

(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
2022年5月5日(05.05.2022)



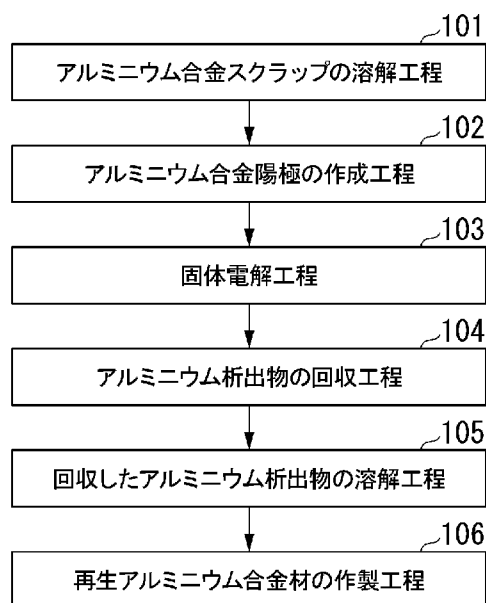
(10) 国際公開番号

WO 2022/092231 A1

- (51) 国際特許分類:
C25C 3/18 (2006.01) C25C 7/06 (2006.01)
C25C 3/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/039898
- (22) 国際出願日: 2021年10月28日(28.10.2021)
- (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 2020-180899 2020年10月28日(28.10.2020) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 長坂 徹也 (NAGASAKA Tetsuya); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 朱 鴻民 (SHU Komin); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 平木 岳人 (HIRAKI Takehito); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). ルー シン (LU Xin); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING RECYCLED ALUMINUM, MANUFACTURING EQUIPMENT, MANUFACTURING SYSTEM, RECYCLED ALUMINUM, AND PROCESSED ALUMINUM PRODUCT

(54) 発明の名称: 再生アルミニウムの製造方法、製造装置、製造システム、再生アルミニウム、及び、アルミニウム加工物



- 101 Aluminum alloy scrap dissolving step
102 Aluminum alloy positive electrode creating step
103 Solid Electrolysis step
104 Aluminum precipitate recovery step
105 Recovered aluminum precipitate dissolving step
106 Recycled aluminum alloy material manufacturing step

(57) Abstract: This method for manufacturing recycled aluminum comprises the steps of arranging an aluminum alloy positive electrode (1) and a negative electrode (3) facing each other in a molten salt, applying an electric current between the aluminum alloy positive electrode (1) and the negative electrode (3) at a temperature at which the aluminum alloy positive electrode (1) is in a solid state and the molten salt is in a liquid state, dissolving the aluminum alloy positive electrode (1), and precipitating an aluminum precipitate on the negative electrode (3).

WO 2022/092231 A1

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, 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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約 : この再生アルミニウムの製造方法は、溶融塩中にアルミニウム合金陽極 (1) と陰極 (3) とを対向して配置し、アルミニウム合金陽極 (1) が固体状態であり、かつ、溶融塩が液体状態である温度においてアルミニウム合金陽極 (1) と陰極 (3) との間に通電して、アルミニウム合金陽極 (1) を溶解し、陰極 (3) 上にアルミニウム析出物を析出させる工程を有する。

明 細 書

発明の名称：

再生アルミニウムの製造方法、製造装置、製造システム、再生アルミニウム、及び、アルミニウム加工物

技術分野

[0001] 本発明は、再生アルミニウムの製造方法、再生アルミニウムの製造装置、当該製造方法や製造装置から製造される再生アルミニウム、再生アルミニウムの製造装置を一のシステムとして複数配線して運転可能に構成される、再生アルミニウムの製造システム並びに再生アルミニウムから加工されるアルミニウム加工物に関する。

本願は、2020年10月28日に、日本に出願された特願2020-180899号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] アルミニウムは国内における地金消費量が約180万トン、世界では5800万トン（いずれも2017年）に上る典型的な金属材料であり、鉄、銅と並んで3大社会基盤金属素材と認識されている。アルミニウムの工業的製造法としては、古くからバイヤー法と、ホール・エルー法の組み合わせにより、純度99.7%~99.98%程度のアルミニウムが製造される（一次電解製錬）。バイヤー法は、ボーキサイト中のアルミナ分を苛性ソーダに溶解・抽出しアルミナを製造する方法であり、ホール・エルー法は、そのアルミナを電解浴に溶かし込み電気分解することでアルミニウムを製造する方法である。また、ホール・エルー法では、融点2000℃強のアルミナを操業温度約1000℃程度でアルミナを電気分解できる方法であり、その電解浴は約120年前にホール氏とエルー氏により発見され、アルミニウムの工業的製造法として発展してきた。

更に高純度のアルミニウムを得る為には、工業的に2種類の方法が採用されている。一つは、三層電解法であり、一つは分別結晶法である。三層電解

法は、前述のホール・エルー法に類似の方法で、銅（Cu）を含む合金層に原料となる一次電解アルミニウムが挿入され、電気を流すことで銅より比重の軽いアルミニウムのみが上方の陰極側に集める方法であり、これにより純度99.98%~99.998%程度の高純度アルミニウムを製造している。

三層電解法の具体例としては、例えば、非特許文献1に電解精製炉の構造や電解浴(質量%)、電解温度等が開示されている。分別結晶法は、原料として一次電解アルミニウムを溶解し、局部的に冷却することで純度99.98~99.996%程度の高純度アルミニウムを晶出して分取する方法である。

しかしながら、これら3大社会基盤金属素材が、導電材としての銅（電気銅：純度99.99%）を除くと、純金属として用いられることは極めて稀であり、ほとんどの場合、何らかの他元素を含む合金として用いられている。

[0003] 鉄合金としての鋼製品と比較すると、アルミニウムは合金度が高く、図1に示すように、汎用アルミニウム製品中には、Cu、Si、Mg、Mn、Feがほぼ例外なく合金元素として含まれている。その添加量は展伸材の場合、大略5%であり、中には15%ほど含むものもある。一方、鋳造材は合金元素濃度が展伸材より遥かに高く、合金元素濃度は10~25%である。

[0004] アルミニウムは、量的には良くリサイクルされている金属だと認識されているが、質（組成）的にはリサイクル回数が増えるほど合金元素の蓄積が起こり、2次製品のダウングレードが進むのがアルミニウムリサイクルの実態である。一部の元素の混入を嫌って部分選別を行う少数例を除くと、規格別のスクラップソーティングなどは行われていない。すなわち、アルミ缶やサッシ等建材あるいはアルミ鋳造品などの使用済アルミニウム製品は、スクラップとしてまとめて溶解され、2次アルミニウムとして再使用されているが、成分制御ができないので、成分スペックが厳しい展伸材に用いられることは極めて稀であり、大量の合金元素含有が許される鋳造製品に用いられる。

[0005] 活性金属の一種であるアルミニウムから、既存の乾式精錬技術を用いて合

金元素を除去することはほぼ不可能であり、合金元素はアルミニウム中に蓄積する一方である。典型的合金元素では、Mgのみがわずかな酸化傾向を示すが、他のCu、Si、Mn、Feの除去は酸化・揮発除去は期待できない。優先的に塩化除去できる一般的合金元素はMgと一部のレアアース等のみである。

特許文献1には、溶融塩電解浴を吸収せる多孔質体の片側に溶融した不純アルミニウムを配置し、該不純アルミニウムを陽極とし、他の片側に陰極を配置して直流を通じることによりアルミニウムを精製する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭58-93883号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：まてりあ、第33巻、第1号、1994年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 以上のようなことから、様々な組成を持つアルミスクラップを、特にソーティングすることなくまとめて溶解している現状では、スクラップから溶融される再生アルミ（2次アルミ）は鋳造材やダイカスト等（以下「鋳造材」と記載する場合があります。）に用いるしかなく、工業的に大きな問題となっている。すなわち、現状のアルミニウムはダウングレードリサイクルに使用が限定されている。

[0009] 高濃度の合金元素を含む2次アルミニウム合金を大量に用いるには、更に合金元素を添加して規格を満足させる範囲に調製するか、純アルミニウム地金で希釈するしか方法はない。しかしながら、希釈は再溶解アルミニウムとほぼ同量あるいは更に大量に用いなければ合金元素の濃度を大幅に低下させることはできないので、産業上現実的ではない。つまり現状では、アルミニ

ウムの水平リサイクル、いわゆるCan-to-Canの達成は極めて困難である。

[0010] このようなアルミニウムリサイクルに対し、現状ではアルミニウムのファイナルシンクになっているアルミニウム鋳造材にとっては、今後急速に進むEVシフトによって、需要が大幅に減少する可能性が高い。すなわち、自動車用エンジンプロックとして用いられる鋳造用アルミニウム材の需要が少なくなると、鋳造用アルミニウム材の行く先がなくなることになる。現状で圧倒的な需要を持つエンジンプロックに代わる新たな鋳造用アルミニウム材の大口需要先を見つけることは容易ではなく、そもそも「電気の缶詰」と揶揄される大量エネルギー消費型資源であるアルミニウムをカスケード利用している現状は技術的に改善すべき課題である。

[0011] そこで発明者らは、鋭意検討の上、アルミ鋳造材スクラップから溶融される再生アルミ（2次アルミ）を固体状態で、溶融塩が液体状態である温度において、前記再生アルミニウムからなる合金陽極と陰極との間に通電する溶融塩電解手段によって、前記再生アルミニウム（2次アルミ）から不純物元素の低減を行う精製方法によって、アルミ鋳造材スクラップからの合金元素の除去と高純度アルミニウムとしての再生・回収できることを実証した。

