

(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2005-256154

(P2005-256154A)

(43) 公開日 平成17年9月22日(2005.9.22)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 2 5 D 7/00

C 2 5 D 7/00

G

4 K O 2 4

C 2 2 C 13/00

C 2 2 C 13/00

4 K O 4 4

C 2 2 C 19/03

C 2 2 C 19/03

G

5 H O 1 1

C 2 3 C 28/02

C 2 3 C 28/02

C 2 5 D 5/12

C 2 5 D 5/12

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-88814 (P2004-88814)

(22) 出願日 平成16年3月25日 (2004.3.25)

(31) 優先権主張番号 特願2004-36398 (P2004-36398)

(32) 優先日 平成16年2月13日 (2004.2.13)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 390003193

東洋鋼板株式会社

東京都千代田区四番町2番地12

(74) 代理人 100081282

弁理士 中尾 俊輔

(74) 代理人 100085084

弁理士 伊藤 高英

(74) 代理人 100095326

弁理士 畑中 芳実

(74) 代理人 100115314

弁理士 大倉 奈緒子

(74) 代理人 100117190

弁理士 玉利 房枝

(74) 代理人 100120385

弁理士 鈴木 健之

最終頁に続く

(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) 【要約】

【課題】 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。

【解決手段】 鋼板の電池容器内面となる側に鋼板側から順にニッケル層および／またはニッケル合金層を設け、その上に銀を含む合金層を形成させ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。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅板を基板とする電池容器用めっき銅板において、電池容器内面となる側の最表面に銀を含む合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき銅板。

【請求項 2】

前記銀を含む合金層がニッケル－錫－銀合金層、ニッケル－リン－錫－銀合金層あるいはニッケル－コバルト－錫－銀合金層であることを特徴とする請求項 1 に記載の電池容器用めっき銅板。

【請求項 3】

銅板を基板とする電池容器用めっき銅板において、電池容器内面となる側では銅板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、ニッケル－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき銅板。 10

【請求項 4】

銅板を基板とする電池容器用めっき銅板において、電池容器内面となる側では銅板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、ニッケル層、ニッケル－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき銅板。

【請求項 5】

銅板を基板とする電池容器用めっき銅板において、電池容器内面となる側では銅板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき銅板。 20

【請求項 6】

銅板を基板とする電池容器用めっき銅板において、電池容器内面となる側では銅板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき銅板。

【請求項 7】

銅板を基板とする電池容器用めっき銅板において、電池容器内面となる側では銅板上に下から順に、鉄－ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき銅板

【請求項 8】

銅板を基板とする電池容器用めっき銅板において、電池容器内面となる側では銅板上に下から順に、鉄－ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき銅板。 30

【請求項 9】

銅板を基板とする電池容器用めっき銅板において、電池容器内面となる側では銅板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき銅板。

【請求項 10】

銅板を基板とする電池容器用めっき銅板において、電池容器内面となる側では銅板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき銅板。 40

【請求項 11】

銅板を基板とする電池容器用めっき銅板において、電池容器内面となる側では銅板上に下から順に、鉄－ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき銅板。

【請求項 12】

銅板を基板とする電池容器用めっき銅板において、電池容器内面となる側では銅板上に下から順に、鉄－ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき銅板。 50

【請求項 13】

鋼板を基板とする電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。

【請求項 14】

鋼板を基板とする電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。

【請求項 15】

鋼板を基板とする電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、ニッケル層、ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。

【請求項 16】

鋼板を基板とする電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。

【請求項 17】

鋼板を基板とする電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。

【請求項 18】

鋼板を基板とする電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、ニッケル層、ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。

【請求項 19】

請求項 1 乃至 18 のいずれか 1 項に記載の電池容器用めっき鋼板において、電池容器外面となる側の鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、ニッケル層が形成されていることを特徴とする電池容器用めっき鋼板。

【請求項 20】

請求項 1 乃至 19 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形成してなることを特徴とする電池容器。

【請求項 21】

請求項 20 に記載の電池容器を用いてなることを特徴とする電池。

【発明の詳細な説明】

【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、オーディオ機器や携帯電話など、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、正極活物質と電池容器内面との接触抵抗を低減させることを目的として、電池容器内面に凹凸を設けることが行わ

10

20

30

40

50

れており、電池容器に成形加工する際の加工により電池容器内面に凹凸を発生させやすくした、表面にニッケル－錫属金間化合物を形成させた表面処理鋼板が本発明者等によって提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、鋼板表面に形成させるニッケルめっき中に黒鉛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も本発明者等によって提案されている（例えば、特許文献2参照）。

【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を減少させて放電特性を向上させるために、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させることが行われているが、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ている。そのため、黒鉛塗料の塗布を省略した電池容器を用いることが試みられているが、放電特性などが低下してしまうため、黒鉛塗料の塗布を省略しても放電特性が低下しない電池容器用めっき鋼板が求められている。

10

【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。

【0005】

【特許文献1】特開平07-300695号公報

【特許文献2】国際公開第W000/05437号パンフレット

【発明の開示】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

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】

【0007】

上記課題を解決する本発明の電池容器用めっき鋼板は、鋼板を基板とする電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側の最表面に銀を含む合金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）である。この場合、銀を含む合金層がニッケル－錫－銀合金層、ニッケル－リン－錫－銀合金層あるいはニッケル－コバルト－錫－銀合金層であることが望ましい（請求項2）。

30

【0008】

また、電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では、鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、ニッケル－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項3）、または

電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では、鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、ニッケル層、ニッケル－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項4）、または

