

(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
2016年3月17日(17.03.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/039349 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/28 (2006.01) H01M 10/30 (2006.01)
H01M 2/02 (2006.01) H01M 12/08 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/075497
- (22) 国際出願日: 2015年9月8日(08.09.2015)
- (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 2014-184213 2014年9月10日(10.09.2014) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 橋本 直美(HASHIMOTO Naomi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 鬼頭 賢信(KITOH Kenshin); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Ai-

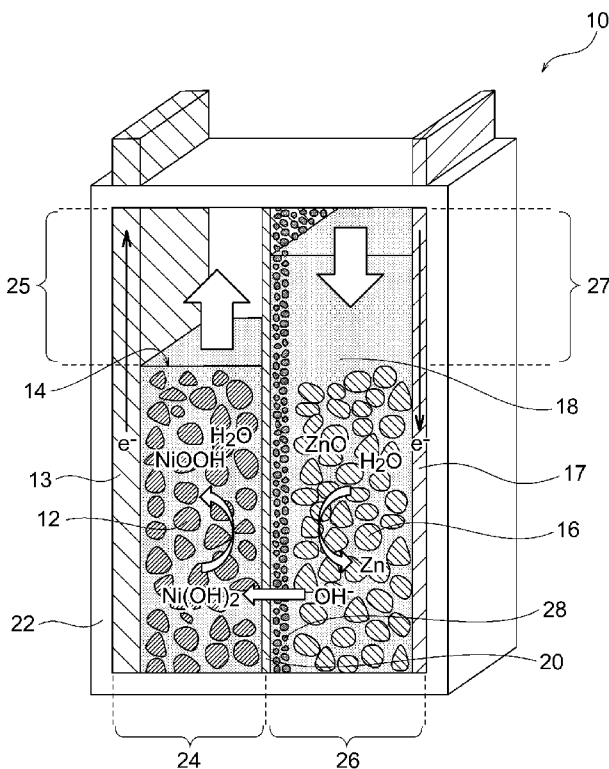
chi (JP). 権田 裕一(GONDA Yuichi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム I I 3階 マクスウェル国際特許事務所 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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

[続葉有]

(54) Title: SECONDARY CELL USING HYDROXIDE-ION-CONDUCTIVE CERAMIC SEPARATOR

(54) 発明の名称: 水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータを用いた二次電池



(57) Abstract: Provided is a secondary cell provided with a positive electrode, a negative electrode, an alkaline electrolytic solution, a separator structure, and a resin container. The separator structure includes a ceramic separator comprising an inorganic solid electrolyte body exhibiting hydroxide-ion conductivity, and, as desired, also includes a resin frame and/or a resin film surrounding the outer periphery of the ceramic separator. The separator structure is bonded to the resin container with an adhesive interposed therebetween, and/or the ceramic separator is bonded to the resin frame and/or the resin film with an adhesive interposed therebetween. The adhesive is selected from epoxy-resin-based adhesives, natural-resin-based adhesives, modified-olefin-resin-based adhesives, and modified-silicone-resin-based adhesives. The weight change of the adhesive when immersed in a 9 mol/L KOH aqueous solution for 672 hours at 25°C while in a solidified form is 5% or less. The present invention thereby provides a highly reliable secondary cell in which a ceramic separator or a separator structure including the ceramic separator is reliably bonded to a resin member such as a resin container.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/039349 A1



ロシア (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:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

正極と、負極と、アルカリ電解液と、セパレータ構造体と、樹脂製容器とを備えた二次電池が提供される。セパレータ構造体は、水酸化物イオン伝導性を有する無機固体電解質体からなるセラミックスセパレータ、及び所望によりセラミックスセパレータの外周を取り囲む樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムを含む。セパレータ構造体が接着剤を介して樹脂製容器に接着され、且つ／又はセラミックスセパレータが接着剤を介して樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムに接着されている。接着剤は、エポキシ樹脂系接着剤、天然樹脂系接着剤、変性オレフィン樹脂系接着剤及び変成シリコン樹脂系接着剤から選択され、固化された形態で 9 mol/L の KOH 水溶液に 25°C で 672 時間浸漬した場合における重量変化が 5% 以下のものである。本発明により、セラミックスセパレータやそれを含むセパレータ構造体が樹脂製容器等の樹脂製部材に確実に接合された、信頼性の高い二次電池が提供される。

明 細 書

発明の名称：

水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータを用いた二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータを用いた二次電池に関する。

背景技術

[0002] ニッケル亜鉛二次電池や亜鉛空気二次電池等の亜鉛二次電池は古くから開発及び検討がなされてきたものの、未だ実用化に至っていない。これは、充電時に負極を構成する亜鉛がデンドライトという樹枝状結晶を生成し、このデンドライトがセパレータを突き破って正極と短絡を引き起こすという問題があるためである。したがって、ニッケル亜鉛二次電池や亜鉛空気二次電池等の亜鉛二次電池において、亜鉛デンドライトによる短絡を防止する技術が強く望まれている。

[0003] そのような問題ないし要望に対処すべく、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータを用いた電池が提案されている。例えば、特許文献1（国際公開第2013/118561号）には、ニッケル亜鉛二次電池において、亜鉛デンドライトによる短絡の防止を目的として、水酸化物イオン伝導性の無機固体電解質体からなるセパレータを正極及び負極間に設けることが開示されており、無機固体電解質体として一般式： $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ （式中、 M^{2+} は少なくとも1種以上の2価の陽イオンであり、 M^{3+} は少なくとも1種以上の3価の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオンであり、nは1以上の整数、xは0.1～0.4である）の基本組成を有する層状複水酸化物（LDH）を用いることが提案されている。また、特許文献2（国際公開第2013/073292号）には、亜鉛空気二次電池において、上記同様の基本組成の層状複水酸化物（LDH）からなるセパレータを空気極の一面側に密着させて設けることにより、充電時における亜鉛デン

ドライトによる正負極間の短絡と、二酸化炭素の電解液への混入との両方を防止できることが提案されている。

[0004] 水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータの亜鉛二次電池以外への適用例として、特許文献3（国際公開第2013/161516号）には、上記同様の基本組成の層状複水酸化物（LDH）で構成される無機固体電解質体を陰イオン交換体として用いたりチウム空気二次電池が開示されており、この陰イオン交換体により二酸化炭素の電池内への混入を防止できるとされている。

[0005] ところで、アルカリ電池において、セパレータ及び電池缶に接着剤に適用して密閉性を改善する手法が知られている。例えば、特許文献4（特開2009-123378号公報）には、セパレータの底部開口を塞ぐ隔離材により負極合剤と正極缶の底部とが隔離された筒型アルカリ電池において、オレフィン系共重合体を主成分とするホットメルト樹脂の硬化物で隔離材を構成することが開示されている。また、特許文献5（特開平10-172525号公報）には、筒状金属缶内に正極発電要素及び負極発電要素をセパレータを介して充填し、負極発電要素の中心に設置された集電棒に絶縁ガasketを固定して封口してなるアルカリ乾電池において、絶縁ガasketのセパレータの内壁上部に接触する部分にエポキシ系接着剤を塗布したアルカリ乾電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：国際公開第2013/118561号
特許文献2：国際公開第2013/073292号
特許文献3：国際公開第2013/161516号
特許文献4：特開2009-123378号公報
特許文献5：特開平10-172525号公報

発明の概要

[0007] 本出願人は、水酸化物イオン伝導性を有するが透水性及び通気性を有しな

い程に高度に緻密化されたセラミックスセパレータ（無機固体電解質セパレータ）の開発に先だって成功している。また、そのようなセラミックスセパレータを多孔質基材（例えばアルミナ多孔質基材）上に形成することにも成功している。このようなセパレータ（あるいは多孔質基材付きセパレータ）を用いて亜鉛ニッケル電池、亜鉛空気二次電池等の二次電池を構成した場合、亜鉛デンドライトによる短絡や（特に金属空気二次電池の場合に問題となる）二酸化炭素の混入を防止できる。そして、この効果を最大限に発揮させるためには、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータで電池容器内を正極側と負極側を確実に仕切ることが望まれる。この場合、セラミックスセパレータを確実に電池容器に接着剤等で接合させることが望まれる。しかしながら、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータが適用される二次電池は、水酸化カリウム水溶液等のアルカリ電解液を含み、なおかつ、電池容器は好ましくは耐アルカリ性の樹脂で構成されることになる。このため、上記用途に用いられる接着剤は、セラミックス及び樹脂の双方への接着性に優れるだけでなく、耐アルカリ性にも優れるといった高度な要求が課されることとなる。

[0008] 本発明者らは、今般、エポキシ樹脂系接着剤、天然樹脂系接着剤、変性オレフィン樹脂系接着剤又は変成シリコン樹脂系接着剤であって、固化された形態で9 mol/LのKOH水溶液に25℃で672時間浸漬した場合における重量変化が5%以下であるものが、セラミックス及び樹脂の双方への接着性に優れ、かつ、耐アルカリ性にも優れるとの知見を得た。また、この接着剤を用いて、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータ又はそれを含むセパレータ構造体が樹脂製容器に確実に接合された、信頼性の高い二次電池を提供できるとの知見も得た。さらに、セパレータ構造体がセラミックスセパレータの外周を取り囲む樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムを備える場合においては、上記接着剤を用いて、セラミックスセパレータを樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムに確実に接合できるとの知見も得た。すなわち、上記接着剤を用いることで、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータ又は

それを含むセパレータ構造体を、樹脂製容器、樹脂製枠及び／又は樹脂フィルム（以下、樹脂製容器等の樹脂製部材という）に確実に接合させることができる。

[0009] したがって、本発明の目的は、セラミックス及び樹脂の双方への接着性に優れ、かつ、耐アルカリ性にも優れる接着剤を用いて、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータ又はそれを含むセパレータ構造体が樹脂製容器等の樹脂製部材に確実に接合された、信頼性の高い二次電池を提供することにある。

[0010] 本発明の一態様によれば、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータを用いた二次電池であって、該二次電池が、正極と、負極と、アルカリ電解液と、前記正極と前記負極を隔離するセパレータ構造体と、少なくとも前記負極及び前記アルカリ電解液を収容する樹脂製容器とを備えてなり、

前記セパレータ構造体は、水酸化物イオン伝導性を有する無機固体電解質体からなるセラミックスセパレータを含むか、又は前記セラミックスセパレータと、前記セラミックスセパレータの外周を取り囲む樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムとを含み、

前記セラミックスセパレータ又は前記セパレータ構造体が接着剤を介して前記樹脂製容器に接着されており、且つ／又は前記セラミックスセパレータが接着剤を介して前記樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムに接着されており、

前記接着剤が、エポキシ樹脂系接着剤、天然樹脂系接着剤、変性オレフィン樹脂系接着剤及び変成シリコン樹脂系接着剤からなる群から選択される少なくとも1種であり、かつ、前記接着剤は、固化された形態で9 mol/LのKOH水溶液に25℃で672時間浸漬した場合における重量変化が5%以下である、二次電池が提供される。

[0011] 本発明の好ましい態様によれば、前記正極が水酸化ニッケル及び／又はオキシ水酸化ニッケルを含み、

前記電解液が、前記正極が浸漬される正極電解液と、前記負極が浸漬される負極電解液から構成され、

前記樹脂製容器が、前記正極、前記正極電解液、前記負極、及び前記負極電解液を収容し、

前記セラミックスセパレータ又は前記セパレータ構造体が、前記樹脂製容器内に、前記正極及び前記正極電解液を収容する正極室と、前記負極及び前記負極電解液を収容する負極室とを区画するように設けられ、それにより該電池がニッケル亜鉛二次電池とされうる。

- [0012] 本発明の好ましい態様によれば、前記正極が空気極であり、前記負極が前記電解液に浸漬され、前記樹脂製容器が開口部を有し、かつ、前記負極及び前記電解液を収容し、
- 前記セラミックスセパレータ又は前記セパレータ構造体が、前記開口部を前記電解液と接触可能に塞いで前記樹脂製容器と負極側密閉空間を形成し、それにより前記空気極と前記電解液を水酸化物イオン伝導可能に隔離し、それにより該電池が亜鉛空気二次電池とされうる。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明の一態様によるニッケル亜鉛電池の一例を模式的に示す概念図であり、放電末状態を示す。
- [図2]図1に示されるニッケル亜鉛電池の満充電状態を示す図である。
- [図3A]本発明の一態様による亜鉛空気二次電池の一例を模式的に示す概念図である。
- [図3B]図3Aに示される亜鉛空気二次電池の斜視図である。
- [図4]多孔質基材付きセパレータの一態様を示す模式断面図である。
- [図5]多孔質基材付きセパレータの他の一態様を示す模式断面図である。
- [図6]層状複水酸化物(LDH)板状粒子を示す模式図である。
- [図7]例1で作製したアルミナ製多孔質基材の表面のSEM画像である。
- [図8]例1において試料の結晶相に対して得られたXRDプロファイルである。
- [図9]例1において観察された膜試料の表面微構造を示すSEM画像である。

[図10]例1において観察された複合材料試料の研磨断面微構造のSEM画像である。

[図11A]例1で使用された緻密性判別測定系の分解斜視図である。

[図11B]例1で使用されたる緻密性判別測定系の模式断面図である。

[図12A]例1の緻密性判定試験IIで使用された測定用密閉容器の分解斜視図である。

[図12B]例1の緻密性判定試験IIで使用された測定系の模式断面図である。

[図13]可撓性を有する樹脂製容器である可撓性袋体に、樹脂製枠及び樹脂フィルムを備えたセパレータ構造体が組み込まれた二次電池の一例を示す模式断面図である。

[図14]樹脂製枠を備えた樹脂フィルムの一例を撮影した画像である。

発明を実施するための形態

[0014] 二次電池

本発明の二次電池は、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータを用いたものである。本発明の二次電池は、ニッケル亜鉛二次電池、酸化銀亜鉛二次電池、酸化マンガン亜鉛二次電池、亜鉛空気二次電池、及びその他各種のアルカリ亜鉛二次電池、並びにリチウム空気二次電池等、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータを適用可能な各種二次電池であることができる。特に、ニッケル亜鉛二次電池及び亜鉛空気二次電池が好ましい。したがって、以下の一般的説明において、ニッケル亜鉛二次電池に関する図1及び亜鉛空気二次電池に関する図3A及び3Bに言及することがあるが、本発明の二次電池はニッケル亜鉛二次電池及び亜鉛空気二次電池に限定されるべきではなく、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータを採用可能な上述の各種二次電池を概念的に包含するものである。

[0015] 本発明の一態様による二次電池は、正極と、負極と、アルカリ電解液と、セパレータ構造体と、樹脂製容器とを備えてなる。セパレータ構造体は正極と負極を隔離する部材であり、水酸化物イオン伝導性を有する無機固体電解質体からなるセラミックスセパレータを含む。セパレータ構造体は、セラミ

ックスセパレータ（あるいは多孔質基材付きセラミックスセパレータ）それ自体で構成されるものであってもよいし、セラミックスセパレータの外周を取り囲む樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムを備えるものであってもよい。正極は二次電池の種類に応じて適宜選択すればよく、空気極であってもよい。負極も二次電池の種類に応じて適宜選択すればよく、例えば各種亜鉛二次電池の場合、亜鉛、亜鉛合金及び／又は亜鉛化合物を含みうる。所望により、セラミックスセパレータの片面又は両面には多孔質基材（好ましくはセラミックス多孔質基材）が設けられてよい。この場合、多孔質基材はセパレータ構造体の一部を構成することになる。樹脂製容器は、少なくとも負極及びアルカリ電解液を収容する。図1に示されるニッケル亜鉛電池10のように、樹脂製容器22は正極12及び正極電解液14も収容しうるが、図3Aに示される亜鉛空気二次電池30のように正極を空気極32として構成する場合には、空気極32（正極）は樹脂製容器46に完全に収容されている必要はなく、単に樹脂製容器46の開口部46aを塞ぐような形で（例えば蓋のような形で）取り付けられてよい。なお、正極及びアルカリ電解液は必ずしも分離している必要はなく、正極とアルカリ電解液が混合された正極合材として構成されてもよいし、正極が空気極の場合にはそもそも正極側に電解液は不要である。また、負極及びアルカリ電解液は必ずしも分離している必要はなく、負極とアルカリ電解液が混合された負極合材として構成されてもよい。所望により、正極集電体が正極に接触して設けられてよい。また、所望により、負極集電体が負極に接触して設けられてよい。

[0016] 前述のとおり、このようなセラミックスセパレータを用いて亜鉛ニッケル電池、亜鉛空気二次電池等の二次電池を構成した場合、亜鉛デンドライトによる短絡や（特に金属空気二次電池の場合に問題となる）二酸化炭素の混入を防止できる。そして、この効果を最大限に発揮させるためには、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータないしセパレータ構造体で樹脂製容器内を正極側と負極側に確実に仕切ることが望まれる。したがって、セラミックスセパレータないしセパレータ構造体を確実に樹脂製容器22等の樹脂製

部材に接着剤等で接合させることが望まれる。また、セパレータ構造体がセラミックスセパレータの外周を取り囲む樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムを備える場合には、セラミックスセパレータ（あるいは多孔質基材付きセラミックスセパレータ）を確実に樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムに接着剤等で接合させることが望まれる。しかしながら、本発明で想定される二次電池はアルカリ電解液を含み、なおかつ、電池容器は好ましくは耐アルカリ性の樹脂で構成されるため、接着剤は、セラミックス及び樹脂の双方への接着性に優れるだけでなく、耐アルカリ性にも優れるといった高度な要求が課されることとなる。この点、本発明の二次電池においては、セラミックスセパレータ（あるいは多孔質基材付きセラミックスセパレータ）ないしセパレータ構造体が、接着剤を介して樹脂製容器に接着されており、且つ／又はセラミックスセパレータが接着剤を介して樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムに接着されており、この接着剤として、エポキシ樹脂系接着剤、天然樹脂系接着剤、変性オレフィン樹脂系接着剤及び変成シリコン樹脂系接着剤からなる群から選択される少なくとも1種であり、かつ、固化された形態で9 mol/LのKOH水溶液に25℃で672時間浸漬した場合における重量変化が5%以下のものを用いる。この接着剤は、セラミックス及び樹脂の双方への接着性に優れ、かつ、耐アルカリ性にも優れるものであり、その結果、水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータ又はそれを含むセパレータ構造体が樹脂製容器等の樹脂製部材に確実に接合された、信頼性の高い二次電池を提供することができる。

[0017] 接着剤は、セラミックスセパレータ（あるいは多孔質基材付きセラミックスセパレータ）ないしセパレータ構造体の樹脂製容器等の樹脂製部材と接合されるべき部分（主としてこれらの部材の外周部分）に塗布すればよく、樹脂製容器等の樹脂製部材と接合されるべき外周部分の全体にわたって接着剤が塗布されるのが好ましい。多孔質基材付きセラミックスセパレータの場合には、多孔質基材（好ましくはセラミックス多孔質基材）にも接着剤を塗布して樹脂製容器に接着させるのが接着面積を大きく確保してより確実に接着

できる点で好ましい。セパレータ構造体がセラミックスセパレータの外周を取り囲む樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムを備える場合には、セラミックスセパレータの代わりに、樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムに接着剤を塗布して樹脂製容器に接着させることができる。また、セラミックスセパレータ（あるいは多孔質基材付きセラミックスセパレータ）の外周に接着剤を塗布して、その外周に樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムを接着させることもできる。いずれの接合箇所においても、接合されるべき部材間が接着剤で封止されることで十分な液密性を確保することができる。

[0018] 本発明に用いる接着剤は、エポキシ樹脂系接着剤、天然樹脂系接着剤、変性オレフィン樹脂系接着剤及び変成シリコン樹脂系接着剤からなる群から選択される少なくとも1種である。これらの接着剤はいずれもセラミックスと樹脂の双方への接着性に優れる。その上、本発明の接着剤は、固化された形態で9 mol/LのKOH水溶液に25℃で672時間浸漬した場合における重量変化が5%以下のものであり、好ましくは4%以下、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは2%以下、特に好ましくは1%以下、最も好ましくは約0%である。また、この接着剤は、固化された形態で9 mol/LのKOH水溶液に50℃で672時間浸漬された場合における重量変化が15%以下であるのが好ましく、より好ましくは10%以下、さらに好ましくは4%以下、特に好ましくは2%以下であり、最も好ましくは約0%である。このようにKOH水溶液への浸漬による重量変化が低い接着剤は耐アルカリ性に優れ、アルカリ電解液の接触下においても極めて劣化しにくく、セラミックスセパレータないしセパレータ構造体と樹脂製容器等の樹脂製部材との接着を十分に維持することができる。

