

## 電池ケース用高加工性Niめっき鋼板の諸特性

## Properties of Flexible Nickel Coated Steel Sheets for Battery Case

高橋 武寛\* 松村 賢一郎 石塚 清和 後藤 靖人  
Takehiro TAKAHASHI Kenichiro MATSUMURA Kiyokazu ISHIZUKA Yasuto GOTO

## 抄 録

Niめっき鋼板はリチウムイオン電池を含め様々な電池のケース材として採用されている。Niめっきはバリア型防錆であり、めっき層に欠陥があると耐食性が著しく低下する。そのため、成形によるクラック形成を低減可能なNiめっき鋼板としてスーパーニッケル™を開発した。本めっき鋼板は、鋼板とNiめっき層との界面にFe-Ni拡散合金層を有することで、高いめっき密着性を示すとともに、通常の電析Niめっき層より軟らかいNiめっき層を有するため、特に成型後に通常のNiめっき鋼板よりめっき被覆性が高い。Niめっき被覆性の高い電池ケースを使用することで、電解液への金属の溶解を抑制でき、リチウムイオン電池の安全性を向上可能である。

## Abstract

Ni coated steel sheets are used for several battery cases including Li ion battery. As Ni coating provides barrier corrosion protection, corrosion resistance of Ni coating for steel sheet gets worse when Ni coating contains some defects. Therefore, we developed SUPERNICKEL™ as a flexible Ni coated steel sheet to prevent cracking during forming of battery cases. SUPERNICKEL™ shows higher coverage compared to an ordinary Ni coated steel sheet especially after forming. As the Ni coated steel sheet shows good coating adhesion by Fe-Ni diffusion layer between Ni layer and steel sheet, it has higher flexibility than ordinary electrodeposited Ni layer. Since dissolution of metal to electrolyte can be reduced by less defects in coating, using battery case with high Ni coverage can improve safety of Li ion battery.

## 1. 緒 言

Niめっき鋼板はNiの耐薬品性の高さ、表面電気抵抗の低さから、アルカリ電池やNi-Cd電池、Ni-MH電池など濃厚アルカリ溶液を電解液とした様々な電池のケース材として採用されてきたり。また、Niめっき鋼板は、有機溶媒を電解液とした円筒型のリチウムイオン電池用のケース材としても採用されている(図1)。円筒型のリチウムイオン電池はノートパソコンやパワーツール向けが多かったが、近年、電気自動車用の電池として採用が拡大している。また、電気自動車用には角型電池が広く採用されていることから、角型電池ケースへの適用も検討されている(図2)。

電池缶用のNiめっき方法として、製缶後にバレルなどでめっきする方法(以下、後めっき)と製缶前に板の状態ではめっきする方法(以下、先めっき)がある。後めっきは缶外面は厚いめっき層を形成できるが、缶内面の特に底部に

めっきするのが難しい。一方、先めっきは均一にめっきされた板を成形するので、缶内面の底部も均一なめっき層を有し、品質安定性が高い。ただし、先めっきでは成形の際にめっきが割れたり、剥離したりすることで、基材の鋼板



図1 円筒型リチウムイオン電池用ケース  
(左: 18650型, 右: 21700型)  
Cylindrical lithium-ion battery cell case (left: 18650 cell, right: 21700 cell)

が露出してしまうことがある。Ni めっきの防錆機構はバリア型であり、Zn めっきのような犠牲防食効果が無いため、めっき層にピンホールやクラックがあると、耐食性が低下することがある<sup>2)</sup>。

そこで、耐食性低下の原因となる成形後のめっき欠陥を低減するため、電池ケース用高加工性 Ni めっき鋼板としてスーパーニッケル™を開発した。電気めっき鋼板は図3下段のように焼鈍後、めっきするのが一般的である。それに対して本めっき鋼板は図3上段のように冷間圧延鋼板にめっきした後、焼鈍して製造したものである。

本報では本 Ni めっき鋼板による電池ケースが、通常の Ni めっき鋼板による電池ケースより高い Ni めっき被覆性を示す作用機構について説明するとともに、リチウムイオン電池用ケースにおける Ni めっきの効果についても説明する。

