

(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
2024年1月18日(18.01.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/014304 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/24 (2006.01) H01M 10/30 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 12/08 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 50/434 (2021.01)
H01M 4/52 (2010.01) H01M 50/446 (2021.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/024221

(22) 国際出願日: 2023年6月29日(29.06.2023)

(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 2022-111298 2022年7月11日(11.07.2022) JP

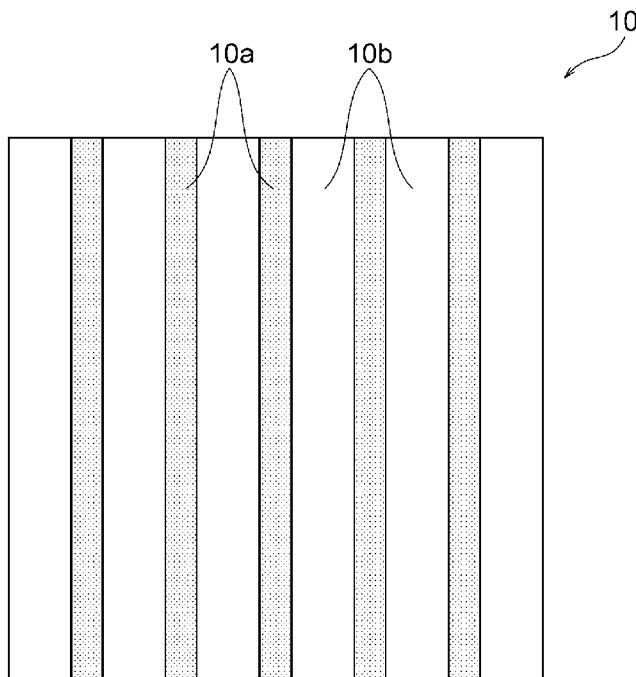
(71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 長坂 龍二郎 (NAGASAKA Ryujiro); 〒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). 清水 壮太 (SHIMIZU Sota); 〒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). 平岩 稔久 (HIRAIWA Toshiki); 〒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

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE PLATE AND ZINC SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 負極板及び亜鉛二次電池



(57) Abstract: The present invention provides a negative electrode plate that enables a zinc secondary battery to have a prolonged cycle service life. This negative electrode plate is for use in a zinc secondary battery and includes a polymer and a negative electrode active material containing ZnO particles and Zn particles. The negative electrode plate has, in a plan view, a normal reaction region and a reaction suppression region where negative electrode reaction progresses less than in the normal reaction region. The proportion of the reaction suppression region in the total region of the normal reaction region and the reaction suppression region is 30-75%. In the reaction suppression region, the content C_A of the polymer with respect to 100 parts by weight of the

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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

content of the ZnO particles in the reaction suppression region is 0.5-6 parts by weight. In the normal reaction region, the content C_B of the polymer with respect to 100 parts by weight of the content of the ZnO particles in the normal reaction region is 0-3 parts by weight, and is lower than C_A .

(57) 要約: 亜鉛二次電池のサイクル寿命を長くすることが可能な、負極板が提供される。この負極板は、亜鉛二次電池に用いられる負極板であって、ZnO粒子及びZn粒子を含む負極活物質と、ポリマーとを含む。負極板は、平面視した場合に、通常反応領域と、通常反応領域よりも負極反応が進行しにくい反応抑制領域とを有し、通常反応領域及び反応抑制領域の合計領域における、反応抑制領域の占める割合が30～75%である。反応抑制領域は、反応抑制領域を占めるZnO粒子の含有量100重量部に対する、ポリマーの含有量 C_A が0.5～6重量部である。通常反応領域は、通常反応領域を占めるZnO粒子の含有量100重量部に対する、ポリマーの含有量 C_B が、0～3重量部であり、かつ、 C_A よりも低い。

明 細 書

発明の名称：負極板及び亜鉛二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、負極板及び亜鉛二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] ニッケル亜鉛二次電池、空気亜鉛二次電池等の亜鉛二次電池では、充電時に負極から金属亜鉛がデンドライト状に析出し、不織布等のセパレータの空隙を貫通して正極に到達し、その結果、短絡を引き起こすことが知られている。このような亜鉛デンドライトに起因する短絡は繰り返し充放電寿命の短縮を招く。

[0003] 上記問題に対処すべく、水酸化物イオンを選択的に透過させながら、亜鉛デンドライトの貫通を阻止する、層状複水酸化物（LDH）セパレータを備え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LDH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いる。また、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セパレータがガス不透過性及び／又は水不透過性を有する程の高い緻密性を有することが開示されている。また、この文献にはLDHセパレータが多孔質基材と複合化されう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。

[0004] ところで、亜鉛二次電池の短寿命化を招く別の要因として、負極活物質である亜鉛の形態変化が挙げられる。すなわち、充放電の繰り返しにより亜鉛

が溶解及び析出を繰り返すにつれて、負極が形態変化して、気孔の閉塞による高抵抗化、孤立亜鉛の蓄積による充電活物質の減少等を生じ、その結果、充放電が困難になるとの問題がある。この問題に対処すべく、特許文献4（国際公開第2020/049902号）には、ZnO粒子と、（i）所定粒径の金属Zn粒子、（ii）所定の金属元素及び（iii）ヒドロキシル基を有するバインダー樹脂から選択される少なくとも2つとを組み合わせる負極に用いることが提案されている。この負極によれば、亜鉛二次電池において、充放電の繰り返しに伴う負極の劣化を抑制して耐久性を向上し、それによりサイクル寿命を長くすることができるとされている。

