

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第6016987号

(P6016987)

(45) 発行日 平成28年10月26日 (2016.10.26)

(24) 登録日 平成28年10月7日 (2016.10.7)

(51) Int.Cl. F I
H O 1 M 2/02 (2006.01)
H O 1 M 2/02 K
H O 1 M 2/02 F

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-110227 (P2015-110227)	(73) 特許権者	714003416
(22) 出願日	平成27年5月29日 (2015.5.29)		日新製鋼株式会社
審査請求日	平成28年5月23日 (2016.5.23)		東京都千代田区丸の内三丁目4番1号
早期審査対象出願		(74) 代理人	110000338
			特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
		(72) 発明者	上田 大地
			東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内
		(72) 発明者	松尾 正一
			東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 電池外装用ステンレス箔、およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸化物として存在する Fe および Cr を 35 mol % 以上、 SiO_2 を 40 mol % 以下含有し、厚みが 2 nm 以上の酸化皮膜を有し、

圧延方向に直交する方向の算術平均粗さ R_a が 0.02 μm 以上 0.1 μm 未満である電池外装用ステンレス箔。

【請求項 2】

前記酸化皮膜の厚みが 5 nm 以下である請求項 1 に記載の電池外装用ステンレス箔。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の電池外装用ステンレス箔の製造方法であって、

圧延方向に直交する方向の算術平均粗さ R_a が 0.02 μm 以上 0.1 μm 未満である圧延ステンレス箔を得る工程と、

露点 $-40 \sim -60^\circ\text{C}$ かつ H_2 分圧 75 % 以上の還元雰囲気下にて $900 \sim 1180^\circ\text{C}$ で前記圧延ステンレス箔を焼鈍して前記酸化皮膜を形成する工程とを含む、電池外装用ステンレス箔の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばリチウムイオン二次電池の容器などに好適な電池外装用ステンレス箔に関する。

10

20

【背景技術】

【0002】

ニッケル-カドニウム電池、ニッケル-水素電池、リチウムイオン二次電池などの二次電池は、携帯電話やノートパソコンなど電子・電気機器に用いられている。特に、リチウムイオン二次電池は、重量エネルギー密度が大きく、小型・軽量化に適しており、携帯電話やモバイル機器に多用されている。さらに近年では、電動工具、電気自動車、ハイブリッド車、小型衛星などの蓄電池にも使われ、幅広い分野で使用されている。

【0003】

これらの分野では小型・軽量化、重量エネルギー密度向上、安全性およびコストダウンなどが求められている。リチウムイオン二次電池などの電池外装用材料には一般的に片面または両面に樹脂をラミネート被覆した金属箔が用いられており、熱圧着（ヒートシール）にて電池容器を作製している。上記のニーズの高まりにともない電池容器はデッドスペースがなく電池部品を効率よく充填できる形状が要求される。そのため、電池外装用材料には張り出し成形などのプレス加工性に優れた金属箔が求められ、薄肉化かつプレス加工が容易なアルミニウム箔またはアルミニウム合金箔がよく用いられている。例えば、特許文献1には、Feを0.6%以上含むアルミニウム合金箔にポリプロピレン（PP）をラミネート被覆した電池外装用材料が小型・軽量化に有効であることが開示されている。

【0004】

しかしながら、さらに薄肉化が進むとアルミニウム箔の破断強度が低下し、プレス加工時において材料の破断が起きやすくなる。また電池外装用材料に振動、衝撃、突き刺しなどの外力が加えられた際に材料の変形や破壊が生じ、内部電解液の漏洩が危惧される。

【0005】

また、現状のリチウムイオン二次電池には炭酸エチレンとジアルキル炭酸エステルの混合溶液にLiPF₆を溶解させた電解液が用いられており、水と反応することでフッ化水素を生成することが知られている。フッ化水素は腐食性が非常に強いため電解液が漏洩すると、リチウムイオン二次電池を搭載した装置に大きな損害を与える可能性が高い。そのため、安全性の観点から電池外装用材料である金属箔には、破断強度が高い材料が求められている。

【0006】

そのため、近年、上記の要求特性を満たす電池外装用材料としてステンレス箔を用いる技術が開発されている。ステンレス箔は、一般的に引張強さなどの強度がアルミニウム箔の数倍近い高強度を有しており、従来よりも薄肉化可能かつ安全性の高い電池外装用材料である。

