

(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11月3日(03.11.2022)



(10) 国際公開番号

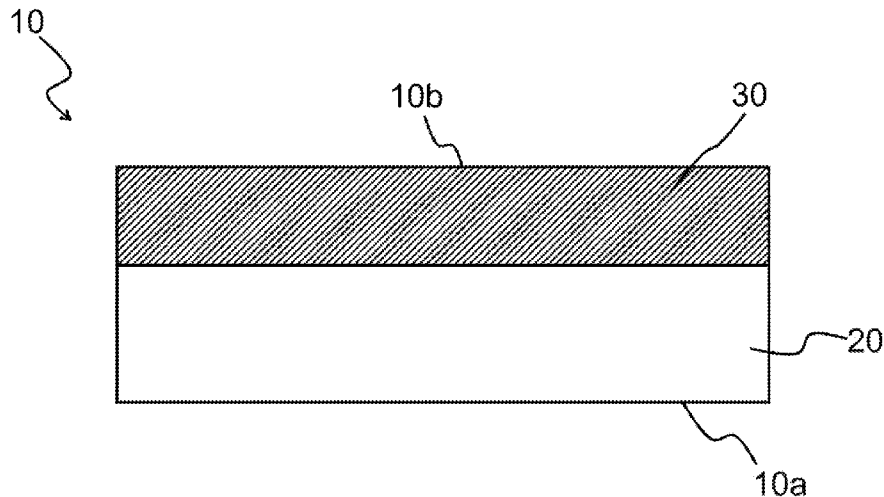
WO 2022/231007 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 7/06 (2006.01) C25D 5/50 (2006.01)
C25D 5/16 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/019464
- (22) 国際出願日: 2022年4月28日(28.04.2022)
- (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 2021-076895 2021年4月28日(28.04.2021) JP
- (71) 出願人: 東洋鋼鋳株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418260 東京都品川区東五反田二丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 堤 悦郎(TSUTSUMI Etsuro); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 高野 杏子(TAKANO Kyoko); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 堀江 慎一郎(HORIE Shinichirou); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 吉岡 興(YOSHIOKA Koh); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 桂 啓志(KATSURA Keishi); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 原田 聡子(HARADA Satoko); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).

(54) Title: SURFACE-TREATED STEEL FOIL

(54) 発明の名称: 表面処理鋼箔

〔図1(a)〕



(57) Abstract: [Problem] To provide a surface-treated steel foil endowed with hydrogen barrier properties suitable for a bipolar battery. [Solution] A surface-treated steel foil having a first surface and a second surface positioned on the opposite side from the first surface, wherein the surface-treated steel foil is characterized by having a base material composed of low-carbon steel or ultra-low-carbon steel, and an iron-nickel alloy layer laminated on the base material on the first surface and/or the second surface, Fe_1Ni_1 being included as an alloy phase in the iron-nickel alloy layer, the orientation index in X-ray diffraction of the (220) plane of the Fe_1Ni_1 being 1.0 or greater in the surface having the iron-nickel alloy layer, and the ratio of the maximum value of diffraction intensity of the (220) plane of the Fe_1Ni_1 and the maximum value of diffraction intensity of the Fe (200) plane satisfying expression (1). Expression (1): $I(\text{Fe}_1\text{Ni}_1 (220))/I(\text{Fe} (200)) \geq 0.5$

1 東洋鋼鋅株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 上野 美里(UENO Misato); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地の 1 東洋鋼鋅株式会社 下松事業所内 Yamaguchi (JP). 小柳 利文(KOYANAGI Toshifumi); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼鋅株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 小幡 駿季(OBATA Shunki); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 3 0 2 番地の 1 東洋鋼鋅株式会社 下松事業所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 太田特許事務所 (OHTA PATENT AND TRADEMARK ATTORNEYS); 〒1640012 東京都中野区本町 1 丁目 2 3 - 9 N I D ビル 6 F Tokyo (JP).

(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, JM, 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: 【課題】 バイポーラ電池に好適な水素バリア性を備えた表面処理鋼箔を提供する。【解決手段】 第1の面および、前記第1の面と反対側に位置する第2の面を有する表面処理鋼箔であって、低炭素鋼又は極低炭素鋼からなる基材と、前記第1の面および第2の面の少なくともいずれか一方の面側で前記基材に積層される鉄ニッケル合金層と、を有し、前記鉄ニッケル合金層中には合金相として Fe_1Ni_1 が含まれ、前記鉄ニッケル合金層を有する面において、前記 Fe_1Ni_1 の (220) 面の X 線回折における配向指数が 1.0 以上であり、且つ、前記 Fe_1Ni_1 の (220) 面の回折強度の最大値と Fe (200) 面の回折強度の最大値の比が以下の式 (1) を満たすことを特徴とする、表面処理鋼箔。
$$I (Fe_1Ni_1 (220)) / I (Fe (200)) \geq 0.5 \cdots (1)$$

明 細 書

発明の名称：表面処理鋼箔

技術分野

[0001] 本発明は、二次電池などの集電体に特に好適に使用される表面処理鋼箔に関する。

背景技術

[0002] 従来、車載用等に採用される二次電池としてニッケル水素電池やリチウムイオン電池が知られている。そしてこれらの二次電池の電極の種類としては、集電体の両面に共に正極層または負極層を形成したモノポーラ電極と、集電体の両面に正極層（正極活物質層）と負極層（負極活物質層）とを形成したバイポーラ電極とが知られている。

[0003] バイポーラ電池は、上記したバイポーラ電極を電解質、セパレータなどを挟んで積層し、単一の電槽内に収容することにより構成される。この構成により、各電極を直列回路で積層配置することが可能となるため、電池の内部抵抗を小さくすることができ、作動電圧、出力を大きくし易いことが知られている。また、電池性能と併せて、モノポーラ電極を用いた従来の電池と比較して、電流を取り出すためのタブリードなどの部材点数を電池設計によって省略、削減することで、電池体積あるいは重量を低減できることから、電池の体積および重量エネルギー密度の向上を図ることができると考えられている。

[0004] 例えば下記の特許文献1には、ニッケル箔等の金属箔をバイポーラ電池の集電体として用いることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2020-053401号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らは電池用途に好適な金属箔としてニッケルめっきを施した表面処理鋼箔の開発を進める中で、表面処理鋼箔における水素透過を抑制することにより電池性能の劣化を低減できることを見出した。

[0007] 例えばニッケル水素電池では、負極の活物質として水素を、一般的には水素吸蔵合金を使用する。従来のモノポーラ電極であれば集電体などの電池部材は電池種に応じた耐電解液性を表面に有すればよかったところ、上記のようなバイポーラ電極の場合は、負極側に存在する水素が金属材料中を移動し正極側に透過する現象が生じやすく、このような透過現象が発現した場合、電池性能が低下しやすくなることに想到した。

[0008] 本発明は、かような課題を解決することを鑑みてなされたものであり、水素バリア性を備えた表面処理鋼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

[0009] 上記に例示した課題を解決するために、本発明の一実施形態における表面処理鋼箔は、(1) 第1の面および、前記第1の面と反対側に位置する第2の面を有する表面処理鋼箔であって、低炭素鋼又は極低炭素鋼からなる基材と、前記第1の面および第2の面の少なくともいずれか一方の面側で前記基材に積層される鉄ニッケル合金層と、を有し、前記鉄ニッケル合金層中には合金相として Fe_1Ni_1 が含まれ、前記鉄ニッケル合金層を有する面において、前記 Fe_1Ni_1 の(220)面のX線回折における配向指数が1.0以上であり、且つ、前記 Fe_1Ni_1 の(220)面の回折強度の最大値と Fe (200)面の回折強度の最大値の比が以下の式(1)を満たすことを特徴とする。

$$I(Fe_1Ni_1(220)) / I(Fe(200)) \geq 0.5 \cdots (1)$$

[0010] 上記した(1)に記載の表面処理鋼箔において、(2) 前記鉄ニッケル合金層に含まれる Fe の結晶面のうち、 Fe の(211)面の回折強度の最大値と Fe (200)面の回折強度の最大値との比が以下の式(2)を満たすことが好ましい。

$$I(\text{Fe}(211)) / I(\text{Fe}(200)) \geq 1.7 \cdots (2)$$

[0011] また上記(1)又は(2)に記載の表面処理鋼箔において、(3)前記基材の前記第1の面および前記第2の面の両方の面に鉄ニッケル合金層を有し、前記第1の面または前記第2の面の少なくともいずれかの一方の面側の前記鉄ニッケル合金層中に合金相として前記 Fe_1Ni_1 が含まれ、前記 Fe_1Ni_1 を含む鉄ニッケル合金層を有する面において、前記 Fe_1Ni_1 の(220)面のX線回折における配向指数が1.0以上であり、且つ、前記 Fe_1Ni_1 の(220)面の回折強度の最大値と $\text{Fe}(200)$ 面の回折強度の最大値の比が以下の式(1)を満たすことが好ましい。

$$I(\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220)) / I(\text{Fe}(200)) \geq 0.5 \cdots (1)$$

[0012] 上記(3)に記載の表面処理鋼箔において、(4)前記 Fe_1Ni_1 を含む鉄ニッケル合金層を有する面において、下記式(3)を満たすことが好ましい。

$$I(\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220)) / I(\text{Fe}(200)) \geq 0.6 \cdots (3)$$

[0013] 上記(1)～(4)のいずれかの表面処理鋼箔において、(5)前記表面処理鋼箔全体の厚みが $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0014] 上記(1)～(5)のいずれかの表面処理鋼箔において、(6)前記鉄ニッケル合金層におけるニッケルの付着量が片面あたり $2.22\sim 26.7\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

[0015] 上記(1)～(6)のいずれかの表面処理鋼箔において、(7)前記鉄ニッケル合金層上に形成される金属層をさらに有し、前記金属層がニッケル層であることが好ましい。

[0016] 上記(7)の表面処理鋼箔において、(8)前記鉄ニッケル合金層及び前記ニッケル層におけるニッケル付着量の総量が $2.22\sim 53.4\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

[0017] 上記(1)～(8)のいずれかの表面処理鋼箔において、(9)電気化学

的に測定される水素透過電流密度が $5.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

ただし水素透過電流密度とは、水素検出側および水素発生側の電位の参照電極は Ag/AgCl とし、 65°C の電解液中にて、水素検出側の電位を $+0.4\text{V}$ とする条件下において、水素発生側に -1.5V の電位を印加した際に水素検出側で測定される酸化電流の増加分である。

[0018] 上記 (1) ~ (9) のいずれかの表面処理鋼箔において、(10) 前記第1の面側、及び前記第2の面側の少なくともいずれかの最表面に粗化ニッケル層が形成され、前記粗化ニッケル層の三次元表面性状パラメータ S_a が $0.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0019] 上記 (1) ~ (10) のいずれかの表面処理鋼箔は、(11) 電池の集電体用であることが好ましい。

[0020] 上記 (11) の表面処理鋼箔は、(12) バイポーラ電池の集電体用であることが好ましい。

[0021] 上記 (11) 又は (12) の表面処理鋼箔は、(13) 水素吸蔵合金が配置される第1の面および、前記第1の面と反対側に位置する第2の面を有する表面処理鋼箔であって、低炭素鋼又は極低炭素鋼からなる基材と、前記第1の面および前記第2の面の少なくともいずれか一方の面側で前記基材に積層されて、前記表面処理鋼箔内の水素の透過又は拡散を抑制する鉄ニッケル合金層を有し、前記鉄ニッケル合金層中には合金相として Fe_1Ni_1 が含まれ、前記鉄ニッケル合金層を有する面において、前記 Fe_1Ni_1 の (220) 面のX線回折における配向指数が 1.0 以上であり、且つ、前記 Fe_1Ni_1 の (220) 面の回折強度の最大値と Fe (200) 面の回折強度の最大値の比が以下の式 (1) を満たすことが好ましい。

$$I(\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220)) / I(\text{Fe}(200)) \geq 0.5 \cdots (1)$$

発明の効果

[0022] 本発明によれば、水素バリア性を備えた表面処理鋼箔を提供することがで

きる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1(a)]本実施形態の表面処理鋼箔を模式的に示した図である。

[図1(b)]本実施形態の表面処理鋼箔を模式的に示した図である。

[図1(c)]本実施形態の表面処理鋼箔を模式的に示した図である。

[図2(a)]本実施形態の表面処理鋼箔 10 の水素バリア性を測定する装置の模式図である。

[図2(b)]本実施形態の表面処理鋼箔 10 の水素バリア性を測定する装置の模式図である。

[図2(c)]本実施形態の表面処理鋼箔 10 の水素バリア性を測定する方法の説明図である。

[図2(d)]本実施形態の表面処理鋼箔 10 の水素バリア性を測定する方法の説明図である。

[図2(e)]本実施形態の表面処理鋼箔 10 の水素バリア性を測定する方法の説明図である。

[図3]本実施形態において鉄ニッケル合金層の厚み算出方法を説明する図である。

[図4]本実施形態においてグロー放電発光表面分析法（GDS）を用いて鉄ニッケル合金層の厚み算出方法を説明する図である。

[図5]他の実施形態の表面処理鋼箔を模式的に示した図である。

[図6(a)]他の実施形態の表面処理鋼箔を模式的に示した図である。

[図6(b)]他の実施形態の表面処理鋼箔を模式的に示した図である。

[図7]他の実施形態の表面処理鋼箔を模式的に示した図である。

[図8(a)]本実施形態の表面処理鋼箔の製造方法を示した図である。

[図8(b)]本実施形態の表面処理鋼箔の製造方法を示した図である。

発明を実施するための形態

[0024] 《表面処理鋼箔 10》

以下、本発明の表面処理鋼箔を実施するための実施形態について説明する

。

図1は、本発明の表面処理鋼箔10の一実施形態を模式的に示した図である。なお本実施形態の表面処理鋼箔10は、バイポーラ電池の集電体に適用されるほか、モノポーラ電池の正極又は負極の集電体にも適用され得る。電池の種類としては二次電池であっても一次電池であってもよい。

[0025] 本実施形態の表面処理鋼箔10は、基材20、及び鉄ニッケル合金層30を有する。表面処理鋼箔10は、第1の面10a、及び前記第1の面側とは反対側の第2の面10bを有する。本実施形態の表面処理鋼箔10を水素吸蔵合金を含む電池の電池集電体として用いる場合、前記第1の面10aの側には、電池として組み立てる際に負極材料としての水素吸蔵合金が配置される。一方で第2の面10bの側には、例えばバイポーラ電極構造のニッケル水素電池の場合、正極材料が配置される。

[0026] 本実施形態の表面処理鋼箔10は、上述のように鉄ニッケル合金層30を有することを特徴とする。鉄ニッケル合金層30は、図1(a)に示されるように、上記した第2の面10bの側に配置されてもよいし、図1(b)に示されるように第1の面10a側のいずれかに配置されてもよい。また図1(c)に示されるように第1の面10aの面側と第2の面10bの面側の両方に配置されてもよい。

また鉄ニッケル合金層30は、図1(a)～(c)に示されるように表面処理鋼箔10の最表面に配置されていてもよいし、図5に示されるように表面処理鋼箔10の内部(中間)に配置されていてもよい。

鉄ニッケル合金層30は、前記集電体用表面処理鋼箔内の水素の透過又は拡散を抑制する機能を有する。

[0027] <基材20>

本実施形態の表面処理鋼箔10に使用される基材20の鋼箔の種類としては具体的には、低炭素アルミキルド鋼に代表される低炭素鋼(炭素量0.01～0.15重量%)、炭素量が0.01重量%未満の極低炭素鋼、または極低炭素鋼にTiやNbなどを添加してなる非時効性極低炭素鋼が好適に用

いられる。

[0028] 本実施形態の表面処理鋼箔10に使用される基材20の厚さとしては、 $10\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ の範囲が好適である。体積および重量エネルギー密度の観点を重視した電池の集電体として用いる場合は、強度の観点、及び、望まれる電池容量の観点、等より、より好ましくは $25\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $80\mu\text{m}$ である。基材20の厚さは、光学顕微鏡もしくは走査電子顕微鏡（SEM）の断面観察による厚み測定が適用可能である。

[0029] <鉄ニッケル合金層30>

本実施形態の表面処理鋼箔10に含まれる鉄ニッケル合金層30は、鉄（Fe）とニッケル（Ni）が含まれる合金層であり、鉄とニッケルからなる合金（「鉄－ニッケル合金」、「Fe－Ni合金」とも称する）が含まれる合金層である。なおこの鉄とニッケルからなる合金の状態としては、固溶体、共析・共晶、化合物（金属間化合物）のいずれであってもよいし、それらが共存していてもよい。

[0030] 本実施形態の表面処理鋼箔10に含まれる鉄ニッケル合金層30は、本発明の課題を解決し得る限り、他の金属元素や不可避の不純物を含んでいてもよい。例えば、鉄ニッケル合金層30中には、コバルト（Co）、モリブデン（Mo）等の金属元素やホウ素（B）等の添加元素が含まれていてもよい。なお、鉄ニッケル合金層30中の鉄（Fe）とニッケル（Ni）以外の金属元素の割合は10重量%以下が好ましく、より好ましくは5重量%以下が好ましく、さらに好ましくは1重量%以下が好ましい。鉄ニッケル合金層30は実質的に鉄とニッケルのみから構成される二元合金であってもよい。ため、不可避不純物を除く他の金属元素の含有割合の下限は0重量%である。

含有される他の金属元素の種類及び量は、蛍光X線（XRF）測定装置やGDS（グロー放電発光表面分析法）等の公知の手段により測定することが可能である。

[0031] 本実施形態の表面処理鋼箔10に含まれる鉄ニッケル合金層30は次の工

程を経て形成される。基材となる原板上にニッケルめっき層を形成してニッケルめっき材とする工程（ニッケルめっき工程）、ニッケルめっき材に熱処理を施す工程（一回目熱処理工程）、熱処理後のニッケルめっき材を圧延する工程（第1圧延工程）、二回目の熱処理を施す工程（二回目熱処理工程）、をこの順に経る。

なお、上記「第1圧延工程」における圧延は、基材となる原板の圧延（ホットコイルからの冷間圧延）と差別化する意味合いにおいて「再圧延」とも称するものとする。

また上記「二回目熱処理工程」における熱処理を単に「二回目熱処理」とも称するものとする。

[0032] 二回目熱処理工程の後に、後述する式（1）の構成範囲を外れない程度の圧延を施す工程（第2圧延工程）を経てもよい。

ニッケルめっきとしては、例えば電解めっき、無電解めっき、溶融めっき、乾式めっき等の方法が挙げられる。このうち、コストや膜厚制御等の観点より特に電解めっきによる方法が好ましい。

本実施形態の表面処理鋼箔の製造方法について、詳細は後述する。

[0033] 本実施形態の表面処理鋼箔10は、（ア）鉄ニッケル合金層30中に合金相として Fe_1Ni_1 が含まれると共に、（イ）鉄ニッケル合金層30を有する面において Fe_1Ni_1 の（220）面のX線回折における配向指数が1.0以上であり、（ウ） Fe_1Ni_1 の（220）面の回折強度の最大値と Fe （200）面の回折強度の最大値の比が以下の式（1）を満たすことを特徴とする。

$$I(Fe_1Ni_1(220)) / I(Fe(200)) \geq 0.5 \cdots (1)$$

以下、上記（ア）、（イ）、（ウ）の特徴について説明する。

[0034] 一つ目の特徴として、前述の製造工程のニッケルめっき、一回目熱処理、再圧延のステップを経ることにより、その後の二回目熱処理において形成される鉄ニッケル合金層30が、ニッケルめっきおよび熱処理のみで形成され

る合金層と比較した場合に、特定の方位の結晶が多く存在する状態となる。具体的にはX線回折を行った際、(220)面の配向指数が高くなる。(上記特徴(イ))

[0035] 二つ目の特徴として、このような(220)面の配向指数が高い鉄ニッケル合金層30を有する表面処理鋼箔において、さらにその鉄ニッケル合金層30中に、Fe₁Ni₁の結晶構造の合金相を含むことを特徴とする。(上記特徴(ア))

[0036] 三つ目の特徴は、詳細は後述するが、Fe₁Ni₁の(220)面がFeの(200)面に対し十分に存在することである。この構成を有することにより、本発明の課題である、バイポーラ電池に好適な水素バリア性を達成することが可能となる。(上記特徴(ウ))

ここで、本実施形態において鉄ニッケル合金層30中にFe₁Ni₁の結晶構造の合金相を含むことを規定した理由は以下のとおりである。

[0037] 本発明者らは電池性能を向上するために実験を繰り返す過程において、原因不明の電圧低下(自己放電)現象の発生、及びその現象を解消するために表面処理鋼箔10中における水素透過を抑制することが有効であることを見出した。

水素透過が発生している原因と、表面処理鋼箔10中における水素透過の抑制により上記した電圧低下(自己放電)現象の発生を抑制できる理由はいまだ明らかではないが、本発明者らは以下のように予測した。

[0038] すなわち本実施形態において、表面処理鋼箔10がバイポーラ電池の電極に使用された場合には、負極材料として用いられる水素吸蔵合金が表面処理鋼箔10の少なくとも一方の面側(図1に示される実施形態においては第1の面10aの側)に配置されると共に、その反対側には正極材料が配置されることとなる。この場合、表面処理鋼箔10を隔てて、水素が豊富な環境(負極)と水素が少ない環境(正極)とが存在し、水素濃度勾配が発生することとなる。そして何らかの契機により表面処理鋼箔10中を水素が透過・移動することにより、透過した水素が正極で反応し、上述のような電圧低下(

