

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4391609号
(P4391609)

(45) 発行日 平成21年12月24日 (2009. 12. 24)

(24) 登録日 平成21年10月16日 (2009. 10. 16)

(51) Int. Cl.

F 1

H O 1 M 10/36 (2006. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 3

H O 1 M 2/02 (2006. 01)

H O 1 M 2/02 A

H O 1 M 2/04 (2006. 01)

H O 1 M 2/02 L

H O 1 M 2/02 Z

H O 1 M 2/04 A

請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-278051
 (22) 出願日 平成10年9月30日 (1998. 9. 30)
 (65) 公開番号 特開2000-106152 (P2000-106152A)
 (43) 公開日 平成12年4月11日 (2000. 4. 11)
 審査請求日 平成17年9月30日 (2005. 9. 30)
 審判番号 不服2007-35045 (P2007-35045/J1)
 審判請求日 平成19年12月27日 (2007. 12. 27)

(73) 特許権者 304021440
 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーショ
 ン
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (74) 代理人 100090608
 弁理士 河▲崎▼ 眞樹
 (72) 発明者 井上 剛文
 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
 日本電池株式会社内
 (72) 発明者 北野 真也
 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地
 日本電池株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 組電池用非水電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム又はアルミニウム合金製の電池ケースで内部を密閉した組電池用非水電解質二次電池において、

非水電解質がフッ酸を含み、電池ケースはケース本体部と蓋部とからなり、電池ケースの外表面に厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $100\ \mu\text{m}$ 以下のアルマイト層が形成されたことを特徴とする組電池用非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金製の電池ケースを用いた組電池用非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

小型の非水電解質二次電池は、例えば図3に示すように、ケース本体部1aと蓋部1bからなる箱型の電池ケース1内に図示しない発電要素等を密閉するようになっている。このような小型の非水電解質二次電池の電池ケース1は、以前はケース本体部1aと蓋部1bにニッケルメッキを施した鋼板やステンレス鋼材を用いていたが、最近では、電池の軽量化のために、アルミニウム合金材を用いることが多くなっている。

【0003】

また、大型の非水電解質二次電池は、例えば図4に示すように、ケース本体部1aと蓋部1bからなる長円筒形の電池ケース1内に図示しない発電要素等を密閉するようになっている。このような大型の非水電解質二次電池の電池ケース1も、以前はケース本体部1aと蓋部1bにステンレス鋼材を用いていたが、最近では、電池の軽量化のために、アルミニウム合金材、例えばJISA3003、を用いることが多くなっている。

【0004】

上記従来の非水電解質二次電池は、特に大型の場合には組電池として用いることが多いので、電池ケース1を熱収縮性の塩化ビニル樹脂やポリオレフィン系の合成樹脂等のチューブで覆い加熱収縮させることにより周囲を絶縁するようしていた。

【0005】

10

【発明が解決しようとする課題】

ところが、電池ケース1を熱収縮性チューブで覆うと、電池が海水や水に濡れた場合に、この熱収縮性チューブの端部から電池ケース1との間にこれらの海水や水が染み込みいつまでも抜けなくなる。また、結露によって熱収縮性チューブの隙間に水分が溜まることもある。このため、電池ケース1にアルミニウム合金材を用いた場合に、この電池ケース1と熱収縮性チューブとの間に海水や水が浸入すると、アルミニウム合金材が腐食されて電池ケース1に孔が開き、電解液の液漏れを起こすおそれがあるという問題があった。特に、高い耐候性や長期信頼性が要求される船舶や航空宇宙用等に用いられる非水電解質二次電池の場合に、このような問題が顕在化している。

【0006】

20

本発明は、かかる事情に対処するためになされたものであり、電池ケースを合成樹脂塗料やセラミックスやアルマイトで被覆することにより、電池ケースのアルミニウムが腐食されることのない電池を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】

請求項1の発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金製の電池ケースで内部を密閉した組電池用非水電解質二次電池において、非水電解質がフッ酸を含み、電池ケースはケース本体部と蓋部とからなり、電池ケースの外表面に厚さ1 μm 以上、100 μm 以下のアルマイト層が形成されたことを特徴とする。