[0005] また、特許文献5（特許第6190101号公報）には、金属Zn、ZnO等の負極活物質と、芳香族基含有ポリマー、エーテル基含有ポリマー、水酸基含有ポリマー等のポリマーと、B、Ba、Bi、Br、Ca、Cd、Ce、Cl、F、Ga、Hg、In、La、Mn等の元素の化合物である導電助剤とを含む、負極合材が開示されており、電極活物質のシェイプチェンジやデンドライトといった電極活物質の形態変化、溶解、腐食や不動態形成を抑制したうえで、高いサイクル特性、レート特性、クーロン効率等の電池性能を発現する蓄電池の形成に適することが記載されている。

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2016/076047号
特許文献3：国際公開第2016/067884号
特許文献4：国際公開第2020/049902号
特許文献5：特許第6190101号公報

発明の概要

- [0007] 特許文献4及び5に開示されるように、亜鉛負極の形態変化に伴うサイクル特性の低下に対して様々な試みが提案されているが、サイクル特性の更なる改善が求められている。

[0008] 本発明者らは、今般、負極板において、負極反応が進行しにくい反応抑制領域を所定の割合で設けることにより、亜鉛二次電池のサイクル寿命を長くすることができることを知見した。

[0009] したがって、本発明の目的は、亜鉛二次電池のサイクル寿命を長くすることが可能な、負極板を提供することにある。

[0010] 本発明によれば、以下の態様が提供される。

[態様 1]

亜鉛二次電池に用いられる負極板であって、
ZnO 粒子及び Zn 粒子を含む負極活物質と、
ポリマーと、
を含み、
前記負極板は、平面視した場合に、通常反応領域と、前記通常反応領域よりも負極反応が進行しにくい反応抑制領域とを有し、前記通常反応領域及び前記反応抑制領域の合計領域における、前記反応抑制領域の占める割合が 30～75%であり、
前記反応抑制領域は、前記反応抑制領域を占める前記 ZnO 粒子の含有量 100 重量部に対する、前記ポリマーの含有量 C_A が 0.5～6 重量部であり、
前記通常反応領域は、前記通常反応領域を占める前記 ZnO 粒子の含有量 100 重量部に対する、前記ポリマーの含有量 C_B が、0～3 重量部であり、かつ、前記 C_A よりも低い、負極板。

[態様 2]

前記反応抑制領域が円形及び／又は多角形の形状を有する、態様 1 に記載の負極板。

[態様 3]

前記反応抑制領域が複数存在しており、前記複数の前記反応抑制領域が互いに離間している、態様 1 又は 2 に記載の負極板。

[態様 4]

前記ポリマーがノニオン性吸水ポリマーである、態様 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の負極板。

[態様 5]

前記ノニオン性吸水ポリマーが、ポリアルキレンオキサイド系吸水性樹脂、ポリビニルアセトアミド系吸水性樹脂、ポリビニルアルコール（PVA 樹脂）、及びポリビニルブチラール（PVB 樹脂）からなる群から選択される少なくとも 1 種である、態様 4 に記載の負極板。

[態様 6]

前記ノニオン性吸水ポリマーが、ポリアルキレンオキサイド系吸水性樹脂である、態様 4 又は 5 に記載の負極板。

[態様 7]

前記ノニオン性吸水ポリマーが、pH の変動に応じて吸液性が変化する特性を有する、態様 4 ～ 6 のいずれか一つに記載の負極板。

[態様 8]

前記ポリマーが、 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ の粒径を有する粒子状である、態様 1 ～ 7 のいずれか一つに記載の負極板。

[態様 9]

前記 ZnO 粒子の含有量を 100 重量部とした場合に、前記 Zn 粒子を 1.0 ～ 87.5 重量部含む、態様 1 ～ 8 のいずれか一つに記載の負極板。

[態様 10]

In 及び Bi から選択される 1 種以上の金属元素をさらに含む、態様 1 ～ 9 のいずれか一つに記載の負極板。

[態様 11]

前記負極板がシート状のプレス成形体である、態様 1 ～ 10 のいずれか一つに記載の負極板。

[態様 12]

正極と、

態様 1 ～ 11 のいずれか一つに記載の負極板と、

前記正極と前記負極板とを水酸化物イオン伝導可能に隔離するセパレータと、

電解液と、
を含む、亜鉛二次電池。

[態様 1 3]

前記セパレータが層状複水酸化物 (LDH) 及び／又は LDH 様化合物を含む LDH セパレータである、態様 1 2 に記載の亜鉛二次電池。

[態様 1 4]

前記 LDH セパレータが多孔質基材と複合化されている、態様 1 2 又は 1 3 に記載の亜鉛二次電池。

[態様 1 5]

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、それにより前記亜鉛二次電池がニッケル亜鉛二次電池をなす、態様 1 2 ～ 1 4 のいずれか一つに記載の亜鉛二次電池。