【0007】

ところで、電池外装用材料には、電解液と接触する面にラミネート被覆した樹脂と金属箔との密着性が重要となる。樹脂と金属箔間の密着性が劣ると、時間経過とともに電解液が樹脂に浸透し金属箔面に到達した際に樹脂と金属箔の剥離が生じ、電解液が漏れ出す危険性がある。ステンレス箔自体の樹脂に対する密着性を向上させる方法として、ステンレス箔を還元雰囲気中で熱処理することで密着性に優れた酸化皮膜を形成する技術が特許文献2、3に開示されている。

【0008】

特許文献2では、ランダムな研磨目またはヘアライン研磨目を付けたステンレス鋼板を800℃以上で光輝焼鈍することでSiを50mol%以上濃化させた酸化皮膜を形成し、エポキシやポリエステル系樹脂との密着性を向上させている。

【0009】

特許文献3では、ヘアライン研磨や粗い圧延ロールを用いることで算術平均粗さRaを0.1μm以上としたステンレス箔を600～800℃で焼鈍し、酸素を20mol%以上60mol%以下含み、かつFeよりもCrが多く含まれる酸化皮膜を形成することでポリオレフィン系樹脂との密着性を向上させている。

【0010】

また、特許文献4には、大気圧下のコロナ放電により発生させたプラズマ水蒸気をステンレス鋼板表面に接触させ、鋼板表面を金属水酸化物（ヒドロキシ基： $-OH$ ）リッチとすることで、塗装後の塗膜密着性を向上させる技術が開示されている。この技術は、鋼板表面の水酸化物と、塗膜中のヒドロキシ基、カルボキシ基（ $-COOH$ ）などとの間の水素結合や脱水縮合反応を利用している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開平10-208708号公報（1998年8月7日公開）

【特許文献2】特開2005-001245号公報（2005年1月6日公開）

10

【特許文献3】特開2012-033295号公報（2012年2月16日公開）

【特許文献4】特開2011-046981号公報（2011年3月10日公開）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかしながら、特許文献2に示されている技術を電池外装用材料のステンレス箔に適用した場合、酸化皮膜中にSiが濃化しているため、電解液と水が反応しフッ化水素が生成された際にフッ化水素がSi-Oの結合を優先的に開裂し、電解液浸漬後における樹脂との密着性が低下するという問題が生じる。

【0013】

20

また、特許文献3に示される技術では、600～800℃で焼鈍することで酸化皮膜中のSiの濃化を抑制し、かつ、算術平均粗さRaを0.1μm以上とすることで加工硬化による原子の拡散係数変化を用いて酸化皮膜中にFeよりもCrが多く含有させることで樹脂との密着性を向上させているものの、更なる密着性の向上が望まれている。二次電池では充電時に温度が高くなり、冷熱衝撃（温度変化）が繰り返し生じる。このような冷熱衝撃後におけるステンレス箔と樹脂との密着性の向上が望まれる。また、電解液浸漬後におけるステンレス箔と樹脂との密着性の更なる向上も望まれている。

【0014】

また、特許文献4に示される技術では、コロナ放電のような特殊な処理を行う必要があり、製造工程が複雑となるという問題がある。

30

【0015】

本発明は、上記の問題に鑑みてなされたものであり、コロナ放電のような特殊な処理を行うことなく、冷熱衝撃後および電解液浸漬後における樹脂との密着性が優れた電池外装用ステンレス箔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】

【0016】

本発明者らが鋭意検討を行った結果、焼鈍条件によって酸化皮膜中の水酸化物として存在する金属元素の含有率を調整するとともに、酸化皮膜の厚みの下限値を設定し、かつ、酸化皮膜の算術平均粗さを調整することにより、電池外装用ステンレス箔と樹脂との密着性が優れることを見出して、本発明を完成するに至った。

40

【0017】

すなわち、本発明に係る電池外装用ステンレス箔は、水酸化物として存在する金属元素を35mol%以上、 SiO_2 を40mol%以下含有し、厚みが2nm以上の酸化皮膜を有し、圧延方向に直交する方向の算術平均粗さRaが0.02μm以上0.1μm未満である。