【0008】

30

【0009】

【0010】

【0011】

【0012】

請求項1の発明によれば、アルミニウムの酸化被膜処理により電池ケースの外表面をアルマイト層で覆うので、この電池ケースの外表面が絶縁されると共に、この電池ケースのアルミニウム材又はアルミニウム合金材に直接海水や水が接触することがなくなり、腐食のおそれなくなる。特に、アルマイトは、絶縁性や耐食性が劣化するようなことがなく、アルマイトの被膜は、アルミニウム材又はアルミニウム合金材の表面に酸化被膜処理によって形成されるので、剥離し難く丈夫な被覆材となる。しかも、組電池中の他の非水電解質二次電池から非水電解質が漏れてフッ酸が電池ケースの外表面に接触した場合にも、アルマイトはフッ酸を吸着するので、この電池ケースのアルミニウム材又はアルミニウム合金材が腐食されるのを防ぐことができる。また、アルマイト層は、厚さ1 μm 以上、100 μm 以下の厚さに形成されるので、このアルマイト層が薄すぎて腐食を防止する効果が小さくなったり、厚すぎて製造コストが高くなるのを防止することができる。

40

【0013】

本発明に係る組電池用非水電解質二次電池においては、前記電池ケースの外表面に形成されたアルマイト層の表面にさらに合成樹脂塗料の被膜を形成してもよい。

【0014】

このようにすれば、電池ケースを覆うアルマイト層がさらに合成樹脂塗料で覆われるの

50

で、この電池ケースのアルミニウム材又はアルミニウム合金材の腐食のおそれを確実になくし絶縁性も高めることができるようになる。また、このような合成樹脂塗料の被膜は、脆いアルマイト層を保護することもできる。さらに、この合成樹脂塗料の被膜は、多孔質のアルマイト層によって接着性が高められる。

【0015】

また、前記合成樹脂塗料の被膜にアルミニウムの腐食を防止する防錆剤を混合してもよい。

【0016】

このようにすれば、電池ケースを覆う合成樹脂塗料の被膜に防錆剤が混合されるので、この電池ケースのアルミニウム材又はアルミニウム合金材の腐食のおそれを確実になくすことができるようになる。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

【0018】

図1～図2は本発明の第1実施形態を示すものであって、図1は非水電解質二次電池の電池ケースの構成を示す斜視図、図2はケース本体部の外表面に形成された被膜を示す部分拡大横断面図である。なお、図3～図4に示した従来例と同様の機能を有する構成部材には同じ番号を付記する。

【0019】

本実施形態は、図4に示したものと同様の大型の非水電解質二次電池について説明する。この非水電解質二次電池の電池ケース1は、図1に示すように、長円筒形容器状のアルミニウム合金製のケース本体部1aと長円形板状のアルミニウム合金製の蓋部1bとからなる。ケース本体部1aの内部には、集電板2, 3を介して正負極の端子4, 5を接続した図示しない発電要素が収納される。また、蓋部1bは、このケース本体部1aの上端開口部に嵌め込まれ、接合部をレーザー溶接により溶着することにより内部を密閉する。正負極の端子4, 5の上端部は、この蓋部1bの開口孔からそれぞれ絶縁封止されて突出するようになっている。

【0020】

これらケース本体部1aと蓋部1bは、事前に外表面に合成樹脂塗料を塗布して、この合成樹脂塗料による被膜6を形成しておく。例えば、ケース本体部1aは、図2に示すように、アルミニウム合金製の板材の外表面に合成樹脂塗料による被膜6が形成される。合成樹脂塗料としては、アクリル系やウレタン系又はシリコン系等のように有機溶剤に溶かして塗布し常温で又は加熱して乾燥させるものや、常温で又は加熱して重合させる2液性のエポキシ樹脂等を用いる。また、ケース本体部1aや蓋部1bは、組み立て前であれば200～300℃の高温を加えることができるので、ポリイミド、フェノール樹脂、ポリアミドイミド等の熱硬化性の合成樹脂を用いることもできる。ただし、合成樹脂塗料は、レーザー溶接の際にはアルミニウム合金材の溶着の障害となるため、ケース本体部1aの上端開口縁と、蓋部1bの外表面の周縁部は、予めこの合成樹脂塗料を塗布しないようにするか、レーザー溶接の前に除去しておく必要がある。レーザー溶接後は、この溶接部にも合成樹脂塗料を塗布することが好ましい。