[態様 1 6]

前記正極が空気極であり、それにより前記亜鉛二次電池が亜鉛空気二次電池をなす、態様 1 2 ～ 1 4 のいずれか一つに記載の亜鉛二次電池。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]本発明の負極板の一態様を概念的に示す模式上面図であり、反応抑制領域のパターン形状の一例を示す。

[図1B]反応抑制領域のパターン形状の他の一例を示す。

[図1C]反応抑制領域のパターン形状の他の一例を示す。

[図1D]反応抑制領域のパターン形状の他の一例を示す。

[図2]ノニオン性吸水ポリマー 1 c m³ 当たりの、水の吸液量及び K O H 捕集量と、K O H 濃度との関係の一例を示すグラフである。

[図3A]例 1 ～ 9 (比較) の負極板における反応抑制領域のパターン形状を示す模式上面図である。

[図3B]例 2 3 ～ 3 1 (比較) の負極板における反応抑制領域のパターン形状

を示す模式上面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 負極板

本発明の負極板は亜鉛二次電池に用いられる負極板である。この負極板は、負極活物質と、ノニオン性吸水ポリマーのようなポリマーとを含む。負極活物質は、 ZnO 粒子及び Zn 粒子を含む。図1Aに本発明の負極板の一態様を示すとともに、図1B～1Dに本発明の負極板の変形態様をそれぞれ示す。図1A～1Dに示されるように、本発明による負極板10は、平面視した場合に、反応抑制領域10a及び通常反応領域10bを有する。反応抑制領域10aは通常反応領域10bよりも負極反応が進行しにくい領域である。反応抑制領域10aは、反応抑制領域10aを占める ZnO 粒子の含有量100重量部に対する、ポリマーの含有量 C_A が0.5～6重量部である。一方、通常反応領域10bは、通常反応領域10bを占める ZnO 粒子の含有量100重量部に対する、ポリマーの含有量 C_B が、0～3重量部であり、かつ、上記 C_A よりも低い。そして、通常反応領域10b及び反応抑制領域10aの合計領域における、反応抑制領域10aの占める割合が30～75%である。このように、負極板10において、負極反応が進行しにくい反応抑制領域10aを所定の割合で設けることにより、亜鉛二次電池のサイクル寿命を長くすることができる。

[0013] 前述のとおり、従来の負極においては、充放電の繰り返しにより亜鉛が溶解及び析出を繰り返すにつれて、負極が形態変化して、気孔の閉塞による高抵抗化、孤立亜鉛の蓄積による充電活物質の減少等を生じ、その結果、充電が困難になるとの問題がある。かかる問題が、通常反応領域10bと比べてポリマー濃度が高い反応抑制領域10aを所定の割合で負極板10に設けることにより効果的に抑制又は解決される。そのメカニズムは必ずしも定かではないが、ポリマーの添加によって、負極板10全体における充電反応及び放電反応がそれぞれ均一化されることで、亜鉛の偏析ないし蓄積が抑制されることによるものと考えられる。

[0014] すなわち、充電反応時には、 $ZnO + H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + 2OH^-$ に基づき負極での反応が進行する。そして、充電反応の進行に伴って、集電体に近い負極内部の OH^- 濃度がセパレータに近い負極表面の OH^- 濃度と比べて高くなる。その結果、負極表面での上記反応が進行する一方、負極内部での反応が鈍化することになる。一方、放電反応時には、 $Zn + 2OH^- \rightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$ に基づき負極での反応が進行する。そして、放電反応の進行に伴って、集電体に近い負極内部の OH^- 濃度がセパレータに近い負極表面と比べて低くなり、負極内部での反応が鈍化する。このように、従来の負極では充放電反応が不均一となり、これにより亜鉛が偏析するものと考えられる。

[0015] 一方、本発明の負極板10においては、図1A～1Dに示されるように、通常反応領域10bと比べてポリマー濃度が高い反応抑制領域10aが所定の割合で設けられている。この点、ノニオン性吸水ポリマーのようなポリマーはイオン透過性を有しないため、負極板10のZn粒子及び／又はZnO粒子の反応可能部分がポリマーと接していない部分に限定される。したがって、ポリマー濃度が高い反応抑制領域10aでは、通常反応領域10bよりも負極反応が進行しにくいものとなる。こうして負極板10の一部エリアにおいて、過剰に進行しがちな負極反応が効果的に抑制されることにより、負極板10全体の充電反応が均一化する。その結果、亜鉛の偏析が抑制されて、亜鉛二次電池のサイクル寿命を長くすることができるものと考えられる。

[0016] 負極板10は、平面視した場合に、通常反応領域10b及び反応抑制領域10aの合計領域における、反応抑制領域10aの占める割合が30～75%であり、好ましくは30～70%、より好ましくは30～60%、さらに好ましくは30～50%、特に好ましくは30～40%である。こうすることで、反応抑制領域10aの占有率が過度に大きいことに起因する抵抗の増大やガス抜けの悪化等を抑制しながら、負極板10の一部エリアにおける過剰に進行しがちな負極反応を効果的に抑制することができる。その結果、負極板10全体の反応を均一化することができ、亜鉛二次電池のサイクル寿命

