

(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
2018年11月1日(01.11.2018)



(10) 国際公開番号

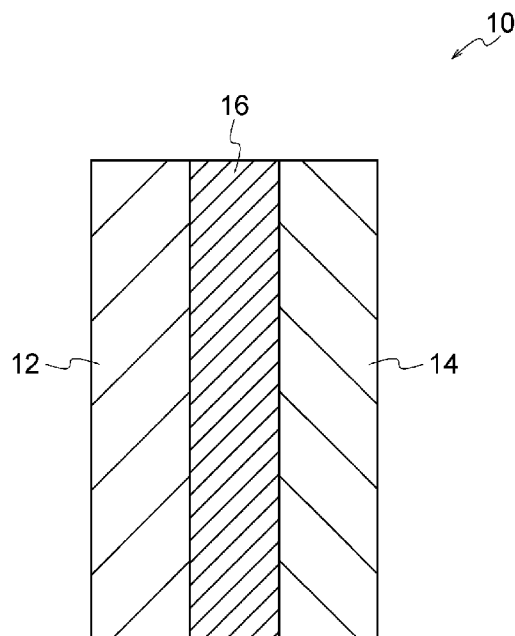
WO 2018/198607 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/36 (2010.01) *H01M 4/50* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/011199
- (22) 国際出願日: 2018年3月20日(20.03.2018)
- (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 2017-086971 2017年4月26日(26.04.2017) 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5号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 山田 直仁 (YAMADA Naohito); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番5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11 6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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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,

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池

[図1]



(57) **Abstract:** Provided is a manganese-zinc secondary battery which does not need using a KOH electrolyte and enables reversible charge-and-discharge. The secondary battery of the present invention is provided with: a positive electrode including a manganese dioxide and/or manganese hydroxide, a conductive aid, and a hydroxide-ion conductive inorganic solid electrolyte; a negative electrode including zinc and/or zinc hydroxide, a conductive aid, and a hydroxide-ion conductive inorganic solid electrolyte; and a separator which separates the positive electrode and the negative electrode and includes a hydroxide-ion conductive inorganic solid electrolyte.



WO 2018/198607 A1

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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: KOH 電解液の使用を不要として可逆的な充放電を可能とするマンガン亜鉛二次電池が提供される。本発明の二次電池は、二酸化マンガン及び／又は水酸化マンガン、導電助剤、及び水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含む正極と、亜鉛及び／又は水酸化亜鉛、導電助剤、及び水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含む負極と、正極と負極を隔離する、水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含むセパレータとを備える。

明 細 書

発明の名称：二次電池

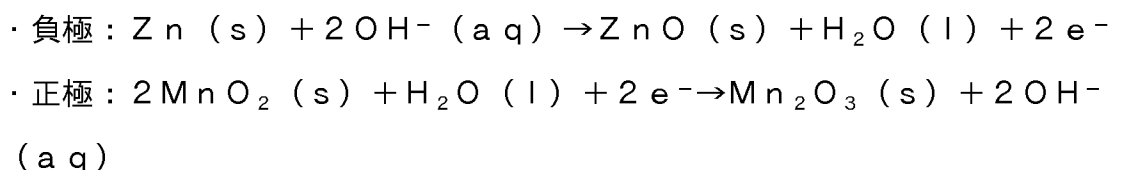
技術分野

[0001] 本発明は、二次電池、特にマンガン亜鉛二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 一次電池としてアルカリマンガン乾電池（アルカリ乾電池とも称される）が普及している。特に、負極に亜鉛を用い、電解液にアルカリ水溶液を用いたアルカリマンガン乾電池が、汎用性が高く安価であるため、広く普及している。例えば、特許文献1（特開2012-28240号公報）には、亜鉛粉末及びアルカリ電解液を含む負極を備えたアルカリマンガン乾電池が開示されている。

[0003] 一般に、負極活物質として用いられる亜鉛は、単位質量当たりの理論放電容量が820mAh/gと大きい、毒性が低い、環境負荷が少ない、及び安価である等といった利点を有している。特に、アルカリマンガン乾電池の負極活物質としては、ガスアトマイズ法等で得られる不定形の亜鉛粉末が使用されている。この電池の放電反応は、一般に以下の式で表される。



