

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 10 日 (10.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/106989 A1

(51) 国際特許分類: **H01M 2/02**, C25D 7/00, 15/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008121

(22) 国際出願日: 2005 年 4 月 28 日 (28.04.2005)

(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2004-135744 2004 年 4 月 30 日 (30.04.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町 2 番地 1 2 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大村等 (OHMURA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社技術研究所内 Yamaguchi (JP). 友森龍夫 (TOMOMORI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼板株式会社下松工場内 Yamaguchi (JP). 本田義孝 (HONDA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼板株式会社下松工場内 Yamaguchi (JP). 山根栄治 (YAMANE, Eiji) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼板株式会社下松工場内 Yamaguchi (JP). 岡松

栄次 (OKAMATSU, Eiji) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋鋼板株式会社下松工場内 Yamaguchi (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PLATED STEEL PLATE FOR BATTERY CONTAINER, BATTERY CONTAINER USING THE PLATED STEEL PLATE FOR BATTERY CONTAINER, AND BATTERY USING THE BATTERY CONTAINER

(54) 発明の名称: 電池容器用めっき鋼板、その電池容器用めっき鋼板を用いた電池容器およびその電池容器を用いた電池

(57) Abstract: A plated steel plate for a battery container, which can provide a battery having excellent discharging characteristics without forming a conductive layer, which is mainly composed of graphite, in the battery container, and the battery container and the battery using the battery container. On a side of the plated steel plate to be a battery container inner plane, a dispersed plated layer wherein an extremely fine carbonaceous material is dispersed in the plated layer is formed, heat treatment is performed, and a metal layer is provided as the plated steel plate for the battery container. The battery container is formed by processing the plated steel plate to have a bottomed cylindrical shape.

(57) 要約: 電池容器内面に黒鉛などを主体とする導電層を形成せずとも、優れた放電特性を有する電池とすることが可能な電池容器用めっき鋼板、それを用いた電池容器およびそれを用いた電池を提供することを目的とする。電池容器用めっき鋼板の電池容器内面となる側に、めっき層中に極微細炭素質を分散した分散めっき層を形成させ、次いで熱処理を施してなる金属層を設けて電池容器用めっき鋼板とし、この電池容器用めっき鋼板を有底の筒型形状に成形加工して電池容器とする。

WO 2005/106989 A1

明 細 書

電池容器用めっき鋼板、その電池容器用めっき鋼板を用いた電池容器
およびその電池容器を用いた電池

技術分野

[0001] 本発明は、電池容器用めっき鋼板、その電池容器用めっき鋼板を用いた電池容器
およびその電池容器を用いた電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、オーディオ機器やモバイル電話など、多方面において携帯用機器が用いら
れ、その作動電源として一次電池であるアルカリ電池、二次電池であるニッケル水素
電池、リチウムイオン電池などが多用されている。これらの電池においては、高出力
化および長寿命化など、高出力化が常時求められおり、正極および負極活物質を充
填する電池容器も電池の重要な構成要素として性能の向上が求められている。例え
ば、鋼板表面に形成させるニッケルめっき中に黒鉛やカーボンブラックなどの微細炭
素質を分散析出させることにより、表面に凹凸を形成させるとともに、導電性に優れる
黒鉛粒子を表面に露出させて正極活物質と電池容器内面との接触抵抗を低減させ
た表面処理鋼板が本発明者から提案されている（例えば特許文献1、2、3参照）。

[0003] これらの表面処理鋼板を電池容器に成形加工し、正極および負極活物質を充填し
て電池とする場合、充填する負極活物質との接触抵抗が減少して放電特性が向上し
、従来行われていた接触抵抗を減少させるための電池容器内面に黒鉛などを主体と
する塗料を塗布して導電層を形成する工程を省略することが可能となった。この微細
炭素質を分散析出させためっき層上に黒鉛などを主体とする塗料を塗布すると電池
性能はさらに向上する。しかし、黒鉛の塗料の塗布および乾燥においては溶媒が揮
散されて環境に悪影響を与え、また余分な塗装工程が必要でコストアップとなるので
、黒鉛塗料の塗布を省略してもこのような高い電池性能を発現させることが可能な電
池容器用めっき鋼板が求められている。

[0004] 本発明に関する先行技術文献として以下のものがある。

特許文献1：国際公開第WO00/05437号パンフレット

特許文献2:特開2002-180296号公報

特許文献3:特開2004-076118号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、電池容器内面に黒鉛などを主体とする導電層を形成せずとも、優れた放電特性を有する電池とすることが可能な電池容器用めっき鋼板、それを用いた電池容器およびそれを用いた電池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本発明の電池容器用めっき鋼板は、鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっきのマトリックスとなる金属と鉄とが拡散してなる分散めっき—鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっき層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板(請求項1)、または

鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、めっきのマトリックスとなる金属と鉄との拡散層、めっき層、めっきのマトリックスとなる金属と層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっきのマトリックスとなる金属とが拡散してなるめっき—分散めっき拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっき層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板(請求項2)であり、

上記(請求項1または2)の電池容器用めっき鋼板において、前記分散めっきのマトリックスとなる金属および前記めっきのマトリックスとなる金属がニッケルまたはニッケル合金であること(請求項3)を特徴とし、また

上記(請求項1～3)の電池容器用めっき鋼板において、前記ニッケル合金がニッケル—コバルト合金、ニッケル—コバルト—リン合金、またはニッケル—リン合金のいずれかであること(請求項4)を特徴とし、また

上記(請求項1～4)の電池容器用めっき鋼板において、前記分散めっき層中に前記極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質が0.1～5重量%の量で分散さ

れてなること(請求項5)を特徴とし、また

上記(請求項1～5)の電池容器用めっき鋼板において、前記極微細炭素質がカーボンナノチューブであること(請求項6)を特徴とし、また

上記(請求項1～5)の電池容器用めっき鋼板において、前記微細炭素質がケッチェンブラックまたはアセチレンブラックであること(請求項7)を特徴とする。

[0007] 本発明の電池容器用めっき鋼板はまた、鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと鉄とが拡散してなるニッケル－鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル－錫拡散層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板(請求項8)、または

鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと鉄とが拡散してなるニッケル－鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケル層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル－錫拡散層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板(請求項9)、または

鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、ニッケル－鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと鉄とが拡散してなるニッケル－鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル－錫拡散層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板(請求項10)、または

鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、ニッケル－鉄拡散層、ニッケル層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケル層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質を分散した分散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル－錫拡散層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板(請求項11)であり、

上記(請求項8～11)の電池容器用めっき鋼板において、前記ニッケル－鉄拡散

層、前記ニッケル－錫拡散層、分散ニッケル層の層中に前記極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質が0.1～5重量%の量で分散されてなること(請求項12)を特徴とし、また

上記(請求項8～12)の電池容器用めっき鋼板において、前記極微細炭素質がカーボンナノチューブであること(請求項13)を特徴とし、また

上記(請求項8～12)の電池容器用めっき鋼板において、前記微細炭素質がケッチェンブラックまたはアセチレンブラックであること(請求項14)を特徴とする。

また、本発明の電池容器は上記(請求項1～14)のいずれかの電池容器用めっき鋼板を有底の筒型形状に成形加工してなる電池容器(請求項15)である。

そして本発明の電池は上記(請求項15)の電池容器を用いてなる電池(請求項16)である。

発明の効果

- [0008] 本発明においては、電池容器用めっき鋼板の電池容器内面となる側に、めっき層中に極微細炭素質であるカーボンナノチューブ、または極微細炭素質とケッチェンブラックやアセチレンブラックなどのカーボンブラックからなる微細炭素質とを分散した分散めっき層を形成させることにより、容器内面に黒鉛粉末を主成分とする塗料を塗布せずに用いても、従来の分散めっき層を形成させためっき鋼板を用い、さらに電池容器に成形した後内面に黒鉛を塗布した容器を用いた電池と同等以上の放電特性が得られる。また、電池寿命も向上する。

発明を実施するための最良の形態

- [0009] 以下、本発明を詳細に説明する。まず本発明の電池容器用めっき鋼板の基板である鋼板について説明する。基板となる鋼板としては、汎用の低炭素アルミキルド鋼(炭素量0.01～0.15重量%)、またはニオブやチタンを添加した非時効性の極低炭素アルミキルド鋼(炭素量0.01重量%未満)を用いる。これらの鋼を熱間圧延板を酸洗して表面のスケールを除去した後、冷間圧延し次いで電解洗浄、焼鈍、調質圧延したものを基板として用いる。冷間圧延して電解洗浄後、焼鈍を施さずに基板としてめっきを施し、その後焼鈍してもよい。

- [0010] このようにして得られる基板である鋼板の両面に金属層を形成させて、本発明の電

池容器用めっき鋼板とする。一般に、電池容器用めっき鋼板に形成させる金属層としては、ニッケルめっき層や各種のニッケル合金めっき層、または鋼板上にこれらのめっき層を形成させた後、熱処理を施したものなどがあるが、本発明の電池容器用めっき鋼板においては、電池容器の少なくとも内面となる面にめっき層中に極微細炭素質であるカーボンナノチューブ、または極微細炭素質とケッチェンブラックやアセチレンブラックなどのカーボンブラックからなる微細炭素質を分散させた分散めっきを鋼板に形成させて熱処理を施してなる金属層を形成させることを特徴としている。電池容器の外面となる面には、通常のニッケルめっき層や各種のニッケル合金めっき層、または鋼板上にこれらのめっき層を形成させた後、熱処理を施してなる層を設けてもよいし、上記の電池容器の内面となる面に形成させる金属層を設けてもよい。通常、電池容器の内面には、充填する負極活物質との接触抵抗を減少させて放電特性を向上させるために、鋼板にめっき層や上記の分散めっき層を形成させ、またはさらに熱処理を施して鋼板とこれらのめっき層の間に拡散層を形成させた電池容器用めっき鋼板を電池容器に成形加工し、容器内面側のこれらのめっき層の上に黒鉛などを主体とする塗料を塗布して導電層を形成させているが、本発明の電池容器用めっき鋼板を電池容器に成形加工し、正極および負極活物質を充填して電池とした場合は、黒鉛塗料を塗布しなくとも従来の黒鉛塗料を塗布した電池容器を用いた場合と同等以上の放電特性が得られる。そのため、この黒鉛塗料の塗布及び乾燥工程を省略することができる。本発明の電池容器用めっき鋼板を電池容器に成形加工し、従来と同様に容器内面に黒鉛塗料を塗布した容器を用いた場合は、放電特性はさらに向上する。また、内部抵抗が低下し、電池寿命が向上する副次効果も得られる。

- [0011] 電池容器内面となる側の鋼板上に形成させる金属層は下記に示すように構成されていることが好ましい。すなわち鋼板側から下から順に、(a)層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっき層のマトリックスとなる金属と鉄とが拡散してなる拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっき層が形成されているもの、(b)めっき層のマトリックスとなる金属と鉄とが拡散してなる拡散層、めっき層、めっき層のマトリックスとなる金属と層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっき層のマトリックス

クスとなる金属とが拡散してなる拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっき層が形成されているもの、のいずれかであることが好ましい。また、これらの分散めっき層のマトリックスを構成する金属としては、ニッケル、ニッケル-コバルト合金、ニッケル-コバルト-リン合金、またはニッケル-リン合金のいずれかであることが好ましい。コバルトおよびコバルト-リン合金も用いることができる。また分散めっき層のマトリックスとなる金属としては上記のめっき層を構成するいずれかの金属と同様の金属であることが好ましい。

[0012] また、電池容器内面となる側の鋼板上に形成させる金属層は下記に示すように構成されていてもよい。すなわち鋼板側から下から順に、(c)層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと鉄とが拡散してなるニッケル-鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル-錫拡散層が形成されているもの、(d)層中に微細炭素質を分散した分散ニッケルと鉄とが拡散してなるニッケル-鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケル層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル-錫拡散層が形成されているもの、(e)ニッケル-鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと鉄とが拡散してなるニッケル-鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル-錫拡散層が形成されているもの、(f)ニッケル-鉄拡散層、ニッケル層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケル層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル-錫拡散層が形成されているもの、のいずれかであることが好ましい。

[0013] 上記の分散めっき層、ニッケル-鉄拡散層、ニッケル-錫拡散層、分散ニッケル層のいずれかの層中に分散させる極微細炭素質としては、平均径が0.4~10nmのフラーレンを用いることが好ましい。カーボンナノチューブとしては、平均径が0.4~1.8nmの単層カーボンナノチューブや平均径が1~数nmの多層カーボンナノチューブなどを用いることができるが、平均径が平均径が1nm前後の単層カーボンナノチューブ