自己放電)が発生するものと予想した。

[0039] そして本発明者らは、めっき条件、圧延条件、熱処理条件等を変更して鉄ニッケル合金層30を有する種々の表面処理鋼箔を得た。さらに、そしてそれぞれの鋼箔において水素透過電流密度(酸化電流値)を測定し、金属元素の含有量や合金の構造等を解析した。

このように本発明者らが鋭意検討し実験を繰り返す中で、 Fe_1Ni_1 の結晶構造の合金相が一定以上存在することにより、安定性の高い水素バリア性を有する表面処理鋼箔を得ることができ、上述した水素透過性の課題を解決し得ることを見出した。鉄ニッケル合金の結晶構造のうち、 Fe_1Ni_1 の合金相が水素バリア性に大きく貢献する理由としては、この合金相の構造は空隙率が低く水素経路が狭いと考えられることに加え、 Fe と Ni との原子半径差に伴う格子歪みを高密度で含有することにより水素トラップサイトが多数存在することが考えられ、結果、鉄ニッケル合金層30中にこの合金相を多く含むことによって、表面処理鋼箔の水素バリア性が顕著に向上するものと考えられる。

さらに、本発明者らは、 Fe_1Ni_1 の結晶構造にさらに着目し、ニッケルめっきおよび熱処理を経ることで得られる $Fe_1Ni_1(200)$ 面が支配的である状態よりも、 $Fe_1Ni_1(220)$ 面にも配向させることで、水素経路がより複雑化し、より水素バリア性を高められることを予想し、 $Fe_1Ni_1(220)$ 面へも配向させるために、鉄ニッケル合金層に対し圧延を施すことを試みた。

[0040] しかしながら一方で、ニッケルめっき、熱処理、再圧延の工程をこの順に経た場合には、 Fe_1Ni_1 形成によって得られるはずの水素バリア性が低下することがあることが分かった。本発明者らの鋭意検討の結果、次のことが分かった。まず、水素バリア性低下の原因を調査したところ、ニッケルめっき後に熱処理を施すことで形成される鉄ニッケル拡散層によって水素バリア性が得られている場合において、再圧延の際に鉄ニッケル拡散層が割れて露出する鉄、あるいは鉄ニッケル拡散層を突き破るような状態で露出する鉄が

多く存在する場合に、水素バリア性が低下することが分かった。なお、再圧延を経ない状態で、熱処理で形成され拡散されることによって表面に検出される鉄が存在するというだけでは、このような水素バリア性の低下は起こりえないことから、再圧延の工程を経る際に生じているものと考えられる。この点に着目し実験を繰り返したところ、再圧延の前の状態、つまり、ニッケルめっきおよび熱処理によって形成される軟質ニッケルおよび鉄ニッケル拡散層の構成にもよるが、特に再圧延の際の圧下率が高い場合に生じやすいことがわかった。また、鉄の露出がある程度抑制されたとしても熱処理および二回目熱処理の際の Fe_1Ni_1 合金相形成不足した際にはやはり水素バリア性が低下することや、鉄の露出がある場合にも露出した鉄が二回目熱処理において周囲の FeNi と十分に合金化できる程度の露出の程度であれば良好な水素バリア性が得られることが分かった。そして、ニッケルめっき、熱処理および再圧延を経て得られる表面処理鋼箔においてもより良好な水素バリア性を得るために、再圧延の際の圧下率を抑え鉄の配向を制御するとともに、圧下率に応じた十分な Fe_1Ni_1 合金相を有する構成とすることが重要であることを見出したのである。

[0041] ここで鉄ニッケル合金層 30 中に含まれる Fe_1Ni_1 の存在は、X線回折 (XRD) 測定を用いて確認することができる。具体的には、X線回折測定の回折角 $2\theta = 75.1 \pm 0.11^\circ$ において回折強度が得られた場合、鉄ニッケル合金層 30 中に含まれる Fe_1Ni_1 の結晶構造における結晶面 (220) の存在を確認することができ、 Fe_1Ni_1 の結晶構造の合金相を含むといえるものである。

[0042] さらに本実施形態では、鉄ニッケル合金層 30 中に含まれる Fe_1Ni_1 の結晶面のうち Fe_1Ni_1 (220) 面の X線回折の配向指数が 1.0 以上であり、さらに、X線回折における Fe_1Ni_1 (220) 面の回折強度の最大値と Fe (200) 面の回折強度の最大値との比が以下の式 (1) を満たすことを特徴とする。

$$I(\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220)) / I(\text{Fe}(200)) \geq 0.5 \cdots (1)$$

1)

ここで、「回折角 $2\theta = 75.1 \pm 0.11^\circ$ における回折強度が得られる」とは、「回折角 $2\theta = 75.1 \pm 0.11^\circ$ の回折強度の最大値が、回折角 $2\theta = 86 \pm 0.5^\circ$ の回折強度の平均値の 2.0 倍以上となる」とことと定義する。つまり、回折角 $2\theta = 86 \pm 0.5^\circ$ の回折強度は、鋼板にニッケルめっきを形成して得られる試料においては鉄の影響もニッケルの影響も受けないものである。よって X 線回折測定の見折角 $2\theta = 75.1 \pm 0.11^\circ$ において、回折角 $2\theta = 86 \pm 0.5^\circ$ の回折強度の平均値の 2.0 倍以上の見折強度が得られた場合、鉄ニッケル合金層 30 中に含まれる Fe_1Ni_1 の結晶構造における結晶面 (220) が存在すると理解できる。

[0043] 上記式 (1) を満たす場合、前述の再圧延の工程の際に生じる鉄の露出に伴う水素バリア性の低下を抑制できるため好ましい。またその結果、表面処理鋼箔 10 をバイポーラ電池の集電体とした際に、優れた水素バリア性を得ることが可能となる。水素バリア性の観点から少なくとも表面処理鋼箔の片面側において、上記式 (1) で表される比が 0.6 以上であることがより好ましい。つまり、以下の式 (3) を満たすことが好ましい。

$$I(\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220)) / I(\text{Fe}(200)) \geq 0.6 \cdots (3)$$

さらに好ましくは少なくとも表面処理鋼箔の片面側において、上記式 (1) で表される比が 0.8 以上であることが好ましい。

また、より安定的な水素バリア性の観点から、本実施形態の表面処理鋼箔においては第 1 面および第 2 面の両面に鉄ニッケル合金層 30 を有することが好ましく、両面に鉄ニッケル合金層 30 を有した状態で少なくとも片面側において式 (1) を満たしていればよいが、さらに、少なくとも片面側において式 (3) を満たすことがより好ましい。上記式 (1) または (3) で表される比の上限値は特にないが、鉄ニッケル合金層と基材の鉄の厚み、強度バランスを考慮すると 10 未満が好ましい。10 未満とすることで、集電体表面処理鋼箔の機械的性質の制御を基材の鉄の状態制御で行うことが可能で

あり、制御しやすくなる。一方で、上述の比が10以上となる状態では基材の鉄に対して硬質な鉄ニッケル合金層が厚く形成されており、集電体表面処理鋼箔の機械的性質に鉄ニッケル合金層の影響がでやすくなると考えられる。

[0044] なお上記式(1)または(3)において「 $I(\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220))$ 」は、上記X線回折測定の間折角 $2\theta = 75.1 \pm 0.11^\circ$ において得られる回折強度の最大値を意味する。上記回折角で得られる回折強度は Fe_1Ni_1 の(220)面を示す。(ICDD PDF-2 2014のデータベースの01-071-8322に基づく)

[0045] また「 $I(\text{Fe}(200))$ 」とはX線回折測定の間折角 $2\theta = 65.02 \pm 0.11^\circ$ において得られる回折強度の最大値を意味する。上記回折角で得られる回折強度は鉄(Fe)の(200)面を示す。(ICDD PDF-2 2014のデータベースの01-071-3763に基づく)

[0046] 本願において、 Fe_1Ni_1 の(220)面の回折強度と鉄(Fe)の(200)面の回折強度との回折強度比により Fe_1Ni_1 の水素バリア性の指標とする理由としては、以下のとおりである。すなわち、発明者らが実験を繰り返しながら鋭意検討した結果、前述のニッケルめっき、一回目熱処理、再圧延、二回目熱処理の各工程を経て鉄ニッケル合金層を有する表面処理鋼箔を得た場合、この鉄の(200)面に由来する回折強度が、再圧延の圧延条件および二回目熱処理条件に影響されていることに着目し、上記式で指数化することにより、水素バリア性の結果と連動する数値であることを見出したためである。

[0047] 鉄の本来の圧延集合組織のマトリクスとしてはFe(211)面であり、試験サンプルでも配向性指数としてはFe(211)面の方が高いことを確認している。しかしながら、Fe(211)面の回折強度は水素バリア性との連動するような指数は見いだせなかった。これはおそらくFe(211)面の回折強度は、鉄とニッケルの合金化によって小さくなるよりも、鉄自体、つまり炭素鋼の基材自体の加工からの回復による回折強度増加の影響が大

きいためと考えられる。

そこで、本発明者らは、鉄の露出度合を見る指標として、鉄ニッケル合金相の Fe_1Ni_1 の (220) 面との比に Fe (200) を用いた。

[0048] 上記の式 (1) の左辺が小さすぎる場合、再圧延で圧下率が高すぎたり、二回目熱処理で熱処理が不足したりすることに起因し、前述の鉄の露出の残存部が多いために水素バリア性が低下してしまうものと考えられる。

左辺が 0.5 以上、つまり、本実施形態のように、再圧延における圧下率を制御し、かつ、二回目熱処理で十分な熱処理を施すことにより、そもそもの鉄の露出を抑制する、あるいは、鉄の露出が一部あったとしても二回目熱処理の際に表面近傍の鉄を周りの鉄ニッケル合金層と合金化させることにより水素バリア性の低下を抑制できるものと考えられる。

なお、再圧延における圧下率が高すぎると、二回目熱処理を十分に行ったとしても、鉄の露出を十分に緩和することができず、水素バリア性が低下してしまうものと考えられる。

[0049] なお、前述のような製造ステップで製造される場合、このうち Fe_1Ni_1 の (220) 面の X 線回折の配向指数が 1.0 以上となるような配向となることが特徴的であるため、鉄の露出度合を見る指標として、 Fe_1Ni_1 の (220) 面を用いたものである。特に薄い $100\mu m$ 未満まで圧延し、表面処理鋼箔の最終的な厚みを $100\mu m$ 未満とする際には 2.0 以上と強い配向を示す。

なお、上限は特に制限はなく、通常 6.0 未満である。

[0050] Fe_1Ni_1 の (220) 面の X 線回折の結晶配向指数 $I_{co_Fe_1Ni_1(220)}$ は下記式で定義し算出した。添字の co は $crystal orientation$ を意味するものである。

$$I_{co_Fe_1Ni_1(220)} = \frac{[I_{Fe_1Ni_1(220)}]}{[I_{Fe_1Ni_1(111)} + I_{Fe_1Ni_1(200)} + I_{Fe_1Ni_1(220)} + I_{Fe_1Ni_1(311)} + I_{Fe_1Ni_1(222)}]}$$

$$\begin{aligned} & \left[I_{s_Fe_1Ni_1}(220) \right] / \left[I_{s_Fe_1Ni_1}(111) + I_{s_Fe_1Ni_1}(200) \right. \\ & \left. + I_{s_Fe_1Ni_1}(220) + I_{s_Fe_1Ni_1}(311) + I_{s_Fe_1Ni_1}(222) \right] \end{aligned}$$

ここで、X線回折により測定された Fe_1Ni_1 の各結晶面の回折強度は以下のように表現される。

$I_{Fe_1Ni_1}(111)$: X線回折により測定された $Fe_1Ni_1(111)$ 結晶面の回折強度

$I_{Fe_1Ni_1}(200)$: X線回折により測定された $Fe_1Ni_1(200)$ 結晶面の回折強度

$I_{Fe_1Ni_1}(220)$: X線回折により測定された $Fe_1Ni_1(220)$ 結晶面の回折強度

$I_{Fe_1Ni_1}(311)$: X線回折により測定された $Fe_1Ni_1(311)$ 結晶面の回折強度

$I_{Fe_1Ni_1}(222)$: X線回折により測定された $Fe_1Ni_1(222)$ 結晶面の回折強度

[0051] ここでいう回折強度とは、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards、PDFカード番号：01-071-8322) に記載の各回折角度 (2θ) $\pm 0.11^\circ$ の範囲にて測定された、回折強度 (cps) の最大値である。

具体的には、 (111) 面は $43.83^\circ \pm 0.11^\circ$ 、 (200) 面は $51.05^\circ \pm 0.11^\circ$ 、 (220) 面は 75.10 ± 0.11 、 (311) 面は 91.23 ± 0.11 、 (222) 面は 96.56 ± 0.11 の範囲における最大値である。

[0052] 次に、 Fe_1Ni_1 の各結晶面における標準回折ピーク強度値 ($I_{s_Fe_1Ni_1}(111)$ 、 $I_{s_Fe_1Ni_1}(200)$ 、 $I_{s_Fe_1Ni_1}(220)$ 、 $I_{s_Fe_1Ni_1}(311)$ 、 $I_{s_Fe_1Ni_1}(222)$) は、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards、PDFカード番号：01-071-8322

）に記載通りの値を用いる事ができる。添字のsはStandardを意味する。

[0053] また、 Fe_1Ni_1 (200) 面のみに優先配向せず、 Fe_1Ni_1 (220) 面にも配向した結晶組織とすることで水素バリア性向上を図るために、上記 (220) の配向指数と上記と同様に算出される Fe_1Ni_1 (200) 面の結晶配向指数と、 $I_{co_Fe_1Ni_1}(220) / I_{co_Fe_1Ni_1}(200)$ の比が1.0～5.0であることが好ましく、より好ましくは1.0～4.0、さらに好ましくは1.5～3.5である。なお、(220) 面に配向しすぎないという視点で、 $I_{co_Fe_1Ni_1}(200)$ は1.0～2.5であることが好ましく、1.0～2.0であることがより好ましい。

Fe_1Ni_1 の (200) 面のX線回折の結晶配向指数 $I_{co_Fe_1Ni_1}(200)$ は下記式で定義し算出される。添字のcoはcrystal orientationを意味するものである。

$$I_{co_Fe_1Ni_1}(200) = \frac{[I_{Fe_1Ni_1}(200) / \{I_{Fe_1Ni_1}(111) + I_{Fe_1Ni_1}(200) + I_{Fe_1Ni_1}(220) + I_{Fe_1Ni_1}(311) + I_{Fe_1Ni_1}(222)\}]}{[I_{s_Fe_1Ni_1}(200) / \{I_{s_Fe_1Ni_1}(111) + I_{s_Fe_1Ni_1}(200) + I_{s_Fe_1Ni_1}(220) + I_{s_Fe_1Ni_1}(311) + I_{s_Fe_1Ni_1}(222)\}]}$$

[0054] なお、ニッケルめっき後に熱処理を施した後、再圧延工程および二回目熱処理工程を経ることなく得られた表面処理鋼箔は、 Fe_1Ni_1 の (220) 面の配向指数は、ニッケルめっきがワット浴、スルファミン酸浴のどちらであっても、0.35～0.85程度である。

[0055] さらに本実施形態の表面処理鋼箔10においては、X線回折における Fe (211) 面の回折強度の最大値と Fe (200) 面の回折強度の最大値との比が以下の式 (2) を満たすことが好ましい。

$$I(Fe(211)) / I(Fe(200)) \geq 1.7 \cdots (2)$$

[0056] 本実施形態の表面処理鋼箔10の特性が上記式(2)でより表される理由としては以下のとおりである。すなわち鉄結晶はBCC構造を有しており、圧延により優先的になる方位はFe {211}面であり、この結晶方位は二回目熱処理を施しても減少しにくい。一方で鉄においてFe {200}面は上記の通り再圧延の圧延条件および二回目熱処理条件に影響されやすい方位であり、具体的には、圧延時に配向しやすく、かつ、二回目熱処理時に減少しやすい方位である。それゆえ、本実施形態の表面処理鋼箔10において、鉄ニッケル合金層30が圧延工程を経ている場合の鋼箔の状態として、上記式(1)とともに上記式(2)を満たすことで、再圧延により圧延されすぎている、また、二回目熱処理において回復しているものであり、水素バリア性を安定的に得ることができるものであるといえる。より水素バリア性を安定的に得られるという観点から、「 $I(\text{Fe}(211))/I(\text{Fe}(200)) \geq 2.0$ 」を満たすことがより好ましい。上記式(2)表される比の上限値は特にないが、表面処理鋼箔の強度の観点から10未満が好ましい。

[0057] なお上記式(2)の「 $I(\text{Fe}(211))$ 」とは、X線回折測定 of 回折角 $2\theta = 82.33 \pm 0.11^\circ$ において得られる最大強度を意味する。上記回折角で得られるピークは鉄(Fe)の(211)面を示す。(ICDD PDF-2 2014のデータベースの01-071-3763に基づく)。

[0058] 本実施形態において、鉄ニッケル合金層30には、 Fe_1Ni_1 の結晶構造の合金相に加えて、 Fe_1Ni_3 または／および Fe_3Ni_2 の結晶構造の合金相等が含まれていてもよい。

[0059] なお、上述のX線回折(XRD)測定は、CuK α を線源としてX線回折法により行われ、回折強度はcpsとする。

[0060] なお本実施形態において、上述したような電圧低下(自己放電)の発生を抑制するためには、本実施形態の表面処理鋼箔10は、電気化学的に測定される水素透過電流密度(酸化電流値)が $55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。なお水素透過電流密度(酸化電流値)の測定条件としては、 65°C

の電解液中において、カソード側の電位が -1.5 V 、及びアノード側の電位が $+0.4\text{ V}$ 、とする。

[0061] ここで、水素バリア性の評価について説明する。上述のように表面処理鋼箔10中を水素が透過・移動する場合、水素侵入側から水素検出側に到達した水素原子は酸化されて水素イオンとなる。このときの酸化電流の値は、水素検出面に到達した水素量に応じて増減するため、検出された電流値により表面処理鋼箔10の水素バリア性を数値化・評価することが可能となる。（水流 徹, 東京工業大学, 材料と環境, 63, 3-9(2014), 電気化学法による鉄鋼への水素侵入・透過の計測）

上記予想の結果、発明者らが測定・評価を行い、本実施形態において、上述したような電圧低下（自己放電）の発生をより安定的に抑制するためには、本実施形態の表面処理鋼箔10は、電気化学的に測定される酸化電流から得られる水素透過電流密度が $55\text{ }\mu\text{ A}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましいという結論に帰結した。なお本実施形態における水素透過電流密度の測定条件は、 65°C の電解液中にて、参照電極を Ag/AgCl （銀塩化銀）とし、水素発生側の電位が -1.5 V 、及び水素検出側の電位が $+0.4\text{ V}$ 、とする。なお、本実施形態における水素透過電流密度の測定方法に使用する電位の数値は全て参照電極を Ag/AgCl としたものである。

[0062] 本実施形態における水素透過電流密度の測定方法の具体例として、図2（a）に示すような構成の測定装置を用いて電流値（電流密度）を検出することにより、表面処理鋼箔10の水素バリア性を数値化及び評価することが可能である。図2（a）に示す測定装置について以下に説明する。以下の説明において、水素侵入側は水素発生側とも記し、水素吸蔵合金を配置する側、すなわち表面処理鋼箔10の第1の面10aの側である。また、水素検出側は水素侵入側の反対面であり、バイポーラ電極構造の正極側、すなわち表面処理鋼箔10の第2の面10bの側である。

[0063] 水素発生用のセルXおよび透過水素の検出用セルYの2つのセルを準備し、この2つの測定セルの間に表面処理鋼箔10の試験片（サンプル）を設置

する。各測定セルにはアルカリ水溶液（アルカリ電解液）が収容され、参照電極（RE 1 及び RE 2）および対極（CE 1 及び CE 2）が浸漬している。参照電極には飽和 KCl 溶液の Ag / AgCl 電極、対極には白金（Pt）を使用する。また、アルカリ電解液の組成は、KOH、NaOH、LiOH からなり、液温は 65℃ とする。また、図 2（b）に示すように表面処理鋼箔 10 における測定径は $\phi 20\text{ mm}$ （測定面積 3.14 cm^2 ）とする。水素侵入側および水素検出側の電位制御および電流測定は、図 2（a）に示すようにポテンショスタットを用いる。ポテンショスタットとしては例えば、北斗電工株式会社製の「マルチ電気化学計測システム HZ-Pro」を用いることができる。なお評価する表面処理鋼箔 10 のサンプルおよび各電極の接続は、図 2（a）に示すように行うことができる。

[0064] 水素発生側ではサンプルをカソード（卑な電位）に分極し、サンプル表面に水素を発生させ、水素を侵入させる。電位は -0.7 V 、 -1.1 V 、 -1.5 V と段階的にかけ、それぞれの電位で 15 分ずつ印加する。このように段階的に電位をかける理由としては、電位の変化時の影響を抑え、安定的なプロットを得るためである。なお、測定プロットは 5 秒毎とする。

[0065] なお一般的に、正極に水酸化ニッケル化合物、負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル水素電池において、電池の充放電反応における負極の作動電位は -1.1 V 前後である。本実施形態に適用可能な上述の測定方法においては、水素吸蔵合金を用いずに水素バリア性の効果を確認可能な手法として、より顕著に水素が発生する測定条件を検討した。そして、水素透過電流密度 I ($\mu\text{ A} / \text{cm}^2$) の算出として、水素発生側の印加電位が -1.5 V 時の酸化電流の変化（以降、酸化電流変化とも記す）を用いることとした。

