(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
2021年9月30日(30.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/192563 A1

(51) 国際特許分類:
*C22C 18/00* (2006.01) *H01M 4/42* (2006.01)
*C25D 1/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/002119

(22) 国際出願日： 2021年1月22日(22.01.2021)

(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 2020-059067 2020年3月27日(27.03.2020) JP

(71) 出願人: 三井金属鉱業株式会社 (**MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目１１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 澤本 裕樹 (**SAWAMOTO, Hiroki**); 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目１１番１号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 井上 秀利(**INOUE, Hidetoshi**); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目５番１号 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 松藤 昌嗣(**MATSUFUJI, Masatsugu**); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目５番１号 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP). 椛島 貴将 (**KABASHIMA, Takamasa**); 〒7250025 広島県竹原市塩町一丁目５番１号 三井金属鉱業株式会社内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人翔和国際特許事務所 (**SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目５番７号ＮＩＫＫＥＮ赤坂ビル７階 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, 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)）

**(54) Title:** ZINC FOIL, BATTERY NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL USING SAME, AND ZINC FOIL PRODUCTION METHOD

**(54)** 発明の名称： 亜鉛箔及びこれを用いた電池用負極活物質材料、並びに亜鉛箔の製造方法

**(57) Abstract:** A zinc foil having crystal grains of zinc that have a particle size of 0.2–50 μm. The zinc foil ideally has zinc as the base material therefor and includes a metal element other than zinc. The metal element is ideally at least one type selected from the group consisting of bismuth, indium, magnesium, calcium, gallium, tin, barium, strontium, silver, and manganese. The metal element content is ideally 10–10,000 ppm on a mass basis. The zinc foil ideally has an apparent density of 3 g/cm$^3$ to 7 g/cm$^3$, according to external shape measurement.

(57) 要約：亜鉛箔は、亜鉛の結晶粒のサイズが０．２μｍ以上５０μｍ以下である。亜鉛箔は、亜鉛を母材とし、亜鉛以外の金属元素を含むことが好ましい。前記金属元素は、ビスマス、インジウム、マグネシウム、カルシウム、ガリウム、スズ、バリウム、ストロンチウム、銀及びマンガンからなる群より選択される少なくとも一種であることが好ましい。前記金属元素の含有割合が質量基準で１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下であることも好ましい。亜鉛箔は、外形測定による見かけ密度が３ｇ／ｃｍ$^3$以上７ｇ／ｃｍ$^3$以下であることも好ましい。

WO 2021/192563 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 亜鉛箔及びこれを用いた電池用負極活物質材料、並びに亜鉛箔の製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は亜鉛箔に関する。また本発明は、亜鉛箔を用いた電池用負極活物質材料及び亜鉛箔の製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 亜鉛を負極活物質として使用する電池においては、長期保存中にガスが発生することを抑制することと、高い放電性能とを両立させることを目的として、従来鉛やカドミウムが亜鉛に添加されていた。しかし環境意識の高まりとともに鉛やカドミウムの使用が忌避され、これらの元素に代えてビスマスを用いることが提案されている。例えば特許文献１には、亜鉛地金にビスマスを１０００ｐｐｍ以上添加した亜鉛合金を圧延してなる負極亜鉛缶を用いたマンガン電池が記載されている。

[0003] 特許文献２には、マンガン乾電池負極亜鉛材料の製造方法が記載されている。この製造方法では、溶鉱炉で調製した亜鉛及びビスマスを含む合金を鋳造機で帯状に成形した後、所定の厚さに圧延している。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０００－０５８０４５号公報

特許文献2：ＵＳ２００８／０２９１８９Ａ１

## 発明の概要

[0005] 亜鉛にビスマスを添加してなる負極材料によれば、ガス発生をある程度は抑制できるものの、未だ満足すべきレベルには至っていない。特に、特許文献１及び２に記載されているように圧延によって負極材料を製造する場合には、亜鉛の結晶粒が成長しやすく、それによってガス発生が起こりやすくなることがある。

[0006] したがって本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る亜鉛の負極活物質を提供することにある。

[0007] 本発明は、亜鉛の結晶粒のサイズが０．２μｍ以上５０μｍ以下である亜鉛箔を提供するものである。

[0008] また本発明は、亜鉛の結晶粒のサイズが０．２μｍ以上５０μｍ以下である亜鉛箔からなる、電池用負極活物質材料を提供するものである。

[0009] 更に本発明は、亜鉛源を含む電解液を用い、該電解液に浸漬されたカソードに、亜鉛を還元析出させる亜鉛箔の製造方法であって、

前記電解液を循環速度０．００１Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以上１Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以下の範囲で循環させながら還元を行い、

還元を行うときの電流密度を１０００Ａ／ｍ$^2$以上１００００Ａ／ｍ$^2$以下に設定する、亜鉛箔の製造方法を提供するものである。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、電解液の循環速度を算出するために用いられる電極間面積を表す模式図である。

[図2]図２は、亜鉛の結晶粒のサイズを求めるときに用いられるソフトウエアのキャプチャ像である。

[図3]図３（ａ）は、実施例３で得られた亜鉛箔の厚み方向断面に沿う走査型電子顕微鏡像（７０°傾斜）であり、図３（ｂ）は、電子線後方散乱回折評価装置で観察した亜鉛の結晶粒の像である。

[図4]図４は、実施例３で得られた亜鉛箔における亜鉛の結晶粒サイズを解析ソフトウエアで解析した結果を表すグラフである。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の亜鉛箔は、亜鉛を母材とするものである。「亜鉛を母材とする」とは、亜鉛箔のうち、亜鉛元素が好ましくは８０質量％以上の含有率を占めることをいう。亜鉛元素の含有割合は、ＩＣＰ発光分光分析により測定することができる。

[0012] 本発明の亜鉛箔は、従来知られている亜鉛箔に比べて、亜鉛箔中での亜鉛

の結晶粒のサイズが小さいことを特徴の一つとしている。このことによって、従来の亜鉛箔に比べて、電池の保存中のガス発生が抑制される。この理由は完全に明らかではないが、小さいサイズの亜鉛の結晶粒が分布し、粒界が多数存在する状態となることで、水素過電圧が変化しているためではないかと本発明者は考えている。この利点を一層顕著なものとする観点から、亜鉛の結晶粒のサイズは０．２μｍ以上５０μｍ以下とすることが好ましく、０．５μｍ以上５０μｍ以下とすることが更に好ましく、１μｍ以上３０μｍ以下とすることが一層好ましく、２μｍ以上２６μｍ以下とすることが更に一層好ましい。亜鉛箔にこのようなサイズの結晶粒を生じさせるための好適な方法については後述する。なお、結晶粒のサイズは、ＸＲＤパターンから求められる結晶子サイズとは異なる概念であることに留意すべきである。

[0013] 本発明の亜鉛箔における亜鉛の結晶粒のサイズは次の方法で測定される。測定には、電子線後方散乱回折（以下「ＥＢＳＤ」ともいう。）評価装置（ＯＩＭ Ｄａｔａ Ｃｏｌｌｅｃｔｉｏｎ Ｖｅｒ．７．２．０、株式会社ＴＳＬソリューションズ製）を搭載したＦＥ銃型の走査型電子顕微鏡（ＳＵＰＲＡ ５５ＶＰ、カールツァイス株式会社製）及び付属のＥＢＳＤ解析装置を用いる。ウルトラミクロトームを用いて断面が切り出されたサンプルを調製し、このサンプルについて、ＥＢＳＤ法に準じて、サンプル全体の厚みを測定し得る断面視における結晶粒サイズのデータを得る。