電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では、鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項5）、または、

40

電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では、鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項6）または

電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では、鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項7）、または

電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では、鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン合金層、ニッケル－リン－錫－銀合金層が形成

50

されてなること（請求項 8）または

電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では、鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項 9）、または

電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では、鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項 10）を特徴とし、または

【0009】

電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では、鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項 11）、または

電池容器用めっき鋼板において、電池容器内面となる側では、鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト合金層、ニッケル－コバルト－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項 12）を特徴とし、または、

電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項 13）を特徴とし、または

電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項 14）を特徴とし、または

電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、ニッケル層、ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されてなること（請求項 15）を特徴とし、または

電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されてなること（請求項 16）を特徴とし、または

電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されてなること（請求項 17）を特徴とし、または

電池容器内面となる側では鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、ニッケル層、ニッケル－コバルト－リン合金層、ニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されてなること（請求項 18）を特徴とし、さらにまた

上記の電池容器用めっき鋼板（請求項 1～18）において、電池容器外面となる側の鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、ニッケル層が形成されてなること（請求項 19）を特徴とする。

【0010】

そして、本発明の電池容器は、上記（請求項 1～19）のいずれかの電池容器用めっき鋼板を有底の筒形状に成形加工して形成されていることを特徴とする電池容器（請求項 20）であり、

本発明の電池は、上記（請求項 20）の電池容器を用いて形成されていることを特徴とする電池（請求項 21）である。

【発明の効果】

【0011】

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の最表面に、銀－錫合金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、従来の電池容器における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、更に、電池寿命も向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

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

10

20

30

40

50

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。

【0013】

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、ニッケル合金めっき層、コバルトめっき層、コバルト合金めっき層、ニッケル-コバルト合金めっき層、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、鋼板の電池容器内面となる側に形成されるこれらの金属層の最上層に銀を含む合金層を形成させることを特徴としている。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、鋼板に上記の金属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、容器内面側の金属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、容器内面の最表面に銀を含む合金層を形成させることにより、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。

【0014】

鋼板の電池容器内面となる側の最表面に銀を含む合金層を形成させる容器内面の金属層は、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）鉄-ニッケル合金層、ニッケル-錫-銀合金層を形成したもの、（b）鉄-ニッケル合金層、ニッケル層、ニッケル-錫-銀合金層を形成したもの、（c）鉄-ニッケル合金層、鉄-ニッケル-リン合金層、ニッケル-リン-錫-銀合金層を形成したもの、（d）鉄-ニッケル合金層、鉄-ニッケル-リン合金層、ニッケル-リン合金層、ニッケル-リン-錫-銀合金層を形成したもの、（e）鉄-ニッケル-リン合金層、ニッケル-リン-錫-銀合金層を形成したもの、（f）鉄-ニッケル-リン合金層、ニッケル-リン合金層、ニッケル-リン-錫-銀合金層を形成したもの、（g）鉄-ニッケル合金層、鉄-ニッケル-コバルト合金層、ニッケル-コバルト-錫-銀合金層を形成したもの、（h）鉄-ニッケル合金層、鉄-ニッケル-コバルト合金層、ニッケル-コバルト合金層、ニッケル-コバルト-錫-銀合金層、（i）鉄-ニッケル-コバルト合金層、ニッケル-コバルト-錫-銀合金層を形成したもの、（j）鉄-ニッケル-コバルト合金層、ニッケル-コバルト合金層、ニッケル-コバルト-錫-銀合金層を形成したもの、（k）鉄-ニッケル合金層、鉄-ニッケル-コバルト-リン合金層、ニッケル-コバルト-錫-銀合金層を形成したもの、（l）鉄-ニッケル合金層、鉄-ニッケル-コバルト-リン合金層、ニッケル-コバルト-リン合金層、ニッケル-コバルト-錫-銀合金層を形成したもの、（m）鉄-ニッケル合金層、ニッケル層、ニッケル-コバルト-リン合金層、ニッケル-コバルト-錫-銀合金層を形成したもの、（n）鉄-ニッケル合金層、鉄-ニッケル-コバルト-リン合金層、ニッケル-コバルト-銀合金層を形成したもの、（o）鉄-ニッケル合金層、鉄-ニッケル-コバルト-リン合金層、ニッケル-コバルト-リン合金層、ニッケル-コバルト-銀合金層を形成したもの、（p）鉄-ニッケル合金層、ニッケル層、ニッケル-コバルト-リン合金層、ニッケル-コバルト-銀合金層を形成したもののいずれかであることが好ましい。これらの金属層の最表面となる銀を含む合金層における銀の存在量としては、銀として $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ 、このましくは $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ であることが好ましい。 0.05 g/m^2 未満では放電特性の向上効果に乏しく、

10

20

30

40

50

1. 0 g/m^2 を超えてもそれ以上放電特性は向上せず、コスト的に有利でなくなる。
また、電池容器用めっき鋼板の電池容器外面となる側には鋼板上に下から順に、鉄－ニッケル合金層、ニッケル層を設けることが好ましい。

