

(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1月20日(20.01.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/014720 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 28/00 (2006.01) H01M 4/24 (2006.01)
C25D 1/00 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
C25D 1/04 (2006.01) H01M 4/42 (2006.01)
H01M 4/06 (2006.01) C23C 18/52 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026995
- (22) 国際出願日: 2021年7月19日(19.07.2021)
- (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 2020-122670 2020年7月17日(17.07.2020) 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1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 澤本 裕樹(SAWAMOTO, Hiroki);
〒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). 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). 来間 拓也(KURUMA, Takuya); 〒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). 梶島 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际特許事務所(SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 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).
- 規則4.17に規定する申立て:
— 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する申立て(規則4.17(ii))

(54) Title: METAL LAYER-COATED ZINC FOIL AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 金属層被覆亜鉛箔及びその製造方法

(57) Abstract: The metal layer-coated zinc foil according to the present invention has: a foil body comprising zinc as a base material; and a metal layer disposed on a surface of the foil body. A metal element contained in a coating metal layer is at least one selected from the group consisting of bismuth, indium, aluminum, gallium, tin, silver, and manganese. The coating metal layer has a thickness of preferably 5.0×10^{-1} – 3.0×10^3 nm. The coating metal layer is preferably disposed on one surface or both surfaces of the foil body. The foil body is preferably an electrolytic foil.

(57) 要約: 本発明の金属層被覆亜鉛箔は、亜鉛を母材とする箔本体と、該箔本体の表面に配置された金属層とを有する。被覆金属層に含まれる金属元素が、ビスマス、インジウム、アルミニウム、ガリウム、スズ、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。被覆金属層の厚みが 5.0×10^{-1} nm 以上 3.0×10^3 nm 以下であることが好ましい。被覆金属層が、箔本体の表面の片面又は両面に配置されることが好ましい。箔本体が、電解箔であることが好ましい。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 金属層被覆亜鉛箔及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属層被覆亜鉛箔及びその製造方法に関し、特に、一次電池又は二次電池用の負極活物質材料として好適に用いることができる金属層被覆亜鉛箔及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 本出願人は、先に、亜鉛を母材とし、ビスマスを含む亜鉛箔及びその亜鉛箔を用いた一次電池用負極活物質材料を提案した（特許文献1参照）。この亜鉛箔においては、ビスマスの含有割合が質量基準で100ppm以上10000ppm以下であり、亜鉛の結晶粒のサイズが0.2 μ m以上8 μ m以下である。この亜鉛箔を負極活物質材料として用いると、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という利点がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開WO2020/071350号パンフレット

発明の概要

[0004] 特許文献1に記載の亜鉛箔によれば、電池の長期保存中のガス発生量を実用的なレベルにまで低減させることが可能である。しかし、例えば厚さが数ミリメートル程度である薄型電池の場合、少量のガス発生であっても電池の厚みの増大が顕著になる。薄型電池は携帯電子機器の電源として用いられる場面が多いことから、電池の厚みの増大は携帯電子機器の信頼性に影響する。したがって、薄型電池はガス発生に対する要求特性が従来の電池よりも格段に厳しくなっている。

したがって本発明の課題は、特に薄型電池の負極活物質材料として用いた場合に、その電池において、ガス発生量がこれまでよりも抑制された負極活物質材料用の亜鉛箔を提供することにある。

[0005] 本発明は、亜鉛を母材とする箔本体と、該箔本体の表面に配置された金属層とを有する、金属層被覆亜鉛箔であって、前記金属層に含まれる金属元素が、ビスマス、インジウム、アルミニウム、ガリウム、スズ、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、金属層被覆亜鉛箔を提供することによって前記の課題を解決したものである。

図面の簡単な説明

[0006] [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ェアのキャプチャ像である。

発明を実施するための形態

[0007] 以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき説明する。本発明の金属層被覆亜鉛箔は、亜鉛を母材とする箔本体と、その箔本体の表面（片面又は両面）に配置された金属層とを有するものである。

1. 亜鉛を母材とする箔本体

まず、亜鉛を母材とする箔本体（以下、「亜鉛箔」ともいう。）の好ましい実施形態について説明する。

前記の「亜鉛を母材とする」とは、箔本体のうち、亜鉛元素が好ましくは80質量%以上の含有率であることをいう。亜鉛元素の含有率は、ICP発光分光分析法により測定することができる。

[0008] 1-1. 亜鉛箔の結晶粒のサイズ

本発明で用いられる箔本体は、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らは考えている。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0.2 μm 以上50.0 μm 以下とするこ

とが好ましく、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $50.0\ \mu\text{m}$ 以下とすることが更に好ましく、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $30.0\ \mu\text{m}$ 以下とすることが一層好ましく、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以上 $26.0\ \mu\text{m}$ 以下とすることが更に一層好ましく、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以上 $26.0\ \mu\text{m}$ 以下とすることが特に好ましい。箔本体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。

[0009] 1-2. 亜鉛箔の結晶粒サイズの測定方法

本発明で用いられる箔本体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。ウルトラマイ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 Processing」内の「Background Subtraction」、「Normalize Intensity Histogram」、「Dynamic Background Subtraction」のチェックを外した状態の「Binning」が 4×4 （ 160×120 ）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 $30 \pm 1\ \text{fps}$ 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 Processing Function」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 $15 \pm 1\ \text{mm}$ とし、「Image