ＥＢＳＤの測定データのバックグラウンド処理は、前記ＥＢＳＤ評価装置の「Ｉｍａｇｅ Ｐｒｏｃｃｅｓｓｉｎｇ」内の「Ｂａｃｋｇｒｏｕｎｄ Ｓｕｂｔｒａｃｔｉｏｎ」、「Ｎｏｒｍａｌｉｚｅ Ｉｎｔｅｎｓｉｔｙ Ｈｉｓｔｇｒａｍ」、「Ｄｙｎａｍｉｃ Ｂａｃｋｇｒｏｕｎｄ Ｓｕｂｔｒａｃｔｉｏｎ」のチェックを外した状態の「Ｂｉｎｎｉｎｇ」が４ｘ４（１６０ｘ１２０）の条件にて実施する。「Ｇａｉｎ」、「Ｅｘｐｏｓｕｒｅ」は「Ｃａｍｅｒａ」内の像が図２に示すとおり電子回折において菊池パターンが観察されない状態且つ３０±１ｆｐｓになるように適宜条件を変更してもよい。この条件下で「Ｉｍａｇｅ Ｐｒｏｃｃｅｓｓｉｎｇ Ｆｕｎｃ

ｔｉｏｎ」内の「Ａｖｅ」の値が１０の条件下で、「Ｃａｐｔｕｒｅ　Ｂｋｄ」にてバックグラウンドの情報を取得する。

結晶粒サイズを測定するときのＷＤ値は１５±１ｍｍとし、「Ｉｍａｇｅ　Ｐｒｏｃｃｅｓｓｉｎｇ」内の「Ｂａｃｋｇｒｏｕｎｄ　Ｓｕｂｔｒａｃｔｉｏｎ」、「Ｎｏｒｍａｌｉｚｅ　Ｉｎｔｅｎｓｉｔｙ　Ｈｉｓｔｇｒａｍ」、「Ｄｙｎａｍｉｃ　Ｂａｃｋｇｒｏｕｎｄ　Ｓｕｂｔｒａｃｔｉｏｎ」のチェックを入れた状態で、観察箇所上で前記ＥＢＳＤ評価装置の「Ｃａｐｔｕｒｅ　Ｐａｔｔｅｒｎ」内の「Ｐｈａｓｅ」から「Ｚｎ」を選択し、「Ｓｏｌｕｔｉｏｎｓ」の「Ｆｉｔ」の値が１．５以内、「ＣＩ」の値が０．１より高い条件下にて、ＷＤ値を調整する。

結晶粒サイズは「Ｓｃａｎ」内の「Ｃａｐｔｕｒｅ　ＳＥＭ」にて取り出したサンプル断面の写真を「Ｓｔａｒｔ　Ｓｃａｎ」にて測定する。

この測定データを、ＥＢＳＤ解析プログラム（ＯＩＭ　Ａｎａｌｙｓｉｓ　Ｖｅｒ．７．３．１、株式会社ＴＳＬソリューションズ製）の分析メニューの「Ｇｒａｉｎ　Ｓｉｚｅ　Ｑｕｉｃｋ　Ｃｈａｒｔ」より「Ａｌｌ　ｄａｔａ」を使用して、結晶粒サイズ（平均）（Ｇｒａｉｎ　Ｓｉｚｅ（Ａｖｅｒａｇｅ））を求める。この結晶粒サイズ（平均）を、本発明における亜鉛の結晶粒のサイズとする。

本測定においては、方位差１５°以上を結晶粒界とみなす。ただし、亜鉛の結晶構造は六方最密充填構造であるために双晶粒界を考慮して、ある粒界での方位差を回転軸と回転角で表し、回転軸が下記の（１）で表され、回転角が９４．８±１°及び５７±１°の場合と、回転軸が下記の（２）で表され、回転角が３４．８±１°及び６４．３±１°の場合は、結晶粒界とみなさなかった。観察時の走査型電子顕微鏡の条件は加速電圧：２０ｋＶ、アパーチャー径：６０μｍ、Ｈｉｇｈ　Ｃｕｒｒｅｎｔ　ｍｏｄｅ、試料角度：７０°とする。観察倍率、測定領域及びステップサイズは、結晶粒の大きさに応じて、適宜、条件を変更してもよい。

[0014]

[数1]

（１）　＜$\bar{1}$ ２ $\bar{1}$ ０＞

（２）　＜$\bar{1}$ １ ０ ０＞

[0015] 本発明の亜鉛箔は、上述のとおり亜鉛を母材とするものであるところ、亜鉛以外の金属元素を含んでいてもよい。それによって電池の保存中のガス発生が効果的に抑制される。この観点から、金属元素として、水素過電圧が亜鉛よりも高いか又は酸化還元電位が亜鉛よりも貴であるものを用いることが有利である。そのような金属元素としては、ビスマス、インジウム、マグネシウム、カルシウム、ガリウム、スズ、バリウム、ストロンチウム、銀及びマンガンからなる群より選択される少なくとも一種が挙げられる。これらの金属元素のうち、ビスマス、インジウム、スズ、銀、ガリウムからなる群より選択される少なくとも一種を用いることが、ガス発生が更に抑制される点から好ましく、ビスマス、インジウム、スズ及び銀からなる群より選択される少なくとも一種を用いることが、ガス発生の一層の抑制の点から好ましい。

[0016] 電池の保存中のガス発生を効果的に抑制する観点から、亜鉛箔における金属元素の含有割合は、金属元素の合計量で表して、質量基準で１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下であることが好ましく、１５ｐｐｍ以上８０００ｐｐｍ以下であることが更に好ましく、質量基準で２０ｐｐｍ以上７０００ｐｐｍ以下であることが一層好ましく、３０ｐｐｍ以上６５００ｐｐｍ以下であることが更に一層好ましく、特に４０ｐｐｍ以上６０００ｐｐｍ以下であることが好ましい。亜鉛箔における金属元素の含有割合は、ＩＣＰ発光分光分析法にて測定できる。ＩＣＰ発光分光分析法による測定には、ＪＩＳ　Ｈ１１１１に準拠した方法を採用できる。具体的には、塩酸等の酸性溶液に亜鉛箔を溶解させた後、ＩＣＰ発光分光分析法で亜鉛以外の含有金属の濃度を測定し、全金属の溶液濃度を１として各種金属元素の含有割合を質量として換算する。

[0017] 亜鉛箔中において前記の金属元素の存在状態は明らかでないが、少なくとも亜鉛との固溶体の状態ではない。固溶体の状態とは金属元素の添加によって亜鉛の結晶構造が変化する状態のことである。金属元素を含有する亜鉛箔の断面を、走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型Ｘ線分光法（特性Ｘ線検出法）を用いて元素マッピングすると、亜鉛の存在状態としてのマッピング像と金属元素の存在状態としてのマッピング像とがそれぞれ得られる。