[0019] エポキシ樹脂系接着剤が耐アルカリ性に特に優れる点で好ましい。エポキシ樹脂系接着剤は、エポキシ樹脂を主成分とする接着剤であれば、エポキシ接着剤と称されるものに限定されず、エポキシアミド接着剤、エポキシ変性シリコン接着剤等のエポキシ系の各種接着剤であってもよい。また、一液型（加熱硬化型）及び二液混合型のいずれであってもよい。エポキシ樹脂は

架橋密度が一般的に高いことから吸水性が低く、アルカリ電解液（例えばKOH水溶液）との反応が抑制されるものと考えられる。特に、エポキシ樹脂系接着剤は40℃以上のガラス転位温度T_gを有するのが好ましく、より好ましくは43℃以上であり、さらに好ましくは45～95℃である。このように高いガラス転位温度T_gを有することで、耐アルカリ性（特に高温での耐アルカリ性）が更に向上する。エポキシ樹脂系接着剤の例としては、エポキシアミド接着剤、エポキシ変性シリコン接着剤、エポキシ接着剤、エポキシ変性アミド接着剤、エポキシポリサルファイド接着剤、エポキシ酸無水物接着剤、エポキシニトリル接着剤が挙げられるが、エポキシアミド接着剤及びエポキシ接着剤が特に好ましい。

[0020] 上述したエポキシ樹脂系接着剤は熱硬化性接着剤であるが、熱可塑性樹脂系接着剤として天然樹脂系接着剤及び／又は変性オレフィン樹脂系接着剤を用いることもできる。この場合、熱可塑性樹脂系接着剤は80℃以上の軟化点（具体的にはR&B軟化点）を有するのが好ましく、より好ましくは90℃以上であり、さらに好ましくは95～160℃である。熱可塑性樹脂の場合、軟化点が高いものほど反応しにくい傾向があるため、上記温度であると耐アルカリ性が向上する。

[0021] セラミックスセパレータ（以下、単に「セパレータ」ともいう）ないしセパレータ構造体は正極と負極を隔離するように設けられる。例えば、図1に示されるニッケル亜鉛二次電池10のように、セパレータ20が、樹脂製容器22内に、正極12及び正極電解液14を収容する正極室24と、負極16及び負極電解液18を収容する負極室26とを区画するように設けられてもよいし、図3Aに示される亜鉛空気二次電池30のように、セパレータ40が樹脂製容器46の開口部46aを電解液36と接触可能に塞いで樹脂製容器46と負極側密閉空間を形成するように設けられてもよい。セパレータは水酸化物イオン伝導性を有するが透水性及び通気性を有しないのが好ましい。すなわち、セパレータが透水性及び通気性を有しないということは、セパレータが水及び気体を通さない程の高度な緻密性を有することを意味し、

透水性や通気性を有する多孔性フィルムやその他の多孔質材料ではないことを意味する。このため、亜鉛二次電池の場合には、充電時に生成する亜鉛デンドライトによるセパレータの貫通を物理的に阻止して正負極間の短絡を防止するのに極めて効果的な構成となっている。また、金属空気二次電池の場合には、空気中の二酸化炭素の侵入を阻止して電解液中での（二酸化炭素に起因する）アルカリ炭酸塩の析出を防止するのに極めて効果的な構成となっている。いずれにしても、セラミックスセパレータは水酸化物イオン伝導性を有するため、正極側（例えばアルカリ電解液又は空気極）と負極側（例えばアルカリ電解液）との間で必要な水酸化物イオンの効率的な移動を可能として正極及び負極における充放電反応を実現することができる。

[0022] セラミックスセパレータは水酸化物イオン伝導性を有する無機固体電解質体からなる。セパレータとして水酸化物イオン伝導性の無機固体電解質体を用いることで、正負極間の電解液を隔離するとともに水酸化物イオン伝導性を確保する。無機固体電解質体は透水性及び通気性を有しない程にまで緻密化されていることが望まれる。例えば、無機固体電解質体は、アルキメデス法で算出して、90%以上の相対密度を有するのが好ましく、より好ましくは92%以上、さらに好ましくは95%以上であるが、亜鉛デンドライトの貫通を防止する程度に緻密で硬いものであればこれに限定されない。このような緻密で硬い無機固体電解質体は水熱処理を経て製造することが可能である。したがって、水熱処理を経ていない単なる圧粉体は、緻密でなく、溶液中で脆いことから本発明の無機固体電解質体として好ましくない。もっとも、水熱処理を経たものでなくても、緻密で硬い無機固体電解質体が得られるかぎりにおいて、あらゆる製法が採用可能である。

[0023] セラミックスセパレータないし無機固体電解質体は、水酸化物イオン伝導性を有する無機固体電解質を含んで構成される粒子群と、これら粒子群の緻密化や硬化を助ける補助成分との複合体であってもよい。あるいは、セパレータは、基材としての開気孔性の多孔質体と、この多孔質体の孔を埋めるように孔中に析出及び成長させた無機固体電解質（例えば層状複水酸化物）と

の複合体であってもよい。この多孔質体を構成する物質の例としては、アルミナ、ジルコニア等のセラミックスや、発泡樹脂又は繊維状物質からなる多孔性シート等の絶縁性の物質が挙げられる。

[0024] 無機固体電解質体は、一般式： $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_{2A^{n-}_{x/n}} \cdot mH_2O$ （式中、 M^{2+} は2価の陽イオンであり、 M^{3+} は3価の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオンであり、nは1以上の整数であり、xは0.1～0.4であり、mは任意の実数である）の基本組成を有する層状複水酸化物（LDH）を含んでなるのが好ましく、より好ましくはそのようなLDHからなる。上記一般式において、 M^{2+} は任意の2価の陽イオンでありうるが、好ましい例としては Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及び Zn^{2+} が挙げられ、より好ましくは Mg^{2+} である。 M^{3+} は任意の3価の陽イオンでありうるが、好ましい例としては Al^{3+} 又は Cr^{3+} が挙げられ、より好ましくは Al^{3+} である。 A^{n-} は任意の陰イオンでありうるが、好ましい例としては OH^- 及び CO_3^{2-} が挙げられる。したがって、上記一般式において、 M^{2+} が Mg^{2+} を含み、 M^{3+} が Al^{3+} を含み、 A^{n-} が OH^- 及び/又は CO_3^{2-} を含むのが好ましい。nは1以上の整数であるが、好ましくは1又は2である。xは0.1～0.4であるが、好ましくは0.2～0.35である。mは任意の実数である。より具体的には、mは0以上、典型的には0を超える又は1以上の実数ないし整数である。また、上記一般式において M^{3+} の一部または全部を4価またはそれ以上の価数の陽イオンで置き換えてもよく、その場合は、上記一般式における陰イオン A^{n-} の係数x/nは適宜変更されてよい。

[0025] 無機固体電解質体は水熱処理によって緻密化されたものであるのが好ましい。水熱処理は、層状複水酸化物、とりわけMg-AI型層状複水酸化物の一体緻密化に極めて有効である。水熱処理による緻密化は、例えば、特許文献1（国際公開第2013/118561号）に記載されるように、耐圧容器に純水と板状の圧粉体を入れ、120～250℃、好ましくは180～250℃の温度、2～24時間、好ましくは3～10時間で行うことができる。もっとも、水熱処理を用いたより好ましい製造方法については後述するも

のとする。

[0026] 無機固体電解質体は、板状、膜状又は層状のいずれの形態であってもよく、膜状又は層状の形態である場合、膜状又は層状の無機固体電解質体が多孔質基材上又はその中に形成されたものであるのが好ましい。板状の形態であると十分な堅さを確保して亜鉛 dendrait の貫通をより効果的に阻止することができる。一方、板状よりも厚さが薄い膜状又は層状の形態であると亜鉛 dendrait の貫通を阻止するための必要最低限の堅さを確保しながらセパレータの抵抗を有意に低減できるとの利点がある。板状の無機固体電解質体の好ましい厚さは、0.01~0.5mmであり、より好ましくは0.02~0.2mm、さらに好ましくは0.05~0.1mmである。また、無機固体電解質体の水酸化物イオン伝導度は高ければ高い方が望ましいが、典型的には $10^{-4} \sim 10^{-1} \text{ S/m}$ の伝導度を有する。一方、膜状又は層状の形態の場合には、厚さが $100 \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $75 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $25 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以下である。このように薄いことでセパレータの低抵抗化を実現できる。厚さの下限値は用途に応じて異なるため特に限定されないが、セパレータ膜ないし層として望まれるある程度の堅さを確保するためには厚さ $1 \mu\text{m}$ 以上であるのが好ましく、より好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上である。

[0027] セラミックスセパレータの片面又は両面に多孔質基材を設けてもよい。多孔質基材28は透水性を有し、それ故アルカリ電解液がセパレータに到達可能であることはいうまでもないが、多孔質基材があることでセパレータ上により安定に水酸化物イオンを保持することも可能となる。また、多孔質基材により強度を付与できるため、セパレータを薄くして低抵抗化を図ることもできる。また、多孔質基材上又はその中に無機固体電解質体（好ましくはLDH）の緻密膜ないし緻密層を形成することもできる。セパレータの片面に多孔質基材を設ける場合には、多孔質基材を用意して、この多孔質基材に無機固体電解質を成膜する手法が考えられる（この手法については後述する）

。一方、セパレータの両面に多孔質基材を設ける場合には、2枚の多孔質基材の間に無機固体電解質の原料粉末を挟んで緻密化を行うことが考えられる。例えば、図1において多孔質基材28はセパレータ20の片面の全面にわたって設けられているが、セパレータ20の片面の一部（例えば充放電反応に関与する領域）にのみ設ける構成としてもよい。例えば、多孔質基材上又はその中に無機固体電解質体を膜状又は層状に形成した場合、その製法に由来して、セパレータの片面の全面にわたって多孔質基材が設けられた構成になるのが典型的である。一方、無機固体電解質体を（基材を必要としない）自立した板状に形成した場合には、セパレータの片面の一部（例えば充放電反応に関与する領域）にのみ多孔質基材を後付けしてもよいし、片面の全面にわたって多孔質基材を後付けしてもよい。

[0028] セパレータ構造体は、セラミックスセパレータの外周を取り囲む樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムを備えるものであってもよい。セパレータ構造体は全体として透水性や通気性を有しないのが好ましい。セパレータ構造体は、水酸化物イオン伝導性を有するが透水性を有しないセパレータを含んでおり、それにより正極室と負極室の間で水酸化物イオンの伝導を許容するが液体連通を許容しないように構成される。樹脂製枠を構成する樹脂は水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物に対する耐性を有する樹脂であるのが好ましく、より好ましくはポリオレフィン樹脂（例えばポリプロピレン樹脂）、ABS樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、又はそれらの組合せであり、さらに好ましくはABS樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、及びポリプロピレン樹脂からなる群から選択される少なくともいずれか1種で構成される。樹脂フィルムは、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物に対する耐性を有し、かつ、熱融着による接合が可能なものであるのが好ましく、例えば、PP（ポリプロピレン）フィルム、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム、PVC（ポリ塩化ビニル）フィルム等が挙げられる。樹脂フィルムを含む可撓性フィルムとして、市販のラミネートフィルムが使用可能であり、好ましいラミネートフィルムとしては、ベースフィルム（例えばPETフ

ィルムやPPフィルム)及び熱可塑性樹脂層を備えた2層以上の構成の熱ラミネートフィルムが挙げられる。可撓性フィルム(例えばラミネートフィルム)の好ましい厚さは、20~500 μm であり、より好ましくは30~300 μm 、さらに好ましくは50~150 μm である。熱融着による接合ないし封止は市販のヒートシール機等を用いて行えばよい。

[0029] アルカリ電解液は、二次電池に採用可能ないかなるアルカリ電解液であってもよいが、アルカリ金属水酸化物の水溶液であるのが好ましい。図1に示されるように正極電解液14及び負極電解液18が存在する場合には、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液が正極電解液14及び負極電解液18として用いられるのが好ましい。アルカリ金属水酸化物の例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化アンモニウム等が挙げられるが、水酸化カリウムがより好ましい。亜鉛二次電池の場合、亜鉛合金の自己溶解を抑制するために、電解液中に酸化亜鉛、水酸化亜鉛等の亜鉛化合物を添加してもよい。前述のとおり、アルカリ電解液は正極及び/又は負極と混合させて正極合材及び/又は負極合材の形態で存在させてもよい。また、電解液の漏洩を防止するために電解液をゲル化してもよい。ゲル化剤としては電解液の溶媒を吸収して膨潤するようなポリマーを用いるのが望ましく、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミドなどのポリマーやデンプンが用いられる。

[0030] 樹脂製容器は、少なくとも負極及びアルカリ電解液を収容する。前述のとおり、図1に示されるニッケル亜鉛電池10のように樹脂製容器22は正極12及び正極電解液14も収容しうるが、図3Aに示される亜鉛空気二次電池30のように正極を空気極32として構成する場合には空気極32(正極)は樹脂製容器46に完全に収容されている必要はなく、単に樹脂製容器46の開口部46aを塞ぐような形で(例えば蓋のような形で)取り付けられてよい。いずれにしても、樹脂製容器は液密性及び気密性を有する構造を有するのが好ましい。樹脂製容器を構成する樹脂は水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物に対する耐性を有する樹脂であるのが好ましく、より好まし

くはポリオレフィン樹脂（例えばポリプロピレン樹脂）、ABS樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、又はそれらの組合せであり、さらに好ましくはABS樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、及びポリプロピレン樹脂からなる群から選択される少なくともいずれか1種で構成される。樹脂製容器にはセラミックスセパレータ及び／又はセラミックス多孔質部材、ないしセパレータ構造体が上述した接着剤を用いて固定される。

[0031] 樹脂製容器は、上述したような硬い樹脂製容器に限らず、可撓性を有する樹脂製容器（例えば可撓性袋体）であってもよいし、それらの組合せであってもよい。硬い樹脂製容器内とその中に收容される可撓性袋体とを備えた二次電池（典型的にはニッケル亜鉛二次電池）の一例が図13に示される。図13に示される二次電池200は、密閉容器である硬い樹脂製容器223内に、1対の可撓性フィルムとしての樹脂フィルム222a、222bで構成される可撓性袋体222が收容されている。可撓性袋体222内において、正極212、正極電解液214、負極216、負極電解液218、及びセパレータ構造体230が收容され、正極212及び正極電解液214が、セパレータ構造体230を介して、負極216及び負極電解液218と隔離されている。そして、正極212から延出した正極端子213と負極216から延出した負極端子217が硬い樹脂製容器223の外に延出されている。

[0032] 可撓性袋体222を構成する樹脂フィルム222a、222bは水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物に対する耐性を有し、かつ、熱融着による接合が可能なものであるのが好ましく、例えば、PP（ポリプロピレン）フィルム、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム、PVC（ポリ塩化ビニル）フィルム等が挙げられる。樹脂フィルムを含む可撓性フィルムとして、市販のラミネートフィルムが使用可能であり、好ましいラミネートフィルムとしては、ベースフィルム（例えばPETフィルムやPPフィルム）及び熱可塑性樹脂層を備えた2層以上の構成の熱ラミネートフィルムが挙げられる。可撓性フィルム（例えばラミネートフィルム）の好ましい厚さは、20～500 μ mであり、より好ましくは30～300 μ m、さらに好まし

くは50～150 μ mである。図13に示されるように、可撓性袋体222は一对の樹脂フィルム222a, 222bからなり、一对の樹脂フィルム222a, 222bの外周縁の少なくとも上端部以外の部分が熱融着により封止されてなるのが好ましい。上記外周縁の少なくとも上端部以外の部分が封止されることで正極電解液214及び負極電解液218を液漏れ無く確実に可撓性袋体222内に保持することができる。図13に示されるように可撓性袋体222が別の硬い樹脂製容器223に收容される場合には、可撓性袋体222は上部開放されていてもよい。あるいは、可撓性袋体222の上端部も熱融着により封止されて、可撓性袋体222全体として液密性が確保されてもよく、その場合は可撓性袋体222に電解液を注入した後に可撓性袋体222の上端部を熱融着により封止すればよい。熱融着による接合ないし封止は市販のヒートシール機等を用いて行えばよい。

[0033] 図13に示されるように、好ましいセパレータ構造体230は、樹脂製枠232及び樹脂フィルム234の両方を備えており、セラミックスセパレータ220の外周が樹脂製枠232で取り囲まれ、樹脂製枠232に樹脂フィルム234がセラミックスセパレータ220の外周を取り囲むように接合されている。この場合、セラミックスセパレータ220がその外周にわたって樹脂製枠232と接着剤236で接着されているのが好ましく、セラミックスセパレータ220と樹脂製枠232の間が接着剤236で封止されることで十分な液密性を確保することができる。樹脂製枠232及び樹脂フィルム234の各部材の好ましい材質については前述したとおりである。樹脂製枠232と樹脂フィルム234は熱融着により接着されるのが好ましく、そのようにして作製されたものの写真が図14に示される。図14に示されるとおり、互いに接着される樹脂製枠232と樹脂フィルム234とは開口部を有しており、この開口部にセラミックスセパレータ220（又は多孔質基材付きセラミックスセパレータ）が接合されることになる。前述のとおり、可撓性袋体222は一对の樹脂フィルム222a, 222bからなり、一对の樹脂フィルム222a, 222bの外周縁の少なくとも上端部以外の部分が

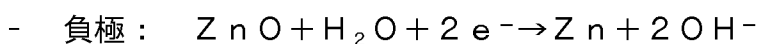
熱融着により封止されてなるのが好ましい。この場合、セパレータ構造体 230 を構成する樹脂フィルム 234 の外周縁の少なくとも上端部以外の部分が、一对の樹脂フィルム 222 a, 222 b に挟持された状態で、一对の樹脂フィルム 222 a, 222 b と共に熱融着により接合されてなるのが好ましい。より好ましくは、セパレータ構造体 230 を構成する樹脂フィルム 234 の外周縁の上端部を含む又は含まない略全域にわたって一对の樹脂フィルム 222 a, 222 b に挟持された状態で熱融着により接合されてなる。

[0034] ニッケル亜鉛電池

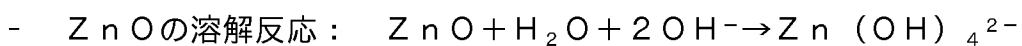
本発明の好ましい態様によれば、ニッケル亜鉛二次電池が提供される。図 1 に、本態様によるニッケル亜鉛電池の一例を模式的に示す。図 1 に示されるニッケル亜鉛電池は充電が行われる前の初期状態を示しており、放電末状態に相当する。もっとも、本態様のニッケル亜鉛電池は満充電状態で構成されてもよいのはいうまでもない。図 1 に示されるように、本態様によるニッケル亜鉛電池 10 は、正極 12、正極電解液 14、負極 16、負極電解液 18、及びセラミックスセパレータ 20 を樹脂製容器 22 内に備えてなる。正極 12 は、水酸化ニッケル及び／又はオキシ水酸化ニッケルを含んでなる。正極電解液 14 はアルカリ金属水酸化物を含んでなるアルカリ電解液であり、正極 12 が浸漬される。負極 16 は亜鉛及び／又は酸化亜鉛を含んでなる。負極電解液 18 はアルカリ金属水酸化物を含んでなるアルカリ電解液であり、負極 16 が浸漬される。樹脂製容器 22 は、正極 12、正極電解液 14、負極 16、及び負極電解液 18 を収容する。正極 12 及び正極電解液 14 は必ずしも分離している必要はなく、正極 12 と正極電解液 14 が混合された正極合材として構成されてもよい。同様に、負極 16 及び負極電解液 18 は必ずしも分離している必要はなく、負極 16 と負極電解液 18 が混合された負極合材として構成されてもよい。所望により、正極集電体 13 が正極 12 に接触して設けられる。また、所望により、負極集電体 17 が負極 16 に接触して設けられる。