を長くすることができる。

[0017] 反応抑制領域 10a は、反応抑制領域 10a を占める ZnO 粒子の含有量 100 重量部に対する、ポリマーの含有量 C_A が 0.5 ～ 6 重量部であり、好ましくは 1 ～ 6 重量部、より好ましくは 2 ～ 6 重量部、さらに好ましくは 4 ～ 6 重量部、特に好ましくは 4 ～ 5 重量部である。こうすることで、反応抑制領域 10a におけるポリマー濃度が過度に高いことに起因する抵抗の増大やガス抜けの悪化等を抑制しながら、負極板 10 の一部エリアにおける過剰に進行しがちな負極反応を効果的に抑制することができる。その結果、負極板 10 全体の反応を均一化することができ、亜鉛二次電池のサイクル寿命を長くすることができる。

[0018] 反応抑制領域 10a は、図 1A ～ 1D に示されるように円形及び／又は多角形（例えば矩形）の形状を有するのが好ましい。また、図 1A、1B 及び 1D に示されるように、反応抑制領域 10a が複数存在しており、これら複数の反応抑制領域 10a が互いに離間しているのが負極板 10 全体の充電反応を均一化する観点から好ましい。反応抑制領域 10a が複数存在する場合、個々の反応抑制領域 10a の形状及び／又は大きさは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

[0019] 通常反応領域 10b は、通常反応領域 10b を占める ZnO 粒子の含有量 100 重量部に対する、ポリマーの含有量 C_B が 0 ～ 3 重量部であり、好ましくは 0.5 ～ 3 重量部、より好ましくは 0.5 ～ 2 重量部である。ただし、通常反応領域 10b における上記ポリマーの含有量 C_B は、上述した反応抑制領域 10a におけるポリマーの含有量 C_A よりも低い。好ましくは、上記 C_A と上記 C_B との差（すなわち $C_A - C_B$ ）が 0.5 ～ 6 重量部であり、より好ましくは 1 ～ 6 重量部、さらに好ましくは 3 ～ 6 重量部、特に好ましくは 3 ～ 5 重量部である。このように、負極板 10 の面内方向において、反応抑制領域 10a 及び通常反応領域 10b というポリマー濃度の異なる領域を設けることで、負極板 10 の不均一な充放電反応を効果的に解消することができる。なお、反応抑制領域 10a 及び通常反応領域 10b におけるポリマー濃度

(すなわち C_A 及び C_B)は、それぞれ負極板10の厚さ方向にわたって一定であってよい。

[0020] ポリマーは、負極板10のZn粒子及び／又はZnO粒子の反応可能部分を制限することができるものであれば特に限定されない。そのようなポリマーの好ましい例としてはノニオン性吸水ポリマーが挙げられる。ノニオン性吸水ポリマーは、市販の任意のノニオン性吸水ポリマーであることができるが、pHの変動に応じて吸液性が変化する特性を有するものであるのが好ましい。すなわち、水が生成される放電反応に対してノニオン性吸水ポリマーが好都合に水を吸収することで、負極板10内部においても放電反応が継続され、放電反応がより均一化される。その結果、亜鉛の蓄積が抑制されて、亜鉛二次電池のサイクル寿命をより一層長くすることができるものと考えられる。図2に、そのようなノニオン性吸水ポリマー1cm³当たりの、水の吸液量及びKOH捕集量と、KOH濃度との関係の一例を示す。図2に示されるように、電解液中のKOH濃度の変化（すなわちpHの変化）により水の吸液量は変化するが、KOHの捕集量は大きく変化しないものが、pH変動により水のみを吸収ないし放出できる点で好ましい。特に、pHの上昇に伴い水の吸液量が減少する挙動を示すものが好ましい。そのようなノニオン性吸水ポリマーの好ましい例としては、ポリアルキレンオキサイド系吸水性樹脂、ポリビニルアセトアミド系吸水性樹脂、ポリビニルアルコール（PVA樹脂）、及びポリビニルブチラール（PVB樹脂）が挙げられ、より好ましくはポリアルキレンオキサイド系吸水性樹脂である。ポリアルキレンオキサイド系吸水性樹脂としては市販のものが使用可能である。ノニオン性吸水ポリマーには、親水性のエーテル基、水酸基、アミド基、及びアセトアミド基から選択される少なくとも1種が含まれていてもよい。これら官能基の存在により、より電池反応に好ましい吸放水機能を得ることができる。

[0021] ポリマーは、粒子状であるのが好ましい。この場合、ポリマーの粒径は、10～200 μ mが好ましく、より好ましくは15～180 μ m、さらに好ましくは20～160 μ m、特に好ましくは30～150 μ mである。ポリ

マーの粒子は全てが上記数値範囲内に入っている必要はなく、平均粒径 D_{50} が上記数値範囲内に収まるものであればよい。なお、本明細書において、平均粒径 D_{50} は、レーザー回折・散乱法によって得られる粒度分布において小粒径側からの積算体積が50%になる粒径を意味するものとする。

[0022] 反応抑制領域10a及び通常反応領域10bを有する負極板10の形成手法は特に限定されない。例えば、以下に示す(a)～(d)のいずれかの方法を用いることにより、好ましく負極板10を形成することができる。