[0018] 亜鉛箔において、金属元素はその存在状態が極力均一であることが好ましい。これによって、従来の金属元素含有の亜鉛箔に比べて、電池の保存中のガス発生が一層抑制される。このような金属元素の存在状態を実現するためには、亜鉛箔における亜鉛の結晶粒のサイズを上述のとおり小さくすることが有利である。特に、金属元素と亜鉛とが相溶性がない場合には、そのことに起因して、金属元素は亜鉛の結晶粒の粒界付近に偏析しやすい。この場合、亜鉛の結晶粒のサイズが大きいと、粒界の存在がわかる程度にマクロで観察した場合、金属元素の存在が不均一となる。逆に、亜鉛の結晶粒のサイズが小さいと、粒界の存在がわかる程度にマクロで観察した場合、金属元素の存在状態が均一となる。この理由によって、亜鉛箔における亜鉛の結晶粒のサイズを小さくすることが有利である。

[0019] 従来、金属元素含有の亜鉛箔は、金属元素含有の亜鉛の鋳造物を圧延することによって製造していた。鋳造によって金属元素含有の亜鉛を製造すると、冷却条件に起因して、亜鉛の結晶粒の成長が進行し、小さいサイズの結晶粒を生成させることが容易でなかった。その結果、大きなサイズの亜鉛の結晶粒の粒界付近に金属元素が析出し、粒界の存在がわかる程度に拡大して観察した場合、金属元素が不均一に存在する状態となっていた。このこととは対照的に、本発明においては、好適には後述する電解法によって亜鉛箔を製造している。このことに起因して、小さいサイズの亜鉛の結晶粒を容易に生成させることができ、金属元素の存在状態を極力均一なものとすることが初めて可能となった。

[0020] 本発明の亜鉛箔における金属元素の存在状態は、走査型電子顕微鏡（以下

「ＳＥＭ」ともいう。）によるエネルギー分散型Ｘ線分光法（以下「ＥＤＳ」ともいう。）を用いた金属元素のマッピング像に基づき判断できる。詳細には、マッピング像中に、一辺が３００ｎｍの正方形の複数のマス目を仮想的に設定したときに、該複数のマス目の総数に対して好ましくは２個数％以上、更に好ましくは５個数％以上、一層好ましくは１０個数％以上のマス目内に金属元素が観察される程度に、金属元素の存在状態が均一になっている。マス目の数は４８個以上とする。

[0021] 前記の金属元素のうち、特にビスマスが亜鉛箔中に含まれていると、電池の保存中のガス発生が一層効果的に抑制されるので好ましい。電池の保存中のガス発生を更に一層抑制するために、亜鉛箔におけるビスマスの含有割合は質量基準で１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下であることが好ましく、１５ｐｐｍ以上８０００ｐｐｍ以下であることが更に好ましく、２０ｐｐｍ以上６０００ｐｐｍ以下であることが一層好ましく、３０ｐｐｍ以上３０００ｐｐｍ以下であることが更に一層好ましく、特に４０ｐｐｍ以上１２００ｐｐｍ以下であることが好ましい。

[0022] 本発明の亜鉛箔は、一次電池及び二次電池にて不働態化等の悪影響を低減する観点からアルミニウムを非含有であることが望ましく、環境負荷を軽減する観点から鉛を非含有であることが望ましい。また本発明の亜鉛箔が、これらの元素のうちの両者又は一方を含有したとしても、それらの元素の含有割合は極力低いことが望ましい。具体的には、アルミニウムについてはその含有割合が０．０４質量％以下であることが好ましく、０．０３質量％以下であることが更に好ましく、０．０２質量％以下であることが一層好ましい。鉛についてはその含有割合が質量基準で６０ｐｐｍ以下であることが好ましく、５０ｐｐｍ以下であることが更に好ましく、４０ｐｐｍ以下であることが一層好ましい。本発明の亜鉛箔に含まれるアルミニウム及び鉛の含有割合は、ＩＣＰ発光分光分析法によって測定される。また、本発明の亜鉛箔は、カドミウムを非含有であるか、又は含有したとしてもその割合は極力低いことが望ましい。特にカドミウムの含有割合は質量基準で１０ｐｐｍ以下で

あることが望ましい。

[0023] 本発明の亜鉛箔は、従来知られている亜鉛箔、例えば特許文献１及び２に記載の圧延法で製造された亜鉛箔に比べて見かけ密度が低いことも特徴の一つである。これによっても、従来の亜鉛箔に比べて、電池の保存中のガス発生が抑制される。

[0024] 亜鉛箔の見かけ密度の値は、具体的には３ｇ／ｃｍ$^3$以上７ｇ／ｃｍ$^3$以下であることが好ましく、４ｇ／ｃｍ$^3$以上７ｇ／ｃｍ$^3$以下であることが更に好ましく、５ｇ／ｃｍ$^3$以上７ｇ／ｃｍ$^3$以下であることが一層好ましい。亜鉛箔の見かけ密度をこの範囲に設定することで、電池の保存中のガス発生が効果的に抑制される。このような見かけ密度を有する亜鉛箔の好適な製造方法については後述する。

[0025] 前記の見かけ密度とは、亜鉛箔の外形測定によって求められる体積と、亜鉛箔の質量とから算出される値である。亜鉛箔の外形測定によって体積を求める方法は以下のとおりである。亜鉛箔の平面視での面積を、亜鉛箔の縦及び横の寸法から算出する。亜鉛箔の厚みを、マイクロメーターによって測定する。厚みは、１５箇所での測定結果の相加平均値とする。面積と厚みとから体積を求めた試料の質量を測定し、体積と質量とから見かけ密度を算出する。こうして算出された見かけ密度を外形測定による見かけ密度ともいう。

見かけ密度以外のその他の密度も、ガス発生に影響するものと考えられる。その他の密度の測定方法として、例えばアルキメデス法やＪＩＳＺ ８８０７：２０１２に準じた他の測定方法もある。更に他の測定方法として、比重瓶による密度及び比重の測定方法、ルシャテリエ比重瓶による密度及び比重の測定方法、液中ひょう量法による密度及び比重の測定方法、音響法による密度及び比重の測定方法、気体置換法による密度及び比重の測定方法が挙げられる。

[0026] 上述した亜鉛箔の見かけ密度に関連し、本発明の亜鉛箔は、その厚みが好ましくは１０μｍ以上５００μｍ以下、更に好ましくは１５μｍ以上４００μｍ以下、一層好ましくは２０μｍ以上３００μｍ以下という薄型のもので

ある。亜鉛箔の厚みは上述した方法によって測定される。このような薄型の亜鉛箔は、薄型一次電池や二次電池の負極材料として特に好適なものである。特に、本発明の亜鉛箔における亜鉛の結晶粒のサイズが、後述するとおり小さい場合には、そのことに起因して柔軟性が高くなり、その結果、薄型でありながら割れや皺の発生が抑制されたものとなる。

