

(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
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/034470 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 5/50 (2006.01) *H01M 2/02* (2006.01)
C25D 5/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/072140
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 20 日(20.08.2013)
- (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 2012-188513 2012 年 8 月 29 日(29.08.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 堀江 慎一郎(HORIE, Shinichirou); 〒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); 〒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). 吉岡 興(YOSHIOKA, Koh); 〒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).

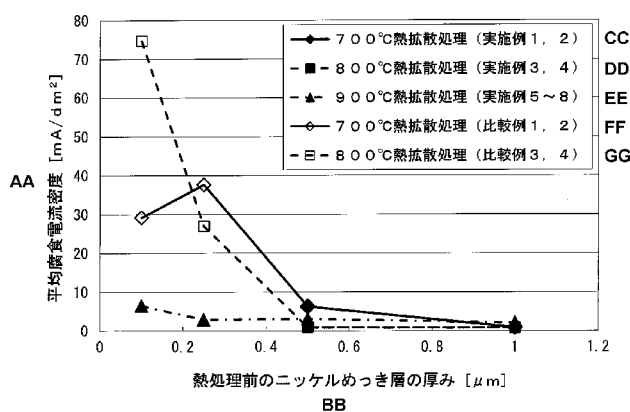
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 2 2 番 2 7 号 西新宿 K N ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: SURFACE-TREATED STEEL SHEET FOR BATTERY CONTAINERS, BATTERY CONTAINER AND BATTERY

(54) 発明の名称: 電池容器用表面処理鋼板、電池容器および電池

[図1]



- AA Average corrosion current density [mA/dm²]
BB Thickness of nickel plating layer before heat treatment [μm]
CC Thermal diffusion treatment at 700°C (Examples 1, 2)
DD Thermal diffusion treatment at 800°C (Examples 3, 4)
EE Thermal diffusion treatment at 900°C (Examples 5-8)
FF Thermal diffusion treatment at 700°C (Comparative examples 1, 2)
GG Thermal diffusion treatment at 800°C (Comparative examples 3, 4)

(57) Abstract: Provided is a surface-treated steel sheet for battery containers, which is used for the purpose of forming a battery container for a battery that uses a nonaqueous electrolyte solution as the electrolyte solution. This surface-treated steel sheet for battery containers is characterized by having an iron-nickel diffusion layer that is formed by performing a thermal diffusion treatment after forming a nickel plating layer on at least a surface of the steel sheet, said surface forming the inner surface of a battery container. This surface-treated steel sheet for battery containers is also characterized in that: the ratio of Ni to Fe in the outermost layer of the iron-nickel diffusion layer, namely the Ni/Fe molar ratio is 7.5 or less; and the iron-nickel diffusion layer has a thickness of 0.6 μm or more.

(57) 要約: 電解液として非水電解液を用いる電池の電池容器を形成するための電池容器用表面処理鋼板であって、鋼板の、少なくとも電池容器の内面側となる面にニッケルめっき層を形成した後に、熱拡散処理を行うことにより形成された鉄-ニッケル拡散層を有し、前記鉄-ニッケル拡散層の最表層におけるNiとFeとの比率が、Ni/Feのモル比で7.5以下であり、かつ、前記鉄-ニッケル拡散層の厚みが0.6 μm以上であることを特徴とする電池容器用表面処理鋼板を提供する。



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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：電池容器用表面処理鋼板、電池容器および電池 技術分野

[0001] 本発明は、電池容器用表面処理鋼板、該電池容器用表面処理鋼板を用いた電池容器、および該電池容器を用いた電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、ビデオカメラ、電子手帳、ノートパソコンなどのポータブル電子機器に用いられる作動電源として二次電池であるリチウムイオン電池などが多用されている。このような電池は、搭載される機器の高性能化に伴い、小型化、軽量化、大容量化が求められており、正極活物質や負極活物質などからなる発電要素を充填する電池容器も電池の重要な構成要素としての性能を向上させるために、絞り、しごき、D I または D T R 成形により、用途に合わせた形状に成形されている。

[0003] このような電池容器として、たとえば、特許文献 1 では、非水電解液を用いる電池の鉄を基材とした電池容器として、電池容器内面にニッケルめっき層を形成してなる電池容器が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平 1 1 - 2 0 4 1 4 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献 1 に開示されている電池容器では、ニッケルめっき層が薄すぎると、ニッケルによる耐食性が低下することで、非水電解液へ鉄が溶解してしまい、鉄の溶解により生じた孔食の影響により液漏れが発生してしまうという課題がある。そのため、ニッケルめっき層を厚膜化する必要があるが、ニッケルめっき層を厚膜化すると、コスト的に不利になり、また、鉄とニッケルとの延展性の違いなどによりニッケルめっき層が鋼板

から脱落してしまうという問題がある。さらに、ニッケルめっき層を厚膜化した場合であっても、用いる非水電解液の種類によっては、ニッケルが非水電解液中に溶解してしまい、電池特性が低下してしまうという問題もある。