Processing」内の「Background Subtraction」、「Normalize Intensity Histogram」、「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。

1-3. 亜鉛箔の結晶構造

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 $94.8 \pm 1^{\circ}$ 及び $57 \pm 1^{\circ}$ の場合と、回転軸が下記の（2）で表され、回転角が $34.8 \pm 1^{\circ}$ 及び $64.3 \pm 1^{\circ}$ 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：20 kV、アパーチャー径：60 μm 、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。

[0010] [数1]

$$(1) \quad \langle \bar{1} \ 2 \ \bar{1} \ 0 \rangle$$

$$(2) \quad \langle \bar{1} \ 1 \ 0 \ 0 \rangle$$

[0011] 1－4．亜鉛箔の含有金属元素

本発明に用いられる箔本体は、上述のとおり亜鉛を母材とするものであり、亜鉛が100質量%のものでもよいが、亜鉛以外の少量の別の金属元素を含んでいることが好ましい。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、アルミニウム、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、アルミニウム、スズ、銀及び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更に好ましい。特に、ビスマスを用いることがより更に一層好ましい。

[0012] 1－5．亜鉛箔の含有金属元素の含有割合

電池の保存中のガス発生を効果的に抑制する観点から、箔本体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、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。箔本体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、塩酸等の酸性水溶液に箔本体を溶解させた後、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。

[0013] 1－6. 亜鉛箔含有金属元素のビスマス

前記の金属元素のうち、特にビスマスが箔本体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、箔本体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以下であることがより更に好ましい。

[0014] 1－7. 亜鉛箔含有金属元素の鉛とカドミウム

本発明に用いられる箔本体には、不可避免の不純物として、鉛又はカドミウムが含まれることがある。しかしながら、環境負荷を軽減する観点から鉛は非含有であることが望ましい。箔本体が鉛を含有したとしても、その含有割合は極力低いことが望ましい。具体的には、鉛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。箔本体における鉛の含有割合は、ICP発光分光分析法によって測定される。また、カドミウムも同様に、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。

[0015] 1－8. 亜鉛箔含有金属元素の存在状態

箔本体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箔本体の断面を、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。

[0016] 箔本体中の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。な

お、存在状態が均一か否かは、後述する金属元素のマッピング像の観察によって確認することができる。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、箔本体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、粒界の存在が分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、粒界の存在が分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、箔本体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。

[0017] 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、粒界の存在が分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箔本体を製造している。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のが初めて可能となった。

[0018] 本発明に用いられる箔本体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。

[0019] 1－9. 亜鉛箔の見かけ密度

本発明に用いられる箔本体は、従来知られている亜鉛箔、例えば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。

[0020] 箔本体の見かけ密度の値は、具体的には 3.0 g/cm^3 以上 7.0 g/cm^3 以下であることが好ましく、 4.0 g/cm^3 以上 7.0 g/cm^3 以下であることが更に好ましく、 5.0 g/cm^3 以上 7.0 g/cm^3 以下であることが一層好ましい。箔本体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箔本体の好適な製造方法については後述する。

[0021] 前記の見かけ密度とは、箔本体の外形測定によって求められる体積と、箔本体の質量とから算出される値である。箔本体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。箔本体の平面視での面積を、箔本体の縦及び横の寸法から算出する。箔本体の厚みを、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掛け密度を外形測定による見掛け密度ともいう。なお、亜鉛箔の見掛け密度と箔本体の見掛け密度とは厳密には異なるが、箔本体の表面に設けられた金属層はその厚みが極めて薄いので、亜鉛箔の見掛け密度と箔本体の見掛け密度とは実質的に同一視できる。

[0022] 1－10. 亜鉛箔の見かけ密度以外のその他の密度

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JIS Z 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。

[0023] 1－1.1. 亜鉛箔の厚み

上述した箔本体の見かけ密度に関連し、当該箔本体は、その厚みが好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $15\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下、更に一層好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上 $400\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下という薄型のものである。箔本体の厚みは上述したとおりマイクロメーターによって測定される。

[0024] 2. 箔本体の製造方法

続いて、箔本体の好適な製造方法について説明する。箔本体は、前述した圧延法により製造することもできるが、電解法によって製造することが好ましい。

[0025] 2－1. 電解法

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。電解法により得られた箔を「電解箔」ともいう。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箔本体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。

[0026] 2－2. 電解法の電解液

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 10ppm 以上 10000ppm

以下であることが好ましく、 15 ppm 以上 8000 ppm 以下であることが更に好ましく、 20 ppm 以上 7000 ppm 以下であることが一層好ましく、 30 ppm 以上 6500 ppm 以下であることが更に一層好ましく、 30 ppm 以上 6000 ppm 以下であることが特に好ましく、 400 ppm 以上 6000 ppm 以下であることがとりわけ好ましい。

[0027] 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。

[0028] 2-3. 電解装置

目的とする見かけ密度を有する箔本体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。

[0029] 2-4. 循環速度

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箔本体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 $0.001 \text{ L} / (\text{min} \cdot \text{mm}^2)$ 以上 $1 \text{ L} / (\text{min} \cdot \text{mm}^2)$ 以下に設定することが好ましく、 $0.002 \text{ L} / (\text{min} \cdot \text{mm}^2)$ 以上 $0.6 \text{ L} / (\text{min} \cdot \text{mm}^2)$ 以下に設定することが更に好ましく、 $0.003 \text{ L} / (\text{min} \cdot \text{mm}^2)$ 以上 $0.4 \text{ L} / (\text{min} \cdot \text{mm}^2)$ 以下に設定することが一層好ましく、 $0.005 \text{ L} / (\text{min} \cdot \text{mm}^2)$ 以上 $0.04 \text{ L} / (\text{min} \cdot \text{mm}^2)$ 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、電着電極長さ（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。