[0066] 水素検出側では、水素発生側から水素原子が透過してきた場合、透過してきた水素原子が水素検出側にて酸化されると、水素検出側のポテンショスタットにて測定される酸化電流が発生する。したがって、この酸化電流変化により、表面処理鋼箔 10 の水素透過性の数値化・評価が可能となる。なお、水素検出側では、水素原子の水素イオンへの酸化を促進させ、酸化電流のピ

ークを明確化するために電位を印加して保持しておく。

[0067] 正極に水酸化ニッケル化合物、負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル水素電池において、一般的に電池の充放電反応における正極作動電位は+0.4 V前後である。そこで、本測定方法では検出側に+0.4 Vの電位をかけ測定中保持した。なお、水素発生側の印加前に、水素検出側は電流値安定化のため前述の電位で60分間保持を実施している。また、水素発生印加終了後、つまり、15分間の-1.5 Vの印加を終了し水素発生側の印加はゼロとした後、水素検出側はバックグラウンド算出のため、+0.4 Vの印加を5分間保持している。測定プロットは5秒毎とする。

すなわち、上記測定による評価の前工程としては、まず水素検出側にて+0.4 Vで印加することから開始し、次いで60分間の印加により電流値を安定化した後で、実際の評価として水素発生側の印加を開始する（各電位で15分ずつ、合計45分）。

[0068] 上記手法にて得られた水素検出側の酸化電流変化より、水素透過電流密度 I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) を算出することが可能となる。得られた酸化電流のプロットおよび水素透過電流密度 I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の数値化イメージを図2(c)～図2(e)に示す。

[0069] 図2(c)は、評価のための前後工程を含めた全体の電流値測定を示す図である。また、図2(d)は実際の評価のための電流値の変化を示す図であり、図2(c)における5300秒付近から6500秒付近を拡大した図である。図2(e)は本実施形態の比較のために示す図であり、厚み50 μm の鋼箔に1.0 μm の厚のニッケルめっき層を設け、熱処理をせずに、つまり、鉄ニッケル合金層を有しない状態の表面処理鋼箔を用いて図2(c)と同様の電流値測定を行った場合の電流値の変化を示す図である。図2(e)によれば、本実施形態の特徴である鉄ニッケル合金層を有しない表面処理鋼箔においては、15分間の-1.5 Vの印加中の検出側電流値が図2(c)に示される金属箔よりも明らかに高いことが確認できる。

[0070] なお本実施形態において、水素透過電流密度 I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) は、図2(

d) に示されるような水素発生側の印加電位が -1.5 V 時の酸化電流変化に基づいて、以下の式で算出することができる。

水素透過電流密度 I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) = ((I_b から I_c までの酸化電流の
平均値) $/S$) - ((I_a と I_d の平均) $/S$)

ただし、 I_a (μA) は -1.5 V 印加5秒前の酸化電流、 I_b (μA) は -1.5 V 印加開始から155秒後の酸化電流、 I_c (μA) は -1.5 V 印加終了時の酸化電流、 I_d (μA) は -1.5 V 印加終了後155秒時点の酸化電流、 S (cm^2) を測定試験片の測定面積 (評価面積) とする。

上記式より算出した水素透過電流密度 I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) が小さいと、水素の透過が抑制されている、すなわち水素バリア性が高く、水素透過電流密度 I ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) が大きいと水素透過しやすいと判断できる。

[0071] そして本実施形態においては、上記のように電気化学的に測定される水素透過電流密度が $55\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下である場合に、表面処理鋼箔10中のより安定的な水素バリア性の観点からバイポーラ電極に好適であるとの結論に至った。電圧低下をより抑制するという観点から、 $30\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、 $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましく、 $15\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることが特に好ましい。ただし水素透過電流密度とは、 65°C の電解液中にて、水素検出側の電位を $+0.4\text{ V}$ (vs Ag/AgCl) とする条件下において、水素発生側 (カソード側) に -1.5 V の電位を印加した際に水素検出側 (アノード側) で測定される酸化電流の増加分である。なお、酸化電流の増加分が検知されない場合は、水素透過電流密度は0 (ゼロ) である。

[0072] なお、一般的に、金属材料はそれぞれの種類に応じて異なる水素の拡散係数を有していることが知られており、金属材料の用途に応じて、金属中の水素による欠陥や水素脆化現象を抑制するため、水素の侵入を抑制する金属材料が求められることがある。例えば高力ボルトの遅れ破壊の抑制のために高合金鋼を用いたり、圧力反応容器の割れ抑制のためにチタン溶接部材を用いたりする例などが挙げられる。

しかしながらこのような材料・用途は、水素吸蔵合金を表面に載せるような積極的に水素量が増えるような環境下での水素侵入は想定されていない。そして、これらの技術の課題は金属中に水素が留まることにより金属そのものの機械特性へ影響を及ぼすことであり、水素が金属材料を透過し反対面側へ影響する問題は生じていない。

また、電池部材における水素透過としては、たとえば燃料電池のセパレータにおいてガス不透過性として水素の不透過性が求められることが知られている。ただし、燃料電池においては、水素透過が問題になるのはカーボンセパレータの場合が主で、ステンレスやアルミのセパレータを用いた場合は水素透過はなく問題とはならないとされていた。また、燃料電池のセパレータは硫酸雰囲気下での耐食性が必須であり鋼板は適用が困難なため、鋼板を適用することを想定した課題は見出されていなかった。一方で、集電体の片面を負極活物質層、他方の面を正極活物質層とするバイポーラ電極構造における集電体では、燃料電池と比較して水素の透過現象が生じやすく、電池性能に影響をおよぼす場合があることが問題と判明した。これは、燃料電池とは、電池構造や、対象部位、内部環境等が異なるからこそ判明した課題であると考えられる。

[0073] 上述のような水素の透過が原因による電圧低下は、電池使用環境下に置いて水素が透過しやすい状態が多いほど反応が加速し、電圧低下が発生するまでの時間が早くなる、つまり、電池性能の劣化が早くなると考えられる。水素が透過しやすくなる条件としては、上記水素濃度勾配が高くなるほど透過しやすくなると考えられる。また、水素濃度勾配に加え、表面処理鋼箔の両面に電圧がかかった状態はさらに水素透過が促進されやすいと考えられる。つまり、水素吸蔵合金を用いる電池やニッケル水素電池などの濃度勾配の高い電池、充放電の多い二次電池において、水素透過が、時間経過とともに電池性能が漸減する一因となっている可能性がある。一方で、電池性能の漸減はその他の要因も大きく、水素透過の現象は捉えにくいため、従来のモノポーラ電池の使用・開発の中で明らかになってはいなかったところ、本発明者

らがバイポーラ電池の表面処理鋼箔の開発の中で実験を繰り返す中で、電池性能の劣化の抑制に鉄ニッケル合金層の水素バリア性向上が寄与することに想到したものである。よって、本実施形態の表面処理鋼箔は、バイポーラ電池、特に水素吸蔵合金を用いた電池の集電体に特に好適に用いられるが、その他の水素吸蔵合金が用いられない電池であっても、水素を含む、あるいは水素が発生する電池であれば、これまでは捉えられていなかった水素透過による緩やかな電池性能の劣化がある可能性があると考えられ、本実施形態の表面処理鋼箔を好適に用いることができる。例えば、アルカリ二次電池においては、ニッケル亜鉛電池では負極に亜鉛、ニッケルカドミウム電池では負極にカドミウムを使用する以外は、ニッケル水素電池と同様に水酸化カリウムを主成分とするアルカリ電解液を使用するなど、電池構成部材はほとんど同じであり、負極側に水素が発生し易い特徴を持っている。

よって、水素吸蔵合金内に大量の水素が蓄えられるニッケル水素電池ほどではないものの、これらの電池をバイポーラ型構造のバイポーラ電池としたとき、集電体表裏間での水素の移動現象は起こりうる可能性があり、同様に水素透過によって電池性能が低下し易くなると考えられる。したがって、バイポーラ型のアルカリ二次電池にも本実施形態の表面処理鋼箔を好適に用いることができる。

[0074] さらに上述したような水素透過の抑制の観点からは、本実施形態の表面処理鋼箔 10 に含まれる鉄ニッケル合金層 30 の厚みとしては、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1.6\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

[0075] なお本実施形態において鉄ニッケル合金層 30 の厚みの算出方法について説明する。本実施形態の鉄ニッケル合金層 30 の厚み算出方法としては、SEM-EDX（エネルギー分散型X線分光法）での分析にて、表層から厚さ方向へ $10\ \mu\text{m}$ までの深さにおける Ni および Fe の定量分析を行うことができる。

[0076] SEM-EDXにより得られたグラフより鉄ニッケル合金層 30 の厚みを得る方法の一例を示す。図3のグラフにおいて、横軸は表層からの深さ方向

の距離 (μm)、縦軸はNiおよびFeのX線強度を示す。図3のグラフでは厚さ方向に向かって浅い部分はニッケル含有量が多く鉄含有量が少ないことが示される。一方で厚さ方向に進むと共に鉄の含有量が増加していく。

[0077] ニッケルの曲線と鉄の曲線が交差する前後の部分において、本実施形態においてはニッケルと鉄それぞれの最大値の1/10の間の距離を鉄ニッケル合金層30としてグラフよりその厚みを読み取ることが可能である。

[0078] なお、鉄ニッケル合金層厚みを測定する方法としては、図4のように公知のGDSによる手法でも鉄ニッケル合金層厚みを測定する方法が知られているが、本実施形態においては、後述のように鉄ニッケル合金層30の上に粗化ニッケル層を設けた場合にはGDSでは正確に測定できないため、上記のSEM-EDXによる測定方法を推奨する。なお、本実施形態においては、二回目熱処理によって、表面の鉄の露出部分の合金化の促進とともに、十分なFe₁Ni₁の存在量を得られるが、これにより、GDSで測定した際の鉄ニッケル合金層のうち、Niが5～50質量%である領域が、二回目熱処理工程後の状態において、当該領域より上層の領域の厚みに対し80%を超えるほど顕著に厚くなることを確認できた。

また、鉄ニッケル合金層厚みが1.0 μm 以上ある場合、一定の水素バリア性は得られるものの、再圧延を含む工程を経た場合には鉄ニッケル合金層厚みの増大によって期待される水素バリア性の向上が得られないことが本願の課題である。すなわち、上述のように部分的に露出する鉄は、表面に一様に存在するわけではなく、局所的であるため、全面的な鉄ニッケル合金層厚みの平均値が1.0 μm 以上あったとしても、GDSやEDSで測定する厚みだけでは鉄の露出に関する制御もできず、本願課題の予期も解決もできないものである。

[0079] 本実施形態の表面処理鋼箔10において、鉄ニッケル合金層30におけるニッケルの付着量は2.2～26.7 g/m²であることが、バイポーラ電極に適した水素バリア性及び耐電解液性等の観点から好ましい。

また、本実施形態の表面処理鋼箔10において、鉄ニッケル合金層30は

図1(c)に示されるように基材20の両面に形成されていてもよく、その場合、前記両方の面側の前記鉄ニッケル合金層のニッケルの付着量が、合計で4.4～53.4 g/m²であることが好ましい。

上述のニッケル付着量は、鉄ニッケル合金層30について蛍光X線装置を用いて総ニッケル量を測定することで求めることができるが、この方法に限られず、その他公知の測定方法を用いることも可能である。

[0080] 本実施形態においては、鉄ニッケル合金層30は光沢剤を添加しない層であってもよいし、光沢剤（半光沢用の光沢剤も含む）を添加して形成される層であってもよい。

なお、上記した「光沢」又は「無光沢」は、目視外観上の評価に依拠しており厳密な数値での区分けは困難である。さらには後述する浴温などの他のパラメータに依っても光沢度合いが変化し得る。したがって、本実施形態で用いる「光沢」「無光沢」は、あくまでも光沢剤の有無に着目した場合の定義付けである。

[0081] 次に、本実施形態における表面処理鋼箔10全体の厚みについて説明する。

本実施形態における表面処理鋼箔10の全体の厚みは、後述する粗化ニッケル層50を有しない場合には、200 μm以下であることが好適である。また、強度の観点、及び、望まれる電池容量の観点、等より、より好ましくは10 μm以上100 μm以下、さらに好ましくは25 μm以上90 μm以下、特に好ましくは25 μm以上70 μm以下である。

一方で後述する粗化ニッケル層50を最表面に有する場合には、本実施形態における表面処理鋼箔10の全体の厚みは210 μm以下であることが好適である。また、強度の観点、及び、望まれる電池容量の観点、等より、より好ましくは20 μm以上110 μm以下、さらに好ましくは35 μm以上100 μm以下、特に好ましくは35 μm以上80 μm以下である。

上記厚み範囲の上限を超えた場合、製造する電池の体積および重量エネルギー密度の観点から好ましくなく、特に電池の薄型化を狙う場合好ましくな

い。一方で上記厚み範囲の下限未満の厚みでは、電池の充放電に伴う影響に対して十分な強度を有することが困難となるばかりでなく、電池の製造時や取扱い時等に破れや千切れ・シワ等が発生する可能性が高くなってしまう。

[0082] なお、本実施形態における「表面処理鋼箔10の厚み」とは、マイクロメーターでの厚み測定が好適である。

[0083] 本実施形態における表面処理鋼箔10は、図5に示すように、前記鉄ニッケル合金層30上に形成される金属層40をさらに有していてもよい。前記金属層40を構成する金属材料としては、例えば、ニッケル、クロム、チタン、銅、コバルト、鉄、等が挙げられる。このうち、耐食性や強度に優れているという理由により特にニッケル又はニッケル合金が好ましい。

[0084] すなわち、本実施形態の表面処理鋼箔10において、前記鉄ニッケル合金層30上に形成される金属層40を形成する効果としては以下の点が挙げられる。すなわち、鉄ニッケル合金層30に加えてさらに金属層40を形成することにより、表面処理鋼箔10全体としての導電性、耐食性、強度等を調整することができ、所望の性質を有する集電体材としての表面処理鋼箔を製造することが可能となる。

[0085] 本実施形態の集電体用表面処理鋼箔10において前記金属層40がニッケル層である場合、前記鉄ニッケル合金層30及び前記金属層40（ニッケル層）におけるニッケル付着量の合計は、 $3.0\text{ g/m}^2 \sim 53.4\text{ g/m}^2$ であることが、水素バリア性及び耐電解液性等の観点から好ましい。より好ましくは $3.0\text{ g/m}^2 \sim 26.7\text{ g/m}^2$ である。なお、鉄ニッケル合金層30及び前記金属層40におけるニッケルの合計の付着量は、蛍光X線分析（XRF）等により測定可能である。

[0086] なお、金属層40の厚みについて、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 8.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、表面処理鋼箔10中における鉄ニッケル合金層30と金属層40の厚み比については、特に金属層40がニッケルからなる層である場合、より水素バリア性を向上させつつ、耐電解液性を向上させる観点から鉄ニッケル合金層30：金属層40＝3：10～60：1であることが好まし

く、より好ましくは鉄ニッケル合金層 30 : 金属層 40 = 3 : 4 ~ 35 : 1 である。

金属層 40 の厚みの測定方法についても、鉄ニッケル合金層 30 と同じく、表面処理鋼箔の断面における SEM-EDX（エネルギー分散型 X 線分光法）での分析にて厚み測定が適用可能である。

[0087] 本実施形態の表面処理鋼箔 10 においては、図 6 に示すようにさらに最表面に粗化ニッケル層 50 が形成されていてもよい。なお、上述の金属層 40 が粗化ニッケル層であってもよい。なお、図 7 に示すように上述の金属層 40 上に粗化ニッケル層が形成されていてもよい。

粗化ニッケル層 50 は図 6 (a) に示すように表面処理鋼箔 10 の第 2 の面 10b の側に形成されていてもよいし、図 6 (b) に示すように前記第 2 の面 10b の側に形成されていてもよいし、その両方に形成されていてもよい。なお、粗化ニッケル層については例えば本出願人らの出願 (WO 2021/020338 号公報等) に記載されているため詳細は省略するが、前記粗化ニッケル層の三次元表面性状パラメータ S_a が $0.2\ \mu\text{m} \sim 1.3\ \mu\text{m}$ であることが、活物質との密着性を向上させる観点からは好ましい。より好ましくは $0.36 \sim 1.2\ \mu\text{m}$ である。なおこの三次元表面性状パラメータ S_a は、レーザー顕微鏡によって測定することが好ましい。

なお、粗化ニッケル層 50 を形成するに際して、粗化ニッケル層 50 とその下層との密着性の観点から、粗化ニッケルめっきを施す前に下地ニッケル層を形成し、さらに粗化ニッケルめっきを施した後に被覆ニッケルめっきを施して粗化ニッケル層を形成してもよい。すなわち、鉄ニッケル合金層の上に金属層 40 として施したニッケルめっきを下地ニッケル層とし、その上に粗化ニッケル層 50 を形成してもよい。また、鉄ニッケル合金層を形成する際の熱処理において鉄ニッケル合金層の上に鉄が殆ど拡散していないニッケル層を残した上に、さらにニッケルめっきを施し形成した金属層 40 を下地ニッケル層とし、その上に粗化ニッケル層 50 を形成してもよい。また、上述の金属層 40 本明細書における「粗化ニッケル層 50」の記載は、被覆ニ

ッケル層を含む場合がある。なお下地ニッケル層、粗化ニッケル層及び被覆ニッケル層の詳細については後述する。

[0088] 粗化ニッケル層50が形成されている場合において、鉄ニッケル合金層30及び前記粗化ニッケル層50におけるニッケル付着量の合計は、 $9\text{ g/m}^2 \sim 106\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $15\text{ g/m}^2 \sim 70\text{ g/m}^2$ であり、さらに好ましくは $27\text{ g/m}^2 \sim 60\text{ g/m}^2$ である。

粗化ニッケル層50が形成されている場合であって且つニッケルからなる金属層40上に粗化ニッケル層50が形成されている場合には、鉄ニッケル合金層30、金属層40および粗化ニッケル層50におけるニッケル付着量の合計が、 $9\text{ g/m}^2 \sim 106\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $15\text{ g/m}^2 \sim 70\text{ g/m}^2$ であり、さらに好ましくは $27\text{ g/m}^2 \sim 60\text{ g/m}^2$ である。

なお、粗化ニッケル層50のニッケル付着量測定方法としては、例えばWO2020/017655号国際公開公報や、WO2021/020338号国際公開公報に記載の方法等を適宜採用することができる。すなわち、集電体用表面処理鋼箔10について蛍光X線分析(XRF)等を用いて総ニッケル量を測定することで求めることができる。

[0089] 本実施形態において、表面処理鋼箔の粗化ニッケル層50が形成されていない場合の表面粗度としては、 S_z が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

すなわち、上記粗化ニッケル層50が片面のみ形成されている場合の粗化ニッケル層が形成されていない側の合金層30表面または金属層40の表面粗度 S_z 、または粗化ニッケル層50が両面ともに形成されていない場合の表面処理鋼箔表面の鉄ニッケル合金層30もしくは金属層40の表面粗度 S_z が、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

この理由としては、表面粗度 S_z を $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 未満とするためには、最終仕上げのロール粗度だけでなく、途中のロール粗度も小さくする必要があり、目的の鋼箔の厚みを得ることが難しいためである。

また、上述の表面粗度 S_z は、特に集電体用途に用いる場合には、粗化ニッケル層ほどの密着力は不要でも一定の密着力があることが望ましいため、 $1.5 \mu m$ 以上であることがより望ましい。

一方で面粗度 S_z が高すぎると、表面の不均一性による影響が懸念されるため、 $15 \mu m$ 以下が好ましく、より好ましくは $10 \mu m$ 以下である。

[0090] 《表面処理鋼箔の製造方法》

本実施形態の表面処理鋼箔 10 の製造方法の例を、図 8 を用いて説明する。

[0091] 本実施形態の製造方法の一例としては、図 8 (a) に示されるように、基材となる原板上にニッケルめっき層を形成してニッケルめっき材とする工程 (STEP A: ニッケルめっき工程)、ニッケルめっき材に熱処理を施す工程 (STEP B: 一回目熱処理工程)、熱処理後のニッケルめっき材を圧延する工程 (STEP C: 第 1 圧延工程)、二回目の熱処理を施す工程 (STEP D: 二回目熱処理工程)、をこの順に有している。

[0092] 本実施形態の製造方法により得られた表面処理鋼箔は、鉄ニッケル合金層中に合金相として Fe_1Ni_1 が含まれると共に、鉄ニッケル合金層を有する面において Fe_1Ni_1 の (220) 面の X 線回折における配向指数が 1.0 以上であり、(ウ) Fe_1Ni_1 の (220) 面の回折強度の最大値と $Fe(200)$ 面の回折強度の最大値の比が以下の式 (1) を満たすものとなる。

$$I (Fe_1Ni_1 (220)) / I (Fe (200)) \geq 0.5 \cdots (1)$$

[0093] また、STEP D の後に、STEP C と STEP D を繰り返してもよい。

なお、上記「第 1 圧延工程」における圧延は、原板の圧延と差別化する意味合いにおいて「再圧延」とも称するものとする。

また上記「二回目熱処理工程」における熱処理を単に「二回目熱処理」とも称するものとする。

[0094] また、図8（b）に示されるように、さらなる厚み調整や調質等の目的のため、第2圧延工程（STEP E）をさらに順に有していてもよい。なおこの第2圧延工程を経た場合でも、上記の式（1）を満たすことが好ましい。

