

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4133701号
(P4133701)

(45) 発行日 平成20年8月13日(2008.8.13)

(24) 登録日 平成20年6月6日(2008.6.6)

(51) Int. Cl.		F I			
H01M	2/02	(2006.01)	H01M	2/02	F
C25D	5/50	(2006.01)	C25D	5/50	
C25D	7/00	(2006.01)	C25D	7/00	G

請求項の数 6 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2003-312603 (P2003-312603)	(73) 特許権者	000006655
(22) 出願日	平成15年9月4日(2003.9.4)		新日本製鐵株式会社
(65) 公開番号	特開2005-85479 (P2005-85479A)		東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(43) 公開日	平成17年3月31日(2005.3.31)	(74) 代理人	100107892
審査請求日	平成17年9月15日(2005.9.15)		弁理士 内藤 俊太
		(74) 代理人	100105441
			弁理士 田中 久喬
		(72) 発明者	石塚 清和
			姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社 広畑製鐵所内
		(72) 発明者	山田 輝昭
			姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社 広畑製鐵所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池ケース用Niメッキ鋼板およびこの鋼板を用いた電池ケース

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

非水電解液電池ケース用の鋼板であって、少なくとも電池内面になる面の表層にはNi - Fe合金層を有し、かつその表面粗度Raが0.2 μm以上0.5 μm以下であることを特徴とする非水電解液電池ケース用Niメッキ鋼板。

【請求項2】

電池内面になる面のメッキ付着量が、Niとして1 g / m²以上であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液電池ケース用Niメッキ鋼板。

【請求項3】

電池外面になる面には、Ni - Fe合金層、または、下層としてNi - Fe合金層および上層としてNi層を有し、かつその表面粗度Raが0.2 μm以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水電解液電池ケース用Niメッキ鋼板。

【請求項4】

電池外面になる面のメッキ付着量が、Niとして12 g / m²以上であることを特徴とする請求項3に記載の非水電解液電池ケース用Niメッキ鋼板。

【請求項5】

Niメッキを行い、更にメッキ後熱拡散処理を行い、調質圧延によって表面粗度を調整してなり、非水電解液電池ケースはケース内面底にリード板をスポット溶接されることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の非水電解液電池ケース用Niメッキ鋼板。

【請求項6】

10

20

前記請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の Ni メッキ鋼板をプレス加工してなり、ケース内面底にリード板をスポット溶接される非水電解液電池ケース。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液電池ケースに用いられる Ni メッキ鋼板およびこの鋼板を用いたケースに関し、更に詳しくは、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な活物質を有する負極合剤が塗布された負極と、化学式 Li_xMO_2 (M は遷移金属または Mg, Al, Ti のいずれか 1 種以上、 $0 < x < 2$) で表される活物質を有する正極合剤が塗布された正極とを、セパレータを介して積層して形成された電極集電体と、少なくとも前記集電体に含浸された非水電解液とを金属ケースに収納し、負極をケースに電氣的に接続して密閉した非水電解液電池のケースに用いられる Ni メッキ鋼板およびこの鋼板を用いたケースに関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年、ビデオカメラや電子手帳あるいはノートブック型などの携帯パソコン等のポータブル電子機器が普及し、そのような電子機器の高性能化、小型化、軽量化が更なる進展を続けているが、そのような小型の電子機器の電源として使用される電池にも、小型、軽量で大容量であることが強く要請されて来ている。そして使用される電池としては、充電が終了すると使い棄てられる一次電池に代わって、再充電することで繰り返し使用することができる二次電池に対する需要が高まって来ている。

20

【0003】

このような状況下で、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な、例えば炭素材料を負極活物質とし、化学式 Li_xMO_2 (M は遷移金属または Mg, Al, Ti のいずれか 1 種以上、 $0 < x < 2$) で表される物質、例えば $LiCoO_2$ を正極活物質とし、非水電解液を用いるリチウムイオン二次電池が、前述の用途に広く実用化されるようになった。