[0035] セパレータ 20 は、樹脂製容器 22 内に、正極 12 及び正極電解液 14 を

収容する正極室 24 と、負極 16 及び負極電解液 18 を収容する負極室 26 とを区画するように設けられる。セパレータ 20 は水酸化物イオン伝導性を有するが透水性を有しない。ここで、本明細書において「透水性を有しない」とは、後述する例 1 で採用される「緻密性判定試験 I」又はそれに準ずる手法ないし構成で透水性を評価した場合に、測定対象物（例えばセパレータ 54 及び／又は多孔質基材 56）の一面側に接触した水が他面側に透過しないことを意味する。すなわち、セパレータ 20 が透水性を有しないということは、セパレータ 20 が水を通さない程の高度な緻密性を有することを意味し、透水性を有する多孔性フィルムやその他の多孔質材料ではないことを意味する。このため、充電時に生成する亜鉛デンドライトによるセパレータの貫通を物理的に阻止して正負極間の短絡を防止するのに極めて効果的な構成となっている。もっとも、図 1 に示されるようにセパレータ 20 に多孔質基材 28 が付設されてよいのはいうまでもない。いずれにしても、セパレータ 20 は水酸化物イオン伝導性を有するため、正極電解液 14 と負極電解液 18 との間で必要な水酸化物イオンの効率的な移動を可能として正極室 24 及び負極室 26 における充放電反応を実現することができる。正極室 24 及び負極室 26 における充電時における反応は以下に示されるとおりであり、放電反応はその逆となる。



[0036] ただし、上記負極反応は以下の 2 つの反応で構成されるものである。



[0037] ニッケル亜鉛電池 10 は、正極室 24 に充放電時の正極反応に伴う水分量の増減を許容する容積の正極側余剰空間 25 を有し、かつ、負極室 26 に充放電時の負極反応に伴う水分量の減増を許容する容積の負極側余剰空間 27 を有するのが好ましい。これにより正極室 24 及び負極室 26 における水分量の増減に伴う不具合（例えば、液漏れ、容器内圧の変化に伴う容器の変形

等)を効果的に防止して、ニッケル亜鉛電池の信頼性を更に向上することができる。すなわち、上記反応式から分かるように、充電時には正極室24で水が増加する一方、負極室26で水が減少する。一方、放電時には正極室24で水が減少する一方、負極室26で水が増加する。この点、従来の殆どのセパレータは、透水性を有するものであるため、セパレータを介して水が自由に行き来できる。しかしながら、本態様に用いるセパレータ20は透水性を有しないという緻密性の高い構造を有するため、セパレータ20を介して水が自由に行き来できず、充放電に伴い正極室24内及び／又は負極室26内において電解液量が一方向的に増大して液漏れ等の不具合を引き起こしうる。そこで、正極室24に充放電時の正極反応に伴う水分量の増減を許容する容積の正極側余剰空間25を有することで、図2に示されるように、充電時において正極電解液14の増加に対処可能なバッファとして機能させることができる。すなわち、図2に示されるように、満充電後においても正極側余剰空間25がバッファとして機能することで、増量した正極電解液14を溢れ出させることなく確実に正極室24内に保持することができる。同様に、負極室26に充放電時の負極反応に伴う水分量の減増を許容する容積の負極側余剰空間27を有することで、放電時に負極電解液18の増加に対処可能なバッファとして機能させることができる。

[0038] 正極室24及び負極室26における水分の増減量は、前述した反応式に基づいて算出することができる。前述した反応式から分かるように、充電時における正極12での H_2O の生成量は、負極16における H_2O の消費量の2倍に相当する。したがって、正極側余剰空間25の容積を負極側余剰空間27よりも大きくしてもよい。いずれにしても、正極側余剰空間25の容積は、正極室24において見込まれる水分増加量のみならず、正極室24に予め存在している空気等のガスや過充電時に正極12より発生しうる酸素ガスを適切な内圧で収容できるように若干ないしある程度余裕を持たせた容積とするのが好ましい。この点、負極側余剰空間27は、図1のように正極側余剰空間25と同程度の容積とすれば十分であるとはいえるが、放電末状態で

電池を構成する際には充電に伴う水の減少量を超える余剰空間を設けておくことが望まれる。いずれにしても、負極側余剰空間 27 は正極室 24 内の半分程度の量しか水の増減がないため正極側余剰空間 25 よりも小さくしてもよい。

[0039] ニッケル亜鉛電池 10 が放電末状態で構築される場合には、正極側余剰空間 25 が、充電時の正極反応に伴い増加することが見込まれる水分量を超える容積を有し、正極側余剰空間 25 には正極電解液 14 が予め充填されておらず、かつ、負極側余剰空間 27 が、充電時の負極反応に伴い減少することが見込まれる水分量を超える容積を有し、負極側余剰空間 27 には減少することが見込まれる量の負極電解液 18 が予め充填されているのが好ましい。一方、ニッケル亜鉛電池 10 が満充電状態で構築される場合には、正極側余剰空間 25 が、放電時の正極反応に伴い減少することが見込まれる水分量を超える容積を有し、正極側余剰空間 25 には減少することが見込まれる量の正極電解液 14 が予め充填されており、かつ、負極側余剰空間 27 が、放電時の負極反応に伴い増加することが見込まれる水分量を超える容積を有し、負極側余剰空間 27 には負極電解液 18 が予め充填されていないのが好ましい。

[0040] 正極側余剰空間 25 には正極 12 が充填されておらず且つ／又は負極側余剰空間 27 には負極 16 が充填されていないのが好ましく、正極側余剰空間 25 及び負極側余剰空間 27 に正極 12 及び負極 16 がそれぞれ充填されていないのがより好ましい。これらの余剰空間においては充放電時に水分量の減少による電解液の枯渇が起こりうる。すなわち、これらの余剰空間に正極 12 や負極 16 が充填されていても充放電反応に十分に関与させることができないため、非効率となる。したがって、正極側余剰空間 25 及び負極側余剰空間 27 に正極 12 及び負極 16 をそれぞれ充填させないことで、正極 12 及び負極 16 を無駄無くより効率的且つ安定的に電池反応に関与させることができる。

[0041] セパレータ 20 は水酸化物イオン伝導性を有するが透水性を有しない部材

であり、典型的には板状、膜状又は層状の形態である。セパレータ 20 は、樹脂製容器 22 内に設けられ、正極 12 及び正極電解液 14 を収容する正極室 24 と、負極 16 及び負極電解液 18 を収容する負極室 26 とを区画する。また、前述のとおり、正極 12 とセパレータ 20 の間及び／又は負極 16 とセパレータ 20 の間に不織布等の吸水性樹脂又は保液性樹脂製の第 2 のセパレータ（樹脂セパレータ）を配置して、電解液が減少した場合であっても電解液を正極及び／又は負極の反応部分に電解液を保持可能とする構成としてもよい。吸水性樹脂又は保液性樹脂の好ましい例としては、ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。

[0042] 正極 12 は水酸化ニッケル及び／又はオキシ水酸化ニッケルを含んでなる。例えば、ニッケル亜鉛電池を図 1 に示されるような放電末状態で構成する場合には正極 12 として水酸化ニッケルを用いればよく、図 2 に示されるような満充電状態で構成する場合には正極 12 としてオキシ水酸化ニッケルを用いればよい。水酸化ニッケル及びオキシ水酸化ニッケル（以下、水酸化ニッケル等という）は、ニッケル亜鉛電池に一般的に用いられている正極活物質であり、典型的には粒子形態である。水酸化ニッケル等には、その結晶格子中にニッケル以外の異種元素が固溶されていてもよく、それにより高温下での充電効率の向上が図れる。このような異種元素の例としては、亜鉛及びコバルトが挙げられる。また、水酸化ニッケル等はコバルト系成分と混合されたものであってもよく、そのようなコバルト系成分の例としては、金属コバルトやコバルト酸化物（例えば一酸化コバルト）の粒状物が挙げられる。さらに、水酸化ニッケル等の粒子（異種元素が固溶されていてよい）の表面をコバルト化合物で被覆してもよく、そのようなコバルト化合物の例としては、一酸化コバルト、2 価の α 型水酸化コバルト、2 価の β 型水酸化コバルト、2 価を超える高次コバルトの化合物、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。

[0043] 正極 12 は、水酸化ニッケル系化合物及びそれに固溶されうる異種元素以外にも、追加元素をさらに含んでいてもよい。そのような追加元素の例とし

ては、スカンジウム (S c)、ランタン (L a)、セリウム (C e)、プラセオジウム (P r)、ネオジウム (N d)、プロメチウム (P m)、サマリウム (S m)、ユウロピウム (E u)、ガドリニウム (G d)、テルビウム (T b)、ジスプロシウム (D y)、ホルミウム (H o)、エルピウム (E r)、ツリウム (T m)、ルテチウム (L u)、ハフニウム (H f)、タンタル (T a)、タングステン (W)、レニウム (R e)、オスミウム (O s)、イリジウム (I r)、白金 (P t)、金 (A u) および水銀 (H g)、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。追加元素の含有形態は特に限定されず、金属単体又は金属化合物（例えば、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物及び炭酸化物）の形態で含まれていてよい。追加元素を含む金属単体又は金属化合物を添加する場合、その添加量は、水酸化ニッケル系化合物 100 重量部に対し、好ましくは 0.5 ~ 20 重量部であり、より好ましくは 2 ~ 5 重量部である。

[0044] 正極 1 2 は電解液等をさらに含むことにより正極合材として構成されてもよい。正極合剤は、水酸化ニッケル系化合物粒子、電解液、並びに所望により炭素粒子等の導電材やバインダー等を含んでなることができる。

[0045] 正極 1 2 に接触して正極集電体 1 3 が設けられるのが好ましい。正極集電体 1 3 は図 1 に示されるように樹脂製容器 2 2 を貫通してその外側にまで延在して正極端子をそれ自体で構成してもよいし、別途設けられた正極端子に樹脂製容器 2 2 内又は外で接続される構成としてもよい。正極集電体 1 3 の好ましい例としては、発泡ニッケル板等のニッケル製多孔質基板が挙げられる。この場合、例えば、ニッケル製多孔質基板上に水酸化ニッケル等の電極活物質を含むペーストを均一に塗布して乾燥させることにより正極 1 2 / 正極集電体 1 3 からなる正極板を好ましく作製することができる。その際、乾燥後の正極板（すなわち正極 1 2 / 正極集電体 1 3）にプレス処理を施して、電極活物質の脱落防止や電極密度の向上を図ることも好ましい。

[0046] 負極 1 6 は亜鉛及び／又は酸化亜鉛を含んでなる。亜鉛は、負極に適した電気化学的活性を有するものであれば、亜鉛金属、亜鉛化合物及び亜鉛合金

のいずれの形態で含まれていてもよい。負極材料の好ましい例としては、酸化亜鉛、亜鉛金属、亜鉛酸カルシウム等が挙げられるが、亜鉛金属及び酸化亜鉛の混合物がより好ましい。負極16はゲル状に構成してもよいし、電解液と混合して負極合材としてもよい。例えば、負極活物質に電解液及び増粘剤を添加することにより容易にゲル化した負極を得ることができる。増粘剤の例としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、CMC、アルギン酸等が挙げられるが、ポリアクリル酸が強アルカリに対する耐薬品性に優れているため好ましい。

[0047] 亜鉛合金として、無汞化亜鉛合金として知られている水銀及び鉛を含まない亜鉛合金を用いることができる。例えば、インジウムを0.01~0.06質量%、ビスマスを0.005~0.02質量%、アルミニウムを0.0035~0.015質量%を含む亜鉛合金が水素ガス発生抑制効果があるので好ましい。とりわけ、インジウムやビスマスは放電性能を向上させる点で有利である。亜鉛合金の負極への使用は、アルカリ性電解液中での自己溶解速度を遅くすることで、水素ガス発生を抑制して安全性を向上できる。

[0048] 負極材料の形状は特に限定されないが、粉末状とすることが好ましく、それにより表面積が増大して大電流放電に対応可能となる。好ましい負極材料の平均粒径は、亜鉛合金の場合、90~210 μm の範囲であり、この範囲内であると表面積が大きいことから大電流放電への対応に適するとともに、電解液及びゲル化剤と均一に混合しやすく、電池組み立て時の取り扱い性も良い。

[0049] 負極16に接触して負極集電体17が設けられるのが好ましい。負極集電体17は図1に示されるように樹脂製容器22を貫通してその外側にまで延在して負極端子をそれ自体で構成してもよいし、別途設けられた負極端子に樹脂製容器22内又は外で接続される構成としてもよい。負極集電体17の好ましい例としては、銅パンチングメタルが挙げられる。この場合、例えば、銅パンチングメタル上に、酸化亜鉛粉末及び／又は亜鉛粉末、並びに所望によりバインダー（例えばポリテトラフルオロエチレン粒子）を含んでなる

混合物を塗布して負極 16 / 負極集電体 17 からなる負極板を好ましく作製することができる。その際、乾燥後の負極板（すなわち負極 16 / 負極集電体 17）にプレス処理を施して、電極活物質の脱落防止や電極密度の向上を図ることも好ましい。

[0050] 亜鉛空気二次電池

本発明の別の好ましい態様によれば、亜鉛空気二次電池が提供される。図 3A 及び 3B に、本態様による亜鉛空気二次電池の一例を模式的に示す。図 3A 及び 3B に示されるように、本態様による亜鉛空気二次電池 30 は、空気極 32、負極 34、アルカリ電解液 36、セラミックスセパレータ 40、容器 46、及び所望により第三電極 38 を備えてなる。空気極 32 は正極として機能する。負極 34 は亜鉛、亜鉛合金及び / 又は亜鉛化合物を含んでなる。電解液 36 は、負極 34 が浸漬される水系電解液である。容器 46 は、開口部 46a を有し、負極 34、電解液 36 及び第三電極 38 を収容する。セパレータ 40 は開口部 46a を電解液 36 と接触可能に塞いで容器 46 と負極側密閉空間を形成し、それにより空気極 32 と電解液 36 を水酸化物イオン伝導可能に隔離する。所望により、正極集電体 42 が空気極 32 に接触して設けられてよい。また、所望により、負極集電体 44 が負極 34 に接触して設けられてよく、その場合、負極集電体 44 も容器 46 内に収容されうる。

[0051] セパレータ 40 は、前述したとおり、水酸化物イオン伝導性を有するが透水性及び通気性を有しない部材であるのが好ましく、典型的には板状、膜状又は層状の形態である。セパレータ 40 が開口部 46a を電解液 36 と接触可能に塞いで容器 46 と負極側密閉空間を形成することで、空気極 32 と電解液 36 を水酸化物イオン伝導可能に隔離する。セパレータ 40 の片面又は両面、好ましくは片面（電解液側）に多孔質基材 48 を設けてもよい。また、負極 34 とセパレータ 40 の間に不織布等の吸水性樹脂又は保液性樹脂製の保水部材を配置して、電解液 36 が減少した場合であっても電解液 36 を負極 34 及びセパレータ 40 に常時接触可能に保持する構成としてもよい。

この保水部材は前述した第三電極 38 用の保水部材を兼ねたものであってもよいし、セパレータ 40 用の保水部材を別途用いてもよい。保水部材として市販の電池用セパレータも使用可能である。吸水性樹脂又は保液性樹脂の好ましい例としては、ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。

[0052] 空気極 32 は、亜鉛空気電池等の金属空気電池に使用される公知の空気極であってよく特に限定されない。空気極 32 は、空気極触媒、電子伝導性材料、及び所望により水酸化物イオン伝導性材料を含んでなるのが典型的である。もっとも、電子伝導性材料としても機能する空気極触媒を用いる場合には、空気極 32 は、そのような電子伝導性材料兼空気極触媒、及び所望により水酸化物イオン伝導性材料を含んでなるものであってもよい。

[0053] 空気極触媒は、金属空気電池における正極として機能するものであれば特に限定されず、酸素を正極活物質として利用可能な種々の空気極触媒が使用可能である。空気極触媒の好ましい例としては、黒鉛等の酸化還元触媒機能を有するカーボン系材料、白金、ニッケル等の酸化還元触媒機能を有する金属、ペロブスカイト型酸化物、二酸化マンガ、酸化ニッケル、酸化コバルト、スピネル酸化物等の酸化還元触媒機能を有する無機酸化物が挙げられる。空気極触媒の形状は特に限定されないが、粒子形状であるのが好ましい。空気極 32 における空気極触媒の含有量は特に限定されないが、空気極 32 の合計量に対して、5～70 体積%が好ましく、より好ましくは 5～60 体積%、さらに好ましくは 5～50 体積%である。

[0054] 電子伝導性材料は、導電性を有し、空気極触媒とセパレータ 40（又は該当する場合には後述する中間層）との間で電子伝導を可能とするものであれば特に限定されない。電子伝導性材料の好ましい例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、鱗片状黒鉛のような天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等のグラファイト類、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、銅、銀、ニッケル、アルミニウム等の金属粉末類、ポリフェニレン誘導体等の有機電子伝導性材料、及びこれらの任意の混合物

が挙げられる。電子伝導性材料の形状は、粒子形状であってもよいし、その他の形状であってもよいが、空気極 32 において厚さ方向に連続した相（即ち電子伝導相）をもたらす形態で用いられるのが好ましい。例えば、電子伝導性材料は、多孔質材料であってもよい。また、電子伝導性材料は空気極触媒との混合物ないし複合体の形態（例えば白金担持カーボン）であってもよく、前述したように電子伝導性材料としても機能する空気極触媒（例えば遷移金属を含有するペロブスカイト型化合物）であってもよい。空気極 32 における電子伝導性材料の含有量は特に限定されないが、空気極 32 の合計量に対して、10～80体積%が好ましく、より好ましくは15～80体積%、さらに好ましくは20～80体積%である。

[0055] 空気極 32 は、水酸化物イオン伝導性材料を任意成分としてさらに含んでいてもよい。特にセパレータ 40 が緻密質セラミックスである水酸化物イオン伝導性無機固体電解質からなる場合、そのようなセパレータ 40 上に（所望により水酸化物イオン伝導性を有する中間層を介在させて）、従来から使用される空気極触媒及び電子伝導性材料のみならず、水酸化物イオン伝導性材料をも含有させた空気極 32 を形成することで、緻密質セラミックス製のセパレータ 40 による所望の特性を確保しながら、金属空気電池において空気極の反応抵抗を低減することが可能となる。すなわち、空気極触媒及び電子伝導性材料のみならず、水酸化物イオン伝導性材料をも空気極 32 中に含有させることで、電子伝導相（電子伝導性材料）と、気相（空気）とからなる三相界面がセパレータ 40（又は該当する場合には中間層）と空気極 32 の界面のみならず空気極 32 中にも存在することになり、電池反応に寄与する水酸化物イオンの授受がより広い表面積で効果的に行われることになる結果、金属空気電池において空気極の反応抵抗が低減されるものと考えられる。水酸化物イオン伝導性材料は、水酸化物イオンを透過可能な材料であれば特に限定されず、無機材料及び有機材料を問わず、各種の材質及び形態の材料が使用可能であり、前述した基本組成の層状複水酸化物であってもよい。水酸化物イオン伝導性材料は、粒子形態に限らず、空気極触媒及び電子伝導

性材料を部分的に又は概ね全体的に被覆するような塗布膜の形態であってもよい。もっとも、この塗布膜の形態においても、イオン伝導性材料は緻密質ではなく、開気孔を有しており、空気極 32 の外側表面からセパレータ 40（又は該当する場合には中間層）との界面に向かって、 O_2 や H_2O が気孔中を拡散できるように構成されるのが望ましい。空気極 32 における水酸化物イオン伝導性材料の含有量は特に限定されないが、空気極 32 の合計量に対して、0～95 体積%が好ましく、より好ましくは 5～85 体積%、さらに好ましくは 10～80 体積%である。

[0056] 空気極 32 の形成はあらゆる手法で行われてよく、特に限定されない。例えば、空気極触媒、電子伝導性材料、及び所望により水酸化物イオン伝導性材料をエタノール等の溶媒を用いて湿式混合して乾燥及び解砕した後、バインダーと混合してフィブリル化し、得られたフィブリル状混合物を集電体に圧着して空気極 32 を形成し、この空気極 32 / 集電体の積層シートの空気極 32 側をセパレータ 40（又は該当する場合には中間層）に圧着してもよい。あるいは、空気極触媒、電子伝導性材料、及び所望により水酸化物イオン伝導性材料をエタノール等の溶媒と共に湿式混合してスラリー化し、このスラリーを中間層に塗布して乾燥させて空気極 32 を形成してもよい。したがって、空気極 32 はバインダーを含んでいてもよい。バインダーは、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂であってよく特に限定されない。