STEP D または STEP Eの後に、再めっき工程（STEP F）、粗化ニッケル層形成工程（STEP F）、を有していてもよい。

以下、各工程につき詳細に説明する。

[0095] <事前工程>

まず、原板となる鋼板を用意する。

ここでいう原板とは、後述する各工程を経て表面処理鋼箔となった際の基材部分となる鋼の、下記圧延前の鋼板である。よって、基材と同様に、原板となる鋼板は、低炭素鋼または極低炭素鋼であることが好ましい。また、原板は冷延鋼板であることが好ましい。

[0096] 原板の厚みは特に制限はないが、後述する第1圧延工程の後に鋼箔と称される程度の厚みのものを得るためには、原板は150～500 μ mであることが好ましい。

後述する第1圧延工程の後に120 μ m以下の箔を得るためには、原板の厚みは400 μ m以下であることがより好ましい。これは、原板が薄い方が圧延の際の圧下を緩和し、鉄の露出を防ぎやすいためである。

後述する第1圧延工程の後に100 μ m未満の箔を得るためには、原板の厚みは350 μ m以下であることがさらに好ましく、300 μ m以下であることが特に好ましい。

なお原板として冷延鋼板が使用される場合、一般的に冷延鋼板の加工硬化除去のために施される「焼きなまし」は、後述するニッケルめっき工程の前に行うことができる。

また、本実施形態では、この冷延鋼板の「焼きなまし」は省略することも可能であるが、これは後述するニッケルめっきの軟質化を主目的とする一回目熱処理工程において、冷延鋼板の加工硬化除去を同時に行うことができる

からである。

[0097] <STEP A：ニッケルめっき工程>

ニッケルめっき工程は、後述する二回目熱処理で形成する鉄ニッケル合金層30を形成するために必要なニッケルを、ニッケルめっき層として上述の原板の少なくとも片面上に付与する工程である。

このニッケルめっき工程において、原板に付与するニッケルめっき付着量としては片面あたり 7.2 g/m^2 以上～ 89.0 g/m^2 以下が好ましい。より好ましくは両面に片面あたり 7.2 g/m^2 以上～ 89.0 g/m^2 以下のニッケルめっきを施し、かつ、少なくとも片面側が片面あたり 10 g/m^2 以上とすることがさらに好ましく、 13.0 g/m^2 以上とすることが特に好ましい。なお、上限は 72.0 g/m^2 以下がより好ましく、 63.0 g/m^2 以下がさらに好ましい。

ニッケルめっき付着量が 89.0 g/m^2 を超える場合、生産性が悪い上に、1回目熱処理工程を経たとしても、第1圧延工程の際に箔全体の伸びの不足により、箔が破断する可能性がある。

一方で、ニッケルめっき付着量が 7.2 g/m^2 未満の場合、最終的に二回目熱処理工程の後で得られる鉄ニッケル合金層30中のニッケルが不足し、十分な量の Fe_1Ni_1 が得られず、又は、鉄の露出を抑制できないことにより必要とされる水素バリア性が得られない可能性がある。

[0098] なお、ニッケルめっきの付着量はニッケルの比重8.9で除することでニッケルめっきの厚みへと換算できる。そのため、原板の厚みとニッケルめっきの厚みとを合計することで、第1圧延前の厚みを求めることができる。

[0099] 上記ニッケルめっき工程において、電解めっきによるめっき条件等は、公知の条件を適用することができる。以下に、めっき条件の例を示す。

[0100] [ニッケルめっき浴及びめっき条件の一例]

・浴組成：公知のワット浴

硫酸ニッケル六水和物： $200\sim300\text{ g/L}$

塩化ニッケル六水和物： $20\sim60\text{ g/L}$

ほう酸：10～50 g/L

浴温：40～70℃

pH：3.0～5.0

攪拌：空気攪拌又は噴流攪拌

電流密度：5～30 A/dm²

なお、浴組成については、上記のワット浴の他、公知のスルファミン酸ニッケル浴やクエン酸浴を用いてもよい。さらに公知の光沢剤などの添加物をめっき浴に添加して、光沢ニッケルめっき又は半光沢ニッケルめっきとしてもよい。

[0101] <STEP B：一回目熱処理工程>

次に、一回目熱処理工程について説明する。一回目熱処理工程は、上述のニッケルめっき工程の後に最初に行われる熱処理工程であり、還元雰囲気下で行われる。この一回目熱処理工程は、後述する圧延工程に先立ち、上述のニッケルめっき工程で形成されたニッケルめっき層を軟質化することを主な目的とする工程である。

[0102] ニッケルめっき後に熱処理を施さずに圧延する場合、調質圧延程度であれば問題ないが、箔の製造として、0.15～2.0 mmの原板から、圧下率が35%を超えるような圧下を施し10 μm～200 μmの表面処理金属箔を得るような場合には、ニッケルめっき層のままでは硬質すぎて箔が製造できなかつたり、ニッケルめっき層が剥離したりするため、目的の鉄ニッケル合金層を有する表面処理鋼箔が製造できない。そこで、ニッケルめっき層を軟質化することを目的として熱処理を行う。

[0103] 一回目熱処理工程の熱処理条件としては、ニッケルめっき層のニッケルが、後述の第1圧延工程が可能な程度に十分に軟質化する条件を適用可能である。例えば公知のバッチ焼鈍（箱型焼鈍）または連続焼鈍における熱処理条件を適用できる。

[0104] 連続焼鈍処理の場合の温度と時間の一例として、600℃～950℃で、均熱時間15秒～150秒の範囲内で行うことが好ましい。これより低温又

は短時間の場合、軟質化が不十分となり、その後の第一圧延工程での圧延の際に箔が形成しにくくなる可能性があり好ましくない。一方で、上記熱処理範囲より高温又は長時間の場合、基材となる鋼箔などの機械的性質の変化が大きく、著しく強度が低下してしまうこと、あるいはコスト的な観点から、好ましくない。

また、十分な軟質化のためには均熱時間 20 秒～150 秒がより好ましい。

[0105] バッチ焼鈍（箱型焼鈍）処理の場合の温度と時間の一例として、450℃～690℃で、均熱時間が1.5時間～20時間、加熱・均熱および冷却時間を合わせた合計時間が4時間～80時間の範囲内で行うことが好ましい。これより低温又は短時間の場合、軟質化が不十分となり、その後の第一圧延工程での圧延の際に箔が形成しにくくなる可能性があり好ましくない。一方で、上記熱処理範囲より高温又は長時間の場合、基材となる鋼箔などの機械的性質の変化が大きく、著しく強度が低下してしまう可能性があること、あるいはコスト的な観点から、好ましくない。

[0106] ただし、ニッケルめっきの付着量が片面あたり54.0 g/m²以下、特に片面側が27.0 g/m²以下の少なめの場合には、高温または長時間の熱処理をすると、二回目熱処理の際に露出した鉄を合金化するために必要なニッケルが不足する恐れがあるため、たとえば780℃未満の連続焼鈍が好ましく、より好ましくは750℃未満である。

[0107] なお、この一回目熱処理工程を経た時点で、原板の鉄とニッケルめっき層のニッケルが熱により相互拡散し、鉄ニッケル拡散層が形成される。すなわち上述のニッケルめっき工程においてニッケルめっきが施された面は、一回目熱処理工程を経た時点では、鉄ニッケル拡散層、または、鉄ニッケル拡散層および軟質ニッケル層が形成される。つまり、本実施形態において鉄ニッケル拡散層とは、上記特徴（イ）または上記特徴（ウ）のいずれかを満たさない、鉄とニッケルの熱処理で得られた合金層を指すものである。また本実施形態において軟質ニッケル層とは、原板の鉄がニッケルめっき層のニッケル

ル中に、熱処理により拡散されていない、軟質化されたニッケルの層を指すものである。

[0108] なお、本実施形態において水素バリア性のために必要とされる Fe_1Ni_1 合金相は、後述する二回目熱処理工程を経た時点で形成されていればよい。したがって、この一回目熱処理工程を経た時点では、 Fe_1Ni_1 合金相は形成されていてもよいし、形成されていなくてもよい。

[0109] なお、この一回目熱処理工程を経た後の熱処理後鋼板の厚みは、ニッケルめっき工程後のニッケルめっき鋼板の厚みと変わらない。

[0110] <STEP C：第1圧延工程>

次に、本実施形態の製造方法における第1圧延工程について説明する。本実施形態における第1圧延工程は、上記ニッケルめっき工程および一回目熱処理工程を経た後の熱処理後のニッケルめっき材を圧延する工程である。この第1圧延工程は、所望の箔の厚さを得ること、又は、後述する第2圧延工程を経た時点で所望の厚さの箔を得るために前もって問題のない程度の厚さを得ること、が目的とされる。

[0111] この第1圧延工程における圧下率としては、35%以上であることが好ましい。35%以上とすることで、以降の二回目熱処理を経たとしても崩れない程度の Fe_1Ni_1 (220) 面への配向性を有する大きな加工歪を鉄ニッケル拡散層に付与することができる。上述の通り、 Fe_1Ni_1 (200) だけでなく、 Fe_1Ni_1 (220) 面へも配向させることにより、水素経路を複雑化させ、水素バリア性を高めることができる。また、 Fe_1Ni_1 (220) へ配向した組織は、二回目熱処理時に鉄ニッケル合金の結晶が再結晶し結晶粒が粗大化する際にも、または、合金化が進み鉄ニッケル合金層の厚みが増える際にも、 Fe_1Ni_1 (220) 配向を引き継ぐが、圧下率が35%未満の場合、上述のような鉄の露出が生じにくいので水素バリア性の低下の問題が起こらなく、また、鉄ニッケル合金層の結晶配向も、この後の二回目熱処理後に残るほどの Fe_1Ni_1 (220) への配向は生じにくい。

鉄の露出を抑制するためには圧下率が低い方が好ましいが、上記 Fe_1Ni_1

、(220)面への配向を熱処理後も残すためには35%以上が好ましく、より好ましくは50%以上である。また、箔への圧延の際には、通常の厚板から薄板への圧延と比較して圧下率の分母となる厚み、つまり圧延前の厚みが薄いため、圧下率が高めとなり、特に100 μ m未満の箔を形成する際には圧下率が50%以上となる。ただし、圧下率が高くなるほど鉄の露出部分が多くなるため、圧下率が85%以下であることが好ましく、より好ましくは80%以下であり、さらに好ましくは78%以下、特に好ましくは75%以下である。

[0112] この第1圧延工程において作用する圧延ロールは、1組でもよいし、複数組みでもよい。通常圧延機は、板を薄くするのに直接的に作用する上下のロール、すなわち圧延ロールと、通板のためのロールとが複数組み合わされて構成されている。圧延の際には、圧延に作用する圧延ロールが1組である場合も、複数の圧延ロールが作用する場合もある。本実施形態において、第1圧延工程において作用する圧延ロールは1組または複数組みのいずれでもよく、また、たとえば圧延ロール3組を2回通板して合計6組の圧延ロールで圧延するなどしてもよい。一般的に圧延ロールを通す回数が増加すると、圧延の際に加工硬化による不具合が生じやすくなる。そのため、圧延に作用する圧延ロール6組以下が好ましく、より好ましくは4組以下である。なお、ここで圧延ロール1組とは、直接板に触れ、かつ、そのロールの前後で厚みが増減する上下のロールを対象に数える。

[0113] また上述の圧下率とは、第1圧延工程の前後における厚みから得られる圧下率を指す。つまり、圧延ロール3組を2回通板する際は、1回目の通板前の厚みと、2回目の通板後の厚みとから求められる圧下率を指す。

[0114] 第1圧延工程において、1組目の圧延ロールによる圧下率は特に制限されないが、最初の一番軟質な状態の際に薄くすることにより鉄の露出を抑制しやすいという観点から、35%以上とすることが好ましい。ただし、1組目は圧延前の厚みが一番厚いため圧下量が多くなりすぎると厚みの均一性の制御が難しくなるという観点から、50%未満であることが好ましい。

[0115] なお、第1圧延工程の後の鋼箔におけるニッケル付着量、つまりニッケルめっき工程で付与されたニッケルが圧延によって延ばされた後の面積あたりのニッケルの量は、水素バリア性の観点から少なくとも片面側が 5.0 g/m^2 超えであることが好ましく、より好ましくは 6.0 g/m^2 以上であり、さらに好ましくは 6.5 g/m^2 以上である。また、より安定的な水素バリア性を得るために鋼箔の両面ともがそれぞれ 5.0 g/m^2 超えであることが好ましい。

[0116] <STEP D：二回目熱処理工程>

次に、本実施形態の製造方法における二回目熱処理工程について説明する。

二回目熱処理工程は、上記第1圧延工程の後の材料に対して還元雰囲気下で焼鈍を行う工程である。

この二回目熱処理工程は、鉄ニッケル合金層中に Fe_1Ni_1 合金相を形成すること、 Fe_1Ni_1 の(220)面のX線回折の配向指数を1.0以上とすること、又は、 Fe_1Ni_1 の(220)面の回折強度と Fe (200)面の回折強度との比を以下の式(1)を満たすようにすること、を目的として行われる。

$$I(\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220)) / I(\text{Fe}(200)) \geq 0.5 \cdots (1)$$

[0117] より詳細には、まず、上述の一回目熱処理で表面に形成された鉄ニッケル拡散層または鉄ニッケル拡散層および軟質ニッケル層は、第1圧延工程にて、原板と共に圧延される。この圧延により材料の厚みが薄くなるとともに Fe_1Ni_1 (220)方位の配向が増える。また、鉄ニッケル拡散層または鉄ニッケル拡散層および軟質ニッケル層が部分的に極端に薄くなる箇所が発生しやすく、原板の鉄が露出する場合がある。

よって、第1圧延工程を経た時点においては、一回目熱処理工程にて得られていた有効な水素バリア性が低下してしまう場合がある。

[0118] この二回目熱処理工程において、水素バリア性に有効な Fe_1Ni_1 を十分

に形成しつつ、極端に薄くなった箇所や原板の鉄が露出した箇所の合金化（以下、「欠乏箇所の合金化」とも称す）を図り、上記式（１）を満たす構成とすることにより、水素バリア性を回復することが可能である。

[0119] 二回目熱処理工程における熱処理条件は、二回目熱処理前の鋼箔の状態によって式（１）を満たすための条件が異なる。

一例として、二回目熱処理工程が連続焼鈍の場合は、 $680^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ かつ均熱時間 $30\text{秒}\sim 150\text{秒}$ の範囲内で行われる。一方で、バッチ焼鈍（箱型焼鈍）の場合は $500^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ で均熱時間が $1.5\text{時間}\sim 20\text{時間}$ 、加熱、均熱、冷却時間をあわせた合計時間が 4時間 から 80時間 の範囲内で行われる。

[0120] 上記熱処理温度より低いまたは時間が短い場合、十分な Fe_1Ni_1 が形成されない、または／および、圧延により極端に薄くなった箇所や基材の鉄が露出した箇所の合金化が不足し水素バリア性が悪くなるという観点から好ましくない。

[0121] また、式（１）を満たす構成となる条件であれば制限はされないが、特に上述の第１圧延工程の圧下率を 50% 以上とした場合は、この二回目熱処理工程で十分 Fe_1Ni_1 を形成するため、および欠乏箇所の合金化のために、連続焼鈍の場合は $700^{\circ}\text{C}\sim 750^{\circ}\text{C}$ で均熱時間が $60\text{秒}\sim 150\text{秒}$ または 760°C 以上の条件とすることが好ましく、箱型焼鈍の場合は 500°C 以上 540°C 未満で均熱時間が 4時間 以上または 540°C 以上の条件とすることが好ましい。

[0122] なお、二回目熱処理工程を経過した時点で得られた表面処理鋼箔のニッケル付着量は、上述の第１圧延工程を経た時点での後とニッケル付着量と変わらない。

[0123] 特に連続鋼帯である場合、二回目熱処理工程の前に、ニッケルめっきの密着防止のための表面処理を施してもよい。このニッケルめっきの密着防止のための表面処理としては、例えば、特開平 $08-333689$ に開示されるオルソケイ酸ソーダを主成分とする浴でのシリコン酸化物の層の形成などが

挙げられる。なお、このニッケルめっきの密着防止のための表面処理は、二回目熱処理工程の後に除去してもよい。

[0124] <STEP E : 第2圧延工程>

次に、二回目熱処理工程の後の、第2圧延工程について説明する。この第2圧延工程は、表面処理鋼箔のさらなる厚み調整や調質等の目的のための工程である。なおこの第2圧延工程は必須の工程ではなく、適宜省略可能である。

[0125] この第2圧延工程において、圧下率（第2圧延工程の前と後の厚みの差分から計算される圧下率）は、35%未満であることが好ましく、より好ましくは33%以下であり、さらに好ましくは25%以下である。下限は特になく、実質厚みが増加しない調質圧延も含めれば0%以上である。

[0126] なお、この第2圧延工程を経た時点において、上述の式（1）を満たすようにする必要がある。

[0127] また、第2圧延工程の圧下率に応じてニッケル付着量が減るため、第2圧延工程を経る場合には、第2圧延後の状態で好ましいニッケル付着量とする必要がある。

第2圧延後の好ましいニッケル付着量は、水素バリア性の観点から少なくとも片面側が 5.0 g/m^2 を超えてあることが好ましく、より好ましくは 6.0 g/m^2 以上であり、さらに好ましくは 6.5 g/m^2 以上である。また、より安定的な水素バリア性を得るために鋼箔の両面ともがそれぞれ 5.0 g/m^2 を超えてあることが好ましい。

[0128] <STEP F : 再めっき工程>

表面処理鋼箔10は鉄ニッケル合金層30上にさらに金属層40を有していてもよい。この金属層40は、主に2通りの形成方法がある。一つ目は、上述の一回目熱処理工程および二回目熱処理工程において、鉄の拡散がほとんどないニッケル層を金属層40として残すことにより、形成する方法である。

二つ目は第1圧延工程、二回目熱処理工程、第2圧延工程、の少なくとも

いずれかの後にめっきを施し金属層40を形成する工程（再めっき工程）を経ることで金属層40を形成する方法である。なお、一つ目の方法と二つ目の方法の両方を用いて金属層40を形成してもよい。

[0129] 上記再めっき工程において、金属層40としては、ニッケル層やクロム層等が挙げられる。再めっき工程にて金属層40としてニッケル層を形成する場合には、上述したワット浴、スルファミン酸ニッケル浴、クエン酸浴等の公知のニッケル浴により形成することが可能である。

[0130] なお、上述の一つ目の方法と二つ目の再めっき工程との両方でニッケル層を形成した場合は、一つのニッケル層として扱うことができる。二つ目の再めっき工程でクロム層など、ニッケル以外の金属からなる金属層を形成した場合には、金属層が複数層となってもよい。

なお、この金属層の形成後は、熱処理を施さないことが、後述する粗化ニッケル層との密着性の観点からは好ましい。

[0131] 再めっき工程でニッケルめっきを施した場合、再めっきでの付着量含めた表面処理鋼箔の総ニッケル付着量は $2.22 \sim 53.4 \text{ g/m}^2$ であることが、バイポーラ電極に適した水素バリア性及び耐電解液性等の観点から好ましい。より好ましくは $2.22 \sim 26.7 \text{ g/m}^2$ である。なお、鉄ニッケル合金層30及び前記金属層40におけるニッケルの付着量は、蛍光X線分析（XRF）等により測定可能である。

[0132] <STEP G：粗化ニッケル層形成工程>

また本実施形態の表面処理鋼箔10の製造方法において、最表面に粗化ニッケル層50を形成する工程を有していてもよい。なお、粗化ニッケル層を形成するためのめっき浴としては、塩化物イオン濃度が、好ましくは $3 \sim 90 \text{ g/L}$ 、より好ましくは $3 \sim 75 \text{ g/L}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 50 \text{ g/L}$ であり、ニッケルイオンとアンモニウムイオンとの比が、「ニッケルイオン／アンモニウムイオン」の重量比で、好ましくは $0.05 \sim 0.75$ 、より好ましくは $0.05 \sim 0.60$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.50$ 、さらにより好ましくは $0.05 \sim 0.30$ であり、また、 50°C における浴

電導度が、好ましくは $5.00 \sim 30.00 \text{ S/m}$ 、より好ましくは $5.00 \sim 20.00 \text{ S/m}$ 、さらに好ましくは $7.00 \sim 20.00 \text{ S/m}$ である。なお、塩化物イオン濃度が 10 g/L 以上である場合には、粗化ニッケルめっきにおける付着量が少な目であっても良好な粗化めっき状態としやすい。めっき浴の塩化物イオン濃度、ニッケルイオンとアンモニウムイオンとの比、および浴電導度を上記範囲に調整する方法としては、特に限定されないが、たとえば、めっき浴を、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、および硫酸アンモニウムを含むものとし、これらの配合量を適宜調整する方法が挙げられる。めっき条件の一例は以下のとおりである。