【0015】

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、これらの基板にニッケルめっき、ニッケルーリン合金めっき、ニッケルーコバルト合金めっきのいずれかのめっき層、または下層をニッケルめっき、上層をニッケルーリン合金めっきまたはニッケルーコバルト合金とする2層めっきを下地めっき層として形成させ、これらのいずれかの下地めっき層上に錫めっき層とその上に銀めっき層を形成させるか、またはこれらのいずれかの下地めっき層上にニッケルー錫合金めっきを施し、その上に錫めっき層とその上に銀めっき層を形成させるか、またはこれらのいずれかの下地めっき層上に銀－錫合金めっき層を形成させた後、焼鈍処理を行って最表面に銀を含む上記の合金層のいずれかを形成させる。または基板に上記のいずれかの下地めっき層を形成させた後に焼鈍し、次いで焼鈍後の下地めっき層上に錫めっき層とその上に銀めっき層を形成させるか、これらのいずれかの下地めっき層上に銀－錫合金めっき層を形成させた後、再焼鈍処理を施して最表面に銀を含む上記の合金層のいずれかを形成させてもよい。これらの冷延鋼板の基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。

【0016】

A工程により電池容器用めっき鋼板を製造する場合は、以下のようにして行う。鋼板上に上記の（a）または（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、両面にニッケルめっきを施し、箱型焼鈍または連続焼鈍する。次いで調質圧延した後、引き続き電池容器内面となる側のみに錫めっきとその上に銀めっきを施す。または、銀－錫合金めっきを施す。もしくは、調質圧延した後、ニッケルー錫合金めっきを施し、その上に銀めっきを施す。または銀－錫合金めっきを施す。その後、再度箱型焼鈍または連続焼鈍する。このようにして、電池容器内面となる側には（a）または（b）の構成のニッケル層および／またはニッケルー鉄合金層が形成され、さらにその上の最表面にニッケルー錫－銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル合金層、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 $640\sim 680^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で $5\sim 20$ 時間均熱することが好ましく、連続焼鈍で行う場合は $730\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で $0.5\sim 3$ 分均熱することが好ましい。めっき後の焼鈍を箱型焼鈍で行う場合は $500\sim 530^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で $5\sim 10$ 時間均熱することが好ましく、連続焼鈍で行う場合は $730\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で $0.5\sim 3$ 分均熱することが好ましい。（a）または（b）の構成のどちらの金属層を設けるかは、ニッケルめっき量およびめっき後の焼鈍条件（タイプ、温度、時間）を適宜選択する。

【0017】

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上記と同様の工程を経て調質圧延した後、電池容器内面となる側にニッケルーめっきとその上にニッケルーリン合金めっきを施し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、箱型焼鈍または連続焼鈍する。次いで調質圧延した後、引き続き電池容器内面となる側のみに錫めっきとその上に銀めっき、または銀－錫合金めっきを施す。その後、再度箱型焼鈍または連続焼鈍する。このようにして、電池容器内面となる側には（c）または（d）の構成のニッケルー鉄合金層とニッケルーリン合金層の2層および／またはニッケルー鉄合金層とニッケルーリン－鉄合金層の2層が形成され、さらにその上の最表面にニッケルーリン－錫－銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル合金層、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。冷間圧延後およびめっき後の焼鈍条件は上記の冷間圧延後の焼鈍条件と同様の範囲で適宜選択

する。(c)または(d)の構成のどちらの金属層を設けるかは、ニッケルーリン合金めっき量およびめっき後の焼鈍条件(タイプ、温度、時間)を適宜選択する。

【0018】

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上記と同様の工程を経て調質圧延した後、電池容器内面となる側にニッケルーリン合金めっきを施し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、箱型焼鈍または連続焼鈍する。次いで調質圧延した後、引き続き電池容器内面となる側のみに錫めっきとその上に銀めっき、または銀-錫合金めっきを施す。その後、再度箱型焼鈍または連続焼鈍する。このようにして、電池容器内面となる側には(e)または(f)のニッケルーリン合金層および/またはニッケルーリン-鉄合金層が形成され、さらにその上の最表面にニッケルーリン-錫-銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄-ニッケル合金層、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。冷間圧延後およびめっき後の焼鈍条件は上記の冷間圧延後の焼鈍条件と同様の範囲で適宜選択する。(e)または(f)の構成のどちらの金属層を設けるかは、ニッケルーリン合金めっき量およびめっき後の焼鈍条件(タイプ、温度、時間)を適宜選択する。

10

【0019】

鋼板上に上記の(g)または(h)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上記と同様の工程を経て調質圧延した後、電池容器内面となる側にニッケルめっきとその上にニッケルーコバルト合金めっきを施し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、箱型焼鈍または連続焼鈍する。引き続き電池容器内面となる側のみに錫めっきとその上に銀めっき、または銀-錫合金めっきを施す。その後、再度箱型焼鈍または連続焼鈍する。このようにして、電池容器内面となる側には(g)または(h)の構成のニッケルー鉄合金層とニッケルーコバルト合金層の2層および/またはニッケルー鉄合金層とニッケルーコバルト-鉄合金層の2層が形成され、さらにその上の最表面にニッケルーコバルト-錫-銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄-ニッケル合金層、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。冷間圧延後およびめっき後の焼鈍条件は上記の冷間圧延後の焼鈍条件と同様の範囲で適宜選択する。(g)または(h)の構成のどちらの金属層を設けるかは、ニッケルーコバルト合金めっき量およびめっき後の焼鈍条件(タイプ、温度、時間)を適宜選択する。