現状では不可能なCan-to-Canの水平リサイクルのみならず、鋳造材から展伸材へのアップグレードリサイクルが可能となる。後者がもたらす産業上のインパクトは非常に大きく、仮に鋳造材の需要が激減したとしても、海外からアルミニウム新地金を輸入しなくても国内で展伸材の生産が可能になる。

[0012] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、元のアルミニウム合金材よりも含有する合金元素の濃度が大幅に低減された再生アルミニウムの製造方法、製造装置、製造システム、再生アルミニウム、及び、アルミニウム加工物を提供することを目的とする。

なお、本明細書において、「再生アルミニウムの製造方法」とは、このようなアルミ鋳造材スクラップから溶融される再生アルミニウム（2次アルミ）から合金元素の除去と高純度アルミニウムとしての再生・回収できる方法を「再生アルミニウムの製造方法」と略して記載する。すなわち、本明細書

において、「再生アルミニウム」とは、「再生アルミニウム（２次アルミ）」から合金元素濃度を大幅に低減させた「高純度に再生されたアルミニウム」を意味し、元のアルミ鋳造材スクラップ（再生アルミニウム（２次アルミ））から熔融されるアルミニウム合金を「アルミニウム合金」と記載して表記を区別する。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、上記課題を解決するために、以下の手段を提供する。

[0014] (1) 本発明の第1態様に係る再生アルミニウムの製造方法は、熔融塩中にアルミニウム合金陽極と陰極とを対向して配置し、前記アルミニウム合金陽極が固体状態であり、かつ、前記熔融塩が液体状態である温度において前記アルミニウム合金陽極と前記陰極との間に通電して、前記アルミニウム合金陽極からアルミニウムをイオン化して溶出し、前記陰極上にアルミニウム析出物を析出させる工程を有する。

(2) 上記態様に係る再生アルミニウムの製造方法は、前記アルミニウム合金陽極及び前記陰極が平板状であり、平板状の前記アルミニウム合金陽極と平板状の前記陰極とを対向して配置する構成か、又は、前記陰極が棒状であり、棒状の前記陰極の周りに同心形状に配置する板状のアルミニウム合金陽極が陰極に対向する構成であってもよい。

(3) 上記態様に係る再生アルミニウムの製造方法は、さらに、アルミニウム合金陽極からイオン化しない不純物元素を含む陽極泥（アノードスライム）を沈降させてもよい。

[0015] (4) 上記態様に係る再生アルミニウムの製造方法は、前記アルミニウム合金陽極を、アルミニウム合金スクラップを溶解して作製する陽極作製工程を有する方法で製造されたものでもよい。

(5) 上記態様に係る再生アルミニウムの製造方法は、前記熔融塩の導電率が 1 S m^{-1} 以上であってもよい。

[0016] (6) 上記態様に係る再生アルミニウムの製造方法は、前記温度が室温以上、 660°C 以下であってもよい。

(7) 上記態様に係る再生アルミニウムの製造方法は、前記溶融塩が、 AlF_3 を溶融塩中、1.5～35質量%を含むものであってもよい。

(8) 上記態様に係る再生アルミニウムの製造方法は、前記沈降する陽極泥を取り出す工程を有してもよい。

[0017] (9) 上記態様に係る再生アルミニウムの製造方法は、前記アルミニウム合金陽極と前記陰極とが対向して配置される方向が、ほぼ重力と同一方向で配置されていてもよい。

(10) 本発明の第2態様に係る再生アルミニウムの製造装置は、溶融塩中にアルミニウム合金陽極と陰極とを対向して配置し、前記アルミニウム合金陽極が固体状態であり、かつ、前記溶融塩が液体状態である温度において前記アルミニウム合金陽極と前記陰極との間に通電する手段を備え、前記アルミニウム合金陽極からアルミニウムをイオン化して、前記陰極上にアルミニウムを析出させ、アルミニウム合金陽極からイオン化しない不純物元素を含む陽極泥（アノードスライム）を沈降させることができる。

(11) 上記態様に係る再生アルミニウムの製造装置は、前記溶融塩中に、前記アルミニウム合金陽極と前記陰極とを対向して配置する陽極と陰極をそれぞれ複数、配置されていてもよい。

[0018] (12) 上記態様に係る再生アルミニウムの製造装置は、さらに前記アルミニウム合金陽極と前記陰極とを対向して配置する陽極と陰極をそれぞれ複数配線し、並列又は直列に通電される手段を備えていてもよい。

(13) 本発明の第3態様に係る再生アルミニウムの製造システムは、前記再生アルミニウムの製造装置を一のシステムとして複数配線して運転可能に構成されている。

(14) 本発明の第4態様に係る再生アルミニウムは、上記の再生アルミニウムの製造方法により製造される再生アルミニウムである。

(15) 上記態様に係る再生アルミニウムは、 Si の濃度が0.001質量%以上1質量%以下であり、かつ、 Cu の濃度が0.001質量%以上0.5質量%以下であってもよい。

(16) 本発明の第5態様に係るアルミニウム加工物は、上記の再生アルミニウムから加工されたアルミニウム加工物である。

(17) 本発明の第6態様に係るアノードスライムは、上記の再生アルミニウムの製造方法を用いて再生アルミニウムを製造して得られる。

発明の効果

[0019] 本発明の再生アルミニウムの製造方法によれば、アルミ鑄造材スクラップ等のアルミニウム合金材から、合金元素の濃度が大幅に低減されたアルミ純度の高い再生アルミニウムを低エネルギー消費で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の実施形態に係る再生アルミニウムの製造方法（工程）の流れを示す製造プロセスフロー図の一例である。

[図2]固体電解工程を行った後のアルミニウム合金陽極の断面のSEM像である。

[図3]再生アルミニウムの製造方法で通電される固体電解装置の縦断面模式図の一例である。

[図4]再生アルミニウムの製造方法で通電される固体電解装置の他の例を示す縦断面模式図の一例である。

[図5]再生アルミニウムの製造方法で通電される固体電解装置のさらに他の例を示す縦断面模式図一例である。

[図6]再生アルミニウムの製造方法で通電される固体電解装置で棒状の陰極の周りに同心円状に配置する板状のアルミニウム合金陽極が配置して陰極に対向する構成の縦断面模式図の一例である。

[図7] (a) は本発明の実施形態に係る再生アルミニウムの製造方法において、用いられる原料のアルミニウム合金陽極、通電で副生成した陽極泥（アノードスライム）、及び、通電で陰極側に析出したアルミニウムのそれぞれの組成濃度分析結果（Al、Si、Cu）を示すグラフの一例であり、(b) は原料のアルミニウム合金陽極の写真であり、(c) は陰極から剥がしたアルミニウム析出物の写真であり、(d) はアルミニウム析出物を再溶解して

得た再生アルミニウムの写真の例示であり、(e)はアノードスライムの写真の例示である。

[図8]アノードスライムについてXRD解析を行った結果を示すグラフの例示である。

[図9]再生アルミニウムの製造方法で通電される固体電解装置のさらに他の例を示す縦断面模式図一例である。

[図10]実施例1において、陰極上に析出したアルミニウムのサイクリックボルタモグラム波形(CV図)を示す。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施形態について図を用いて説明する。なお、以下の各実施形態相互において、互いに同一もしくは均等である部分には図中、同一符号を付してある場合がある。また、以下の説明で用いる図面は、特徴を分かりやすくするため便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際と同じであるとは限らない。また、以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、本発明の効果を奏する範囲で適宜変更して実施することが可能である。一つの実施形態で示した構成を他の実施形態に適用することもできる。

[0022] [再生アルミニウムの製造方法]

図1は、本発明の実施形態に係る再生アルミニウムの製造方法の一例が有する製造工程の流れを示す製造プロセスフロー図である。図3は、再生アルミニウムの製造方法の固体電解工程を実施する固体電解装置の一例を示す縦断面模式図である。

[0023] 本明細書において「再生アルミニウム」とは、一般には純アルミニウムと言われるような高純度アルミニウム（純度99.98%~99.998%程度）に限定されず、様々な組成を持つアルミスクラップ原料から本発明の方法によって合金元素（不純物元素）が低減されて再生された、合金元素を含有するものをすべて含む。また、「再生アルミニウム」とは、形状に制限は

なく、例えば、インゴット、板材、棒材、箔材、不定形な塊、微粒子など再生アルミニウムからなるものであれば、「再生アルミニウム」に含まれる。また、「再生」とは、元のアルミニウム合金材に比べて合金元素の濃度が低減していることを意味する。

[0024] 本発明の再生アルミニウムの製造方法は、アルミスクラップ原料から形成されたアルミニウム合金陽極を、本発明の再生アルミニウムの製造方法でアルミニウム合金中の合金元素を除去して、より純度の高いアルミニウムに再生する、再生アルミニウムの製造方法である。

アルミニウム合金陽極として、例えば、アルミ鋳造材スクラップを溶融して陽極形状に加工したものをを用いた場合には、元のアルミ鋳造材スクラップの合金元素に比べてその含有濃度が低減したアルミ鋳造材やアルミ展伸材等に再生することが可能になる。

以下では、本発明の再生アルミニウムの製造方法において、アルミニウム合金陽極を作製する工程を有する場合の各製造工程について、図1及び図3を参照して説明する。

[0025] <アルミニウム合金スクラップの溶解工程>

図1に示すように、アルミニウム合金スクラップの溶解工程101は、アルミニウム合金陽極の作製の際に必要な応じて行うものであり、公知のアルミニウム合金の溶解方法によって任意に行うことができる。

