

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 7 部門第 1 区分
 【発行日】平成 17 年 12 月 22 日 (2005.12.22)

【公開番号】特開 2000-106215 (P2000-106215A)
 【公開日】平成 12 年 4 月 11 日 (2000.4.11)
 【出願番号】特願 平 10-278052
 【国際特許分類第 7 版】

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 2/02

【F I】

H 0 1 M 10/40 Z

H 0 1 M 2/02 F

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 10 月 26 日 (2005.10.26)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】手続補正書

【補正対象項目名】手続補正 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】非水電解質電池

【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、フッ素を含む電解質塩または / およびフッ素を含む活物質結着剤を備えた非水電解質電池において、
電池ケースの内表面にセラミックコーティングによる被膜、またはアルミニウムの酸化被膜処理による被膜が形成されたことを特徴とする非水電解質電池。

【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非水電解質電池に関する。

【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 1 a と蓋部 1 b 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 1 a と蓋部 1 b 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 1 a と蓋部 1 b 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 1

a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JIS A3003、を用いることが多くなっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、電解質塩に LiPF_6 又は LiBF_4 を含む非水電解質二次電池や活物質結着剤（バインダ）にPVDF（ポリフッ化ビニリデン）を用いる非水電解質二次電池は、電池内部に浸入した水分等によって電解液中にフッ酸（HF）が生成されるのを完全に防止することができない。また、非水電解質二次電池は、反応性の高い電解液を用いるために、フッ酸以外の腐食性物質が生成される場合もある。

【0005】

このため、電池ケース1にアルミニウム合金材を用いた従来の非水電解質二次電池は、電解液中に生成されたフッ酸等の腐食性物質によって電池ケース1の内表面が腐食され、この電池ケース1に孔が開いて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。しかも、非水電解質二次電池は、電解液中にこのようなフッ酸等の腐食性物質が生成されると、電池のサイクル特性が低下するという問題もあった。また、これらの問題は、非水電解質二次電池に限らず、非水電解質電池一般に共通する。

【0006】

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、電池ケースの内表面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非水電解質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、フッ素を含む電解質または／およびフッ素を含む活物質結着剤を備えた非水電解質電池において、電池ケースの内表面にセラミックコーティングによる被膜、またはアルミニウムの酸化被膜処理による被膜が形成されたことを特徴とする。

【0008】

—
【0009】

—
【0010】

請求項1の発明によれば、電池ケースの内表面にセラミックコーティングを施すことにより、電池ケースのアルミニウム材又はアルミニウム合金材をセラミックの被膜で覆うので、電解液中に腐食性物質が生成された場合にも腐食のおそれなくなる。特に、セラミックは、耐食性が劣化するようなことがなく、アルミナによるセラミックの被膜は、アルミニウム材又はアルミニウム合金材の表面に強固に接着性するので、剥離し難く丈夫な被覆材となる。また、セラミックとしてアルミナやジルコニア又はアルカリ土類金属酸化物を用いた場合には、このセラミックが電解液中のフッ酸等の腐食性物質を吸着するので、電池のサイクル特性の低下を防止することができる。

【0011】

また、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非水電解質電池において、電池ケースの内表面にアルミニウムの酸化被膜処理による被膜が形成されたことを特徴とする。

【0012】

電池ケースの内表面にアルミニウムの酸化被膜処理を施すことにより、電池ケースのアルミニウム材又はアルミニウム合金材をアルマイトの被膜で覆うので、電解液中に腐食性物質が生成された場合にも腐食のおそれなくなる。特に、アルマイトは、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。また、被膜となるアルマイトは、電解液中のフッ酸等の腐食性物質を吸着するので、電池のサイク

ル特性の低下を防止することもできる。

【0013】

さらに、前記電池ケースの内表面に形成されたセラミックコーティングによる被膜又は酸化被膜処理による被膜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、電池ケースの内表面を覆うセラミック被膜又はアルマイト被膜がさらに合成樹脂塗料で覆われるので、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、脆いセラミック被膜やアルマイト被膜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、多孔質のセラミック被膜やアルマイト被膜によって接着性が高められる。

