塗布ヘッドを用いて実験したところ、最も適した方式であることが判った。また、ループ形状の電極リード線部材に対して、薄膜コーティング層を印刷方法により連続して形成するのが、作業効率を上げる点からは望ましい。しかし、ループ形状の電極リード線部材を、1ケずつの電極リード線部材に裁断したときに、裁断面に薄膜コーティング層が形成されていないという欠点を有している。

一方、1ケずつに裁断された電極リード線部材に対して、薄膜コーティング層を塗布して形成する方法によれば、電極リード線部材の裁断面にまで薄膜コーティング層が回り込み、全周に薄膜コーティング層が形成されるので好ましい。

【0029】

事前に電極リード線部材18の導出封止部21に接合しておく第2のシーラント層23は、電池外装用積層体10の第1のシーラント層13と同種類の樹脂を用いたシーラント樹脂フィルムを用いる。第1のシーラント層13及び第2のシーラント層23に用いる同種類の樹脂を用いたシーラント樹脂フィルムとしては、一般的に使用されているポリプロピレン系樹脂から選択する場合、無水マレイン酸変性ポリプロピレン単独のフィルムもしくは、グリシジルメタクリレート等のエポキシ官能基を有するモノマーで変性されたポリプロピレンの単独フィルムやエポキシ樹脂とポリプロピレン樹脂とが混練してアロイ化された単独フィルムであるか、これとポリプロピレンとの多層フィルムであっても良い。ポリエチレン系樹脂から選択する場合も、無水マレイン酸変性ポリエチレンもしくは、グリシジルメタクリレート等のエポキシ官能基を有するモノマーで変性されたポリエチレン単体、あるいはエポキシ樹脂とポリエチレン樹脂とが混練してアロイ化された単独フィルムであってもよく、さらに、これとポリエチレン又はその共重合体との多層フィルムでもよい。この場合は、第2のシーラント層23が、耐電解液層である薄膜コーティング層22に接する面に、無水マレイン酸やアクリル酸の共重合体、グリシジルメタクリレート等で

10

20

30

40

50

変性されたポリエチレンなどを用いても良い。

【0030】

第2のシーラント層23は、図6に示すように、正極と負極の双方にまたがるように積層しても良い。これにより、正極と負極とが一体化した電極リード線部材を得ることができる。また、薄膜コーティング層22の腐食防止効果は、アルミ板やニッケルメッキ銅板など各種金属板に対して得られるので、薄膜コーティング層22を正極と負極の双方の導出封止部21に設けることが好ましい。

【0031】

本発明が用いられる非水系電池としては、2次電池であるリチウムイオン電池や電気二重層キャパシタなどの電解液に有機電解質を使用したものが挙げられる。有機電解質としては、プロピレンカーボネート(PC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチレンカーボネートなどの炭酸エステル類を媒質とするものが一般的であるが、特にこれに限定されるものではない。

【実施例】

【0032】

(測定方法)

・電極リード線部材の導出封止部と第2のシーラント層との接着強度の測定方法：JISC6471「フレキシブルプリント配線板用銅張積層板試験方法」に規定された測定方法により測定した。

・電解液強度保持率の測定方法：電池外装用積層体を用いて、50×50mm(ヒートシール幅が5mm)の4方袋に製袋して、その中にLiPF₆を1mol/リットル添加したPC/DEC電解液に純水を0.5wt%添加して、それを2cc計量し、充填して包装した。この4方袋の中に、電極リード線部材の導出封止部の一部に薄膜コーティング層をディスペンサー方式にて印刷し、その薄膜コーティング層の上にヒートシールにより第2のシーラント層が積層された電極リード線部材を入れて、60のオープンに100時間保管後、電極リード線部材と第2のシーラント層との層間接着強度(k2)を測定する。

ここで、事前に測定しておいた、電解液に暴露する前の電極リード線部材の導出封止部と第2のシーラント層であるポリプロピレン(PP)フィルムとの層間接着強度(k1)と、電解液に暴露した後の層間接着強度(k2)との比率を電解液強度保持率 $K = (k2 / k1) \times 100 (\%)$ とした。