[0027] 次に、本発明の亜鉛箔の好適な製造方法について説明する。本発明の亜鉛箔は好適には電解法によって製造される。電解法においては、亜鉛源を含む電解液にアノード及びカソードを浸漬させ、カソードに亜鉛箔を析出させる。亜鉛源を含む電解液としては、硫酸亜鉛水溶液、硝酸亜鉛水溶液、塩化亜鉛水溶液等が挙げられる。電解液に含まれる亜鉛の濃度は、３０ｇ／Ｌ以上１００ｇ／Ｌ以下であることが、結晶粒のサイズが小さい亜鉛箔を容易に得ることができる点から好ましい。電解に使用するアノードとしては、公知の寸法安定化電極（ＤＳＥ）を用いることが好ましい。ＤＳＥとしては、例えば酸化イリジウムをコートしたチタン電極、酸化ルテニウムをコートしたチタン電極などが好適に用いられる。一方、カソードとしては、その種類に特に制限はなく、亜鉛の還元に影響を及ぼさない材料が適宜選択される。例えばアルミニウムを用いることができる。

[0028] 電解液は、必要に応じ、亜鉛源に加えて、上述した金属元素源も含有する。電解液に含まれる金属元素源の濃度は、電解液中の亜鉛と金属元素との合計質量に対して、金属元素の質量の割合が好ましくは１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下であることが好ましく、１５ｐｐｍ以上８０００ｐｐｍ以下であることが更に好ましく、２０ｐｐｍ以上７０００ｐｐｍ以下であることが一層好ましく、３０ｐｐｍ以上６５００ｐｐｍ以下であることが更に一層好ましく、特に３０ｐｐｍ以上６０００ｐｐｍ以下であることが好ましく、とりわけ４００ｐｐｍ以上６０００ｐｐｍ以下であることが好ましい。

[0029] 電解液は、更に、他の化合物を含んでいてもよい。他の化合物としては、例えば電解液のｐＨを調整する目的で硫酸を添加することができる。

[0030] 目的とする見かけ密度を有する亜鉛箔を首尾よく得る観点から、電解を行

っている間、電解液を循環させることが有利であることが本発明者の検討の結果判明した。電解液を循環させるためには、例えば電解装置として、閉じた流路と、該流路中に配置された電解槽と、該流路中に配置されたポンプとを備えたものを用い、ポンプを駆動させて電解液を一方向に向けて電解槽中を流通させればよい。電解に使用するアノード及びカソードは、電解槽内に、両者を対向させた状態で浸漬させればよい。アノード及びカソードは、それらの対向面（カソードで言えば電着面）が、電解液の流通方向と平行になるように電解槽中に配置されることが好ましい。

[0031] 電解液を循環させつつ電解を行うときには、電解液の流速、すなわち循環速度を調整することが、目的とする見かけ密度を有する亜鉛箔を首尾よく得る観点から有利である。詳細には、電解液の循環速度を０．００１Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以上１Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以下に設定することが好ましく、０．００２Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以上０．６Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以下に設定することが更に好ましく、０．００３Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以上０．４Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以下に設定することが一層好ましく、０．００５Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以上０．０４Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以下に設定することが更に一層好ましい。循環速度は、電解液の流量（Ｌ／ｍｉｎ）を、電極間面積（ｍｍ$^2$）で除すことで算出される。電極間面積は、図１に示すとおり、電極間距離（ｍｍ）と、電着電極幅（ｍｍ）との積で表される。図１においては、紙面と直交する方向に向けて電解液を流通させることが好ましい。また図１においては、紙面と直交する方向に沿って電極が延在している。

[0032] 電解を行うときの電流密度は、得られる亜鉛箔における亜鉛の結晶粒の大きさや、亜鉛箔の見かけ密度に影響を及ぼす要因の一つである。詳細には、電流密度を通常の亜鉛電解の条件よりも大きくすることで、微細な結晶を多数生成させることができ、それによって結晶粒のサイズが小さい亜鉛箔を容易に得ることができる。この観点から、電流密度を１０００Ａ／ｍ$^2$以上１００００Ａ／ｍ$^2$以下に設定することが好ましく、１０００Ａ／ｍ$^2$以上６０００Ａ／ｍ$^2$以下に設定することが更に好ましく、１０００Ａ／ｍ$^2$以上４００

０Ａ／ｍ$^2$以下に設定することが一層好ましい。これに対して、従来、電解亜鉛箔を製造するときの電流密度は５００Ａ／ｍ$^2$程度と低いものである。

[0033] 電解液は非加熱状態又は加熱状態で電解に供することができる。電解液を加熱した状態で電解を行う場合には、電解液の温度を好ましくは１０℃以上９０℃以下に設定する。電解液の温度は、より好ましくは２０℃以上９０℃以下であり、更に好ましくは３０℃以上８０℃以下であり、より更に好ましくは３０℃以上７０℃以下である。亜鉛箔の厚みが、目的とする値となるまで行う。

[0034] 以上の条件で電解を行い、電解液に浸漬されたカソードに亜鉛を還元析出させ、目的とする亜鉛箔を得る。このようにして得られた亜鉛箔は、一次電池及び二次電池の電池用負極活物質材料として好適に用いられる。一次電池としては例えばマンガン電池が挙げられる。二次電池としては例えばニッケル・亜鉛電池、空気・亜鉛電池及びマンガン・亜鉛電池が挙げられる。本発明の亜鉛電池は特に、一次電池の電池用負極活物質材料として好適に用いられる。

## 実施例

[0035] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「％」は「質量％」を意味する。

[0036] 〔実施例１〕

（１）電解液の調製

亜鉛化合物として酸化亜鉛を用いた。これを硫酸とともに水に溶解して電解液を調製した。電解液における亜鉛の濃度は５０ｇ／Ｌとした。硫酸の濃度は硫酸イオンの総量を$H_2SO_4$として換算した値として２００ｇ／Ｌとした。

[0037] （２）亜鉛の還元析出

アノードとして、酸化イリジウムをコートしたチタン電極からなるＤＳＥを用いた。カソードとしてアルミニウム板を用いた。アノード及びカソード

を図１に示す配置状態とし、電解液を３５℃に加熱した状態下にアノードとカソードとの間に電流を流した。電流密度は２０００Ａ／ｍ$^2$とした。電解液は、循環速度を０．０２９Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）に設定して循環させた。この条件で電解を行い、厚み５０μｍの亜鉛箔を得た。

[0038] 〔実施例２〕

実施例１で用いた電解液に硝酸ビスマスを添加した。ビスマスの濃度は、目的とする亜鉛箔に含まれるビスマスの含有割合が表１に示す値となるように調整した。電流密度は３０００Ａ／ｍ$^2$とした。電解液の循環速度は０．０３３Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）とした。これら以外は実施例１と同様にして亜鉛箔を得た。

[0039] 〔実施例３〕

実施例１で用いた電解液に硝酸インジウムを添加した。インジウムの濃度は、目的とする亜鉛箔に含まれるインジウムの含有割合が表１に示す値となるように調整した。電流密度は３０００Ａ／ｍ$^2$とした。電解液の循環速度は０．０３３Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）とした。これら以外は実施例１と同様にして亜鉛箔を得た。

[0040] 〔実施例４〕

実施例１で用いた電解液に金属スズを添加した。スズの濃度は、目的とする亜鉛箔に含まれるスズの含有割合が表１に示す値となるように調整した。電流密度は３０００Ａ／ｍ$^2$とした。電解液の循環速度は０．０３３Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）とした。これら以外は実施例１と同様にして亜鉛箔を得た。