## 2. 実験方法

### 2.1 めっき後焼鈍型 Ni めっき鋼板の基礎特性

表1のサンプルを作製した。No.1は一般的な焼鈍後めつ



図2 角型電池用ケース  
Prismatic type battery cell case

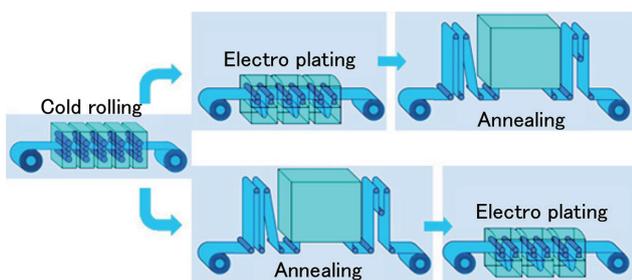


図3 Ni めっき鋼板製造工程

(上図：スーパーニッケル™，下図：通常 Ni めっき鋼板)  
Production process of nickel coated steel sheets (above: SUPERNICKEL™, below: ordinary Ni coated steel sheet)

き型の Ni めっき鋼板で、No.2 がスーパーニッケル™相当のめっき後焼鈍型の Ni めっき鋼板である。Ni めっき付着量は 17.8 g/m<sup>2</sup> と 900 g/m<sup>2</sup> の二種類とし、硬さ測定には Ni 付着量 900 g/m<sup>2</sup> のものを用いた。また、No.3 も No.2 同様にめっき後焼鈍型の Ni めっき鋼板であるが、焼鈍により Ni めっき層と鋼板の界面に形成される合金層をより詳細に調べるため、Ni 付着量は 900 g/m<sup>2</sup> のみとし、焼鈍時間を 9 時間として拡散合金層を厚く形成した。めっき浴には表2の Watts 浴を用いた。陽極には Ni 板を用い、カソード電流密度を 20 A/dm<sup>2</sup> として電解した。原板には板厚 0.25 mm の極低碳素鋼板を用い、焼鈍は 800°C × 20s とした。

Ni めっきの表面構造を確認するため、表面から FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope) (JEOL JSM-7000F) で二次電子像 (SEI 像) を撮影した。Ni めっきの層構造を確認するため、Ni めっき鋼板を垂直に樹脂に埋め込み、断面方向から FE-SEM (JEOL JSM-7000F) で反射電子像 (COMPO 像) を撮影した。また、No.3 に対してのみ、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) により Ni と Fe を線分析した。Ni めっき層の硬さは、Ni めっき鋼板を垂直に樹脂に埋め込み、めっき断面からマイクロビッカース硬さ計で荷重を 49 mN として 10 点測定し、その平均を算出した。

Ni めっき層の加工追従性を確認するため、図4のように Ni めっき鋼板と同じ板厚 (0.25 mm) の板を挟んで 180° 曲げ (1T 曲げ) したものを樹脂に埋め込み、断面方向から FE-SEM (JEOL JSM-7000F) で SEI 像を撮影した。また、5

表2 めっき浴組成  
Electro deposition bath composition

	Concentration (g/dm <sup>3</sup> )
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	240
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	45
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	35

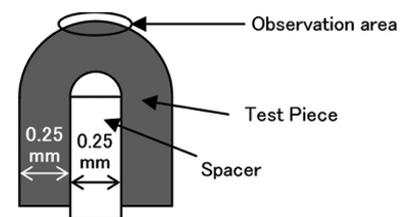


図4 曲げ試験模式図  
Schematic diagram of bending test

表1 サンプル  
Test piece

No.	Coating amount		Process		Note
	17.8 g/m <sup>2</sup>	900 g/m <sup>2</sup>	1st	2nd	
1	○	○	Annealing (20s)	Ni coating	Common Ni coated steel sheet
2	○	○	Ni coating	Annealing (20s)	Equivalent to SUPERNICKEL™
3	—	○	Ni coating	Annealing (9h)	For interface analysis

段プレスで径 15mm×高さ 40mm の缶を作製し、その耐食性を評価した。耐食性は JIS Z 2371 に準拠した塩水噴霧試験 (SST) 3 時間後の外観を撮影した。また、その缶の Ni めっき被覆状態を確認するため、塩水噴霧試験未実施の缶外面の Ni 分布および Fe 分布を EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) (JEOL JXA-8230) で分析した。