(測定装置)

・接着強度の測定装置：島津製作所製、型式：AUTOGRAPH AGS 100A引張試験装置

【0033】

(実施例1)

リチウム電池用の、電極リード線部材の導出封止部として、厚みが200μmのアルミ板を、幅50mm×長さ60mmの寸法に切断したアルミ片を用いた。脱脂洗浄したこのアルミ片の表面に、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を持つ非結晶ポリマー(日本合成化学(株)製、商品名：Gポリマー樹脂)を1wt%、及びフッ化クロム(HI)を1wt%溶かした水溶液を用いて、加熱乾燥後の厚みが1μmとなるようにディスペンサーにて両面に塗布し、導出封止部の長さ方向の中央部に幅10mmの薄膜コーティング層を带状に積層した。更に、200のオープンにて加熱乾燥し、樹脂を焼き付けるのと同時に架橋化して、実施例1の電極リード線部材を得た。この時に、実施例1の電極リード線部材の導出封止部の裏表の表面層だけでなく、電極リード線部材の導出封止部の長さ方向に直交する方向の両端面にも、薄膜コーティング層が塗布されていることを確認した。

さらに、実施例1の電極リード線部材の、導出封止部の薄膜コーティング層の上に、無水マレイン酸変性ポリプロピレンフィルムの単層フィルム(三井化学製ポリプロピレン系樹脂、品名/アドマーQE060を、フィルム製膜機で100μmの厚みに製膜したフィ

10

20

30

40

50

ルムを使用)をヒートシールにて両面接合した。さらに、その上に、アルミ箔(厚み $20\mu\text{m}$) / 無水マレイン酸変性ポリプロピレンフィルム(厚み $100\mu\text{m}$)からなる、厚みが $120\mu\text{m}$ のアルミラミネートフィルムをヒートシールして、実施例1の電池収納容器の一部を作製した。

この実施例1の電池収納容器の一部から、接着強度測定用の試験片を切り出して採取し、アルミラミネートフィルムと電極リード線部材の導出封止部との接着強度を測定したところ、 46N/inch の接着強度を示した。

また、実施例1の電池収納容器の一部について、電解液強度保持率 K を測定した結果は、 $K = 88\%$ であった。

更に、電極リード線部材の導出封止部の長さ方向の一方の末端部に、アルミ箔(厚み $20\mu\text{m}$)を10枚、または15枚重ねて、超音波により(ブランソン製の超音波接合機を使用)接合をしたところ、両方とも問題なく接合した。

【0034】

(実施例2)

リチウム電池用の、電極リード線部材の導出封止部として、厚みが $200\mu\text{m}$ の銅板片(寸法が幅 50mm ×長さ 60mm)の表面に、ニッケルスルファミン酸メッキを $2\sim 5\mu\text{m}$ の厚みでメッキした。そのニッケルメッキした導出封止部に、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を持つ非結晶ポリマー(日本合成化学(株)製、商品名:Gポリマー樹脂)を $1\text{wt}\%$ 、及びフッ化クロム(III)を $1\text{wt}\%$ 溶かした水溶液を用いて、加熱乾燥後の厚みが $1\mu\text{m}$ となるようにディスペンサーにて両面に塗布し、導出封止部の長さ方向の中央部に幅 20mm の薄膜コーティング層を帯状に積層した。更に、 200 のオープンにて加熱乾燥し、樹脂を焼き付けるのと同時に架橋化して、実施例2の電極リード線部材を得た。

さらに、実施例2の電極リード線部材の、導出封止部の薄膜コーティング層の上に、実施例1と同様にして、アルミラミネートフィルムをヒートシールし、実施例2の電池収納容器の一部を得た。

この実施例2の電池収納容器の一部から、接着強度測定用の試験片を切り出して採取し、アルミラミネートフィルムと電極リード線部材の導出封止部との接着強度を測定したところ、 44N/inch の接着強度を示した。

また、実施例2の電池収納容器の一部について、電解液強度保持率 K を測定した結果は、 $K = 78\%$ であった。

更に、電極リード線部材の導出封止部の長さ方向の一方の末端部に、銅箔(厚み $20\mu\text{m}$)を10枚、または15枚重ねて、超音波により(ブランソン製の超音波接合機を使用)接合をしたところ、両方とも問題なく接合した。