[0004] アルカリマンガン乾電池は充電することのできない一次電池であるが、充電できない理由としては以下のように言われている。すなわち、 MnO_2 の放電を軽度に留めても KOH 電解液中の K イオンが MnO_2 粒子内に浸入してしまう上、放電の進行に伴い Zn イオンも MnO_2 粒子内に浸入してくる。このように粒子内に浸入した K と Zn は、充電によっても粒子外へ脱離されることがなく粒子内に留まってしまう。一方、放電の最終的な生成物はヒドロヘテロライト（ $\text{ZnMn}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）であり、それに至るまでの中間生成物として Mn_3O_4 と KMnO_4 がある。後者は主として間欠充放電の場合に部分的に

生ずる。 Mn_3O_4 は充電すると KMnO_4 になるが、当初の MnO_2 の状態にまでは回復しない。 KMnO_4 は放電すると直ちにヒドロヘテロライトになる。このように、放電の程度に関わらず MnO_2 粒子中に一度浸入したKとZnは充電によって粒子から脱離させることが困難であり、結果的に充電を困難とする不可逆的な変化をもたらす。

[0005] ところで、近年、ニッケル亜鉛二次電池や空気亜鉛二次電池の分野において、水酸化物イオン伝導性無機固体電解質セパレータ、特に層状複水酸化物(LDH)セパレータの使用が提案されている。LDHセパレータのような水酸化物イオン伝導性無機固体電解質セパレータによれば、水酸化物イオンを選択的に透過させながら、アルカリ電解液中で負極から伸展する亜鉛デンドライトの貫通を阻止することができ、亜鉛デンドライトによる正負極間の短絡の問題を解消することができる。例えば、特許文献2（国際公開第2016/076047号）には、樹脂製外枠に嵌合又は接合されたLDHセパレータを備えたセパレータ構造体が開示されており、LDHセパレータが多孔質基材と複合化された複合材料の形で提供されることも開示されている。さらに、特許文献3（国際公開第2016/067884号）には多孔質基材の表面にLDH緻密膜を形成して複合材料を得るための様々な方法が開示されている。この方法は、多孔質基材にLDHの結晶成長の起点を与えうる起点物質を均一に付着させ、原料水溶液中で多孔質基材に水熱処理を施してLDH緻密膜を多孔質基材の表面に形成させる工程を含むものである。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-28240号公報

特許文献2：国際公開第2016/076047号

特許文献3：国際公開第2016/067884号

発明の概要

[0007] 上述のとおり、アルカリマンガン乾電池においては、電解液に溶出したZnイオンと、電解液を構成する主成分であるKOHのKイオンの存在が、可

逆的な充電反応を阻害する。すなわち、アルカリマンガン乾電池においては一般的にKOH電解液を用いるため、その強アルカリ性に起因してZnイオンも溶出し、KイオンとZnイオンが電解液中に存在し、正極活物質であるMnO₂との相互作用が生じることになる。このため、この電池を充電可能にするには、KイオンとZnイオンが少なくともMnO₂と相互作用しないようにすることが必要となる。

[0008] 本発明者らは、今般、正極及び負極に導電助剤及び水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含有させ、かつ、LDHセパレータのような水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含むセパレータで正極と負極を隔離することにより、KOH電解液の使用を不要として可逆的な充放電を可能とするマンガン亜鉛二次電池を提供できるとの知見を得た。

[0009] したがって、本発明の目的は、KOH電解液の使用を不要として可逆的な充放電を可能とするマンガン亜鉛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、二酸化マンガ及び／又は水酸化マンガ、導電助剤、及び水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含む正極と、