[0030] 2-5. 電流密度

電解を行うときの電流密度は、得られる箔本体における亜鉛の結晶粒の大きさや、箔本体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箔本体を容易に得ることができる。この観点から、電流密度を 1000 A/m^2 以上 10000 A/m^2 以下に設定することが好ましく、 1000 A/m^2 以上 6000 A/m^2 以下に設定することが更に好ましく、 1000 A/m^2 以上 4000 A/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 500 A/m^2 程度と低いものである。

[0031] 2-6. 電解条件

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°C 以上 90°C 以下に設定する。電解液の温度は、より好ましくは 20°C 以上 90°C 以下であり、更に好ましくは 30°C 以上 80°C 以下であり、より更に好ましくは 30°C 以上 70°C 以下である。箔本体の厚みが、目的とする値となるまで行う。

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、目的とする箔本体を得る。

[0032] 3. 被覆金属層

次に、前述の箔本体の表面に配置された被覆金属層（以下、単に「金属層」ともいう。）について説明する。

この金属層は、後述する被覆形成手段により、箔本体の表面の片面又は両面に配置される。

[0033] 3-1. 被覆金属層に含まれる金属元素

前記金属層に含まれる金属元素としては、ビスマス、インジウム、アルミニウム、ガリウム、スズ、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、特にガス発生が更に抑制される観点からビスマス及びインジウムの少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0034] 3-2. 被覆金属層の厚み

前記金属層の厚みは、 $5.0 \times 10^{-1} \text{ nm}$ 以上 $3.0 \times 10^3 \text{ nm}$ 以下が好ましい。更に好ましくは 1.0 nm 以上 $1.0 \times 10^3 \text{ nm}$ 以下、一層好ましくは $1.0 \times 10^1 \text{ nm}$ 以上 $5.0 \times 10^2 \text{ nm}$ 以下である。この範囲で被覆金属層を形成することによって、ガス発生を効果的に抑制できる。金属層の厚みは、後述する発光表面分析装置によって測定される。

[0035] 前記金属層は、前記箔本体の表面の片面又は両面に配置される。

前記箔本体の両面に配置される場合、箔本体の一方の面と他方の面とで前記金属層の厚みが異なり、一方の面の厚み (T_c) よりも他方の面の厚み (T_s) の方が大きいことが好ましい。具体的には、厚みの比率 (T_s/T_c) が2以上であることが好ましく、2.3以上であることが更に好ましい。 T_s/T_c の上限は好ましくは5.0である。こうすることで、放電特性とガス発生抑制を両立させることができるという有利な効果が奏される。

箔本体が例えば電解箔から構成される場合には、一方の面は箔本体の電極面（以下「C面」ともいう。）であり、他方の面は電解液に接する析出面（以下「S面」ともいう。）である。この場合の金属層の厚みは、C面の厚み (T_c) よりもS面の厚み (T_s) の方が大きいことが、前記の効果が一層顕著になる点から好ましい。

箔本体の各面のうち、どちらがC面で、どちらがS面であるかは、表面観察によって判別可能である。具体的には、C面はS面に比べて平滑であり、比表面積が小さい。また、結晶粒の大きさはS面よりもC面の方が小さい。

[0036] 3-3. 金属層被覆亜鉛箔の厚み

前記被覆金属層及び前記箔本体を有する金属層被覆亜鉛箔は、その厚みが

好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $800\text{ }\mu\text{m}$ 以下、一層好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下という薄型のものである。金属層被覆亜鉛箔の厚みは、箔本体の厚みと同様の方法によって測定される。このような薄型の金属層被覆亜鉛箔は、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。

[0037] 4. 被覆金属層の製造方法

続いて、被覆金属層の製造方法、すなわち箔本体への金属層被覆の形成方法について説明する。

被覆形成手段としては、スパッタリング法やPVD法、CVD法、還元めっき法、電気めっき法、あるいは置換めっき法などを用いることができる。これらの被覆形成手段のうち、置換めっき法を用いることが、箔本体を電解法で製造するときの工程の連続性の観点から好ましい。

[0038] 4-1. 置換めっき法

置換めっき法とは、イオン化傾向の差を利用しためっき方法のことであり、金属層の形成に優れた方法である。以下に置換めっき法の好適な一実施態様について説明する。

置換めっき法用の置換めっき液として、任意の濃度を有する金属元素の硝酸水溶液、あるいはその他の酸性水溶液を用意し、それをイオン交換水に溶解させる。

金属元素としては、前述したとおり、ビスマス、インジウム、アルミニウム、ガリウム、スズ、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、特にガス発生が更に抑制される観点からビスマス及びインジウムの少なくとも一種を用いることが好ましい。

置換めっき液中の金属元素の濃度は、目的とする金属元素の種類や被覆金属層の厚み、その他の条件により適宜選択することができる。金属元素としてビスマスを用いる場合には、置換めっき液におけるビスマスの濃度は、 0.1 mg/L 以上 100000.0 mg/L 以下に調整することが好ましい。