【0004】

この種の非水電解液電池においては、負極と正極とをセパレータを介して積層して形成された電極集電体と、非水電解液とを金属ケースに収納し、負極をケースに電氣的に接続して密閉することにより製造され、金属ケースとしては、鋼板をプレス加工により成形したものが、安価で製造容易なことから一般的に用いられている。

30

【0005】

このような金属ケースの課題としては次の 2 点が挙げられる。

(1) ケース内面に負極リードをスポット溶接する際、溶接強度と溶接外観の両立が困難。

(2) ケース内面の非水電解液に対する耐食性不足に起因すると推定される電池特性(特に大深度放電でのサイクル特性)の悪化。

【0006】

上記課題の解決のため、特許文献 1 においては、金属ケースの外面を高粗度に、内面を低粗度(具体的には $0.2 \mu m$ 未満)にすることが開示されている。また、特許文献 2 においては、金属ケースの表面に Ni 金属とフッ素樹脂微粒子からなる複合メッキ層を備えることで、非水電解液に対する耐食性を向上する方法が開示されている。

40

【0007】

特許文献 1 においては、スポット溶接の課題はある程度改善されるものの、特に負極リードとしてニッケルを用いた場合には必ずしも十分ではなく、さらには、電池特性の課題に関しては何ら改善は見られない。特許文献 2 においては、耐食性の改善は認められるものの、例えばプレス加工後の後メッキで複合メッキ層を形成しようとする、ケース内面底へのメッキ付き回りが不十分であり、実質耐食性は不足する。また複合メッキ層を形成した先メッキ鋼板をプレス加工してケースを作成した場合には、Ni 金属とフッ素樹脂微粒子の不連続性からメッキ剥離等の欠陥が生じやすく、やはり耐食性は不足する。また特

50

許文献2においては、スポット溶接の課題は解決されない。

【0008】

【特許文献1】特開平6-314563号公報

【特許文献2】特開2002-231195号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明では、前述の非水電解液電池の金属ケースの課題、すなわち、(1)ケース内面に負極リードをスポット溶接する際、溶接強度と溶接外観の両立が困難、(2)ケース内面の非水電解液に対する耐食性不足に起因すると推定される電池特性(特に大深度放電でのサイクル特性)の悪化、の両方を改善しうる、Niメッキ鋼板およびこの鋼板を用いた電池ケース素材を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するため、電池ケース用の鋼板として、少なくとも電池内面になる面の表層にはNi-Fe合金層を有し、かつその表面粗度Raが0.2μm以上のNiメッキ鋼板を用いる。また電池外面になる面には、Ni-Fe合金層、または、下層としてNi-Fe合金層および上層としてNi層を有し、かつその表面粗度Raが0.2μm以上であるNiメッキ鋼板を用いる。

【0011】

20

本発明においては、電池内面になる面の表層にNi-Fe合金層を有し、かつその表面粗度Raが0.2μm以上であることが必須である。これによって、良好なスポット溶接性と電池特性を享受できる。

【0012】

前述の仕様でスポット溶接が良好となるのは次の理由と考えられる。すなわち、表層がNi-Fe合金であること、および適度なダル仕上げを有していることにより、スポット溶接時の接触抵抗が安定化し、また合金層の効果でチリも発生しにくいものと推定される。

【0013】

また、電池特性、特に大深度放電でのサイクル特性が良好となるのは次の理由によると推定される。すなわち、通常よりも放電深度を大きくした場合、電池ケースの電位はより貴な分極を受ける。このような環境下で、特にFイオン等を含有する非水電解液に対しては、Ni-Fe合金層が極めて良好な耐食性を有し、Ni, Fe等の金属イオンの溶出が最小限に抑えられるため、電解液に溶出した金属イオンの再析出による電池特性の劣化を有効に防止できるものと推定される。また、前述のスポット溶接性が良好なことから、チリ発生がなく、電池内に混入したチリが起因の電池特性の劣化も少ない。