[0006] 本発明の目的は、非水電解液を用いる電池の電池容器として用いた際に、非水電解液中への鉄やニッケルの溶出を抑制することができ、孔食や液漏れの発生、電池特性の低下を有効に防止することができる電池容器用表面処理鋼板を提供することである。また、本発明は、このような電池容器用表面処理鋼板を用いて得られる電池容器および電池を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、鋼板上にニッケルめっき層を形成した後に、熱拡散処理を行うことにより、最表層のNi/Feのモル比が7.5以下であり、かつ、厚みが0.6 μm 以上である鉄-ニッケル拡散層を形成することにより、上記目的を達成できることを見出し本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、電解液として非水電解液を用いる電池の電池容器を形成するための電池容器用表面処理鋼板であって、鋼板の、少なくとも電池容器の内面側となる面にニッケルめっき層を形成した後に、熱拡散処理を行うことにより形成された鉄-ニッケル拡散層を有し、前記鉄-ニッケル拡散層の最表層におけるNiとFeとの比率が、Ni/Feのモル比で7.5以下であり、かつ、前記鉄-ニッケル拡散層の厚みが0.6 μm 以上であることを特徴とする電池容器用表面処理鋼板が提供される。

[0009] 本発明の電池容器用表面処理鋼板は、熱拡散処理を施す前における前記Niめっきの厚みが1.0 μm 以下であることが好ましい。

[0010] 本発明によれば、上記いずれかの電池容器用表面処理鋼板を成形加工してなる電池容器が提供される。

また、本発明によれば、上記電池容器を用いてなる電池が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、非水電解液を用いる電池の電池容器として用いた際に、

非水電解液中への鉄やニッケルの溶出を抑制することができ、これにより孔食や液漏れの発生、電池特性の低下を有効に防止することができる電池容器用表面処理鋼板、ならびに該電池容器用表面処理鋼板を用いて得られる電池容器および電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本発明の実施例および比較例に係る表面処理鋼板を用い、電池容器を作製し、電池容器の缶胴中央部の内面側の平均腐食電流密度を測定した結果を示す図である。

[図2]図2は、本発明の実施例および比較例に係る表面処理鋼板について、スポット溶接性を評価する方法を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の電池容器用表面処理鋼板について説明する。

本発明の電池容器用表面処理鋼板は、電解液として非水電解液を用いる電池の電池容器を形成するための電池容器用表面処理鋼板であって、鋼板の、少なくとも電池容器の内面側となる面にニッケルめっき層を形成した後に、熱拡散処理を行うことにより形成された鉄－ニッケル拡散層を有し、鉄－ニッケル拡散層の最表層におけるNiとFeとの比率が、Ni／Feのモル比で7.5以下であり、かつ、鉄－ニッケル拡散層の厚みが0.6μm以上であることを特徴とする。

[0014] <鋼板>

本発明の電池容器用表面処理鋼板の基板となる鋼板としては、絞り加工性、絞りしごき加工性、絞り加工と曲げ戻し加工による加工(DTR)の加工性に優れているものであればよく特に限定されないが、たとえば、低炭素アルミキルド鋼(炭素量0.01～0.15重量%)、または炭素量が0.003重量%以下の極低炭素鋼を用いることができる。

[0015] 本発明においては、これらの鋼の熱間圧延板を酸洗して表面のスケール(酸化膜)を除去した後、冷間圧延し、次いで圧延油を電解洗浄したもの、あるいは前記電解洗浄後に、焼鈍、調質圧延したものを基板として用いる。こ

の場合における、焼鈍は、連続焼鈍あるいは箱型焼鈍のいずれでもよく、特に限定されない。

[0016] <鉄－ニッケル拡散層>

本発明の電池容器用表面処理鋼板は、鋼板上に、鉄－ニッケル拡散層を備える。本発明においては、鉄－ニッケル拡散層は、鋼板上にニッケルめっき層を形成し、次いで、ニッケルめっき層を形成した鋼板について、熱拡散処理を行うことにより、鋼板を構成する鉄と、ニッケルめっき層を構成するニッケルとを熱拡散させることにより形成される層であり、最表層におけるNiとFeとの比率が、Ni／Feのモル比で7.5以下であり、かつ、厚みが0.6μm以上である層である。

[0017] 本発明においては、熱拡散により鉄－ニッケル拡散層を形成し、形成される鉄－ニッケル拡散層について、最表層におけるNi／Feのモル比および厚みを上記範囲とすることにより、非水電解液を用いる電池の電池容器として用いた際に、非水電解液中への鉄やニッケルの溶出を抑制することができ、これにより孔食や液漏れの発生、電池特性の低下を有効に防止することができる電池容器用表面処理鋼板が得られる。

[0018] なお、本発明の電池容器用表面処理鋼板は、鉄－ニッケル拡散層の最表層におけるNi／Feのモル比が7.5以下であり、好ましくは7.0以下であり、より好ましくは6.5以下である。Ni／Feのモル比が高すぎると、鉄－ニッケル拡散層におけるニッケルの割合が上昇することとなり、ニッケルの影響により、非水電解液を用いる電池の電池容器として用いた場合に、電極や缶蓋等との溶接性が悪化するとともに、ニッケルが電池を構成する非水電解液中に溶出し、その結果として、電池特性が低下するおそれがある。また、Ni／Feのモル比の下限は、非水電解液中における鉄の溶出を抑制するために、鉄－ニッケル拡散層中に適度にニッケルを含有させる必要があるという点より、通常、0.15以上であり、好ましくは0.30以上である。

