(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月22日(22.09.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/196442 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 50/107 (2021.01) *H01M 50/534* (2021.01)
H01M 50/119 (2021.01) *H01M 50/545* (2021.01)
H01M 50/531 (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/009996

(22) 国際出願日： 2022年3月8日(08.03.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-043474 2021年3月17日(17.03.2021) JP

(71) 出願人:三洋電機株式会社(**SANYO ELECTRIC CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真１００６番地 Osaka (JP).

(72) 発明者:沖本 良太(**OKIMOTO Ryota**).

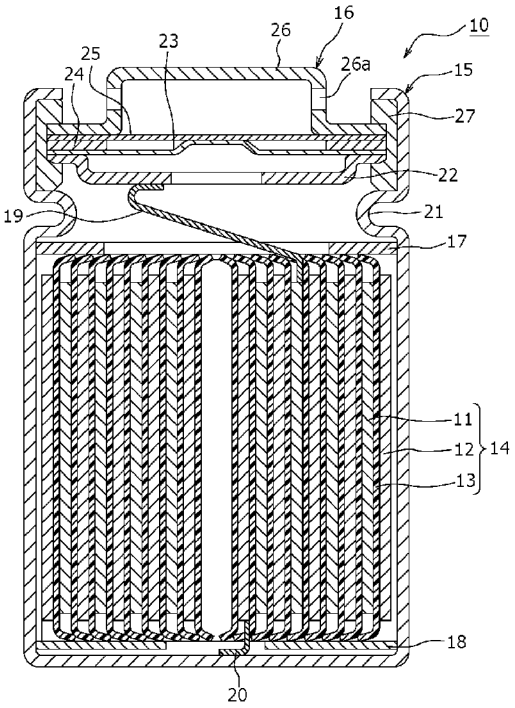
(74) 代理人: 特許業務法人ＹＫＩ国際特許事務所 (**YKI INTELLECTUAL PROPERTY ATTORNEYS**); 〒1800004 東京都武蔵野市吉祥寺本町一丁目３４番１２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

WO 2022/196442 A1

(54) **Title:** SEALED BATTERY

(54) 発明の名称： 密閉電池



(57) **Abstract:** Provided is a low-resistance sealed battery in which solidification cracking of a weld part of a negative electrode lead and an outer can is inhibited. A sealed battery according to one aspect of the present disclosure comprises: an electrode body obtained by winding a positive electrode and a negative electrode with a separator therebetween; a bottomed cylinder − shaped outer can that accommodates the electrode body; and a sealing body that blocks an opening part of the outer can. The outer can and a negative electrode lead connected to the negative electrode are welded at a weld part formed from the outside surface of the outer can to the negative electrode lead. The outer can is composed of a metal including Fe, the negative electrode lead is composed of a metal having Cu as a principal ingredient, and the Cu concentration of the weld part is 10 mass% or less.

(57) 要約：負極リードと外装缶の溶接部の凝固割れが抑制された低抵抗の密閉電池を提供する。本開示の一態様である密閉電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電極体を収容する有底筒状の外装缶と、外装缶の開口部を塞ぐ封口体とを備え、負極に接続された負極リードと外装缶とが外装缶の外側表面から負極リードにかけて形成された溶接部で溶接されており、外装缶は、Ｆｅを含む金属からなり、負極リードは、Ｃｕを主成分とする金属からなり、溶接部のＣｕ濃度が１０質量％以下である。

［続葉有］

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 密閉電池

技術分野

[0001] 本開示は、密閉電池に関する。

背景技術

[0002] 密閉電池の内部で負極と外装缶とを接続する負極リードとしては、Ｎｉ製リードや、Ｃｕ製のコアの表面にＣｕと略同等の厚みのＮｉクラッド層を形成したクラッド材が使用されている。特許文献１にはＮｉメッキされたＣｕ製の負極リードにより、負極と外装缶とを接続した二次電池が開示されており、負極リードと外装缶は、抵抗溶接によって接続されている。抵抗溶接では、負極リードと外装缶との界面近傍のみが溶接により接合されるため、接合強度を高くすることが困難である。接合強度を高くするために、抵抗溶接の出力を上げると電池内部でスパッタが飛散し、短絡リスクが高くなるという問題も生じる。特許文献２には、スパッタの発生を防止するために、レーザを用いて、負極リードと外装缶とを溶接する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００１－１７６４９０号公報