ーブを用いることが好ましい。極微細炭素質はめっき層中に0.1～5重量%の量で分散されていることが好ましい。

[0014] 上記の極微細炭素質を分散させるそれぞれの層中には上記の極微細炭素質のみを分散させてもよいが、これらの極微細炭素質は高価であるので、平均径が10～60 nmのケッチェンブラックや平均径が50～200nmのアセチレンブラックなどのカーボンプラックからなる微細炭素質を併用して分散させてもよい。極微細炭素質とこれらの微細炭素質を併用する場合は、両者の合計でめっき中に0.1～5重量%の量で分散されていることが好ましく、0.5～3重量%の量で分散されていることがより好ましい。これらの極微細炭素質や微細炭素質は疎水性であるので、界面活性剤を用いてめっき液中に分散させる。これらの極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散させためっき液を用いて電解処理することにより、めっき層中にこれらの極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質が分散してなる分散めっきが得られる。

[0015] 電池容器用めっき鋼板の電池容器外面となる側には、通常のニッケルめっき層や各種のニッケル合金めっき層、または鋼板上にこれらのめっき層を形成させた後、熱処理を施してなる層を設けてもよい。例えば、鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル層、または鉄－ニッケル拡散層、ニッケル層を設けることが好ましい。また、上記の電池容器の内面となる面に形成させる金属層を設けてもよい。

[0016] 次に、本発明の電池容器用めっき鋼板の製造方法について説明する。上記の低炭素アルミキルド鋼または極低炭素アルミキルド鋼の冷延鋼板を基板とし、これらの基板に上記のニッケル、ニッケルーコバルト合金、ニッケルーコバルト－リン合金、またはニッケルーリン合金のいずれかからなるめっき金属中に、あるいはコバルトもしくはコバルト－リン合金のいずれかからなるめっき金属中に、上記の極微細炭素質またはこれらの極微細炭素質と上記の微細炭素質を分散させてなる分散めっき層を形成させるか、もしくは上記のニッケル、ニッケルーコバルト合金、ニッケルーコバルト－リン合金、またはニッケルーリン合金、あるいはコバルトもしくはコバルト－リン合金のいずれかからなるめっき層とその上に上記のいずれかの分散めっき層を形成させ、熱処理を施し、基板上にニッケルまたは各種のニッケル合金に上記の極微細炭素質を分散させてなる層と基板の鉄との拡散層を形成させるか、またはこれらのニッケルめ

つき、ニッケル合金めっきと基板の鉄との拡散層を形成させる。または、上記の分散めっき層を形成させるか、もしくは上記のいずれかのめっき層とその上に上記のいずれかの分散めっき層を形成させた後に焼鈍して拡散層を形成させてもよい。

[0017] さらに、ニッケルめっき中に上記の極微細炭素質またはこれらの極微細炭素質と上記の微細炭素質を分散させてなる分散ニッケルめっき層を基板に形成させ、分散ニッケルめっき層上に錫めっき層を形成させるか、もしくはニッケルめっき層とその上に上記の分散ニッケルめっき層とさらにその上に錫めっき層を形成させるかいずれかの金属層を形成させた後、熱処理を施す。このようにして、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質が分散したニッケル－鉄拡散層およびニッケル－錫拡散層を形成させるか、またはニッケル－鉄拡散層、もしくはニッケル－鉄拡散層とその上のニッケル層の上に、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質が分散したニッケル－錫拡散層を形成させる。または、上記のようにして基板上に分散ニッケルめっきと錫めっき、もしくはニッケルめっきと分散ニッケルめっきと錫めっきを施した後、拡散熱処理を施してもよい。これらの鋼板上に上記のめっき層を形成させ、焼鈍処理を行う工程は、低炭素アルミキルド鋼の冷延鋼板をめっき基板として用いる場合(以下、A工程という)と、極低炭素アルミキルド鋼の冷延鋼板をめっき基板として用いる場合(以下、B工程という)に大別される。

[0018] A工程により電池容器用めっき鋼板を製造する場合は、以下のように行う。鋼板上に上記の(a)の構成の金属層を形成させる場合は、低炭素アルミキルド鋼を冷間圧延しアルカリ水溶液中で電解洗浄し、次いで箱型焼鈍または連続焼鈍した後調質圧延し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、電池容器内面となる側に上記のいずれかの分散めっきを施し、再度箱型焼鈍法または連続焼鈍法による拡散熱処理を施す。電池容器内面となる側には(a)の構成の金属層が形成されてなり、電池容器外面となる側にはニッケル－鉄拡散層およびニッケル層が形成された本発明の電池容器用めっき鋼板が得られる。冷間圧延後の焼鈍を箱形焼鈍で行う場合は640～680℃の温度範囲で5～20時間均熱することが好ましく、連続焼鈍で行う場合は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。めっき後の拡散熱処理を箱型焼鈍で行う場合は500～530℃の温度範囲で5～10時間均熱す

ることが好ましく、連続焼鈍で行う場合は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。

[0019] 鋼板上に上記の(b)の構成の金属層を形成させる場合は、低炭素アルミキルド鋼を冷間圧延しアルカリ水溶液中で電解洗浄した後に箱型焼鈍または連続焼鈍し、次いで調質圧延し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、電池容器内面となる側に上記のいずれかのめっきを施し、次いでその上に上記のいずれかの分散めっきを施した後、再度箱型焼鈍法または連続焼鈍法による拡散熱処理を行う。このようにして、電池容器内面となる側には(b)の構成の金属層が形成され、電池容器外面となる側にはニッケル-鉄拡散層およびニッケル層が形成された本発明の電池容器用めっき鋼板が得られる。冷間圧延後の焼鈍を箱形焼鈍で行う場合は640～680℃の温度範囲で5～20時間均熱することが好ましく、連続焼鈍で行う場合は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。めっき後の拡散熱処理を箱型焼鈍で行う場合は500～530℃の温度範囲で5～10時間均熱することが好ましく、連続焼鈍で行う場合は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。