[0133] 《粗化ニッケルめっき条件の一例》

浴組成：硫酸ニッケル六水和物 $10 \sim 100 \text{ g/L}$ 、塩化ニッケル六水和物 $1 \sim 90 \text{ g/L}$ 、硫酸アンモニウム $10 \sim 130 \text{ g/L}$

pH $4.0 \sim 8.0$

浴温 $25 \sim 70^\circ\text{C}$

電流密度 $4 \sim 40 \text{ A/dm}^2$

めっき時間 $10 \text{ 秒} \sim 150 \text{ 秒間}$

攪拌の有無：空気攪拌または噴流攪拌

なお、ニッケルめっき浴へのアンモニアの添加は、硫酸アンモニウムに代えて、アンモニア水や塩化アンモニウムなどを用いて行ってもよい。めっき浴中のアンモニア濃度は、好ましくは $6 \sim 35 \text{ g/L}$ 、より好ましくは $10 \sim 35 \text{ g/L}$ 、さらに好ましくは $16 \sim 35 \text{ g/L}$ 、さらにより好ましくは $20 \sim 35 \text{ g/L}$ である。また、塩素イオン濃度を制御するために、塩基性の炭酸ニッケル化合物、塩酸、塩化ナトリウムまたは塩化カリウムなどを用いてもよい。

[0134] 上記粗化ニッケル層50の三次元表面性状パラメータ S_a は、上述のように $0.2 \mu\text{m} \sim 1.3 \mu\text{m}$ であることが好ましい。粗化ニッケル層50の三次元表面性状パラメータ S_a の数値をこの範囲内とするためには、例えば、基材20の表面粗度の制御、粗化ニッケルめっき条件や厚みの調整のほか、

下地ニッケルめっき条件や厚みの調整、被覆ニッケルめっき条件や厚みの調整、等によっても行うことができる。

[0135] なお、WO 2020/017655号国際公開公報に開示されるように、粗化ニッケルめっきの後段階として、被覆ニッケルめっき層を形成してもよい。なお、被覆ニッケルめっき条件はWO 2020/017655号国際公開公報に開示の内容を適用できるため、ここでは詳細な説明を省略する。

[0136] なお本実施形態の表面処理鋼箔10の製造方法では、連続製造する方式（たとえばロールtoロール方式）を適用することもできるし、例えば切り板を用いたバッチ式での製造も可能である。

[0137] 上記のような製造方法により得られた表面処理鋼箔は、水素透過電流密度（酸化電流値）が $55\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下であることが、水素バリア性の観点からバイポーラ電極に好適であり好ましい。なお本実施形態において水素透過電流密度（酸化電流値）は、図2（a）および（b）に記載の装置を用いて、 65°C の電解液中にて、カソード側の電位が -1.5V 、アノード側の電位が $+0.4\text{V}$ 、の条件下で測定した場合における水素検出側の電流値を意味するものとする。

[0138] ≪実施例≫

以下に、実施例を挙げて本発明について、より具体的に説明する。まず、実施例における測定方法について記載する。

[0139] [X線回折（XRD）測定]

鉄ニッケル合金層中の合金相はX線回折により特定した。表面処理鋼箔に対しX線回折を行い得られた測定結果より、配向指数とピーク強度比（回折強度の最大値の比）を得た。

X線回折測定装置としては、Rigaku製SmartLabを用いた。試料は、表面処理鋼箔を $20\text{mm}\times 20\text{mm}$ に切断して用いた。

以下の回折角 2θ において $\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220)$ 結晶面の回折強度を確認した。

$\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220)$ 結晶面：回折角 $2\theta = 75.1 \pm 0.11^\circ$

以下の回折角 2θ において、鉄の各結晶面の回折強度を確認した。

$\text{Fe}(200)$ 結晶面：回折角 $2\theta = 65.02 \pm 0.11^\circ$

$\text{Fe}(211)$ 結晶面：回折角 $2\theta = 82.33 \pm 0.11^\circ$

また、配向指数の算出のために、以下の回折角 2θ において Fe_1Ni_1 の各結晶面の回折強度を確認した。

$\text{Fe}_1\text{Ni}_1(111)$ 結晶面：回折角 $2\theta = 43.83 \pm 0.11^\circ$

$\text{Fe}_1\text{Ni}_1(200)$ 結晶面：回折角 $2\theta = 51.05 \pm 0.11^\circ$

$\text{Fe}_1\text{Ni}_1(311)$ 結晶面：回折角 $2\theta = 91.23 \pm 0.11^\circ$

$\text{Fe}_1\text{Ni}_1(222)$ 結晶面：回折角 $2\theta = 96.56 \pm 0.11^\circ$

さらに、 Fe_1Ni_1 の結晶構造における結晶面 (220) の存在判断のために、以下の回折角 2θ において回折強度を確認した。

回折角 $2\theta = 86 \pm 0.5^\circ$

なおX線回折の具体的な測定条件としては、次の仕様とした。

[0140] <装置構成>

- ・ X線源：CuK α
- ・ ゴニオメータ半径：300 mm
- ・ 光学系：集中法

(入射側スリット系)

- ・ ソーラーズリット： 5°
- ・ 長手制限スリット：5 mm
- ・ 発散スリット： $2/3^\circ$

(受光側スリット系)

- ・ 散乱スリット： $2/3^\circ$
- ・ ソーラーズリット： 5°
- ・ 受光スリット：0.3 mm
- ・ 単色化法：カウンターモノクロメーター法
- ・ 検出器：シンチレーションカウンタ

<測定パラメータ>

- ・管電圧－管電流：45 kV 200 mA
- ・走査軸： $2\theta/\theta$
- ・走査モード：連続
- ・測定範囲： 2θ 40～100°
- ・走査速度：10°/min
- ・ステップ：0.02°

[0141] 上記回折角において得られる Fe_1Ni_1 の結晶構造における Fe_1Ni_1 (220)面の回折強度と、 Fe (200)面の回折強度との比を、表1～表4の「 Fe_1Ni_1 (220)/ Fe (200)」の欄に示した。 Fe (211)/ Fe (200)についても同様に表1～表4に示す。また、 Fe_1Ni_1 の存在については、回折角 $2\theta = 75.1 \pm 0.11^\circ$ の回折強度の最大値が $2\theta = 86 \pm 0.5^\circ$ の回折強度の平均値の2倍以上であった場合に存在有と判断し、2倍未満であった場合には存在なしと判断し、表1～表4において「－」と表記した。

[0142] Fe_1Ni_1 の(220)面のX線回折の結晶配向指数 $I_{\text{co-Fe}_1\text{Ni}_1}$ (220)は下記式で算出し、表1～表4の「 Fe_1Ni_1 (220) 配向指数」の欄に示した。

$$\begin{aligned} & [I_{\text{Fe}_1\text{Ni}_1} (220) / [I_{\text{Fe}_1\text{Ni}_1} (111) + I_{\text{Fe}_1\text{Ni}_1} (200) + I_{\text{Fe}_1\text{Ni}_1} (220) + I_{\text{Fe}_1\text{Ni}_1} (311) + I_{\text{Fe}_1\text{Ni}_1} (222)]] \\ & / [I_{\text{s-Fe}_1\text{Ni}_1} (220) / [I_{\text{s-Fe}_1\text{Ni}_1} (111) + I_{\text{s-Fe}_1\text{Ni}_1} (200) + I_{\text{s-Fe}_1\text{Ni}_1} (220) + I_{\text{s-Fe}_1\text{Ni}_1} (311) \\ & + I_{\text{s-Fe}_1\text{Ni}_1} (222)]] \end{aligned}$$

ここで、上記算出式における Fe_1Ni_1 の各結晶面の回折強度は、以下のようにより各回折角 2θ において確認された回折強度の最大値である。

$I_{\text{Fe}_1\text{Ni}_1} (111)$ ：回折角 $2\theta = 43.83 \pm 0.11^\circ$ において測定された Fe_1Ni_1 (111)結晶面の回折強度

$I_{\text{Fe}_1\text{Ni}_1} (200)$ ：回折角 $2\theta = 51.05 \pm 0.11^\circ$ において測

定された Fe_1Ni_1 (200) 結晶面の回折強度

$I_{\text{Fe}_1\text{Ni}_1} (220)$: 回折角 $2\theta = 75.1 \pm 0.11^\circ$ において測定

された Fe_1Ni_1 (220) 結晶面の回折強度

$I_{\text{Fe}_1\text{Ni}_1} (311)$: 回折角 $2\theta = 91.23 \pm 0.11^\circ$ において測定

された Fe_1Ni_1 (311) 結晶面の回折強度

$I_{\text{Fe}_1\text{Ni}_1} (222)$: 回折角 $2\theta = 96.56 \pm 0.11^\circ$ により測定

された Fe_1Ni_1 (222) 結晶面の回折強度

また、上記結晶配向指数の算出式において、 $I_{s_}\text{Fe}_1\text{Ni}_1 (111)$ 、 $I_{s_}\text{Fe}_1\text{Ni}_1 (200)$ 、 $I_{s_}\text{Fe}_1\text{Ni}_1 (220)$ 、 $I_{s_}\text{Fe}_1\text{Ni}_1 (311)$ 、 $I_{s_}\text{Fe}_1\text{Ni}_1 (222)$ 、は、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards、PDFカード番号：01-071-8322) に記載の Fe_1Ni_1 の各結晶面 ((111) 面、(200) 面、(220) 面、(311) 面、及び(222) 面) における標準回折ピーク強度値である。

[0143] [熱処理後の鉄ニッケル合金層の厚み測定方法]

鉄ニッケル合金層の厚みの算出はSEM-EDX (エネルギー分散型X線分光法) (装置名 日立ハイテクノロジーズ製SU8020およびAMETEK製EDAX) での分析にて、表層から厚さ方向へ $10\mu\text{m}$ までの深さにおけるNiおよびFeの元素分析を線分析で行った。なお、測定条件としては加速電圧： 15 kV 、観察倍率： 5000 倍、測定ステップ： $0.1\mu\text{m}$ 、とした。図3に示すように、横軸を表層からの深さ方向の距離 (μm)、縦軸をNiおよびFeのX線強度とし、ニッケルの曲線と鉄の曲線が交差する前後の部分において、ニッケルと鉄それぞれの最大値の $1/10$ の間の距離を鉄ニッケル合金層30としてグラフよりその厚みを読み取った。

[0144] [水素透過電流密度測定方法]

図2に記載の装置を用いて、評価サンプルを作用電極として、参照電極を Ag/AgCl とし、水素発生側 (カソード側) の電位が -1.5 V 、水素検出側 (アノード側) の電位が $+0.4\text{ V}$ 、の条件下で測定した。なお、詳

細な測定方法としては、上記に記載のとおり図2（a）に示す装置を用いて行った。電解液として、65℃のKOHを主成分として6mol/L含み、KOH、NaOH、LiOHの合計濃度が7mol/LであるKOH、NaOH、LiOHからなるアルカリ水溶液を用いた。ポテンショスタットとしては、北斗電工株式会社製の「マルチ電気化学計測システムHZ-Pro」を用いた。まず水素検出側に+0.4Vの電位をかけ、電流値安定化のため60分間保持した。なお、水素検出側は引き続き同電位で保持した。次いで水素侵入側の電位を-0.7V、-1.1V、-1.5Vと段階的にかけ、それぞれの電位で15分ずつ印加した。なお水素侵入側の電位が-1.5Vの間の酸化電流変化を水素透過電流密度として本実施例及び比較例の評価対象とする。測定径はφ20mm、測定面積を3.14cm²とした。

以下の式（1）により得られる水素透過電流密度I（μA/cm²）を表1に示した。

水素透過電流密度I（μA/cm²）＝（（I_bからI_cまでの酸化電流の平均値）/S）－（（I_aとI_dの平均）/S）・・・（1）

ただし、I_a（μA）は-1.5V印加5秒前の酸化電流、I_b（μA）は-1.5V印加開始から155秒後の酸化電流、I_c（μA）は-1.5V印加終了時の酸化電流、I_d（μA）は-1.5V印加終了後155秒時点の酸化電流、S（cm²）を測定面積（評価面積）とする。

なお、実施例9～11および比較例1以外のサンプルの水素透過電流密度測定の際は、下記測定用ニッケル皮膜を1μm厚みで、表面処理鋼箔の両面それぞれの表面に形成した後に水素透過電流密度を測定した。

<測定用ニッケルめっき条件>

浴組成：硫酸ニッケル六水和物 250g/L、塩化ニッケル六水和物 45g/L、ホウ酸30g/L

pH 4.0～5.0

浴温 60℃

電流密度 10A/dm²

[0145] [三次元表面性状パラメータ (S_a) 測定方法]

表面処理鋼箔の粗化ニッケル層50の面について、ISO 25178-2 : 2012に準拠してレーザー顕微鏡（オリンパス社製、3D測定レーザー顕微鏡 LEXT OLS 5000）を使用し、各3次元表面性状パラメータ（算術平均高さS_a）を測定した。

具体的には、まず対物レンズ100倍（レンズ名称：MPLAPON100X LEXT）の条件で視野128 μm × 128 μmの解析用画像を得た。次いで、得られた解析用画像について、解析アプリケーションを用い、自動補正処理であるノイズ除去および傾き補正を行った。

その後に、面粗さ計測のアイコンをクリックして解析を行い、3次元表面性状パラメータを得た（算術平均高さS_a）。

なお、解析におけるフィルター条件（F演算、Sフィルター、Lフィルター）は、すべては設定せずに、無しの条件で解析を行った。

算術平均高さS_aは3視野の平均値とした。

得られた結果を表4の「粗化Ni面S_a」の欄に示す。

[0146] <実施例1>

まず基材20となる原板として下記に示す化学組成を有する低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延鋼板（厚さ260 μm）を準備した。

C : 0.04重量%、Mn : 0.32重量%、Si : 0.01重量%、P : 0.012重量%、S : 0.014重量%、残部 : Feおよび不可避免的不純物

[0147] 次に、準備した原板に対して電解脱脂、硫酸浸漬の酸洗を行った後、下記条件にてニッケルめっきを行って、狙い厚み3.0 μmでニッケル付着量26.7 g/m²のニッケルめっき層を両面にそれぞれ形成した（ニッケルめっき工程）。なお、ニッケルめっきの条件は以下の通りとした。

（Niめっきの条件）

浴組成：ワット浴

硫酸ニッケル六水和物：250 g/L

塩化ニッケル六水和物：45 g / L

ほう酸：30 g / L

浴温：60℃

pH：4.0～5.0

攪拌：空気攪拌又は噴流攪拌

電流密度：10 A / dm²

[0148] ニッケル付着量は蛍光X線装置を用いて測定した。なお、後述する二回目熱処理工程の後、第2圧延工程の後、のそれぞれにおいても、同様に蛍光X線装置により測定することで、ニッケル付着量をそれぞれ求めた。なお、後述の実施例9～11の再めっき工程の後、又は粗化めっき層形成工程の後、のそれぞれにおいても、同様に測定した。蛍光X線装置は、リガク社製、ZSX100eを用いた。

[0149] 次に、上記で形成したニッケルめっき層を有する鋼板に対して、連続焼鈍により、熱処理温度780℃、均熱時間60秒、還元雰囲気の中で熱処理を行い、処理鋼板を得た（一回目熱処理工程）。得られた処理鋼板を「e1」とする。

この処理鋼板e1に対しX線回折および水素透過電流密度を測定した結果を表1に示す。処理鋼板e1ではX線回折を行って得られるFe₁Ni₁（220）面の配向性指数が0.42であった。

つまり、処理鋼板e1では鉄ニッケル拡散層が形成されていることは確認できるが、Fe₁Ni₁（220）面の配向性指数が0.42と小さいこと、水素透過電流密度は3 μA / cm²であることが確認できたが、e1は厚いために体積エネルギー密度を重視した電池向けには適さない。

[0150] 次に、厚さの薄い箔を得るために、処理鋼板e1に対して圧延を行い、圧延鋼箔を得た（第1圧延工程）。この際の圧延の条件としては、圧下率75～80%の冷間圧延とした。得られた圧延鋼箔を「e2」とする。

この圧延鋼箔e2に対しX線回折および水素透過電流密度を測定した結果を表1に示す。圧延鋼箔e2においては、Fe₁Ni₁の（220）面の配向

指数が2.79であった。

つまり、圧延鋼箔e2では上述の一回目熱処理工程により形成された鉄ニッケル拡散層に対し圧延を施した場合の特徴が現れているといえる。

そして圧延鋼箔e2においては式(1)を満たしておらず、具体的には式(1)の左辺が0.5をはるかに下回る0.08となった。また水素透過電流密度は $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、水素バリア性が大きく低下した。

[0151] 次に圧延鋼箔e2に対し、 560°C で均熱時間6時間、合計80時間の条件で焼鈍を行い、表面処理鋼箔を得た(二回目熱処理工程)。得られた表面処理鋼箔を「e3」とする。

この表面処理鋼箔e3に対しX線回折および水素透過電流密度を測定した結果を表1に示す。表面処理鋼箔e3においては、また、ニッケル付着量は $5.8\text{g}/\text{m}^2$ であり、 Fe_1Ni_1 の(220)面の配向指数が2.47であった。

つまり、二回目熱処理工程を経たとしても、第1圧延工程を経て得られる特徴が残ることが明らかになった。

そして表1に示すように、表面処理鋼箔e3においては式(1)を満たすものとなった。つまり式(1)の左辺の数値が0.5以上となる構成を有していた。また水素透過電流密度は $39\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、水素バリア性が回復したことが明らかとなった。

[0152] 次に表面処理鋼箔e3に対し、圧下率10~15%の条件で圧延を行った(第2圧延工程)。なお、第1圧延工程前の厚みと第2圧延工程後の厚みから計算される合計の圧下率は81.2%である。得られた表面処理鋼箔を「e4」とする。

この表面処理鋼箔e4に対しX線回折および水素透過電流密度を測定した結果を表1に示す。また、ニッケル付着量は $5.0\text{g}/\text{m}^2$ であり、表面処理鋼箔e4においては、 Fe_1Ni_1 の(220)面の配向指数が3.34、厚みは $50\mu\text{m}$ であった。

そして表1に示すように、表面処理鋼箔e4においては式(1)を満たす

ものとなった。つまり式（１）の左辺の数値が０．５以上となる構成を有していた。

また水素透過電流密度は $55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であり、二回目熱処理工程を経過した後と比較して水素バリア性がやや低下したものの、この第２圧延工程での圧下率は３５％未満であったため、第１圧延工程による水素バリア性の低下ほどではなかった。

[0153] 以上の結果より、 Fe_1Ni_1 の（２２０）面の配向指数が１．０以上であり、下記の式（１）を満たすことで、良好な水素バリア性を有する表面処理鋼箔が得られることが確認できた。

$$I(\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220)) / I(\text{Fe}(200)) \geq 0.5 \cdots (1)$$

[0154] また、以下に、原板厚み、ニッケルめっき工程でのニッケル付着量、一回目熱処理工程における熱処理条件、第１圧延工程における圧延条件、二回目熱処理工程における焼鈍条件、を変化させて評価を行った。

また、第２圧延工程を経たもの、粗化ニッケル層形成工程を経たもの、についても評価を行った。各々のＸ線回折測定および水素透過電流密度を測定した結果を表２に示す。

なお、上記実施例１で確認した表１のe３は表２における実施例１－１と同じ試料であり、サンプルe４は表２における実施例１－２と同じ試料である。

[0155] ＜実施例２＞

まず基材２０となる原板として下記に示す化学組成を有する低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延鋼板（厚さ $200 \mu\text{m}$ ）を準備した。

C：０．０４重量％、Mn：０．３２重量％、Si：０．０１重量％、P：０．０１２重量％、S：０．０１４重量％、残部：Feおよび不可避免的純物

[0156] 次に、準備した原板に対して電解脱脂、硫酸浸漬の酸洗を行った後、ニッケルめっきを行って、狙い厚み $5.0 \mu\text{m}$ でニッケル付着量 $44.5 \text{g}/\text{m}^2$

のニッケルめっき層を両面にそれぞれ形成した（ニッケルめっき工程）。なお、ニッケルめっきの条件は付着量以外は実施例 1 と同条件とした。

次いで、上記で形成したニッケルめっき層を有する鋼板に対して、連続焼鈍により、熱処理温度 780°C 、均熱時間 40 秒、還元雰囲気の中で熱処理を行い（一回目熱処理工程）、処理鋼板を得た。

上記のようにして得られた処理鋼板に対して、圧延を行い（第 1 圧延工程）、圧延鋼箔を得た。圧延の条件としては、圧下率 $70\sim 75\%$ の冷間圧延にて行った。

[0157] 上記の第 1 圧延後の圧延鋼箔に対し、還元雰囲気下にて 560°C で均熱時間 6 時間、合計 80 時間の条件で焼鈍を行った（二回目熱処理工程）。二回目熱処理工程を経た後の、ニッケル付着量は 12.3 g/m^2 であり、表面処理鋼箔の厚みは $58\text{ }\mu\text{m}$ であり、水素透過電流密度（酸化電流値）は $4.7\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ であった。結果を表 1 に示す。

[0158] <実施例 3>

原板の冷延鋼板の厚みを $180\text{ }\mu\text{m}$ とした。ニッケルめっき工程でのニッケルめっき層の狙い厚みを $3.0\text{ }\mu\text{m}$ とし、ニッケル付着量 26.7 g/m^2 とした。一回目熱処理工程での連続焼鈍の条件を 680°C 均熱時間 40 秒とした。第 1 圧延工程での圧下率を $65\sim 70\%$ とした。それ以外は実施例 2 と同様とした。

二回目熱処理工程を経た後の表面処理鋼箔の、ニッケル付着量は 8.3 g/m^2 であり、水素透過電流密度（酸化電流値）は $5.3\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ であった。結果を表 2 に示す。

[0159] <実施例 4>

二回目熱処理工程の熱処理温度を 620°C とした。それ以外は実施例 3 と同様とした。

二回目熱処理工程を経た後の表面処理鋼箔の、ニッケル付着量は 8.3 g/m^2 であり、水素透過電流密度（酸化電流値）は $5.3\text{ }\mu\text{A/cm}^2$ であった。結果を表 2 に示す。