特許文献2：特開２０１０－３６８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、密閉電池の高出力化が望まれている。電池の高出力化のためには、負極リードは、電気抵抗率の低いＣｕを主成分とすることが好ましい。しかし、Ｃｕは、外装缶の主成分であるＦｅと偏晶型合金を形成するため、外装缶と負極リードをレーザ溶接する際の溶融凝固過程において、ＦｅとＣｕが二相分離し負極リードと外装缶の溶接部の凝固割れが生じ易くなる。特許文献１及び特許文献２に記載の技術は、凝固割れについては検討されておらず

、未だ改善の余地がある。

[0005] 本開示の目的は、負極リードと外装缶の溶接部の凝固割れが抑制された低抵抗の密閉電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本開示の一態様である密閉電池は、正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、電極体を収容する有底筒状の外装缶と、外装缶の開口部を塞ぐ封口体とを備え、負極に接続された負極リードと外装缶とが外装缶の外側表面から負極リードにかけて形成された溶接部で溶接されており、外装缶は、Ｆｅを含む金属からなり、負極リードは、Ｃｕを主成分とする金属からなり、溶接部のＣｕ濃度が１０質量％以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本開示の一態様である密閉電池によれば、出力及び信頼性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施形態の一例である円筒形の二次電池の軸方向断面図である。

[図2]実施形態の一例における外装缶と負極リードの溶接部の拡大断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下では、図面を参照しながら、本開示に係る密閉電池の実施形態の一例である円筒形の非水電解質二次電池（以下、二次電池という）について詳細に説明する。以下の説明において、具体的な形状、材料、数値、方向等は、本発明の理解を容易にするための例示であって、円筒形の二次電池の仕様に合わせて適宜変更することができる。また、外装缶は円筒形に限定されず、例えば角形等であってもよい。また、以下の説明において、複数の実施形態、変形例が含まれる場合、それらの特徴部分を適宜に組み合わせて用いることは当初から想定されている。

[0010] 図１は、実施形態の一例である二次電池１０の軸方向断面図である。図１

に示す二次電池１０は、電極体１４及び非水電解質（図示せず）が外装缶１５に収容されている。電解液の非水溶媒（有機溶媒）としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、ケトン類、エステル類等を用いることができ、これらの溶媒は２種以上を混合して用いることができる。２種以上の溶媒を混合して用いる場合、環状カーボネートと鎖状カーボネートを含む混合溶媒を用いることが好ましい。例えば、環状カーボネートとしてエチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）等を用いることができ、鎖状カーボネートとしてジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）、及びジエチルカーボネート（ＤＥＣ）等を用いることができる。電解液の電解質塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiCF_3SO_3$等及びこれらの混合物を用いることができる。非水溶媒に対する電解質塩の溶解量は、例えば０．５～２．０ｍｏｌ／Ｌとすることができる。なお、以下では、説明の便宜上、封口体１６側を「上」、外装缶１５の底部側を「下」として説明する。

[0011] 電極体１４は、正極１１及び負極１２がセパレータ１３を介して巻回された巻回型の構造を有する。正極１１、負極１２、及びセパレータ１３は、いずれも帯状に形成され、巻回軸に沿って配置される巻芯の周囲に渦巻状に巻回されることで電極体１４の径方向に交互に積層された状態となる。

[0012] 正極１１は、帯状の正極集電体と、正極集電体の両面に形成された正極合剤層とを有する。正極集電体には、例えば、アルミニウムなどの金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。正極集電体の厚みは、例えば、１０μｍ～３０μｍである。

[0013] 正極合剤層は、正極活物質、導電剤、及び結着剤を含むことが好ましい。正極合剤層は、例えば、正極活物質、導電剤、結着剤、及びＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等の溶剤を含む正極合剤スラリーを正極集電体の両面に塗布、乾燥した後、圧延することで作製できる。

[0014] 正極１１には、正極集電体の表面が露出した正極露出部が設けられる。正極露出部は、後述する正極リード１９が接続される部分であって、正極集電

体の表面が正極合剤層に覆われていない部分である。正極露出部は、正極１１の厚み方向に重なるように正極１１の両面に設けられることが好適である。正極リード１９は、例えば、超音波溶接によって正極露出部に接合される。