【0018】

さらに、本発明に係る電池外装用ステンレス箔は、前記酸化皮膜の厚みが5nm以下であることが好ましい。

【0019】

さらに、本発明に係る電池外装用ステンレス箔は、露点-40～-60℃かつ H_2 分圧

50

75%以上の還元雰囲気下にて900～1180℃で圧延ステンレス箔を焼鈍してなることが好ましい。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、酸化皮膜中における水酸化物として存在する金属元素の含有率を35mol%以上と高くしているため、樹脂との密着性が向上する。また、酸化皮膜中のSiO₂の含有率を40mol%以下とすることで、電解液浸漬後における樹脂との密着性を向上させることができる。そして、酸化皮膜の厚みを2nm以上とすることで、樹脂との密着性を向上させる効果を十分に得ることができる。さらに、酸化皮膜を有する電池外装用ステンレス箔における圧延方向と直交する方向の算術平均粗さRaを0.02μm以上0.1μm未満とすることで、電池外装用ステンレス箔と樹脂との間の空気の巻き込みに起因する、冷熱衝撃後および電解液浸漬後の樹脂との密着性低下を抑制することができる。これにより、コロナ放電のような特殊な処理を行うことなく、冷熱衝撃後および電解液浸漬後における樹脂との密着性が優れた電池外装用ステンレス箔を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の実施形態に係る電池外装用ステンレス箔の断面図である。

【図2】電池外装用ステンレス箔の酸化皮膜に対するX線光電子分光分析のFeスペクトルを示す図である。

20

【図3】電池外装用ステンレス箔における表面からの分析深さと、FeおよびOの元素比率との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の一実施形態に係る、冷熱衝撃後および電解液浸漬後における樹脂との密着性が優れた電池外装用ステンレス箔について以下に説明する。なお、以下の記載は発明の趣旨をより良く理解させるためのものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。また、本出願において、「A～B」とは、A以上、B以下であることを示している。

【0023】

30

図1は、本実施形態に係る電池外装用ステンレス箔を示す断面図である。図示されるように、電池外装用ステンレス箔1の表面に酸化皮膜1aが形成されている。電池外装用ステンレス箔1は、少なくとも、ステンレス鋼板を圧延ロールを用いて圧延し、所定の厚みの圧延ステンレス箔を作製する圧延工程と、圧延工程により得られた圧延ステンレス箔を焼鈍する焼鈍工程とを経て製造される。また、電池外装用ステンレス箔1の表面を所望の粗度にするために、必要に応じて、圧延工程後に研磨工程を行ってもよい。このようにして得られた電池外装用ステンレス箔1の酸化皮膜1aの表面に図示しない樹脂がラミネート被覆され、電池容器の形状に加工される。

【0024】

電池外装用ステンレス箔1を構成するステンレス鋼の鋼種は、オーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系など特に限定されず、例えば、SUS304、SUS430、SUS316などが挙げられる。ただし、固溶化熱処理状態において展延性に優れ加工性が高く、かつ加工硬化が大きく成形後の強度が大きいオーステナイト系ステンレスが好ましい。

40

【0025】

電池外装用ステンレス箔1の厚みは、例えば5～100μmであり、電池外装用材料として必要な強度および軽量化の観点から5～30μmであることがより好ましい。電池外装用ステンレス箔1は、圧延ロールを用いて製造されるため、圧延ロール間隔を調整することで厚みが制御される。

【0026】

50

酸化皮膜 1 a は、コロナ放電のような特殊な処理を行うことなく、圧延工程により得られた圧延ステンレス箔を還元雰囲気下で焼鈍することにより、電池外装用ステンレス箔 1 の表面に形成される。本実施形態の酸化皮膜 1 a は、ステンレス含有金属のうち水酸化物として存在する金属元素を 35 mol % 以上、酸化物として存在する Si (すなわち SiO₂) を 40 mol % 以下含有することを特徴としており、これにより樹脂との密着性を向上させている。

【0027】

ここで、酸化皮膜 1 a における水酸化物として存在する金属元素の含有率は、水酸化物として存在する金属元素の含有量の和を、酸化物または水酸化物として存在する金属元素の含有量の和で割った値を示している。ステンレスの成分から、酸化皮膜 1 a は、Fe、Cr、Mn、Si の酸化物または水酸化物を多く含む。そのため、酸化物または水酸化物として存在する Fe、Cr、Mn、Si の含有量の和を分母とし、水酸化物として存在する金属元素の含有量の和を分子とすることで、水酸化物として存在する金属元素の含有率を求めることができる。例えば、水酸化物として存在している金属元素のほとんどが Fe および Cr である場合、水酸化物として存在する Fe および Cr の含有量の和を酸化物または水酸化物として存在する Fe、Cr、Mn、Si の含有量の和で割った値を水酸化物として存在する金属元素の含有率とすればよい。