## 2.2 耐リチウムイオン電池電解液溶解性評価

Ni めっき銅板が主に用いられている円筒型のリチウムイオン電池では、巻回した電極を円筒缶に挿入後、長ければ数日間、電解液を浸透させ、その後に蓋をして充電する。円筒缶は負極と接続されており、缶内面は負極の電位に分極される。一度、充電されると負極の電位は、通常は放電時でも Li 基準で 1.2V 以下となり、Fe や Ni が溶解する可能性は低い。しかし、初充電前の電解液の浸透中の負極の電位は、Li 基準で 3.2V 程度になるため、Ni や Fe が溶解する可能性がある。Ni や Fe が電解液中に溶解すると、充電時に負極にデンドライト状に析出し、セパレーターを突き破り、微短絡を起こす可能性がある<sup>3)</sup>。微短絡は自然放電に繋がるだけでなく、発火の原因にもなりうるため、電解液浸透時のケースからの金属溶解は少ない方が好ましい。

そこで、電解液浸透時を模擬した定電位電解により、非めっき銅板と Ni めっき銅板の耐電解液性を比較した。測定には、図 5 に示す 3 電極ラミネートセルを用いた。作用極には非めっき銅板および Ni めっき銅板を用いた。非めっき銅板として、めっき原板として用いた極低炭素鋼板、Ni めっき銅板として表 1 の No.2 を用い、これらの裏面に Ni タブをスポット溶接し、10mm×10mm を残して、Ni タブも含めて PP 融着フィルムで熱シールした。アセトン中で

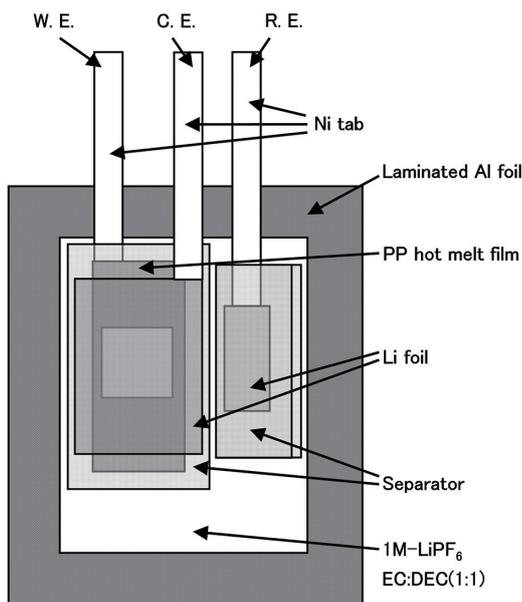


図 5 電気化学測定セル模式図  
Schematic diagram of electrochemical measurement cell

超音波洗浄後、5%-硫酸で 10 秒間酸洗し、水洗、乾燥した後、露点 -67°C、Ar 雰囲気グローブボックス内に導入した。

ここから、アルミニウム箔ラミネートを密閉するまでの作業は、同環境のグローブボックス内で実施した。対極および参照極には、金属 Li 箔を用いた。金属箔を Ni タブに圧着し、Ni タブの Li 箔と接触しない部分は、PP 融着フィルムで熱シールした。これらをセパレーターを介してアルミニウム箔ラミネート内に配置し、アルミニウム箔ラミネートの 3 辺を熱シールし、袋状にした。それに電解液を 1mL 加え、アルミニウム箔ラミネートを熱シールして密閉し、グローブボックスから取り出した。

電気化学測定時に作用極と対極の間隔が一定になるように、図 6 のようにラミネートセルを厚さ 10mm スポンジを介して厚さ 1mm の銅板で挟み、銅板の間隔が 10mm になるようにボルトで締めこんだ。

電位を初充電前の負極の電位である Li 基準で 3.2V に 24 時間保持し、その間に流れたアノード電流と時間の積 (電気量) を算出し、非めっき銅板と Ni めっき銅板の溶解性を比較した。

## 3. めっき後焼鈍型 Ni めっき銅板の基礎特性

### 3.1 結果

図 7 にめっき表面の FE-SEM SEI 像を示す。No.1 は電析による微細な Ni の結晶が認められた。一方、No.2 は No.1 で認められた細かい凹凸はなくなり、平滑となった。また、結晶粒が直径で 10 倍以上に成長した。