[0057] 空気極 32 は 5～200 μm の厚さを有する層状の形態であるのが好ましく、より好ましくは 5～100 μm であり、さらに好ましくは 5～50 μm 、特に好ましくは 5～30 μm である。例えば、水酸化物イオン伝導性材料を含む場合、上記範囲内の厚さであると、ガス拡散抵抗の増大を抑えながら三相界面の面積を比較的大きく確保することができ、空気極の反応抵抗の低減をより好ましく実現することができる。

[0058] 空気極 32 のセパレータ 40 と反対側に、通気性を有する正極集電体 42 が設けられるのが好ましい。この場合、正極集電体 42 は空気極 32 に空気が供給されるように通気性を有するのが好ましい。正極集電体 42 の好まし

い例としては、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属板若しくは金属メッシュ、カーボンペーパー、カーボンクロス、及び電子伝導性酸化物等が挙げられ、耐食性及び通気性の点でステンレス金網が特に好ましい。

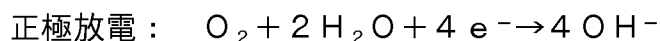
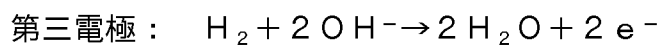
[0059] セパレータ40及び空気極32の間には中間層が設けられてもよい。中間層はセパレータ40と空気極32の密着性を向上し、かつ、水酸化物イオン伝導性を有するものであれば特に限定されず、有機材料及び無機材料を問わず、公知各種の組成及び構成の層であることができる。中間層は高分子材料及び／又はセラミックス材料を含んでなるのが好ましく、この場合、中間層に含まれる高分子材料及びセラミックス材料の少なくともいずれか一方が水酸化物イオン伝導性を有していればよい。中間層は複数設けられてもよく、これら複数の中間層は互いに同種の及び／又は異なる層であってよい。すなわち、中間層は単層構成であってもよいし、2層以上の構成であってもよい。中間層は1～200 μm の厚さを有するのが好ましく、より好ましくは1～100 μm であり、さらに好ましくは1～50 μm 、特に好ましくは1～30 μm である。このような厚さであると、セパレータ40と空気極32の密着性を向上しやすく、亜鉛空気二次電池において電池抵抗（特に空気極及びセパレータ間の界面抵抗）をより効果的に低減することができる。

[0060] 負極34は、負極活物質として機能する亜鉛、亜鉛合金及び／又は亜鉛化合物を含んでなる。負極34は、粒子状、板状、ゲル状等のいかなる形状又は形態であってもよいが、粒子状またはゲル状とするのが反応速度の点で好ましい。粒子状の負極としては、30～350 μm の粒径のものを好ましく用いることができる。ゲル状の負極としては、100～300 μm の粒径の無汞化亜鉛合金粉、アルカリ電解液及び増粘剤（ゲル化剤）を混合攪拌してゲル状に形成したものを好ましく用いることができる。亜鉛合金は、マグネシウム、アルミニウム、リチウム、ビスマス、インジウム、鉛等の汞化又は無汞化の合金であることができ、負極活物質として所望の性能を確保できる限り、その含有量は特に限定されない。好ましい亜鉛合金は、無水銀かつ鉛無添加の無汞化亜鉛合金であり、アルミニウム、ビスマス、インジウム又は

これらの組合せを含むものがより好ましい。さらに好ましくは、ビスマス₅₀～₁₀₀₀ ppm、インジウム₁₀₀～₁₀₀₀ ppmで、アルミニウム及び／又はカルシウム₁₀～₁₀₀ ppm含む無汞化亜鉛合金であり、特に好ましくはビスマス₁₀₀～₅₀₀ ppm、インジウム₃₀₀～₇₀₀ ppm、アルミニウム及び／又はカルシウム₂₀～₅₀ ppm含む。好ましい亜鉛化合物の例としては酸化亜鉛が挙げられる。

[0061] 負極₃₄に接触して負極集電体₄₄が設けられるのが好ましい。負極集電体₄₄は図_{3A}及び_{3B}に示されるように容器₄₆を貫通してその外側にまで延在して負極端子をそれ自体で構成してもよいし、別途設けられた負極端子に容器₄₆内又は外で接続される構成としてもよい。負極集電体の好ましい例としては、ステンレス鋼、銅（例えば銅パンチングメタル）、ニッケル等の金属板若しくは金属メッシュ、カーボンペーパー、及び酸化物導電体等が挙げられる。例えば、銅パンチングメタル上に、酸化亜鉛粉末及び／又は亜鉛粉末、並びに所望によりバインダー（例えばポリテトラフルオロエチレン粒子）を含んでなる混合物を塗布して負極₃₄／負極集電体₄₄からなる負極板を好ましく作製することができる。その際、乾燥後の負極板（すなわち負極₃₄／負極集電体₄₄）にプレス処理を施して、電極活物質の脱落防止や電極密度の向上を図ることも好ましい。

[0062] 所望により、第三電極₃₈が、電解液₃₆と接触するが負極₃₄と接触しないように設けられてもよく、この場合、外部回路を経て空気極₃₂と接続される。かかる構成とすることで、負極₃₄から副反応により発生しうる水素ガスを第三電極₃₈に接触させて以下の反応：



により水に戻すことができる。別の表現をすれば、負極₃₄で発生した水素ガスが第三電極₃₈で吸収され自己放電をすることになる。これにより、水素ガスの発生による負極側密閉空間における内圧の上昇及びそれに伴う不具合を抑制又は回避できるとともに、（放電反応に伴い上記反応式に従い減少

することになる)水を発生させて負極側密閉空間内での水不足を抑制又は回避することができる。すなわち、負極から発生した水素ガスを負極側密閉空間内で水に戻して再利用することができる。その結果、亜鉛デンドライトによる短絡及び二酸化炭素の混入の両方を防止するのに極めて効果的な構成を有しながら、水素ガス発生の問題にも対処可能な、信頼性の高い亜鉛空気二次電池を提供することができる。

[0063] 第三電極38は、外部回路を経て空気極32と接続されることで、上述したような反応により水素ガス(H₂)を水(H₂O)に変換可能な電極であれば特に限定されないが、空気極32よりも酸素過電圧が大きいことが望まれる。また、第三電極38は通常の充放電反応に関与しないことも望まれる。第三電極38は、白金及び/又は炭素材料を含んでなるのが好ましく、より好ましくは炭素材料を含んでなる。炭素材料の好ましい例としては、天然黒鉛、人造黒鉛、ハードカーボン、ソフトカーボン、炭素繊維、カーボンナノチューブ、グラフェン、活性炭、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。第三電極38の形状は特に限定されないが、比表面積が大きくなるような形状(例えばメッシュ状や粒子状)とするのが好ましい。第三電極38(好ましくは比表面積の大きい形状の第三電極)は集電体上に塗工及び/又は配置されるのがより好ましい。第三電極38用の集電体はいかなる形状であってもよいが、好ましい例としては、線材(例えばワイヤ)、パンチングメタル、メッシュ、発泡金属、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。第三電極38用集電体の材質としては第三電極38の材質と同様の材質であってもよいし、金属(例えばニッケル)、合金又はその他の導電性材料であってもよい。

[0064] 第三電極38は電解液36と接触するが、通常の充放電反応と直接関係の無い場所に配置されることが望ましい。この場合、負極側密閉空間内に第三電極38と接触可能に不織布等の吸水性樹脂又は保液性樹脂製の保水部材を配置して、電解液が減少した場合であっても電解液36を第三電極38と常時接触可能に保持する構成とするのが好ましい。保水部材として市販の電池

用セパレータも使用可能である。吸水性樹脂又は保液性樹脂の好ましい例としては、ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。第三電極 38 は、必ずしも多量の電解液 36 で含浸されている必要はなく、少量ないし微量の電解液 36 で湿っている程度でも所望の機能を発揮することができるので、その程度の保水性能を保水部材が有していればよい。

[0065] 多孔質基材付きLDHセパレータ

前述のとおり、本発明においてセパレータを構成する無機固体電解質体は膜状又は層状の形態であることができる。この場合、膜状又は層状の無機固体電解質体が多孔質基材上又はその中に形成されてなる、多孔質基材付きセパレータとするのが好ましい。特に好ましい多孔質基材付きセパレータは、多孔質基材と、この多孔質基材上及び／又は多孔質基材中に形成されるセパレータ層とを備えてなり、セパレータ層が前述したような層状複水酸化物（LDH）を含んでなるものである。セパレータ層は透水性及び通気性を有しないのが好ましい。すなわち、多孔質材料は孔の存在により透水性及び通気性を有しうるが、セパレータ層は透水性及び通気性を有しない程にまでLDHで緻密化されているのが好ましい。セパレータ層は多孔質基材上に形成されるのが好ましい。例えば、図4に示されるように、多孔質基材28上にセパレータ層20がLDH緻密膜として形成されるのが好ましい。この場合、多孔質基材28の性質上、図4に示されるように多孔質基材28の表面及びその近傍の孔内にもLDHが形成されてよいのはいうまでもない。あるいは、図5に示されるように、多孔質基材28中（例えば多孔質基材28の表面及びその近傍の孔内）にLDHが緻密に形成され、それにより多孔質基材28の少なくとも一部がセパレータ層20'を構成するものであってもよい。この点、図5に示される態様は図4に示される態様のセパレータ層20における膜相当部分を除去した構成となっているが、これに限定されず、多孔質基材28の表面と平行にセパレータ層が存在していればよい。いずれにしても、セパレータ層は透水性及び通気性を有しない程にまでLDHで緻密化されているため、水酸化物イオン伝導性を有するが透水性及び通気性を有しな

い（すなわち基本的に水酸化物イオンのみを通す）という特有の機能を有することができる。

[0066] 多孔質基材は、その上及び／又は中にLDH含有セパレータ層を形成できるものが好ましく、その材質や多孔構造は特に限定されない。多孔質基材上及び／又は中にLDH含有セパレータ層を形成するのが典型的ではあるが、無孔質基材上にLDH含有セパレータ層を成膜し、その後公知の種々の手法により無孔質基材を多孔化してもよい。いずれにしても、多孔質基材は透水性を有する多孔構造を有するのが、電池用セパレータとして電池に組み込まれた場合に電解液をセパレータ層に到達可能に構成できる点で好ましい。

[0067] 多孔質基材は、セラミックス材料、金属材料、及び高分子材料からなる群から選択される少なくとも1種で構成されるのが好ましい。多孔質基材は、セラミックス材料で構成されるのがより好ましい。この場合、セラミックス材料の好ましい例としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、スピネル、カルシア、コージライト、ゼオライト、ムライト、フェライト、酸化亜鉛、炭化ケイ素、及びそれらの任意の組合せが挙げられ、より好ましくは、アルミナ、ジルコニア、チタニア、及びそれらの任意の組合せであり、特に好ましくはアルミナ及びジルコニアであり、最も好ましくはアルミナである。これらの多孔質セラミックスを用いると緻密性に優れたLDH含有セパレータ層を形成しやすい。金属材料の好ましい例としては、アルミニウム及び亜鉛が挙げられる。高分子材料の好ましい例としては、ポリスチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド、親水化したフッ素樹脂（四フッ素化樹脂：PTFE等）、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。上述した各種の好ましい材料から電池の電解液に対する耐性として耐アルカリ性に優れたものを適宜選択するのが更に好ましい。

[0068] 多孔質基材は0.001~1.5 μm の平均気孔径を有するのが好ましく、より好ましくは0.001~1.25 μm 、さらに好ましくは0.001~1.0 μm 、特に好ましくは0.001~0.75 μm 、最も好ましくは

0.001~0.5 μm である。これらの範囲内とすることで多孔質基材に所望の透水性を確保しながら、透水性を有しない程に緻密なLDH含有セパレータ層を形成することができる。本発明において、平均気孔径の測定は多孔質基材の表面の電子顕微鏡（SEM）画像をもとに気孔の最長距離を測長することにより行うことができる。この測定に用いる電子顕微鏡（SEM）画像の倍率は20000倍であり、得られた全ての気孔径をサイズ順に並べて、その平均値から上位15点及び下位15点、合わせて1視野あたり30点で2視野分の平均値を算出して、平均気孔径を得ることができる。測長には、SEMのソフトウェアの測長機能や画像解析ソフト（例えば、Photoshop、Adobe社製）等を用いることができる。

[0069] 多孔質基材の表面は、10~60%の気孔率を有するのが好ましく、より好ましくは15~55%、さらに好ましくは20~50%である。これらの範囲内とすることで多孔質基材に所望の透水性を確保しながら、透水性を有しない程に緻密なLDH含有セパレータ層を形成することができる。ここで、多孔質基材の表面の気孔率を採用しているのは、以下に述べる画像処理を用いた気孔率の測定がしやすいことによるものであり、多孔質基材の表面の気孔率は多孔質基材内部の気孔率を概ね表しているといえるからである。すなわち、多孔質基材の表面が緻密であれば多孔質基材の内部もまた同様に緻密であるといえる。本発明において、多孔質基材の表面の気孔率は画像処理を用いた手法により以下のようにして測定することができる。すなわち、1) 多孔質基材の表面の電子顕微鏡（SEM）画像（倍率10000倍以上）を取得し、2) Photoshop（Adobe社製）等の画像解析ソフトを用いてグレースケールのSEM画像を読み込み、3) [イメージ] → [色調補正] → [2階調化] の手順でヒストグラムのしきい値を調整して白黒の2値画像を作成し、4) 黒い部分が占めるピクセル数を画像の全ピクセル数で割った値を気孔率（%）とする。なお、この画像処理による気孔率の測定は多孔質基材表面の6 μm × 6 μm の領域について行われるのが好ましく、より客観的な指標とするためには、任意に選択された3箇所の領域について

得られた気孔率の平均値を採用するのがより好ましい。

[0070] セパレータ層は、多孔質基材上及び／又は多孔質基材中、好ましくは多孔質基材上に形成される。例えば、図4に示されるようにセパレータ層20が多孔質基材28上に形成される場合には、セパレータ層20はLDH緻密膜の形態であり、このLDH緻密膜は典型的にはLDHからなる。また、図5に示されるようにセパレータ層20'が多孔質基材28中に形成される場合には、多孔質基材28中（典型的には多孔質基材28の表面及びその近傍の孔内）にLDHが緻密に形成されることから、セパレータ層20'は典型的には多孔質基材28の少なくとも一部及びLDHからなる。図5に示されるセパレータ層20'は、図4に示されるセパレータ層20における膜相当部分を研磨、切削等の公知の手法により除去することにより得ることができる。

[0071] セパレータ層は透水性及び通気性を有しないのが好ましい。例えば、セパレータ層はその片面を25℃で1週間水と接触させても水を透過させず、また、その片面に0.5 atmの内外差圧でヘリウムガスを加圧してもヘリウムガスを透過させない。すなわち、セパレータ層は透水性及び通気性を有しない程にまでLDHで緻密化されているのが好ましい。もっとも、局所的且つ／又は偶発的に透水性を有する欠陥が機能膜に存在する場合には、当該欠陥を適当な補修剤（例えばエポキシ樹脂等）で埋めて補修することで水不透性及び気体不透過性を確保してもよく、そのような補修剤は必ずしも水酸化物イオン伝導性を有する必要はない。いずれにしても、セパレータ層（典型的にはLDH緻密膜）の表面が20%以下の気孔率を有するのが好ましく、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下、特に好ましくは7%以下である。セパレータ層の表面の気孔率が低ければ低いほど、セパレータ層（典型的にはLDH緻密膜）の緻密性が高いことを意味し、好ましいといえる。ここで、セパレータ層の表面の気孔率を採用しているのは、以下に述べる画像処理を用いた気孔率の測定がしやすいことによるものであり、セパレータ層の表面の気孔率はセパレータ層内部の気孔率を概ね表している

といえるからである。すなわち、セパレータ層の表面が緻密であればセパレータ層の内部もまた同様に緻密であるといえる。本発明において、セパレータ層の表面の気孔率は画像処理を用いた手法により以下のようにして測定することができる。すなわち、1) セパレータ層の表面の電子顕微鏡 (SEM) 画像 (倍率10000倍以上) を取得し、2) Photoshop (Adobe社製) 等の画像解析ソフトを用いてグレースケールのSEM画像を読み込み、3) [イメージ] → [色調補正] → [2階調化] の手順でヒストグラムのしきい値を調整して白黒の2値画像を作成し、4) 黒い部分が占めるピクセル数を画像の全ピクセル数で割った値を気孔率 (%) とする。なお、この画像処理による気孔率の測定はセパレータ層表面の $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ の領域について行われるのが好ましく、より客観的な指標とするためには、任意に選択された3箇所の領域について得られた気孔率の平均値を採用するのがより好ましい。

[0072] 層状複水酸化物は複数の板状粒子 (すなわちLDH板状粒子) の集合体で構成され、当該複数の板状粒子がそれらの板面が多孔質基材の表面 (基材面) と略垂直に又は斜めに交差するような向きに配向してなるのが好ましい。この態様は、図4に示されるように、多孔質基材28上にセパレータ層20がLDH緻密膜として形成される場合に特に好ましく実現可能な態様であるが、図5に示されるように、多孔質基材28中 (典型的には多孔質基材28の表面及びその近傍の孔内) にLDHが緻密に形成され、それにより多孔質基材28の少なくとも一部がセパレータ層20' を構成する場合においても実現可能である。

[0073] すなわち、LDH結晶は図6に示されるような層状構造を持った板状粒子の形態を有することが知られているが、上記略垂直又は斜めの配向は、LDH含有セパレータ層 (例えばLDH緻密膜) にとって極めて有利な特性である。というのも、配向されたLDH含有セパレータ層 (例えば配向LDH緻密膜) には、LDH板状粒子が配向する方向 (即ちLDHの層と平行方向) の水酸化物イオン伝導度が、これと垂直方向の伝導度よりも格段に高いとい

う伝導度異方性があるためである。実際、本出願人は、LDHの配向バルク体において、配向方向における伝導度 (S/cm) が配向方向と垂直な方向の伝導度 (S/cm) と比べて1桁高いとの知見を得ている。すなわち、本態様のLDH含有セパレータ層における上記略垂直又は斜めの配向は、LDH配向体が持ちうる伝導度異方性を層厚方向（すなわちセパレータ層又は多孔質基材の表面に対して垂直方向）に最大限または有意に引き出すものであり、その結果、層厚方向への伝導度を最大限又は有意に高めることができる。その上、LDH含有セパレータ層は層形態を有するため、バルク形態のLDHよりも低抵抗を実現することができる。このような配向性を備えたLDH含有セパレータ層は、層厚方向に水酸化物イオンを伝導させやすくなる。その上、緻密化されているため、層厚方向への高い伝導度及び緻密性が望まれるセパレータに極めて適する。

[0074] 特に好ましくは、LDH含有セパレータ層（典型的にはLDH緻密膜）においてLDH板状粒子が略垂直方向に高度に配向してなる。この高度な配向は、セパレータ層の表面をX線回折法により測定した場合に、(003)面のピークが実質的に検出されないか又は(012)面のピークよりも小さく検出されることで確認可能なものである（但し、(012)面に起因するピークと同位置に回折ピークが観察される多孔質基材を用いた場合には、LDH板状粒子に起因する(012)面のピークを特定できないことから、この限りでない）。この特徴的なピーク特性は、セパレータ層を構成するLDH板状粒子がセパレータ層に対して略垂直方向（すなわち垂直方向又はそれに類する斜め方向、好ましくは垂直方向）に配向していることを示す。すなわち、(003)面のピークは無配向のLDH粉末をX線回折した場合に観察される最も強いピークとして知られているが、配向LDH含有セパレータ層にあっては、LDH板状粒子がセパレータ層に対して略垂直方向に配向していることで(003)面のピークが実質的に検出されないか又は(012)面のピークよりも小さく検出される。これは、(003)面が属するc軸方向(001)面（lは3及び6である）がLDH板状粒子の層状構造と平行

な面であるため、このLDH板状粒子がセパレータ層に対して略垂直方向に配向しているとLDH層状構造も略垂直方向を向くこととなる結果、セパレータ層表面をX線回折法により測定した場合に(001)面(lは3及び6である)のピークが現れないか又は現れにくくなるからである。特に(003)面のピークは、それが存在する場合、(006)面のピークよりも強く出る傾向があるから、(006)面のピークよりも略垂直方向の配向の有無を評価しやすいといえる。したがって、配向LDH含有セパレータ層は、(003)面のピークが実質的に検出されないか又は(012)面のピークよりも小さく検出されるのが、垂直方向への高度な配向を示唆することから好ましいといえる。