【0028】

また、酸化皮膜 1 a における SiO₂ の含有率は、酸化物として存在する Si の含有量を酸化物または水酸化物として存在する Fe、Cr、Mn、Si の含有量の和で割った値である。

【0029】

酸化皮膜 1 a における水酸化物として存在する金属元素の含有率を 35 mol % 以上とすることにより、酸化皮膜 1 a 中の水酸化物のヒドロキシ基が樹脂に含まれるカルボキシ基などと水素結合することで、酸化皮膜 1 a とラミネート被覆される樹脂との密着性が向上する。水酸化物として存在する金属元素の含有率が 35 mol % 未満になると、ヒドロキシ基が不足し、酸化皮膜 1 a と樹脂との密着性が十分でない場合がある。なお、水酸化物として存在する金属元素の含有率の上限は特に限定されない。

【0030】

また、酸化皮膜 1 a 中の SiO₂ が 40 mol % 以下と少ないため、電池内部の電解液と水が反応することによりフッ化水素が生成されたとしても、フッ化水素による影響を受けにくい。

【0031】

なお、水酸化物として存在する金属元素の含有率が 35 mol % 以上となる酸化皮膜 1 a は、圧延工程により得られた圧延ステンレス箔を、露点 -40 ~ -60 °C かつ H₂ 分圧 75 % 以上の還元雰囲気下において 900 °C ~ 1180 °C で焼鈍させることにより得ることができる。900 °C ~ 1180 °C の焼鈍温度は、特許文献 3 の技術と比較して高く、軟化焼鈍域かそれに近い温度域であるため、電池外装用ステンレス箔 1 の加工性を向上させることができる。なお、フェライト系ステンレスを用いた場合、軟化焼鈍域である 900 ~ 1000 °C で焼鈍することがより好ましく、オーステナイト系ステンレスを用いた場合、溶体化焼鈍域である 1000 ~ 1100 °C で焼鈍することがより好ましい。

【0032】

酸化皮膜 1 a の厚みは 2 nm 以上である。酸化皮膜 1 a の厚みが 2 nm 未満であると、樹脂との密着性を向上させる効果を十分に得ることができない。また、酸化皮膜 1 a の厚みは 5 nm 以下であることが好ましい。酸化皮膜 1 a の厚みが 5 nm を超えると、テンパーカラー発生の原因となり審美性が低下するためである。

【0033】

また、電池外装用ステンレス箔 1 の圧延方向に対して直交する方向における、酸化皮膜 1 a の算術平均粗さ Ra (つまり、電池外装用ステンレス箔 1 の算術平均粗さ Ra) (JIS B 0601) は、0.02 μm 以上 0.1 μm 未満である。

【0034】

電池外装用ステンレス箔1の表面（つまり、酸化皮膜1aの表面）に樹脂をラミネート被覆する際に樹脂と酸化皮膜1aとの間に空気が巻き込まれた場合、電池外装用ステンレス箔1を用いた二次電池の充電時に温度が高くなると、樹脂と酸化皮膜1aとの間の空気が膨張し、樹脂の剥離が発生する可能性がある。そのため、酸化皮膜1aと樹脂との間に空気が巻き込まれないように、樹脂をラミネート被覆する際におけるラミネートロールのニップ線圧（樹脂を酸化皮膜1aに押し付ける圧力）を高める必要がある。ニップ線圧を高める場合には、所望の樹脂厚みよりも薄くなることを防止するために、樹脂量を適宜調整する必要がある。しかしながら、酸化皮膜1aを有する電池外装用ステンレス箔1の算術平均粗さRaを0.1 μm 未満にすることにより、樹脂をラミネート被覆する際におけるラミネートロールのニップ線圧が低くても、樹脂と酸化皮膜1aとの間に空気が巻き込まれにくくなり、当該空気に起因した樹脂の剥離を防止することができる。また、ニップ線圧を高める必要がないため、所望の樹脂厚みを得やすくなる。

10

【0035】

また、電池外装用ステンレス箔1の算術平均粗さRaが0.1 μm 以上であると、樹脂との界面を形成する酸化皮膜1aの表面の微細な凹部に電解液が浸透して溜まりやすく、電解液浸漬後における樹脂と酸化皮膜1aとの密着性の低下が生じる可能性がある。しかしながら、電池外装用ステンレス箔1の算術平均粗さRaを0.1 μm 未満とすることで、電解液浸漬後における樹脂と酸化皮膜1aとの密着性の低下を抑制できる。