。この場合、ビスマス化合物として硝酸ビスマスを用いることができる。金属元素としてインジウムを用いる場合には、置換めっき液におけるインジウムの濃度は、 0.1 mg/L 以上 100000.0 mg/L 以下に調整することが好ましい。

置換めっき液中には必要に応じて、エチレンジアミン四酢酸等のキレート剤を初めとする各種錯化剤を添加してもよい。また、置換めっき液に、アンモニア水や水酸化ナトリウム溶液などのアルカリ性溶液を添加して、置換めっき液のpHを所定の範囲に調整してもよい。

このようにして調製された置換めっき液に箔本体を、浸漬させることにより、金属層が被覆された箔本体を得ることができる。浸漬温度及び浸漬時間は、金属層の厚みに応じて適切に調整すればよい。

[0039] 4-2. 電気めっき法

電気めっき法とは、電流を使用しためっき方法のことであり、金属層の形成に優れた方法である。以下に電気めっき法の好適な一実施態様について説明する。

電気めっき法用の電気めっき液として、任意の濃度を有する金属元素の硝酸水溶液、あるいはその他の酸性水溶液を用意する。

金属元素としては、前述したとおり、ビスマス、インジウム、アルミニウム、ガリウム、スズ、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、特にガス発生が更に抑制される観点からビスマス、インジウム及びスズの少なくとも一種を用いることが好ましい。

電気めっき液中の金属元素の濃度は、目的とする金属元素の種類や被覆金属層の厚み、その他の条件により適宜選択することができる。金属元素としてスズを用いる場合には、電気めっき液におけるスズの濃度は、 1.0 g/L 以上 100.0 g/L 以下に調整することが好ましい。この場合、スズ化合物として硝酸スズを用いることができる。金属元素としてインジウムを用いる場合には、電気めっき液におけるインジウムの濃度は、 1.0 g/L 以

上100.0g/L以下に調整することが好ましい。

電気めっき液中には必要に応じて、エチレンジアミン四酢酸等のキレート剤を初めとする各種錯化剤を添加してもよい。また、電気めっき液に、アンモニア水や水酸化ナトリウム溶液などのアルカリ性溶液を添加して、電気めっき液のpHを所定の範囲に調整してもよい。

このようにして調製されためっき液に箔本体を浸漬させ、通電させることにより、金属層が被覆された箔本体を得ることができる。通電時の電流密度、浸漬温度及び時間は、目的とする金属層の表面状態や厚みに応じて適切に調整すればよい。

通電に際しては、電気めっき液に浸漬した箔本体をカソードとして用いるとともに、対極をアノードとして用いる。箔本体の各面に金属層を形成する場合には、箔本体の各面に対向するように一对の対極を配置することが好ましい。

対極としては、箔本体に被覆する金属層と同一種の金属からなる平板を用いることが好ましい。これによって、電気めっき中の金属元素の濃度を通電中一定とすることができる。

[0040] 5. 電池用負極活物質材料

以上のようにして得られた金属層被覆亜鉛箔は、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。この一次電池としては、例えばマンガン亜鉛電池及び空気亜鉛電池が挙げられる。また二次電池としては、例えばニッケル亜鉛電池及び空気亜鉛電池が挙げられる。本発明の金属層被覆亜鉛箔は、特に薄型電池の電池用負極活物質材料として好適に用いられる。更に、金属層被覆亜鉛箔自体が導電性を有することから、該亜鉛箔は集電体としても機能する。これによって、集電体を用いることなく、金属層被覆亜鉛箔そのものを負極として用いることも可能である。

[0041] 薄型電池とは、その厚みが例えば最大でも数ミリメートル以下のものである。多くの薄型電池はその外装ケースが従来の電池（例えば、円筒状のニッケルめっき鉄製外装ケース）よりも柔らかい素材、例えば金属ラミネート樹

脂フィルムや耐熱性樹脂フィルムなどの樹脂製である。薄型電池の一例として、正極、電解質及び負極を1ユニットとする発電要素と、該発電要素を収容する樹脂製外装体とを構成要素とする電池が挙げられる。かかる電池においてはガス発生に起因する電池の膨張が起こりやすいところ、本発明の金属層被覆亜鉛箔を用いることでガス発生を効果的に抑制できる。

薄型電池においては、正極、電解質及び負極を1ユニットする構造体の厚みが一般に5 mm以下という薄いものである。薄型電池においては、前記ユニットを単一で用いるのが好ましい。

実施例

[0042] 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、「%」又は「ppm」は、質量基準で表した「質量%」又は「質量ppm」を意味する。

[0043] [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50 g/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200 g/Lとした。ここへ硝酸ビスマスを追加した。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750 ppmとなるように調整した。

(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。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通電を行った。電解液の循環速度は0.029 L/(min·mm²)とし、電流密度は2000 A/m²とした。この条件で電解を行い、電解箔からなる厚み50 μmの箔本体を得た。