亜鉛及び／又は水酸化亜鉛、導電助剤、及び水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含む負極と、

前記正極と前記負極を隔離する、水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含むセパレータと、

を備えた、二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明による二次電池を概念的に示す図である。

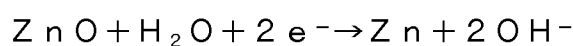
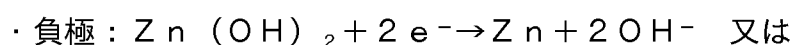
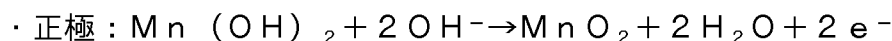
発明を実施するための形態

[0012] 図1に本発明による二次電池10を概念的に示す。図1に示されるように、二次電池10は、正極12と、負極14と、セパレータ16とを備える。正極12は、二酸化マンガ及び／又は水酸化マンガ、導電助剤、及び水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含む。負極14は、亜鉛及び／又は水酸化亜鉛、導電助剤、及び水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含む。セ

パレータ 16 は、水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含み、正極 12 と負極 14 を隔離する。このように、正極 12 及び負極 14 に導電助剤及び水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含有させ、かつ、LDHセパレータのような水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含むセパレータ 16 で正極と負極を隔離することにより、KOH電解液の使用を不要として可逆的な充放電を可能とするマンガン亜鉛二次電池 10 を提供することができる。

[0013] すなわち、上述のとおり、アルカリマンガン乾電池においては、電解液に溶出したZnイオンと、電解液を構成する主成分であるKOHのKイオンの存在が、可逆的な充電反応を阻害する。すなわち、アルカリマンガン乾電池においては一般的にKOH電解液を用いるため、その強アルカリ性に起因してZnイオンも溶出し、KイオンとZnイオンが電解液中に存在し、正極活物質であるMnO₂との相互作用が生じ、この相互作用が電池の可逆的な充電を妨げる。この点、本発明の二次電池は、電解液にKOH水溶液を用いないで、アルカリ電池と同じ水酸化物イオン(OH⁻)をイオン伝導種として採用すること、具体的には水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を採用することで、上記問題を解消する。こうして、KイオンとZnイオンが正極活物質であるMnO₂と反応しないようにし、MnO₂の放電生成物が可逆的に充電されてMnO₂に戻るようにすることで、可逆的な充放電を可能とするマンガン亜鉛二次電池 10 が実現される。したがって、二次電池 10 はアルカリ電解液(例えばKOH水溶液)を含まないのが典型的であり、それ故、基本的には全固体二次電池であるといえることができる。

[0014] 本発明の二次電池 10 の充電反応は以下のとおりであり、放電反応は以下の逆となる。



[0015] 正極 12 は二酸化マンガン及び／又は水酸化マンガンを含む一方、負極 14 は亜鉛及び／又は水酸化亜鉛を含む。二酸化マンガン及び／又は水酸化マ

ンガンは正極活物質であり、亜鉛及び／又は水酸化亜鉛は負極活物質である。このように、本発明の二次電池１０では、従来のアルカリマンガンド電池と同様の正極活物質及び負極活物質である、二酸化マンガンを及亜鉛を用いることができる。特に、本発明の二次電池１０を製造する場合、充電末状態と放電末状態のいずれも採用可能である。

[0016] 充電末状態で二次電池１０を製造する場合は、通常の一般的なアルカリマンガンド電池に使われている電解二酸化マンガんと金属亜鉛を用いればよい。この場合、一般的な金属亜鉛は粒径が数十 μm と大きいため、粒子表面に放電生成物である絶縁性の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ や ZnO が生成して表面を覆って不動態化してしまうと十分に放電しきれなくなることがある。このため、できるだけ粒子径が細かい金属亜鉛を用いるのが好ましい。ただし、金属の微粉末は粉塵爆発の危険があるため、安全には充分留意する必要がある。したがって、二酸化マンガ粒子の好ましい平均粒径は $15\sim50\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $15\sim25\mu\text{m}$ である。金属亜鉛粒子の好ましい平均粒径は $70\sim400\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $70\sim100\mu\text{m}$ である。