[0041] 〔実施例５及び６〕

実施例１で用いた電解液に硝酸銀を添加した。銀の濃度は、目的とする亜鉛箔に含まれる銀の含有割合が表１に示す値となるように調整した。電流密度は３０００Ａ／ｍ$^2$とした。電解液の循環速度は０．０３３Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）とした。これら以外は実施例１と同様にして亜鉛箔を得た。

[0042] 〔実施例７〕

実施例１で用いた電解液に硝酸ビスマスを添加した。ビスマスの濃度は、

目的とする亜鉛箔に含まれるビスマスの含有割合が表１に示す値となるように調整した。電流密度は２０００Ａ／ｍ²とした。電解液は循環させなかった。これら以外は実施例１と同様にして亜鉛箔を得た。

[0043] 〔実施例８〕

実施例１で用いた電解液に硝酸ビスマスを添加した。ビスマスの濃度は、目的とする亜鉛箔に含まれるビスマスの含有割合が表１に示す値となるように調整した。電流密度は２０００Ａ／ｍ²とした。電解液の循環速度は０．００８Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ²）とした。これら以外は実施例１と同様にして亜鉛箔を得た。

[0044] 〔実施例９ないし１１〕

実施例１で用いた電解液に硝酸ビスマスを添加した。ビスマスの濃度は、目的とする亜鉛箔に含まれるビスマスの含有割合が表１に示す値となるように調整した。電流密度は２０００Ａ／ｍ²とした。電解液の循環速度は０．００２９Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ²）とした。これら以外は、実施例１と同様にして亜鉛箔を得た。

[0045] 〔実施例１２〕

実施例１で用いた電解液に硝酸ビスマスを添加した。ビスマスの濃度は、目的とする亜鉛箔に含まれるビスマスの含有割合が表３に示す値となるように調整した。電流密度は２０００Ａ／ｍ²とした。電解液の循環速度は０．００２９Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ²）とした。目的とする箔の厚みを２０μｍになるよう調整した。これら以外は、実施例１と同様にして亜鉛箔を得た。

[0046] 〔実施例１３〕

実施例１で用いた電解液に硝酸ビスマスを添加した。ビスマスの濃度は、目的とする亜鉛箔に含まれるビスマスの含有割合が表３に示す値となるように調整した。電流密度は２０００Ａ／ｍ²とした。電解液の循環速度は０．００２９Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ²）とした。目的とする箔の厚みを２００μｍになるよう調整した。これら以外は、実施例１と同様にして亜鉛箔を得た。

[0047] 〔比較例１〕

本比較例は鋳造及び圧延によって亜鉛箔を製造した例である。純度９９．９９％の純亜鉛を５００℃で溶融させ、溶湯にビスマスを添加した。ビスマスの添加量は、目的とする亜鉛箔に含まれるビスマスの含有割合が表１に示す値となるように調整した。この溶湯を黒鉛製鋳型（鋳造物の形状：１０ｍｍ×１００ｍｍ×１ｍｍ厚）に鋳込んで鋳造物を得た。その後、３ｔのロール式プレス機によって圧延し、厚さ５０μｍの亜鉛箔を得た。

[0048] 〔評価〕

実施例及び比較例で得られた亜鉛箔について、見かけ密度、各元素の含有割合、並びに亜鉛の結晶粒のサイズを上述の方法で測定した。また、以下の方法で亜鉛箔からのガス発生量を測定した。これらの結果を表１ないし３に示す。

また、実施例３で得られた亜鉛箔の厚み方向断面に沿う走査型電子顕微鏡像（７０°傾斜）、及びＥＢＳＤで観察した亜鉛の結晶粒の像をそれぞれ図３（ａ）及び図３（ｂ）に示す。更に、実施例３で得られた亜鉛箔における亜鉛の結晶粒サイズを解析ソフトウエアで解析した結果を表すグラフを図４に示す。なお、図３（ａ）からは、亜鉛箔の厚みが約十数μｍであることが観察される。図３（ａ）は、亜鉛箔の断面を７０°傾斜させて状態で撮影した像なので、実際の厚みは約５０μｍである。

[0049] 〔ガス発生量〕

電解液として、２０％塩化アンモニウム水溶液を用いた。この電解液に亜鉛箔を浸漬し、６０℃で１週間静置した。その間に発生した水素ガスの量を、ガラスセルを用いて測定した。測定結果は、単位面積当たり且つ一日当たりのガス発生量に換算した。

[0050]

[表1]

| | | 電解条件 | | 亜鉛箔中の他の金属元素量 | | | | | | Znの結晶粒サイズ(μm) | ガス発生量 (μL/cm$^2$/day) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 電解液循環速度 L/(min・mm$^2$) | 電流密度 (A/m$^2$) | Bi (ppm) | In (ppm) | Sn (ppm) | Ag (ppm) | Al (%) | Pb (ppm) | | |
| 実施例 | 1 | 0.029 | 2000 | - | - | - | - | 0.02 | 40 | 24.5 | 176 |
| | 2 | 0.033 | 3000 | 60 | - | - | - | 0.02 | 30 | 8.2 | 108 |
| | 3 | 0.033 | 3000 | - | 30 | - | - | 0.02 | 30 | 10.4 | 341 |
| | 4 | 0.033 | 3000 | - | - | 60 | - | 0.02 | 30 | 10.7 | 188 |
| | 5 | 0.033 | 3000 | - | - | - | 100 | 0.02 | 30 | 20.9 | 174 |
| | 6 | 0.033 | 3000 | - | - | - | 360 | 0.02 | 30 | 11.4 | 187 |
| 比較例 | 1 | 圧延 | | 5000 | - | - | - | <0.01 | 20 | 170.5 | 763 |

[0051] [表2]

| | | 電解条件 | | 亜鉛箔中の他の金属元素量 | | | | | | Znの結晶粒サイズ(μm) | 亜鉛箔の見かけ密度 ($g/cm^3$) | ガス発生量 ($\mu L/cm^2/day$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 電解液循環速度 $L/(min \cdot mm^2)$ | 電流密度 ($A/m^2$) | Bi (ppm) | In (ppm) | Sn (ppm) | Ag (ppm) | Al (%) | Pb (ppm) | | | |
| 実施例 | 7 | 循環なし | 2000 | 550 | - | - | - | 0.02 | 30 | 6.7 | 4.5 | 13 |
| | 8 | 0.008 | 2000 | 550 | - | - | - | 0.02 | 30 | 6.4 | 5.8 | 8 |
| | 9 | 0.029 | 2000 | 750 | - | - | - | 0.02 | 30 | 6.6 | 6.4 | 6 |
| | 10 | 0.029 | 2000 | 1340 | - | - | - | 0.01 | 30 | 3.7 | 6.3 | 10 |
| | 11 | 0.029 | 2000 | 5500 | - | - | - | 0.01 | 20 | 1.6 | 4.5 | 15 |
| 比較例 | 1 | 圧延 | | 5000 | - | - | - | <0.01 | 20 | 170.5 | 7.1 | 763 |

[0052]