20

【0020】

鋼板上に上記の(i)または(j)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上記と同様の工程を経て調質圧延した後、電池容器内面となる側にニッケルーコバルト合金めっきを施し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、箱型焼鈍または連続焼鈍する。引き続き電池容器内面となる側のみに錫めっきとその上に銀めっき、または銀-錫合金めっきを施す。その後、再度箱型焼鈍または連続焼鈍する。このようにして、電池容器内面となる側には(i)の構成のニッケルーコバルト-鉄合金層上の最表面にニッケルーコバルト-錫-銀合金層が形成されるか、または(j)の構成のニッケルーコバルト-鉄合金層上にニッケルーコバルト合金層が形成され、さらにその上の最表面にニッケルーコバルト-錫-銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄-ニッケル合金層、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。冷間圧延後およびめっき後の焼鈍条件は上記の冷間圧延後の焼鈍条件と同様の範囲で適宜選択する。(i)または(j)の構成のどちらの金属層を設けるかは、ニッケルーコバルト合金めっき量およびめっき後の焼鈍条件(タイプ、温度、時間)を適宜選択する。

30

40

【0021】

鋼板上に上記の(k)または(l)もしくは(m)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上記と同様の工程を経て調質圧延した後、電池容器内面となる側にニッケルめっきとその上にニッケルーコバルト-リン合金めっきを施し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、箱型焼鈍または連続焼鈍する。引き続き電池容器内面となる側のみに錫めっきとその上に銀めっき、または銀-錫合金めっきを施す。その後、再度箱型焼鈍または連続焼鈍する。このようにして、電池容器内面となる側には(k)

50

の構成の鉄－ニッケル合金層とその上の鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層の2層上の最表面にニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されてなるか、または（l）の構成の鉄－ニッケル合金層とその上の鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層、さらにその上のニッケル－コバルト－リン合金層の3層が形成され、さらにその上の最表面にニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されてなるか、または（m）の構成の鉄－ニッケル合金層とその上のニッケル層、さらにその上のニッケル－コバルト－リン合金層の3層が形成され、さらにその上の最表面にニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル合金層、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。冷間圧延後およびめっき後の焼鈍条件は上記の冷間圧延後の焼鈍条件と同様の範囲で適宜選択する。（k）または（l）もしくは（m）の構成のどちらの金属層を設けるかは、各種金属または合金のめっき量、およびめっき後の焼鈍条件（タイプ、温度、時間）を適宜選択する。 10

【0022】

鋼板上に上記の（n）または（o）もしくは（p）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上記と同様の工程を経て調質圧延した後、電池容器内面となる側にニッケルめっきとその上にニッケル－コバルト－リン合金めっきを施し、電池容器外面となる側にニッケルめっきを施し、箱型焼鈍または連続焼鈍する。引き続き電池容器内面となる側のみに銀めっきを施す。その後、再度箱型焼鈍または連続焼鈍する。このようにして、電池容器内面となる側には（n）の構成の鉄－ニッケル合金層とその上の鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層の2層上の最表面にニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されてなるか、または（o）の構成の鉄－ニッケル合金層とその上の鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層、さらにその上のニッケル－コバルト－リン合金層の3層が形成され、さらにその上の最表面にニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されてなるか、または（p）の構成の鉄－ニッケル合金層とその上のニッケル層、さらにその上のニッケル－コバルト－リン合金層の3層が形成され、さらにその上の最表面にニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル合金層、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。冷間圧延後およびめっき後の焼鈍条件は上記の冷間圧延後の焼鈍条件と同様の範囲で適宜選択する。（n）または（o）もしくは（p）の構成のいずれの金属層を設けるかは、各種金属または合金のめっき量、およびめっき後の焼鈍条件（タイプ、温度、時間）を適宜選択する。 20 30

【0023】

B工程により電池容器用めっき鋼板を製造する場合は、以下のようにして行う。鋼板上に上記の（a）または（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冷間圧延しアルカリ水溶液中で電解洗浄した後、両面にニッケルめっきを施し、引き続き電池容器内面となる側のみに錫めっきとその上に銀めっき、または銀－錫合金めっきを施す。または、ニッケル－錫合金めっきを施し、その上に銀めっき、または銀－錫合金めっきを施す。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）または（b）の構成のニッケル層および／またはニッケル－鉄合金層が形成され、さらにその上の最表面にニッケル－錫－銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル合金層、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。（a）または（b）の構成のどちらの金属層を設けるかは、ニッケルめっき量、および連続焼鈍条件（温度、時間）を適宜選択する。 40

【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、次いで電池容器内面となる側にニッケルめっきとその上にニッケル－リン合金めっきを施し、さらにその上に錫めっきとその上に銀めっき、または銀－錫合金めっきを施す。電池容器外面となる側にはニッケルめっきを施す。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）の構成のニッケル－鉄合金層とニッケル－リン合金層の2層および 50

／またはニッケル－鉄合金層とニッケル－リン－鉄合金層の２層が形成され、さらにその上の最表面にニッケル－リン－錫－銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル合金層、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)の構成のニッケル層および／またはニッケル合金層のどちらを設けるかは、ニッケルめっき量、および連続焼鈍条件(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、次いで電池容器内面となる側にニッケル－リン合金めっきを施し、さらにその上に錫めっきとその上に銀めっき、または銀－錫合金めっきを施す。電池容器外面となる側にはニッケルめっきを施す。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)の構成のニッケル－リン合金層および／またはニッケル－リン－鉄合金層が形成され、さらにその上の最表面にニッケル－リン－錫－銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル合金層、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)の構成のニッケル層および／またはニッケル合金層のどちらを設けるかは、ニッケルめっき量、および連続焼鈍条件(温度、時間)を適宜選択する。