[0019] ここで、本発明において、Ni／Feのモル比は、たとえば、次の方法に

より測定することができる。すなわち、まず、鉄－ニッケル拡散層の表面について、走査型オージェ電子分光分析装置（AES）を用いて測定を行い、鉄－ニッケル拡散層の表面のNiおよびFeの原子%を算出する。そして、鉄－ニッケル拡散層の表面のうち、5箇所について、走査型オージェ電子分光分析装置による測定を行い、得られた結果を平均することにより、Ni／Feのモル比（Niの原子%／Feの原子%）を算出することができる。なお、本発明においては、走査型オージェ電子分光分析装置を用いた測定により得られたピークのうち、820～850 eVのピークをNiのピークとし、570～600 eVのピークをFeのピークとし、Ni，Feの合計を100原子%として、NiおよびFeの原子%を測定する。

[0020] また、本発明の電池容器用表面処理鋼板においては、鉄－ニッケル拡散層の最表層におけるNi／Feのモル比が上記範囲にあることに加えて、鉄－ニッケル拡散層の厚みが0.6 μm以上であり、好ましくは0.8 μm以上である。鉄－ニッケル拡散層の厚みが薄すぎると、非水電解液中における鉄やニッケルの溶出を抑制する効果が十分に得られない。本発明においては、鉄－ニッケル拡散層の最表層におけるNi／Feのモル比が上記範囲にあることに加えて、鉄－ニッケル拡散層の厚みを上記範囲とすることにより、電池容器とした場合に、非水電解液中への鉄やニッケルの溶出を抑制することができ、孔食や液漏れの発生、電池特性の低下を有効に防止することができる。

[0021] なお、鉄－ニッケル拡散層の厚みは、たとえば、次の方法により測定することができる。すなわち、本発明の電池容器用表面処理鋼板について、高周波グロー放電発光分光分析装置を用いて、鉄－ニッケル拡散層の深さ方向に向かってNi強度の推移を測定し、測定開始から、ニッケルが存在しなくなるまでの深さを検出することにより、鉄－ニッケル拡散層の厚みを求めることができる。ここで、本発明においては、電池容器用表面処理鋼板についてNi強度を測定した際における、Ni強度の最高値を基準として、Ni強度が最高値の1／10以上である領域をニッケルが存在する領域とすることが

できる。そのため、本発明においては、電池容器用表面処理鋼板について深さ方向にNi強度を測定していき、測定開始の時点を開始点として、Ni強度が、Ni強度の最高値の1/10未満となった時点までの測定時間を算出し、算出した測定時間に基づいて鉄－ニッケル拡散層の厚みを求めることができる。

[0022] 本発明の電池容器用表面処理鋼板は、以上のような鉄－ニッケル拡散層が形成されてなる。このような鉄－ニッケル拡散層は、たとえば、次の方法で形成することができる。

[0023] 鉄－ニッケル拡散層を形成するためのニッケルめっき層は、たとえば、ニッケルめっき浴を用いることで、鋼板上に形成することができる。ニッケルめっき浴としては、ニッケルめっきで通常用いられているめっき浴、すなわち、ワット浴や、スルファミン酸浴、ほうフッ化物浴、塩化物浴などを用いることができる。たとえば、ニッケルめっき層は、ワット浴として、硫酸ニッケル200～350g/L、塩化ニッケル20～60g/L、ほう酸10～50g/Lの浴組成のものを用い、pH3～4.8、浴温40～70℃にて、電流密度10～40A/dm²（好ましくは20～30A/dm²）の条件で形成することができる。なお、ニッケルめっき層は、鋼板における、少なくとも電池容器の内面側になる面に形成される。

[0024] そして、本発明においては、以上のような条件にて、鋼板上にニッケルめっき層を形成した後、ニッケルめっき層を形成した鋼板について、熱拡散処理を行うことにより、鉄－ニッケル拡散層を形成する。

[0025] 熱拡散処理は、連続焼鈍法、または箱型焼鈍法のいずれでもよく、特に限定されない。熱拡散処理条件は、ニッケルめっき層の厚みや、付着量に応じて、適宜、選択すればよいが、たとえば、連続焼鈍とする場合には、熱処理温度：700～800℃、熱処理時間：10～300秒とすることが好ましく、また、箱型焼鈍とする場合には、熱処理温度：450～600℃、熱処理時間：1～10時間、熱処理雰囲気：非酸化性雰囲気または還元性保護ガス雰囲気とすることが好ましい。なお、熱処理雰囲気を、還元性保護ガス雰

囲気とする場合には、保護ガスとして、熱伝達のよい水素富化焼鈍と呼ばれるアンモニアクラック法により生成される75%水素－25%窒素からなる保護ガスを用いることが好ましい。