なお、本発明の再生アルミニウムの製造方法において、再生したい原料のアルミニウム合金材をそのまま陽極として用いることができる場合には、必須の工程ではない。

[0026] 本明細書において「アルミニウム合金スクラップ」とは、典型的には使用済アルミ製品のスクラップが挙げられるが、これに限らず、再生したいアルミニウム合金のスクラップ全般が含まれる。また、溶解される「アルミニウム合金スクラップ」は、1個でも複数個でもよい。

「アルミニウム合金スクラップ」としては例えば、鋳造材のスクラップ、展伸材のスクラップ、鋳造材及び展伸材の混合スクラップなどが挙げられる

。

[0027] また、「アルミニウム合金スクラップ」に含まれる合金元素（不純物元素）としては、JIS規格で示されている50種以上のものが挙げられるが、代表的なものとしては、Mg、Cu、Si、Fe、Zn、Mnなどが挙げられる。本発明の再生アルミニウムの製造方法によって純度が高いアルミニウム合金に再生されたというときは、これらの合金元素の1種又は2種以上の濃度が低減されたことを意味する。

[0028] また、「アルミニウム合金スクラップ」に含まれる合金元素の濃度は原理的には制限はないが、例えば、使用済アルミ製品のスクラップを用いる場合には30%以下である。本明細書において合金元素やアルミニウムの「濃度」や「純度」は、特段の記載がない場合は、質量%を意味する。

また、「アルミニウム合金スクラップ」として例えば、Al-Si-Cu-Mg-Ni合金以外のJIS規格の鋳造材スクラップを用いる場合、含まれる合金元素の濃度は20%以下である。

また、「アルミニウム合金スクラップ」として例えば、4000シリーズ以外のJIS規格の展伸材スクラップを用いる場合、含まれる合金元素の濃度は10%以下である。

[0029] <アルミニウム合金陽極の作製工程>

アルミニウム合金陽極の作製工程102には、典型的には陽極の形状に加工すること（例えば、板状に加工すること）が含まれるが、その他、アルミニウム合金陽極の作製のために行われる工程全般が含まれる。なお、本発明の再生アルミニウムの製造方法において、再生したいアルミニウム合金材をそのまま陽極として用いることができる場合には必須の工程ではない。

[0030] <固体電解工程>

固体電解工程103は、熔融塩中にアルミニウム合金陽極と陰極とを対向して配置して浸し、アルミニウム合金陽極が固体状態であり、かつ、熔融塩が液体状態である温度においてアルミニウム合金陽極と陰極との間に通電して、アルミニウム合金陽極を溶解する工程であり、この際に併せて、陰極上

にアルミニウム析出物が析出される。

ここで、「アルミニウム合金陽極と陰極とを対向して配置」する構成としては、例えば、平板状のアルミニウム合金陽極と平板状の陰極とが対向して配置する構成（図4等）や、棒状の陰極の周りに同心形状に板状のアルミニウム合金陽極が配置して対向する構成を例示できる。また、これらの構成以外にも、電解において通常用いられる公知の構成を用いることができる。

平板状のアルミニウム合金陽極と平板状の陰極とが対向して配置する場合は、アルミニウム合金陽極と陰極とはほぼ平行に対向して配置することが好ましい。ほぼ平行であることにより電極間の距離が電極全面で一定になるため、アルミニウム合金陽極の表面からのアルミニウムイオンの離脱が均一になるからである。

[0031] なお、本明細書において「固体電解」とは、アルミニウム合金陽極が固体のまま電解することを意味する。

図2に、固体電解工程を行った後のアルミニウム合金陽極の断面のSEM像を示す。SEM像は、FE-SEM（JXA-8530F（日本電子株式会社製））によって、15kVの加速電圧で得たものである。電界条件としては、500℃のLiCl-KCl-5mol%AlF₃を電解浴において、アルミニウム合金陽極としてアルミニウム鋳造合金AC2Aを用い、陰極として純アルミニウム板を用いて、アノード電流密度を200mAcm⁻²で2時間、電解を行った。

SEM像から、アルミニウム合金陽極の表面側は多孔性構造になっていることがわかる。

[0032] また、併せて、電解前のアルミニウム合金陽極と電解後の多孔性構造の組成分析（ICP-AES）を行った結果を表1に示す。電解後の多孔性構造においては、Alの割合が顕著に低下していることがわかる。SEM像及び組成分析の結果から、アルミニウム合金陽極の表面側に形成された多孔性構造は、固体状態のアルミニウム合金陽極の表面からアルミニウムイオンが抜けていったことに起因するものであると考えられる。また、電解後の多孔性

構造において、Si及びCuなどの不純物濃度が大幅に増加している。従って、Si及びCuなどの不純物が多孔性構造の骨格を構成する主要な元素になっていることを示している。このことは、電解前のSiやCuの濃度がそれぞれ、5.1%、3.8%とある程度高いことに起因していると思われる。それら不純物の元々の濃度が高かったがゆえに、多孔性構造の骨格を構成する主要な元素になったものと思われる。

[0033] [表1]

	Al	Si	Cu	Others
電解前	90.2	5.1	3.8	1.0
電解後	31.5	41.2	23.2	4.1

[0034] 本工程では、固体電解と併せて、陰極上にアルミニウム析出物が析出するので、固体電解・析出物析出工程と言えるものである。

さらにまた、固体電解と併せて、アルミニウム合金陽極中の不純物元素はその濃度等に依存して、陽極泥（スライム）として沈降することがある。上述の通り、不純物濃度がある程度高い場合には不純物元素が表面側の多孔性構造に残るが、この多孔性構造の一部が落ちてスライムになることもあるし、また、不純物濃度が低い場合には銅電解で知られているようにスライムとして沈降する。陽極泥の沈殿分離は、アルミニウム合金陽極と陰極の重力方向に沈殿するため、陽極泥を容易に分離し取り出すことができる。そのため、前記アルミニウム合金陽極と陰極とが、対向して配置される方向が、ほぼ重力と同一方向で配置される。

[0035] 図3は、本発明の実施形態に係る再生アルミニウムの製造装置が備える固体電解装置の一例の縦断面模式図である。

[0036] 図3に示す再生アルミニウムの製造方法において、固体電解工程を実施する固体電解装置10は、アルミニウム合金陽極1を保持する陽極保持部2と、陰極3と、熔融塩4を収容する電解槽5と、アルミニウム合金陽極1が固体状態であり、かつ、熔融塩4が液体状態である温度に保持できる加熱装置

6と、アルミニウム合金陽極1と陰極3との間に通電する電源7と、を備える。

なお、固体電解工程を行う際に、アルミニウム合金陽極1を陽極保持部2に取り付け、また、溶融塩4を電解槽5に入れる。

[0037] 溶融塩としては、塩化物系の溶融塩、フッ化物系の溶融塩、臭化物系の溶融塩及びこれらの混合塩などを用いることができる。塩化物系の溶融塩としては、例えば KCl 、 NaCl 、 CaCl_2 、 LiCl 、 RbCl 、 CsCl 、 SrCl_2 、 BaCl_2 、 MgCl_2 や、これらの混合塩などを用いることができる。またフッ化物系の溶融塩としては、例えば LiF 、 NaF 、 KF 、 RbF 、 CsF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 SrF_2 、 BaF_2 、 AlF_3 やこれらの混合塩などを用いることができる。フッ化物系の場合は、 AlF_3 が溶融塩に含まれているのが好ましい。例えば、 AlF_3 は、溶融塩中1.5～35質量%の範囲で含有されるのが好ましく、3～25質量%の範囲で含有されるのがより好ましく、また6～15質量%の範囲で含有されるのがさらに好ましい。

また、 AlF_3 は、溶融塩中1～28モル%の範囲で含有されるのが好ましく、2～14モル%の範囲で含有されるのがより好ましく、また4～10モル%の範囲で含有されるのがさらに好ましい。

また、溶融塩は、融点を低くする観点から、アルミニウムハロゲン化物を積極的に含ませると効果的である。アルミニウムハロゲン化物としては、例えば、フッ化アルミニウム(AlF_3)、塩化アルミニウム(AlCl_3)、臭化アルミニウム(AlBr_3)等が挙げられる。蒸発による電解浴の組成の変化を低減する観点から、また連続的な電解を容易に行う観点から、塩化アルミニウムよりもフッ化アルミニウムの使用が好ましい。塩化アルミニウムを用いた場合には、電解温度における蒸気圧が高いために密閉環境で電解を行う必要があるのに対して、フッ化アルミニウムを用いた場合には、電解浴の蒸気圧が下がり、開放環境でも連続的な電解が可能になる。

また、溶融塩は、不可避的不純物として他の成分や、本発明の効果を奏する範囲で意図的に他の成分を含んでも構わない。特に、アルミニウム合金ス

クラップは通常Mg元素を含む場合があり、そのため、固体電解工程においてはMgが溶融塩に混入する。例えば、LiCl-KCl共晶塩（実施例）やNaCl-KClのような塩化物系の溶融塩を用いた場合、MgCl₂-LiCl-KClやMgCl₂-NaCl-KClのようなMgCl₂ベースの共晶塩となる場合があるが、この場合でも本発明の効果を奏する。このことから、塩化物系の溶融塩として、安価なMgCl₂-NaCl-KCl系を好ましく使用することができる。各成分を調整することで、溶融塩の適用温度範囲を調整することができるので好適である。例えば、MgCl₂はMgCl₂-NaCl-KCl系の溶融塩中、1~70質量%の範囲、好ましくは10~60質量%の範囲、さらに好ましくは20~50質量%の範囲が好適である。