10

【0026】

鋼板上に上記の(g)または(h)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、次いで電池容器内面となる側にニッケルめっきとその上にニッケル－コバルト合金めっきを施し、さらにその上に錫めっきとその上に銀めっき、または銀－錫合金めっきを施す。電池容器外面となる側にはニッケルめっきを施す。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(g)または(h)の構成のニッケル－鉄合金層とニッケル－コバルト合金層の２層および／またはニッケル－鉄合金層とニッケル－コバルト－鉄合金層の２層が形成され、さらにその上の最表面にニッケル－コバルト－錫－銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル合金層、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。(g)または(h)の構成のニッケル層および／またはニッケル合金層のどちらを設けるかは、ニッケルめっき量、および連続焼鈍条件(温度、時間)を適宜選択する。

20

30

【0027】

鋼板上に上記の(i)または(j)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、次いで電池容器内面となる側にニッケル－コバルト合金めっきを施し、さらにその上に錫めっきとその上に銀めっき、または銀－錫合金めっきを施す。電池容器外面となる側にはニッケルめっきを施す。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(i)または(j)の構成のニッケル－コバルト合金層および／またはニッケル－コバルト－鉄合金層が形成され、さらにその上の最表面にニッケル－コバルト－錫－銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル合金層、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。(i)または(j)の構成のニッケル層および／またはニッケル合金層のどちらを設けるかは、ニッケルめっき量、および連続焼鈍条件(温度、時間)を適宜選択する。

40

【0028】

鋼板上に上記の(k)または(l)もしくは(m)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、次いで電池容器内面となる側にニッケルめっきとその上にニッケル－コバルト－リン合金めっきを施し、その上に錫めっきとその上に銀めっき、または銀－錫合金めっきを施す。電池容器外面となる側には

50

ニッケルめっきを施す。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（k）の構成の鉄－ニッケル合金層とその上の鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層からなる2層上の最表面にニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されるか、または（l）の構成の鉄－ニッケル合金層とその上の鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層とまたその上のニッケル－コバルト－リン合金層からなる3層上の最表面にニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されてなるか、または（m）の構成の鉄－ニッケル合金層とその上のニッケル層とまたその上のニッケル－コバルト－リン合金層の3層からなる最表面にニッケル－コバルト－リン－錫－銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル合金層、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。（k）または（l）もしくは（m）の構成のいずれの金属層を設けるかは、各種金属または合金のめっき量、および連続焼鈍条件（温度、時間）を適宜選択する。 10

【0029】

鋼板上に上記の（n）または（o）もしくは（p）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、次いで電池容器内面となる側にニッケルめっきとその上にニッケル－コバルト－リン合金めっきを施し、その上に錫めっきとその上に銀めっきを施す。電池容器外面となる側にはニッケルめっきを施す。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（n）の構成の鉄－ニッケル合金層とその上の鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層からなる2層上の最表面にニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されるか、または（o）の構成の鉄－ニッケル合金層とその上の鉄－ニッケル－コバルト－リン合金層とまたその上のニッケル－コバルト－リン合金層からなる3層上の最表面にニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されてなるか、または（p）の構成の鉄－ニッケル合金層とその上のニッケル層とまたその上のニッケル－コバルト－リン合金層の3層からなる最表面にニッケル－コバルト－リン－銀合金層が形成されてなり、電池容器外面となる側には鉄－ニッケル合金層、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。（n）または（o）もしくは（p）の構成のいずれの金属層を設けるかは、各種金属または合金のめっき量、および連続焼鈍条件（温度、時間）を適宜選択する。 20 30

【0030】

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】

【0031】

以下、実施例にて本発明を詳細に説明する。

【0032】

〔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（II）を用いた場合は下記のi～iv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v～xvi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i～xvi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いずれも下記のi～vの工程において電解洗浄後にニッケルめっきを施す。 40 50

- i) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→焼鈍（箱型または連続焼鈍）
→調質圧延→錫めっき→銀めっき（または調質圧延後に銀－錫合金め
っき）→焼鈍（箱型または連続焼鈍）→最表面に銀を含む合金層形成
- ii) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→焼鈍（箱型または連続焼鈍）
→調質圧延→ニッケル－錫合金めっき→銀めっき（または調質圧延後
に銀－錫合金めっき）→焼鈍（箱型または連続焼鈍）→最表面に銀を
含む合金層形成
- iii) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→ニッケル－リン合金めっき→
焼鈍（箱型または連続焼鈍）→調質圧延→錫めっき→銀めっき（また
は調質圧延後に銀－錫合金めっき）→焼鈍（箱型または連続焼鈍）→
最表面に銀を含む合金層形成 10
- iv) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケル－リン合金めっき→焼鈍（箱型または
連続焼鈍）→調質圧延→錫めっき→銀めっき（または調質圧延後に銀
－錫合金めっき）→焼鈍（箱型または連続焼鈍）→最表面に銀を含む
合金層形成
- v) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→ニッケル－コバルト合金めっ
き→焼鈍（箱型または連続焼鈍）→調質圧延→錫めっき→銀めっき
（または調質圧延後に銀－錫合金めっき）→焼鈍（箱型または連続焼
鈍）→最表面に銀を含む合金層形成
- vi) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケル－コバルト合金めっき→焼鈍（箱型ま
たは連続焼鈍）→調質圧延→錫めっき→銀めっき（または調質圧延後
に銀－錫合金めっき）→焼鈍（箱型または連続焼鈍）→最表面に銀を
含む合金層形成 20
- vii) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→ニッケル－コバルト－リン合
金めっき→焼鈍（箱型または連続焼鈍）→調質圧延→錫めっき→銀め
っき（または調質圧延後に銀－錫合金めっき）→焼鈍（箱型または連
続焼鈍）→最表面に銀を含む合金層形成
- viii) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→ニッケル－コバルト－リン合
金めっき→焼鈍（箱型または連続焼鈍）→調質圧延→銀めっき（また
は調質圧延後に銀めっき）→焼鈍（箱型または連続焼鈍）→最表面に
銀を含む合金層形成 30
- ix) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→錫めっき→銀めっき（または調
質圧延後に銀－錫合金めっき）→連続焼鈍→調質圧延→最表面に銀を
含む合金層形成
- x) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→ニッケル－錫合金めっき→銀め
っき（または調質圧延後に銀－錫合金めっき）→連続焼鈍→調質圧延
→最表面に銀を含む合金層形成
- xi) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→ニッケル－リン合金めっき→錫
めっき→銀めっき（または調質圧延後に銀－錫合金めっき）→連続焼鈍
→調質圧延→最表面に銀を含む合金層形成 40
- xii) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケル－リン合金めっき→錫めっき→銀めっき
（または調質圧延後に銀－錫合金めっき）→連続焼鈍→調質圧延→最表
面に銀を含む合金層形成
- xiii) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→ニッケル－コバルト合金めっき
→錫めっき→銀めっき（または調質圧延後に銀－錫合金めっき）→連続
焼鈍→調質圧延→最表面に銀を含む合金層形成
- xiv) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケル－コバルト合金めっき→錫めっき→銀め
っき（または調質圧延後に銀－錫合金めっき）→連続焼鈍→調質圧延
→最表面に銀を含む合金層形成
- xv) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→ニッケル－コバルト－リン合金 50