[0160] <実施例 5>

実施例 2 と同じ条件で二回目熱処理工程まで経たサンプルに対して、圧延を行った（第 2 圧延工程）。第 2 圧延工程の圧延条件は、圧下率 10～15%で冷間圧延とした。なお、第 2 圧延工程の圧下率は第 2 圧延工程の前後の厚みから計算される圧下率である。

一方で、合計圧下率は 76.2%となった。なお、合計圧下率は第 1 圧延工程前の厚みと第 2 圧延工程後の厚みから計算される圧下率である。

第 2 圧延工程を経た後の表面処理鋼箔の、ニッケル付着量は 10.6 g/m^2 であり、水素透過電流密度（酸化電流値）は $7.6 \mu\text{A/cm}^2$ であった。結果を表 2 に示す。

[0161] <実施例 6>

原板の冷延鋼板厚みを $180 \mu\text{m}$ とし、1 回目熱処理の連続焼鈍条件を 660°C 均熱時間 40 秒とし、第 1 圧延の圧下率を 65～70%とし、二回目熱処理の熱処理温度を 590°C とした以外は実施例 5 と同様とした。合計圧下率は 73.7%となった。

第 2 圧延工程を経た後の表面処理鋼箔の、ニッケル付着量は 11.7 g/m^2 であり、水素透過電流密度（酸化電流値）は $3.0 \mu\text{A/cm}^2$ であった。結果を表 2 に示す。

[0162] <実施例 7>

ニッケルめっき工程でのニッケルめっき層の狙い厚みを $3.0 \mu\text{m}$ とし、ニッケル付着量 26.7 g/m^2 とした。それ以外は実施例 5 と同様とした。合計圧下率は 75.7%となった。

第 2 圧延工程を経た後の表面処理鋼箔の、ニッケル付着量は 6.48 g/m^2 であり、水素透過電流密度（酸化電流値）は $27.5 \mu\text{A/cm}^2$ であった。結果を表 2 に示す。

[0163] <比較例 1>

下記に示す化学組成を有する低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延鋼板（厚さ $50 \mu\text{m}$ ）を準備した。

C : 0.04 重量%、Mn : 0.32 重量%、Si : 0.01 重量%、P : 0.012 重量%、S : 0.014 重量%、残部 : Fe および不可避免の不純物

準備した冷間圧延鋼板に対して電解脱脂、硫酸浸漬の酸洗を行った後、ニッケルめっきを行って、狙い厚み $0.5 \mu\text{m}$ でニッケル付着量 4.5 g/m^2 のニッケルめっき層を両面にそれぞれ形成した。なお、ニッケルめっきの条件は付着量以外は実施例 1 と同条件とした。

得られた表面処理鋼箔に対し、X線回折および水素透過電流密度を測定した。X線回折分析の結果、鉄ニッケル合金層および Fe_1Ni_1 の存在は確認されなかった。水素透過電流密度（酸化電流値）は $273.0 \mu\text{A/cm}^2$ であった。結果を表 2 に示す。

[0164] <比較例 2>

実施例 1-1 (e3) と第 1 圧延工程まで同じ条件で工程を経たサンプルに対して、焼鈍を行った（二回目熱処理工程）。二回目熱処理工程の熱処理条件としては、 600°C で均熱時間 60 秒とした。

得られた表面処理鋼箔に対し、X線回折および水素透過電流密度を測定した。 Fe_1Ni_1 の存在は確認されたが、式 (1) は満たさなかった。ニッケル付着量は 5.82 g/m^2 であり、水素透過電流密度（酸化電流値）は $100.0 \mu\text{A/cm}^2$ であった。結果を表 2 に示す。

[0165] <比較例 3>

原板の冷延鋼板の厚みを $200 \mu\text{m}$ とした。ニッケルめっき工程でのニッケルめっき層の狙い厚みを $1.9 \mu\text{m}$ とし、ニッケル付着量 16.91 g/m^2 とした。一回目熱処理工程での連続焼鈍の条件を 700°C 40 秒、第 1 圧延条件の圧下率を 75~80%、二回目熱処理条件を 480°C とした。それ以外は実施例 2 と同様とした。 Fe_1Ni_1 の存在は確認されたが、式 (1) は満たさなかった。水素透過電流密度（酸化電流値）は $80.0 \mu\text{A/cm}^2$ であった。結果を表 2 に示す。

[0166] <実施例 8>

ニッケルめっき工程でのニッケルめっき層について、一方の面は狙い厚みを $5.0\ \mu\text{m}$ とし、ニッケル付着量 $44.5\ \text{g}/\text{m}^2$ とした（実施例 8-1）。他方の面は、狙い厚みを $1.0\ \mu\text{m}$ でニッケル付着量 $8.9\ \text{g}/\text{m}^2$ とした（実施例 8-2）。第 1 圧延での圧下率を $65\sim 70\%$ 、一回目熱処理工程での連続焼鈍の条件を $680^\circ\text{C}\ 40\text{秒}$ 、とした。それ以外は実施例 6 と同様にしてサンプルを得た。

得られた上記サンプルに対して、圧延を行った（第 2 圧延工程）。第 2 圧延工程の圧延条件は、室温において、圧下率 $10\sim 15\%$ とした。合計圧下率は 73.1% であった。

第 2 圧延工程を経た後の表面処理鋼箔の、ニッケル付着量はそれぞれ、 $12.0\ \text{g}/\text{m}^2$ （実施例 8-1）、 $2.4\ \text{g}/\text{m}^2$ （実施例 8-2）であり、それぞれの面を検出面として測定した水素透過電流密度（酸化電流値）は、実施例 8-1 及び実施例 8-2 共に、 $15.0\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。結果を表 3 に示す。

[0167] <実施例 9>

実施例 6 と同様の条件で得たサンプルに対して、両面ともに狙い厚み $1.0\ \mu\text{m}$ でニッケルめっきを施した（再めっき工程）。得られた表面処理鋼箔に対し、X線回折分析を行った。また、測定用ニッケル皮膜は形成せずに水素透過電流密度を測定した。水素透過電流密度（酸化電流値）は $3.0\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。結果を表 4 に示す。

[0168] <実施例 10>

実施例 6 と同様の条件で製造したサンプルに対して、両面ともに狙い厚み $1.0\ \mu\text{m}$ で下地ニッケルめっきを施した（再めっき工程）。下地ニッケルめっき条件は以下のとおりとした。次いで、一方の面に対して、以下の条件で粗化ニッケルめっきを施した（粗化ニッケル層形成工程）。なお、この粗化ニッケル層形成工程には被覆ニッケルめっきも含むものとした。

（下地ニッケルめっき条件）

浴組成：硫酸ニッケル六水和物 $250\ \text{g}/\text{L}$ 、塩化ニッケル六水和物 4

5 g / L、ホウ酸 30 g / L

pH 4.2

浴温 60℃

電流密度 10 A / dm²

めっき時間 30 秒間

(粗化ニッケルめっき条件)

めっき浴中の硫酸ニッケル六水和物濃度：10 g / L

めっき浴中の塩化ニッケル六水和物濃度：10 g / L

めっき浴の塩化物イオン濃度：3 g / L

めっき浴中のニッケルイオンとアンモニウムイオンとの比：ニッケルイオン / アンモニウムイオン（重量比）= 0.17

pH : 6

浴温 : 50℃

電流密度 : 12 A / dm²

めっき時間 : 60 秒間

(被覆ニッケルめっき条件)

浴組成：硫酸ニッケル六水和物 250 g / L、塩化ニッケル六水和物 45 g / L、ホウ酸 30 g / L

pH : 4.0 ~ 5.0

浴温 : 60℃

電流密度 : 5 A / dm²

めっき時間 : 36 秒間

得られた表面処理鋼箔に対して、粗化ニッケル層側の X 線回折分析を行った。また、測定用ニッケル皮膜は形成せずに、粗化ニッケル層を検出側として、水素透過電流密度を測定した。水素透過電流密度（酸化電流値）は 3.0 μ A / cm² であった。結果を表 4 に示す。

[0169] <実施例 11>

粗化ニッケル層形成工程におけるめっき時間を 85 秒とした以外は、実施

例 1 1 と同様とした。得られた表面処理鋼箔に対して、粗化ニッケル層側の X 線回折分析を行った。また、粗化ニッケル層を検出側として、水素透過電流密度を測定した。水素透過電流密度（酸化電流値）は $3.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。結果を表 4 に示す。

[0170] [表1]

試験番号	サンプル状態(工程別)				水素透過電流密度 [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
		Fe1Ni1(220)/Fe(200)	Fe1Ni1(220)配向指数	Fe(211)/Fe(200)	
e1	一回目熱処理工程後	—	0.42	—	3
e2	第1圧延工程後	0.08	2.79	—	90
e3(実施例1-1)	二回目熱処理工程後	0.58	2.47	2.08	39
e4(実施例1-2)	第2圧延工程後	0.52	3.34	1.82	55

[0171]

[表2]

実施例/比較例	FeNi合金					第1圧延 圧下率 [%]	Fe1Ni1(220)/Fe(200))	Fe1Ni1(22 0)配向指数	Fe(211)/ Fe(200)	水素透過 電流密度 [μA/cm ²]
	Ni付着量 g/m ²	層厚 [μm]								
実施例 1-1(e3)	5.8	2.2	75~80			0.58	2.47	2.08	39.0	
実施例 1-2(e4)	5.0	2.2	75~80			0.52	3.34	1.82	55.0	
実施例 2	12.3	2.4	70~75			1.69	2.23	4.15	4.7	
実施例 3	8.3	2.3	65~70			1.31	2.55	4.68	5.3	
実施例 4	8.3	2.3	65~70			2.95	2.36	3.43	5.3	
実施例 5	10.6	2.4	70~75			1.18	3.70	2.04	7.6	
実施例 6	11.7	2.3	65~70			1.51	3.30	3.52	3.0	
実施例 7	6.5	2.2	70~75			1.01	3.63	1.83	27.5	
比較例 1	4.5	-	0.0			-	-	2.23	273.0	
比較例 2	5.8	0.9	75~80			0.06	2.65	1.60	100.0	
比較例 3	4.2	0.5	75~80			0.08	3.55	1.18	80.0	

[0172]

[表3]

实施例/比较例	Ni附着量 g/m ²	FeNi合金 层厚 [μm]	第1压延 压下率 [%]	Fe1Ni1(220)/Fe(200))	Fe1Ni1(220 0)配向指数	Fe(211)/ Fe(200)	水素透過 電流密度 [μA/cm ²]
实施例 8-1	12/2.4	2.3	65~70	1.16	3.03	2.53	15.0
实施例 8-2	2.4/12	1.1	65~70	0.53	3.44	2.09	15.0

[0173]

[表4]

実施例/比較例	金属層						評価					
	Ni付着量 g/m ²	Fe/Ni合金層厚 [μm]	第1圧延 圧下率 [%]	Fe1Ni1(220)/Fe(200) 配向指数	Fe(211)/Fe(200)	下地Ni厚 [μm]		粗化Ni付着量 [g/m ²]	被せNi付着量 [g/m ²]	合金と粗化Niの合計付着量 [g/m ²]	粗化Ni面Sa [μm]	水素透過電流密度 [μA/cm ²]
実施例9	11.7	2.3	65~70	1.31	3.48	2.99	1	無し	無し	20.6	0.147	3.0
実施例10	11.7	2.3	65~70	1.30	3.07	3.30	1	11.6	5.3	37.5	0.619	3.0
実施例11	11.7	2.3	65~70	1.00	3.05	2.41	1	15.1	5.3	41.0	0.893	3.0

- [0174] 各実施例は、好ましい水素バリア性の特性を備えていることが確認された。一方で比較例 1 においては、水素バリア性の観点において目的を達成することができなかったことが確認された。
- [0175] 具体的には、実施例 1～11 はいずれも再圧延の特徴である $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ の (220) 面の配向指数が 1.0 以上である構造を有し、かつ式 (1) を満たし $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ (220) / Fe (200) が 0.5 以上ある構造を有しているため、良好な水素バリア性を得られた。これは、再圧延の際に局所的に鉄ニッケル拡散層が薄くなって鉄が露出していたとしても、その露出部分の抑制およびその後の工程において十分な $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ 合金相を有する鉄ニッケル合金層を形成できているためであると考えられる。
- [0176] 一方で、比較例 1 の鋼箔にニッケルめっきを施しただけの表面処理鋼箔では、水素バリア性が得られなかった。また、比較例 2 および比較例 3 では、式 (1) を満たさず左辺が 0.5 未満となり、水素バリア性の回復ができなかった。これは、第 1 圧延工程で形成された鉄の露出部分が、二回目熱処理工程において合金化できず残存したためと考えられる。
- [0177] さらに、 $\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{10}$ (220) / Fe (200) が 0.6 以上である実施例 (実施例 2～12) はより水素バリア性の回復が高かった。
- さらに、 Fe (211) / Fe (200) が 2.0 以上である実施例 (実施例 2～6、9-1、9-2、10～12) は特に水素バリア性が良好であった。
- [0178] また、本実施形態は水素透過電流密度測定における強アルカリ環境下、かつ、水素検出側に +0.4 V の電位をかけた状態において、溶解を示すピークが現れず、バックグラウンドとなる酸化電流が安定していることから、本実施形態は耐電解液性も兼ね備えているといえる。なお、測定用ニッケル皮膜がない状態においてもバックグラウンドとなる酸化電流の傾向は同様であった。
- [0179] なお上記した実施形態と各実施例は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能である。

また、上記した実施形態と実施例における表面処理鋼箔は主としてバイポーラ電池用集電体に用いられるものとして説明したが、それには限られず、例えば、放熱材や電磁波シールド材など他の用途にも適用が可能である。

産業上の利用可能性

[0180] 以上説明したように、本発明の表面処理鋼箔は、自動車や電子機器など広い分野の産業への適用が可能であり、また、本発明の表面処理鋼箔を車載用電池等に用いた場合、特に低燃費化に貢献することができる。

符号の説明

- [0181] 1 0 表面処理鋼箔
1 0 a 第1の面
1 0 b 第2の面
2 0 基材
3 0 鉄ニッケル合金層
4 0 金属層
5 0 粗化ニッケル層
C h 1 ポテンショスタット
C h 2 ポテンショスタット

請求の範囲

[請求項1] 第1の面および、前記第1の面と反対側に位置する第2の面を有する表面処理鋼箔であって、

低炭素鋼又は極低炭素鋼からなる基材と、

前記第1の面および第2の面の少なくともいずれか一方の面側で前記基材に積層される鉄ニッケル合金層と、を有し、

前記鉄ニッケル合金層中には合金相として Fe_1Ni_1 が含まれ、

前記鉄ニッケル合金層を有する面において、前記 Fe_1Ni_1 の (220) 面のX線回折における配向指数が1.0以上であり、且つ、

前記 Fe_1Ni_1 の (220) 面の回折強度の最大値と Fe (200) 面の回折強度の最大値の比が以下の式(1)を満たすことを特徴とする、表面処理鋼箔。

$$I(Fe_1Ni_1(220)) / I(Fe(200)) \geq 0.5 \quad \dots (1)$$

[請求項2] 前記鉄ニッケル合金層に含まれる Fe の結晶面のうち、 Fe の (211) 面の回折強度の最大値と Fe (200) 面の回折強度の最大値との比が以下の式(2)を満たす、請求項1に記載の表面処理鋼箔。

$$I(Fe(211)) / I(Fe(200)) \geq 1.7 \quad \dots (2)$$

[請求項3] 前記基材の前記第1の面および前記第2の面の両方の面に鉄ニッケル合金層を有し、

前記第1の面または前記第2の面の少なくともいずれかの一方の面側の前記鉄ニッケル合金層中に合金相として前記 Fe_1Ni_1 が含まれ、

前記 Fe_1Ni_1 を含む鉄ニッケル合金層を有する面において、前記 Fe_1Ni_1 の (220) 面のX線回折における配向指数が1.0以上であり、且つ、

前記 Fe_1Ni_1 の (220) 面の回折強度の最大値と Fe (200)

0) 面の回折強度の最大値の比が以下の式 (1) を満たす、請求項 1 または 2 に記載の表面処理鋼箔。

$$I(\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220)) / I(\text{Fe}(200)) \geq 0.5 \quad \dots (1)$$

[請求項4] 前記 Fe_1Ni_1 を含む鉄ニッケル合金層を有する面において、下記式 (3) を満たす、請求項 3 に記載の表面処理鋼箔。

$$I(\text{Fe}_1\text{Ni}_1(220)) / I(\text{Fe}(200)) \geq 0.6 \quad \dots (3)$$

[請求項5] 前記表面処理鋼箔全体の厚みが $200 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の表面処理鋼箔。

[請求項6] 前記鉄ニッケル合金層におけるニッケルの付着量が片面あたり $2.22 \sim 26.7 \text{ g/m}^2$ である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の表面処理鋼箔。

[請求項7] 前記鉄ニッケル合金層上に形成される金属層をさらに有し、前記金属層がニッケル層である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の表面処理鋼箔。

[請求項8] 前記鉄ニッケル合金層及び前記ニッケル層におけるニッケル付着量の総量が $2.22 \sim 53.4 \text{ g/m}^2$ である、請求項 7 に記載の表面処理鋼箔。

[請求項9] 電気化学的に測定される水素透過電流密度が $55 \mu\text{A/cm}^2$ 以下である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の表面処理鋼箔。

ただし水素透過電流密度とは、水素検出側および水素発生側の電位の参照電極は Ag/AgCl とし、 65°C の電解液中にて、水素検出側の電位を $+0.4 \text{ V}$ とする条件下において、水素発生側に -1.5 V の電位を印加した際に水素検出側で測定される酸化電流の増加分である。

[請求項10] 前記第 1 の面側、及び前記第 2 の面側の少なくともいずれかの最表面に粗化ニッケル層が形成され、前記粗化ニッケル層の三次元表面性

状パラメータ S_a が $0.2 \sim 1.3 \mu m$ である、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の表面処理鋼箔。

[請求項11] 電池の集電体用である、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の表面処理鋼箔。

[請求項12] バイポーラ電池の集電体用である、請求項 11 に記載の表面処理鋼箔。

[請求項13] 水素吸蔵合金が配置される第 1 の面および、前記第 1 の面と反対側に位置する第 2 の面を有する表面処理鋼箔であって、

低炭素鋼又は極低炭素鋼からなる基材と、

前記第 1 の面および前記第 2 の面の少なくともいずれか一方の面側で前記基材に積層されて、前記表面処理鋼箔内の水素の透過又は拡散を抑制する鉄ニッケル合金層を有し、