図 8 にめっき層断面の FE-SEM COMPO 像を示す。No.1 は Ni めっき層 : a と銅板 : b との界面が明確に分かれていた。一方、No.2 は界面に新たな層 : e が認められた。No.3

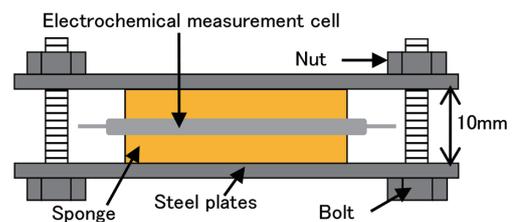


図 6 電気化学測定セル測定状態模式図  
Schematic diagram of stacked electrochemical measurement cell

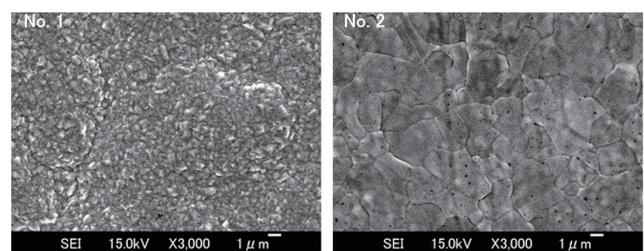


図 7 Ni めっき表面の SEM 写真  
SEM image of nickel coating surfaces

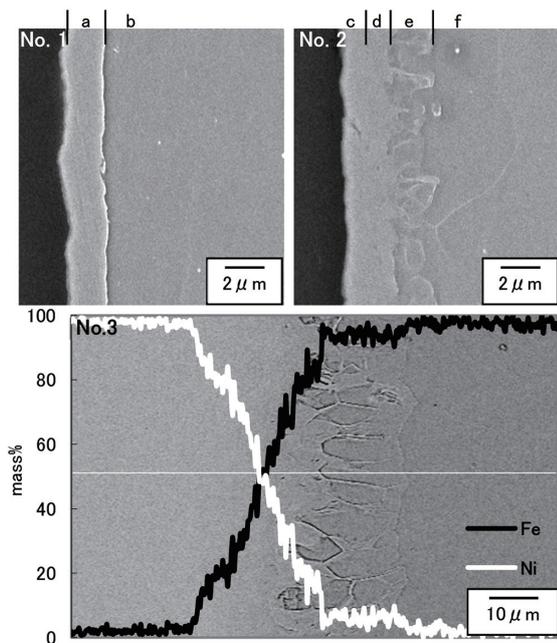


図 8 Ni めっき層断面 SEM 写真  
Cross sectional SEM images and EDX line analysis of nickel coatings

表 3 めっき層の硬度 (10 点平均)  
Hardness of nickel coatings (10-points average)

	Hardness (HV 49mN)
No.1 (as coating)	231
No.2 (after annealing)	120

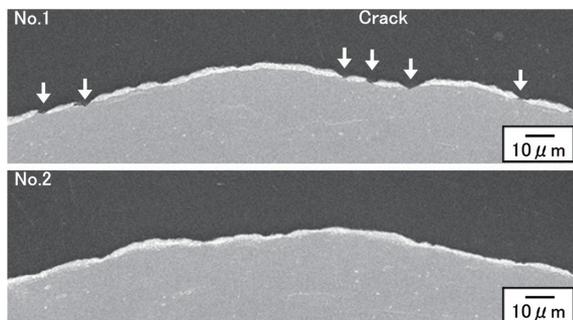


図 9 曲げ試験結果  
Results of bending

の分析から、この部分は Ni 濃度が約 5mass% で一定となっており、拡散による傾斜組成を示すのは、d の部分で、表層 : c のみが純 Ni 層である。表 3 に焼鈍前後の Ni めっき層の硬さ測定結果を示す。Ni めっき層は焼鈍により大幅に硬さが減少した。すなわち、a と c はともに純 Ni 層であるが、母材とともに焼鈍された c の方が軟らかい。

図 9 に 1T 曲げ後のめっき層断面観察結果を示す。No.1 では Ni めっきで覆われていないクラックが認められた。一方、No.2 では Ni めっきが薄くなっている部分は認められたが、全体が Ni めっきで覆われており、クラックは認められなかった。