[0026] なお、上述した熱拡散処理を行う際においては、熱拡散処理を施す前におけるニッケルめっき層の厚みは、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下（ニッケルの量としては $8.9\text{g}/\text{m}^2$ 以下）である。ニッケルめっき層の厚みを上記範囲とすることにより、上述した条件で熱拡散処理を行う際において、鋼板と、ニッケルめっき層との間に、鉄－ニッケル拡散層を、最表面まで鉄が熱拡散した状態で形成することができる。すなわち、最表面に鉄が拡散していないニッケル単独の層が残存せず、鋼板上に鉄－ニッケル拡散層のみが形成された構成（ $\text{Fe}-\text{Ni}/\text{Fe}$ ）とすることができる。

[0027] ここで、熱拡散処理を施す前におけるニッケルめっき層が厚すぎると、すなわち、熱拡散処理を施す前のニッケルめっき層の厚みが $1.0\mu\text{m}$ 超であると（ニッケルの量が $8.9\text{g}/\text{m}^2$ 超であると）、熱拡散処理を上述した条件で行っても、ニッケルめっき層中への鉄の拡散が不十分となり、最表面に鉄が拡散していないニッケル単独の層が残存してしまう。この際においては、最表面に位置するニッケルの影響により、電池容器を電極や缶蓋等と溶接する際に溶接性が悪化するという問題や、実際の使用時において非水電解液中に最表面に位置するニッケルが溶出してしまい、これにより電池特性が低下してしまうという問題がある。

[0028] 一方で、このように厚みが $1.0\mu\text{m}$ 超である（ニッケルの量が $8.9\text{g}/\text{m}^2$ 超である）ニッケルめっき層に対し、表面まで鉄を熱拡散させ、得られる表面処理鋼板の最表面にニッケルめっき層が残存しない状態とするためには、熱拡散の条件をより高温、かつ、長時間（たとえば、上述した熱拡散処理条件より高温および長時間）とする必要があり、そのため、この場合には、鋼板に過度な熱が加わることとなってしまう、これにより、次のような問題がある。すなわち、熱拡散処理を連続焼鈍で行う場合には、連続焼鈍は製造ラインに組込まれて実施されるという性質上、熱処理時間の上限が制限さ

れる。そのため、連続焼鈍では、ニッケルめっき層の表面まで鉄を熱拡散させるために、熱処理温度を高温にして処理する必要がある、これにより、高温にさらされた鋼板の機械的特性が低下してしまうという問題がある。また、熱拡散処理を箱型焼鈍で行う場合には、上述した連続焼鈍とは異なり、熱処理時間を長くすることが可能であることから、熱処理温度を比較的低温にすることができ、鋼板の機械的特性の低下を防止することができる。しかしながら、箱型焼鈍では、通常は、箱型焼鈍炉中において鋼板をコイル状態で加熱する方法が用いられるため、コイル状態の鋼板が長時間加熱された結果、鋼板同士が張り付いてしまうという問題がある。

[0029] これに対して、本発明の電池容器用表面処理鋼板は、熱拡散処理を施す前におけるニッケルめっき層の厚みを上記範囲とすることにより、ニッケルめっき層の表面まで鉄を熱拡散させる際においても、適切な条件で熱処理温度を実施することができるため、鋼板の機械的特性の低下や、鋼板同士の張り付きを有効に防止することができる。

[0030] なお、熱拡散処理を施す前におけるニッケルめっき層の厚みの下限は、特に限定されないが、通常、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以上である。

[0031] <電池容器>

本発明の電池容器は、非水電解液を用いる電池を形成するために用いられ、上述した本発明の電池容器用表面処理鋼板を、最表層におけるNi/Feのモル比および厚みを上記範囲とした鉄-ニッケル拡散層が電池容器の内面側となるように成形加工して得られる。具体的には、本発明の電池容器は、上述した本発明の電池容器用表面処理鋼板を、絞り、しごき、DIまたはDTR成形にて、電池容器形状に成形することにより得ることができる。

[0032] 本発明の電池容器は、上述した本発明の電池容器用表面処理鋼板を用いたものであるため、電池容器として用いた場合に、非水電解液中への鉄やニッケルの溶出を抑制することができ、孔食や液漏れの発生、電池特性の低下を有効に防止することができるものである。

[0033] そのため、本発明の電池容器用表面処理鋼板は、たとえば、電解液として非水電解液が用いられるリチウムイオン電池などの電池容器として好適に用いられる。このような非水電解液を用いたリチウムイオン電池は、たとえば、本発明の電池容器用表面処理鋼板を用いて、以下のようにして製造することができる。まず、リチウムをドーブおよび脱ドーブすることが可能な活物質を有する負極合剤を、金属箔に塗布することで得た負極と、 Li_xMO_2 （Mは金属原子）で表す活物質を有する正極合剤を、金属箔に塗布することで得た正極とを準備し、準備した負極および正極を、セパレータを介して積層することで電極集電体を形成する。次いで、形成した電極集電体を、非水電解液が含浸された状態で、本発明の電池容器用表面処理鋼板を用いて形成した電池容器に収納し、負極と電池容器とを電氣的に接続した後、電池容器を密閉する。これにより、本発明の電池容器用表面処理鋼板を用いて、非水電解液を用いたリチウムイオン電池が製造される。