[0015] 正極露出部は、例えば、電極体１４の巻内端部及び巻外端部から略等距離の位置に設けられる。これにより、集電性が向上する。このような位置に設けられた正極露出部に正極リード１９が接続されることで、電極体１４として巻回された際に、正極リード１９は、電極体１４の半径方向の略中央で幅方向の端面から上方に突出して配置される。正極露出部は、例えば、正極集電体の一部に正極合剤スラリーを塗布しない間欠塗布により設けられる。

[0016] 正極合剤層に含まれる正極活物質としては、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｎｉ等の遷移金属元素を含有するリチウム遷移金属酸化物が例示できる。リチウム遷移金属酸化物は、例えばLi_xCoO_2、Li_xNiO_2、Li_xMnO_2、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xCo_yM_{1-y}O_z$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$、$Li_xMn_2O_4$、$Li_xMn_{2-y}M_yO_4$、$LiMPO_4$、Li_2MPO_4F（Mは、Ｎａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂのうち少なくとも１種、０＜ｘ≦１．２、０＜ｙ≦０．９、２．０≦ｚ≦２．３）である。これらは、１種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。非水電解質二次電池の高容量化を図ることができる点で、正極活物質は、Li_xNiO_2、$Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$、$Li_xNi_{1-y}M_yO_z$（ＭはＮａ、Ｍｇ、Ｓｃ、Ｙ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｃｒ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂのうち少なくとも１種、０＜ｘ≦１．２、０＜ｙ≦０．９、２．０≦ｚ≦２．３）等のリチウムニッケル複合酸化物を含むことが好ましい。

[0017] 正極合剤層に含まれる導電剤としては、例えば、カーボンブラック（ＣＢ）、アセチレンブラック（ＡＢ）、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、グラフェン、黒鉛等のカーボン系粒子などが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0018] 正極合剤層に含まれる結着剤の例としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。水系溶媒で正極合剤スラリーを調製する場合は、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ニトリルゴム（ＮＢＲ）、ＣＭＣ又はその塩、ポリアクリル酸又はその塩、ポリビニルアルコール等を用いてもよい。

[0019] 負極１２は、帯状の負極集電体と、負極集電体の両面に形成された負極合剤層とを有する。負極集電体には、例えば、銅などの金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等が用いられる。負極集電体の厚みは、例えば、５μｍ～３０μｍである。

[0020] 負極合剤層は、例えば、負極活物質と、結着剤とを含む。負極合剤層は、例えば、負極活物質、結着剤、及び水等の溶剤を含む負極合剤スラリーを負極集電体の両面に塗布、乾燥した後、圧延することで作製できる。

[0021] 負極１２には、負極集電体の表面が露出した負極露出部が設けられる。負極露出部は、後述する負極リード２０が接続される部分であって、負極集電体の表面が負極合剤層に覆われていない部分である。負極露出部は、負極１２の厚み方向に重なるように負極１２の両面に設けられることが好適である。負極リード２０は、例えば、超音波溶接によって負極露出部に接合される。

[0022] 負極露出部は、例えば、電極体１４の巻内端部又は巻外端部に設けられる。負極リード２０は、電極体１４の巻内端部及び巻外端部のいずれか一方に接合されてもよい。また、負極リード２０は、負極１２の巻内端部及び巻外端部の両方に接合されてもよい。この場合、集電性が向上する。負極１２の巻外端部の負極露出部を外装缶１５（図１参照）の内周面に接触させることにより、負極１２の巻外端部に負極リード２０を用いることなく巻外端部を外装缶１５に電気的に接続することもできる。負極露出部は、例えば負極集

電体の一部に負極合剤スラリーを塗布しない間欠塗布により設けられる。

[0023] 負極合剤層に含まれる負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出できるものであれば特に限定されず、例えば天然黒鉛、人造黒鉛等の炭素系材料、Ｓｉ、Ｓｎ等のリチウムと合金化する金属、又はこれらを含む合金、酸化物などを用いることができる。

[0024] 負極合剤層に含まれる結着剤の例としては、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、ニトリル－ブタジエンゴム（ＮＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩、ポリアクリル酸（ＰＡＡ）又はその塩（ＰＡＡ－Ｎａ、ＰＡＡ－Ｋ等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）等が挙げられる。また、結着剤は、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などを含んでもよい。これらは、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0025] 次に、図１を参照しつつ、正極リード１９及び負極リード２０について説明する。正極リード１９は、電極体１４の上端において、中心と最外周の間の半径方向の略中央から軸方向に延出している。正極リード１９は、例えば、Ａｌ製である。