図 10 に製缶材の塩水噴霧試験後の写真を示す。No.1 で



図 10 缶の耐食性評価結果 (SST : 3h)  
Corrosion test results of nickel coated steel cans

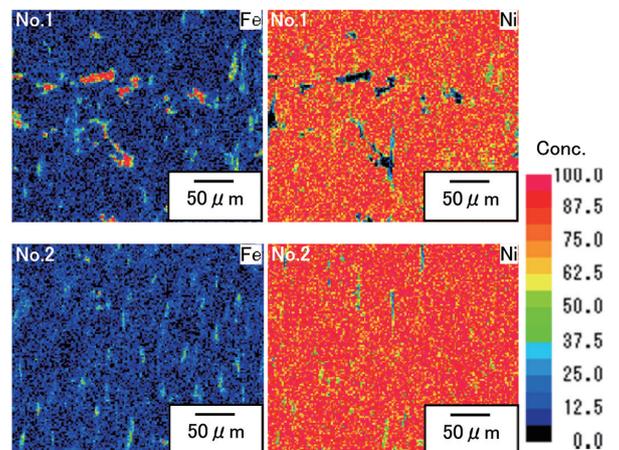


図 11 缶側面の面分析結果 (EPMA)  
Element mapping results of formed nickel coated steel sheet

は赤錆が側面の広範囲に認められたが、No.2 は No.1 と比較して、赤錆の発生が明確に少なかった。

図 11 に缶側面の EPMA 面分析結果を示す。No.1 では Ni めっきが大きく欠損し Fe が露出した部分が認められたが、No.2 ではほぼ全面を Ni めっきが覆っており、ほとんど Fe の露出は認められなかった。

### 3.2 考察

焼鈍により Ni めっき層が軟化したのは、図 7 のように電析組織から焼鈍状組織に Ni 結晶粒径が粗大化したことと<sup>4)</sup>、Watts 浴による Ni めっきには引張応力が残留していたため<sup>5)</sup>、その応力が熱処理により緩和されたことによると考えられる。

No.1 に対して No.2 の加工後の耐食性が向上したのは、図 11 のように No.1 の方が No.2 より加工後の Ni めっき被覆率が高かったためである。このような差は、No.2 は表 3 のように Ni めっき層が焼鈍により硬さが減少し変形し易くなったことと、図 8 のように Ni めっき層と鋼板との界面に Fe-Ni 拡散合金層が形成され<sup>6)</sup> 密着性が高くなったことに

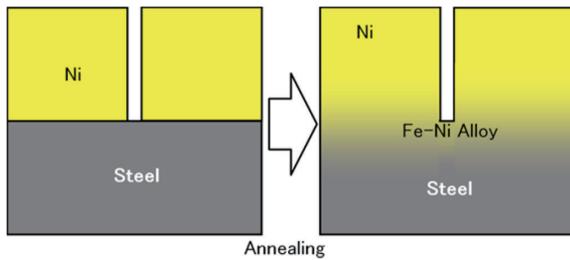


図 12 めっきピンホールの模式図  
(左図：焼鈍後、右図：焼鈍前)

Schematic diagrams of nickel coating pin pole (left: as plated, right: with annealing)

より、加工追従性が高まったためだと考えられる。No.1 に対して No.2 の加工追従性が高まっているのは、図 9 の曲げ試験の結果からも明らかである。また、図 12 のように電析時に形成されたピンホールの底部に Ni が拡散し、腐食されにくくなっていることも一因と考えられる。

#### 4. 耐リチウムイオン電池電解液溶解性

##### 4.1 結果

表 4 に定電位電解によるアノード電流と通電時間から算出した電気量および、Ni めっき鋼板、非めっき鋼板のアノード電流をそれぞれ Fe、Ni の溶解によるものとして、電気量から算出した溶解体積を表に示す。この際、Fe、Ni ともに II 価の陽イオンとして溶解したとした。Ni めっき鋼板、非めっき鋼板のアノード電気量はそれぞれ 16mC、142mC であり、Ni めっき鋼板のアノード電気量は、非めっき鋼板のアノード電気量の約 1/9 であった。また、アノード電流が全て Ni めっき鋼板は Ni の溶解、非めっき鋼板は Fe の溶解によると仮定すると、アノード電気量から算出される溶解体積は、Ni めっき鋼板、非めっき鋼板それぞれ  $5.46 \times 10^{-11} \text{m}^3$ 、 $5.22 \times 10^{-10} \text{m}^3$  であり、Ni めっき鋼板の溶解量は、非めっき鋼板の溶解体積の約 1/10 であった。