[0020] 鋼板上に上記の(c)または(d)の構成の金属層を形成させる場合は、低炭素アルミキルド鋼を冷間圧延しアルカリ水溶液中で電解洗浄し、次いで箱型焼鈍または連続焼鈍した後調質圧延し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、電池容器内面となる側に上記の分散ニッケルめっきと錫めっきを施し、再度箱型焼鈍法または連続焼鈍法による拡散熱処理を施す。このようにして、電池容器内面となる側には(c)または(d)の構成の金属層が形成されてなり、電池容器外面となる側にはニッケル-鉄拡散層とニッケル層が形成された本発明の電池容器用めっき鋼板が得られる。冷間圧延後の焼鈍を箱形焼鈍で行う場合は640～680℃の温度範囲で5～20時間均熱することが好ましく、連続焼鈍で行う場合は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。めっき後の拡散熱処理を箱型焼鈍で行う場合は500～530℃の温度範囲で5～10時間均熱することが好ましく、連続焼鈍で行う場合は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。(c)または(d)の構成のどちらの金属層を形成させるかは、分散ニッケルめっき量、錫めっき量、および焼鈍条

件や拡散熱処理条件(タイプ、温度、時間)を適宜選択する。

[0021] 鋼板上に上記の(e)または(f)の構成の金属層を形成させる場合は、低炭素アルミキルド鋼を冷間圧延しアルカリ水溶液中で電解洗浄した後に箱型焼鈍または連続焼鈍し、次いで調質圧延し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、電池容器内面となる側に上記のニッケルめっきと分散ニッケルめっきと錫めっきを施し、再度箱型焼鈍法または連続焼鈍法による拡散熱処理を施す。またはニッケルめっきと分散ニッケルめっきと錫めっきを施した後、拡散熱処理を施す。このようにして、電池容器内面となる側には(e)または(f)の構成の金属層が形成されてなり、電池容器外面となる側にはニッケル-鉄拡散層とニッケル層が形成された本発明の電池容器用めっき鋼板が得られる。冷間圧延後の焼鈍を箱型焼鈍で行う場合は640～680℃の温度範囲で5～20時間均熱することが好ましく、連続焼鈍で行う場合は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。めっき後の拡散熱処理を箱型焼鈍で行う場合は500～530℃の温度範囲で5～10時間均熱することが好ましく、連続焼鈍で行う場合は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。(e)または(f)の構成のどちらの金属層を形成させるかは、ニッケルめっき量、分散ニッケルめっき量、錫めっき量、および焼鈍条件や拡散熱処理条件(タイプ、温度、時間)を適宜選択する。

[0022] B工程により電池容器用めっき鋼板を製造する場合は、以下のように行う。鋼板上に上記の(a)の構成の金属層を設ける場合は、極低炭素アルミキルド鋼を上記と同様の工程を経て電解洗浄し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、電池容器内面となる側に上記のいずれかの分散めっきを施し、その後連続焼鈍し、次いで調質圧延する。このようにして、電池容器内面となる側には(a)の構成の金属層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄-ニッケル拡散層およびニッケル層が形成された本発明の電池容器用めっき鋼板が得られる。連続焼鈍は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。

[0023] 鋼板上に上記の(b)の構成の金属層を設ける場合は、極低炭素アルミキルド鋼を上記と同様の工程を経て電解洗浄し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、電池容器内面となる側に上記のいずれかのめっきを施し、その上に上記のいずれ

かの分散めっきを施し、その後連続焼鈍し、次いで調質圧延する。このようにして、電池容器内面となる側には(b)の構成の金属層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル拡散層およびニッケル層が形成された本発明の電池容器用めっき鋼板が得られる。連続焼鈍は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。

[0024] 鋼板上に上記の(c)または(d)の構成の金属層を設ける場合は、極低炭素アルミキルド鋼を上記と同様の工程を経て電解洗浄し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、電池容器内面となる側に分散ニッケルめっきと錫めっきを施し、その後連続焼鈍し、次いで調質圧延する。このようにして、電池容器内面となる側には(c)または(d)の構成の金属層が形成されてなり、電池容器外面となる側にはニッケル－鉄拡散層およびニッケル層が形成された本発明の電池容器用めっき鋼板が得られる。連続焼鈍は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。(c)または(d)の構成のどちらの金属層を形成させるかは、分散ニッケルめっき量、錫めっき量、および焼鈍条件や拡散熱処理条件(タイプ、温度、時間)を適宜選択する。

[0025] 鋼板上に上記の(e)または(f)の構成の金属層を設ける場合は、極低炭素アルミキルド鋼を上記と同様の工程を経て電解洗浄し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、電池容器内面となる側にニッケルめっきと分散ニッケルめっきと錫めっきを施し、その後連続焼鈍し、次いで調質圧延する。このようにして、電池容器内面となる側には(e)または(f)の構成の金属層が形成されてなり、電池容器外面となる側にはニッケル－鉄拡散層およびニッケル層が形成された本発明の電池容器用めっき鋼板が得られる。連続焼鈍は730～800℃の温度範囲で0.5～3分均熱することが好ましい。(e)または(f)の構成のどちらの金属層を形成させるかは、ニッケルめっき量、分散ニッケルめっき量、錫めっき量、および焼鈍条件や拡散熱処理条件(タイプ、温度、時間)を適宜選択する。

[0026] 本発明の電池容器用めっき鋼板は上記のようにして得られる。本発明の電池容器は上記電池容器用めっき鋼板を、絞り加工法、絞りしごき加工法(DI加工法)、絞りストレッチ加工法(DTR加工法)、または絞り加工後ストレッチ加工としごき加工を併用する加工法を用いて、有底の筒型形状に成形加工して得られる。筒型形状としては

底面が円、楕円、または長方形や正方形などの多角形の形状であり、用途に応じて側壁の高さを適宜選択した筒型形状に成形加工する。このようにして得られる電池容器に正極、負極活物質等を充填して電池とする。

実施例

[0027] 以下、実施例にて本発明を詳細に説明する。

[0028] [電池容器用めっき鋼板の作成]

基板として、表1に化学組成を示す低炭素アルミキルド鋼(I)および極低炭素アルミキルド鋼(II)の冷間圧延板(厚さ0.25mm)を用い、低炭素アルミキルド鋼(I)を用いた場合は下記の1～4で示す工程を経て、極低炭素アルミキルド鋼(II)を用いた場合は下記の5～8で示す工程を経て、それぞれ電池容器用めっき鋼板を作成した。なお、下記の1～8の工程においては容器内面となる側にめっきを施した場合を示しており、容器外面となる側には下記の1～4の工程においては焼鈍後に、5～8の工程においては電解洗浄後にニッケルめっきを施す。