30

【0014】

次に、Ni-Fe合金層について説明する。Ni-Fe合金層を形成する方法としては、電気メッキによりNi-Feの合金電析を行う方法と、鋼板に電気Niメッキを行った後に熱拡散処理を行い、Niメッキ層をNi-Feの拡散合金層に変化させる方法、のいずれも採用できる。ただし後者のほうが加工時のメッキ欠陥(クラック発生等)が少なく、電池特性の点ではより望ましい。

40

【0015】

次に電池外面になる面について説明する。外面になる面には、Ni-Fe合金層、または、下層としてNi-Fe合金層および上層としてNi層を有し、かつその表面粗度Raが0.2μm以上であることが必要である。これは、外面になる面には電池となった後の使用環境での耐食性と、組電池とする場合のスポット溶接性が要求されるからである。ここでのNi-Fe合金層は前述のものと同じである。また耐食性を考慮した最も好ましい形態は、鋼板に電気Niメッキを行った後に熱拡散処理を行い、界面の一部をNi-Fe合金層とし、表層をNiメッキ層として残す方法である。

50

【0016】

内面のNi-Fe合金層のメッキ量としては、Niとして、 1 g/m^2 が望ましく、 1 g/m^2 未満では耐食性が不足し結果として電池特性を悪化させる場合がある。また上限については、特に規定されないが、Niメッキ後熱拡散処理によってNi-Feの拡散合金層を形成する場合には、Ni量が多すぎると熱拡散処理によってその表層をNi-Feの拡散合金層に変化させるための熱処理条件が厳しくなり、経済的に好ましくないため、 12 g/m^2 程度以下が望ましい。

【0017】

一方、外面のメッキ量としては、Niとして 12 g/m^2 以上であることが望ましく、 12 g/m^2 未満では耐食性が不足し、電池の見栄えや、また電池特性を悪化させる場合がある。また上限については、特に規定されないが、Niが多すぎても効果が飽和するだけで不経済であるので、 45 g/m^2 程度以下が望ましい。

10

【発明の効果】

【0018】

本発明によって、リチウムイオン電池等の非水電解液電池の金属ケースの課題、すなわち、(1)ケース内面に負極リードをスポット溶接する際、溶接強度と溶接外観の両立、(2)ケース内面の非水電解液に対する耐食性不足に起因すると推定される電池特性(特に大深度放電でのサイクル特性)の悪化、の両方を改善しうる、Niメッキ鋼板およびこの鋼板を用いた電池ケース素材を提供することができた。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0019】

以下に実施例によって本発明を詳細に説明する。

【実施例】

【0020】

板厚 0.25 mm の鋼板にwatt浴によりNiめっきを行い、更にめっき後熱拡散処理を行った。調質圧延によって表面粗度を調整した。以上の方法によって、表1に示す評価使用鋼板を製造した。

【0021】

【表1】

表1. (使用鋼種)

30

		内面になる面			外面になる面		
		メッキ層	Ni量	粗度 Ra	メッキ層	Ni量	粗度 Ra
本発明例	1	Ni-Fe拡散合金層	Ni: 9 g/m^2	$0.5\ \mu\text{ m}$	Ni-Fe拡散合金層	Ni: 9 g/m^2	$0.5\ \mu\text{ m}$
	2	Ni-Fe拡散合金層	Ni: 9 g/m^2	$0.5\ \mu\text{ m}$	Ni-Fe拡散合金層+Ni層	Ni: 18 g/m^2	$0.5\ \mu\text{ m}$
	3	Ni-Fe拡散合金層	Ni: 9 g/m^2	$0.3\ \mu\text{ m}$	Ni-Fe拡散合金層+Ni層	Ni: 18 g/m^2	$0.6\ \mu\text{ m}$
比較例	1	Ni-Fe拡散合金層+Ni層	Ni: 18 g/m^2	$0.1\ \mu\text{ m}$	Ni-Fe拡散合金層+Ni層	Ni: 18 g/m^2	$0.5\ \mu\text{ m}$
	2	なし	—	$0.5\ \mu\text{ m}$	Ni-Fe拡散合金層+Ni層	Ni: 18 g/m^2	$0.5\ \mu\text{ m}$
	3	Ni-Fe拡散合金層	Ni: 9 g/m^2	$0.1\ \mu\text{ m}$	Ni-Fe拡散合金層+Ni層	Ni: 18 g/m^2	$0.1\ \mu\text{ m}$