[0017] 一方、放電末状態で二次電池１０を製造する場合は、水酸化マンガ及び水酸化亜鉛（又は酸化亜鉛）を用いるのが好ましい。これらは粉塵爆発の危険がないため、数ミクロンからサブミクロンの微粉末を用いることができる。具体的には、水酸化マンガ粒子の好ましい平均粒径は $0.1\sim10\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1\sim5\mu\text{m}$ である。水酸化亜鉛粒子（又は酸化亜鉛粒子）の好ましい平均粒径は $0.1\sim10\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.5\sim5\mu\text{m}$ である。もっとも、水酸化マンガは大気中で容易に酸化されるため、これを原料に用いるには酸化を避けるために特段の措置を講じることが望まれる。したがって、そのような特段の措置が不要な点、及び二酸化マンガと金属亜鉛の電池グレードの粉末が工業的かつ安価に入手可能な点から、充電末状態で二次電池１０を製造するのがより好ましい。

[0018] 正極１２及び負極１４は両方とも導電助剤を含んでいる。導電助剤は、電を入出力させるために正極１２及び負極１４に添加される。従来のアルカ

リマンガン乾電池では、負極の亜鉛は導電性を有するため導電助剤は使用されないが、本発明の充電可能な二次電池 10 の負極 14 は、放電生成物である $Zn(OH)_2$ 又は ZnO が導電性を有しないため、導電助剤の添加により導電性を付与する。正極 12 及び負極 14 に含まれる導電助剤は、カーボン系材料であるのが好ましい。カーボン系材料の例としては、グラファイト、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン等の各種導電性カーボンが挙げられる。導電助剤ないしカーボン系材料は粒子状であるのが好ましい。例えば、正極 12 の場合、二酸化マンガン粒子と導電性カーボン粒子を混合するのが好ましい。導電助剤粒子ないし導電性カーボン粒子の好ましい平均粒径は $0.005 \sim 1 \mu m$ であり、より好ましくは $0.005 \sim 0.5 \mu m$ である。

[0019] 正極 12 に含まれる導電助剤は、正極 12 内においてネットワークを形成しているのが好ましい。また、負極 14 に含まれる導電助剤は、負極 14 内においてネットワークを形成しているのが好ましい。このように導電助剤がネットワークを形成することで、正極 12 内及び／又は負極 14 内における導電性を向上することができる。典型的には、そのようなネットワークは導電性カーボン粒子が互いに連結することで形成される。

[0020] 正極 12 及び負極 14 は両方とも水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含んでいる。上述のとおり、本発明の二次電池 10 では、 KOH 電解液を用いる代わりに、電解質として水酸化物イオン伝導性無機固体電解質が用いられる。この固体電解質は、水酸化物イオン伝導性を有する無機固体電解質であれば特に限定されない。水酸化物イオン伝導性無機固体電解質の例としては、層状複水酸化物 (LDH)、層状ペロブスカイト型酸化物等が挙げられる。最も好ましくは安価で且つ高い水酸化物イオン伝導性を呈する点から、 LDH である。この点、有機固体電解質であるアニオン伝導性高分子は、水酸化物イオンによって劣化する可能性があるが、 LDH 等の水酸化物イオン伝導性無機固体電解質はそのような懸念が無いとの利点がある。水酸化物イオン伝導性無機固体電解質ないし LDH は粒子状であるのが好ましい。水酸

化物イオン伝導性無機固体電解質粒子ないしLDH粒子の好ましい平均粒径は0.1～5 μ mであり、より好ましくは0.1～2 μ mである。

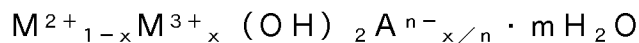
[0021] 正極12に含まれる水酸化物イオン伝導性無機固体電解質は、正極12内においてネットワークを形成しているのが好ましい。また、負極14に含まれる水酸化物イオン伝導性無機固体電解質は、負極14内においてネットワークを形成しているのが好ましい。このように水酸化物イオン伝導性無機固体電解質がネットワークを形成することで、正極12内及び／又は負極14内における水酸化物イオン伝導性を向上することができる。典型的には、そのようなネットワークは水酸化物イオン伝導性無機固体電解質粒子が互いに連結することで形成される。