[0075] セパレータ層は100 μm 以下の厚さを有するのが好ましく、より好ましくは75 μm 以下、さらに好ましくは50 μm 以下、特に好ましくは25 μm 以下、最も好ましくは5 μm 以下である。このように薄いことでセパレータの低抵抗化を実現できる。セパレータ層が多孔質基材上にLDH緻密膜として形成されるのが好ましく、この場合、セパレータ層の厚さはLDH緻密膜の厚さに相当する。また、セパレータ層が多孔質基材中に形成される場合には、セパレータ層の厚さは多孔質基材の少なくとも一部及びLDHからなる複合層の厚さに相当し、セパレータ層が多孔質基材上及び中にまたがって形成される場合にはLDH緻密膜と上記複合層の合計厚さに相当する。いずれにしても、上記のような厚さであると、電池用途等への実用化に適した所望の低抵抗を実現することができる。LDH配向膜の厚さの下限值は用途に応じて異なるため特に限定されないが、セパレータ等の機能膜として望まれるある程度の堅さを確保するためには厚さ1 μm 以上であるのが好ましく、より好ましくは2 μm 以上である。

[0076] 上述した多孔質基材付きLDHセパレータは、(1)多孔質基材を用意し、(2)マグネシウムイオン(Mg^{2+})及びアルミニウムイオン(Al^{3+})を0.20~0.40mol/Lの合計濃度で含み、かつ、尿素を含んでなる原料水溶液に、多孔質基材を浸漬させ、(3)原料水溶液中で多孔質基材

を水熱処理して、層状複水酸化物を含んでなるセパレータ層を多孔質基材上及び／又は多孔質基材中に形成させることにより製造することができる。

[0077] (1) 多孔質基材の用意

多孔質基材は、前述したとおりであり、セラミックス材料、金属材料、及び高分子材料からなる群から選択される少なくとも1種で構成されるのが好ましい。多孔質基材は、セラミックス材料で構成されるのがより好ましい。この場合、セラミックス材料の好ましい例としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、スピネル、カルシア、コージライト、ゼオライト、ムライト、フェライト、酸化亜鉛、炭化ケイ素、及びそれらの任意の組合せが挙げられ、より好ましくは、アルミナ、ジルコニア、チタニア、及びそれらの任意の組合せであり、特に好ましくはアルミナ及びジルコニアであり、最も好ましくはアルミナである。これらの多孔質セラミックスを用いるとLDH含有セパレータ層の緻密性を向上しやすい傾向がある。セラミックス材料製の多孔質基材を用いる場合、超音波洗浄、イオン交換水での洗浄等を多孔質基材に施すのが好ましい。

[0078] (2) 原料水溶液への浸漬

次に、多孔質基材を原料水溶液に所望の向きで（例えば水平又は垂直に）浸漬させる。多孔質基材を水平に保持する場合は、吊るす、浮かせる、容器の底に接するように多孔質基材を配置すればよく、例えば、容器の底から原料水溶液中に浮かせた状態で多孔質基材を固定としてもよい。多孔質基材を垂直に保持する場合は、容器の底に多孔質基材を垂直に設置できるような治具を置けばよい。いずれにしても、多孔質基材にLDHを略垂直方向又はそれに近い方向（すなわちLDH板状粒子がそれらの板面が多孔質基材の表面（基材面）と略垂直に又は斜めに交差するような向きに）に成長させる構成ないし配置とするのが好ましい。原料水溶液は、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) 及びアルミニウムイオン (Al^{3+}) を所定の合計濃度で含み、かつ、尿素を含んでなる。尿素が存在することで尿素の加水分解を利用してアンモニアが溶液中に発生することによりpH値が上昇し、共存する金属イオンが水酸

化物を形成することによりLDHを得ることができる。また、加水分解に二酸化炭素の発生を伴うため、陰イオンが炭酸イオン型のLDHを得ることができる。原料水溶液に含まれるマグネシウムイオン及びアルミニウムイオンの合計濃度 ($Mg^{2+} + Al^{3+}$) は0.20~0.40 mol/Lが好ましく、より好ましくは0.22~0.38 mol/Lであり、さらに好ましくは0.24~0.36 mol/L、特に好ましくは0.26~0.34 mol/Lである。このような範囲内の濃度であると核生成と結晶成長をバランスよく進行させることができ、配向性のみならず緻密性にも優れたLDH含有セパレータ層を得ることが可能となる。すなわち、マグネシウムイオン及びアルミニウムイオンの合計濃度が低いと核生成に比べて結晶成長が支配的となり、粒子数が減少して粒子サイズが増大する一方、この合計濃度が高いと結晶成長に比べて核生成が支配的となり、粒子数が増大して粒子サイズが減少するものと考えられる。

[0079] 好ましくは、原料水溶液に硝酸マグネシウム及び硝酸アルミニウムが溶解されており、それにより原料水溶液がマグネシウムイオン及びアルミニウムイオンに加えて硝酸イオンを含んでなる。そして、この場合、原料水溶液における、尿素の硝酸イオン (NO_3^-) に対するモル比 (尿素/ NO_3^-) が、2~6が好ましく、より好ましくは4~5である。

[0080] (3) 水熱処理によるLDH含有セパレータ層の形成

そして、原料水溶液中で多孔質基材を水熱処理して、LDHを含んでなるセパレータ層を多孔質基材上及び/又は多孔質基材中に形成させる。この水熱処理は密閉容器中、60~150℃で行われるのが好ましく、より好ましくは65~120℃であり、さらに好ましくは65~100℃であり、特に好ましくは70~90℃である。水熱処理の上限温度は多孔質基材（例えば高分子基材）が熱で変形しない程度の温度を選択すればよい。水熱処理時の昇温速度は特に限定されず、例えば10~200℃/hであってよいが、好ましくは100~200℃/hである、より好ましくは100~150℃/hである。水熱処理の時間はLDH含有セパレータ層の目的とする密度と厚

さに応じて適宜決定すればよい。

[0081] 水熱処理後、密閉容器から多孔質基材を取り出し、イオン交換水で洗浄するのが好ましい。

[0082] 上記のようにして製造されたLDH含有複合材料におけるLDH含有セパレータ層は、LDH板状粒子が高度に緻密化したものであり、しかも伝導に有利な略垂直方向に配向したものである。したがって、亜鉛デンドライト進展が実用化の大きな障壁となっているニッケル亜鉛電池に極めて好適といえる。

[0083] ところで、上記製造方法により得られるLDH含有セパレータ層は多孔質基材の両面に形成されうる。このため、LDH含有複合材料をセパレータとして好適に使用可能な形態とするためには、成膜後に多孔質基材の片面のLDH含有セパレータ層を機械的に削るか、あるいは成膜時に片面にはLDH含有セパレータ層が成膜できないような措置を講ずるのが望ましい。

実施例

[0084] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0085] 例1：多孔質基材付きLDHセパレータの作製及び評価

(1) 多孔質基材の作製

ベーマイト（サソール社製、DISPAL 18N4-80）、メチルセルロース、及びイオン交換水を、（ベーマイト）：（メチルセルロース）：（イオン交換水）の質量比が10：1：5となるように秤量した後、混練した。得られた混練物を、ハンドプレスを用いた押出成形に付し、5cm×8cmを十分に超える大きさで且つ厚さ0.5cmの板状に成形した。得られた成形体を80℃で12時間乾燥した後、1150℃で3時間焼成して、アルミナ製多孔質基材を得た。こうして得られた多孔質基材を5cm×8cmの大きさに切断加工した。

[0086] 得られた多孔質基材について、画像処理を用いた手法により、多孔質基材表面の気孔率を測定したところ、24.6%であった。この気孔率の測定は、1) 表面微構造を走査型電子顕微鏡（SEM、JSM-6610LV、J

EOL社製)を用いて10~20kVの加速電圧で観察して多孔質基材表面の電子顕微鏡(SEM)画像(倍率10000倍以上)を取得し、2)Photoshop(Adobe社製)等の画像解析ソフトを用いてグレースケールのSEM画像を読み込み、3)[イメージ]→[色調補正]→[2階調化]の手順でヒストグラムのにきい値を調整して白黒の2値画像を作成し、4)黒い部分が占めるピクセル数を画像の全ピクセル数で割った値を気孔率(%)とすることにより行った。この気孔率の測定は多孔質基材表面の6 μ m×6 μ mの領域について行われた。なお、図7に多孔質基材表面のSEM画像を示す。

[0087] また、多孔質基材の平均気孔径を測定したところ約0.1 μ mであった。本発明において、平均気孔径の測定は多孔質基材の表面の電子顕微鏡(SEM)画像をもとに気孔の最長距離を測長することにより行った。この測定に用いた電子顕微鏡(SEM)画像の倍率は20000倍であり、得られた全ての気孔径をサイズ順に並べて、その平均値から上位15点及び下位15点、合わせて1視野あたり30点で2視野分の平均値を算出して、平均気孔径を得た。測長には、SEMのソフトウェアの測長機能を用いた。

[0088] (2) 多孔質基材の洗浄

得られた多孔質基材をアセトン中で5分間超音波洗浄し、エタノール中で2分間超音波洗浄、その後、イオン交換水中で1分間超音波洗浄した。

[0089] (3) 原料水溶液の作製

原料として、硝酸マグネシウム六水和物($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、関東化学株式会社製)、硝酸アルミニウム九水和物($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、関東化学株式会社製)、及び尿素($(NH_2)_2CO$ 、シグマアルドリッチ製)を用意した。カチオン比(Mg^{2+}/Al^{3+})が2となり且つ全金属イオンモル濃度($Mg^{2++}Al^{3+}$)が0.320mol/Lとなるように、硝酸マグネシウム六水和物と硝酸アルミニウム九水和物を秤量してビーカーに入れ、そこにイオン交換水を加えて全量を75mlとした。得られた溶液を攪拌した後、溶液中に尿素/ $NO_3^- = 4$ の割合で秤量した尿素を加え、更に攪拌

して原料水溶液を得た。

[0090] (4) 水熱処理による成膜

テフロン（登録商標）製密閉容器（内容量100ml、外側がステンレス製ジャケット）に上記（3）で作製した原料水溶液と上記（2）で洗浄した多孔質基材を共に封入した。このとき、基材はテフロン（登録商標）製密閉容器の底から浮かせて固定し、基材両面に溶液が接するように水平に設置した。その後、水熱温度70℃で168時間（7日間）水熱処理を施すことにより基材表面に層状複水酸化物配向膜（セパレータ層）の形成を行った。所定時間の経過後、基材を密閉容器から取り出し、イオン交換水で洗浄し、70℃で10時間乾燥させて、層状複水酸化物（以下、LDHという）の緻密膜（以下、膜試料という）を基材上に得た。得られた膜試料の厚さは約1.5μmであった。こうして、層状複水酸化物含有複合材料試料（以下、複合材料試料という）を得た。なお、LDH膜は多孔質基材の両面に形成されていたが、セパレータとして形態を複合材料に付与するため、多孔質基材の片面のLDH膜を機械的に削り取った。

[0091] (5) 各種評価

(5a) 膜試料の同定

X線回折装置（リガク社製 RINT TTR III）にて、電圧：50kV、電流値：300mA、測定範囲：10～70°の測定条件で、膜試料の結晶相を測定したところ、図8に示されるXRDプロファイルが得られた。得られたXRDプロファイルについて、JCPDSカードNO. 35-0964に記載される層状複水酸化物（ハイドロタルサイト類化合物）の回折ピークを用いて同定した。その結果、膜試料は層状複水酸化物（LDH、ハイドロタルサイト類化合物）であることが確認された。なお、図8に示されるXRDプロファイルにおいては、膜試料が形成されている多孔質基材を構成するアルミナに起因するピーク（図中で○印が付されたピーク）も併せて観察されている。

[0092] (5b) 微構造の観察

膜試料の表面微構造を走査型電子顕微鏡（SEM、JSM-6610LV、JEOL社製）を用いて10～20kVの加速電圧で観察した。得られた膜試料の表面微構造のSEM画像（二次電子像）を図9に示す。

[0093] また、複合材料試料の断面をCP研磨によって研磨して研磨断面を形成し、この研磨断面の微構造を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて10～20kVの加速電圧で観察した。こうして得られた複合材料試料の研磨断面微構造のSEM画像を図10に示す。

[0094] (5c) 気孔率の測定

膜試料について、画像処理を用いた手法により、膜の表面の気孔率を測定した。この気孔率の測定は、1) 表面微構造を走査型電子顕微鏡（SEM、JSM-6610LV、JEOL社製）を用いて10～20kVの加速電圧で観察して膜の表面の電子顕微鏡（SEM）画像（倍率10000倍以上）を取得し、2) Photoshop（Adobe社製）等の画像解析ソフトを用いてグレースケールのSEM画像を読み込み、3) [イメージ] → [色調補正] → [2階調化] の手順でヒストグラムのしきい値を調整して白黒の2値画像を作成し、4) 黒い部分が占めるピクセル数を画像の全ピクセル数で割った値を気孔率（%）とすることにより行った。この気孔率の測定は配向膜表面の6 μ m×6 μ mの領域について行われた。その結果、膜の表面の気孔率は19.0%であった。また、この膜表面の気孔率を用いて、膜表面から見たときの密度D（以下、表面膜密度という）を $D = 100\% - (\text{膜表面の気孔率})$ により算出したところ、81.0%であった。

[0095] また、膜試料について、研磨断面の気孔率についても測定した。この研磨断面の気孔率についても測定は、上記(5b)に示される手順に従い膜の厚み方向における断面研磨面の電子顕微鏡（SEM）画像（倍率10000倍以上）を取得したこと以外は、上述の膜表面の気孔率と同様にして行った。この気孔率の測定は配向膜断面の膜部分について行われた。こうして膜試料の断面研磨面から算出した気孔率は平均で3.5%（3箇所の断面研磨面の平均値）であり、多孔質基材上でありながら非常に高密度な膜が形成されて

いることが確認された。

[0096] (5 d) 緻密性判定試験 I

膜試料が透水性を有しない程の緻密性を有することを確認すべく、緻密性判定試験を以下のとおり行った。まず、図 1 1 A に示されるように、上記 (1) において得られた複合材料試料 1 2 0 (1 c m × 1 c m 平方に切り出されたもの) の膜試料側に、中央に 0. 5 c m × 0. 5 c m 平方の開口部 1 2 2 a を備えたシリコンゴム 1 2 2 を接着し、得られた積層物を 2 つのアクリル製容器 1 2 4, 1 2 6 で挟んで接着した。シリコンゴム 1 2 2 側に配置されるアクリル製容器 1 2 4 は底が抜けており、それによりシリコンゴム 1 2 2 はその開口部 1 2 2 a が開放された状態でアクリル製容器 1 2 4 と接着される。一方、複合材料試料 1 2 0 の多孔質基材側に配置されるアクリル製容器 1 2 6 は底を有しており、その容器 1 2 6 内にはイオン交換水 1 2 8 が入っている。この時、イオン交換水に A l 及び / 又は M g を溶解させておいてもよい。すなわち、組み立て後に上下逆さにすることで、複合材料試料 1 2 0 の多孔質基材側にイオン交換水 1 2 8 が接するように各構成部材が配置されてなる。これらの構成部材等を組み立て後、総重量を測定した。なお、容器 1 2 6 には閉栓された通気穴 (図示せず) が形成されており、上下逆さにした後に開栓されることはいうまでもない。図 1 1 B に示されるように組み立て体を上下逆さに配置して 2 5 ° C で 1 週間保持した後、総重量を再度測定した。このとき、アクリル製容器 1 2 4 の内側側面に水滴が付着している場合には、その水滴を拭き取った。そして、試験前後の総重量の差を算出することにより緻密度を判定した。その結果、2 5 ° C で 1 週間保持した後においても、イオン交換水の重量に変化は見られなかった。このことから、膜試料 (すなわち機能膜) は透水性を有しない程に高い緻密性を有することが確認された。

[0097] (5 e) 緻密性判定試験 II

膜試料が通気性を有しない程の緻密性を有することを確認すべく、緻密性判定試験を以下のとおり行った。まず、図 1 2 A 及び 1 2 B に示されるよう

に、蓋の無いアクリル容器130と、このアクリル容器130の蓋として機能しうる形状及びサイズのアルミナ治具132とを用意した。アクリル容器130にはその中にガスを供給するためのガス供給口130aが形成されている。また、アルミナ治具132には直径5mmの開口部132aが形成されており、この開口部132aの外周に沿って膜試料載置用の窪み132bが形成されてなる。アルミナ治具132の窪み132bにエポキシ接着剤134を塗布し、この窪み132bに複合材料試料136の膜試料136b側を載置してアルミナ治具132に気密かつ液密に接着させた。そして、複合材料試料136が接合されたアルミナ治具132を、アクリル容器130の開放部を完全に塞ぐようにシリコン接着剤138を用いて気密かつ液密にアクリル容器130の上端に接着させて、測定用密閉容器140を得た。この測定用密閉容器140を水槽142に入れ、アクリル容器130のガス供給口130aを圧力計144及び流量計146に接続して、ヘリウムガスをアクリル容器130内に供給可能に構成した。水槽142に水143を入れて測定用密閉容器140を完全に水没させた。このとき、測定用密閉容器140の内部は気密性及び液密性が十分に確保されており、複合材料試料136の膜試料136b側が測定用密閉容器140の内部空間に露出する一方、複合材料試料136の多孔質基材136a側が水槽142内の水に接触している。この状態で、アクリル容器130内にガス供給口130aを介してヘリウムガスを測定用密閉容器140内に導入した。圧力計144及び流量計146を制御して膜試料136b内外の差圧が0.5atmとなる（すなわちヘリウムガスに接する側に加わる圧力が反対側に加わる水圧よりも0.5atm高くなる）ようにして、複合材料試料136から水中にヘリウムガスの泡が発生するか否かを観察した。その結果、ヘリウムガスに起因する泡の発生は観察されなかった。よって、膜試料136bは通気性を有しない程に高い緻密性を有することが確認された。

[0098] 例2：各種接着剤の接着性評価

以下に示される接着剤A～Lの各々について、セラミックスとの接着性及

び各種樹脂との接着性の評価を行った。

<接着剤A～L>

- エポキシアミド系接着剤A (E P 0 0 7、セメダイン社製)
- エポキシアミド系接着剤B (E P 0 0 8、セメダイン社製)
- エポキシ変性シリコン系接着剤C (E P 0 0 1 K、セメダイン社製)
- エポキシ系接着剤D (E P 1 7 1、セメダイン社製)
- シリコンゴム系接着剤E (K E - 2 4 8 - T、信越シリコン社製)
- 天然樹脂系接着剤F (スカイワックスT-424、日化精工社製)
- 天然樹脂系接着剤G (プロテクトワックスK P W - A、日化精工社製)
- 変性オレフィン系接着剤H (エバーグリップA S 9 2 0、東亜合成社製)
- 変性オレフィン系接着剤I (アロンメルトP P E T - 2 1 1 0、東亜合成社製)
- 変性シリコン系接着剤J (A X - P P K 1 0 0 0、セメダイン社製)
- エポキシ系接着剤K (E P O X Y R E S I N X N 1 2 4 4、ナガセケムテックス社製)
- エポキシ系接着剤L (E P O X Y R E S I N X N R 3 1 1 4 (M 1 5) 及びH A R D E N E R X N H 3 1 1 4、ナガセケムテックス社製)

[0099] まず、例1で作製された多孔質基材付きセパレータ(アルミナ基材上LDH膜)のアルミナ多孔質基材上にABS樹脂製の板に接着剤を塗布して貼り合わせ、サンプルを作製した。このサンプルを9mol/lのKOH水溶液中に浸漬させて25℃で保存した。1週間後、接着剤とセラミックスとの界面と、接着剤とABS樹脂との界面とを観察した。各界面について、接着を維持し続けていたサンプルを「A」と評価し、接着を維持しつつも接着させた面内において一部剥離が見られたサンプルを「B」と評価し、接着剤が剥がれて接着が維持できていなかったサンプルを「C」と評価した。また、ABS樹脂製の板の代わりに変性ポリフェニレンエーテル製の板又はポリプロピレン樹脂製の板を用いた場合についても、上記同様にして接着性の評価を行った。結果は表1に示されるとおりであった。