【0021】

上記構成の非水電解質二次電池は、電池ケース1の外表面が合成樹脂塗料の被膜6で覆われるので、この非水電解質二次電池を組電池として用いた場合に、各電池ケース1同士の間を絶縁することができる。しかも、この非水電解質二次電池が海水や水に濡れた場合にも、この被膜6に遮蔽されて電池ケース1のアルミニウム合金材に直接海水や水が接触することがなくなり、腐食のおそれがなくなる。

【0022】

なお、ケース本体部1aに蓋部1bをレーザー溶接して非水電解質二次電池を組み立てた後に、電池ケース1の外表面に合成樹脂塗料の塗布を行うこともできる。この塗布の際に

は、端子 4, 5 に合成樹脂塗料が付着しないようにマスキングしておく。組み立て後に合成樹脂塗料を塗布する場合には、レーザ溶接の溶接部も同時に塗布することができるので、被覆を確実にすることができる。ただし、組み立て後に非水電解質二次電池を高温にさらすことはできないので、熱硬化性の合成樹脂塗料を用いることはできない。

【0023】

また、上記合成樹脂塗料には、アルミニウムの腐食を防止する防錆剤を混合してもよい。このような防錆剤としては、例えばフッ酸 (HF) を吸着するアルミナやジルコニア又は酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属酸化物や、マグネシウム又はアルミニウムの水酸化物及び炭酸化合物がある。非水電解質二次電池は、電解液にフッ酸を含むものがある。このため、フッ酸を吸着する防錆剤を混入しておけば、組電池中の他の非水電解質二次電池から電解液が液漏れしてフッ酸が電池ケース 1 の外表面に接触しても、この電池ケース 1 のアルミニウム合金材が腐食されるようにすることができる。

10

【0024】

本発明の第 2 実施形態を説明する。なお、図 1 ～ 図 2 に示した第 1 実施形態と同様の機能を有する構成部材には同じ番号を付記する。

【0025】

本実施形態の非水電解質二次電池の電池ケース 1 も、第 1 実施形態と同様に、長円筒形容器状のアルミニウム合金製のケース本体部 1 a と長円形板状のアルミニウム合金製の蓋部 1 b とで構成される。しかし、本実施形態では、ケース本体部 1 a と蓋部 1 b の外表面に、事前にセラミックコーティングを施して、セラミックの被膜 6 を形成しておく。セラミックコーティングは、母材の表面を覆うようにしてセラミックの被膜 6 を形成する技術であり、ここではプラズマによって溶融したセラミックをケース本体部 1 a や蓋部 1 b の外表面に吹き付けることによりコーティングを行う。このセラミックコーティングには、アルミナ (酸化アルミニウム) を用いる。通常、セラミックコーティングには、溶融が容易なこのアルミナやジルコニア等が用いられる。ただし、ケース本体部 1 a の上端開口部に蓋部 1 b を嵌め込んでレーザ溶接する際には、このセラミックの被膜 6 がアルミニウム合金材の溶着の障害となるため、ケース本体部 1 a の上端開口縁と、蓋部 1 b の外表面の周縁部は、予めセラミックコーティングしないようにするか、レーザ溶接の前に被膜 6 を除去しておく必要がある。レーザ溶接後は、この溶接部にもセラミックコーティングを施すことが好ましい。