20

【0036】

なお、電池外装用ステンレス箔1の算術平均粗さRaは、圧延工程で用いる圧延ロールの表面粗度、または、圧延後の研磨工程により調整することができる。0.02 μm 以上の算術平均粗さRaであれば、圧延後の研磨工程がなくても、圧延工程における圧延ロールの表面粗度を適宜選択することにより容易に実現することができる。

【0037】

なお、酸化皮膜1aの厚みは数nmオーダーであり、酸化皮膜1aを形成する焼鈍工程前のステンレス箔の算術平均粗さRaがそのまま焼鈍工程後も維持される。

【0038】

また、電池外装用ステンレス箔1には化成処理が行われていてもよい。化成処理膜を形成することで、樹脂との密着性がより優れた電池外装用ステンレス箔1を得ることができる。化成処理膜の種類および塗布方法は特に限定されるものではない。例えば、化成処理膜の一般的な種類である、クロメート処理によるクロム系化成処理膜や、シランカップリング剤などを用いてもよい。また、塗布方法の一般的な方法である、浸漬法、スプレー法、ロールコート法、バーコート法などを用いてもよい。ただし、塗布量管理の観点から、ロールコート法およびバーコート法がより好ましい。

30

【0039】

電池外装用ステンレス箔1の両面または片面には、酸化皮膜1aの表面上に、ポリオレフィン系やポリエステル系などの樹脂がラミネート被覆される。ラミネート被覆される樹脂は、耐薬品性の高いポリプロピレンやポリエチレンテレフタラートを主成分とした樹脂組成物であり、電解液と接する面に特に用いられる。また、ラミネート被覆される樹脂は、主成分がポリプロピレンやポリエチレンテレフタラートであればよく、官能基を導入または酸変性した変性樹脂などが共重合されていてもよい。共重合組成としては、ポリプロピレンやポリエチレンテレフタラートが50質量%以上であることが好ましい。

40

【0040】

電池外装用ステンレス箔1に樹脂をラミネート被覆する方法は、特に限定されるものではないが、一般的な方法として、電池外装用ステンレス箔1に接着剤を塗布し、フィルム状の樹脂を熱圧着にて被覆する熱ラミネート法や、電池外装用ステンレス箔1に接着剤を塗布し、Tダイ付の押出し機で熔融した樹脂を押出し直後に被覆する押出しラミネート法などがある。

【0041】

50

上記のように樹脂を被覆した電池外装用ステンレス箔1をプレス加工することで電池容器の形状に成形することができる。プレス加工方法は特に限定されるものではないが、一般的な方法として、張り出し加工、絞り加工などを用いればよい。電池容器の形状は、直方体の角筒形状や円筒形状など、特に限定されない。

【0042】

本実施形態の電池外装用ステンレス箔1を用いて二次電池を製造するには、上記のように成形加工して得られた電池容器に、正極や負極、セパレータなどの電池素子、電解液などの電池内容物を収容し、熱融着により接着すればよい。二次電池の種類は、リチウムイオン電池、リチウムポリマー電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池など、特に限定されない。

10

【0043】

本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、上記説明において開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【実施例】

【0044】

以下、本発明に係る電池外装用ステンレス箔の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。

【0045】

<実施例1～5、比較例1～4>

20

表1に示す成分を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなるSUS304のステンレス鋼板を冷間圧延し、厚さ20μmのステンレス箔を得た。

【0046】

【表1】

鋼種	成分 (mass%)						
	C	Si	Mn	Ni	Cr	P	S
SUS304	0.071	0.57	0.80	8.09	18.1	0.03	0.004

【0047】

30

圧延工程後のステンレス箔の表面における、圧延方向に対して直交する方向の算術表面粗さRaを触針式表面粗さ測定機を用いて測定したところ、 $Ra = 0.05 \mu m$ であった。

【0048】

次に、圧延工程により得られた圧延ステンレス箔を表2に示す複数の条件にて焼鈍することで実施例1～5および比較例1～4に係る電池外装用ステンレス箔を製造し、各電池外装用ステンレス箔表面の酸化皮膜の元素比率および厚みを分析した。