また、本発明において、溶融塩としては、公知な有機アルミニウム化合物からなるイオン性液体を使用することができる。このような有機アルミニウム化合物は、具体的には塩化アルミニウム（AlCl₃）と1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド（1-ethyl-3-methylimidazolium chloride（[EtMeIm]Cl））から構成されるイオン液体が挙げられる（軽金属、第69巻、第1号（2019）、15-21）。

[0038] 溶融塩の密度は、アルミニウム合金陽極からCu、Si等の合金成分をスライムとして沈殿分離することを容易にするためにできるだけ小さい値を持つことが好ましい。

この観点で、密度が例えば、純アルミニウムの密度以下（室温付近で2.70g/cm³、融点（660℃）付近で2.375g/cm³）の溶融塩を用いることができる。

[0039] エネルギー消費の低減と再生アルミニウムの生産性の観点から、溶融塩は、その導電率が1Sm⁻¹以上であるものを用いることが好ましく、10Sm⁻¹以上であるものを用いることがより好ましく、100Sm⁻¹以上であるものを用いることがさらに好ましい。溶融塩の導電率が1Sm⁻¹未満であれば、電解酸化の通電効率が悪く、再生アルミニウムの生産性が低下してしまう。

また、熔融塩として用いることができる導電率の上限としては 500 S m^{-1} 以下とすることができる。導電率が 500 S m^{-1} を超えるものは金属系であり、熔融塩として使用できないからである。

例えば、実施例で示す LiCl-KCl 共晶塩の導電率は、 187 S m^{-1} である(500°C)。

[0040] 陰極としては、アルミニウムやアルミニウム合金を用いることができる。また、陰極としては、これらに限らず、析出するアルミニウムを剥がせられる電極材料であれば何でもよく、例えば、ステンレス、炭素、ニッケル、鉄等を用いることができる。

[0041] 固体電解工程が行われる温度は、アルミニウム合金陽極が固体状態であり、かつ、熔融塩が液体状態である温度である。具体的には例えば、室温以上 660°C 以下の範囲の温度とすることができる。また、固体電解工程が行われる温度は、 $150\sim 600^\circ\text{C}$ の範囲内であるのが好ましく、 $300\sim 550^\circ\text{C}$ の範囲内であるのがより好ましく、 $450\sim 550^\circ\text{C}$ の範囲内であるのがさらに好ましい。

当該温度は、純アルミニウムの融点が 660°C であり、合金成分が入ってくると融点が下がることから、 660°C を超えることはない。例えば、純アルミニウムに Si が濃度 10% 入ると融点は 570°C 程度まで下がる。

なお、「熔融塩が液体状態である」とは、熔融塩が熔融状態であると言い換えることもできる。

[0042] 図4、図6及び図9は、再生アルミニウムの製造方法の固体電解工程を実施する固体電解装置の他の例を示す縦断面模式図である。図4及び図9中には、固体電解工程で生じる現象を概念的に説明するための図、文字、記号も記載している。

[0043] 図4及び図5に示す固体電解装置の例では、電解槽15内の熔融塩14中にアルミニウム合金陽極11と陰極13とが互いにほぼ平行にかつ対向して交互に配置している。すなわち、熔融塩中に、アルミニウム合金陽極11と陰極13とをほぼ平行にかつ対向して配置する陽極と陰極とが、複数の対（

ペア)で配置される。また、陽極と陰極とが対(ペア)である必要はなく(図5)、陽極と陰極とが互いに対向してかつ交互に配置されていてもよい。図4において、符号20はアノード(陽極)スライムであり、アノードスライムが沈降した場合を例に挙げて図示している。図4において、丸印で示した、アルミニウム合金陽極11と陰極13とアノードスライム20が近接している部分の拡大図を示している。アルミニウム合金陽極11の下方に、アルミニウム合金陽極11から落ちてきたアノードスライムを捕集するためのかごを備えてもよい。

図6に示す固体電解装置の例では、円筒状の電解槽25内の熔融塩14中において、棒状の陰極23の周りに、同心円状に配置する4枚の板状のアルミニウム合金陽極21が配置して陰極23に対向する構成を例示する。1枚の板状のアルミニウム合金陽極21は、上方から見ると円弧状に配置されている。図6に示す例では、板状のアルミニウム合金陽極21は4枚に限定されず、2枚でもよく、6枚でもよく、8枚等であってもよい。また、切れ目なく繋がった1枚の円筒状でもよい。

さらに、1枚の板状のアルミニウム合金陽極21は、上方から見た配置が必ずしも円弧状である必要はなく、正方形周状に配置された4枚の平板でもよく、正六角形周状に配置された6枚の平板でもよく、正八角形周状に配置された8枚の平板等であってもよい。

また、本発明の固体電解装置において、アルミニウム合金陽極11と陰極13との間に、必要に応じて、熔融塩イオンが通過可能な多孔質構造の公知な多孔質体(セパレータの機能を有する)を用いてもよい。多孔質体としては、例えばガラスクロスやアルミナ含有量の多いセラミックスファイバー成形品等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0044] 固体電解工程において、アルミニウム合金陽極11と陰極13との間に電流を流すと、アルミニウム合金陽極11の表面ではアルミニウムが溶解してアルミニウム Al^{3+} となり、陰極13表面に移動して析出する。また、併せて、アルミニウム合金陽極11に含まれるCu、Si等の合金成分がスライム

として沈殿分離する。

このような固体電解装置では、アルミニウム合金陽極と陰極とが対向して配置された陽極と陰極の対（ペア）の複数毎に並列に又は直列に通電される手段を備えた大型装置（システム）にしてもよい。

電流密度は、アルミニウム析出速度を高くして生産性を向上する観点では大きいことが望まれる。例えば、 $5 \sim 2000 \text{ mA/cm}^2$ とすることができる。なお、本発明では、析出したアルミニウムの形成状態（例えば、アルミニウム膜の不均一性やデンドライト形成など）は問題にならないので、生産効率を主な観点として電流密度を決定できる。

[0045] アルミニウム合金陽極 11 と陰極 13 との間に流す電流は定電流とすることができる。固体電解が進むと、図 2 に示したように、アルミニウム合金陽極は表面側から多孔性構造となっていく。多孔性構造になると抵抗が高くなるために、多孔性構造の部分が拡大していくと定電流を維持するために電圧が上昇する。そのため、電圧モニタリング装置を備え、再生アルミニウムの製造中の電圧をモニターすることが好ましい。

[0046] <アルミニウム析出物の回収工程>

アルミニウム析出物の回収工程 104 は、上記固体電解工程において陰極上に析出したアルミニウム析出物を回収する工程である。

[0047] 陰極上に析出したアルミニウム析出物を回収する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、機械的にアルミニウム析出物を削り取ったり、あるいは、陰極がアルミニウムやアルミニウム合金系のものであれば、アルミニウム析出物と一緒に溶融することで、産業上使用できる合金用途に使用することができる。

[0048] <回収したアルミニウム析出物の溶解工程>

回収したアルミニウム析出物の溶解工程 105 は、上記アルミニウム析出物の回収工程において回収したアルミニウム析出物を溶解する工程である。

[0049] アルミニウム析出物を溶解する工程は例えば、アルミニウム合金スクラップの溶解工程と同様の方法によって行うことができる。

合金成分を加えることによって、所望の濃度の再生アルミニウム合金材を製造することも可能となる。

また、本発明の再生アルミニウムの製造方法により、アルミ鑄造材スクラップ等に多く含有される珪素（Si）や銅（Cu）等のアルミニウム合金元素を大幅に除去でき、高純度アルミニウムを再生又は回収できる。実施例1では、アルミニウム純度は99.9%であり、実施例2では純度99.88%であった。本発明では、珪素（Si）濃度が、例えば1000~10ppmの範囲に低減できる。また、このような本発明の再生アルミニウムから、公知な加工技術によって各種形状や大きさのアルミニウム加工物が得られる。

[0050] <再生アルミニウムの作製工程>

再生アルミニウムの作製工程106は、上記回収したアルミニウム析出物の溶解工程において溶解したアルミニウム析出物を、例えば、アルミニウムのインゴットとして収集する工程である。

[0051] <その他>

固体電解が進むと、図2に示したように、アルミニウム合金陽極は表面側から多孔性構造となっていくが、芯側は元々の組成のアルミニウム合金のままである。そこで、再生アルミニウムの製造後、あるいは、再生アルミニウムの製造途中で、アルミニウム合金陽極を取り出し、その芯側を、アルミニウム合金陽極作製のための原料として用いてもよい。

[0052] また、アルミニウム合金陽極の表面側に形成された多孔性構造の電解残留物を、それに含まれるいずれかの不純物金属（例えば、銅）の製造のための原料として用いることができる。

[0053] [再生アルミニウム]

本発明に係る再生アルミニウムは、上述した再生アルミニウムの製造方法によって製造される。

再生アルミニウムは、原料として陽極に用いたアルミニウム合金材に比べて不純物濃度が低減されたアルミニウムとなっている。再生アルミニウム中

の不純物濃度として、例えば、Siについて、0.001～1質量%とすることができ、0.001～0.5質量%とすることもでき、また、0.001～0.1質量%とすることもできる。また、再生アルミニウム中の不純物濃度として、例えば、Cuについて、0.001～0.5質量%とすることができ、0.001～0.2質量%とすることもでき、また、0.001～0.1質量%とすることもできる。