めっき→錫めっき→銀めっき（または調質圧延後に銀－錫合金めっき）

→連続焼鈍→調質圧延→最表面に銀を含む合金層形成

xvi) 冷間圧延→電解洗浄→ニッケルめっき→ニッケル-コバルト-リン合金

めっき→銀めっき（または調質圧延後に銀めっき）→連続焼鈍→調質圧

延→最表面に銀を含む合金層形成

【 0 0 3 3 】

【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

10

【 0 0 3 4 】

上記の i ~ xvi に示した工程におけるニッケルめっき、ニッケルーリン合金めっき、ニッケルーコバルト合金めっきは、錫めっき、ニッケルー錫合金めっき、銀めっき、銀－錫合金めっきは以下に示す条件で行った。

20

【 0 0 3 5 】

＜ニッケルめっき＞

浴組成 硫酸ニッケル 300 g / L

塩化ニッケル 40 g / L

ホウ酸 30 g/L

ピット抑制剤（ラウリル硫酸ナトリウム） 0.4 mL/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 空氣攪拌

p H 4 ~ 4 . 6

浴温 55~60℃

電流密度 $20 \text{ A} / \text{dm}^2$

30

【 0 0 3 6 】

＜ニッケル－リンめっき＞

浴組成 硫酸ニッケル 250 g / L

塩化ニッケル 40 g / L

ホウ酸 30 g/L

亜リン酸 $5 \sim 20 \text{ g/L}$

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 空氣攪拌

p H 1 . 5 ~ 2 . 5

浴温 40 ~ 60 °C

電流密度 $10 \sim 15 \text{ A/dm}^2$

40

【 0 0 3 7 】

＜ニッケル－コバルトめっき＞

浴組成 硫酸ニッケル 250 g / L

硫酸コバルト 5 ~ 40 g / L

塩化ニッケル 40 g / L

ホウ酸 30 g/L

50

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℃		
電流密度	10～15 A/dm ²		

【0038】

< 錫めっき >

浴組成	硫酸第一錫	30 g/L	10
	フェノールスルホン散	60 g/L	
	エトキシ化αナフトール	5 g/L	

陽極	錫板
攪拌	めっき浴の循環
浴温	55～60℃
電流密度	10 A/dm ²

【0039】

< ニッケル－錫合金めっき >

浴組成	塩化第一錫	50 g/L	20
	塩化ニッケル	300 g/L	
	フッ化ナトリウム	30 g/L	
	酸性フッ化アンモニウム	35 g/L	

陽極	ニッケル－28%錫合金板
攪拌	めっき浴の循環
浴温	65℃
pH	4.5
電流密度	4 A/dm ²

【0040】

< 銀めっき >

浴組成	銀含有有機散塩（ダインシルバー－NEC）	200 g/L	30
	有機酸（錯塩：ダインシルバー－AGI）	500 g/L	
	有機添加剤（ダインシルバー－AGH）	25 g/L	

陽極	銀板
攪拌	めっき浴の循環
pH	3～3.5
浴温	40～45℃
電流密度	1 A/dm ²

【0041】

< 銀－錫合金めっき >

浴組成	銀－錫合金めっき浴（ディップソールTS-3200（Sn-3.5wt%Ag共晶合金用、ディップソール（株）製）	40
-----	--	----

攪拌	めっき浴の循環	浴温	22～285℃
電流密度	20 A/dm ²		

【0042】

以上のようにして表2に示す電池容器用めっき鋼板の試料（試料番号1～27）を作成した。表3に示すように、比較用に最表面に銀または銀含有化合物を形成させない試料（試料番号28～33）を作成した。