【0049】

酸化皮膜における含有元素であるFe、Cr、Si、Mnの含有率はX線光電子分光分析（島津製作所製；AXIS NOVA）を用いてX線源MgK α にて分析した。各元素のスペクトルについて、金属結合および酸化物、水酸化物の結合エネルギーに相当するピークを分離し、それぞれの積分強度を算出した。Feのスペクトルの一例を図2に示す。Feの水酸化物に対応するピークの積分強度の和をFe、Cr、Si、Mnそれぞれの酸化物および水酸化物に対応するピークの積分強度の和で割った値を、酸化皮膜中の水酸化物として存在するFe含有率（mol%）とした。同様に、Feの酸化物に対応するピークの積分強度の和をFe、Cr、Si、Mnそれぞれの酸化物および水酸化物に対応するピークの積分強度の和で割った値を、酸化皮膜中の酸化物として存在するFe含有率（mol%）とした。他元素においても同様の方法で含有率を算出した。

40

【0050】

なお、Siについては、水酸化物に対応するピークが見られないので酸化物として存在

50

する Si の含有率のみを表 2 に示している。また、酸化物または水酸化物として存在する Mn は微量であったため表 2 では記載を省略している。表 2 において、 Σ 水酸化物は、水酸化物として存在する Fe および Cr の含有率の和を示し、 Σ 酸化物は、酸化物として存在する Fe および Cr の含有率の和を示している。

【0051】

酸化皮膜の厚みは、次の手順により測定した。オージェ電子分光分析（JEOL 社製；JAMP-9500F）を用いて電子線を照射し、Fe、O のオージェ遷移過程によって発生するオージェ電子の運動エネルギー強度を $50 \mu\text{m}^2$ の分析範囲にて測定した。各スペクトルの強度値に基づく定量分析と Ar イオン銃によるエッチングを行い、 SiO_2 の標準試料を用いてスパッタリング速度を厚み換算した分析深さと Fe および O の元素比率との関係を求めた。図 3 は、分析深さと Fe および O の元素比率との関係を示すグラフの一例である。得られた Fe と O の曲線が交わった位置の分析深さを酸化皮膜の厚みとした。

10

【0052】

【表 2】

No.	焼鈍条件			酸化皮膜中の元素比率 (mol%)								酸化皮膜 厚み (nm)
	温度 (°C)	露点 (°C)	H ₂ 分圧 (%)	Fe		Cr		Si	Fe+Cr			
				水酸化物	酸化物	水酸化物	酸化物		Σ 水酸化物	Σ 酸化物		
実施例1	1030	−50	100	48	18	13	9	4	61	27	3	
実施例2	1100	−60	90	50	21	13	9	2	63	30	2	
実施例3	1180	−60	100	53	23	14	8	0	67	31	2	
実施例4	1000	−40	75	36	22	11	9	19	47	31	3	
実施例5	900	−40	75	31	15	9	8	34	40	23	4	
比較例1	870	−35	75	8	11	13	17	43	21	28	7	
比較例2	950	−50	60	10	16	15	14	41	25	30	4	
比較例3	1000	−35	100	14	16	12	9	42	26	25	6	
比較例4	1200	−65	100	42	35	14	8	0	56	43	1	

【0053】

次に、上記のようにして製造された実施例1～5および比較例1～4に係る電池外装用ステンレス箔の温度が100℃になるようにオーブンで加熱した後、その片面に厚さ30μmの酸変性ポリプロピレンフィルム（アドマーQE060#30、東セロ株式会社製）を6.5N/mmのニップ線圧で熱ラミネート法にて仮ラミネートし、さらに仮ラミネー

10

20

30

40

50

トした電池外装用ステンレス箔を160℃のオーブンで60秒間加熱して、積層体を作製した。

【0054】

上記積層体について、張り出し加工を50×50mmの面積で行い、以下の基準にて加工性を評価した。

◎：張り出し高さが5mm以上においても、電池外装用ステンレス箔の割れが生じない。

○：張り出し高さが3mm以上5mm未満において、電池外装用ステンレス箔に割れが生じる。

×：張り出し高さが3mm未満において、電池外装用ステンレス箔に割れが生じる。

【0055】

また、上記積層体について、酸変性ポリプロピレンフィルムと電池外装用ステンレス箔との密着性を、冷熱衝撃試験および電解液浸漬試験にて評価した。

【0056】

冷熱衝撃試験は、積層体の環境を低温状態と高温状態とに交互に繰り返すことで温度変化を与え、当該温度変化にともなう膨張と収縮により、異種材料の接合部の膨張率の違いから生じる応力にて剥離などを評価する方法である。ここでは、120℃×1時間、-40℃×1時間を1サイクルとし、300サイクルの冷熱衝撃試験前後で90°ピール試験（剥離試験）を行い、以下のように酸変性ポリプロピレンフィルムと電池外装用ステンレス箔との密着性を評価した。