[表3]

| | | 電解条件 | | 亜鉛箔中の他の金属元素量 | | | | | | Znの結晶粒サイズ(μm) | 亜鉛箔の膜厚(μm) | 亜鉛箔の見かけ密度 ($g/cm^3$) | ガス発生量 ($\mu L/cm^2/day$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 電解液循環速度 $L/(min \cdot mm^2)$ | 電流密度 ($A/m^2$) | Bi (ppm) | In (ppm) | Sn (ppm) | Ag (ppm) | Al (%) | Pb (ppm) | | | | |
| 実施例 | 9 | 0.029 | 2000 | 750 | - | - | - | 0.02 | 30 | 6.6 | 50 | 6.4 | 6 |
| | 12 | 0.029 | 2000 | 790 | - | - | - | 0.02 | 30 | 3.8 | 20 | 6.3 | 6 |
| | 13 | 0.029 | 2000 | 640 | - | - | - | 0.02 | 30 | 9.1 | 200 | 6.8 | 6 |
| 比較例 | 1 | 圧延 | | 5000 | - | - | - | <0.01 | 20 | 170.5 | 50 | 7.1 | 763 |

[0053] 表１ないし３に示す結果から明らかなとおり、各実施例で得られた亜鉛箔は、比較例の亜鉛箔に比べて見かけ密度及び亜鉛の結晶粒のサイズが低く、それらのことに起因してガスの発生量が抑制されていることが判る。

## 産業上の利用可能性

[0054] 本発明によれば、負極活物質として用いた場合に、電池の長期保存中のガス発生量がこれまでよりも抑制される亜鉛箔が提供される。

# 請求の範囲

[請求項1] 亜鉛の結晶粒のサイズが０．２μｍ以上５０μｍ以下である亜鉛箔。

[請求項2] 亜鉛を母材とし、亜鉛以外の金属元素を含む、請求項１に記載の亜鉛箔。

[請求項3] 前記金属元素が、ビスマス、インジウム、マグネシウム、カルシウム、ガリウム、スズ、バリウム、ストロンチウム、銀及びマンガンからなる群より選択される少なくとも一種である、請求項２に記載の亜鉛箔。

[請求項4] 前記金属元素の含有割合が質量基準で１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下である、請求項２又は３に記載の亜鉛箔。

[請求項5] 前記金属元素がビスマスであり、

ビスマスの含有割合が質量基準で１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下である、請求項４に記載の亜鉛箔。

[請求項6] アルミニウムの含有割合が０．０４質量％以下であり、鉛の含有割合が質量基準で６０ｐｐｍ以下である、請求項２ないし５のいずれか一項に記載の亜鉛箔。

[請求項7] 外形測定による見かけ密度が３ｇ／ｃｍ$^3$以上７ｇ／ｃｍ$^3$以下である、請求項１ないし６のいずれか一項に記載の亜鉛箔。

[請求項8] 亜鉛の結晶粒のサイズが０．２μｍ以上５０μｍ以下である亜鉛箔からなる、電池用負極活物質材料。

[請求項9] 亜鉛を母材とし、亜鉛以外の金属元素を含む、請求項８に記載の電池用負極活物質材料。

[請求項10] 前記金属元素が、ビスマス、インジウム、マグネシウム、カルシウム、ガリウム、スズ、バリウム、ストロンチウム、銀及びマンガンからなる群より選択される少なくとも一種である、請求項９に記載の電池用負極活物質材料。

[請求項11] 前記金属元素の含有割合が質量基準で１０ｐｐｍ以上１００００ｐ

ｐｍ以下である、請求項９又は１０に記載の電池用負極活物質材料。

[請求項12] 前記金属元素がビスマスであり、

ビスマスの含有割合が質量基準で１０ｐｐｍ以上１００００ｐｐｍ以下である、請求項９に記載の電池用負極活物質材料。

[請求項13] アルミニウムの含有割合が０．０４質量％以下であり、鉛の含有割合が質量基準で６０ｐｐｍ以下である、請求項８ないし１２のいずれか一項に記載の電池用負極活物質材料。

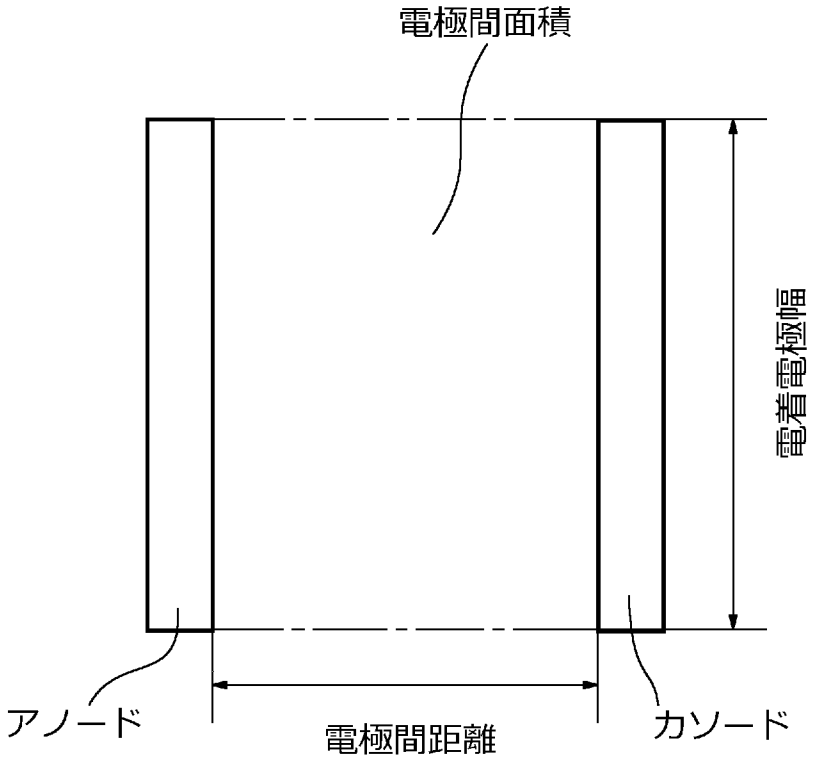
[請求項14] 外形測定による見かけ密度が３ｇ／ｃｍ$^3$以上７ｇ／ｃｍ$^3$以下である、請求項８ないし１３のいずれか一項に記載の電池用負極活物質材料。