(a) ZnO粒子、Zn粒子、及びバインダー（例えばポリテトラフルオロエチレン）を含む混合粉末を作製する。この混合粉末を溶媒（例えばプロピレングリコール、イソプロピルアルコール）と共に混練機で混練する。混練物をシート状にして集電体に貼り付けた後、乾燥して溶媒を除去する。得られた乾燥体の所定部分に対して、ポリマー（例えばノニオン性吸水ポリマー）を溶解させた溶媒を滴下又はディップコートすることにより塗布した後、乾燥することで、ポリマーをコーティングする。

(b) 上記(a)と同様にして得られた乾燥体に対して、ポリマーを溶解させた溶媒をスクリーン印刷、グラビア印刷、又はディスペンサー塗布することで、所定部分にポリマーをコーティングする。

(c) ZnO粒子、Zn粒子、及びバインダーを含む混合粉末に、ポリマーを溶解させた溶媒を添加し、混練する。このようにしてポリマー濃度の異なる複数の混練物を準備し、これら複数の混練物を積層する。

(d) ZnO粒子、Zn粒子、バインダー、及びポリマー粒子を含む混合粉末を加熱混練する。このようにしてポリマー濃度の異なる複数の混練物を準備し、これら複数の混練物を積層する。

[0023] 反応抑制領域10a及び通常反応領域10bにおける上記ポリマーの含有量 C_A 及び C_B は、各領域でのポリマーの添加量から算出できる他、上記方法による反応抑制領域10a及び通常反応領域10bそれぞれの作製処理前後の重量差から算出することもできる。あるいは、所定の機器を用いて負極板10を分析することにより、ポリマーの含有量 C_A 及び C_B を特定することも

できる。すなわち、電界放出型走査電子顕微鏡（F E - S E M、例えば日本電子株式会社製、J S M - 7 9 0 0 M）により所定の倍率（例えば5 0 0 0 0 倍、視野：2. 3 μ m $\times$ 1. 6 μ m）で負極板1 0断面を観察する。次いで、取得したF E - S E M画像を画像処理ソフト（例えばA d o b e 社製、A d o b e I l l u s t r a t o r）に取り込む。そして、視野内におけるポリマーが占める割合を算出することで、ポリマーの含有量 C_A 及び C_B を特定することができる。あるいは、負極板1 0に含まれる負極活物質に対して熱重量示差熱分析（T G - D T A）を行うことにより、ポリマーの含有量 C_A 及び C_B を算出することもできる。

[0024] 負極活物質は、Z n 粒子及びZ n O 粒子を含む。Z n 粒子は、典型的には金属Z n 粒子であるが、Z n 合金やZ n 化合物の粒子を用いてもよい。金属Z n 粒子は、亜鉛二次電池に一般的に使用される金属Z n 粒子が使用可能であるが、それよりも小さい金属Z n 粒子の使用が電池のサイクル寿命を長くする観点からより好ましい。具体的には、金属Z n 粒子の平均粒径D 5 0 は、好ましくは5 ~ 2 0 0 μ m であり、より好ましくは5 0 ~ 2 0 0 μ m であり、さらに好ましくは7 0 ~ 1 6 0 μ m である。負極板1 0におけるZ n 粒子の好ましい含有量は、Z n O 粒子の含有量を1 0 0 重量部とした場合に、1. 0 ~ 8 7. 5 重量部であるのが好ましく、より好ましくは3. 0 ~ 7 0. 0 重量部、さらに好ましくは5. 0 ~ 5 5. 0 重量部である。金属Z n 粒子にはI n、B i 等のドーパントがドーピングされていてもよい。Z n O 粒子は亜鉛二次電池に用いられる市販の酸化亜鉛粉末、もしくはそれらを出発原料として用いて固相反応等により粒成長させた酸化亜鉛粉末を用いればよく特に限定されない。Z n O 粒子の平均粒径D 5 0 は、好ましくは0. 1 ~ 2 0 μ m であり、より好ましくは0. 1 ~ 1 0 μ m、さらに好ましくは0. 1 ~ 5 μ m である。

[0025] 負極板1 0は、I n 及びB i から選択される1 種以上の金属元素をさらに含むのが好ましい。これらの金属元素は負極板1 0の自己放電による望ましくない水素ガスの発生を抑制することができる。これらの金属元素は、金属

、酸化物、水酸化物、その他の化合物等のいかなる形態で負極板 10 に含まれてもよいが、酸化物又は水酸化物の形態で含まれるのが好ましく、より好ましくは酸化物粒子の形態で含まれる。上記金属元素の酸化物の例としては、 In_2O_3 、 Bi_2O_3 等が挙げられる。上記金属元素の水酸化物の例としては、 $\text{In}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 等が挙げられる。いずれにしても、 ZnO 粒子の含有量を 100 重量部とした場合に、 In の含有量が酸化物換算で 0～2 重量部であり、かつ、 Bi の含有量が酸化物換算で 0～6 重量部であるのが好ましく、より好ましくは In の含有量が酸化物換算で 0～1.5 重量部であり、かつ、 Bi の含有量が酸化物換算で 0～4.5 重量部である。