[0026] 負極リード２０は、電極体１４の下端において、巻回軸の近傍から軸方向に延出している。負極リード２０は、Ｃｕを主成分とする金属からなる。これにより、抵抗を低減し、電池の出力を向上させることができる。

[0027] 負極リード２０は、表面に、Ｎｉメッキ層を有してもよい。即ち、負極リード２０は、Ｃｕを主成分とする金属の表面に、Ｎｉメッキ層を有してもよい。これにより、Ｃｕの酸化を抑制することができる。Ｃｕの酸化抑制の観点から、Ｎｉメッキ層は、Ｃｕを主成分とする金属の両面に形成されていることが好ましい。なお、以下において、Ｎｉメッキ層は、Ｃｕを主成分とする金属の両面に形成されており、Ｎｉメッキ層の厚みとは、Ｃｕを主成分とする金属の片面における厚みである。

[0028] 負極リード２０のＮｉメッキ層を除いた部分においては、不純物レベルでしかＣｕ以外の元素を含まず、略Ｃｕのみから構成されていてもよい。負極リード２０のＮｉメッキを除いた部分におけるＣｕ以外の元素の含有率は、１質量％以下が好ましく、０．５質量％以下がより好ましく、０．１質量％以下が特に好ましい。

[0029] 負極リード２０の厚み（Ｃｕ厚み＋Ｎｉメッキ層厚み）は、例えば、５０μｍ～２００μｍである。また、Ｎｉメッキ層の厚みは、０．１μｍ～２０μｍが好ましく、０．５μｍ～１０μｍがより好ましく、０．５μｍ～５μｍが特に好ましい。Ｎｉメッキ層の厚みが０．１μｍ以上であればＣｕの酸化を抑制できる。コスト低減の観点から、Ｎｉメッキ層の厚みは、Ｃｕの酸化を抑制できる範囲で、できるだけ薄い方が好ましい。負極リード２０の厚みに対するＮｉメッキ層の厚みの割合（Ｎｉメッキ層の厚み／負極リードの厚み）は、例えば、０．００５～０．２である。

[0030] 次に、図１を用いて、二次電池１０の内部における外装缶１５及び封口体１６と電極体１４の接続の態様について説明する。

[0031] 外装缶１５は、有底筒状の容器であり、内部に電極体１４、非水電解質等を収容する。また、外装缶１５は、Ｆｅを含む金属からなる。外装缶１５は、例えば、炭素鋼である。外装缶１５の厚みは、例えば、０．２ｍｍ～０．８ｍｍである。また、外装缶１５は、表面にＮｉメッキ層を有してもよく、内部表面及び外部表面の両方にＮｉメッキ層を有していてもよい。外装缶１５の表面のＮｉメッキ層の厚みは、例えば、０．１μｍ～１０μｍである。

[0032] 外装缶１５の上端部が封口体１６で塞がれることで、二次電池１０の内部は、密閉される。電極体１４の上下には、絶縁板１７，１８がそれぞれ設けられる。正極リード１９は絶縁板１７の貫通孔を通って上方に延び、封口体１６の底板であるフィルタ２２の下面に溶接される。二次電池１０では、フィルタ２２と電気的に接続された封口体１６の天板であるキャップ２６が正極端子となる。他方、負極リード２０は絶縁板１８の貫通孔を通って、外装缶１５の底部側に延び、外装缶１５の底部内面に溶接される。二次電池１０

では、外装缶１５が負極端子となる。

[0033] 外装缶１５と封口体１６の間にはガスケット２７が設けられ、二次電池１０の内部の密閉性が確保されている。外装缶１５は、例えば、側面部を外側からプレスして形成された、封口体１６を支持する溝入部２１を有する。溝入部２１は、外装缶１５の周方向に沿って環状に形成されることが好ましく、その上面で封口体１６を支持する。