40

【0022】

(スポット溶接性評価方法)

前記鋼板をプレス加工により円筒形の電池ケースを製造した。脱脂により油を除去した後、ケース内面底に負極リードであるニッケル板をスポット溶接した。溶接条件は、電極棒(先端径 1.5 mm)を差し込み、一方ケース外面底は受電極で覆う様にセットし、 10 kg の荷重で溶接電流 1.7 kA にてスポット溶接を行った。各10缶で評価を行い、溶接強度の測定および目視にてチリ発生の有無、溶接部外観への影響の有無を観察した。溶接強度は 3 kg 以上を「」と評価した。チリ発生については、皆無のものを「」と評価した。外観への影響は、全く影響ないものを「」と評価した。

50

【 0 0 2 3 】

(電池性能評価方法)

前記鋼板をプレス加工により円筒形の電池ケースを製造し、脱脂により油を除去した。電池は以下のように作製した。リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な活物質を有する負極合剤が塗布された負極と、 LiCoO_2 活物質を有する正極合剤が塗布された正極とを、セパレータを介して積層して形成された電極集電体を、前記の電池ケースに収納し、負極をNiリードにより電池ケースへ、正極をAlリードにより正極ふたに溶接し、非水電解液を注入して、正極ふたと負極缶をガスケットを介してかしめることで密封し、直径18mm、高さ65mmの通常の円筒型リチウムイオン二次電池を作製した。電池性能の評価方法は下記の様に行った。各電池(n10個)を室温で10mAの定電流にて電池電圧が2.1Vになるまで放電させた。ついでこの電池を60で30日間経時した後、電圧を測定し、経時前電圧の90%以上の電圧を保持しているものを「」と評価した。

10

【 0 0 2 4 】

表2に示す様に本発明の実施例では、良好なスポット溶接性と電池性能が得られた。

【 0 0 2 5 】

【表2】

表2.性能評価結果

		スポット溶接性			電池性能
		溶接強度	チリ発生	溶接外観	経時電圧
本発明例	1	○	○	○	○
	2	○	○	○	○
	3	○	○	○	○
比較例	1	×	○	○	×
	2	○	○	○	×
	3	×	○	×	○

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 2 6 】

本発明の非水電解液電池ケース用Niメッキ鋼板は、(1)ケース内面に負極リードをスポット溶接する際、溶接強度と溶接外観の両立、(2)ケース内面の非水電解液に対する耐食性不足に起因すると推定される電池特性(特に大深度放電でのサイクル特性)の悪化、の両方を改善しうるものであるから、非水電解液電池のケース、更に詳しくは、リチウムをドーブ及び脱ドーブ可能な活物質を有する負極合剤が塗布された負極と、化学式 Li_xMO_2 (Mは遷移金属またはMg, Al, Tiのいずれか1種以上、 $0 < x < 2$)で表される活物質を有する正極合剤が塗布された正極とを、セパレータを介して積層して形成された電極集電体と、少なくとも前記集電体に含浸された非水電解液とを金属ケースに収納し、負極をケースに電氣的に接続して密閉した非水電解液電池のケースに用いることができる。

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 濃野 通博

姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社 広畑製鐵所内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開2002-298793(JP,A)

特開平09-161736(JP,A)

特開2002-060899(JP,A)

特開平05-021044(JP,A)

特開昭62-047945(JP,A)

特開2002-212778(JP,A)

特開平09-306439(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/02

C25D 5/50

C25D 7/00

H01M 10/40