In 及び／又は Bi が酸化物又は水酸化物の形態で負極板 10 に含まれる場合、 In 及び／又は Bi の全てが酸化物又は水酸化物の形態である必要は無く、それらの一部が金属又は他の化合物等の他の形態で負極に含まれていてもよい。例えば、上記金属元素が金属 Zn 粒子に微量元素としてドーピングされていてもよい。この場合、金属 Zn 粒子中の In 濃度は好ましくは 50～2000 重量 ppm、より好ましくは 200～1500 重量 ppm、金属 Zn 粒子中の Bi 濃度は好ましくは 50～2000 重量 ppm、より好ましくは 100～1300 重量 ppm である。

[0026] 負極板 10 は導電助剤をさらに含んでいてもよい。導電助剤の例としては、カーボン、金属粉末（錫、鉛、銅、コバルト等）、及び貴金属ペーストが挙げられる。

[0027] 負極板 10 はバインダー樹脂をさらに含んでいてもよい。負極板 10 がバインダーを含むことで、負極形状を保持しやすくなる。バインダー樹脂は公知の様々なバインダーが使用可能であるが、好ましい例としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が挙げられる。PVA 及び PTFE の両方を組み合わせてバインダーとして用いるのが特に好ましい。

[0028] 負極板 10 はシート状のプレス成形体であるのが好ましい。こうすることで、負極活物質の脱落防止や電極密度の向上を図ることができ、負極板 10

の形態変化をより効果的に抑制することができる。かかるシート状のプレス成形体の作製は、負極材料にバインダーを加えて混練し、得られた混練物にロールプレス等のプレス成形を施してシート状に成形すればよい。

[0029] 負極板 10 には集電体が設けられるのが好ましい。集電体の好ましい例としては、銅パンチングメタルや銅エキスパンド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や銅エキスパンドメタル上に、Zn 粒子、ZnO 粒子、所望によりポリマー（例えばノニオン性吸水ポリマー）、及び所望によりバインダー樹脂（例えばポリテトラフルオロエチレン粒子）を含む混合物を塗布して負極板 10 / 集電体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（すなわち負極板 10 / 集電体）にプレス処理を施して、負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。あるいは、上述したようなシート状のプレス成形体を銅エキスパンドメタル等の集電体に圧着してもよい。乾燥後の負極板に対して、ポリマーを含む溶媒を上述した方法によりコーティングすることで、ポリマー濃度が異なる領域（すなわち反応抑制領域 10a 及び通常反応領域 10b）を形成することもできる。

[0030] 亜鉛二次電池

本発明の負極板 10 は亜鉛二次電池に適用されるのが好ましい。したがって、本発明の好ましい態様によれば、正極と、負極板 10 と、正極と負極板 10 とを水酸化物イオン伝導可能に隔離するセパレータと、電解液とを含む、亜鉛二次電池が提供される。本発明の亜鉛二次電池は、上述した負極板 10 を用い、かつ、電解液（典型的にはアルカリ金属水酸化物水溶液）を用いた二次電池であれば特に限定されない。したがって、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、その他各種のアルカリ亜鉛二次電池であることができる。例えば、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、それにより亜鉛二次電池がニッケル亜鉛二次電池をなすのが好ましい。あるいは、正極が空気極であり、それにより亜鉛二次電池が亜鉛空気二次電池をなしてもよい。

[0031] セパレータは層状複水酸化物（LDH）セパレータであるのが好ましい。すなわち、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1～3を参照）、このLDHセパレータを本発明の亜鉛二次電池にも好ましく使用することができる。LDHセパレータは、水酸化物イオンを選択的に透過させながら、亜鉛デンドライトの貫通を阻止することができる。本発明の負極板の採用による効果と相まって、亜鉛二次電池の耐久性をより一層向上することができる。なお、本明細書において、LDHセパレータは、層状複水酸化物（LDH）及び／又はLDH様化合物（以下、水酸化物イオン伝導層状化合物と総称する）を含むセパレータであって、専ら水酸化物イオン伝導層状化合物の水酸化物イオン伝導性を利用して水酸化物イオンを選択的に通すものとして定義される。本明細書において「LDH様化合物」は、LDHとは呼べないかもしれないがLDHに類する層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物であり、LDHの均等物といえるものである。もっとも、広義の定義として、「LDH」はLDHのみならずLDH様化合物を包含するものとして解釈することも可能である。

[0032] LDHセパレータは、特許文献1～3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。多孔質基材はセラミックス材料、金属材料、及び高分子材料のいずれで構成されてもよいが、高分子材料で構成されるのが特に好ましい。高分子多孔質基材には、1）フレキシブル性を有する（それ故薄くしても割れにくい）、2）気孔率を高くしやすい、3）伝導率を高くしやすい（気孔率を高めながら厚さを薄くできるため）、4）製造及びハンドリングしやすいといった利点がある。特に好ましい高分子材料は、耐熱水性、耐酸性及び耐アルカリ性に優れ、しかも低コストである点から、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンであり、最も好ましくはポリプロピレンである。多孔質基材が高分子材料で構成される場合、水酸化物イオン伝導層状化合物が多孔質基材の厚さ方向の全域にわたって組み込まれている（例えば多孔質基材内部の大半又はほぼ全部の孔が水酸化物イオン伝