20

30

【0026】

上記構成の非水電解質二次電池は、電池ケース 1 の外表面がセラミックの被膜 6 で覆われるので、この非水電解質二次電池を組電池として用いた場合に、各電池ケース 1 同士の間を絶縁することができる。しかも、この非水電解質二次電池が海水や水に濡れた場合にも、この被膜 6 に遮蔽されて電池ケース 1 のアルミニウム合金材に直接海水や水が接触することがなくなり、腐食のおそれがなくなる。また、セラミックは、無機物であり経年変化も非常に少ないので、これらの絶縁性や耐食性が劣化するようなことがない。さらに、アルミナによるセラミックの被膜 6 は、電池ケース 1 のアルミニウム合金材の表面に食い込んで強固に接着するので、剥離し難く丈夫な被覆材となる。また、アルミナはフッ酸を吸着するので、組電池中の他の非水電解質二次電池から電解液が液漏れしてフッ酸が電池ケース 1 の外表面に接触した場合にも、この電池ケース 1 のアルミニウム合金材が腐食されるのを防ぐことができる。

40

【0027】

なお、ケース本体部 1 a に蓋部 1 b をレーザ溶接して非水電解質二次電池を組み立てた後に、電池ケース 1 の外表面にセラミックコーティングを施すこともできる。このセラミックコーティングの際には、端子 4, 5 にセラミックが付着しないようにマスキングしておく。組み立て後にセラミックコーティングを施す場合には、レーザ溶接の溶接部も同時にコーティングすることができるので、被覆を確実にすることができる。

【0028】

また、上記第 1 と第 2 の実施形態では、ケース本体部 1 a と蓋部 1 b の外表面にのみ被

50

膜 6 を形成する場合について説明したが、内表面にも被膜 6 を形成すれば、非水電解質二次電池の電解液中のフッ酸を吸着することにより、このフッ酸が電池ケース 1 の内表面を腐食するのを防止することができる。

【0029】

本発明の第 3 実施形態を説明する。なお、図 1 ～ 図 2 に示した第 1 実施形態と同様の機能を有する構成部材には同じ番号を付記する。

【0030】

本実施形態の非水電解質二次電池の電池ケース 1 も、第 1 実施形態と同様に、長円筒形容器状のアルミニウム合金製のケース本体部 1 a と長円形板状のアルミニウム合金製の蓋部 1 b とで構成される。しかし、本実施形態では、ケース本体部 1 a と蓋部 1 b に、事前に酸化被膜処理を施して、これらの表面にアルマイト（酸化アルミニウム）の被膜 6 を形成しておく。酸化被膜処理としては、例えば電解液中でケース本体部 1 a と蓋部 1 b をそれぞれ陽極とすることにより表面を酸化させる陽極酸化を用いる。ただし、ケース本体部 1 a の上端開口部に蓋部 1 b を嵌め込んでレーザ溶接する際には、このアルマイトの被膜 6 がアルミニウム合金材の溶着の障害となるため、ケース本体部 1 a の上端開口縁と、蓋部 1 b の外表面の周縁部は、予めマスキングして酸化させないようにするか、レーザ溶接の前に被膜 6 を除去しておく必要がある。レーザ溶接後は、この溶接部にも酸化被膜処理を施すことが好ましい。

【0031】

上記構成の非水電解質二次電池は、電池ケース 1 の外表面がアルマイトの被膜 6 で覆われるので、この非水電解質二次電池を組電池として用いた場合に、各電池ケース 1 同士の間を絶縁することができる。しかも、この非水電解質二次電池が海水や水に濡れた場合にも、この被膜 6 に遮蔽されて電池ケース 1 のアルミニウム合金材に直接海水や水が接触することがなくなり、腐食のおそれがなくなる。また、アルマイトは、無機物であり経年変化も非常に少ないので、これらの絶縁性や耐食性が劣化するようなことがない。さらに、アルマイトの被膜 6 は、電池ケース 1 のアルミニウム合金材の表層部を酸化して形成されるので、剥離するようなことがなく丈夫な被覆材となる。また、アルマイトはフッ酸を吸着するので、組電池中の他の非水電解質二次電池から電解液が液漏れしてフッ酸が電池ケース 1 の外表面に接触した場合にも、この電池ケース 1 のアルミニウム合金材が腐食されるのを防ぐことができる。アルマイト層の厚みは特に限定されないが、厚さ 1 μm ～ 100 μm が適当であり、さらに好ましくは 5 μm ～ 30 μm である。厚さが薄いと腐食を防止する効果が小さくなり、厚さを厚くすると製造コストが高くなるという問題が発生する。さらに、ケース本体部 1 a や蓋部 1 b は、陽極酸化によって内表面にも被膜 6 が形成されるので、非水電解質二次電池の電解液中のフッ酸を吸着することにより、このフッ酸が電池ケース 1 の内表面を腐食するのを防止することができる。