[0022] セパレータ16は水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含み、正極12と負極14を隔離する。すなわち、セパレータ16は、正極12と負極を水酸化物イオン伝導可能に、かつ、電子伝導を許容しないように隔離する、膜状、層状又は板状の部材である。セパレータ16は、水酸化物イオン伝導性固体電解質の粒子をプレスして得た圧粉体層であってもよいし、加熱や水熱処理等の手法で一体化させたものであってもよい。特に、本発明の二次電池10は電解液を用いなくて済むため、圧粉体層を用いても特段の不具合（例えば電解液浸透による劣化や崩れ等）は生じない。また、膜状に成形した水酸化物イオン伝導性無機固体電解質をセパレータ16として配置してもよい。水酸化物イオン伝導性固体電解質は、水酸化物イオン伝導性を有する無機固体電解質であれば特に限定されない。水酸化物イオン伝導性無機固体電解質の例としては、層状複水酸化物（LDH）、層状ペロブスカイト酸化物等が挙げられる。最も好ましくは安価で且つ高い水酸化物イオン伝導性を呈する点から、LDHである。特に、前述したように、ニッケル亜鉛二次電池や空気亜鉛二次電池の分野において、LDHセパレータが知られており（特許文献2及び3を参照）、このLDHセパレータを本発明の二次電池10にも好ましく使用することができる。このLDHセパレータは、特許文献2及び3に開示されるように多孔質基材と複合化されたものであってもよいが、そ

の場合には多孔質基材中の厚さ方向の全域にわたって孔内にLDHが充填されていることが望まれる。こうすることでセパレータ16と接する正極12及び負極14と水酸化物イオンのスムーズな授受が可能となる。したがって、多孔質基材中にLDHで孔が充填されない部分が存在している場合には、そのような部分を切削、研磨等により除去してセパレータ16として用いることが望まれる。

[0023] 上記のとおり、正極12、負極14及びセパレータ16に含まれる水酸化物イオン伝導性無機固体電解質はLDHであるのが好ましい。この場合、水酸化物イオン伝導性向上による電池特性向上の観点から、正極12、負極14及びセパレータ16に含まれる水酸化物イオン伝導性無機固体電解質が複数のLDH粒子が互いに結合した構造を有するのが好ましい。

[0024] LDHは、以下の一般式：



(式中、 M^{2+} は2価のカチオン、 M^{3+} は3価のカチオン、 A^{n-} はn価のアニオン、 x は0.1～0.4、 n は1以上の整数、 m は0以上である)

で表されることが多いが、これに限らず、少なくとも2種類の価数のカチオンを含む水酸化物であってよい。したがって、カチオンの種類が3種類以上の組成でも構わない。例えば、LDHは2価のMg（すなわち Mg^{2+} ）と3価のAl（すなわち Al^{3+} ）とアニオンが CO_3^{2-} からなる一般的にハイドラタルサイトと称される組成であってもよい。あるいは、LDHは、2価のNi（すなわち Ni^{2+} ）と4価又は3価のTi（すなわち Ti^{4+} 又は Ti^{3+} ）と3価のAl（すなわち Al^{3+} ）からなる組成でもよい。これらに限らず、LDHは水酸化物イオン伝導性が許容可能に高ければ、いかなる組成であってもよい。

[0025] 正極12に含まれる水酸化物イオン伝導性無機固体電解質、負極14に含まれる水酸化物イオン伝導性無機固体電解質、及びセパレータ16に含まれる水酸化物イオン伝導性無機固体電解質は、同じ材料であってもよいし、異なる材料であってもよい。もっとも、正極12及び負極14内の電子伝導性

向上及びセパレータ 16 の絶縁性向上の観点から、正極 12 及び負極 14 に含まれる水酸化物イオン伝導性無機固体電解質の電子伝導性が、セパレータ 16 に含まれる水酸化物イオン伝導性無機固体電解質の電子伝導性よりも高いのが好ましい。特に、正極 12 及び負極 14 に含まれる水酸化物イオン伝導性無機固体電解質の電子伝導性が高く、かつ、セパレータ 16 に含まれる水酸化物イオン伝導性無機固体電解質の電子伝導性が極力低いのがより好ましい。