[0034] なお、このようなリチウムイオン電池の非水電解液としては、有機溶媒に支持電解質を溶解した有機電解液が用いられる。支持電解質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩としては、特に制限はないが、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 CF_3COOLi 、 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ などが挙げられる。

[0035] また、リチウムイオン電池の非水電解液に使用する有機溶媒としては、支持電解質を溶解できるものであれば特に限定されないが、ジメチルカーボネート（DMC）、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、メチルエチルカーボネート（MEC）、ビニレンカーボネート（VC）などのカーボネート類； γ -ブチロラクトン、ギ酸メチルなどのエステル類；1, 2-ジメトキシエタン（DME）、テトラヒドロフランなどのエーテル類；スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物類；などを、単独で用いてもよいし、2つ以上を組み合わせ用いてもよい。

[0036] 本発明の電池容器は、上述した本発明の電池容器用表面処理鋼板を用いてなるものであるため、電池の電解液としてこのような非水電解液を用いた場合においても、有機溶媒の種類、組合せ、混合比や、リチウム塩の種類、含有量によらず、電池容器の内面側から非水電解液への鉄やニッケルの溶出を有効に抑制することができる。

実施例

[0037] 以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

なお、各特性の評価方法は、以下のとおりである。

[0038] <鉄－ニッケル拡散層の厚みの測定>

高周波グロー放電発光分光分析装置（リガク社製、型番：System 3860T）を用いて、表面処理鋼板の表面から深さ方向に向かってNi強度の推移を測定していき、測定開始の時点を中心として、Ni強度が、Ni強度の最高値の1/10未満となった時点までの測定時間を算出し、算出した測定時間に基づいて鉄－ニッケル拡散層の厚みを求めた。なお、鉄－ニッケル拡散層の厚みの測定は、後述する実施例および比較例のうち、実施例1～8および比較例1～4についてのみ行った。

[0039] <最表層におけるNi/Feのモル比の測定>

まず、走査型オージェ電子分光分析装置（日本電子社製、型番：JAMP-9500F）を用いて、表面処理鋼板の表面の5箇所を測定し、各箇所におけるNiおよびFeの原子％をそれぞれ算出した。次いで、各箇所における算出結果から、NiおよびFeの原子％の平均値を算出し、算出した平均値に基づいて、Ni/Feのモル比（Niの原子％/Feの原子％）を求めた。なお、最表層におけるNi/Feのモル比の測定は、後述するすべての実施例および比較例について行った。

[0040] <スポット溶接性の評価>

図2に示すようにして、表面処理鋼板とニッケルタブとを用いて、表面処理鋼板のスポット溶接性の評価を行った。具体的には、まず、純ニッケル板

を圧延することにより製造されたニッケルタブ（厚み0.1 mm、幅5 mm、長さ40 mm）を準備し、準備したニッケルタブの先端から10 mmの部分（図2に示すスポット溶接位置付近）において、25点のエンボス加工を施した。次いで、表面処理鋼板を、幅10 mm、長さ40 mmに加工し、図2に示すように、表面処理鋼板と、ニッケルタブとを、スポット溶接位置で、荷重：30 N、通电時間：0.01秒、溶接電流：2.5 kA、溶接電極：ニクロム銅電極（電極径：φ3 mm）の条件にて溶接した。そして、引張試験機（ORIENTEC社製、型番：RIC-1350A）を用いて、表面処理鋼板を図2に示す左向きの矢印の方向に、ニッケルタブを図2に示す右向きの矢印の方向に、それぞれ同時に引っ張り、表面処理鋼板とニッケルタブとの溶接部分における最大点荷重を測定した。測定結果については、以下の基準にて評価を行った。結果を表2に示す。

◎：溶接部分における最大点荷重が14.5 kgf以上であった。

○：溶接部分における最大点荷重が13.0 kgf以上、14.5 kgf未満であった。

△：溶接部分における最大点荷重が12.3 kgf以上、13.0 kgf未満であった。

×：溶接部分における最大点荷重が12.3 kgf未満であった。

なお、スポット溶接性の評価結果においては、溶接部分における最大点荷重が12.3 kgf未満、すなわち、評価結果が×である場合には、該表面処理鋼板は、電池容器として用いた場合に、電極や缶蓋等との溶接性に劣るものであると判断した。スポット溶接性の評価は、後述する実施例および比較例のうち、実施例1～4，7，8および比較例5，6についてのみ行った。

[0041] <平均腐食電流密度の測定>

まず、表面処理鋼板を成形加工して得た電池容器から缶胴中央部を切り出し、予め用意した非水電解液中に浸漬した。ここで、非水電解液としては、エチレンカーボネート（EC）および1，2-ジメトキシエタン（DME）