実施例

[0054] 〔実施例1〕

塩化カリウム (KCl、>99.5%) と塩化リチウム (LiCl、>99.0%) を共晶組成 (LiCl-41mol%KCl) になるようにそれぞれ秤量し、十分に混合した。その後、フッ化アルミニウム (AlF₃) を5mol%添加、混合した。混合したLiCl-KCl-5mol%AlF₃を200℃のオーブンに24時間乾燥した後、グラファイトるつぼに移し、真空状態で300℃で2時間乾燥した。その後、Ar雰囲気下550℃まで昇温し、1時間保持して、均一な組成になるように熔融塩を溶解し、電解浴として使った。

[0055] 電解工程において、上記予備溶解した電解浴用熔融塩を300g程度秤量し、グラファイトるつぼに入れて、Ar雰囲気下500℃まで昇温し、保持した。陽極（アノード）には、汎用のアルミニウムダイカスト合金AD12.1板（図7（b）参照）を使い、陰極（カソード）にはアルミニウム板を使った。図5に示すように、安定的に電解するため、陽極を中央に設置し、2枚の陰極を陽極の両側に対向して配置した。

アノード電流密度を200mAcm⁻²、カソード電流密度を100mAcm⁻²として、2時間で電解した。

[0056] また、使用した陽極の組成を表2に示す。

[0057]

[表2]

		Al	Si	Cu	その他の成分
実施例 1	AD12.1 alloy (陽極)	84.36	11.48	1.91	2.2
	陰極に析出した 再生アルミニウム	99.90	0.005	0.002	0.07
実施例 2	AC2A alloy (陽極)	90.18	5.05	3.75	1.0
	陰極に析出した 再生アルミニウム	99.88	0.01	0.005	0.1

(単位は質量%)

[0058] 電解工程中アノード電位およびカソード電位は安定しており、槽電圧は0.35Vであった。特に、アノード電位およびカソード電位の安定性は、通常のサイクリックボルタンメトリー法(CV法)によって電気化学的な実験によって確認した。図10は、陰極上に析出したアルミニウムのサイクリックボルタモグラム曲線を示し、理想的なアルミニウムのレドックス酸化・還元波を示した。なお、図8中の電位について、同Ag/AgCl参照電極を使って、塩素発生の平衡電位を測定し、使用したAg/AgCl参照電極の電位が-1.18V(vs. Cl₂/Cl⁻)であることから、塩素発生平衡電位に基づいた参照電位(Cl₂/Cl⁻)に換算してCV電位を示した。このように、陰極上に析出したアルミニウムは、LiCl-KCl-0.5mol%AlF₃の熔融塩下(T=400℃)で、不純物元素のレドックス反応の検出もなく、アルミニウムの理想的なネルンスト応答性を示した。

電解工程後、陽極と陰極を取り出し、XRF(蛍光X線分析)を用いて組成を分析した。その結果を図7(a)に示す。陰極にはほぼ純粋なアルミニウムが析出し、陽極として使ったAD12.1合金中のSiなどはアノードスライムとして残した。陰極から剥がしたアルミニウム析出物(図7(c))を再溶解して、インゴット(図7(d))として収集した。

得られたインゴット(再生アルミニウム)の組成分析した結果は表2に示されているように、アルミニウム純度は99.9%であり、Siが0.00

5%、Cuが0.002%程度定量された。また、電解工程前後におけるアルミニウムの歩留まりは95.6%であり、ごく一部がアノードスライム（図7（e）参照）中に移行していた。

[0059] [実施例2]

電解浴の準備および電解実験は実施例1と同様に行った。

陽極には、典型的なアルミニウム鑄造合金AC2Aを使った。陰極は同様に純アルミニウム板を使った。アノード電流密度を 200 mA cm^{-2} 、カソード電流密度を 100 mA cm^{-2} として、2時間で電解した。

[0060] 陽極として使用したアルミニウム鑄造合金AC2Aの組成も表2中に示す。

[0061] 電解工程中アノード電位およびカソード電位は安定しており、槽電圧は0.3V程度であった。電解後、陽極と陰極を取り出し、XRFを用いて組成を分析した。その結果も表2に示す。陰極にはほぼ純粋なアルミが析出した。また、電解後のアノードスライムを収集し、XRDで成分を同定した。その結果は図9に示す。XRD分析結果によって、電解後残したアノードスライムは主としてSi、 Al_2Cu に構成され、アルミニウム鑄造合金AC2Aの主成分であるAlはほぼ完全に溶解したことが分かった。

符号の説明

- [0062] 1、11 アルミニウム合金陽極
2 陽極保持部
3、13 陰極
4、14 溶融塩
5、15 電解槽
6 加熱装置
7 電源
10 固体電解装置

請求の範囲

- [請求項1] 溶融塩中にアルミニウム合金陽極と陰極とを対向して配置し、前記アルミニウム合金陽極が固体状態であり、かつ、前記溶融塩が液体状態である温度において前記アルミニウム合金陽極と前記陰極との間に通電して、前記アルミニウム合金陽極からアルミニウムをイオン化して溶出し、前記陰極上にアルミニウム析出物を析出させる工程を有する、再生アルミニウムの製造方法。
- [請求項2] 前記アルミニウム合金陽極及び前記陰極が平板状であり、平板状の前記アルミニウム合金陽極と平板状の前記陰極とを対向して配置する構成か、又は、前記陰極が棒状であり、棒状の前記陰極の周りに同心形状に配置する板状のアルミニウム合金陽極が陰極に対向する構成である、請求項1に記載の再生アルミニウムの製造方法。
- [請求項3] さらに、アルミニウム合金陽極からイオン化しない不純物元素を含む陽極泥（アノードスライム）を沈降させる、請求項1又は2のいずれかに記載の再生アルミニウムの製造方法。
- [請求項4] 前記アルミニウム合金陽極は、アルミニウム合金スクラップを溶解して作製する陽極作製工程を有する方法で製造されたものである、請求項1～3のいずれか一項に記載の再生アルミニウムの製造方法。
- [請求項5] 前記溶融塩の導電率が 1 S m^{-1} 以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の再生アルミニウムの製造方法。
- [請求項6] 前記温度が室温以上、 660°C 以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の再生アルミニウムの製造方法。
- [請求項7] 前記溶融塩が、 AlF_3 を溶融塩中、 $1.5\sim 35$ 質量%を含むものである、請求項1～6のいずれか一項に記載の再生アルミニウムの製造方法。
- [請求項8] 前記沈降する陽極泥を取り出す工程を有する、請求項3～7のいずれか一項に記載の再生アルミニウムの製造方法。
- [請求項9] 前記アルミニウム合金陽極と前記陰極とが対向して配置される方向

が、ほぼ重力と同一方向で配置されている、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の再生アルミニウムの製造方法。

[請求項10] 溶融塩中にアルミニウム合金陽極と陰極とを対向して配置し、前記アルミニウム合金陽極が固体状態であり、かつ、前記溶融塩が液体状態である温度において前記アルミニウム合金陽極と前記陰極との間に通電する手段を備え、前記アルミニウム合金陽極からアルミニウムをイオン化して、前記陰極上にアルミニウムを析出させ、アルミニウム合金陽極からイオン化しない不純物元素を含む陽極泥（アノードスライム）を沈降させる、再生アルミニウムの製造装置。

[請求項11] 溶融塩中に、前記アルミニウム合金陽極と前記陰極とを対向して配置する陽極と陰極をそれぞれ複数、配置される、請求項 10 に記載の再生アルミニウムの製造装置。

[請求項12] 前記アルミニウム合金陽極と前記陰極とを対向して配置する陽極と陰極をそれぞれ複数配線し、並列又は直列に通電される手段を備えた、請求項 11 に記載の再生アルミニウムの製造装置。

[請求項13] 請求項 12 に記載の再生アルミニウムの製造装置を一のシステムとして複数配線して運転可能に構成された、再生アルミニウムの製造システム。

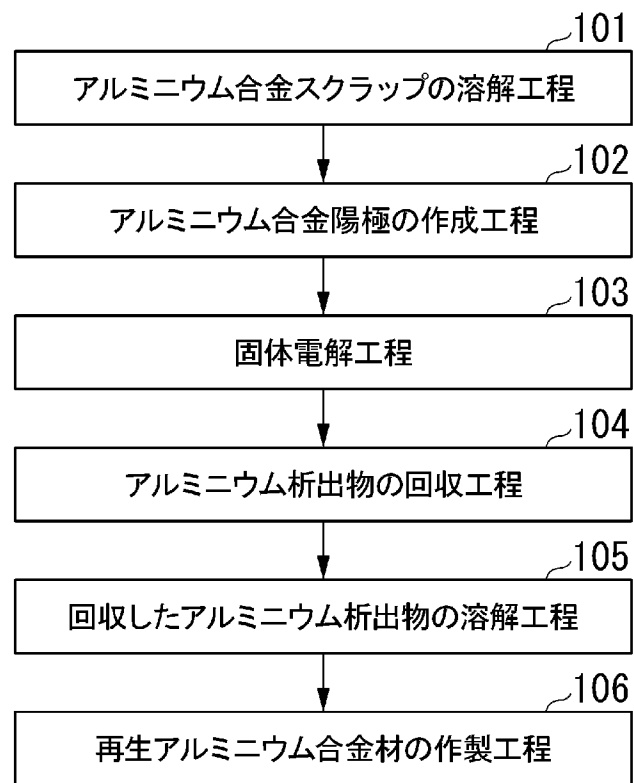
[請求項14] 請求項 1～9 のいずれか一項に記載の再生アルミニウムの製造方法により製造された再生アルミニウム。