[0100] [表1]

表 1

| 接着剤 | セラミックスとの接着 | ABS樹脂との接着 | 変性ポリフェニレンエーテルとの接着 | ポリプロピレン樹脂との接着 |
|------------------|------------|-----------|-------------------|---------------|
| エポキシアミド系接着剤A | A | A | A | A |
| エポキシアミド系接着剤B | A | A | A | A |
| エポキシ変性シリコーン系接着剤C | A | A | B | B |
| エポキシ系接着剤D | A | A | A | A |
| シリコーンゴム系接着剤E* | C | A | B | B |
| 天然樹脂系接着剤F* | A | A | B | B |
| 天然樹脂系接着剤G | A | A | B | B |
| 変性オレフィン系接着剤H | A | A | B | B |
| 変性オレフィン系接着剤I | A | A | A | A |
| 変成シリコーン系接着剤J | A | A | A | A |
| エポキシ系接着剤K | A | A | A | A |
| エポキシ系接着剤L | A | A | A | A |

*は本発明の範囲外の接着剤である。

[0101] 表1に示される結果から、エポキシ樹脂系接着剤、天然樹脂系接着剤、変性オレフィン樹脂系接着剤及び変成シリコーン樹脂系接着剤からなる群から選択される接着剤は、セラミックスとの接着性、及び樹脂との接着性の両方に優れることが分かる。また、アルミナ多孔質基材の代わりにジルコニア多孔質基材を用いて上記同様の評価を行ったところ、アルミナ多孔質基材を用いた場合と同様の結果（すなわち表1に示される結果）が得られた。

[0102] 例3：各種接着剤の耐アルカリ性評価

例2において良好な評価が得られた接着剤A～D及びF～Lの各々について、耐アルカリ性の評価を行った。具体的には、接着剤の塊（乾燥固化物）を25℃又は50℃の9mol/lのKOH溶液中で1か月（672時間）保存した後、取り出して重量の変化と外観変化（色と表面状態）を確認した。外観変化については、色と表面状態に変化が見られなかったものを「A」と、色と表面状態に僅かに変化が見られたものを「B」と、色と表面状態に顕著な変化が見られたものを「C」と評価した。また、これらの25℃及び50℃の両温度について行われた外観変化の評価結果を基に、総合評価を優れているものから順にAA、A、B及びC（すなわちAAが最も優れ、Cが最も劣る）と格付けすることにより行った。結果は表2に示されるとおりであった。

[0103] [表2]

表 2

| 接着剤 | 重量変化 25℃ [%] | 重量変化 50℃ [%] | ガラス 転移温度 Tg [℃] | 軟化点 [℃] | 外観変化 25℃ | 外観変化 50℃ | 総合評価 |
|-------------|--------------------|--------------------|--------------------------|------------|-------------|-------------|------|
| 熱硬化性 接着剤 | エポキシアミド系接着剤A | 0 | 1 | 56 | - | A | AA |
| | エポキシアミド系接着剤B | 1 | 1 | 50 | - | A | AA |
| | エポキシ変性シリコーン系接着剤C | 2 | 5 | -65 | - | B | B |
| | エポキシ系接着剤D | 0 | 1 | 83 | - | A | AA |
| | 変成シリコーン系接着剤J | 1 | 2 | - | - | A | A |
| 熱可塑性 接着剤 | エポキシ系接着剤K | 1 | 2 | 144 | - | A | A |
| | エポキシ系接着剤L | 1 | 2 | 80 | - | A | A |
| | 天然樹脂系接着剤F* | 7 | 16 | - | 77 | C | C |
| | 天然樹脂系接着剤G | 0 | 0 | - | 120 | A | AA |
| | 変性オレフィン系接着剤H | 0 | 2 | - | 137 | A | A |
| | 変性オレフィン系接着剤I | 0 | 0 | - | 153 | A | A |
| | | | | | | | |

*は本発明の範囲外の接着剤である。

[0104] 表2に示される結果から、エポキシ樹脂系接着剤、天然樹脂系接着剤、変

性オレフィン樹脂系接着剤及び変成シリコン樹脂系接着剤に関しては、固化された形態で9 m o l / L の K O H 水溶液に25℃で672時間浸漬した場合における重量変化が5%以下である接着剤A～D及びG～Lが耐アルカリ性に優れる一方、上記重量変化が7%の接着剤Fは耐アルカリ性に劣ることが分かる。同様に、固化された形態で9 m o l / L の K O H 水溶液に50℃で672時間浸漬された場合における重量変化が15%以下である接着剤A～D及びG～Lが耐アルカリ性に優れる一方、上記重量変化が6%の接着剤Fは耐アルカリ性に劣ることが分かる。

[0105] 例4：ニッケル亜鉛電池の作製及び評価

(1) 多孔質基材付きセパレータの用意

例1と同様の手順により、多孔質基材付きセパレータとして、アルミナ基材上LDH膜（サイズ：5cm×8cm）を用意した。

[0106] (2) 正極板の作製

亜鉛及びコバルトを固溶体となるように添加した水酸化ニッケル粒子を用意した。この水酸化ニッケル粒子を水酸化コバルトで被覆して正極活物質を得た。得られた正極活物質と、カルボキシメチルセルロースの2%水溶液とを混合してペーストを調製した。正極活物質の多孔度が50%となるように、多孔度が約95%のニッケル金属多孔質基板からなる集電体に上記得られたペーストを均一に塗布して乾燥し、活物質部分が5cm×5cmの領域にわたって塗工された正極板を得た。このとき、4Ah相当の水酸化ニッケル粒子が活物質中に含まれるように塗工量を調整した。

[0107] (3) 負極板の作製

銅パンチングメタルからなる集電体上に、酸化亜鉛粉末80重量部、亜鉛粉末20重量部及びポリテトラフルオロエチレン粒子3重量部からなる混合物を塗布して、多孔度約50%で、活物質部分が5cm×5cmの領域にわたって塗工された負極板を得た。このとき、正極板容量の4Ah相当の酸化亜鉛粉末が活物質中に含まれるように塗工量を調整した。

[0108] (4) 電池の組み立て

上記得られた正極板、負極板、及び多孔質基材付きセパレータを用いて、
図1に示されるようなニッケル亜鉛電池を以下のような手順で組み立てた。

[0109] まず、ケース上蓋が外されたABS樹脂製の直方体ケース本体を用意した。
このケース本体の中央付近に多孔質基材付きセパレータ（アルミナ基材上LDH膜）を挿入し、その3辺をエポキシ樹脂系接着剤（セメダイン社製、EPO08）を用いてケース本体の内壁に固定した。正極板及び負極板を正極室及び負極室にそれぞれ挿入した。このとき、正極集電体及び負極集電体がケース本体内壁に接するような向きで正極板及び負極板を配置した。正極室に、正極活物質塗工部分が十分に隠れる量の6mol/LのKOH水溶液を電解液として注液した。正極室の液面高さはケース底より約5.2cmであった。一方、負極室には、負極活物質塗工部分が十分に隠れるだけでなく、充電時に減少することが見込まれる水分量を考慮した過剰量の6mol/LのKOH水溶液を電解液として注液した。負極室における液面高さはケース底より約6.5cmであった。正極集電体及び負極集電体の端子部をそれぞれケース上部の外部端子と接続した。ケース上蓋を熱融着でケース本体に固定して、電池ケース容器を密閉化した。こうしてニッケル亜鉛電池を得た。なお、この電池においては、セパレータのサイズが幅5cm×高さ8cmであり、かつ、正極板及び負極板の活物質塗工部分のサイズが幅5cm×高さ5cmであるため、正極室及び負極室の上部3cm相当の空間が正極側余剰空間及び負極側余剰空間といえる。

[0110] (5) 評価

作製したニッケル亜鉛電池に対して、設計容量4Ahの0.1C相当の0.4mAの電流で10時間定電流充電を実施した。充電後、ケースの変形や電解液の漏れは観察されなかった。充電後の電解液量を観察したところ、正極室の電解液の液面高さはケース底より約7.5cm、負極室の電解液の液面高さはケース底より約5.2cmであった。充電により、正極室電解液が増加し、負極室電解液が減少したものの、負極活物質塗工部分には十分な電解液があり、充放電を通して、塗工した正極活物質及び負極活物質が、十分

な充放電反応を起こす電解液をケース内に保持できていた。多孔質基材付きセパレータはABS樹脂製の直方体ケース本体に良好な接着状態で接合が保持されていた。

[0111] 例5：亜鉛空気二次電池の作製

(1) 多孔質基材付きセパレータの用意

例1と同様の手順により、多孔質基材付きセパレータ（以下、単にセパレータという）として、アルミナ基材上LDH膜を用意した。

[0112] (2) 空気極層の作製

空気極触媒としての α - MnO_2 粒子を次のようにして作製した。まず、 $Mn(SO_4) \cdot 5H_2O$ 及び $KMnO_4$ を5：13のモル比で脱イオン水に溶かして混合した。得られた混合液をテフロン（登録商標）が内貼りされたステンレス製密閉容器に入れ、 $140^\circ C$ で水熱合成を2時間行う。水熱合成により得られた沈殿物をろ過し、蒸留水で洗浄した後、 $80^\circ C$ で6時間乾燥した。こうして α - MnO_2 の粉末を得た。

[0113] 水酸化物イオン伝導性材料としての層状複水酸化物粒子（以下、LDH粒子という）を次のようにして作製した。まず、 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 及び $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を脱イオン水に $Ni : Fe = 3 : 1$ のモル比になるように溶かして混合した。得られた混合液を $70^\circ C$ で0.3Mの Na_2CO_3 溶液に攪拌しながら滴下した。この際、2Mの $NaOH$ 溶液を加えながら混合液のpHを10に調整して、 $70^\circ C$ で24時間保持する。混合液中に生成した沈殿物をろ過し、蒸留水で洗浄後、 $80^\circ C$ で乾燥してLDHの粉末を得た。

[0114] 先に得られた α - MnO_2 粒子及びLDH粒子、並びに電子伝導性材料としてのカーボンブラック（Cabot社製、品番VXC72）を所定の配合比となるように秤量して、エタノール溶媒の共存下で湿式混合した。得られた混合物を $70^\circ C$ で乾燥した後、解砕する。得られた解砕粉をバインダー（PTFE、エレクトロケム社製、品番EC-TEF-500ML）及び水と混合してフィブリル化した。このとき、水の添加量は空気極に対して1質量%

とした。こうして得られたフィブリル状混合物を厚さ50 μ mとなるように集電体（カーボクロス（エレクトロケム社製、品番EC-CC1-060T））にシート状に圧着して空気極層／集電体の積層シートを得た。こうして得られた空気極層は、電子伝導相（カーボンブラック）を20体積%、触媒層（ α -MnO₂粒子）を5体積%、水酸化物イオン伝導相（LDH粒子）を70体積%及びバインダー相（PTFE）を5体積%含むものであった。

[0115] (3) セパレータ付き空気極の作製

アニオン交換膜（アストム社、ネオセプタAHA）を1MのNaOH水溶液に一晩浸漬させた。このアニオン交換膜をセパレータのLDH膜上に中間層として積層して、セパレータ／中間層積層体を得る。中間層の厚さは30 μ mである。得られたセパレータ／中間層積層体に、先に作製した空気極層／集電体の積層シートを、空気極層側が中間層と接するように圧着して、セパレータ付き空気極試料を得る。

[0116] (4) 負極板の作製

銅パンチングメタルからなる集電体上に、酸化亜鉛粉末80重量部、亜鉛粉末20重量部及びポリテトラフルオロエチレン粒子3重量部からなる混合物を塗布して、多孔度約50%で活物質部分が塗工された負極板を得る。

[0117] (5) 第三電極の作製

ニッケルメッシュからなる集電体上に白金ペーストを塗布して、第三電極を得る。

[0118] (6) 電池の組み立て

上記得られたセパレータ付き空気極、負極板、及び第三電極を用いて、図3Aに示されるような横型構造の亜鉛空気二次電池を以下のような手順で作製する。まず、ABS樹脂製で直方体形状を有する蓋の無い容器（以下、樹脂容器という）を用意する。この樹脂容器の底に負極板を、負極活物質が塗工された側が上を向くように載置する。このとき、負極集電体が樹脂容器の底部に接しており、負極集電体の端部が樹脂容器側面に貫通して設けられる外部端子と接続する。次に、樹脂容器内壁の負極板の上面よりも高い位置に

(すなわち負極板と接触せず充放電反応に関与しない位置)に第三電極を設け、不織布セパレータを第三電極と接触するように配置する。樹脂容器の開口部をセパレータ付き空気極で空気極側が外側になるように塞ぎ、その際、開口部の外周部分にエポキシ樹脂系接着剤(セメダイン社製、E P O O 8)を塗工して気密性及び液密性を与えるように封止して接着する。樹脂容器の上端近傍に設けられた小さな注入口を介して樹脂容器内に6 mol/LのKOH水溶液を電解液として注入する。こうして、セパレータが電解液と接触するとともに、不織布セパレータの保液性により電解液の増減に関わらず電解液が第三電極に常時接触可能な状態とされる。このとき、注入する電解液の量は、放電末状態で電池を作製すべく、樹脂容器内で負極活物質塗工部分が十分に隠れるだけでなく、充電時に減少することが見込まれる水分量を考慮した過剰量とする。したがって、樹脂容器は上記過剰量の電解液を収容できるように設計されている。最後に、樹脂容器の注入口を封止する。こうして樹脂容器及びセパレータで区画された内部空間は気密且つ液密に密閉されている。最後に第三電極と空気極の集電層とを外部回路を介して接続する。こうして本発明の亜鉛空気二次電池を得る。

[0119] かかる構成によれば、セパレータが水及び気体を通さない程の高度な緻密性を有するため、充電時に生成する亜鉛デンドライトによるセパレータの貫通を物理的に阻止して正負極間の短絡を防止し、かつ、空気中の二酸化炭素の侵入を阻止して電解液中での(二酸化炭素に起因する)アルカリ炭酸塩の析出を防止することができる。その上、負極34から副反応により発生する水素ガスを第三電極38に接触させて前述した反応を経て水に戻すことができる。すなわち、亜鉛デンドライトによる短絡及び二酸化炭素の混入の両方を防止するのに好適な構成を有しながら、水素ガス発生の問題にも対処可能な、信頼性の高い亜鉛空気二次電池が提供される。

請求の範囲

- [請求項1] 水酸化物イオン伝導性セラミックスセパレータを用いた二次電池であって、該二次電池が、正極と、負極と、アルカリ電解液と、前記正極と前記負極を隔離するセパレータ構造体と、少なくとも前記負極及び前記アルカリ電解液を収容する樹脂製容器とを備えてなり、
- 前記セパレータ構造体は、水酸化物イオン伝導性を有する無機固体電解質体からなるセラミックスセパレータを含むか、又は前記セラミックスセパレータと、前記セラミックスセパレータの外周を取り囲む樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムとを含み、
- 前記セラミックスセパレータ又は前記セパレータ構造体が接着剤を介して前記樹脂製容器に接着されており、且つ／又は前記セラミックスセパレータが接着剤を介して前記樹脂製枠及び／又は樹脂フィルムに接着されており、
- 前記接着剤が、エポキシ樹脂系接着剤、天然樹脂系接着剤、変性オレフィン樹脂系接着剤及び変成シリコン樹脂系接着剤からなる群から選択される少なくとも1種であり、かつ、前記接着剤は、固化された形態で9 mol/LのKOH水溶液に25℃で672時間浸漬した場合における重量変化が5%以下である、二次電池。
- [請求項2] 前記接着剤は、固化された形態で9 mol/LのKOH水溶液に50℃で672時間浸漬された場合における重量変化が15%以下である、請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記接着剤は、固化された形態で9 mol/LのKOH水溶液に25℃で672時間浸漬された場合における重量変化が1%以下である、請求項1又は2に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記接着剤は、固化された形態で9 mol/LのKOH水溶液に50℃で672時間浸漬された場合における重量変化が4%以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池。
- [請求項5] 前記接着剤がエポキシ樹脂系接着剤であり、該エポキシ樹脂系接着

剤が40℃以上のガラス転位温度 T_g を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項6] 前記接着剤が、天然樹脂系接着剤及び／又は変性オレフィン樹脂系接着剤である熱可塑性樹脂系接着剤であり、該熱可塑性樹脂系接着剤が80℃以上の軟化点を有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項7] 前記樹脂製容器がABS樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、及びポリプロピレン樹脂からなる群から選択される少なくともいずれか1種で構成される、請求項1～6のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項8] 前記樹脂製枠がABS樹脂、変性ポリフェニレンエーテル、及びポリプロピレン樹脂からなる群から選択される少なくともいずれか1種で構成される、請求項1～7のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項9] 前記セパレータ構造体は、前記樹脂製枠及び樹脂フィルムの両方を備えており、前記セラミックスセパレータの外周が前記樹脂製枠で取り囲まれ、該樹脂製枠に前記樹脂フィルムが前記セラミックスセパレータの外周を取り囲むように接合されている、請求項1～8のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項10] 前記無機固体電解質体が、 $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$

(式中、 M^{2+} は2価の陽イオンであり、 M^{3+} は3価の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオンであり、nは1以上の整数であり、xは0.1～0.4であり、mは任意の実数である)

の基本組成を有する層状複水酸化物からなる、請求項1～9のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項11] 前記一般式において、 M^{2+} が Mg^{2+} を含み、 M^{3+} が Al^{3+} を含み、 A^{n-} が OH^- 及び／又は CO_3^{2-} を含む、請求項10に記載の二次電池。

[請求項12] 前記無機固体電解質体が、板状、膜状又は層状の形態を有する、請

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項13] 前記セパレータ構造体が、前記セラミックスセパレータの片面又は両面にセラミックス多孔質基材をさらに備えてなる、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項14] 前記無機固体電解質体が膜状又は層状の形態であり、該膜状又は層状の無機固体電解質体が前記多孔質基材上又はその中に形成されたものである、請求項 1 3 に記載の二次電池。

[請求項15] 前記無機固体電解質体が透水性及び通気性を有しない程に緻密化されたものである、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項16] 前記無機固体電解質体が水熱処理によって緻密化されたものである、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項17] 前記層状複水酸化物が、複数の板状粒子の集合体で構成され、該複数の板状粒子がそれらの板面が前記多孔質基材の表面と略垂直に又は斜めに交差するような向きに配向してなる、請求項 1 3 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項18] 前記アルカリ電解液がアルカリ金属水酸化物の水溶液である、請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項19] 前記負極が亜鉛、亜鉛合金及び／又は亜鉛化合物を含んでなる、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項20] 前記正極が水酸化ニッケル及び／又はオキシ水酸化ニッケルを含み、

前記電解液が、前記正極が浸漬される正極電解液と、前記負極が浸漬される負極電解液から構成され、

前記樹脂製容器が、前記正極、前記正極電解液、前記負極、及び前記負極電解液を収容し、

前記セラミックスセパレータ又は前記セパレータ構造体が、前記樹脂製容器内に、前記正極及び前記正極電解液を収容する正極室と、前記負極及び前記負極電解液を収容する負極室とを区画するように設け

られ、それにより該電池がニッケル亜鉛二次電池とされてなる、請求項 1 ～ 19 のいずれか一項に記載の二次電池。

[請求項21]