を体積比 1 : 1 で混合した非水溶媒に、濃度が 1 M となるように LiPF_6 を添加した電解液を用いた。次いで、このような非水電解液中に浸漬した電池容器の缶胴中央部の内面側について、電圧 : 0.5 V (参照電極 : Ag/AgCl)、放電時間 : 1 時間の条件で定電位電解を行い、定電位電解中における電池容器の電流密度を測定し、1 時間の測定中における電流密度の平均値を平均腐食電流密度として算出した。平均腐食電流密度の測定は、後述する実施例および比較例のうち、実施例 1 ~ 8 および比較例 1 ~ 4 についてのみ行った。

[0042] なお、このようにして得られる平均腐食電流密度は、非水電解液に浸漬させて定電位電解させた際に、電池容器の内面側の表層に流れる電流密度を示す値であり、これにより、電池容器の内面側において電極反応が発生しているか否かを判断することができる。具体的には、平均腐食電流密度が $20 \text{ mA}/\text{dm}^2$ 超である場合に、電池容器の内面側において電極反応が起こっており、電池容器の内面側から非水電解液中へ鉄やニッケルが溶出しているものと判断することができる。そのため、本実施例においては、平均腐食電流密度が $20 \text{ mA}/\text{dm}^2$ 以下である場合に、電池容器の内面側から非水電解液中への鉄やニッケルの溶出が有効に抑制されているものと判断した。

[0043] 《実施例 1》

基体として、下記に示す化学組成を有する低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延板 (厚さ 0.25 mm) を焼鈍して得られた鋼板を準備した。

C : 0.045 重量%、Mn : 0.23 重量%、Si : 0.02 重量%、
P : 0.012 重量%、S : 0.009 重量%、Al : 0.063 重量%、
残部 : Fe および不可避免的不純物

[0044] そして、準備した鋼板について、アルカリ電解脱脂、硫酸浸漬の酸洗を行った後、下記条件にてニッケルめっきを行い、厚さ 0.5 μm のニッケルめっき層を形成した。

浴組成 : 硫酸ニッケル 300 g/L、塩化ニッケル 45 g/L、ほう酸 30 g/L、ピット抑制剤 (ラウリル酸ナトリウム) 0.4 ml/L

pH : 3 ~ 4 . 8

浴温 : 6 0 °C

電流密度 : 2 5 A / d m ²

[0045] 次いで、ニッケルめっき層を形成した鋼板について、連続焼鈍により、温度 7 0 0 °C、1 分、還元雰囲気の中で熱拡散処理を行なうことにより、鉄-ニッケル拡散層を形成し、表面処理鋼板を得た。

そして、このようにして得られた表面処理鋼板について、上述した方法にしたがって、鉄-ニッケル拡散層の厚みの測定、最表層における Ni / Fe のモル比の測定、およびスポット溶接性の評価を行った。結果を表 1 , 2 に示す。

[0046] 次いで、上記にて得られた表面処理鋼板を用いて、鉄-ニッケル拡散層が電池容器内面側となるように、多段絞り加工により、外径 1 3 . 8 mm、高さ 4 9 . 3 mm の円筒形の電池容器に成形加工することで電池容器を作製した。

そして、このようにして得られた電池容器の缶胴中央部の内面側について、上述した方法にしたがって、平均腐食電流密度の測定を行った。結果を表 1 および図 1 に示す。

[0047] なお、図 1 は、熱処理前のニッケルめっき層の厚みと、平均腐食電流密度との関係を示すグラフである。図 1 においては、上述した実施例 1 に加え、後述する実施例 2 ~ 8 および比較例 1 ~ 4 の結果を折れ線グラフで表示しており、熱拡散処理を行った温度条件ごとに折れ線グラフの線の種類を異ならせている。具体的には、図 1 においては、熱拡散処理の温度条件が 7 0 0 °C である場合には実線で表示し、8 0 0 °C である場合には破線で表示し、9 0 0 °C である場合には一点鎖線で表示している。また、図 1 のグラフ上においては、実施例 1 ~ 8 の結果は黒塗りのマーカーでプロットし、比較例 1 ~ 4 の結果は白抜きのマーカーでプロットした。

[0048] 《実施例 2 ~ 4》

熱処理前のニッケルめっき層を表 1 , 2 に示す各厚みにて形成するととも

に、熱拡散処理を施す際における温度を表 1, 2 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理鋼板および電池容器を作製し、同様にして評価を行った。結果を表 1, 2 および図 1 に示す。

[0049] 《実施例 5, 6》

熱処理前のニッケルめっき層を表 1 に示す各厚みにて形成するとともに、熱拡散処理を施す際における温度を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理鋼板および電池容器を作製した。次いで、得られた表面処理鋼板および電池容器について、上述した方法にしたがって、鉄-ニッケル拡散層の厚みの測定、最表層における Ni / Fe のモル比の測定、および平均腐食電流密度の測定を行った。結果を表 1 および図 1 に示す。