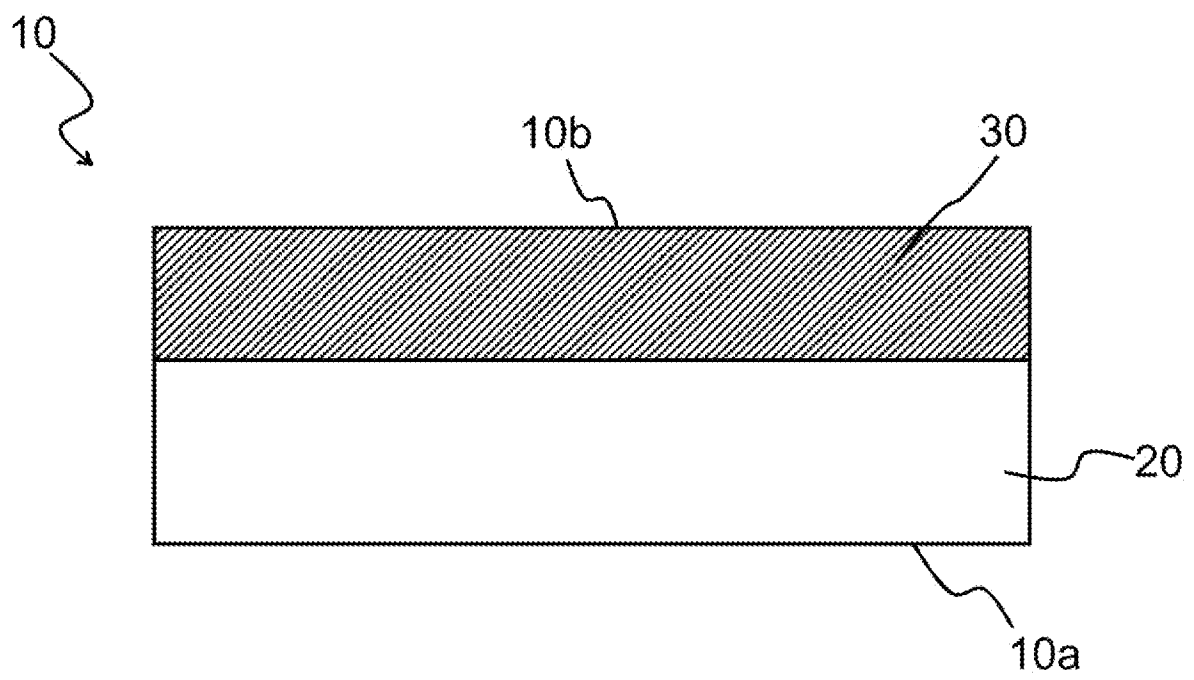
前記鉄ニッケル合金層中には合金相として Fe_1Ni_1 が含まれ、

前記鉄ニッケル合金層を有する面において、前記 Fe_1Ni_1 の (220) 面の X 線回折における配向指数が 1.0 以上であり、且つ、

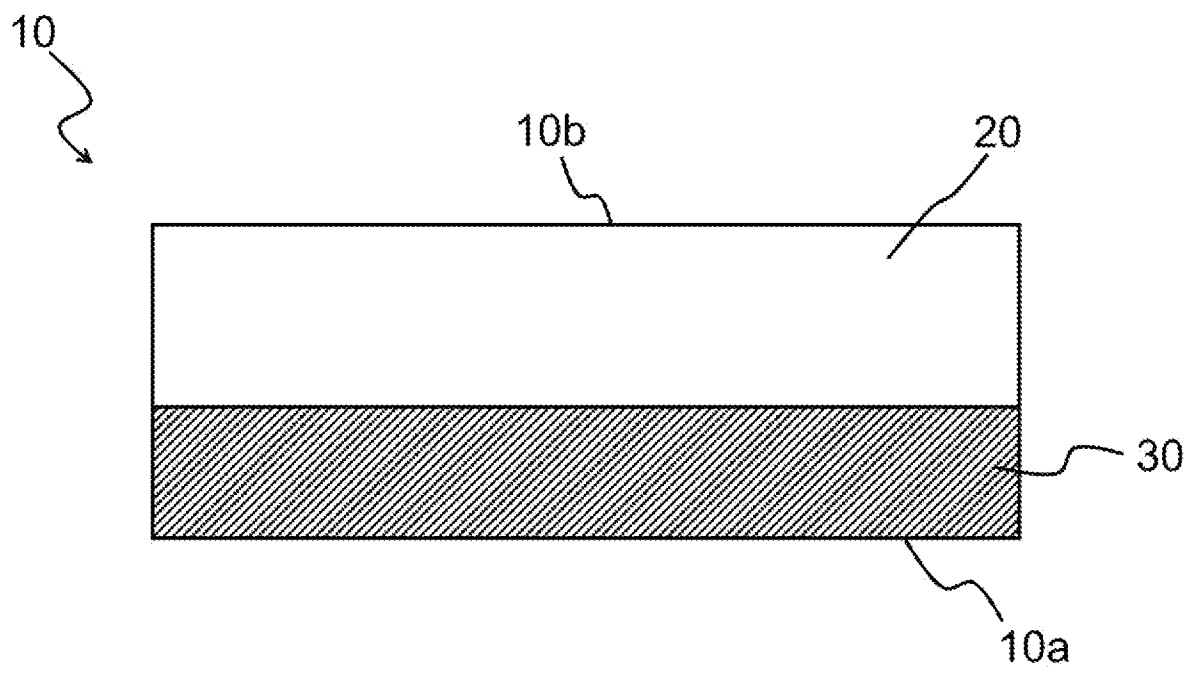
前記 Fe_1Ni_1 の (220) 面の回折強度の最大値と Fe (200) 面の回折強度の最大値の比が以下の式 (1) を満たす、集電体用表面処理鋼箔。

$$I(Fe_1Ni_1(220)) / I(Fe(200)) \geq 0.5 \quad \dots (1)$$

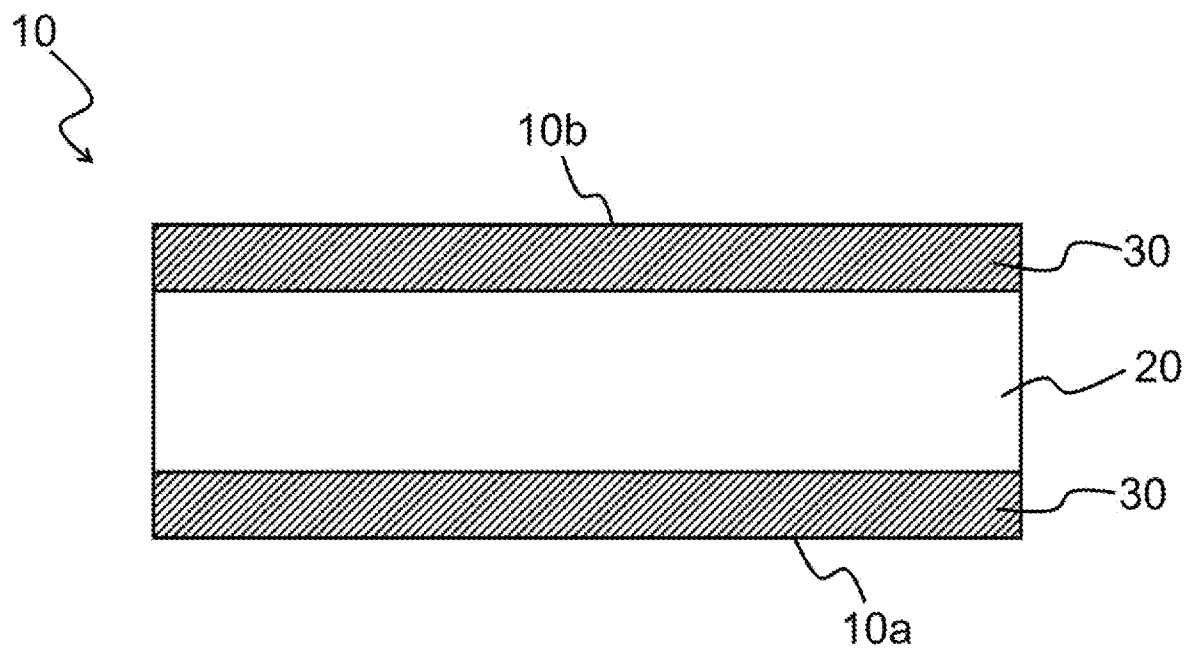
[図1(a)]



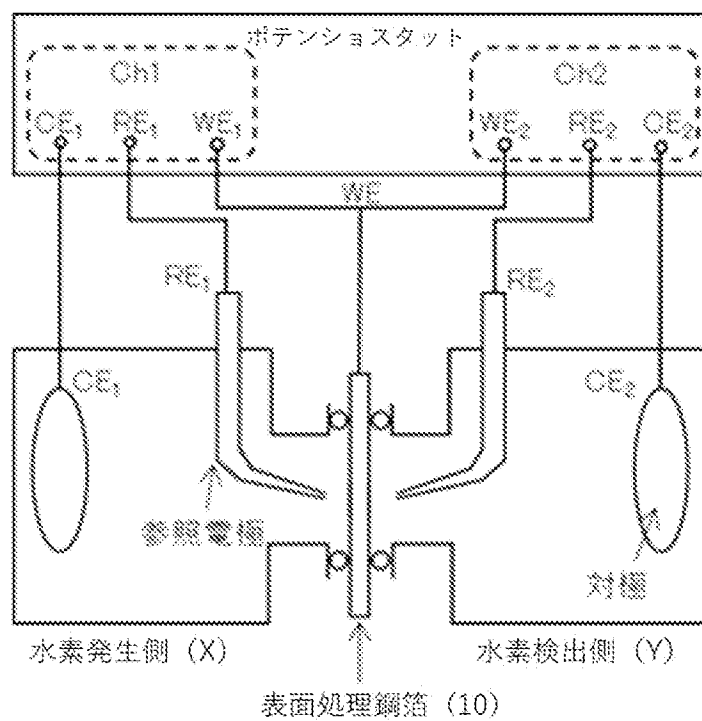
[図1(b)]



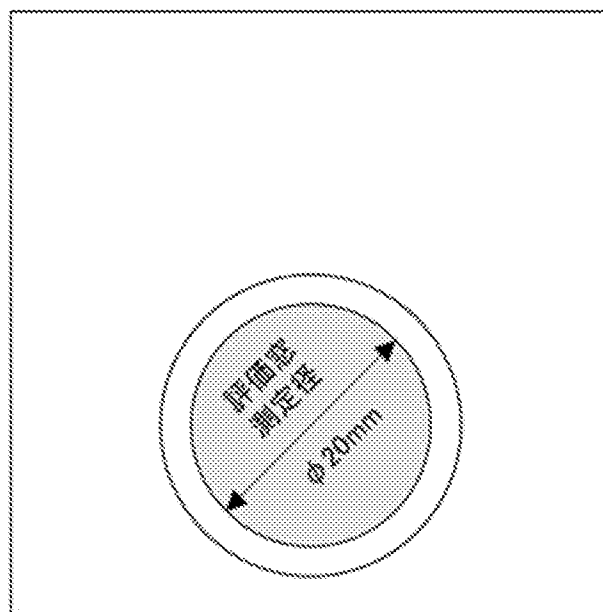
[図1(c)]



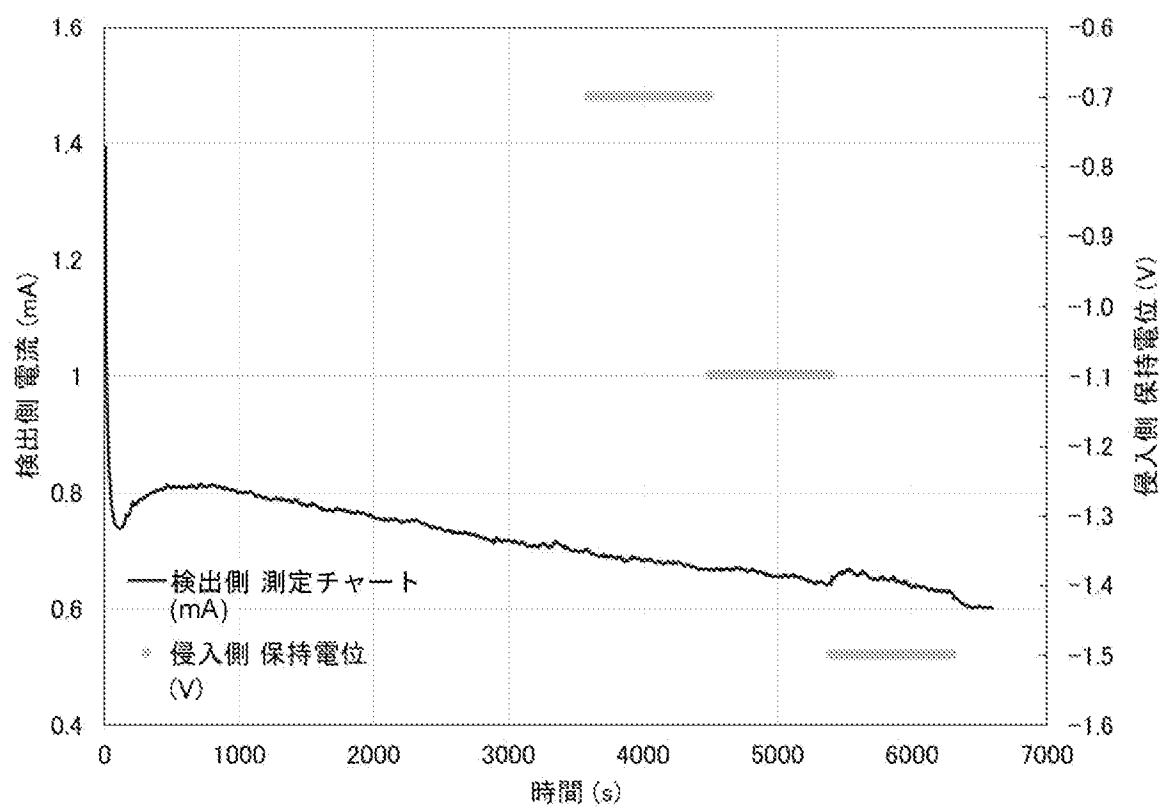
[図2(a)]



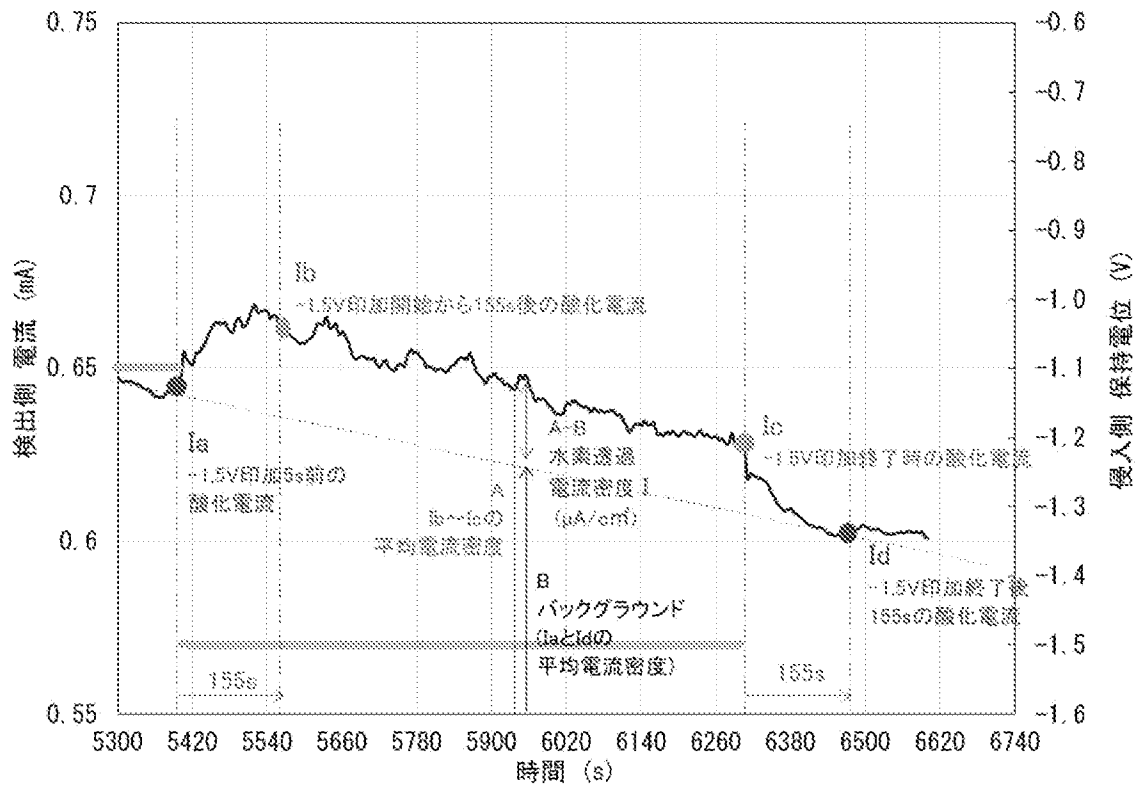
[図2(b)]



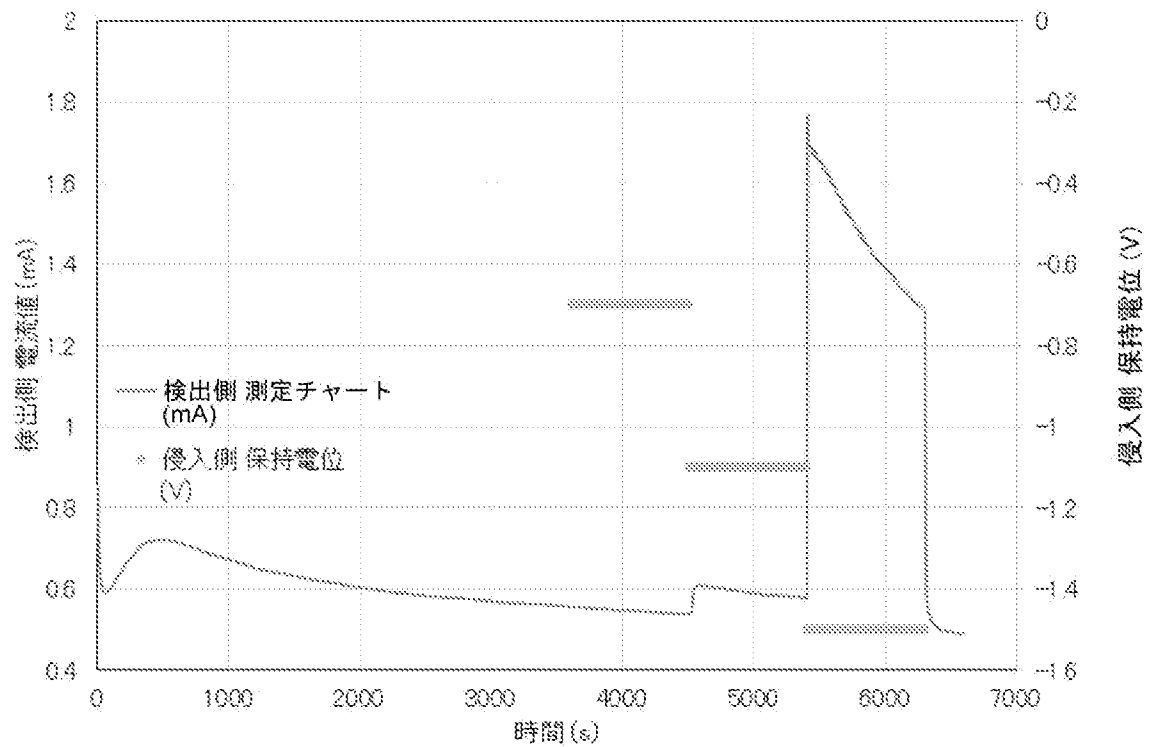
[図2(c)]



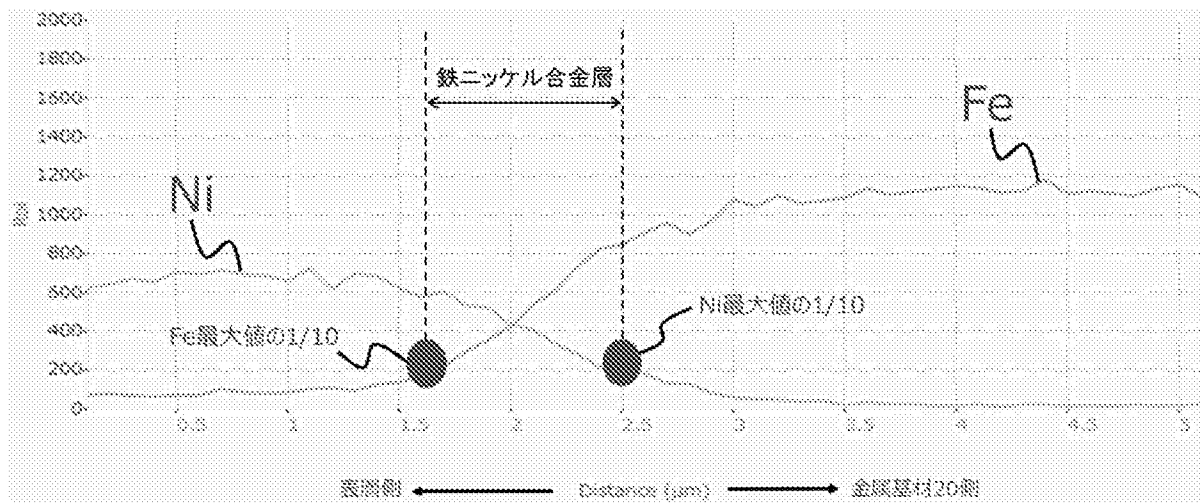
[図2(d)]



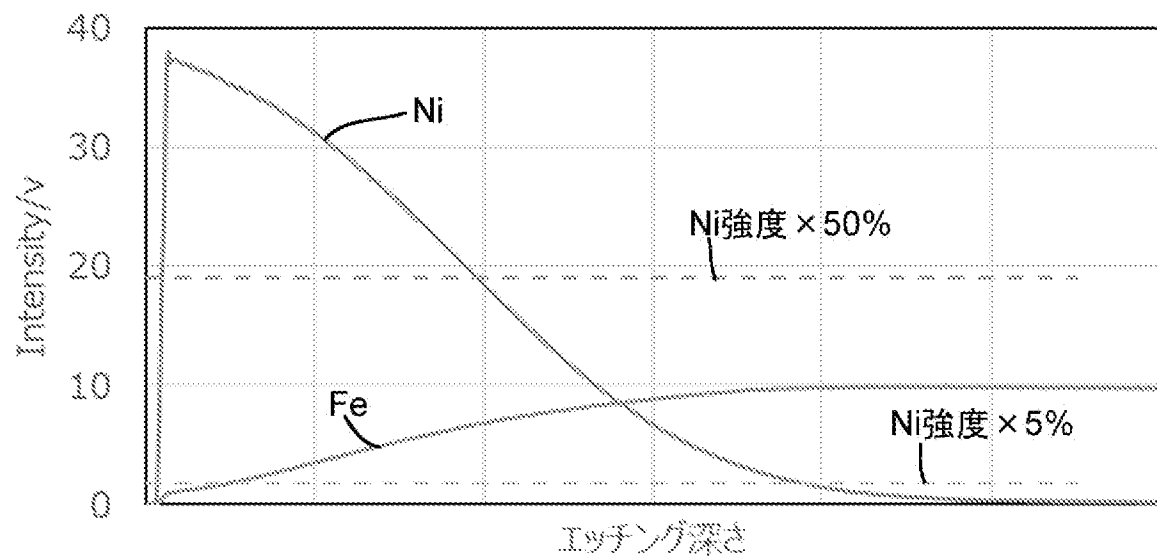
[図2(e)]