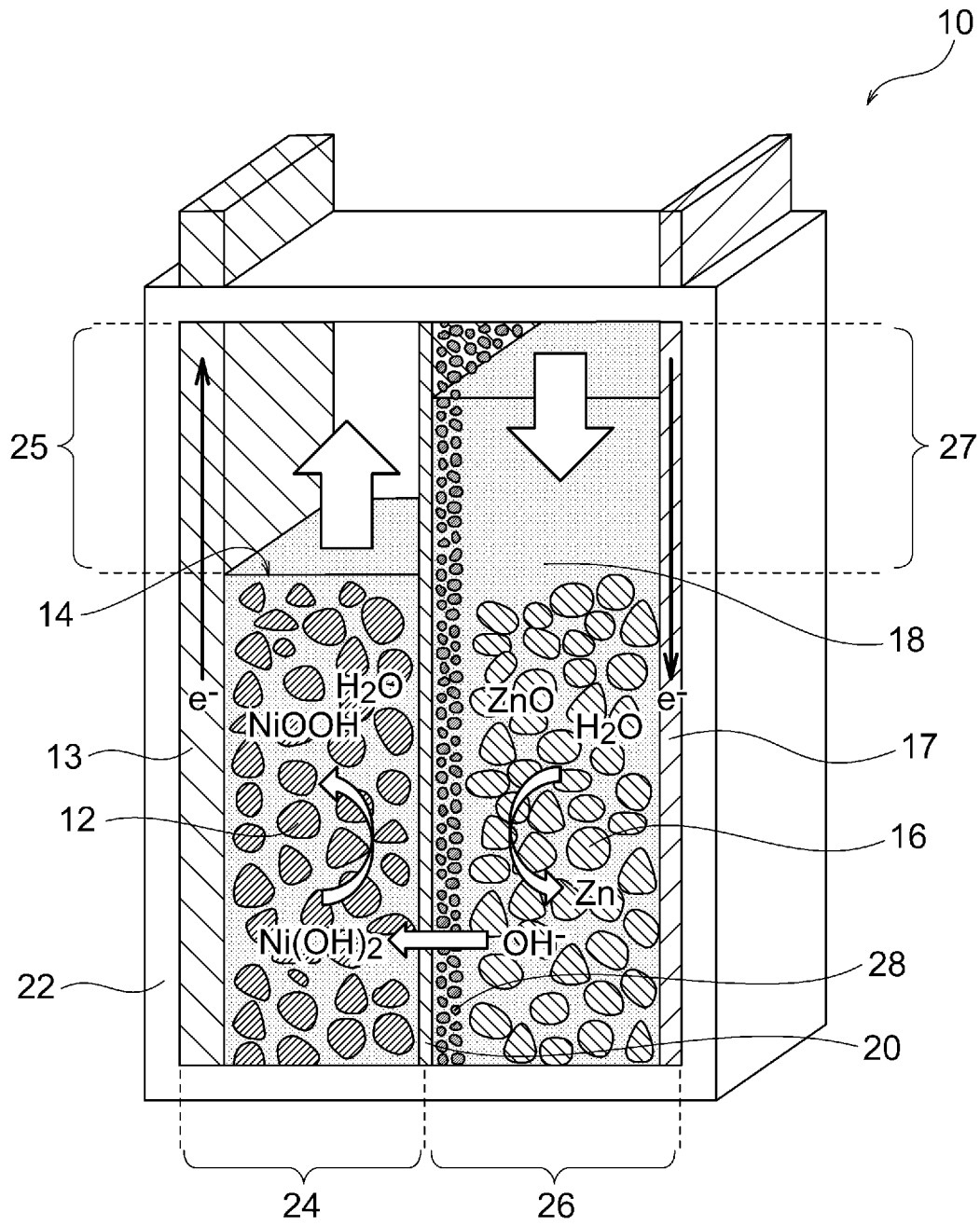
前記正極が空気極であり、

前記負極が前記電解液に浸漬され、

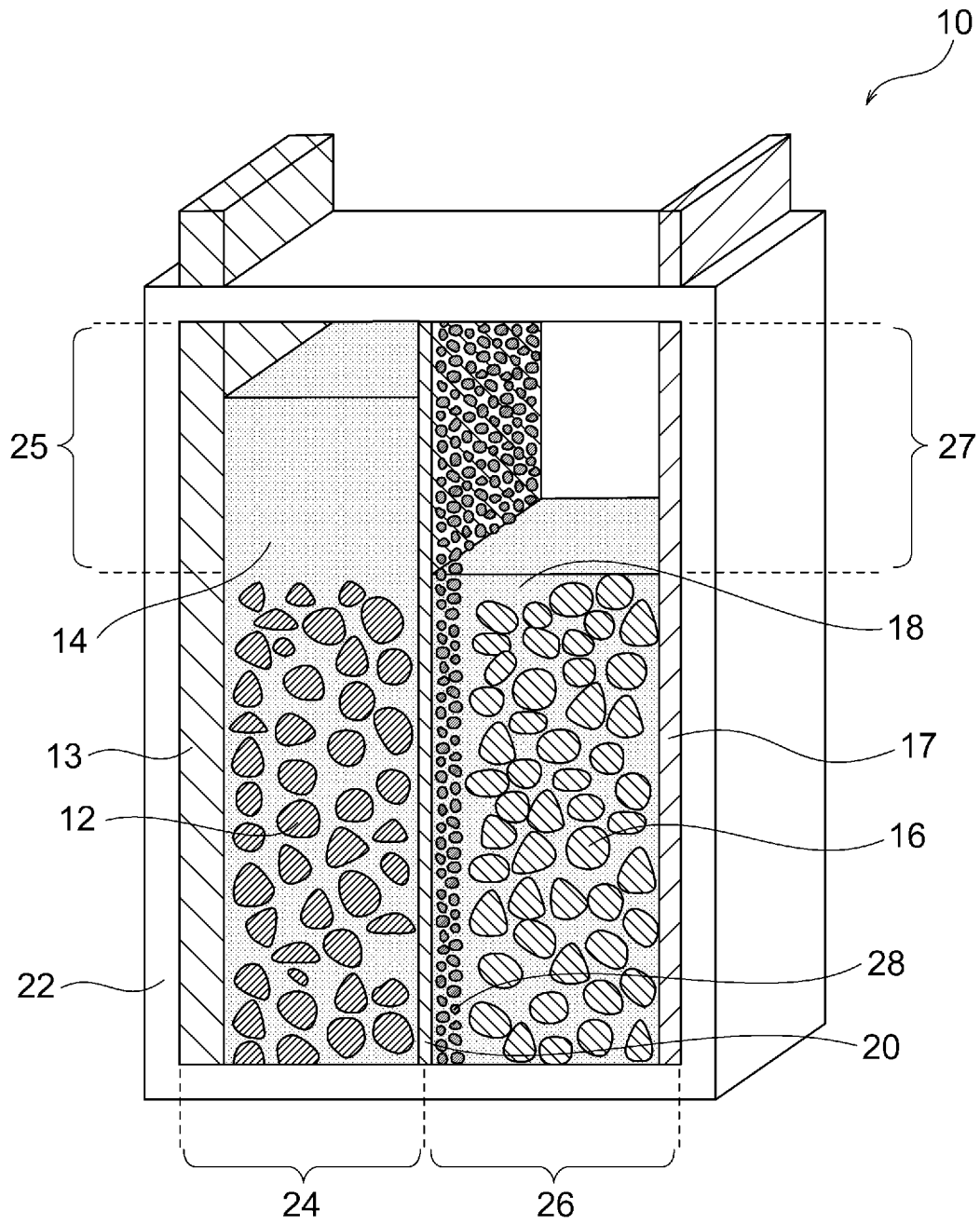
前記樹脂製容器が開口部を有し、かつ、前記負極及び前記電解液を収容し、

前記セラミックスセパレータ又は前記セパレータ構造体が、前記開口部を前記電解液と接触可能に塞いで前記樹脂製容器と負極側密閉空間を形成し、それにより前記空気極と前記電解液を水酸化物イオン伝導可能に隔離し、それにより該電池が亜鉛空気二次電池とされてなる、請求項 1 ～ 19 のいずれか一項に記載の二次電池。

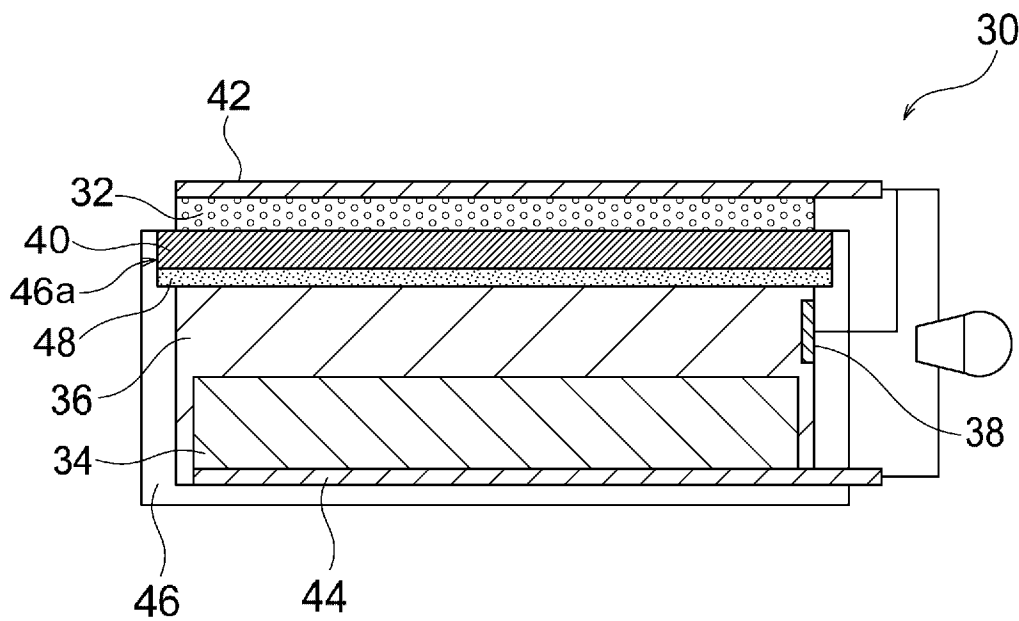
[図1]



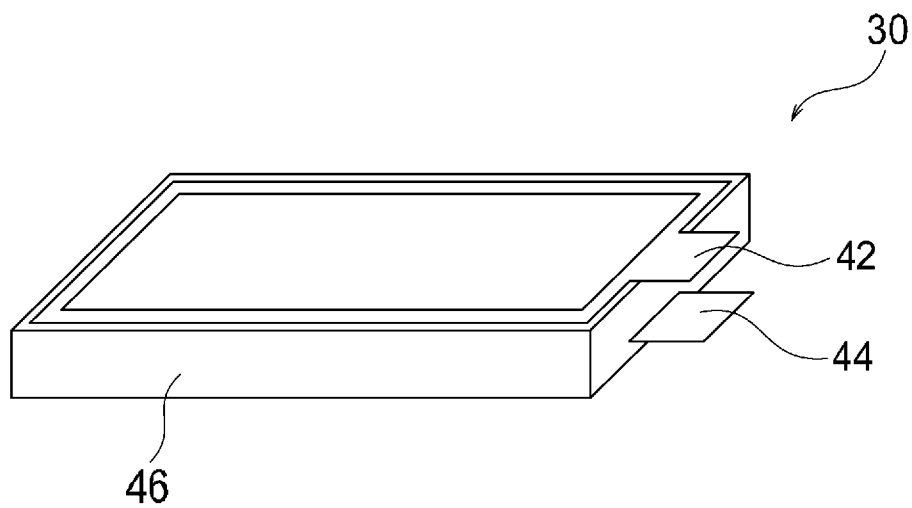
[図2]



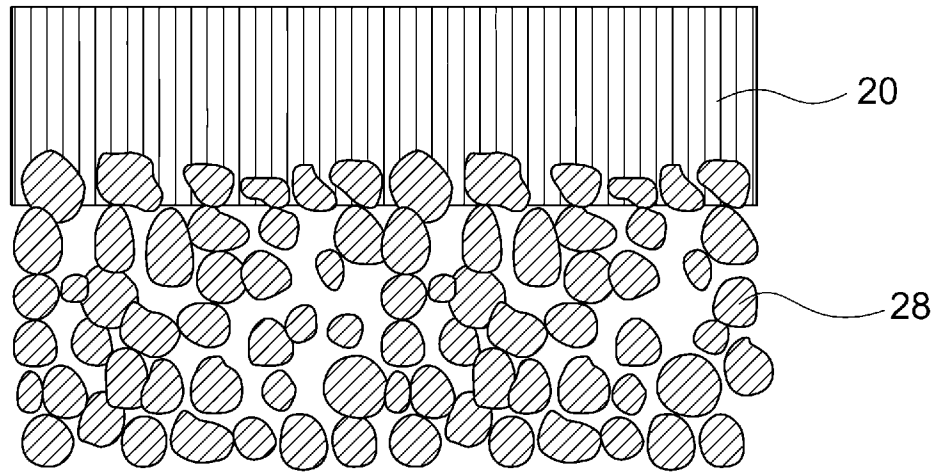
[図3A]



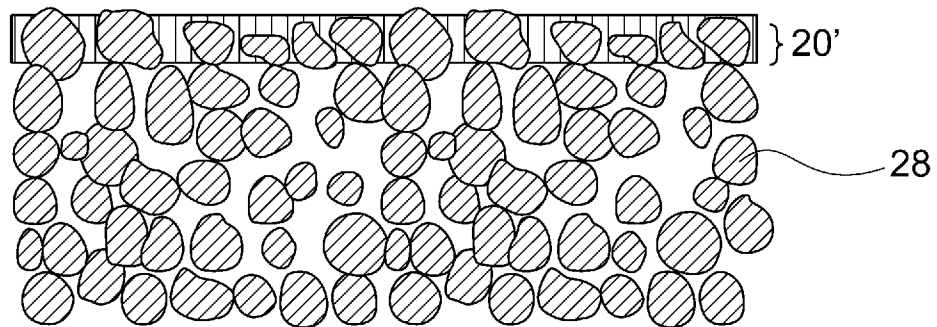
[図3B]



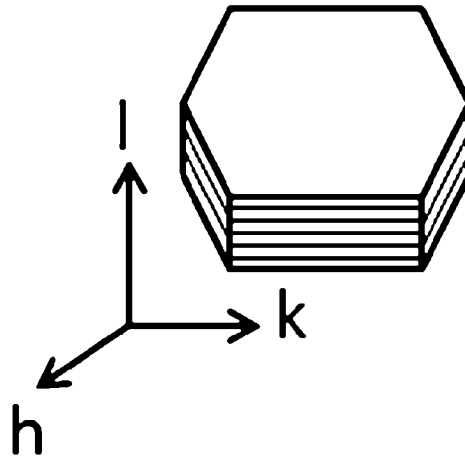
[図4]



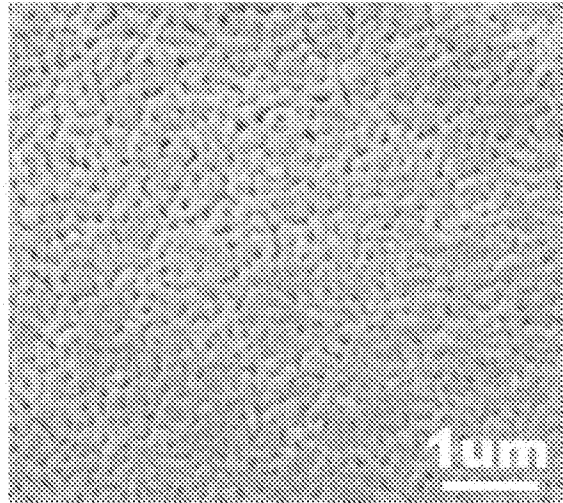
[図5]



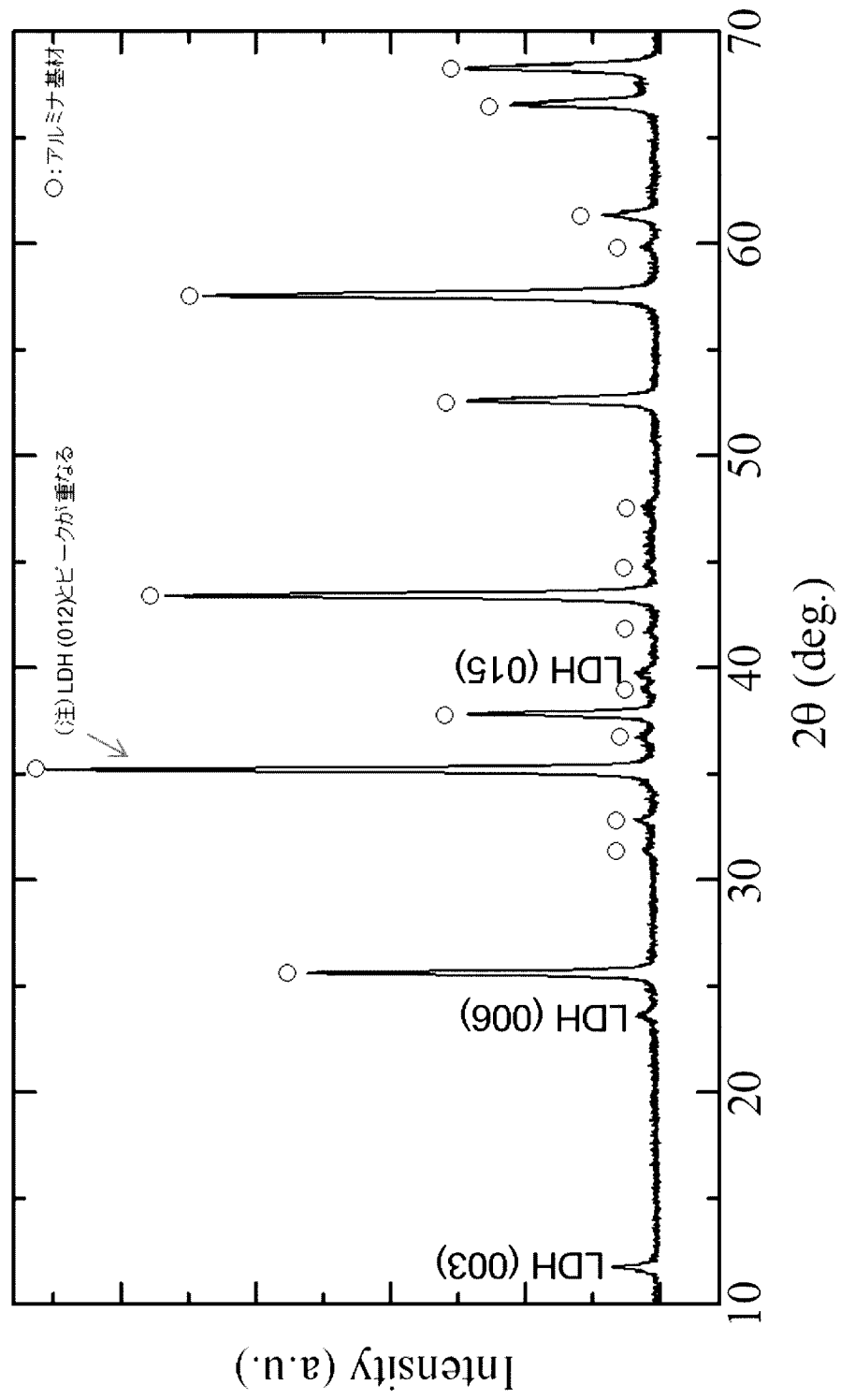
[圖6]



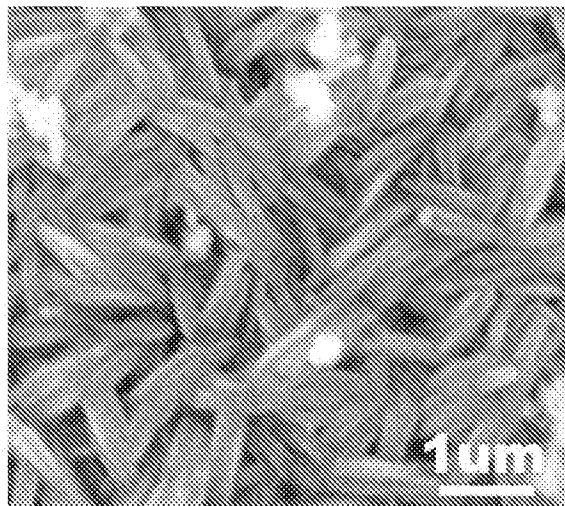
[圖7]



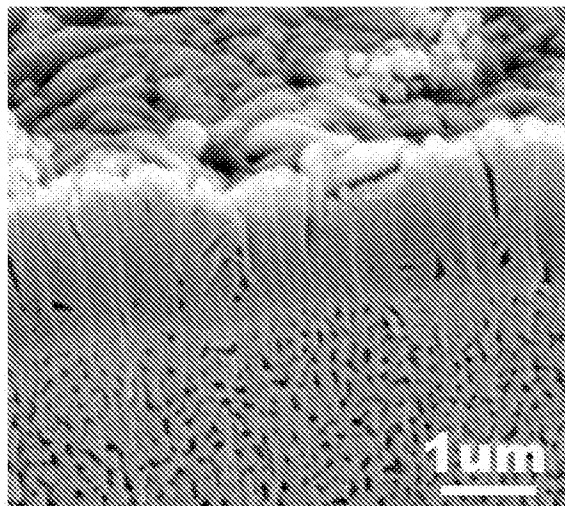
[図8]