[0050] 《実施例 7, 8》

熱処理前のニッケルめっき層を表 1, 2 に示す各厚みにて形成するとともに、熱拡散処理を施す際における温度を表 1, 2 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理鋼板および電池容器を作製し、同様にして評価を行った。結果を表 1, 2 および図 1 に示す。

[0051] 《比較例 1 ~ 4》

熱処理前のニッケルめっき層を表 1 に示す各厚みにて形成するとともに、熱拡散処理を行う際における温度を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理鋼板および電池容器を作製した。次いで、得られた表面処理鋼板および電池容器について、上述した方法にしたがって、鉄-ニッケル拡散層の厚みの測定、最表層における Ni / Fe のモル比の測定、および平均腐食電流密度の測定を行った。結果を表 1 および図 1 に示す。

[0052] 《比較例 5, 6》

ニッケルめっき層を表 2 に示す各厚みにて形成し、その後、熱拡散処理を実施しなかった（鉄-ニッケル拡散層を形成しなかった）以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理鋼板および電池容器を作製した。次いで、得られた表面処理鋼板および電池容器について、上述した方法にしたがって、最表層における Ni / Fe のモル比の測定、およびスポット溶接性の評価を行った。

。結果を表2に示す。なお、比較例5，6においては、最表層におけるNi／Feのモル比の測定結果が、9程度と大きい値となり、これにより、鋼板の鉄がニッケルめっき層に拡散しておらず、最表層がほぼニッケルで構成されていることが確認された。

[0053] [表1]

表 1

	ニッケルめっき層 の厚み [μm]	熱拡散処理条件		鉄-ニッケル拡散層 の厚み [μm]	Ni/Fe のモル比	平均腐食電流密度 [mA/dm ²]
		温度 [°C]	時間 [min]			
実施例1	0.5	700	1	0.86	7.00	6.3
実施例2	1.0	700	1	1.60	7.33	0.9
実施例3	0.5	800	1	0.88	2.98	0.9
実施例4	1.0	800	1	1.74	6.13	0.8
実施例5	0.1	900	1	0.60	0.19	6.5
実施例6	0.25	900	1	0.83	0.36	2.9
実施例7	0.5	900	1	1.12	1.92	3.1
実施例8	1.0	900	1	1.30	4.98	2.1
比較例1	0.1	700	1	0.32	1.01	29.2
比較例2	0.25	700	1	0.55	5.90	37.7
比較例3	0.1	800	1	0.36	0.47	74.7
比較例4	0.25	800	1	0.57	1.07	26.9

[0054] [表2]

表 2

	ニッケルめっき層 の厚み [μm]	熱拡散処理条件		Ni/Fe のモル比	スポット 溶接性
		温度 [°C]	時間 [min]		
実施例1	0.5	700	1	7.00	△
実施例2	1	700	1	7.33	△
実施例3	0.5	800	1	2.98	◎
実施例4	1	800	1	6.13	○
実施例7	0.5	900	1	1.92	◎
実施例8	1	900	1	4.98	○
比較例5	0.5	なし		9.01	×
比較例6	1	なし		9.13	×

[0055] 表1，2および図1に示すように、鉄-ニッケル拡散層の最表層におけるNi／Feのモル比が7.5以下であり、かつ、鉄-ニッケル拡散層の厚み

が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以上である実施例1～8は、平均腐食電流密度の値が、いずれも 20 mA/dm^2 以下である 6.5 mA/dm^2 以下の値となり、電池容器の内面側から非水電解液中への鉄やニッケルの溶出が有効に抑制されたものであった。また、スポット溶接性の評価を行った実施例1～4, 7, 8については、スポット溶接性の評価結果が良好であり、溶接性に優れているという結果となった。

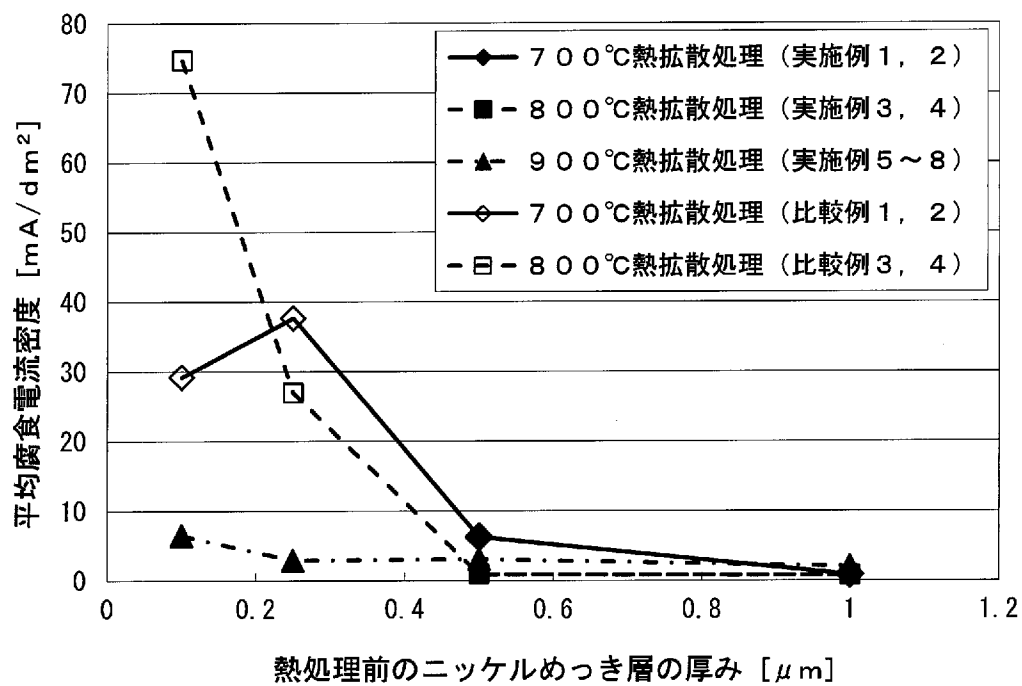
[0056] これに対し、鉄－ニッケル拡散層の厚みが $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 未満である比較例1～4は、平均腐食電流密度の値が、いずれも 20 mA/dm^2 超である 26.9 mA/dm^2 以上の値となり、電池容器の内面側から非水電解液中へ鉄やニッケルが溶出したという結果となった。また、熱拡散処理を実施せず、最表面における Ni/Fe のモル比が7.5超である比較例5, 6は、スポット溶接性の評価結果が悪く、溶接性に劣るという結果となった。