[0034] 封口体１６は、電極体１４側から順に積層された、フィルタ２２、下弁体２３、絶縁部材２４、上弁体２５、及びキャップ２６を有する。封口体１６を構成する各部材は、例えば円板形状又はリング形状を有し、絶縁部材２４を除く各部材は互いに電気的に接続されている。下弁体２３と上弁体２５とは各々の中央部で互いに接続され、各々の周縁部の間には絶縁部材２４が介在している。異常発熱で電池の内圧が上昇すると、例えば、下弁体２３が破断し、これにより上弁体２５がキャップ２６側に膨れて下弁体２３から離れることにより両者の電気的接続が遮断される。さらに内圧が上昇すると、上弁体２５が破断し、キャップ２６の開口部２６ａからガスが排出される。

[0035] 次に、図２を参照しつつ、外装缶１５と負極リード２０との接続の態様について説明する。図２は、実施形態の一例における外装缶１５と負極リード２０の溶接部３０の拡大断面図である。

[0036] 外装缶１５と負極リード２０は、外装缶１５の外側表面から負極リード２０にかけて形成された溶接部３０で溶接されている。溶接部３０は、外装缶１５の底部を貫通して、外装缶１５の外側表面から負極リード２０の内部に達している。溶接部３０は、例えば、レーザを外装缶１５の外側表面に照射して形成される外装缶１５と負極リード２０の溶融凝固部である。即ち、外装缶１５の内面に負極リード２０を接触させた状態で、二次電池１０の外側から外装缶１５の底部にレーザを照射することで、溶接部３０を形成してもよい。レーザの波長は、外装缶１５に吸収される範囲であれば特に限定されないが、例えば、１０６０ｎｍ～１０８０ｎｍである。なお、レーザ出力は、上記のような溶接部３０が形成されれば、特に限定されない。

[0037] 溶接部３０のうち負極リード２０と外装缶１５の当接部３０ａにおけるＣｕ濃度は、１０質量％以下であることが好ましく、８．６質量％以下であることがより好ましい。溶接部３０は、外装缶１５を構成するＦｅを含む金属と、負極リード２０を構成するＣｕを主成分とする金属とが溶融、凝固して形成された合金である。溶接部３０におけるＣｕ濃度は、電子線マイクロアナライザー（ＥＰＭＡ）を用いて測定することができる。溶接条件によっては、溶接部に形成された合金の組成が均一でない場合がある。そこで、Ｃｕ濃度の測定は、溶接部３０のうち負極リード２０と外装缶１５が溶接直前に互いに接触していた当接部３０ａの中心に対して行われることが好ましい。測定範囲は、例えば、当接部３０ａの中心から１００μｍ以内の範囲である。このように測定されるＣｕ濃度を上記の範囲に制御することで、溶接部３０の凝固割れが効果的に抑制される。なお、当接部３０ａは、溶接部３０のうち負極リード２０と外装缶１５の溶接直前の当接面及びその近傍に対応する部分である。溶接部３０における凝固割れの有無については、例えば、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で、溶接部３０を観察することで確認できる。

実施例

[0038] 以下、実施例により本開示をさらに説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0039] ＜実施例１＞

[正極の作製]

正極活物質として、$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$で表されるリチウム遷移金属酸化物を用いた。この正極活物質を１００質量部と、導電剤としてのアセチレンブラック（ＡＢ）を２．５質量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）を１．７質量部とを混合し、さらに、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を適量加えて、正極合剤スラリーを調製した。次に、この正極合剤スラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面に塗布し、乾燥させた後、所定の電極サイズに切り取り、ローラを用いて圧延して帯状の正極を得た。また、正極の長さ方向の一端部に活物質が形成さ

れていない無地部を形成し、その無地部にＡｌ製の正極リードの一端を超音波溶接で固定した。

[0040] ［負極の作製］

負極活物質として、易黒鉛化炭素を用いた。この負極活物質１００質量部と、結着剤としてのスチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）０．６質量部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）１質量部とを混合し、さらに、水を適量加えて、負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを、銅箔からなる負極集電体の両面に塗布し、乾燥させた後、所定の電極サイズに切り取り、ローラを用いて圧延して帯状の負極を得た。その際、負極の長さ方向の一端部に活物質が形成されていない無地部を形成した。また、Ｃｕの両面のそれぞれに厚み１μｍのＮｉメッキ層が形成された厚み０．１ｍｍの負極リードを準備し、無地部に負極リードの一端を超音波溶接で固定した。