導層状化合物で埋まっている) のが特に好ましい。この場合における高分子多孔質基材の好ましい厚さは、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である。このような高分子多孔質基材として、リチウム電池用セパレータとして市販されているような微多孔膜を好ましく用いることができる。

[0033] 電解液は、アルカリ金属水酸化物水溶液を含むのが好ましい。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。亜鉛含有材料の自己溶解を抑制するために、電解液中に酸化亜鉛、水酸化亜鉛等を添加してもよい。

[0034] L D H様化合物

本発明の好ましい態様によれば、L D Hセパレータは、L D H様化合物を含むものであることができる。L D H様化合物の定義は前述したとおりである。好ましいL D H様化合物は、

(a) Mgと、Ti、Y及びAlからなる群から選択される少なくともTiを含む1以上の元素とを含む層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物である、又は

(b) (i) Ti、Y、及び所望によりAl及び／又はMgと、(ii) In、Bi、Ca、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種である添加元素Mとを含む、層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物である、又は

(c) Mg、Ti、Y、及び所望によりAl及び／又はInを含む層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物であり、該(c)において前記L D H様化合物が $\text{In}(\text{OH})_3$ との混合物の形態で存在する。

[0035] 本発明の好ましい態様(a)によれば、L D H様化合物は、Mgと、Ti、Y及びAlからなる群から選択される少なくともTiを含む1以上の元素とを含む層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物でありうる。したがって、典型的なL D H様化合物は、Mg、Ti、所望によりY及び所望によりA

I の複合水酸化物及び／又は複合酸化物である。LDH様化合物の基本的特性を損なわない程度に上記元素は他の元素又はイオンで置き換えられてもよいが、LDH様化合物はNiを含まないのが好ましい。例えば、LDH様化合物は、Zn及び／又はKをさらに含むものであってもよい。こうすることで、LDHセパレータのイオン伝導率をより一層向上することができる。

[0036] LDH様化合物はX線回折により同定することができる。具体的には、LDHセパレータは、その表面に対してX線回折を行った場合、典型的には $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 10^{\circ}$ の範囲に、より典型的には $7^{\circ} \leq 2\theta \leq 10^{\circ}$ の範囲にLDH様化合物に由来するピークが検出される。前述のとおり、LDHは積み重なった水酸化物基本層の間に、中間層として交換可能な陰イオン及びH₂Oが存在する交互積層構造を有する物質である。この点、LDHをX線回折法により測定した場合、本来的には $2\theta = 11 \sim 12^{\circ}$ の位置にLDHの結晶構造に起因したピーク（すなわちLDHの(003)ピーク）が検出される。これに対して、LDH様化合物をX線回折法により測定した場合、典型的にはLDHの上記ピーク位置よりも低角側にシフトした上述の範囲でピークが検出される。また、X線回折におけるLDH様化合物に由来するピークに対応する 2θ を用いてBraggの式により、層状結晶構造の層間距離を決定することができる。こうして決定されるLDH様化合物を構成する層状結晶構造の層間距離は0.883～1.8nmであるのが典型的であり、より典型的には0.883～1.3nmである。

[0037] 上記態様(a)によるLDHセパレータは、エネルギー分散型X線分析(EDS)により決定される、LDH様化合物におけるMg/(Mg+Ti+Y+Al)の原子比が0.03～0.25であるのが好ましく、より好ましくは0.05～0.2である。また、LDH様化合物におけるTi/(Mg+Ti+Y+Al)の原子比は0.40～0.97であるのが好ましく、より好ましくは0.47～0.94である。さらに、LDH様化合物におけるY/(Mg+Ti+Y+Al)の原子比は0～0.45であるのが好ましく、より好ましくは0～0.37である。そして、LDH様化合物におけるA

$I / (Mg + Ti + Y + Al)$ の原子比は $0 \sim 0.05$ であるのが好ましく、より好ましくは $0 \sim 0.03$ である。上記範囲内であると、耐アルカリ性により一層優れ、かつ、亜鉛デンドライトに起因する短絡の抑制効果（すなわちデンドライト耐性）をより効果的に実現することができる。ところで、LDHセパレータに関して従来から知られるLDH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、 M^{3+} は3価の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオン、nは1以上の整数、xは $0.1 \sim 0.4$ であり、mは0以上である）なる基本組成で表しうる。これに対して、LDH様化合物における上記原子比は、LDHの上記一般式から概して逸脱している。このため、本態様におけるLDH様化合物は、概して、従来のLDHとは異なる組成比（原子比）を有するといえる。なお、EDS分析は、EDS分析装置（例えばX-act、オックスフォード・インストルメンツ社製）を用いて、1）加速電圧20kV、倍率5,000倍で像を取り込み、2）点分析モードで5 μ m程度間隔を空け、3点分析を行い、3）上記1）及び2）をさらに1回繰り返し行い、4）合計6点の平均値を算出することにより行うのが好ましい。