(3) 置換めっき液の調製

硝酸ビスマス进行イオン交換水に溶解させた。ビスマスの濃度は36 mg/Lになるように調整した。そこへアンモニア水を追加してpH6に調整し、

置換めっき液とした。

(4) 箔本体への表面処理

前記(2)で得られた箔本体を、前記(3)で得られた25℃の置換めっき液に5分浸漬し、金属ビスマス層被覆亜鉛箔を得た。

[0044] 〔実施例2〕

表面処理液のビスマス濃度を50mg/Lとし、エチレンジアミン四酢酸を硝酸ビスマスと等モル添加した以外は実施例1と同様に置換めっき液を調製した。

また、箔本体の浸漬時間を10分としたこと以外は実施例1と同様に金属ビスマス層被覆亜鉛箔を得た。

[0045] 〔実施例3〕

硝酸ビスマスの代わりに硝酸インジウムに変更し、インジウム濃度が960mg/Lになるように調整し、水酸化ナトリウムを添加してpH6.5に調整したこと以外は実施例1と同様に置換めっき液を調製した。

また、箔本体の浸漬時間を30秒としたこと以外は実施例1と同様に金属インジウム層被覆亜鉛箔を得た。

[0046] 〔実施例4〕

電気めっき液として、インジウムの濃度が30000mg/Lになるように調整した電気インジウムめっき液DAIN IN-161(大和化成社製)を用いた。アノードとしてインジウム板(ニラコ社製)を用いた。カソードとして前記(2)で得られた箔本体を用いた。2枚のアノードの間にカソードを配置した。電気めっき液を30℃に保った状態下に、箔本体の表面に所定の厚みを有する金属層が形成されるように、アノードとカソードとの間に通電を行い、金属インジウム層被覆亜鉛箔を得た。電流密度は1A/cm²とした。

[0047] 〔実施例5〕

電気めっき液として、スズの濃度が20000mg/Lになるように調整した電気スズめっき液DAIN TINGOOD 101(大和化成社製)

を用いた。アノードとしてスズ板（ニラコ社製）を用いた。電気めっき液を25℃に保った状態下に、電流密度を2 A/cm²に設定して通電を行った。これら以外は実施例4と同様にして金属スズ層被覆亜鉛箔を得た。

[0048] [比較例1]

実施例1の(2)で得られた厚さ50 μmの箔本体を、前記の(3)と(4)の金属層被覆処理をしないでそのまま用いた。

[0049] [評価]

実施例及び比較例で得られた亜鉛箔について、各元素の含有割合、亜鉛の結晶粒のサイズ及び亜鉛箔の見かけ密度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に示す。

[0050] [ガス発生量の測定]

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。

[0051] [被覆金属層に含まれる金属元素の判別と被覆金属層の厚みの測定]

亜鉛箔の被覆処理面における被覆金属層に含まれる金属元素の判別と、被覆金属層の厚みの測定とを、マークス型高周波グロー放電発光表面分析装置（GD-OES、堀場製作所製、JY-5000RF）を用いて行った。

判別と測定（出力＝30W）は、亜鉛箔をその表面からアルゴンスパッタリングで掘り下げ、検出される各金属元素の強度を測定しながら行った。スパッタリングはパルスモードで行い、スパッタレートは、Cu換算値の14.5 nm/sを採用し、スパッタ時間を掘り下げ深さに換算した。具体的には、金属元素は、ビスマス、インジウム、アルミニウム、ガリウム、スズ、銀及びマンガンの7種の元素を測定した。得られた各元素のデプスプロファイルから、強度が0.2 Volt以上でピークトップが存在する元素を被覆金属層に含まれる金属元素と判別した。

金属層の厚みは、判別した金属元素のデプスプロファイルに基づき、最表面を出発点とし、最大強度に対して強度が $1/5$ まで低下した時間に基づき、前記のスパッタレートを用いて算出した。

なお、複数の金属種のピークトップが存在する場合、ピークトップ位置は必ずしも金属層被覆亜鉛箔の最表面のみに位置するとは限られず、最表面と亜鉛層の中間に位置する場合があります。複数の金属種のピークトップが観察される場合において、金属層の厚みは最表面を出発点とし、金属元素の強度がピークトップの $1/5$ となる複数の時間のうち、最も亜鉛層に近い時間を終点として選択し、当該時間に基づき、前記のスパッタレートを用いて金属層の厚みを算出することができる。

[0052]

[表1]

亜鉛箔				被覆金属層				金属被覆亜鉛箔			
他の金属元素量（質量基準ppm）				亜鉛箔の 結晶粒サイズ （μm）	亜鉛箔の 見かけ密度 （g/cm ³ ）	金属元素	金属層の厚み（nm）			ガス発生量 （μL/cm ² /day）	
Bi	Al	Pb	カソード面 の厚み（T _C ）				電解液面 の厚み（T _S ）	厚みの比率 （T _S /T _C ）			
実施例	1	750	200	30	6.6	6.4	Bi	4.0	1.5×10 ¹	3.8	5.5
	2	750	200	30	6.6	6.4	Bi	1.2×10 ¹	4.4×10 ¹	3.7	3.9
	3	750	200	30	6.6	6.4	In	1.8×10 ²	4.5×10 ²	2.5	4.7
	4	750	200	30	6.6	6.4	In	4.2×10 ²	9.4×10 ²	2.2	5.6
	5	750	200	30	6.6	6.4	Sn	5.6×10 ²	1.1×10 ³	2.0	5.8
比較例	1	750	200	30	6.6	6.4	-	-	-	-	6.4