[0041] ［非水電解質の調製］

エチレンカーボネート（ＥＣ）と、エチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）と、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）とを、体積比でＥＣ：ＥＭＣ：ＤＭＣ＝３：３：４となるように混合した混合溶媒に、$LiPF_6$を１．０モル／Ｌとなるように添加し非水電解質を調製した。

[0042] ［密閉電池の作製］

正極及び負極を、ポリオレフィン系樹脂製のセパレータを介して渦巻状に巻回することにより、巻回型の電極体を作製した。電極体の上下に絶縁板を配して、有底円筒形状の金属製の外装缶の中に収容した。外装缶の厚みは、０．４ｍｍであり、外装缶の両面には、厚み１μｍのＮｉメッキ層を設けた。次に、外装缶の外側から波長１０７０ｎｍのファイバレーザを外装缶の底部に照射し、電極体から突出した負極リードを外装缶の底部に溶接した。外装缶の開口部にプレスで溝入部を形成し、外装缶の内部に非水電解質を注液した。ガスケットを溝入部の上部に収容し、正極リードに封口体を溶接した後に、外装缶の開口部を、ガスケットを介して封口体をかしめるように封口

して、密閉電池を作製した。

[0043] ＜実施例２＞

負極の作製において、Ｃｕの両面のそれぞれに厚み３μｍのＮｉメッキ層が形成された厚み０．１ｍｍの負極リードを用いたこと以外は、実施例１と同様にして電池を作製した。

[0044] ＜実施例３＞

負極の作製において、Ｃｕの両面のそれぞれに厚み５μｍのＮｉメッキ層が形成された厚み０．１ｍｍの負極リードを用いたこと以外は、実施例１と同様にして電池を作製した。

[0045] ＜実施例４＞

負極の作製において、Ｃｕの両面のそれぞれに厚み１０μｍのＮｉメッキ層が形成された厚み０．１ｍｍの負極リードを用いたこと以外は、実施例１と同様にして電池を作製した。

[0046] ＜実施例５＞

負極の作製において、表面にＮｉメッキ層が形成されていない厚み０．１ｍｍの負極リードを用いたこと以外は、実施例１と同様にして電池を作製した。

[0047] ＜比較例１＞

密閉電池の作製において、ファイバレーザの出力を大きくしたこと以外は、実施例１と同様にして電池を作製した。

[0048] ＜比較例２＞

密閉電池の作製において、ファイバレーザの出力を比較例１と同じにした以外は、実施例２と同様にして電池を作製した。

[0049] ＜比較例３＞

密閉電池の作製において、ファイバレーザの出力を比較例１と同じにしたこと以外は、実施例３と同様にして電池を作製した。

[0050] ＜比較例４＞

密閉電池の作製において、ファイバレーザの出力を比較例１と同じにした

こと以外は、実施例４と同様にして電池を作製した。

[0051] ＜比較例５＞

密閉電池の作製において、ファイバレーザの出力を比較例１と同じにしたこと以外は、実施例５と同様にして電池を作製した。

[0052] [溶接部の評価]

実施例及び比較例の電池から、外装缶の底部近傍を切り出して、エポキシ樹脂に包埋した後、切断、研磨を行って、図２に示すような断面を観察できるようにした。その後、溶接部をＳＥＭで観察して、凝固割れの発生の有無を確認し、凝固割れが発生した場合には、凝固割れの長さを測定した。また、ＥＰＭＡを用いて、溶接部のＣｕ濃度を測定した。

[0053] 実施例及び比較例の評価結果を表１に示す。

[0054] [表1]

	溶接部組成 [質量%]			凝固割れ	
	Fe	Cu	Ni	有無	長さ [μm]
実施例 1	90.3	8.6	1.1	無	-
実施例 2	90.3	7.7	2.0	無	-
実施例 3	91.4	5.5	3.1	無	-
実施例 4	89.8	4.9	5.3	無	-
実施例 5	90.8	9.1	0.1	有	8
比較例 1	85.8	13.2	1.0	有	41
比較例 2	82.1	15.3	2.6	有	71
比較例 3	72.8	21.9	5.3	有	94
比較例 4	67.6	19.6	12.8	有	67
比較例 5	83.1	16.8	0.1	有	60