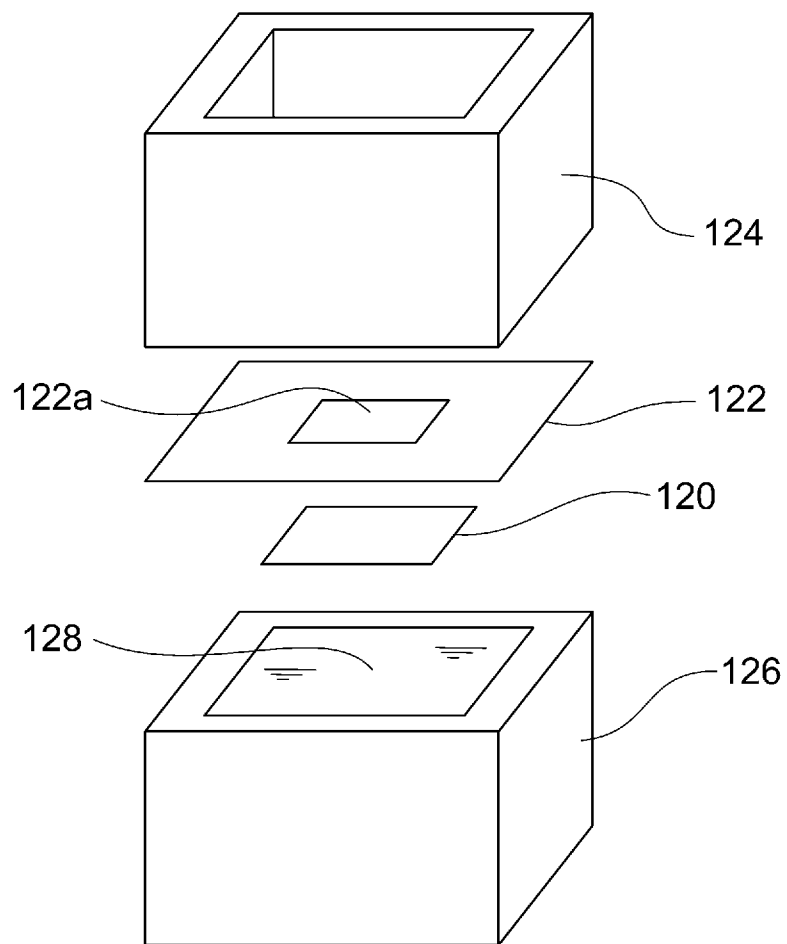
[図9]



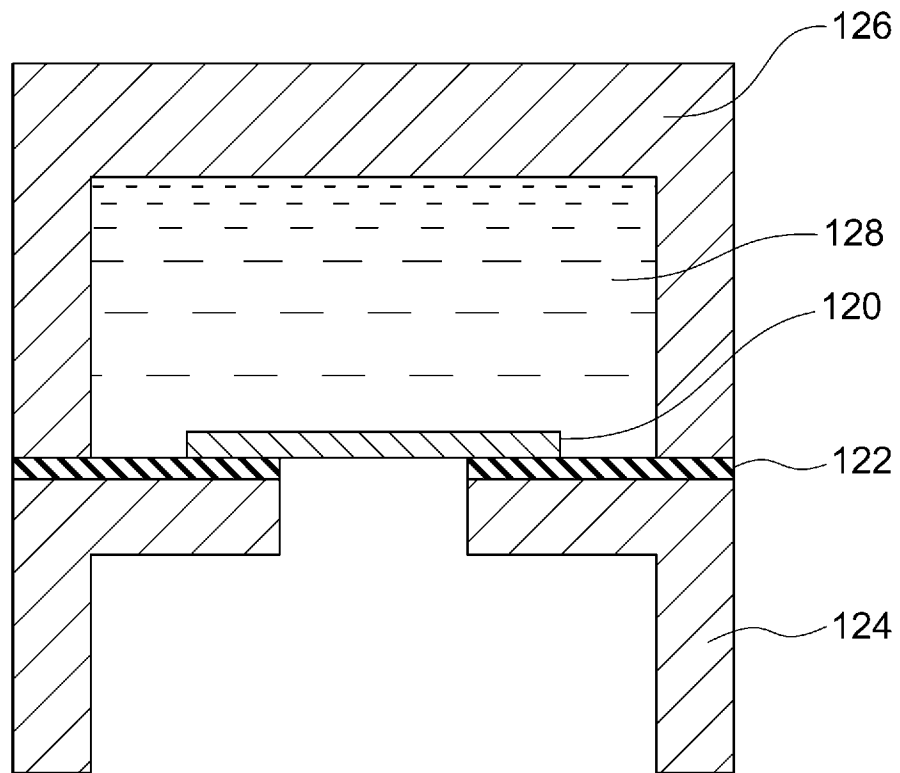
[図10]



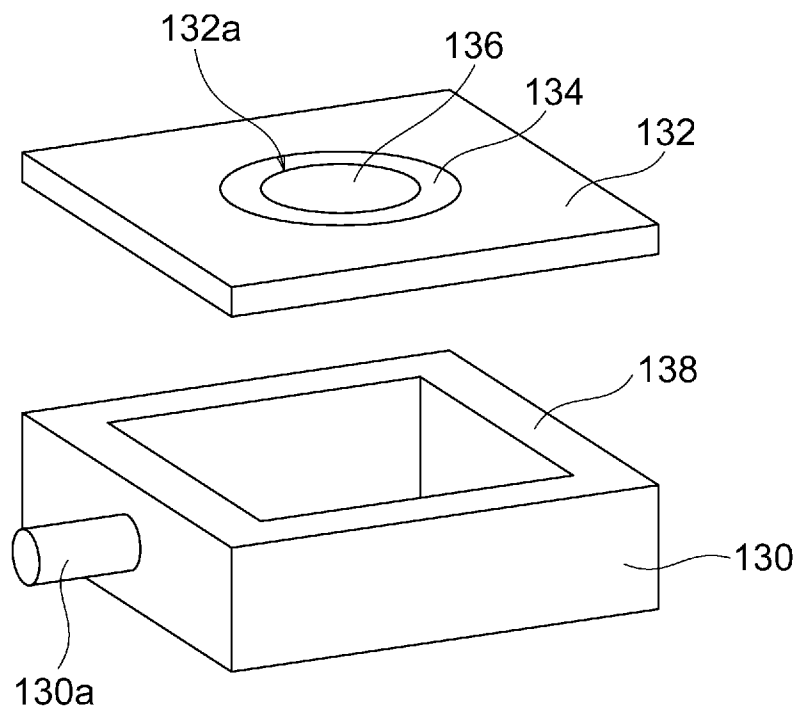
[図11A]



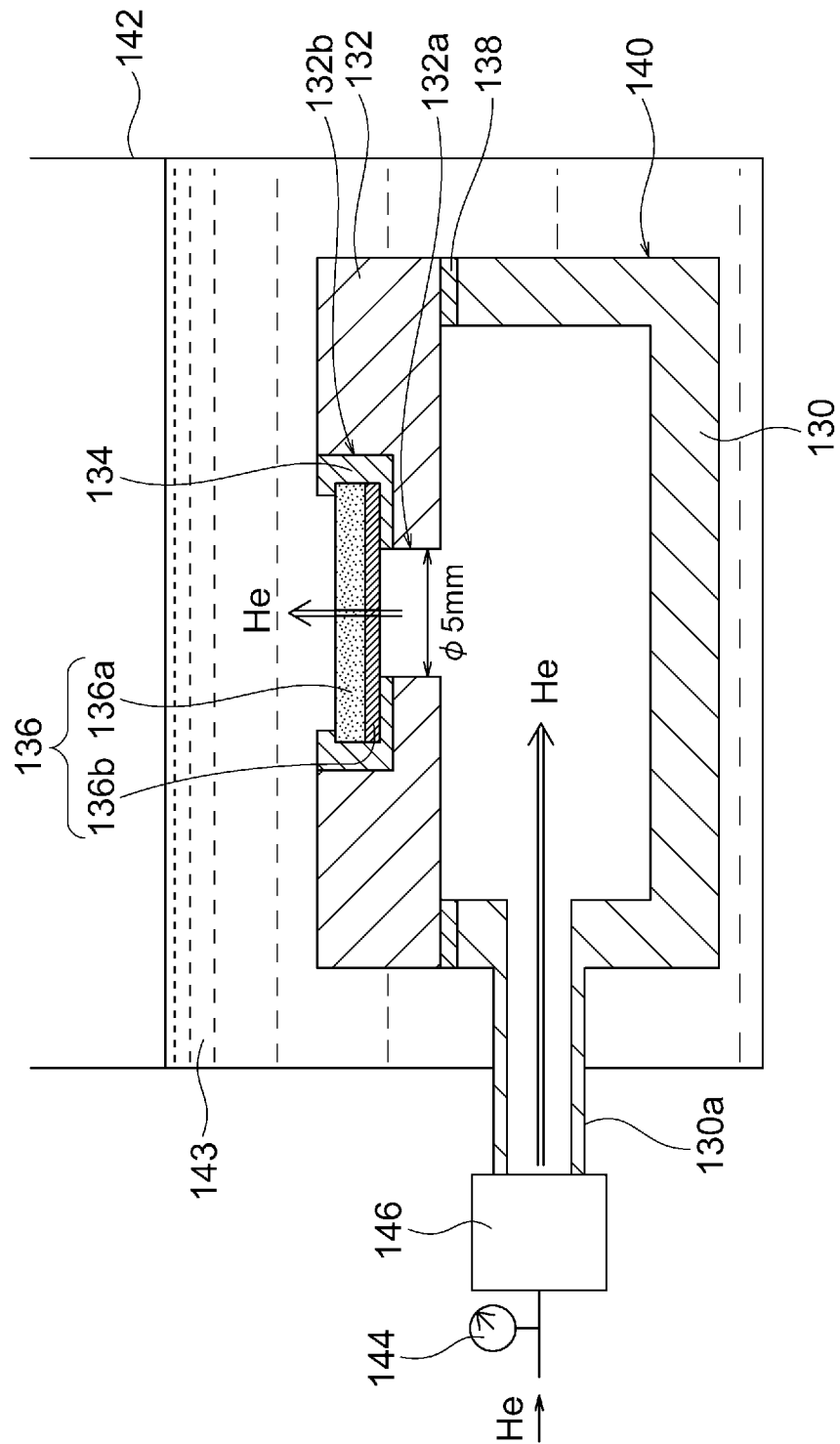
[図11B]



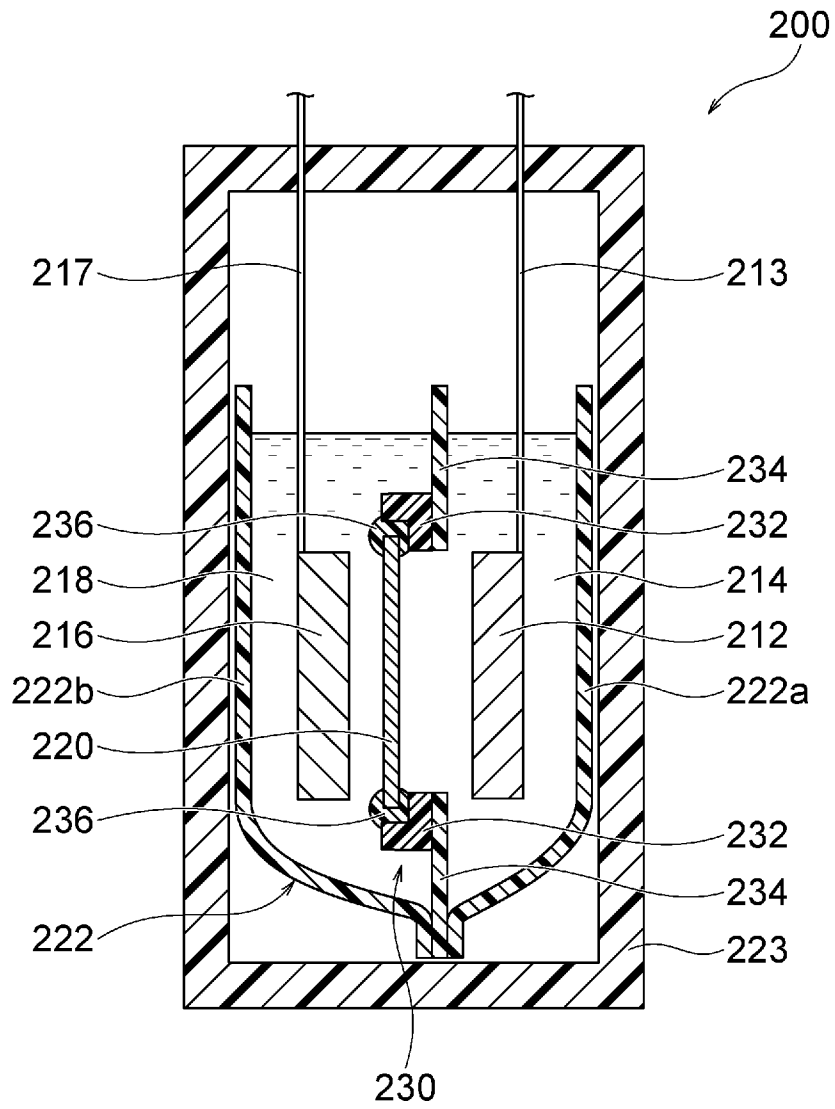
[図12A]



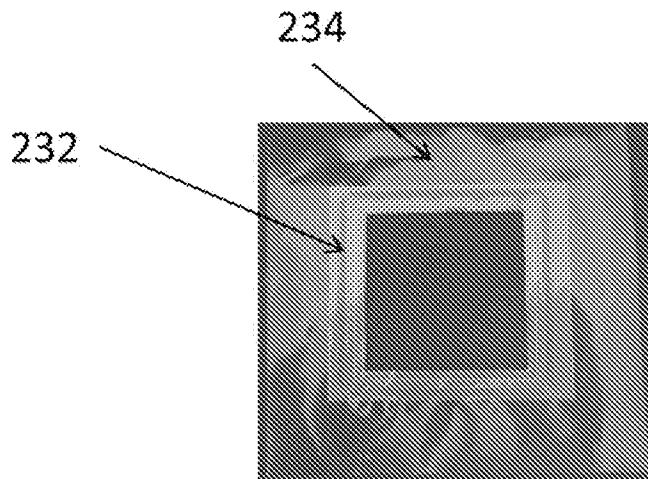
[図12B]



[図13]



[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/075497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/28(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/30(2006.01)i, H01M12/08(2006.01)i

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)
H01M10/28, H01M2/02, H01M2/16, H01M10/30, H01M12/08

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

| | | | |
|----------------------------------|------------------|-----------------------------------|------------------|
| <i>Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1922-1996</i> | <i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i> | <i>1996-2015</i> |
| <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1971-2015</i> | <i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1994-2015</i> |

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. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 2008-509539 A (The Gillette Co.), 27 March 2008 (27.03.2008), paragraphs [0063], [0064]; fig. 2, 4A & US 2005/0214648 A1 paragraphs [0091], [0092]; fig. 1, 4A & WO 2006/124218 A2 & CN 101002346 A & BR PI0514234 A | 1-21 |
| A | JP 58-019851 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 05 February 1983 (05.02.1983), page 2, upper right column, lines 11 to 17; lower left column, lines 4 to 5 (Family: none) | 1-21 |

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "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 |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "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 |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date | "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 |
| "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) | "&" document member of the same patent family |
| "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 | |

| | |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search 02 December 2015 (02.12.15) | Date of mailing of the international search report 15 December 2015 (15.12.15) |
|--|---|

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075497

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 53-143941 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 14 December 1978 (14.12.1978), page 2, upper right column, lines 5 to 8; lower left column, lines 11 to 13 (Family: none) | 1-21 |
| A | WO 2013/073292 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 23 May 2013 (23.05.2013), paragraphs [0012], [0013] & US 2014/0227616 A1 paragraphs [0016] to [0021] & EP 2782185 A1 & CN 103947036 A | 1-21 |
| A | WO 2013/118561 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), paragraphs [0010], [0011] & US 2014/0315099 A1 paragraphs [0015] to [0020] & EP 2814104 A1 & CN 104067437 A | 1-21 |
| A | JP 2004-235012 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 19 August 2004 (19.08.2004), paragraphs [0001], [0006] (Family: none) | 1-21 |
| A | JP 09-120801 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 May 1997 (06.05.1997), paragraphs [0001], [0047] & US 5780180 A column 1, lines 12 to 17; column 9, lines 46 to 51 & EP 771036 A1 | 1-21 |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M10/28(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/30(2006.01)i, H01M12/08(2006.01)i</p> | | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|--------------------------------|---|--|---|---|---|---------------------------|---|------------------------------|--|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M10/28, H01M2/02, H01M2/16, H01M10/30, H01M12/08</p> | | | | | | | | | | | | |
| <p>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</p> <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>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015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 | 1971-2015年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2015年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2015年 | | |
| 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2015年 | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2015年 | | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2015年 | | | | | | | | | | | |
| <p>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）</p> | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <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>A</td> <td>JP 2008-509539 A（ザ ジレット カンパニー）2008.03.27, [0063]、[0064]、図2、図4A & US 2005/0214648 A1 [0091], [0092], FIG. 1, FIG. 4A & WO 2006/124218 A2 & CN 101002346 A & BR PI0514234 A</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 58-019851 A（東芝電池株式会社）1983.02.05, 第2ページ右上欄第11-17行目、左下欄第4-5行目（ファミリーなし）</td> <td>1-21</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 | A | JP 2008-509539 A（ザ ジレット カンパニー）2008.03.27, [0063]、[0064]、図2、図4A & US 2005/0214648 A1 [0091], [0092], FIG. 1, FIG. 4A & WO 2006/124218 A2 & CN 101002346 A & BR PI0514234 A | 1-21 | A | JP 58-019851 A（東芝電池株式会社）1983.02.05, 第2ページ右上欄第11-17行目、左下欄第4-5行目（ファミリーなし） | 1-21 | |
| 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 2008-509539 A（ザ ジレット カンパニー）2008.03.27, [0063]、[0064]、図2、図4A & US 2005/0214648 A1 [0091], [0092], FIG. 1, FIG. 4A & WO 2006/124218 A2 & CN 101002346 A & BR PI0514234 A | 1-21 | | | | | | | | | | |
| A | JP 58-019851 A（東芝電池株式会社）1983.02.05, 第2ページ右上欄第11-17行目、左下欄第4-5行目（ファミリーなし） | 1-21 | | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> | | | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</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矛盾するものではなく、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>「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>「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>「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>「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>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</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</td> <td></td> </tr> </table> | | | 「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 | 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | 「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 | 「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 | 「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） | 「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 | 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 | 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |
| 「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 | 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | | | | | | | | | | | |
| 「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 | 「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 | | | | | | | | | | | |
| 「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） | 「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 | | | | | | | | | | | |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 | | | | | | | | | | | |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>02.12.2015</p> | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>15.12.2015</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | <p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>松嶋 秀忠</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p> | <table border="1"> <tr> <td>4X</td> <td>5799</td> </tr> </table> | 4X | 5799 | | | | | | | | |
| 4X | 5799 | | | | | | | | | | | |

| C (続き) . 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 53-143941 A (日本電池株式会社) 1978. 12. 14, 第2ページ右上欄第5-8行目、左下欄第11-13行目 (ファミリーなし) | 1-21 |
| A | WO 2013/073292 A1 (日本碍子株式会社) 2013. 05. 23, [0012]、 [0013] & US 2014/0227616 A1 [0016]-[0021] & EP 2782185 A1 & CN 103947036 A | 1-21 |
| A | WO 2013/118561 A1 (日本碍子株式会社) 2013. 08. 15, [0010]、 [0011] & US 2014/0315099 A1 [0015]-[0020] & EP 2814104 A1 & CN 104067437 A | 1-21 |
| A | JP 2004-235012 A (三菱製紙株式会社) 2004. 08. 19, [0001]、 [0006] (ファミリーなし) | 1-21 |
| A | JP 09-120801 A (松下電器産業株式会社) 1997. 05. 06, [0001]、 [0047] & US 5780180 A 第1欄第12-17行目、第9欄第46-51行目 & EP 771036 A1 | 1-21 |