[請求項15] Si の濃度が 0.001 質量%以上 1 質量%以下であり、かつ、Cu の濃度が 0.001 質量%以上 0.5 質量%以下である、請求項 14 に記載の再生アルミニウム。

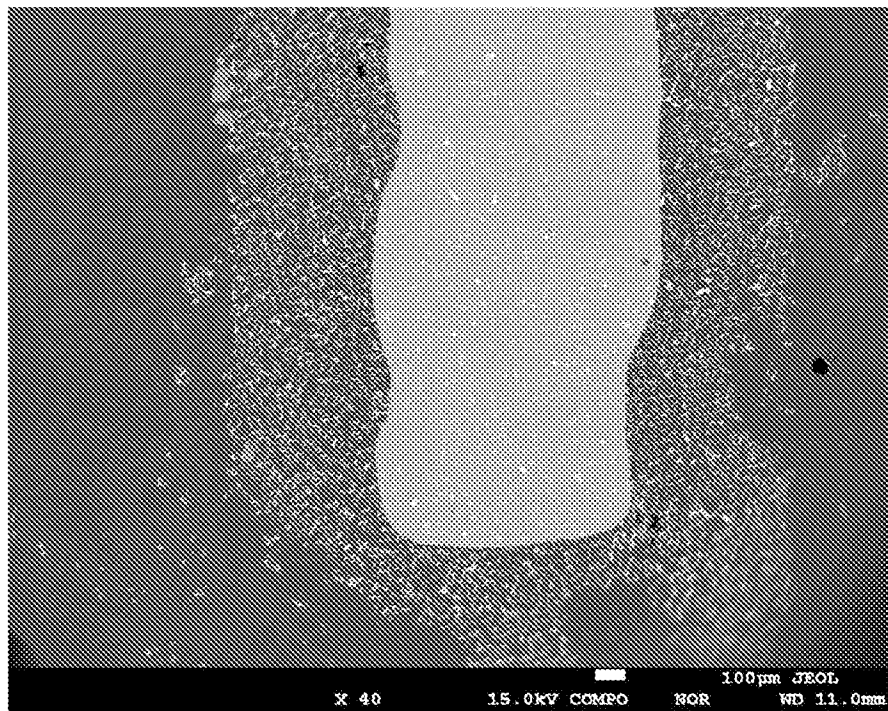
[請求項16] 請求項 14 又は 15 のいずれかに記載の再生アルミニウムから加工されたアルミニウム加工物。

[請求項17] 請求項 1～9 のいずれか一項に記載の再生アルミニウムの製造方法を用いて再生アルミニウムを製造して得られたアノードスライム。

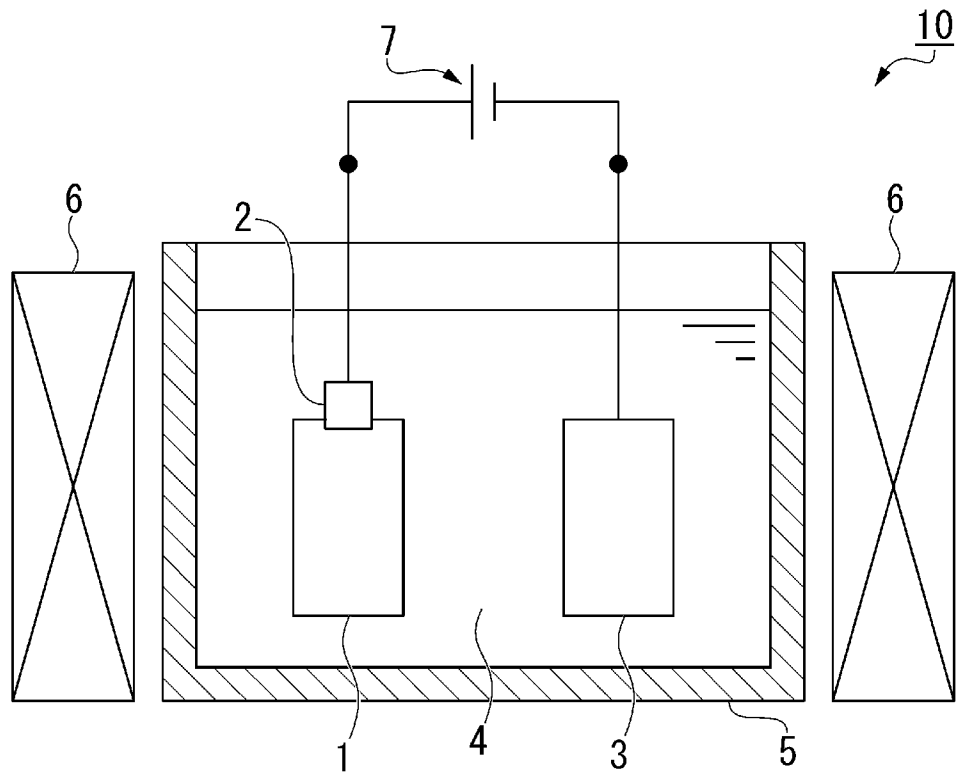
[図1]



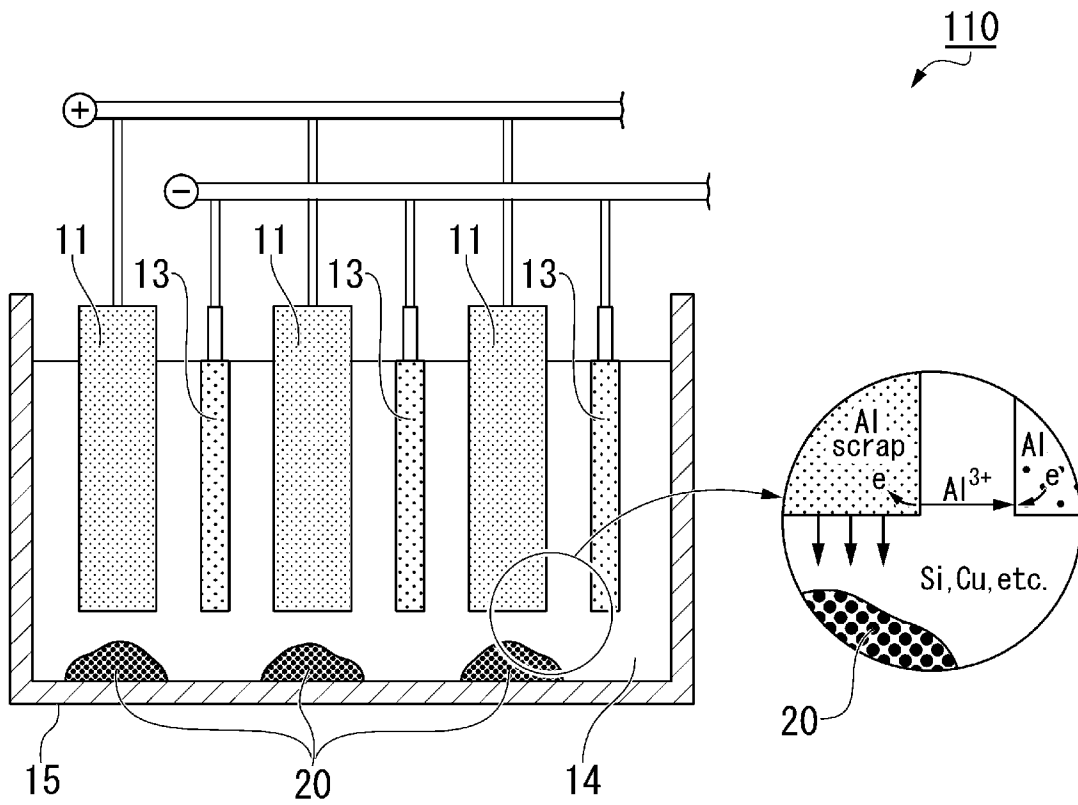
[図2]



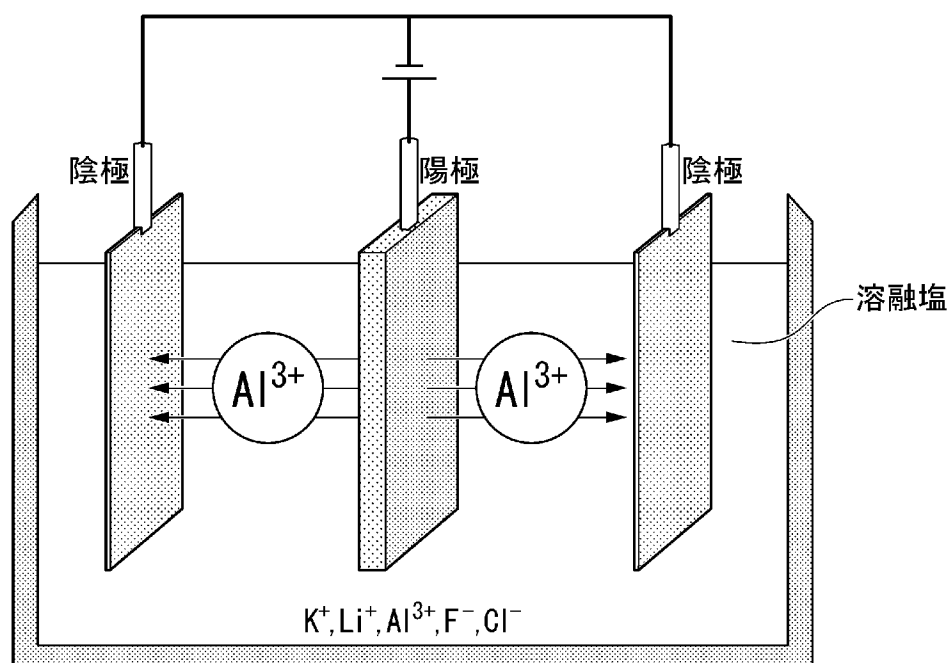
[図3]