◎：冷熱衝撃試験後のピール強度が、試験前の80%以上。

○：冷熱衝撃試験後のピール強度が、試験前の40%以上80%未満。

×：冷熱衝撃試験後のピール強度が、試験前の40%未満。

【0057】

電解液浸漬試験は、上記積層体を電解液に浸漬し、電解液が浸透した際の酸変性ポリプロピレンフィルムと電池外装用ステンレス箔との密着性を評価する方法である。酸変性ポリプロピレンフィルムを被覆した電池外装用ステンレス箔に旧JIS K5400に従った切れ込みを入れて100個の基盤目を作製し、エチレンカーボネート（EC）／ジメチルカーボネート（DMC）／ジエチルカーボネート（DEC）＝1／1／1（体積比）の混合溶媒にLiPF₆を1mol/L溶解した60℃の電解液に48時間浸漬した。浸漬後、テープ剥離試験を行い、以下の基準にて密着性を評価した。

◎：カットの線に沿って剥離した樹脂が20個以内。

○：カットの線に沿って剥離した樹脂が20個以上40個未満。

×：カットの線に沿って剥離した樹脂が40個以上。

上記の加工性および密着性の評価結果を表3に示す。

【0058】

10

20

30

【表 3】

No.	加工性	密着性	
		冷熱衝撃試験	電解液浸漬試験
実施例1	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎
実施例4	◎	◎	◎
実施例5	○	◎	○
比較例1	×	○	×
比較例2	◎	○	×
比較例3	◎	◎	×
比較例4	◎	×	×

10

【0059】

表3に示されるように、水酸化物として存在する金属元素（ここではFeおよびCr）を35mol%以上、SiO₂を40mol%以下含有する酸化皮膜を有するとともに、酸化皮膜の厚みが2nm以上である実施例1～5では、加工性および密着性の評価結果が○または◎であった。実施例5では、焼鈍温度が比較的低く、水酸化物として存在する金属元素の含有率が下限値35mol%に近く、かつ、Si含有率が上限値40mol%に近いと、他の実施例1～4に比べて、加工性および電解液浸漬後の密着性で劣る結果となった。

20

【0060】

比較例1では、焼鈍温度が900℃未満とさらに低く、Si含有率が40mol%を超えたため、加工性および電解液浸漬後の密着性で×の評価結果となった。また、比較例2、3では、焼鈍温度は900℃を超えるものの、露点またはH₂分圧の還元条件が実施例1～5に比べて低く、酸化皮膜のSi含有率が40mol%を超えたため、電解液浸漬後の密着性で×の評価結果となった。また、比較例1～3では水酸化物として存在する金属元素の含有率が35mol%を下回り、特に水酸化物として存在する金属元素の含有率が低い比較例1、2では、冷熱衝撃試験後の密着性が実施例1～5よりも劣る結果となった。

30

【0061】

比較例4では、焼鈍における還元条件が実施例1～5に比べて高いため、酸化皮膜の厚みが1nmと薄く、密着性を確保することができなかった。

【0062】

<実施例6、7、比較例5>

ステンレス鋼板を冷間圧延する際に、仕上げ粗さが異なる圧延ロールを用いる点を除いて上記の実施例1と同様の条件で、実施例6、実施例7および比較例5に係る電池外装用ステンレス箔を得た。圧延工程後の圧延ステンレス箔における、圧延方向に対して直交する方向の算術表面粗さRaを表4に記す。また、焼鈍工程後の電池外装用ステンレス箔における酸化皮膜の厚みの分析結果も合わせて表4に示す。なお、酸化皮膜の元素比率の分析結果は、実施例1と同じであった。

40

【0063】

次に、上記のようにして製造された実施例1、実施例6、実施例7および比較例5に係る電池外装用ステンレス箔の片面に酸変性ポリプロピレンフィルムを熱ラミネート法にて被覆し、上記と同様に、加工性および密着性について評価した。ただし、ラミネートロールのニップ線圧を3.5N/mmと低い値に設定してラミネート被覆した。表4に、加工性および密着性の評価結果を示す。

50

【0064】

【表4】

No.	Ra (μm)	酸化皮膜厚み (nm)	加工性	密着性	
				冷熱衝撃試験	電解液 浸漬試験
実施例6	0.02	2	◎	◎	◎
実施例1	0.05	3	◎	◎	◎
実施例7	0.09	4	◎	○	○
比較例5	0.12	7	◎	×	×