[0055] 実施例１～５では、溶接部のＣｕ濃度を１０質量％以下に制御することによって、比較例１～５に比べて凝固割れの発生を抑制することができた。なお、実施例５では、凝固割れが発生したが、負極リードの剥がれにつながるような大きさの凝固割れではなかった。

符号の説明

[0056] １０ 二次電池、１１ 正極、 巻内端部、１２ 負極、１３ セパレータ、１４ 電極体、１５ 外装体、１６ 封口体、１７，１８ 絶縁板、１

９　正極リード、２０　負極リード、２１　溝入部、２２　フィルタ、２３　下弁体、２４　絶縁部材、２５　上弁体、２６　キャップ、２６ａ　開口部、２７　ガスケット、３０　溶接部、３０ａ　当接部

請求の範囲

[請求項1] 正極及び負極がセパレータを介して巻回された電極体と、前記電極体を収容する有底筒状の外装缶と、前記外装缶の開口部を塞ぐ封口体とを備える密閉電池であって、

前記負極に接続された負極リードと前記外装缶とが、前記外装缶の外側表面から前記負極リードにかけて形成された溶接部で溶接されており、

前記外装缶は、Ｆｅを含む金属からなり、前記負極リードは、Ｃｕを主成分とする金属からなり、前記溶接部のＣｕ濃度が１０質量％以下である、密閉電池。

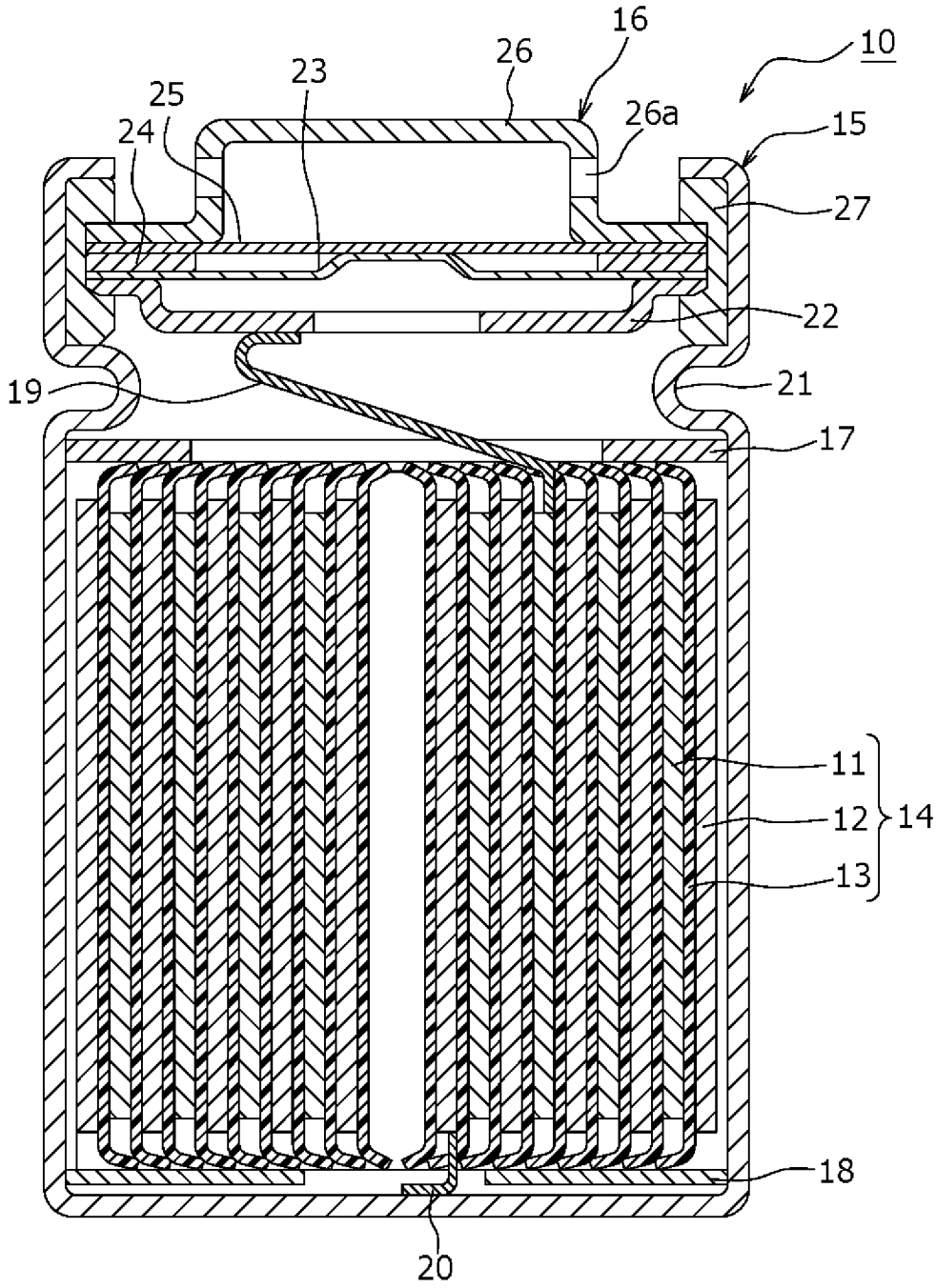
[請求項2] 前記溶接部のＣｕ濃度が８．６質量％以下である、請求項１に記載の密閉電池。