[請求項15] 亜鉛源を含む電解液を用い、該電解液に浸漬されたカソードに、亜鉛を還元析出させる亜鉛箔の製造方法であって、

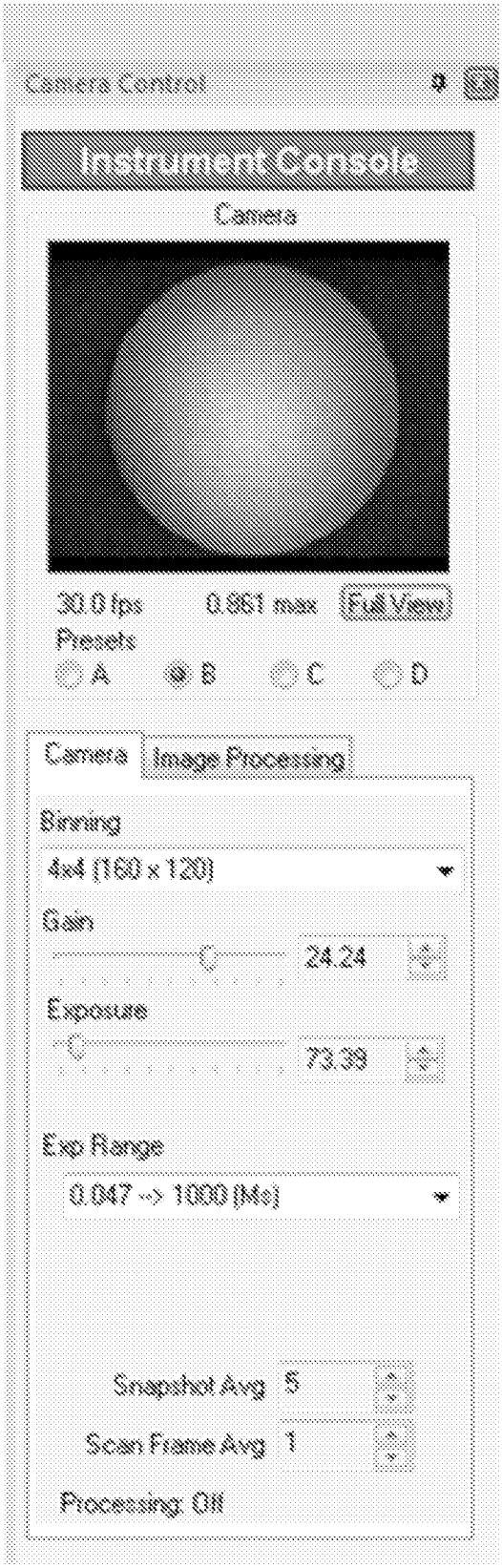
前記電解液を循環速度０．００１Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以上１Ｌ／（ｍｉｎ・ｍｍ$^2$）以下の範囲で循環させながら還元を行い、

還元を行うときの電流密度を１０００Ａ／ｍ$^2$以上１００００Ａ／ｍ$^2$以下に設定する、亜鉛箔の製造方法。

[図1]

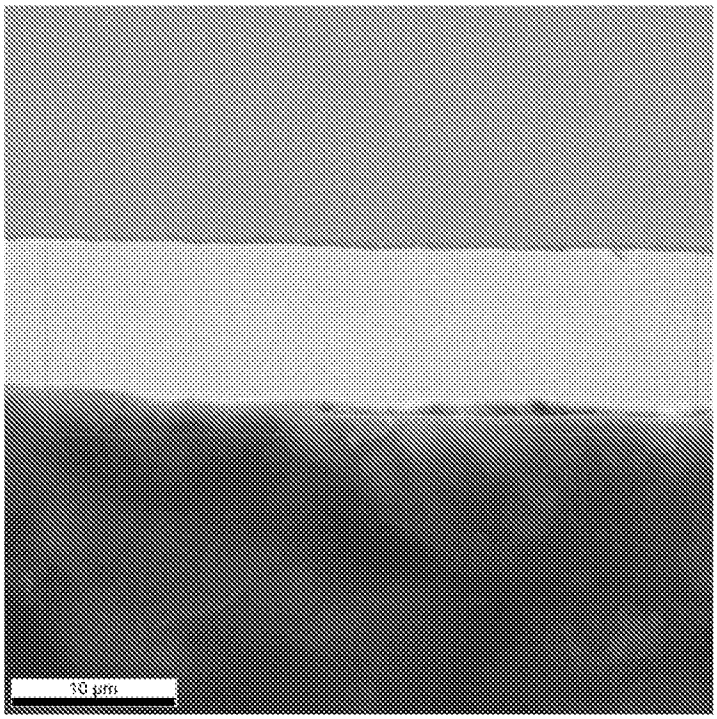


[図2]

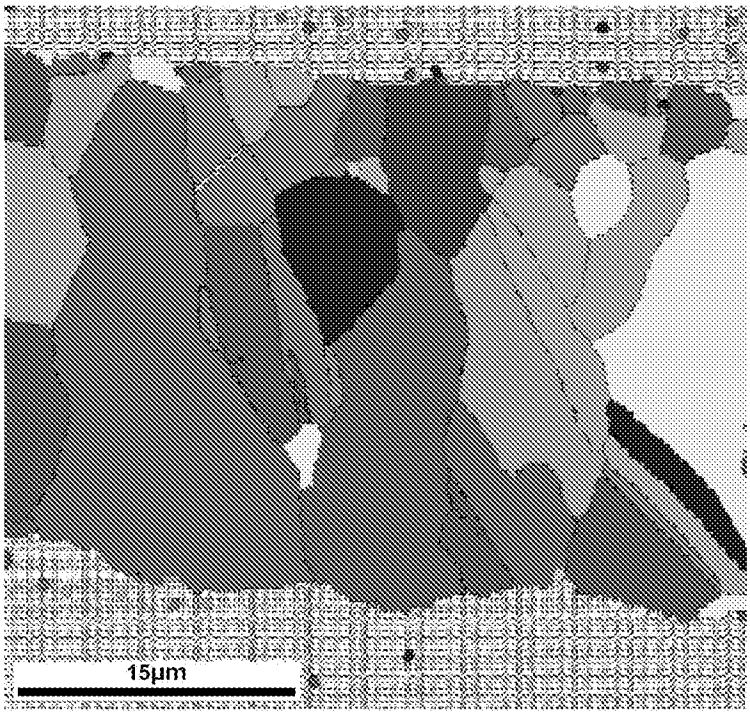

Camera Control
Instrument Console
Camera
30.0 fps
0.661 max
Full View
Presets
A
B
C
D
Camera
Image Processing
Binning
4x4 (160 x 120)
Gain
24.24
Exposure
73.39
Exp Range
0.047 -> 1000 (Ms)
Snapshot Avg
5
Scan Frame Avg
1
Processing: Off

[図3]