- 1) 冷間圧延→電解洗浄→焼鈍(箱型または連続焼鈍)→調質圧延→分散ニッケルめっきまたは分散ニッケル合金めっき→拡散熱処理(箱型または連続焼鈍)
- 2) 冷間圧延→電解洗浄→焼鈍(箱型または連続焼鈍)→調質圧延→ニッケルめっきまたはニッケル合金めっき→分散ニッケルめっきまたは分散ニッケル合金めっき→拡散熱処理(箱型または連続焼鈍)
- 3) 冷間圧延→電解洗浄→焼鈍(箱型または連続焼鈍)→調質圧延→分散ニッケルめっき→錫めっき→拡散熱処理(箱型または連続焼鈍)
- 4) 冷間圧延→電解洗浄→焼鈍(箱型または連続焼鈍)→調質圧延→ニッケルめっき→分散ニッケルめっき→錫めっき→拡散熱処理(箱型または連続焼鈍)
- 5) 冷間圧延→電解洗浄→分散ニッケルめっきまたは分散ニッケル合金めっき→連続焼鈍→調質圧延
- 6) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっきまたはニッケル合金めっき→分散ニッケルめっきまたは分散ニッケル合金めっき→連続焼鈍→調質圧延
- 7) 冷間圧延→電解洗浄→分散ニッケルめっき→錫めっき→連続焼鈍→調質圧延
- 8) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→分散ニッケルめっき→錫めっき→連

続焼鈍→調質圧延

[0029] [表1]

鋼種	化 学 組 成 (重量%)								
	C	S i	M n	P	S	A l	N	N b	F e
I	0.04	0.01	0.023	0.006	0.01	0.046	0.0023	0.001	残部
II	0.002	0.01	0.045	0.008	0.08	0.052	0.0021	0.011	残部

[0030] 上記の1～8に示した工程におけるニッケルめっき、各種ニッケル合金めっき、錫めっき、分散ニッケルめっき、各種分散ニッケル合金めっきは以下に示す条件で行った。

<ニッケルめっき>

浴組成 硫酸ニッケル 300g/L

塩化ニッケル 40g/L

ホウ酸 30g/L

ピット抑制剤(ラウリル硫酸ナトリウム) 0.4mL/L

陽極 ニッケルペレット(チタンバスケットに充填し、ポリプロピレン製アノードバッグ装着)

攪拌 空気攪拌

pH 4～4.6

浴温 55～60℃

電流密度 20A/dm²

[0031] <ニッケルコバルト合金めっき>

浴組成 硫酸ニッケル 250g/L

硫酸コバルト 5～40g/L

塩化ニッケル 40g/L

ホウ酸 30g/L

陽極 ニッケルペレット(チタンバスケットに充填し、ポリプロピレン製アノード

バッグ装着)

攪拌 空気攪拌

pH 1.5~2.5

浴温 40~60°C

電流密度 10~15A/dm²

[0032] <ニッケル-コバルト-リン合金めっき>

浴組成 硫酸ニッケル 250g/L

硫酸コバルト 5~40g/L

塩化ニッケル 40g/L

ホウ酸 30g/L

亜リン酸 5~20g/L

陽極 ニッケルペレット(チタンバスケットに充填し、ポリプロピレン製アノード
バッグ装着)

攪拌 空気攪拌

pH 1.5~2.5

浴温 40~60°C

電流密度 5~15A/dm²

[0033] <ニッケル-リン合金めっき>

浴組成 硫酸ニッケル 250g/L

塩化ニッケル 40g/L

ホウ酸 30g/L

亜リン酸 5~20g/L

陽極 ニッケルペレット(チタンバスケットに充填し、ポリプロピレン製アノード
バッグ装着)

攪拌 空気攪拌

pH 1.5~2.5

浴温 40~60°C

電流密度 10~15A/dm²

[0034] < 錫めっき >

浴組成 硫酸第一錫 30g/L

フェノールスルホン酸 60g/L

エトキシ化 α ナフトール 5g/L

ホウ酸 30g/L

陽極 錫板

攪拌 めっき浴の循環

浴温 55~60°C

電流密度 10A/dm²

[0035] < 分散ニッケルめっき(A) >

浴組成 硫酸ニッケル 300g/L

塩化ニッケル 40g/L

ホウ酸 30g/L

カーボンナノチューブ(平均径1.2nm) 1g/L

ベンゼンスルホン酸ナトリウム(分散剤) 5mL/L

ピット抑制剤(ラウリル硫酸ナトリウム) 2mL/L

陽極 ニッケルペレット(チタンバスケットに充填し、ポリプロピレン製アノード
バッグ装着)

攪拌 空気攪拌

pH 4~4.6

浴温 55~60°C

電流密度 10A/dm²

[0036] < 分散ニッケルめっき(B) >

浴組成 硫酸ニッケル 300g/L

塩化ニッケル 40g/L

ホウ酸 30g/L

カーボンナノチューブ(平均径1.2nm) 0.3g/L

ケッチェンブラック(平均径25nm) 0.7g/L

ベンゼンスルホン酸ナトリウム(分散剤) 5mL/L
ピット抑制剤(ラウリル硫酸ナトリウム) 2mL/L
陽極 ニッケルペレット(チタンバスケットに充填し、ポリプロピレン製アノード
バッグ装着)
攪拌 空気攪拌
pH 4~4.6
浴温 55~60°C
電流密度 10A/dm²

[0037] <分散ニッケルめっき(C)>

浴組成 硫酸ニッケル 300g/L
塩化ニッケル 40g/L
ホウ酸 30g/L
カーボンナノチューブ(平均径1.2nm) 0.2g/L
アセチレンブラック(平均径120nm) 0.8g/L
ベンゼンスルホン酸ナトリウム(分散剤) 5mL/L
ピット抑制剤(ラウリル硫酸ナトリウム) 2mL/L
陽極 ニッケルペレット(チタンバスケットに充填し、ポリプロピレン製アノード
バッグ装着)
攪拌 空気攪拌
pH 4~4.6
浴温 55~60°C
電流密度 10A/dm²

[0038] <分散ニッケル-コバルト合金めっき>

浴組成 硫酸ニッケル 250g/L
硫酸コバルト 5~40g/L
塩化ニッケル 40g/L
ホウ酸 30g/L
カーボンナノチューブ(平均径1.2nm) 1g/L