[請求項3] 前記負極リードは、表面にＮｉメッキ層を有する、請求項１又は２に記載の密閉電池。

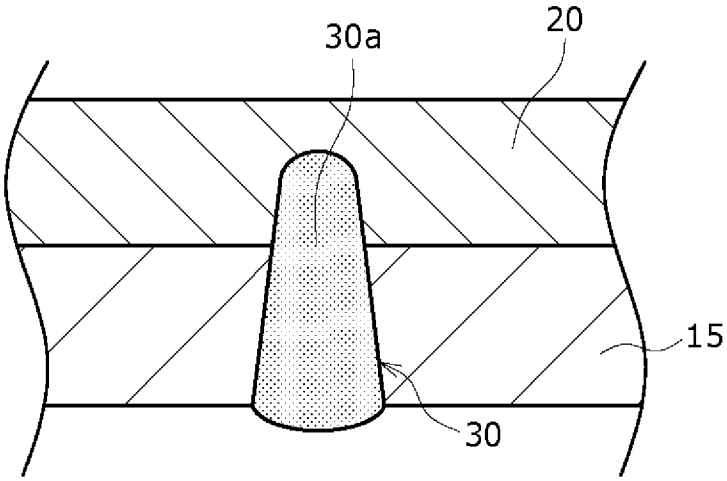
[請求項4] 前記溶接部は、溶融凝固部である、請求項１～３のいずれか１項に記載の密閉電池。

[請求項5] 前記溶融凝固部は、レーザを前記外装缶の外側表面に照射して形成される、請求項４に記載の密閉電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/009996

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/107(2021.01)i; ***H01M 50/119***(2021.01)i; ***H01M 50/531***(2021.01)i; ***H01M 50/534***(2021.01)i; ***H01M 50/545***(2021.01)i
FI: H01M50/531; H01M50/534; H01M50/545; H01M50/107; H01M50/119

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M50/107; H01M50/119; H01M50/531; H01M50/534; H01M50/545

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-3686 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 07 January 2010 (2010-01-07)	1-5
A	JP 2004-158318 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 03 June 2004 (2004-06-03)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 May 2022	**17 May 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/009996

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-3686 A	07 January 2010	US 2009/0317712 A1	
		EP 2136425 A1	
		CN 101609903 A	
		KR 10-2009-0132492 A	
JP 2004-158318 A	03 June 2004	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/009996

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 50/107(2021.01)i; H01M 50/119(2021.01)i; H01M 50/531(2021.01)i; H01M 50/534(2021.01)i; H01M 50/545(2021.01)i
FI: H01M50/531; H01M50/534; H01M50/545; H01M50/107; H01M50/119

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M50/107; H01M50/119; H01M50/531; H01M50/534; H01M50/545

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2010-3686 A (三星エスディアイ株式会社) 07.01.2010 (2010-01-07)	1-5
A	JP 2004-158318 A (松下電器産業株式会社) 03.06.2004 (2004-06-03)	1-5

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
06.05.2022	17.05.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
守安　太郎 4X 9347
電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/009996

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-3686 A	07.01.2010	US 2009/0317712 A1	
		EP 2136425 A1	
		CN 101609903 A	
		KR 10-2009-0132492 A	
JP 2004-158318 A	03.06.2004	（ファミリーなし）	