【0043】

【表 2】

試験番号	鋼種	外面側 めっき Ni (g/m ²)	内 面 側 め っ き								焼鈍条件		熱処理 条件		鋼 板 上 の 形 成 層 (鋼板外面側：Ni/Fe-Ni/銅素地)
			Ni (g/m ²)	Ni-P		Ni-Co		Ni-Sn (g/m ²)	Ag ₂ S (g/m ² Agとして)	Ag ₂ S (g/m ² Agとして)	温度 (℃)	時間	温度 (℃)	時間	
				Ni (g/m ²)	P (g/m ²)	Ni (g/m ²)	Co (g/m ²)								
1	I	18.1	8.7	—	—	—	—	0.3	0.45	—	550	6h	500	1min	銅素地/Fe-Ni/Ni-Sn-Ag
2	I	18.2	17.9	—	—	—	—	1.7	0.26	—	550	6h	400	2min	銅素地/Fe-Ni/Ni-Sn-Ag
3	I	18.1	17.8	—	—	—	—	1.8	—	0.27	550	6h	400	2min	銅素地/Fe-Ni/Ni-Sn-Ag
4	I	19.3	13.6	—	—	—	—	2.3	0.16	—	780	1min	500	1min	銅素地/Fe-Ni/Ni-Sn-Ag
5	I	17.8	16.2	—	—	—	—	3.6	0.07	—	780	1min	400	2min	銅素地/Fe-Ni/Ni/Ni-Sn-Ag
6	II	17.3	14.9	—	—	—	—	—	—	0.79	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni/Ni-Sn-Ag
7	II	18.3	—	4.5	0.16	—	—	0.4	0.43	—	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni-P/Ni-P/Ni-P-Sn-Ag
8	II	20.1	—	3.6	0.25	—	—	1.6	0.27	—	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni-P/Ni-P/Ni-P-Sn-Ag
9	II	20.0	—	3.7	0.23	—	—	1.5	—	0.29	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni-P/Ni-P/Ni-P-Sn-Ag
10	I	17.9	6.5	2.2	0.16	—	—	2.0	0.19	—	550	6h	400	2min	銅素地/Fe-Ni/Fe-Ni-P/Ni-P/Ni-P-Sn-Ag
11	I	18.1	6.7	1.0	0.19	—	—	2.2	0.21	—	550	6h	400	2min	銅素地/Fe-Ni/Fe-Ni-P/Ni-P-Sn-Ag
12	II	18.2	—	1.1	0.09	—	—	3.4	0.10	—	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni-P/Ni-P-Sn-Ag
13	II	18.0	—	2.7	0.18	—	—	—	—	0.83	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni-P/Ni-P/Ni-P-Sn-Ag
14	II	19.5	—	—	—	3.4	0.27	0.5	0.44	—	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni-Co/Ni-Co/Ni-Co-Sn-Ag
15	I	18.2	—	—	—	2.7	0.17	1.8	0.23	—	780	1min	400	2min	銅素地/Fe-Ni-Co/Ni-Co/Ni-Co-Sn-Ag
16	I	18.1	—	—	—	2.6	0.18	1.7	—	0.24	780	1min	400	2min	銅素地/Fe-Ni-Co/Ni-Co/Ni-Co-Sn-Ag
17	I	18.6	7.1	—	—	2.6	0.19	1.7	0.17	—	550	6h	500	1min	銅素地/Fe-Ni/Fe-Ni-Co/Ni-Co/Ni-Co-Sn-Ag
18	I	19.1	7.1	—	—	1.2	0.17	1.6	0.15	—	550	6h	500	1min	銅素地/Fe-Ni/Fe-Ni-Co/Ni-Co/Ni-Co-Sn-Ag
19	I	18.9	—	—	—	1.3	0.06	3.3	0.09	—	550	6h	400	2min	銅素地/Fe-Ni-Co/Ni-Co-Sn-Ag
20	I	19.0	—	—	—	1.2	0.07	3.2	—	0.10	550	6h	400	2min	銅素地/Fe-Ni-Co/Ni-Co-Sn-Ag
21	I	19.3	—	—	—	2.3	0.16	—	—	0.81	780	1min	400	2min	銅素地/Fe-Ni-Co/Ni-Co/Ni-Co-Sn-Ag