【0035】

(実施例3)

薄膜コーティング層を、導出封止部の長さ方向の中央部に幅 2mm で積層した以外は、実施例1と同様にして、実施例3の電極リード線部材及び電池収納容器の一部を得た。

この実施例3の電池収納容器の一部から、接着強度測定用の試験片を切り出して採取し、アルミラミネートフィルムと電極リード線部材の導出封止部との接着強度を測定したところ、 48N/inch の接着強度を示した。

また、実施例3の電池収納容器の一部について、電解液強度保持率 K を測定した結果は、 $K = 86\%$ であった。

更に、電極リード線部材の導出封止部の長さ方向の一方の末端部に、アルミ箔(厚み $20\mu\text{m}$)を10枚、または15枚重ねて、超音波により(ブランソン製の超音波接合機を使用)接合をしたところ、両方とも問題なく接合した。

【0036】

(比較例1)

薄膜コーティング層を、アルミ片の全表面に形成した以外は、実施例1と同様にして、比較例1の電極リード線部材及び電池収納容器の一部を得た。

10

20

30

40

50

この比較例 1 の電池収納容器の一部分から、接着強度測定用の試験片を切り出して採取し、アルミラミネートフィルムと電極リード線部材の導出封止部との接着強度を測定したところ、 54 N/inch の接着強度を示した。

また、比較例 1 の電池収納容器の一部分について、電解液強度保持率 K を測定した結果は、 $K = 76\%$ であった。

更に、電極リード線部材の導出封止部の長さ方向の一方の末端部に、アルミ箔（厚み $20 \mu\text{m}$ ）を 10 枚、または 15 枚を重ねて、超音波により（ブランソン製の超音波接合機を使用）接合をしたところ、10 枚を重ねたのでは問題が無かったが、15 枚を重ねると、アルミ片とアルミ箔の界面で剥離して、接合が弱いことが判明した。

【0037】

（比較例 2）

導出封止部の長さ方向の中央部に幅 20 mm の薄膜コーティング層を積層した後に、加熱乾燥の処理をしなかった以外は、実施例 2 と同様にして、比較例 2 の電極リード線部材及び電池収納容器の一部分を得た。

この比較例 2 の電池収納容器の一部分から、接着強度測定用の試験片を切り出して採取し、アルミラミネートフィルムと電極リード線部材の導出封止部との接着強度を測定したところ、 46 N/inch の接着強度を示した。

また、比較例 2 の電池収納容器の一部分について、電解液強度保持率 K を測定した結果は、 $K = 10\%$ 以下であった。電極リード線部材と第 2 のシーラント層とが剥離現象（デラミ）を起こした。

更に、電極リード線部材の導出封止部の長さ方向の一方の末端部に、アルミ箔（厚み $20 \mu\text{m}$ ）を 10 枚、または 15 枚重ねて、超音波により（ブランソン製の超音波接合機を使用）接合をしたところ、両方とも問題なく接合した。

【0038】

（比較例 3）

薄膜コーティング層を、導出封止部の長さ方向の中央部に幅 1 mm で積層した以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の電極リード線部材及び電池収納容器の一部分を得た。

この比較例 3 の電池収納容器の一部分から、接着強度測定用の試験片を切り出して採取し、アルミラミネートフィルムと電極リード線部材の導出封止部との接着強度を測定したところ、 52 N/inch の接着強度を示した。

また、比較例 3 の電池収納容器の一部分について、電解液強度保持率 K を測定した結果は、 $K = 31\%$ であり、電解液に対する耐性が弱かった。

更に、電極リード線部材の導出封止部の長さ方向の一方の末端部に、アルミ箔（厚み $20 \mu\text{m}$ ）を 10 枚、または 15 枚重ねて、超音波により（ブランソン製の超音波接合機を使用）接合をしたところ、両方とも問題なく接合した。