ベンゼンスルホン酸ナトリウム(分散剤) 5mL/L

陽極 ニッケルペレット(チタンバスケットに充填し、ポリプロピレン製アノード
バッグ装着)

攪拌 空気攪拌

pH 1.5~2.5

浴温 40~60°C

電流密度 10~15A/dm²

[0039] <分散ニッケル-コバルト-リン合金めっきめっき>

浴組成 硫酸ニッケル 250g/L

硫酸コバルト 5~40g/L

塩化ニッケル 40g/L

ホウ酸 30g/L

亜リン酸 5~20g/L

カーボンナノチューブ(平均径1.2nm) 0.3g/L

ケッチェンブラック(平均径25nm) 0.7g/L

ベンゼンスルホン酸ナトリウム(分散剤) 5mL/L

陽極 ニッケルペレット(チタンバスケットに充填し、ポリプロピレン製アノード
バッグ装着)

攪拌 空気攪拌

pH 1.5~2.5

浴温 40~60°C

電流密度 5~15A/dm²

[0040] <分散ニッケル-リン合金めっき>

浴組成 硫酸ニッケル 250g/L

塩化ニッケル 40g/L

ホウ酸 30g/L

亜リン酸 5~20g/L

カーボンナノチューブ(平均径1.2nm) 0.2g/L

アセチレンブラック(平均径120nm) 0.8g/L

陽極 ニッケルペレット(チタンバスケットに充填し、ポリプロピレン製アノード
バッグ装着)

攪拌 空気攪拌

pH 1.5~2.5

浴温 40~60°C

電流密度 10~15A/dm²

[0041] 以上のようにして表2~表5に示す電池容器用めつき鋼板の試料(試料番号1~20)
)を作成した。表6~表9に示すように、比較用に分散めつき層を形成させない試料(
試料番号21~34)も作成した。

[0042] [表2]

試料番号	鋼種	工程	外面側 めっき	内面側めっき										
				めっき層			分散めっき層							
				種類	含有量 (g/m ²)			種類	含有量 (g/m ²)			含有量 (重量%)		
Ni	Co	P	Ni		Co	P	CNT		KB	AB				
1	I	1	16.8	—	—	—	—	Ni-CNT	17.4	—	—	1.81	—	—
2	I	1	16.7	—	—	—	—	Ni-Co-CNT	10.6	0.61	—	0.88	—	—
3	I	1	17.0	—	—	—	—	Ni-P-CNT-AB	14.0	—	0.48	0.25	—	0.51
4	I	2	16.5	Ni-Co-P	11.9	0.77	0.63	Ni-Co-P-CNT-KB	6.3	0.35	0.59	0.56	2.42	—
5	I	2	16.6	Ni	3.9	—	—	Ni-CNT	14.4	—	—	1.12	—	—
6	I	2	16.5	Ni-Co	3.7	0.23	—	Ni-P-CNT-AB	15.4	—	1.63	0.49	—	0.18
7	II	5	17.0	—	—	—	—	Ni-CNT	16.3	—	—	1.81	—	—
8	II	5	16.9	—	—	—	—	Ni-Co-P-CNT-KB	16.1	0.83	1.33	0.67	2.09	—
9	II	6	17.1	Ni	13.3	—	—	Ni-Co-CNT	4.9	0.31	—	0.50	—	—
10	II	6	17.0	Ni-P	11.6	0.71	—	Ni-CNT	3.8	—	—	2.24	—	—

注) CNT : カーボンナノチューブ

KB : ケッチェンゾブラック

AB : アセチレンゾブラック

試料 番号	冷延後 の焼鈍		拡散 熱処理		鋼板上の形成層	
	温度 (°C)	時間	温度 (°C)	時間	外面側	内面側
1	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-CNT/Ni-CNT
2	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-Co-CNT/Ni-Co-CNT
3	550	6h	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-P-CNT-AB/Ni-P-CNT-AB
4	550	6h	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-Co-P/Ni-Co-P/Ni-Co-P-CNT-KB
5	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni/Ni/Ni-CNT
6	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-Co/Ni-Co/Ni-Co-P-CNT-KB
7	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-CNT/Ni-CNT
8	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-Co-P-CNT-KB/Ni-Co-P-CNT-KB
9	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni/Ni/Ni-Co-CNT
10	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-P/Ni-P/Ni-P-CNT

[0044] [表4]

試料 番号	鋼種	工程	外面側 めっき	内 面 側 め っ き						
				Niめっき層		分散 Ni め っ き 層				Snめっき層
				Ni (g/m ²)	(g/m ²)	Ni (g/m ²)	CNT (重量%)	KB (重量%)	AB (重量%)	
11	I	3	16.9	—	—	15.9	0.81	3.52	—	1.9
12	I	3	17.1	—	—	15.7	0.68	—	—	1.7
13	I	3	17.0	—	—	15.3	0.73	—	2.47	1.9
14	I	4	17.1	3.8	—	15.4	0.75	—	—	1.9
15	I	4	16.9	4.1	—	15.8	0.58	—	—	1.8
16	I	4	16.9	3.9	—	16.0	0.14	0.65	—	1.7
17	II	7	17.0	—	—	16.8	1.63	—	—	1.6
18	II	7	16.8	—	—	16.7	0.22	—	0.50	1.8
19	II	8	17.0	4.0	—	15.9	0.56	—	—	1.7
20	II	8	16.9	3.8	—	15.7	2.24	—	—	1.9

注) CNT : カーボンナノチューブ

KB : ケッチェンアブラック

AB : アセチレンアブラック

[0045] [表5]

試料 番号	冷延後 の焼鈍		拡散 熱処理		鋼板上の形成層	
	温度 (°C)	時間	温度 (°C)	時間	外面側	内面側
11	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-CNT-KB/Ni-CNT-KB/Ni-Sn-CNT-KB
12	780	1min	780	2min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-CNT/Ni-Sn-CNT
13	550	6h	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-CNT-AB/Ni-CNT/Ni-Sn-CNT-AB
14	550	6h	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni/Ni/Ni-CNT/Ni-Sn-CNT
15	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni/Ni/Ni-CNT/Ni-Sn-CNT
16	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni/Ni/Ni-CNT-KB/Ni-Sn-CNT-KB
17	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-CNT/Ni-Sn-CNT
18	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-CNT-AB/Fe-Ni-Sn-CNT-AB
19	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni/Ni/Ni-CNT/Ni-Sn-CNT
20	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni/Ni/Ni-CNT/Ni-Sn-CNT