[0053] 表1に示す結果から明らかなとおり、各実施例で得られた金属層被覆亜鉛箔は、比較例の亜鉛箔に比べてガスの発生量が抑制されていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明によれば、特に薄型電池の負極活物質材料として用いた場合に、その電池において、ガス発生量がこれまでよりも抑制された負極活物質材料用の亜鉛箔が提供される。

請求の範囲

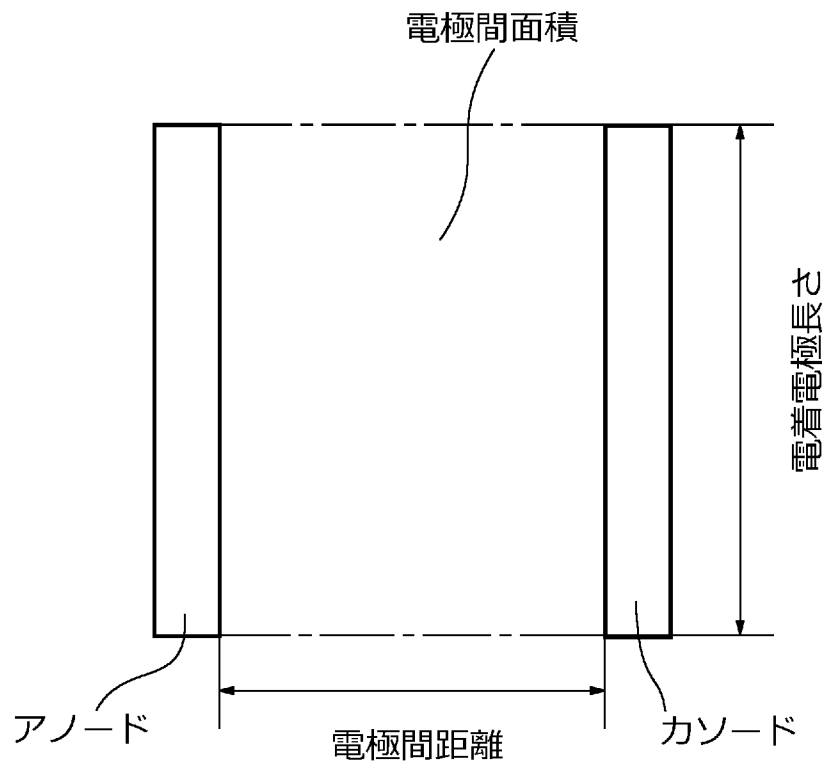
- [請求項1] 亜鉛を母材とする箔本体と、該箔本体の表面に配置された金属層とを有する、金属層被覆亜鉛箔であって、
- 前記金属層に含まれる金属元素が、ビスマス、インジウム、アルミニウム、ガリウム、スズ、銀及びマンガンからなる群より選択される少なくとも一種である、金属層被覆亜鉛箔。
- [請求項2] 前記金属層に含まれる前記金属元素が、ビスマス、インジウム及びスズの少なくとも一種である、請求項1に記載の金属層被覆亜鉛箔。
- [請求項3] 前記金属層に含まれる前記金属元素が、ビスマス及びインジウムの少なくとも一種である、請求項1又は2に記載の金属層被覆亜鉛箔。
- [請求項4] 前記金属層の厚みが、 $5.0 \times 10^{-1} \text{ nm}$ 以上 $3.0 \times 10^3 \text{ nm}$ 以下である、請求項1ないし3のいずれか一項に記載の金属層被覆亜鉛箔。
- [請求項5] 前記金属層が、前記箔本体の表面の片面又は両面に配置される請求項1ないし4のいずれか一項に記載の金属層被覆亜鉛箔。
- [請求項6] 前記金属層が前記箔本体の両面に配置され、前記金属層の厚みが、一方の面と他方の面とで異なる請求項5に記載の金属層被覆亜鉛箔。
- [請求項7] 前記箔本体が電解箔である、請求項1ないし6のいずれか一項に記載の金属層被覆亜鉛箔。
- [請求項8] 前記金属層の一方の面の厚み (T_c) に対する他方の面の厚み (T_s) の比率 (T_s / T_c) が2以上である請求項7に記載の金属層被覆亜鉛箔。
- [請求項9] 前記箔本体が、亜鉛を母材とし、亜鉛以外の金属元素を含む、請求項1ないし8のいずれか一項に記載の金属層被覆亜鉛箔。
- [請求項10] 前記箔本体に含まれる前記金属元素が、ビスマス、インジウム、アルミニウム、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に記載の金属層被覆亜鉛箔。