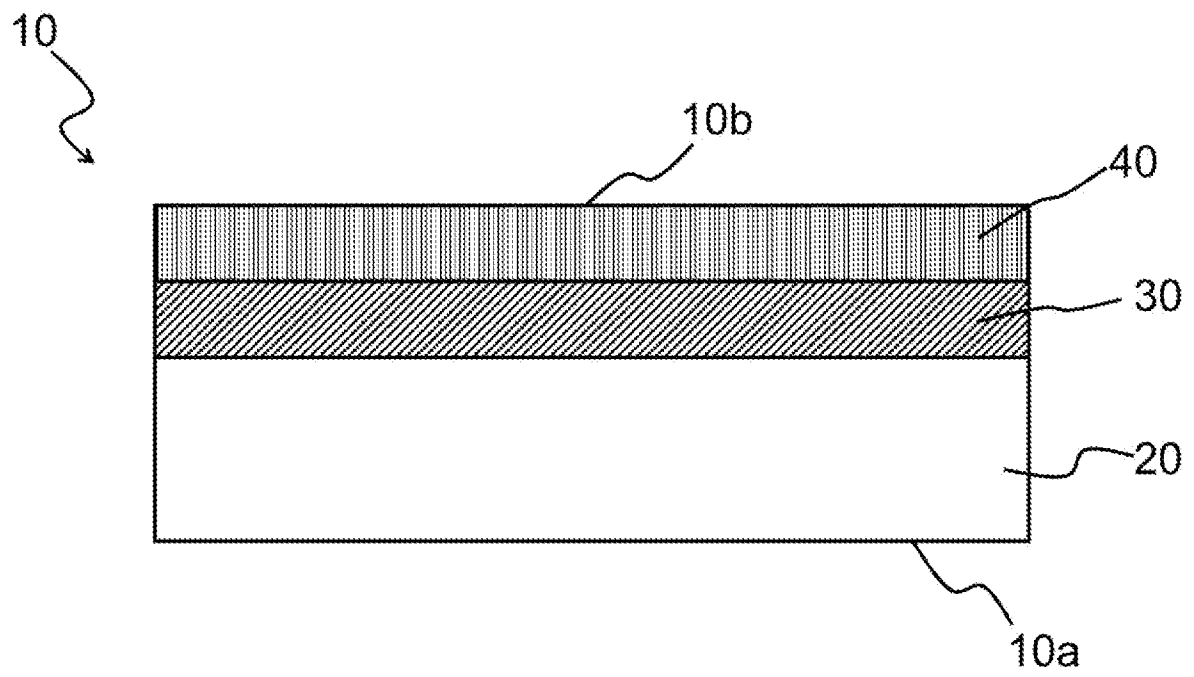
[図3]



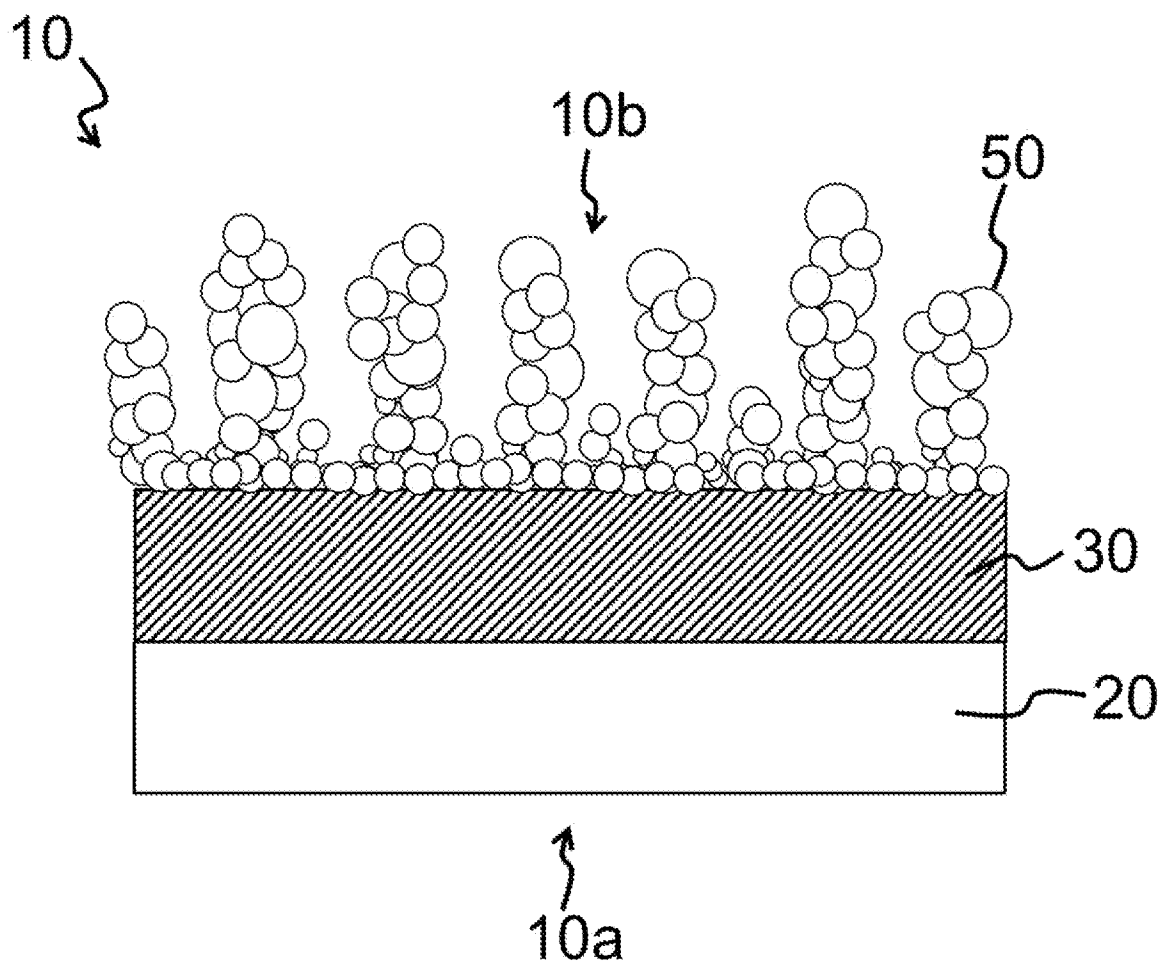
[図4]



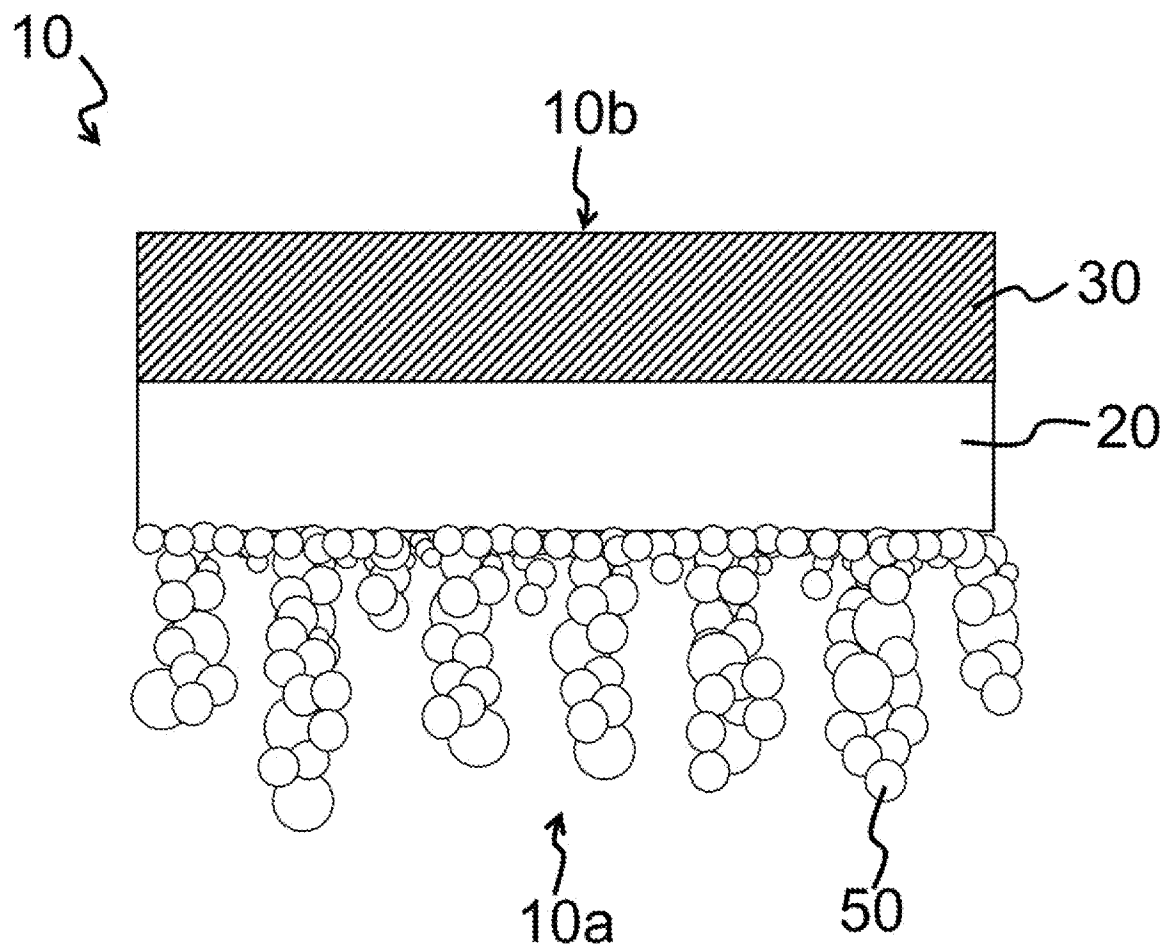
[図5]



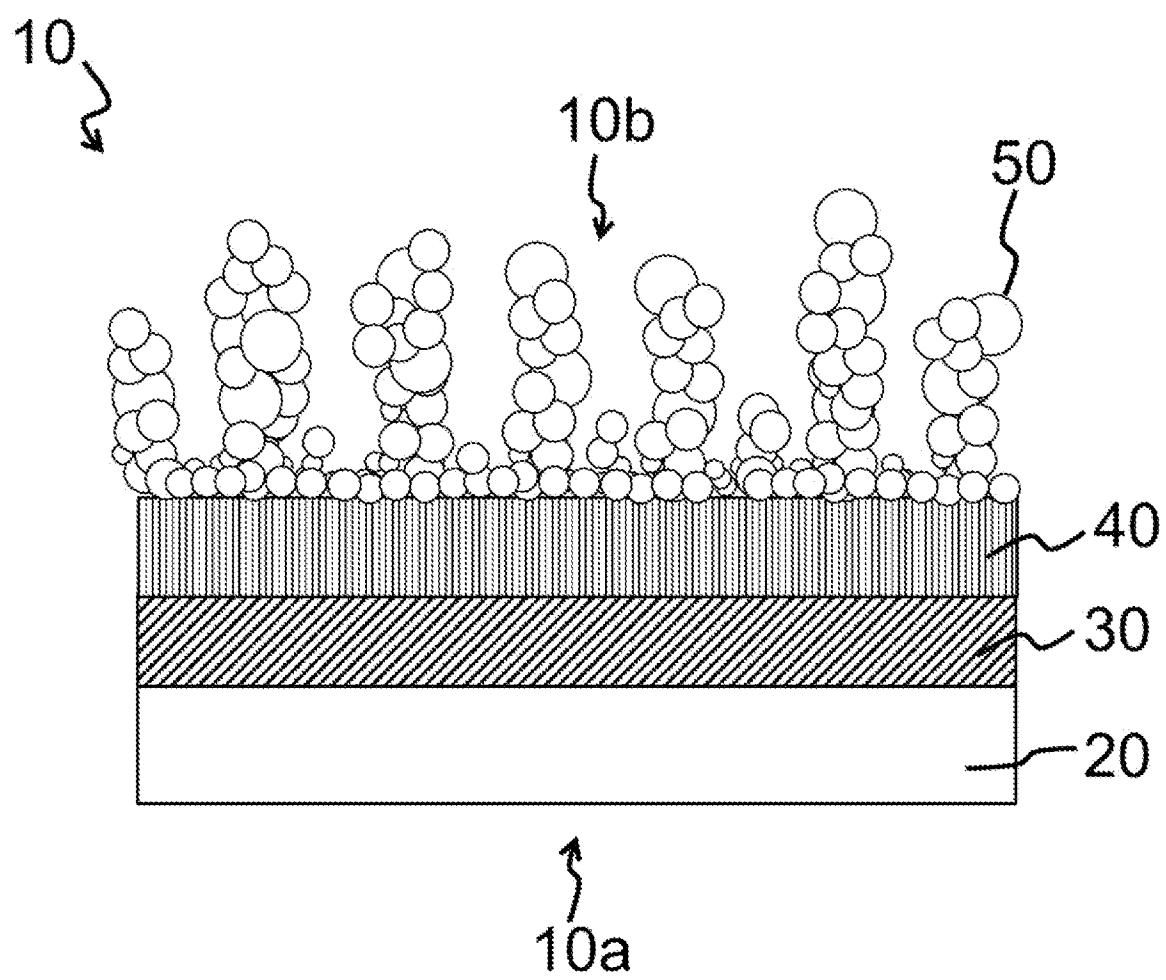
[図6(a)]



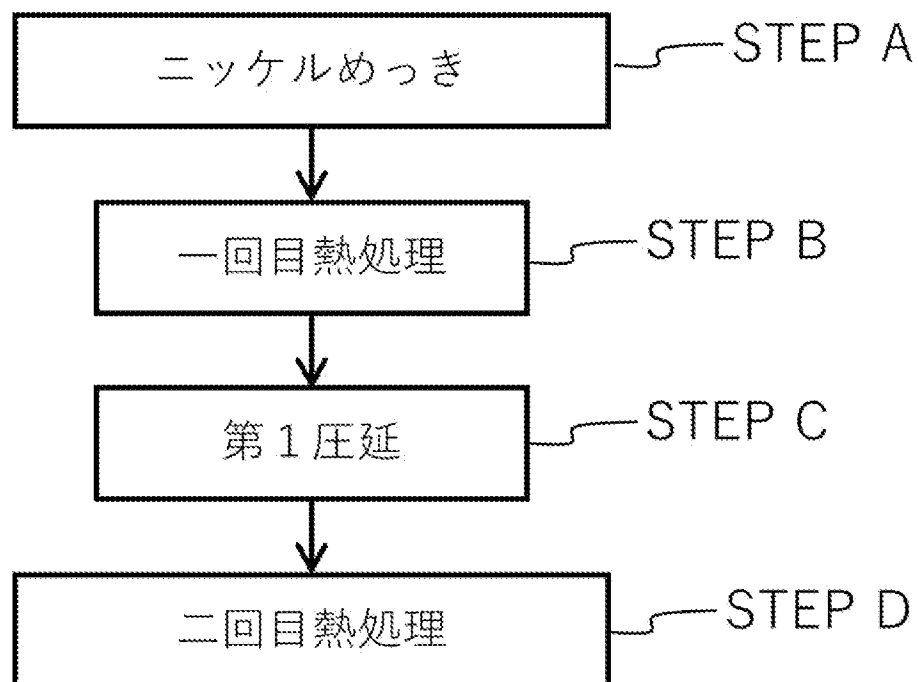
[図6(b)]



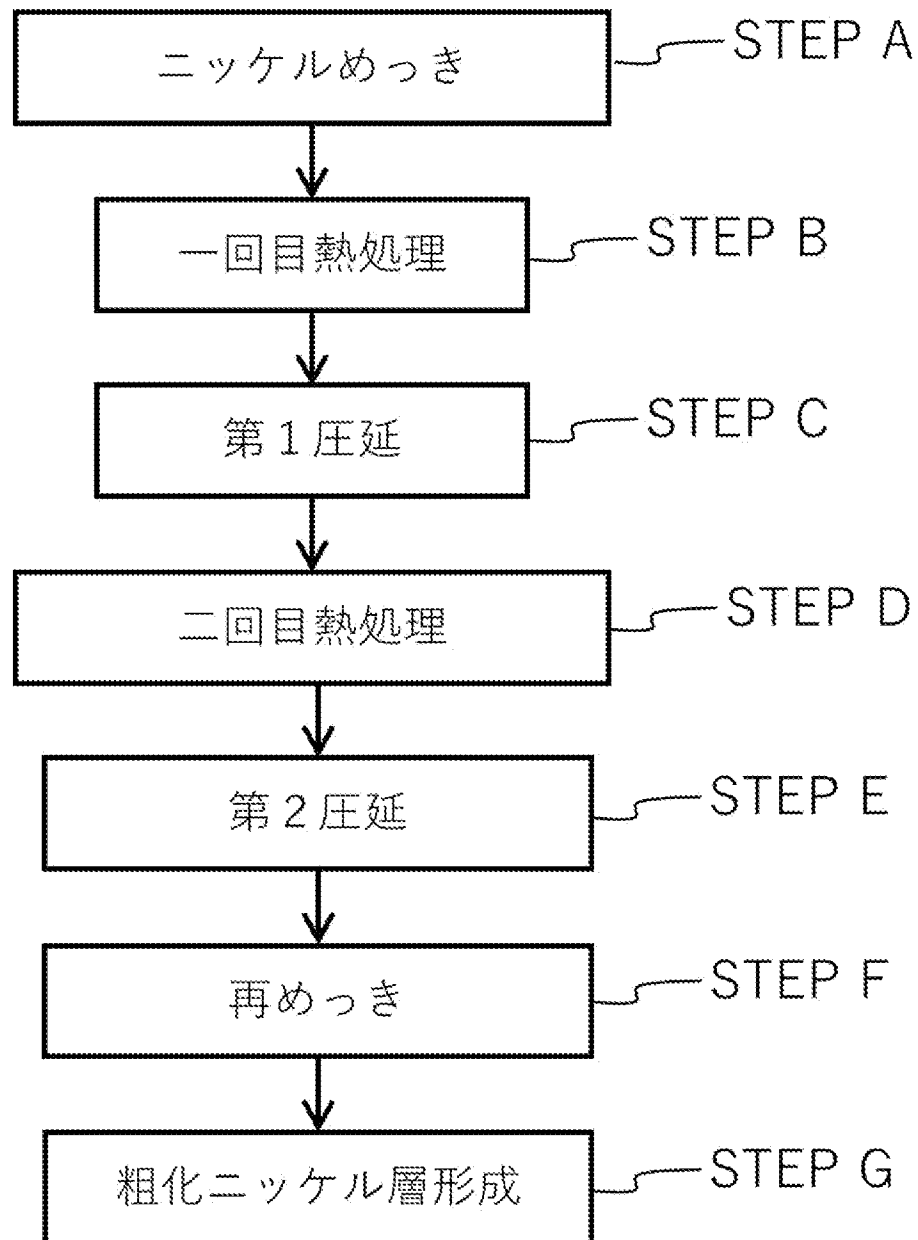
[図7]



[図8(a)]



[図8(b)]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/019464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C25D 7/06**(2006.01)i; **C25D 5/16**(2006.01)i; **C25D 5/50**(2006.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i

FI: C25D7/06 Z; C25D5/16; C25D5/50; H01M4/66 A

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)

C25D7/06; C25D5/16; C25D5/50; H01M4/66

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2016/013572 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 28 January 2016 (2016-01-28) examples 11-13	1-6, 9
A		7-8, 10-13
A	JP 2018-40055 A (POSCO) 15 March 2018 (2018-03-15)	1-13
A	JP 2017-47466 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 09 March 2017 (2017-03-09)	1-13
A	WO 2021/075253 A1 (TOYO KOHAN CO., LTD.) 22 April 2021 (2021-04-22)	1-13
P, A	JP 2021-163648 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 11 October 2021 (2021-10-11)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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

06 July 2022

Date of mailing of the international search report

26 July 2022

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/JP2022/019464

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2016/013572	A1	28 January 2016	US 2017/0162836 A1 examples 11-13 KR 10-2017-0031698 A CN 106605312 A	
JP	2018-40055	A	15 March 2018	KR 10-1819367 B1 CN 107805761 A	
JP	2017-47466	A	09 March 2017	(Family: none)	
WO	2021/075253	A1	22 April 2021	(Family: none)	
JP	2021-163648	A	11 October 2021	WO 2021/200506 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C25D 7/06(2006.01)i; C25D 5/16(2006.01)i; C25D 5/50(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i FI: C25D7/06 Z; C25D5/16; C25D5/50; H01M4/66 A										
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）） C25D7/06; C25D5/16; C25D5/50; H01M4/66										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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	WO 2016/013572 A1（新日鐵住金株式会社）28.01.2016（2016 - 01 - 28） 実施例11-13	1-6, 9								
A		7-8, 10-13								
A	JP 2018-40055 A（ポスコ）15.03.2018（2018 - 03 - 15）	1-13								
A	JP 2017-47466 A（新日鐵住金株式会社）09.03.2017（2017 - 03 - 09）	1-13								
A	WO 2021/075253 A1（東洋鋼板株式会社）22.04.2021（2021 - 04 - 22）	1-13								
P, A	JP 2021-163648 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）11.10.2021（2021 - 10 - 11）	1-13								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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	“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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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	“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									
国際調査を完了した日 06.07.2022	国際調査報告の発送日 26.07.2022									
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） 松村 駿一 4E 7878 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/JP2022/019464

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2016/013572	A1	28.01.2016	US	2017/0162836	A1	
				Examples 11-13			
				KR	10-2017-0031698	A	
				CN	106605312	A	
JP	2018-40055	A	15.03.2018	KR	10-1819367	B1	
				CN	107805761	A	
JP	2017-47466	A	09.03.2017	(ファミリーなし)			
WO	2021/075253	A1	22.04.2021	(ファミリーなし)			
JP	2021-163648	A	11.10.2021	WO	2021/200506	A1	