【0039】

以上の結果を表 1 に示す。

【0040】

10

20

30

【表 1】

	電極リード線部材の導出封止部の材質	薄膜コーティング層の幅[mm]×厚み[μm]	薄膜コーティング層と第2のシーラント層との接着強度[N/inch]	電解液強度保持率K[%]	接合性
実施例1	アルミ板	10×1 (帯状のパターン、加熱乾燥)	46	88	アルミ箔15枚 ○
実施例2	銅板 (Niめっき)	20×1 (帯状のパターン、加熱乾燥)	44	78	銅箔15枚 ○
実施例3	アルミ板	2×1 (帯状のパターン、加熱乾燥)	48	86	アルミ箔15枚 ○
比較例1	アルミ板	60×1 (全面コート、加熱乾燥)	54	76	アルミ箔15枚 ×
比較例2	銅板 (Niめっき)	20×1 (帯状のパターン、加熱なし)	46	10以下	アルミ箔15枚 ○
比較例3	アルミ板	1×1 (帯状のパターン、加熱乾燥)	52	31	アルミ箔15枚 ○

【0041】

実施例1～実施例3は、水酸基を含有するポリビニルアルコールの骨格を持つ非結晶ポリマー（日本合成化学（株）製、商品名：Gポリマー樹脂）を1wt%、及びフッ化クロム（III）を1wt%混ぜた水溶液を用いて、電極リード線部材の導出封止部に塗布し、薄膜コーティング層を積層している。これらの薄膜コーティング層は、加熱乾燥後の厚みが1μmであり、導出封止部の長さ方向に少なくとも2mm以上の幅で形成されている。電極リード線部材と第2のシーラント層との接着強度が、40N/inch以上であった。また、第2のシーラント層の下に薄膜コーティング層を形成した電極リード線部材の導出封止部は、電解液強度保持率Kが78%以上であり、リチウム電池の電解液に対しても耐腐食性があった。

なお、実施例3は、薄膜コーティング層を、導出封止部の長さ方向の中央部に幅2mmで積層した場合であり、電極リード線部材の導出封止部と第2のシーラント層との接着強度は、48N/inchであるが、電解液強度保持率Kが86%と大きく、電解液に対する耐腐食性を有していた。

【0042】

一方、比較例1は、電極リード線部材の導出封止部に、薄膜コーティング層をアルミ片の全表面に形成した場合であり、電極リード線部材の導出封止部と第2のシーラント層との接着強度は、54N/inchと高い値であり、電解液強度保持率Kが76%であったが、アルミ箔との接合が弱いという問題があった。

また、比較例2は、電極リード線部材の導出封止部に薄膜コーティング層を塗布しても、加熱乾燥しなかった場合であり、電極リード線部材の導出封止部と第2のシーラント層との接着強度は、46N/inchであるが、電解液強度保持率Kが10%以下であり、電解液に対する耐腐食性が無かった。

また、比較例3は、薄膜コーティング層を、導出封止部の長さ方向の中央部に幅1mmで積層した場合であり、電極リード線部材の導出封止部と第2のシーラント層との接着強度は、52N/inchであるが、電解液強度保持率Kが31%と小さく、電解液に対する耐腐食性が無かった。

【0043】

以上のことから、薄膜コーティング層を、導出封止部の長さ方向に、少なくとも2mm以上の幅で帯状のパターンに形成されてなる電極リード線部材であることが必要であると判明した。本発明に係わる電極リード線部材は、2次電池であるリチウムイオン電池や電

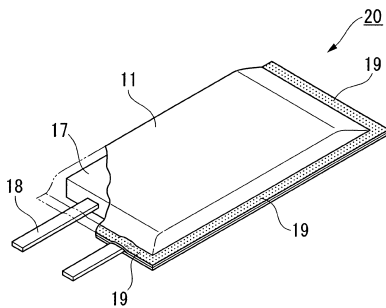
気二重層キャパシタ（以下、キャパシタと呼ぶ）等の電解液に有機電解質を使用した非水系電池用の電極リード線部材として使用することができる。