- [請求項11] 前記箔本体に含まれる前記金属元素が、ビスマスである、請求項9又は10に記載の金属層被覆亜鉛箔。
- [請求項12] 前記箔本体に含まれる前記金属元素の含有割合が、前記箔本体に対して質量基準で10ppm以上10000ppm以下である、請求項1ないし11のいずれか一項に記載の金属層被覆亜鉛箔。
- [請求項13] 請求項1ないし12のいずれか一項に記載の金属層被覆亜鉛箔の製造方法であって、亜鉛を母材とする箔本体の表面に被覆形成手段によって、ビスマス、インジウム、アルミニウム、ガリウム、スズ、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金属元素を含む金属層を形成する、金属層被覆亜鉛箔の製造方法。
- [請求項14] 前記被覆形成手段が置換めっき法である、請求項13に記載の製造方法。
- [請求項15] 前記箔本体を、ビスマス、インジウム、アルミニウム、ガリウム、スズ、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の金属元素のイオンを含む置換めっき液に浸漬させる、請求項13又は14に記載の製造方法。
- [請求項16] 前記置換めっき液に含まれるイオンとなる金属元素が、ビスマス及びインジウムの少なくとも一種である、請求項15に記載の製造方法。
- [請求項17] 前記被覆形成手段が電気めっき法である、請求項13に記載の製造方法。
- [請求項18] 前記箔本体を、ビスマス、インジウム、アルミニウム、ガリウム、スズ、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金属元素のイオンを含む電気めっき液に浸漬させ、所定の厚みを有する該金属元素を含む層が形成されるように通電する、請求項13又は17に記載の製造方法。
- [請求項19] 前記電気めっき液に含まれるイオンとなる金属元素が、ビスマス及びインジウムの少なくとも一種である、請求項18に記載の製造方法。

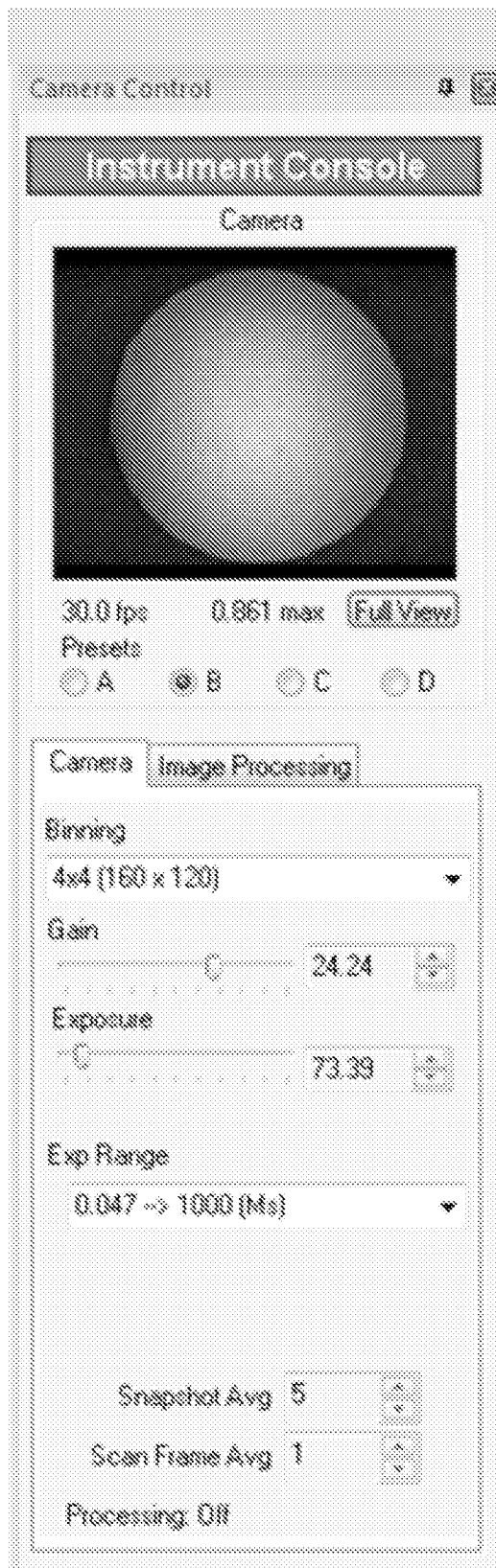
。

[請求項20] 請求項1ないし12のいずれか一項に記載の金属層被覆亜鉛箔を用いた、電池用負極活物質材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 28/00(2006.01)i; **C25D 1/00**(2006.01)i; **C25D 1/04**(2006.01)i; **H01M 4/06**(2006.01)i; **H01M 4/24**(2006.01)i;
H01M 4/38(2006.01)i; **H01M 4/42**(2006.01)i; **C23C 18/52**(2006.01)i
 FI: C23C28/00 A; C25D1/00 311; H01M4/06 T; H01M4/24 H; H01M4/38 Z; H01M4/42; C23C18/52 Z; 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)

C23C28/00; C25D1/00; C25D1/04; H01M4/06; H01M4/24; H01M4/38; H01M4/42; C23C18/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 05-174813 A (SHIN-KOBE ELECTRIC MACHINERY CO., LTD.) 13 July 1993 (1993-07-13) paragraph [0014], fig. 1	1-5, 13-20
Y		7, 9-12
A		6
X	JP 62-241260 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 21 October 1987 (1987-10-21) page 2, upper left column, line 13 to upper right column, line 6, fig. 1, 2	1, 2, 4, 5, 20
Y		7-12
A		6
X	JP 2010-504428 A (THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST) 12 February 2010 (2010-02-12) paragraphs [0064]-[0067]	1, 4, 5, 13-15, 17, 18

☒ 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

24 September 2021

Date of mailing of the international search report

12 October 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026995**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020/071350 A1 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 09 April 2020 (2020-04-09) paragraphs [0026]-[0031]	7-12
A	JP 2015-72832 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 16 April 2015 (2015-04-16) paragraph [0042]	1-20
A	JP 2010-518585 A (POWERGENIX SYSTEMS, INC.) 27 May 2010 (2010-05-27) paragraphs [0087]-[0102]	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/026995