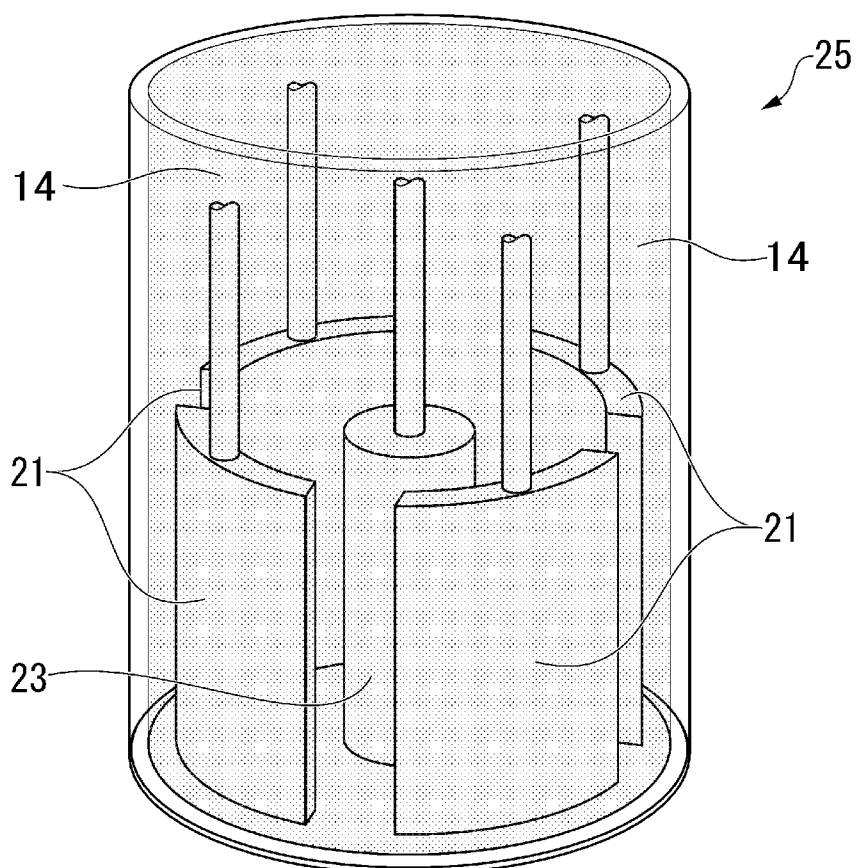
[図4]



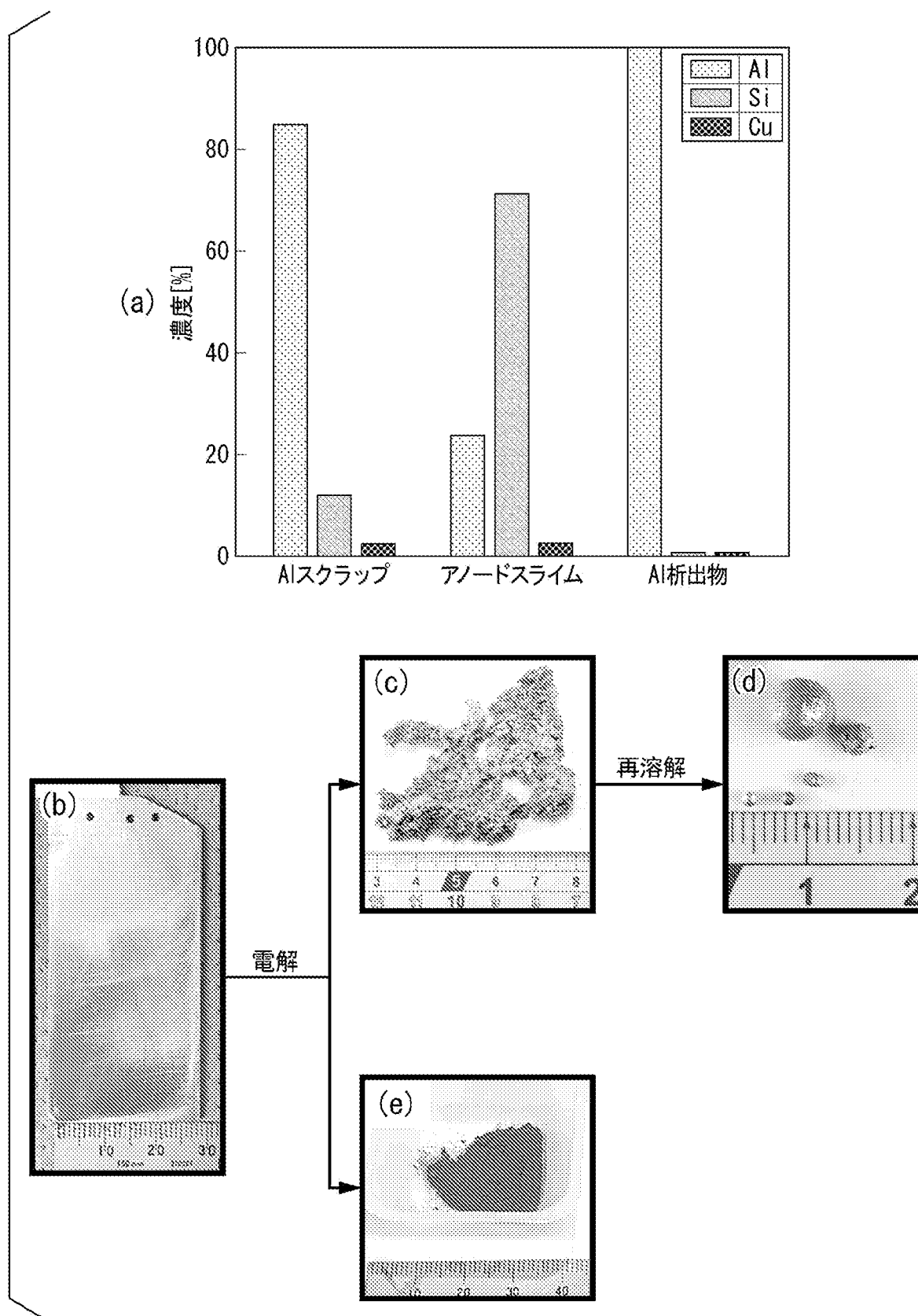
[図5]



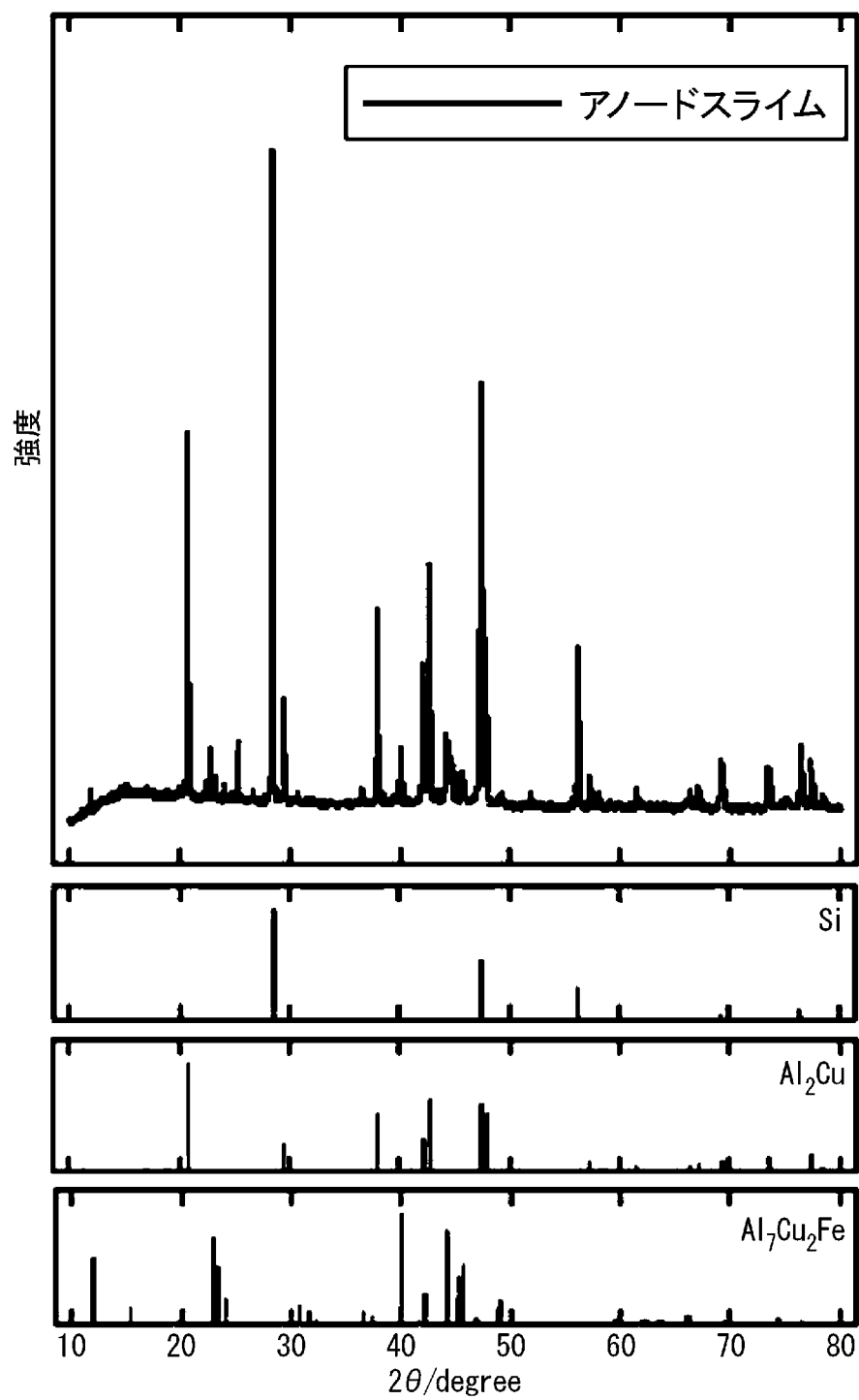
[図6]