【符号の説明】

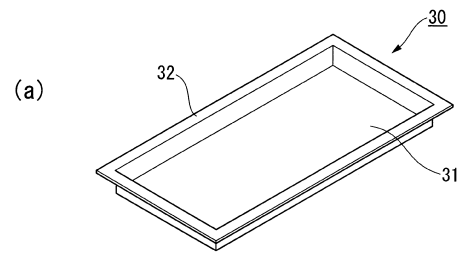
【0044】

L ... 薄膜コーティング層の幅、 10 ... ラミネートフィルム積層体（電池外装用積層体）、
11 ... 基材樹脂フィルム、 12 ... アルミニウム箔、 13 ... 第1のシーラント層、 15, 1
6 ... 接着剤層、 17 ... リチウムイオン電池、 18 ... 電極リード線部材、 19 ... 側縁部、 2
0 ... 電池用外装容器、 21 ... 導出封止部、 22 ... 薄膜コーティング層、 23 ... 第2のシー
ラント層、 24 ... 導出封止部の断面で見た両端部、 25 ... 化成処理の未実施部分、 30 ...
電池用載置容器、 35 ... 電池用収納容器。

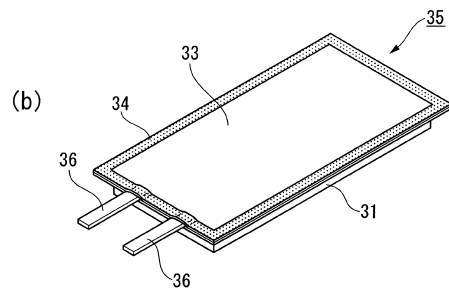
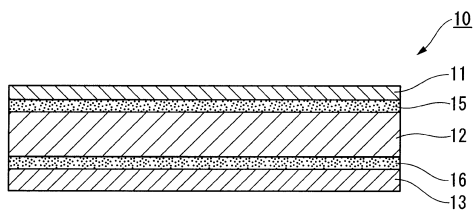
【図1】



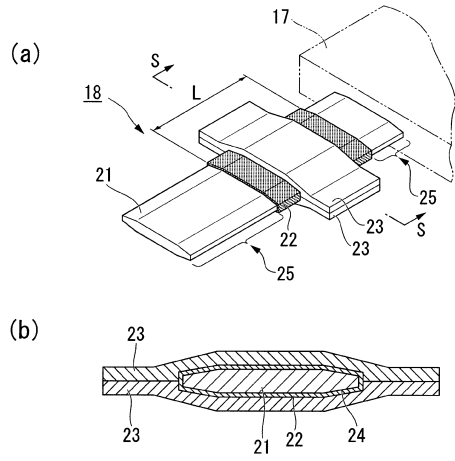
【図3】



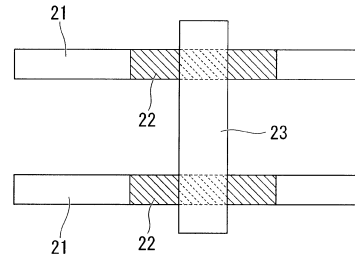
【図2】



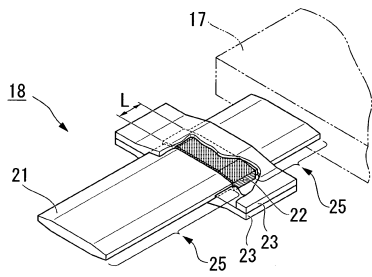
【 図 4 】



【 図 6 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 金田 康宏
東京都新宿区西新宿一丁目23番7号 藤森工業株式会社内
- (72)発明者 堀 智子
東京都新宿区西新宿一丁目23番7号 藤森工業株式会社内

審査官 小森 重樹

- (56)参考文献 特開2011-159569(JP,A)
特開2011-202121(JP,A)
特開2001-084993(JP,A)
特開2014-199816(JP,A)
特開2013-012468(JP,A)
特開2012-048852(JP,A)
特許第5562176(JP,B2)
特開2011-081992(JP,A)
特開2010-212243(JP,A)
特開2003-092088(JP,A)
特開2006-128096(JP,A)
国際公開第01/017043(WO,A1)
特開2002-151024(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	2/06
H01M	2/02
H01M	2/08
H01M	2/30