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	05-174813	A	13 July 1993	(Family: none)	
JP	62-241260	A	21 October 1987	(Family: none)	
JP	2010-504428	A	12 February 2010	US 2010/0143741	A1
				paragraphs [0100]-[0103]	
				GB 618460	D
				WO 2008/035045	A2
				EP 2064366	A2
				CA 2663064	A
				KR 10-2009-0058572	A
				CN 101517125	A
				AU 2007298837	A
WO	2020/071350	A1	09 April 2020	(Family: none)	
JP	2015-72832	A	16 April 2015	(Family: none)	
JP	2010-518585	A	27 May 2010	US 2010/0092857	A1
				paragraphs [0108]-[0123]	
				WO 2008/100831	A1
				EP 2130247	A1
				CN 101026234	A
				CA 2676606	A
				KR 10-2009-0109550	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 28/00(2006.01)i; C25D 1/00(2006.01)i; C25D 1/04(2006.01)i; H01M 4/06(2006.01)i; H01M 4/24(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/42(2006.01)i; C23C 18/52(2006.01)i FI: C23C28/00 A; C25D1/00 311; H01M4/06 T; H01M4/24 H; H01M4/38 Z; H01M4/42; C23C18/52 Z; 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）） C23C28/00; C25D1/00; C25D1/04; H01M4/06; H01M4/24; H01M4/38; H01M4/42; C23C18/52 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>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			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																						
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																															
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 05-174813 A（新神戸電機株式会社）13.07.1993（1993-07-13） 段落[0014]，図1</td> <td>1-5, 13-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7, 9-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 62-241260 A（松下電器産業株式会社）21.10.1987（1987-10-21） 第2頁左上欄第13行-右上欄第6行，第1，2図</td> <td>1, 2, 4, 5, 20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-504428 A（ザ クイーンズ ユニバーシティ オブ ベルファスト）12.02.2010 （2010-02-12） 段落[0064]-[0067]</td> <td>1, 4, 5, 13- 15, 17, 18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2020/071350 A1（三井金属鉱業株式会社）09.04.2020（2020-04-09） 段落[0026]-[0031]</td> <td>7-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-72832 A（株式会社日本触媒）16.04.2015（2015-04-16） 段落[0042]</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 05-174813 A（新神戸電機株式会社）13.07.1993（1993-07-13） 段落[0014]，図1	1-5, 13-20	Y		7, 9-12	A		6	X	JP 62-241260 A（松下電器産業株式会社）21.10.1987（1987-10-21） 第2頁左上欄第13行-右上欄第6行，第1，2図	1, 2, 4, 5, 20	Y		7-12	A		6	X	JP 2010-504428 A（ザ クイーンズ ユニバーシティ オブ ベルファスト）12.02.2010 （2010-02-12） 段落[0064]-[0067]	1, 4, 5, 13- 15, 17, 18	Y	WO 2020/071350 A1（三井金属鉱業株式会社）09.04.2020（2020-04-09） 段落[0026]-[0031]	7-12	A	JP 2015-72832 A（株式会社日本触媒）16.04.2015（2015-04-16） 段落[0042]	1-20
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																														
X	JP 05-174813 A（新神戸電機株式会社）13.07.1993（1993-07-13） 段落[0014]，図1	1-5, 13-20																														
Y		7, 9-12																														
A		6																														
X	JP 62-241260 A（松下電器産業株式会社）21.10.1987（1987-10-21） 第2頁左上欄第13行-右上欄第6行，第1，2図	1, 2, 4, 5, 20																														
Y		7-12																														
A		6																														
X	JP 2010-504428 A（ザ クイーンズ ユニバーシティ オブ ベルファスト）12.02.2010 （2010-02-12） 段落[0064]-[0067]	1, 4, 5, 13- 15, 17, 18																														
Y	WO 2020/071350 A1（三井金属鉱業株式会社）09.04.2020（2020-04-09） 段落[0026]-[0031]	7-12																														
A	JP 2015-72832 A（株式会社日本触媒）16.04.2015（2015-04-16） 段落[0042]	1-20																														
☒ 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</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</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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																			
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																															
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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																															
"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	"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																															
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																															
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																
国際調査を完了した日 24.09.2021		国際調査報告の発送日 12.10.2021																														
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） 萩原 周治 4E 9835 電話番号 03-3581-1101 内線 3425																														

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 2010-518585 A (パワージェニックス システムズ, インコーポレーテッド) 27.05.2010 (2010 - 05 - 27) 段落[0087]-[0102]	1-20

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/JP2021/026995

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	05-174813	A	13.07.1993	(ファミリーなし)	
JP	62-241260	A	21.10.1987	(ファミリーなし)	
JP	2010-504428	A	12.02.2010	US 2010/0143741 A1	
				[0100]-[0103]	
				GB 618460 D	
				WO 2008/035045 A2	
				EP 2064366 A2	
				CA 2663064 A	
				KR 10-2009-0058572 A	
				CN 101517125 A	
				AU 2007298837 A	
WO	2020/071350	A1	09.04.2020	(ファミリーなし)	
JP	2015-72832	A	16.04.2015	(ファミリーなし)	
JP	2010-518585	A	27.05.2010	US 2010/0092857 A1	
				[0108]-[0123]	
				WO 2008/100831 A1	
				EP 2130247 A1	
				CN 101026234 A	
				CA 2676606 A	
				KR 10-2009-0109550 A	