[0026] 正極 12、負極 14 及びセパレータ 16 は水分を含むのが好ましい。充放電反応が H_2O の生成及び利用を伴うため、予め電池構成体に水分を含ませておくことで、反応をよりスムーズに進行させることができる。特に、LDH は乾燥状態よりも湿潤状態の方が高い水酸化物イオン伝導性を呈するため、水分の添加は効果的である。したがって、ここでいう水分は単なる H_2O を意味するものであって、KOH 水溶液のようないわゆるアルカリ電解液を意味するものではない。したがって、 H_2O が LDH に接触してアルカリ性を帯びること自体は許容される。

[0027] 正極 12、負極 14 及び／又はセパレータ 16 が水酸化物イオン伝導性無機固体電解質として LDH 粉末を含む場合、電池構成体に水蒸気処理を施してもよい。これは、LDH 粉末は圧粉状態での水蒸気処理により粉末同士が連結する性質があるため、水蒸気処理を施すことで水酸化物イオン伝導性を高めることができるからである。水蒸気処理は、非処理物に高温の水蒸気を接触させるいかなる方法も採用可能である。例えば、オートクレーブの底に水を入れて、その上に、非処理物が水に浸漬されない状態で配置して密閉し、 $100^{\circ}C$ 以上に加熱することにより水蒸気処理を好ましく行うことができる。

[0028] 上述した本発明の二次電池 10 は、以下に概略的に見積もられるとおり、現実的な商品価値が高いものである。まず、既存のアルカリマンガン乾電池（正負極： MnO_2/Zn 、電解質：KOH）は、容量が単三電池で $2000 \sim 2700mAh$ 、体積 $7.7cm^3$ （直径 $14mm$ 及び高さ $50mm$ に基づ

き算出) 及び公称電圧 1.5 V に基づくと、電力量 3~4 Wh、体積容量密度 390~520 Wh/L と概算される。これに対し、電解液を LDH 粉末に代え、かつ、導電助剤を添加することで、電池の体積が仮に 2 倍になったとしても、体積容量密度は 190~260 Wh/L となり、モバイル用等を除く定置用二次電池としては遜色の無い容量であるといえる。また、LDH としてハイドロタルサイトを用いた場合、高コストな材料を使わずに済むため、乾電池の価格に近い低コストな二次電池の提供が可能となる。