10

20

30

40

【表 3】

試験番号	鋼種	外面側めっき Ni (g/m ²)	内 面 側 め っ き										焼鈍条件		熱処理条件		鋼 板 上 の 形 成 層 (鋼板外面側：Ni/Fe-Ni/銅素地)
			Ni-P		Ni-Co-P			Sn ⁿ (g/m ²)	Ag ₂ (g/m ³ Agとじて)	Ag-Sn ⁿ (g/m ³ Agとじて)	温度 (℃)	時間	温度 (℃)	時間			
Ni (g/m ²)	P (g/m ²)	Ni (g/m ²)	Co (g/m ²)	P (g/m ²)	温度 (℃)	時間											
22	I	18.3	6.6	—	—	2.2	0.15	0.19	1.9	0.29	—	550	6h	400	2min	銅素地/Fe-Ni/Fe-Ni-Co-P/Ni-Co-P-Sn-Ag	
23	I	18.4	6.5	—	—	3.5	0.30	0.18	—	—	0.42	550	6h	400	2min	銅素地/Fe-Ni/Fe-Ni-Co-P/Ni-Co-P/Ni-Co-P-Sn-Ag	
24	II	18.4	6.7	—	—	2.6	0.13	0.17	2.3	0.32	—	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni/Ni/Ni-Co-P/Ni-Co-P-Sn-Ag	
25	I	18.4	6.4	—	—	2.5	0.14	0.18	—	0.39	—	550	6h	400	2min	銅素地/Fe-Ni/Fe-Ni-Co-P/Ni-Co-P-Ag	
26	I	18.2	6.6	—	—	3.8	0.28	0.15	—	0.35	—	550	6h	400	2min	銅素地/Fe-Ni/Fe-Ni-Co-P/Ni-Co-P/Ni-Co-P-Ag	
27	II	18.1	6.5	—	—	2.3	0.12	0.16	—	0.32	—	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni/Ni/Ni-Co-P/Ni-Co-P-Ag	
28	I	18.0	8.8	—	—	—	—	—	—	—	—	550	6h	—	—	銅素地/Fe-Ni	
29	I	17.6	13.7	—	—	—	—	—	—	—	—	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni/Ni	
30	II	17.9	—	4.7	0.15	—	—	—	—	—	—	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni-P/N-P	
31	II	18.5	6.9	1.2	0.07	—	—	—	—	—	—	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni/Fe-Ni-P	
32	I	18.1	—	—	—	3.4	0.27	—	—	—	—	780	1min	—	—	銅素地/Fe-Ni-Co/Ni-Co	
33	I	19.2	7.3	—	—	1.3	0.06	—	—	—	—	550	6h	—	—	銅素地/Fe-Ni/Fe-Ni-Co	

〔電池容器の作成〕

これらの試料番号 1 ～ 2 3 の試料から 5 7 mm 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、1 0 段の絞り加工により、外径 1 3 . 8 mm、高さ 4 9 . 3 mm の円筒形の L R 6 型電池（単三型電池）容器に成形加工した。

【0 0 4 6】

〔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。二酸化マンガンを黒鉛を 1 0 : 1 の比率で採取し、水酸化カリウム（1 0 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。

10

【0 0 4 7】

〔特性評価〕

以上のようにして試料番号 1 ～ 3 3 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。

20

【0 0 4 8】

＜短絡電流＞

電池を 8 0 °C 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。

【0 0 4 9】

＜放電特性＞

電池を 8 0 °C で 3 日間放置した後、電池を 1 . 5 A の一定電流に放電し、電圧が 0 . 9 V 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。

30

【0 0 5 0】

＜間歇放電特性＞

重付加間歇放電の評価として、2 A で 0 . 5 秒放電した後に 0 . 2 5 A で 2 9 . 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 . 0 V 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。

【0 0 5 1】

これらの特性評価結果を表 4 に示す。

【0 0 5 2】

【表 4】

試料番号	特性評価結果			容器内面 鉛塗布の有無	区 分
	短絡電流 (A)	1.5A放電 (秒)	間歇放電 (回)		
1	11.4	420	25	有	本発明
2	11.0	410	23	有	本発明
3	11.1	410	24	有	本発明
4	10.8	395	22	有	本発明
5	10.5	375	21	有	本発明
6	11.2	415	24	有	本発明
7	11.5	425	25	有	本発明
8	10.9	415	23	有	本発明
9	10.8	415	23	有	本発明
10	10.7	410	23	有	本発明
11	10.9	410	24	有	本発明
12	10.3	400	21	有	本発明
13	11.1	420	24	有	本発明
14	8.0	200	17	無	本発明
15	7.5	195	15	無	本発明
16	7.6	195	16	無	本発明
17	8.9	365	22	無	本発明
18	7.5	195	14	無	本発明
19	7.5	190	14	無	本発明
20	7.7	195	15	無	本発明
21	7.9	195	16	無	本発明
22	12.1	450	30	有	本発明
23	11.9	445	30	有	本発明
24	8.4	235	22	無	本発明
25	12.1	450	30	有	本発明
26	12.0	445	29	有	本発明
27	8.3	230	21	無	本発明
28	6.7	170	12	無	比較例
29	3.7	115	3	無	比較例
30	5.2	140	4	無	比較例
31	4.9	125	3	無	比較例
32	5.2	140	4	無	比較例
33	4.9	125	3	無	比較例

【0053】

表 4 に示すように、電池容器内面となる側の最表面に銀を含む合金層を形成させた本発

10

20

30

40

50

明の電池容器用めっき鋼板を用いた電池においては、最表面に銀を含む合金層が存在しない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と同等以上の短絡電流、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】

【0054】

本発明の電池容器内面となる側の最表面に微量の銀を含む合金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と同等以上の短絡電流、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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 5/14	C 2 5 D 5/14	
C 2 5 D 5/26	C 2 5 D 5/26	N
H 0 1 M 2/02	H 0 1 M 2/02	E
// C 2 2 C 38/00	C 2 2 C 38/00	3 0 1 T
C 2 2 C 38/60	C 2 2 C 38/60	

(74)代理人 100123858

弁理士 磯田 志郎

(72)発明者 大村 等

山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋銅板株式会社技術研究所内

(72)発明者 友森 龍夫

山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋銅板株式会社下松工場内

(72)発明者 本田 義孝

山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋銅板株式会社下松工場内

(72)発明者 山根 栄治

山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋銅板株式会社下松工場内

(72)発明者 岡松 栄次

山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地 東洋銅板株式会社下松工場内

F ターム (参考) 4K024 AA03 AA15 AA24 AB02 AB03 AB04 BB09 BB21 BC01 GA04

GA16

4K044 AA02 AB02 BA06 BA08 BA10 BA19 BB02 BC02 BC14 CA18

5H011 AA04 AA09 CC06 CC10 DD03 DD18