(a) 実施例3 傾斜させた断面のSEM像

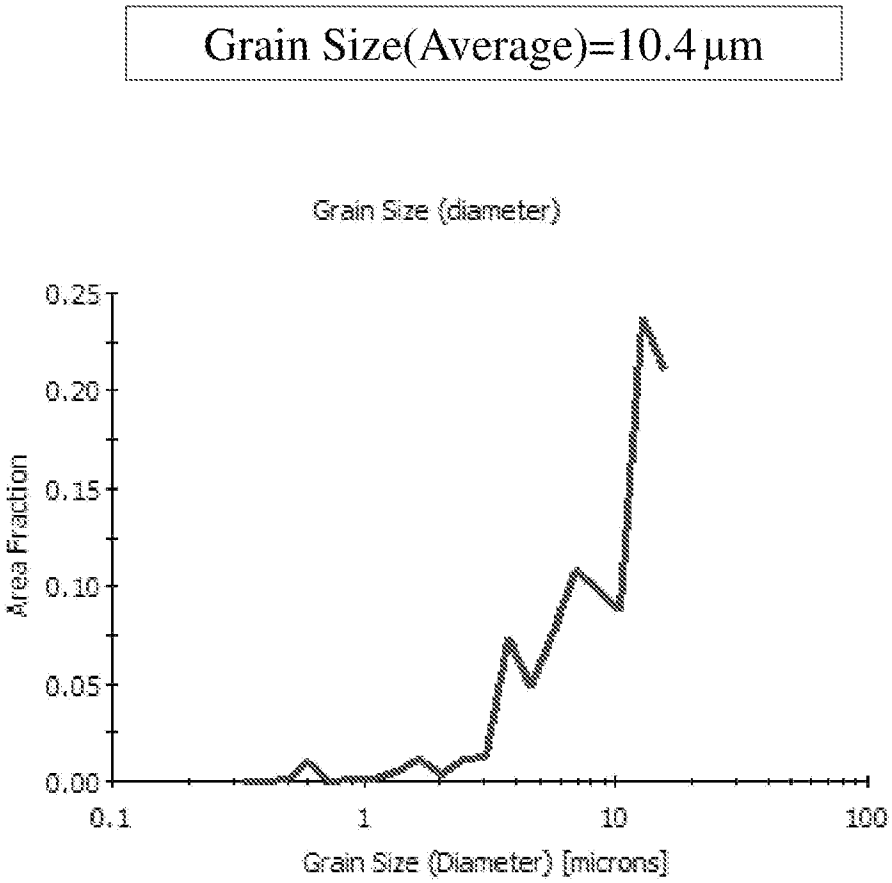



(b) 実施例3 EBSDで観察した結晶粒サイズ像




観察倍率 x2000

[図4]


Grain Size(Average)=10.4 µm
Grain Size (diameter)
Area Fraction
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0.1
1
10
100
Grain Size (Diameter) [microns]

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/002119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C22C 18/00(2006.01)i; C25D 1/04(2006.01)i; H01M 4/42(2006.01)i
FI: H01M4/42; C22C18/00; C25D1/04

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)
C22C18/00; C25D1/04; H01M4/42

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<br>Y | WO 2005/045959 A1 (TOSHIBA BATTERY CO., LTD.) 19 May 2005 (2005-05-19) paragraphs [0092]-[0101], [0137]-[0138], fig. 2 | 1-6, 8-13<br>7, 14 |
| Y | JP 7-245103 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 19 September 1995 (1995-09-19) paragraphs [0033]-[0036], [0045]-[0046] | 7, 14 |
| X | JP 54-48647 A (UNIV JAGIELLONSKI) 17 April 1979 (1979-04-17) page 3, lower right column, line 17 to page 4, lower right column, line 2 | 15 |
| P, X | WO 2020/071350 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 09 April 2020 (2020-04-09) claim 8 | 1-5, 8-12 |
| A | WO 2008/096559 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 14 August 2008 (2008-08-14) | 1-15 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 25 March 2021 (25.03.2201) | 06 April 2021 (06.04.2021) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2021/002119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 2008-171762 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 24 July 2008 (2008-07-24) | 1-15 |
| A | JP 2001-273893 A (DOWA MINING CO., LTD.) 05 October 2001 (2001-10-05) | 1-15 |
| A | JP 61-224267 A (DURACELL INTERNATIONAL INCORPORATED) 04 October 1986 (1986-10-04) | 1-15 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/002119

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| WO 2005/045959 A1 | 19 May 2005 | US 2007/0111096 A1<br>paragraphs [0213]-[0232], [0296], [0298], fig. 2<br>EP 1691433 A1<br>CN 1879239 A<br>KR 10-2006-0092271 A | |
| JP 7-245103 A | 19 Sep. 1995 | (Family: none) | |
| JP 54-48647 A | 17 Apr. 1979 | DE 2833614 A1<br>page 11, line 11 to page 13, bottom line<br>BE 869491 A<br>PL 200070 A<br>FI 782393 A | |
| WO 2020/071350 A1 | 09 Apr. 2020 | (Family: none) | |
| WO 2008/096559 A1 | 14 Aug. 2008 | CN 101542791 A | |
| JP 2008-171762 A | 24 Jul. 2008 | US 2008/0170962 A1<br>CN 101226997 A | |
| JP 2001-273893 A | 05 Oct. 2001 | (Family: none) | |
| JP 61-224267 A | 04 Oct. 1986 | US 4777100 A<br>GB 2170946 A<br>GB 2200791 A<br>DE 3603342 A<br>FR 2577351 A<br>BE 904216 A<br>CH 671304 A | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/002119

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C22C 18/00(2006.01)i; C25D 1/04(2006.01)i; H01M 4/42(2006.01)i
FI: H01M4/42; C22C18/00; C25D1/04

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））

C22C18/00; C25D1/04; H01M4/42

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 | WO 2005/045959 A1 (東芝電池株式会社) 19.05.2005 (2005-05-19)<br>段落0092-0101,0137-0138,図2 | 1-6,8-13 |
| Y | | 7,14 |
| Y | JP 7-245103 A (三井金属鉱業株式会社) 19.09.1995 (1995-09-19)<br>段落0033-0036,0045-0046 | 7,14 |
| X | JP 54-48647 A (ウニヴエルジテツト・ヤギエロンスキ) 17.04.1979 (1979-04-17)<br>第3頁右下欄第17行-第4頁右下欄第2行 | 15 |
| P, X | WO 2020/071350 A1 (三井金属鉱業株式会社) 09.04.2020 (2020-04-09)<br>請求項8 | 1-5,8-12 |
| A | WO 2008/096559 A1 (松下電器産業株式会社) 14.08.2008 (2008-08-14) | 1-15 |
| A | JP 2008-171762 A (松下電器産業株式会社) 24.07.2008 (2008-07-24) | 1-15 |
| A | JP 2001-273893 A (同和鉱業株式会社) 05.10.2001 (2001-10-05) | 1-15 |

☑ 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。

* 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
"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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 25.03.2021 | 06.04.2021 |

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）
小川　進 4X 8414
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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 |
|---|---|---|
| A | JP 61-224267 A (デユラセル　インターナシヨナル　インコーポレーテツド) 04.10.1986 (1986-10-04) | 1-15 |

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/JP2021/002119

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| WO 2005/045959 A1 | 19.05.2005 | US 2007/0111096 A1<br>段落0213-0232,0296,0298,<br>FIG.2<br>EP 1691433 A1<br>CN 1879239 A<br>KR 10-2006-0092271 A | |
| JP 7-245103 A | 19.09.1995 | （ファミリーなし） | |
| JP 54-48647 A | 17.04.1979 | DE 2833614 A1<br>第11頁第11行-第13頁末行<br>BE 869491 A<br>PL 200070 A<br>FI 782393 A | |
| WO 2020/071350 A1 | 09.04.2020 | （ファミリーなし） | |
| WO 2008/096559 A1 | 14.08.2008 | CN 101542791 A | |
| JP 2008-171762 A | 24.07.2008 | US 2008/0170962 A1<br>CN 101226997 A | |
| JP 2001-273893 A | 05.10.2001 | （ファミリーなし） | |
| JP 61-224267 A | 04.10.1986 | US 4777100 A<br>GB 2170946 A<br>GB 2200791 A<br>DE 3603342 A<br>FR 2577351 A<br>BE 904216 A<br>CH 671304 A | |