【0015】

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】

これにより、電池ケースの内表面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ることができるようになる。また、合成樹脂塗料の被膜で覆うと、セラミック被膜やアルマイト被膜がフッ酸等の腐食性物質を吸着する機能が妨げられることになるが、防錆剤を混入することにより、この防錆剤にフッ酸等の腐食性物質を吸着させるようにすることもできる。このような防錆剤としては、例えばフッ酸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。このようにフッ酸を吸着する防錆剤を混入しておけば、電池ケース1のアルミニウム合金材が腐食するおそれをさらに確実になくすと共に、電解液中のフッ酸を吸着することにより電池のサイクル特性の劣化を防止することもできるようになる。また、アルミナ粒子を分散したポリイミド樹脂をアルミニウムケースおよびアルミニウム蓋板に塗布して、200℃にてこれを硬化して皮膜を形成することもできる。

【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はケース本体部の内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】

—

【0021】

—

【0022】

—

【0023】

【0024】

本実施形態の非水電解質二次電池の電池ケース1は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とで構成される。ケース本体部1aと蓋部1bの内表面に、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1aや蓋部1bの内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1aの上端開口部に蓋部1b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1aの内表面の上端開口部と、蓋部1bの内表面の周縁部は、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。

【0025】

上記構成の非水電解質二次電池は、電池ケース1の内表面がセラミックの被膜6で覆われるので、電解液中にフッ酸等の腐食性物質が生成された場合にも、電池ケース1のアルミニウム合金材が腐食されるおそれをなくすることができる。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、この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、アルミナは電解液中のフッ酸を吸着するので、電池のサイクル特性が低下するのを防止することもできる。

【0026】

なお、上記の実施形態では、ケース本体部1aと蓋部1bの内表面にのみ被膜6を形成する場合について説明したが、これらの外表面にも被膜6を形成すれば、非水電解質二次電池の電池ケース1の外部の絶縁を行うと共に、この電池ケース1の外表面が海水や水に濡れて腐食するのを防止することもできるようになる。

【0027】

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。

【0028】

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1aと長円形板状のアルミニウム合金製の蓋部1bとで構成される。しかし、本実施形態では、ケース本体部1aと蓋部1b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1aと蓋部1b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1aの上端開口部に蓋部1b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1aの上端開口縁部と、蓋部1b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。

【0029】

上記構成の非水電解質二次電池は、電池ケース1の内表面がアルマイトの被膜6で覆われるので、電解液中にフッ酸等の腐食性物質が生成された場合にも、電池ケース1のアルミニウム合金材が腐食されるおそれをなくすることができる。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、この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、剥離し難く丈夫な被覆材となる。また、アルマイトは電解液中のフッ酸を吸着するので、電池のサイクル特性が低下するのを防止することもできる。アルマイト層の厚みは特に限定されないが、厚さ1μm～100μmが適当であり、さらに好ましくは5μm

～30 μmである。厚さが薄いと腐食を防止する硬化が小さくなり、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1aや蓋部1bは、陽極酸化によって外表面にも被膜6が形成されるので、非水電解質二次電池の電池ケース1の外部の絶縁を行うと共に、この電池ケース1の外表面が海水や水に濡れて腐食するのを防止することもできるようになる。

【0030】

なお、上記第1と第2の実施形態でケース本体部1aと蓋部1bの内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す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 μm～500 μmが適当であり、さらに好ましい範囲は50 μm～300 μm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。

【0031】

また、上記第1～第2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の内表面に被膜6を形成する場合について説明したが、電池ケース1の構成は限定されず、非水電解質電池一般にも同様に実施可能である。さらに、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。

【0032】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明の非水電解質電池によれば、電池ケースの内表面が被膜で覆われるので、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が電解液中のフッ酸等の腐食性物質によって腐食されるのを防止し、電池の信頼性を向上させることができるようになる。

【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、ケース本体部の内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