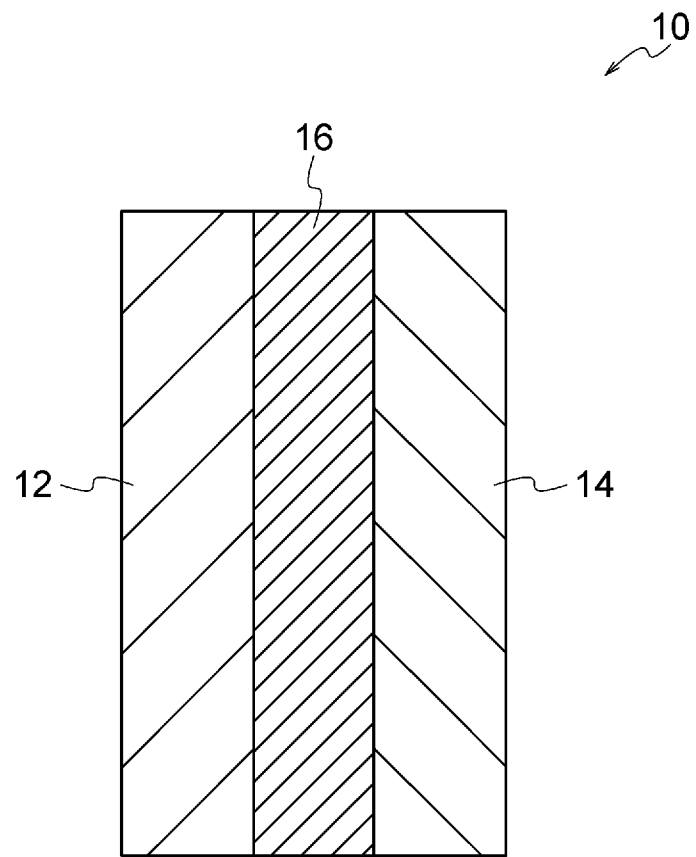
請求の範囲

- [請求項1] 二酸化マンガン及び／又は水酸化マンガン、導電助剤、及び水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含む正極と、
- 亜鉛及び／又は水酸化亜鉛、導電助剤、及び水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含む負極と、
- 前記正極と前記負極を隔離する、水酸化物イオン伝導性無機固体電解質を含むセパレータと、
- を備えた、二次電池。
- [請求項2] 前記正極、前記負極及び前記セパレータに含まれる前記水酸化物イオン伝導性無機固体電解質が層状複水酸化物（LDH）である、請求項1に記載の二次電池。
- [請求項3] 前記正極及び前記負極に含まれる前記導電助剤がカーボン系材料である、請求項1又は2に記載の二次電池。
- [請求項4] 前記正極、前記負極及び前記セパレータが水分を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の二次電池。
- [請求項5] 前記正極に含まれる前記水酸化物イオン伝導性無機固体電解質が、前記正極内においてネットワークを形成しており、かつ、前記負極に含まれる前記水酸化物イオン伝導性無機固体電解質が、前記負極内においてネットワークを形成している、請求項1～4のいずれか一項に記載の二次電池。
- [請求項6] 前記正極に含まれる前記導電助剤が、前記正極内においてネットワークを形成しており、かつ、前記負極に含まれる前記導電助剤が、前記負極内においてネットワークを形成している、請求項1～5のいずれか一項に記載の二次電池。
- [請求項7] 前記正極、前記負極及び前記セパレータに含まれる前記水酸化物イオン伝導性無機固体電解質が複数のLDH粒子が互いに結合した構造を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の二次電池。
- [請求項8] 前記二次電池はアルカリ電解液を含まない、請求項1～7のいずれ

か一項に記載の二次電池。

[請求項9] 前記正極及び前記負極に含まれる前記水酸化物イオン伝導性無機固体電解質の電子伝導性が、前記セパレータに含まれる前記水酸化物イオン伝導性無機固体電解質の電子伝導性よりも高い、請求項1～8のいずれか一項に記載の二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/36 (2010.01) i, H01M4/02 (2006.01) i, H01M4/42 (2006.01) i, H01M4/50 (2010.01) i, H01M4/62 (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)

Int.Cl. H01M10/36, H01M4/02, H01M4/42, H01M4/50, H01M4/62

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	WO 2013/118561 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 15 August 2013, claims 3, 7, paragraph [0026] & US 2014/0315099 A1, claims 3, 7, paragraph [0040] & EP 2814104 A1 & CN 104067437 A	1-9
Y	JP 2017-069075 A (HITACHI MAXELL) 06 April 2017, example 1 (Family: none)	1-9



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
24.04.2018

Date of mailing of the international search report
15.05.2018

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/JP2018/011199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-162681 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 September 2016, paragraphs [0004], [0024] (Family: none)	1-9
Y	JP 2007-227032 A (OSAKA PREFECTURE UNIVERSITY) 06 September 2007, paragraph [0003] (Family: none)	8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/36(2010.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/42(2006.01)i, H01M4/50(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

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））

Int.Cl. H01M10/36, H01M4/02, H01M4/42, H01M4/50, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2013/118561 A1（日本碍子株式会社）2013.08.15, 請求項 3, 7, 0026 段落 & US 2014/0315099 A1, 請求項 3, 7, 0040 段落 & EP 2814104 A1 & CN 104067437 A	1-9
Y	JP 2017-069075 A（日立マクセル株式会社）2017.04.06, 実施例 1（ファミリーなし）	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.04.2018

国際調査報告の発送日

15.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

赤樫 祐樹

4 X

3438

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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
Y	JP 2016-162681 A (株式会社日本触媒) 2016. 09. 05, 0004, 0024 段落 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2007-227032 A (公立大学法人大阪府立大学) 2007. 09. 06, 0003 段落 (ファミリーなし)	8