【0032】

なお、ケース本体部 1 a に蓋部 1 b をレーザ溶接して非水電解質二次電池を組み立てた後に、電池ケース 1 の外表面に酸化被膜処理を施すこともできる。この酸化被膜処理の際には、端子 4, 5 が酸化しないようにマスキングしておく。組み立て後に酸化被膜処理を施す場合には、レーザ溶接の溶接部にも同時に被膜 6 を形成することができるので、被覆を確実にすることができる。ただし、この場合には、ケース本体部 1 a や蓋部 1 b の内表面には被膜 6 が形成されない。

【0033】

また、上記第 2 と第 3 の実施形態でケース本体部 1 a と蓋部 1 b の外表面に形成されるセラミックの被膜 6 又はアルマイトの被膜 6 の表面には、さらに合成樹脂塗料の被膜 6 を重ねて形成することもできる。そして、この合成樹脂塗料の被膜 6 には、上記防錆剤を混入することもできる。このように被膜 6 を重ねて形成すれば、アルミニウム合金材の腐食のおそれを確実になくし絶縁性も高めることができるようになる。しかも、セラミックの被膜 6 やアルマイトの被膜 6 は硬度が高く脆いため、これを柔軟な合成樹脂塗料の被膜 6 で覆い保護することができる。さらに、セラミックの被膜 6 やアルマイトの被膜 6 は、表

面が多孔質であるため、合成樹脂塗料の接着性を高めることもできる。合成樹脂塗料の厚みは、特に限定されないが、厚み $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ が適当であり、さらに好ましい範囲は、 $50\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ である。厚みが薄いとセラミックやアルマイトの皮膜を保護する効果が小さくなり、厚みが厚いと電池の放熱性が低下したり、製造コストが高くなるという問題が発生する。

【0034】

さらに、上記第1～第3の実施形態では、大型の非水電解質二次電池の電池ケース1におけるケース本体部1aと蓋部1bの外表面に被膜6を形成する場合について説明したが、電池の種類や電池ケース1の構成は限定されない。また、電池ケース1の材質がアルミニウム合金である場合について説明したが、純アルミニウムを用いることもできる。さらに、上記第1～第3の実施形態では、電池ケース1の外表面全体に被膜6を形成する場合について説明したが、例えば図3に示したような小型の非水電解質二次電池のように電池ケース1自体が電極となる場合には、一部に被膜6を形成しない部分を残してもよい。

【0035】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明の組電池用非水電解質二次電池によれば、組電池中の他の非水電解質二次電池から非水電解質が漏れてフッ酸が電池ケースの外表面に接触しても、アルマイトはフッ酸を吸着するので、この電池ケースのアルミニウム材又はアルミニウム合金材が腐食されるのを防ぐことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の第1実施形態を示すものであって、非水電解質二次電池の電池ケースの構成を示す斜視図である。