[0046] [表6]

試料番号	鋼種	工程	外面側 めっき Ni (g/m ²)	内 面 側 め っ き							
				め っ き 層 (下層)				め っ き 層 (上層) *			
				種 類	含 有 量 (g/m ²)			種 類	含 有 量 (g/m ²)		
					Ni	Co	P		Ni	Co	P
21	I	1	17.1	Ni	16.8	—	—	—	—	—	—
22	I	2*	17.1	Ni	14.2	—	—	Ni-P	4.0	—	0.43
23	I	1	17.0	Ni-P	16.7	—	1.62	—	—	—	—
24	I	2*	17.0	Ni	13.3	—	—	Ni-Co	4.8	0.31	—
25	II	5	17.2	Ni-Co-P	12.9	0.67	0.63	—	—	—	—
26	II	5	17.1	Ni-Co	15.0	0.59	—	Ni-Co	1.8	0.11	—
27	II	6*	17.0	Ni	17.0	—	—	—	—	—	—

注) *: 分散めっきに替えて上層めっき

[0047] [表7]

試料 番号	冷延後 の焼鈍		拡散 熱処理		鋼板上の形成層	
	温度 (°C)	時間	温度 (°C)	時間	外面側	内面側
21	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni/Ni
22	550	6h	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni/Ni/Ni-P
23	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-P/Ni-P
24	550	6h	780	1min	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni/Ni/Ni-Co
25	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-Co-P/Ni-Co-P
26	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni-Co/Ni-Co
27	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/鋼素地	鋼素地/Fe-Ni/Ni

[0048] [表8]

試料番号	鋼種	工程	外面側 めっき	内面側めっき	
				Niめっき層 (g/m^2)	Snめっき層 (g/m^2)
28	I	3	17.7	17.5	1.7
29	I	3	17.8	17.3	1.8
30	I	4	16.9	16.9	1.8
31	I	4	17.0	17.1	1.9
32	II	7	17.1	6.9	1.6
33	II	8	17.3	16.8	1.8
34	I	3	17.0	16.6	—

[0049] [表9]

試料 番号	冷延後 の焼鈍		拡 熱処理		鋼 板 上 の 形 成 層	
	温度 (°C)	時間	温度 (°C)	時間	外 面 側	内 面 側
28	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/銅素地	銅素地/Fe-Ni/Ni-Sn
29	550	6h	780	1min	Ni/Ni-Fe/銅素地	銅素地/Fe-Ni/Ni-Sn
30	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/銅素地	銅素地/Fe-Ni/Ni/Ni-Sn
31	550	6h	780	1min	Ni/Ni-Fe/銅素地	銅素地/Fe-Ni/Ni/Ni-Sn
32	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/銅素地	銅素地/Fe-Ni/Ni-Sn
33	780	1min	—	—	Ni/Ni-Fe/銅素地	銅素地/Fe-Ni/Ni/Ni-Sn
34	780	1min	780	1min	Ni/Ni-Fe/銅素地	銅素地/Fe-Ni/Ni

[0050] [電池容器の作成]

これらの試料番号1～34の試料から57mm径でブランクを打ち抜いた後、鉄－ニッケル合金層とニッケル層のみを設けた側が容器外面となるようにして、10段の絞り加工により、外径13.8mm、高さ49.3mmの円筒形のLR6型電池(単三型電池)容器に成形加工した。

[0051] [電池の作成]

この電池容器を用いて、以下のようにしてアルカリマンガン電池を作成した。二酸化マンガンと黒鉛を10:1の比率で採取し、水酸化カリウム(10モル)を添加混合して正極合剤を作成した。次いで、この正極合剤を金型中で加圧して所定寸法のドーナツ

形状の正極合剤ペレットに成形し、上記の電池容器に圧挿入した。なお、一部の電池容器は、内面に黒鉛粉末を主成分とする塗料を塗布したものをを用いた。次に、負極集電棒をスポット溶接した負極板を電池容器に装着した。次いで、ビニロン製織布からなるセパレータを、電池容器に圧挿入した正極合剤ペレットの内周に沿うようにして挿入し、亜鉛粒と酸化亜鉛を飽和させた水酸化カリウムからなる負極ゲルを電池容器内に充填した。さらに、負極板に絶縁体のガスケットを装着して電池容器内に挿入した後、カシメ加工を施してアルカリマンガン電池を作成した。

[0052] [特性評価]

以上のようにして試料番号1～34の試料から作成した電池容器を用いて作成した電池の特性を、以下のようにして評価した。

[0053] <短絡電流>

電池を80℃で3日間放置した後、電池に電流計を接続して閉回路を設けて電流値を測定し、これを短絡電流とした。短絡電流が大きいほど特性が良好であることを示す。

[0054] <放電特性>

電池を80℃で3日間放置した後、電池を1.5Aの一定電流に放電し、電圧が0.9Vに到達するまでの時間を放電時間として測定した。放電時間が長いほど放電特性が良好であることを示す。

[0055] <間歇放電特性>

重付加間歇放電の評価として、2Aで0.5秒放電した後に0.25Aで29.5秒放電する操作を1サイクルとして、このサイクルを繰り返し、電圧が1.0Vに到達するまでのサイクル数を測定した。サイクル数が多いほど間歇放電特性が良好であることを示す。これらの特性評価結果を表10および表11に示す。

[0056] [表10]

試料 番号	特 性 評 価 結 果			容器内面 黒鉛塗布 の有無	区 分
	短絡電流 (A)	1.5A放電 (秒)	間歇放電 (回)		
1-1	6.3	125	10	無	本発明
1-2	8.5	400	13	有	本発明
2	5.9	125	10	無	本発明
3	6.5	130	11	無	本発明
4	6.3	120	10	無	本発明
5-1	6.7	135	10	無	本発明
5-2	8.7	405	14	有	本発明
6	6.5	130	11	無	本発明
7-1	6.8	135	12	無	本発明
7-2	8.6	400	14	有	本発明
8	6.7	135	11	無	本発明
9	6.7	135	12	無	本発明
10	6.8	125	12	無	本発明
11-1	6.5	130	11	無	本発明
11-2	8.6	405	14	有	本発明
12	6.4	125	11	無	本発明
13	6.7	135	11	無	本発明
14	6.4	125	11	無	本発明
15-1	6.6	135	12	無	本発明
15-2	8.5	410	14	有	本発明
16	6.3	135	10	無	本発明
17-1	6.6	135	12	無	本発明
17-2	8.6	400	13	有	本発明