##### 4.2 考察

定電位電解中の平均電流密度は、アノード電気量が大きかった非めっき鋼板でも  $1.64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  であり、初充電前の負極の電位は、Ni めっき鋼板だけでなく、非めっき鋼板にとっても活性な電位ではないと言える<sup>7)</sup>。また、定電位電解で流れた電流が全て金属の溶解によるもので、溶解した金属が溶解面積の 1/100 ( $1 \text{mm}^2$ ) に集中析出するとしても、その厚みは Ni めっき鋼板で  $0.546 \mu\text{m}$ 、非めっき鋼板で  $5.22 \mu\text{m}$  である。そのため、非めっき鋼板であってもセパレーターの厚みが  $10 \mu\text{m}$  以上あれば、セパレーターを突き破り微短絡を引き起こすものではないが、Ni めっきによりさらに微短絡のリスクを低減できる。すなわち、加工後の Ni めっき被覆性に優れたスーパーニッケル™をケース材に用

表 4 溶解電流量と体積  
Anode electricity quantities and dissolved volumes

	Anode electricity quantities (mC)	Dissolved volumes ( $\text{m}^3$ )
Ni coated steel sheet (No.2)	16	$5.46 \times 10^{-11}$ <sup>*1</sup>
Non coated steel sheet	142	$5.22 \times 10^{-10}$ <sup>*2</sup>

<sup>\*1</sup> Calculated as Ni, <sup>\*2</sup> Calculated as Fe

いることで、通常の Ni めっき鋼板をケース材としたものよりリチウムイオン電池の微短絡発生リスクを軽減可能と考えられる。

#### 5. 結 言

スーパーニッケル™の基礎特性の発現機構を明らかにするため、通常の Ni めっき鋼板 No.1 と、高加工性 Ni めっき鋼板であるスーパーニッケル™を模擬した No.2 を実験室で作製し、性能および物性を調査した。スーパーニッケル™は通常の Ni めっき鋼板より Ni めっき層が軟らかく、且つ高い密着性を有するため、加工後の Ni めっき被覆率が高く、優れた耐食性を示すことが明らかとなった。また、Ni めっきはリチウムイオン電池の初充電前の電解液浸透の際に金属の溶解を抑制できるため、スーパーニッケル™をケース材に用いることで、リチウムイオン電池の微短絡の発生リスクを軽減可能と考えられる。

#### 6. おわりに

電池の安全性向上は電気自動車に不可欠なものであり、スーパーニッケル™はそのニーズに応えるものである。日本製鉄(株)は製鋼から Ni めっきまでを一貫して実施可能な唯一の国内メーカーであり、本報で説明した Ni めっきの特性を付与しつつ、母材の特性もいかようにも調整可能である。また、日本製鉄グループでは、Ni めっき鋼板以外にも電池集電体用の鋼箔や負極リード用の Ni タブ、自動車の電池パック用高強度表面処理鋼板など、電池および電気自動車に適した素材を多数開発している。これらの総合的な知見から、今後とも顧客のニーズに合わせた素材を提供していく。

#### 参照文献

- 1) 日本製鉄(株)スーパーニッケル™カタログ
- 2) 鶴飼養一 ほか：表面技術総覧。東京、広信社、1983、p.305
- 3) 日本特許出願公告 特許公開 2007-66530。2007年3月15日
- 4) 西川精一 ほか：生産研究。18(1)、16(1966)
- 5) 小西三郎：金属表面技術。12(2)、47(1961)
- 6) 岡田健 ほか：金属表面技術。26(8)、358(1975)
- 7) 原信義：J. Vac. Soc. Jpn., 44(10)、860(2001)



高橋武寛 Takehiro TAKAHASHI  
鉄鋼研究所 表面処理研究部 主幹研究員  
博士(工学)  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



石塚清和 Kiyokazu ISHIZUKA  
知的財産部 知的財産第一室 上席主幹  
(前 広畑技術研究部 上席主幹研究員)



松村賢一郎 Kenichiro MATSUMURA  
鉄鋼研究所 表面処理研究部長



後藤靖人 Yasuto GOTO  
広畑技術研究部 主幹研究員 博士(工学)