【図2】 本発明の第1実施形態を示すものであって、ケース本体部の外表面に形成された被膜を示す部分拡大横断面図である。

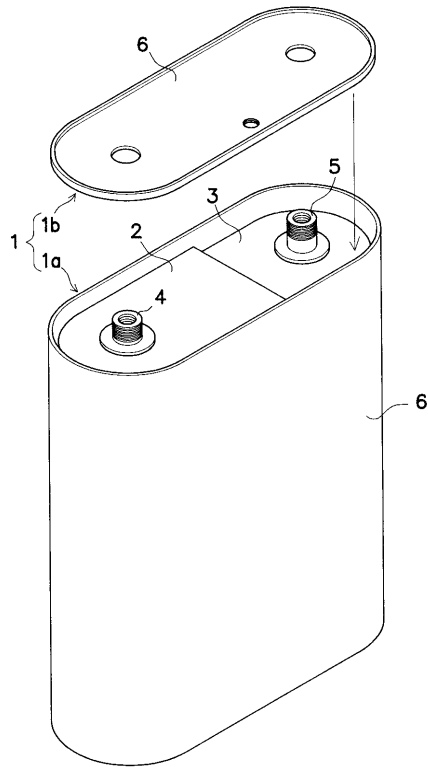
【図3】 小型の非水電解質二次電池の構成を示す斜視図である。

【図4】 大型の非水電解質二次電池の構成を示す斜視図である。

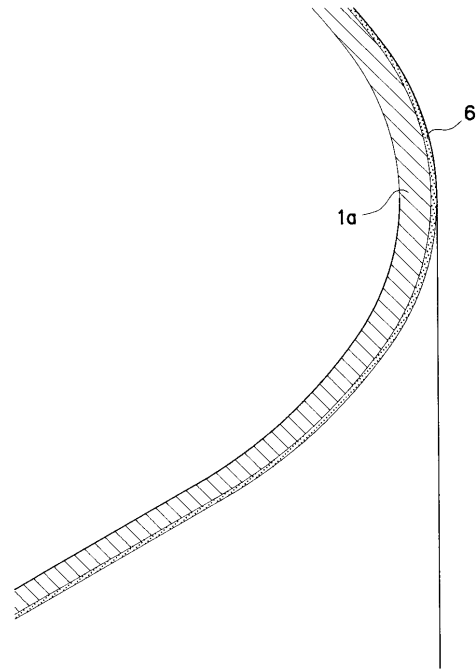
【符号の説明】

- 1 電池ケース
- 1a ケース本体部
- 1b 蓋部
- 6 被膜

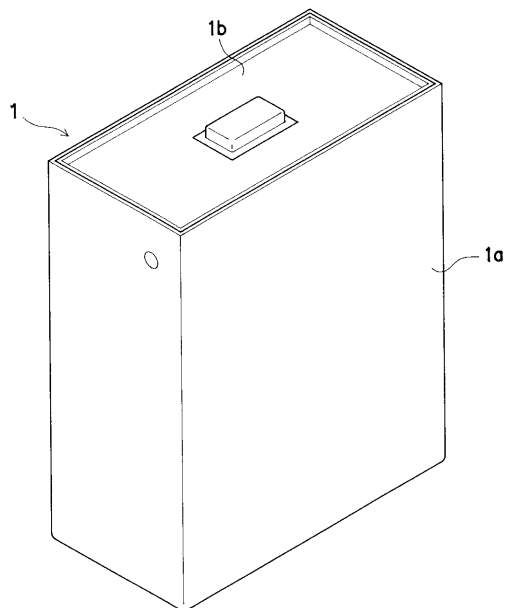
【図 1】



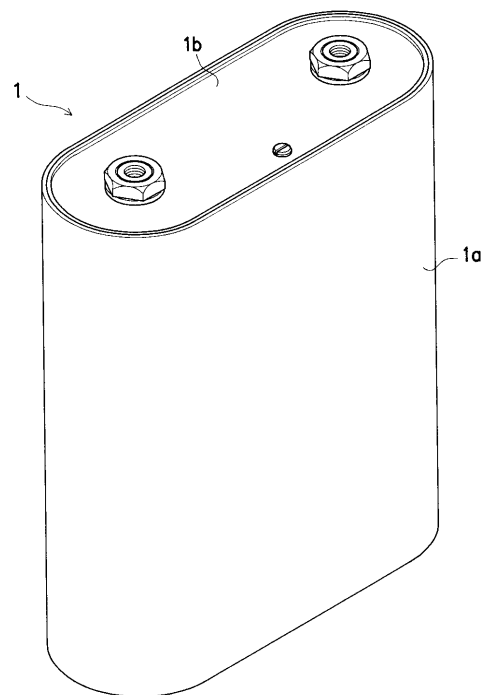
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 2/04 Z

(72)発明者 吉田 浩明
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

合議体

審判長 吉水 純子

審判官 青木 千歌子

審判官 山田 靖

(56)参考文献 特開平9-147814 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/02- 2/04

H01M 10/40