10

【0065】

表4に示されるように、電池外装用ステンレス箔の算術表面粗さRaが大きくなるにつれて密着性が低下し、Raが0.1 μm 未満で密着性が○または◎になることがわかった。このことから、電池外装用ステンレス箔の算術表面粗さRaを0.1 μm 未満とすることで、樹脂をラミネート被覆する際におけるラミネートロールのニップ線圧が比較的低くても、樹脂と酸化皮膜との間に空気が巻き込まれにくくなり、当該空気に起因した樹脂の剥離を防止できることが確認できた。また、電解液が樹脂と酸化皮膜の間に浸透し、電解液浸漬試験後に浸透した電解液が大気中の水分と反応しフッ化水素が生成されることで密着性が低下することを防止できることが確認できた。

20

【0066】

なお、算術表面粗さRaが0.1 μm 以上である比較例5の場合、樹脂のラミネート被覆の際のニップ線圧を9.0N/mmと高くすることで、空気が巻き込まれにくくなり、冷熱衝撃試験が○となるが、電解液が樹脂とステンレス箔表面の微細な凹部に浸透し、浸透した電解液が大気中の水分と反応しフッ化水素が生成されることで密着性が低下するため電解液浸漬試験は×であった。

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明は、例えばニッケル-カドニウム電池、ニッケル-水素電池、リチウムイオン二次電池などの二次電池の容器に利用することができる。

30

【符号の説明】

【0068】

1 電池外装用ステンレス箔

1a 酸化皮膜

【要約】

【課題】コロナ放電のような特殊な処理を行うことなく、冷熱衝撃後および電解液浸漬後における樹脂との密着性が優れた電池外装用ステンレス箔を提供する。

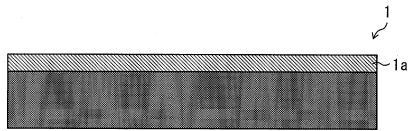
【解決手段】電池外装用ステンレス箔1は、水酸化物として存在する金属元素を35mol%以上、 SiO_2 を40mol%以下含有し、厚みが2nm以上の酸化皮膜1aを有し、圧延方向に直交する方向の算術平均粗さRaが0.02 μm 以上0.1 μm 未満である。

40

【選択図】図1

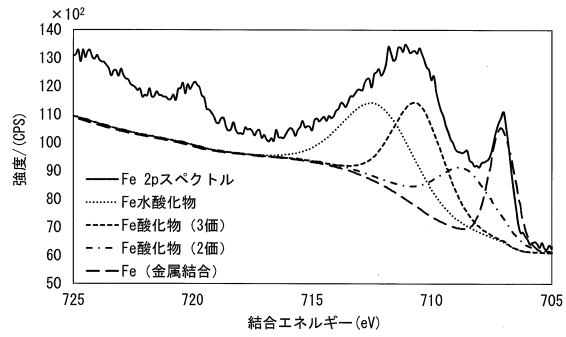
【図 1】

図 1



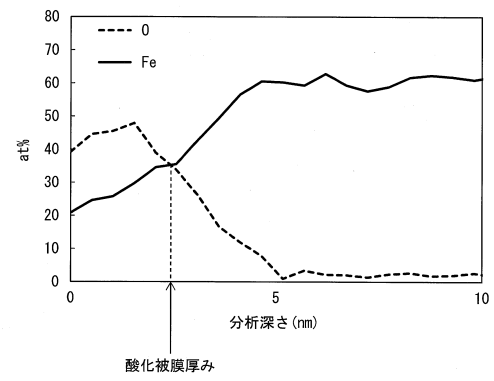
【図 2】

図 2



【図 3】

図 3



フロントページの続き

- (72)発明者 藤井 孝浩
東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内
- (72)発明者 平川 直樹
東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内
- (72)発明者 杉田 修一
東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内
- (72)発明者 小田 敬夫
東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内

審査官 高木 康晴

- (56)参考文献 特開2012-033295 (JP, A)
特開2005-001245 (JP, A)
特開2011-046981 (JP, A)
特開2009-167486 (JP, A)
特開2004-052100 (JP, A)
特開2012-092361 (JP, A)
特開2001-234296 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|-------|
| H01M | 2/02 |
| C21D | 1/74 |
| C22C | 38/00 |