試料 番号	特 性 評 価 結 果			容器内面 黒鉛塗布 の有無	区 分
	短絡電流 (A)	1.5A放電 (秒)	間歇放電 (回)		
18	6.8	135	11	無	本発明
19	6.8	135	12	無	本発明
20	6.7	130	12	無	本発明
21	3.8	95	7	無	比較例
22	4.0	75	6	無	比較例
23	3.5	90	7	無	比較例
24	3.6	70	6	無	比較例
25	3.8	85	7	無	比較例
26	3.5	70	5	無	比較例
27-1	3.7	90	7	無	比較例
27-2	5.8	115	11	有	比較例
28	3.6	95	7	無	比較例
29	3.8	75	6	無	比較例
30	3.6	88	6	無	比較例
31	3.5	70	7	無	比較例
32	3.7	80	6	無	比較例
33	3.6	70	5	無	比較例
34-1	3.5	85	6	無	比較例
34-2	5.7	115	10	有	比較例

[0058] 表10および表11に示すように、電池容器内面となる側に極微細炭素質であるカーボンナノチューブまたは極微細炭素質とケッチェンブラックやアセチレンブラックなどの微細炭素質とを含有させた金属層を形成させた本発明の電池容器用めっき鋼板を用いた電池においては、極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を含有しない金属層を形成させた電池容器用めっき鋼板を用いた場合よりも優れた短絡電

流、放電特性、間歇放電特性が得られた。また本発明の電池容器用めっき鋼板を用いた電池の容器内面に黒鉛塗料を塗布した場合は、さらに短絡電流、放電特性、間歇放電特性が向上した。

産業上の利用可能性

- [0059] 本発明の電池容器内面となる側に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を含有させた金属層を形成させてなる電池容器用めっき鋼板を用いた電池は、容器内面に黒鉛塗料を塗布せずに用いても従来の容器内面に黒鉛塗料を塗布した容器を用いた場合よりも優れた短絡電流、放電特性、間歇放電特性を示す。そのため、黒鉛塗料を塗布および乾燥する工程を省略することが可能となり、低コストで電池を製造できる。また本発明の電池容器用めっき鋼板を用いた電池の容器内面に黒鉛塗料を塗布した場合は、さらに短絡電流、放電特性、間歇放電特性が向上するので、高性能電池を提供することができる。

請求の範囲

- [1] 鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっきのマトリックスとなる金属と鉄とが拡散してなる分散めっき－鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっき層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。
- [2] 鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、めっきのマトリックスとなる金属と鉄との拡散層、めっき層、めっきのマトリックスとなる金属と層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっきのマトリックスとなる金属とが拡散してなるめっき－分散めっき拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散めっき層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。
- [3] 前記分散めっきのマトリックスとなる金属および前記めっきのマトリックスとなる金属がニッケルまたはニッケル合金であることを特徴とする、請求項1または2に記載の電池容器用めっき鋼板。
- [4] 前記ニッケル合金がニッケル－コバルト合金、ニッケル－コバルト－リン合金、またはニッケル－リン合金のいずれかであることを特徴とする、請求項3に記載の電池容器用めっき鋼板。
- [5] 前記分散めっき層中に前記極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質が0.1～5重量%の量で分散されてなることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の電池容器用めっき鋼板。
- [6] 前記極微細炭素質がカーボンナノチューブであることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の電池容器用めっき鋼板。
- [7] 前記微細炭素質がケッチェンブラックまたはアセチレンブラックであることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の電池容器用めっき鋼板。
- [8] 鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと鉄とが拡散してなるニッケル－鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分

散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル－錫拡散層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。

- [9] 鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと鉄とが拡散してなるニッケル－鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケル層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル－錫拡散層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。
- [10] 鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、ニッケル－鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと鉄とが拡散してなるニッケル－鉄拡散層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル－錫拡散層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。
- [11] 鋼板の電池容器内面となる側の鋼板上に下から順に、ニッケル－鉄拡散層、ニッケル層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケル層、層中に極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質を分散した分散ニッケルと錫とが拡散してなるニッケル－錫拡散層が形成されてなることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。
- [12] 前記ニッケル－鉄拡散層、前記ニッケル－錫拡散層、前記分散ニッケル層中に前記極微細炭素質または極微細炭素質と微細炭素質が0.1～5重量%の量で分散されてなることを特徴とする、請求項8～11のいずれかに記載の電池容器用めっき鋼板。
- [13] 前記極微細炭素質がカーボンナノチューブであることを特徴とする、請求項8～12のいずれかに記載の電池容器用めっき鋼板。
- [14] 前記微細炭素質がケッチェンブラックまたはアセチレンブラックであることを特徴とする、請求項8～12のいずれかに記載の電池容器用めっき鋼板。
- [15] 請求項1～14のいずれか1項に記載の電池容器用めっき鋼板を有底の筒型形状に成形加工してなる電池容器。
- [16] 請求項15に記載の電池容器を用いてなる電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008121

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ H01M2/02, C25D7/00, 15/02 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) Int.Cl. ⁷ H01M2/02, C25D7/00, 15/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 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.
X	JP 2004-76118 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 11 March, 2004 (11.03.04), Full text & WO 2004/018740 A1	1-5, 7-12, 14-16 6, 13
A	JP 2002-180296 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), (Family: none)	1-16
☐ 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 26 July, 2005 (26.07.05)		Date of mailing of the international search report 09 August, 2005 (09.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M2/02, C25D7/00, 15/02

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))

Int.Cl.⁷ H01M2/02, C25D7/00, 15/02

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X	JP 2004-76118 A (東洋鋼板株式会社) 2004.03.11, 全文 & WO 2004/018740 A1	1-5, 7-12, 14-16
A		6, 13
A	JP 2002-180296 A (東洋鋼板株式会社) 2002.06.26 (ファミリーなし)	1-16

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矛盾するものではなく、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

26.07.2005

国際調査報告の発送日

09.08.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9541