請求の範囲

- [請求項1] 電解液として非水電解液を用いる電池の電池容器を形成するための電池容器用表面処理鋼板であって、
- 鋼板の、少なくとも電池容器の内面側となる面にニッケルめっき層を形成した後に、熱拡散処理を行うことにより形成された鉄－ニッケル拡散層を有し、
- 前記鉄－ニッケル拡散層の最表層におけるNiとFeとの比率が、 Ni/Fe のモル比で7.5以下であり、かつ、前記鉄－ニッケル拡散層の厚みが0.6 μm 以上であることを特徴とする電池容器用表面処理鋼板。
- [請求項2] 熱拡散処理を施す前における前記ニッケルめっき層の厚みが1.0 μm 以下であることを特徴とする請求項1に記載の電池容器用表面処理鋼板。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の電池容器用表面処理鋼板を成形加工してなる電池容器。
- [請求項4] 請求項3に記載の電池容器を用いてなる電池。

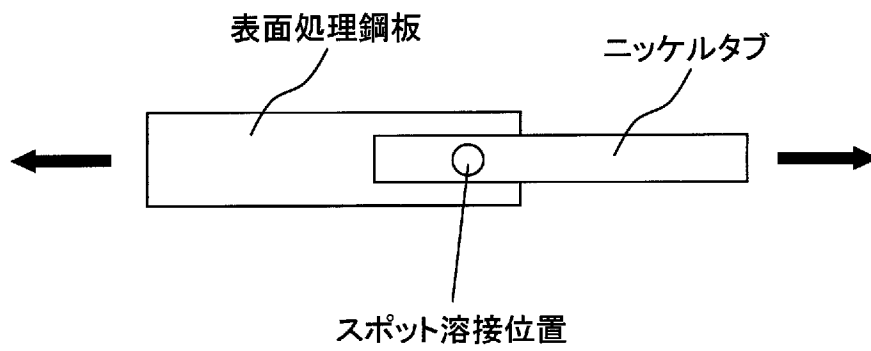
[図1]

図 1



[図2]

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/072140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D5/50(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

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)

C25D5/50, C25D5/26, H01M2/02

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2002-208382 A (Nippon Steel Corp.), 26 July 2002 (26.07.2002), claims; paragraph [0008]; table 1 (Family: none)	1-2
X	JP 2005-085479 A (Nippon Steel Corp.), 31 March 2005 (31.03.2005), claims; paragraphs [0001], [0010] to [0020] (Family: none)	1-4
X	JP 2008-041527 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; paragraphs [0001], [0020] to [0038] & US 2009/0311595 A1 & EP 2051313 A1 & WO 2008/018532 A1 & CN 101501884 A & KR 10-2009-0064360 A	1-4

☐ 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
29 October, 2013 (29.10.13)

Date of mailing of the international search report
05 November, 2013 (05.11.13)

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（I P C））

Int.Cl. C25D5/50(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C25D5/50, C25D5/26, H01M2/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X	JP 2002-208382 A（新日本製鐵株式会社）2002.07.26, 特許請求の範囲、段落【0008】、表1 （ファミリーなし）	1-2
X	JP 2005-085479 A（新日本製鐵株式会社）2005.03.31, 特許請求の範囲、段落【0001】、【0010】－【0020】 （ファミリーなし）	1-4

☒ 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

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 5 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

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）

4 E

3 5 4 8

市枝 信之

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 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
X	JP 2008-041527 A (松下電器産業株式会社) 2008.02.21, 特許請求の範囲、段落【0001】、【0020】－【0038】 & US 2009/0311595 A1 & EP 2051313 A1 & WO 2008/018532 A1 & CN 101501884 A & KR 10-2009-0064360 A	1-4