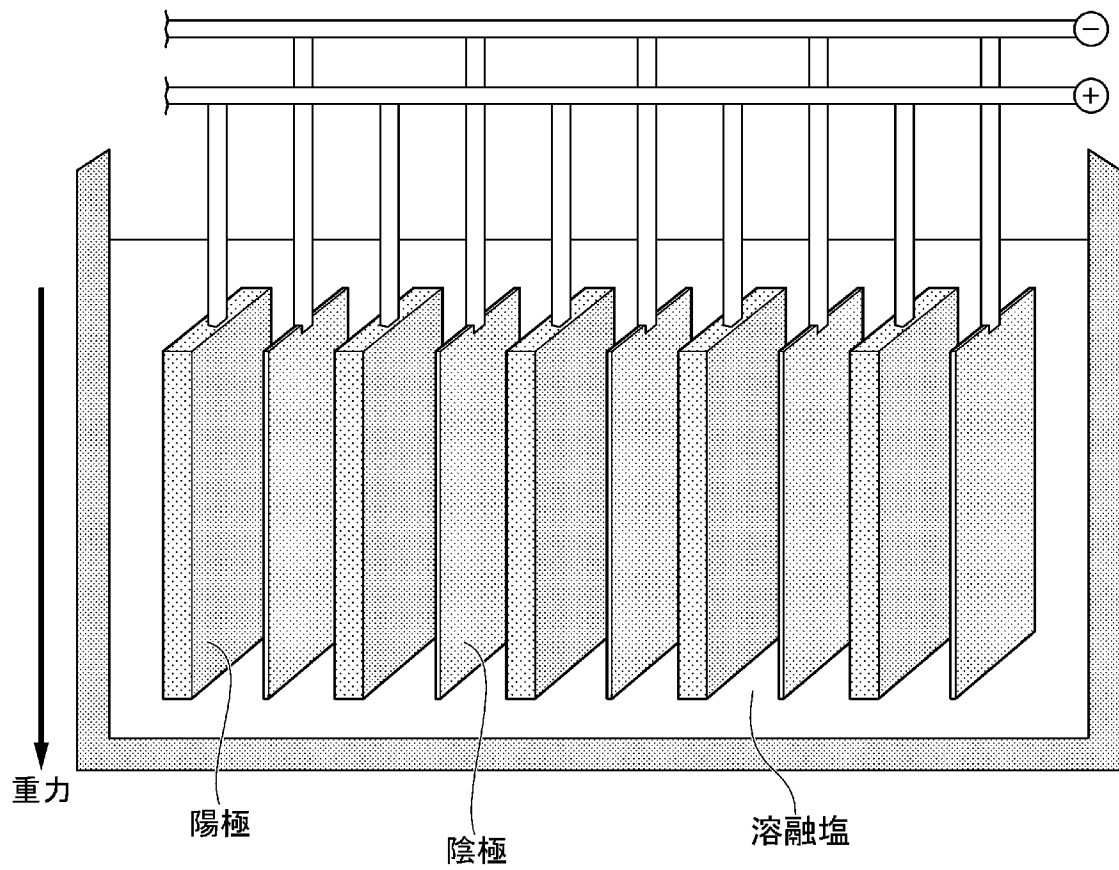
[図7]



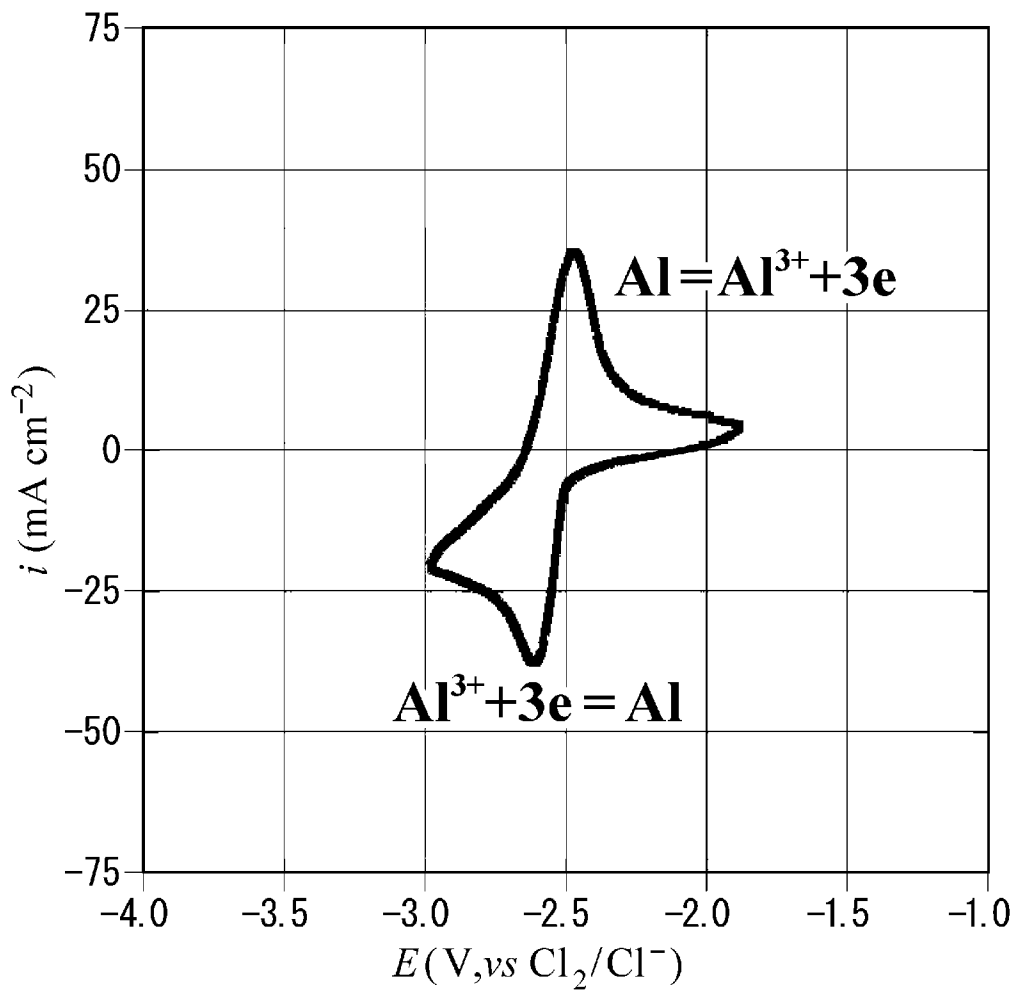
[図8]



[図9]



[図10]



Molten salt: LiCl-KCl; T=400 °C;
WE: Mo ; CE : Graphite.

The CV of LiCl-KCl-0.5 mol% AlF_3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/039898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C25C 3/18</i> (2006.01)i; <i>C25C 3/24</i> (2006.01)i; <i>C25C 7/06</i> (2006.01)i FI: C25C3/24; C25C3/18; C25C7/06 302		
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) C25C3/18; C25C3/24; C25C7/06		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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 85626 C2 (ALUMINUM INDUSTRY AKTIENGESELLSCHAFT) 26 February 1930 (1930-02-26) p. 1, line 14 to p. 5, line 16, fig. 1, 2	1-17
X	WO 2020/196013 A1 (UACJ CORP) 01 October 2020 (2020-10-01) paragraphs [0010]-[0048]	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 10 December 2021		Date of mailing of the international search report 28 December 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/039898

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 85626 C2	26 February 1930	(Family: none)	
WO 2020/196013 A1	01 October 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25C 3/18(2006.01)i; C25C 3/24(2006.01)i; C25C 7/06(2006.01)i FI: C25C3/24; C25C3/18; C25C7/06 302		
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（IPC）） C25C3/18; C25C3/24; C25C7/06 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 85626 C2（アルミニウム、インデュストリ、アクチエン、ゲゼルシャフト） 26.02.1930（1930-02-26） 第1頁第14行目-第5頁第16行目、第1図、第2図	1-17
X	WO 2020/196013 A1（株式会社UACJ）01.10.2020（2020-10-01） [0010]-[0048]	1-17
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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抵触するものではなく、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	
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
10.12.2021	28.12.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 池田 安希子 4E 4175 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/039898

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 85626 C2	26.02.1930	(ファミリーなし)	
WO 2020/196013 A1	01.10.2020	(ファミリーなし)	