[0038] 本発明の別の好ましい態様（b）によれば、LDH様化合物は、（i）Ti、Y、及び所望によりAl及び／又はMgと、（ii）添加元素Mとを含む、層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物でありうる。したがって、典型的なLDH様化合物は、Ti、Y、添加元素M、所望によりAl及び所望によりMgの複合水酸化物及び／又は複合酸化物である。添加元素Mは、In、Bi、Ca、Sr、Ba又はそれらの組合せである。LDH様化合物の基本的特性を損なわない程度に上記元素は他の元素又はイオンで置き換えられてもよいが、LDH様化合物はNiを含まないのが好ましい。

[0039] 上記態様（b）によるLDHセパレータは、エネルギー分散型X線分析（EDS）により決定される、LDH様化合物における $Ti / (Mg + Al + Ti + Y + M)$ の原子比が $0.50 \sim 0.85$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.56 \sim 0.81$ である。LDH様化合物における $Y / (Mg +$

Al + Ti + Y + M) の原子比は0.03～0.20であるのが好ましく、より好ましくは0.07～0.15である。LDH様化合物におけるM / (Mg + Al + Ti + Y + M) の原子比は0.03～0.35であるのが好ましく、より好ましくは0.03～0.32である。LDH様化合物におけるMg / (Mg + Al + Ti + Y + M) の原子比は0～0.10であるのが好ましく、より好ましくは0～0.02である。そして、LDH様化合物におけるAl / (Mg + Al + Ti + Y + M) の原子比は0～0.05であるのが好ましく、より好ましくは0～0.04である。上記範囲内であると、耐アルカリ性により一層優れ、かつ、亜鉛デンドライトに起因する短絡の抑制効果（すなわちデンドライト耐性）をより効果的に実現することができる。

ところで、LDHセパレータに関して従来から知られるLDH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、 M^{3+} は3価の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオン、nは1以上の整数、xは0.1～0.4であり、mは0以上である）なる基本組成で表しうる。これに対して、LDH様化合物における上記原子比は、LDHの上記一般式から概して逸脱している。このため、本態様におけるLDH様化合物は、概して、従来のLDHとは異なる組成比（原子比）を有するといえる。なお、EDS分析は、EDS分析装置（例えばX-act、オックスフォード・インストルメンツ社製）を用いて、1）加速電圧20kV、倍率5,000倍で像を取り込み、2）点分析モードで5μm程度間隔を空け、3点分析を行い、3）上記1）及び2）をさらに1回繰り返し行い、4）合計6点の平均値を算出することにより行うのが好ましい。

[0040] 本発明の更に別の好ましい態様(c)によれば、LDH様化合物は、Mg、Ti、Y、及び所望によりAl及び／又はInを含む層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物であり、LDH様化合物がIn(OH)₃との混合物の形態で存在するものでありうる。この態様のLDH様化合物は、Mg、Ti、Y、及び所望によりAl及び／又はInを含む、層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物である。したがって、典型的なLDH様化合物は、Mg、

Ti、Y、所望によりAl、及び所望によりInの、複合水酸化物及び／又は複合酸化物である。なお、LDH様化合物に含まれるInは、LDH様化合物中に意図的に添加されたもののみならず、 $\text{In}(\text{OH})_3$ の形成等によってLDH様化合物中に不可避免的に混入したものであってもよい。LDH様化合物の基本的特性を損なわない程度に上記元素は他の元素又はイオンで置き換えられてもよいが、LDH様化合物はNiを含まないのが好ましい。ところで、LDHセパレータに関して従来から知られるLDHは一般式： $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(\text{OH})_2A^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ （式中、 M^{2+} は2価の陽イオン、 M^{3+} は3価の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオン、nは1以上の整数、xは0.1～0.4であり、mは0以上である）なる基本組成で表しうる。これに対して、LDH様化合物における原子比は、LDHの上記一般式から概して逸脱している。このため、本態様におけるLDH様化合物は、概して、従来のLDHとは異なる組成比（原子比）を有するといえる。

[0041] 上記態様(c)による混合物はLDH様化合物のみならず $\text{In}(\text{OH})_3$ をも含む（典型的にはLDH様化合物及び $\text{In}(\text{OH})_3$ で構成される）。 $\text{In}(\text{OH})_3$ の含有により、LDHセパレータにおける耐アルカリ性及びデンドライト耐性を効果的に向上することができる。混合物における $\text{In}(\text{OH})_3$ の含有割合は、LDHセパレータの水酸化物イオン伝導性を殆ど損なわずに耐アルカリ性及びデンドライト耐性を向上できる量であるのが好ましく、特に限定されない。 $\text{In}(\text{OH})_3$ はキューブ状の結晶構造を有するものであってもよく、 $\text{In}(\text{OH})_3$ の結晶がLDH様化合物で取り囲まれている構成であってもよい。 $\text{In}(\text{OH})_3$ はX線回折により同定することができる。

実施例

[0042] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0043] 例1～3

(1) 正極の用意

ペースト式水酸化ニッケル正極（容量密度：約700mAh/cm³）を用意した。

[0044] (2) 負極板の作製

以下に示される各種原料粉末を用意した。

- ・ ZnO 粉末（正同化学工業株式会社製、JIS 規格 1 種グレード、平均粒径 $D_{50} : 0.2 \mu m$ ）
- ・ 金属 Zn 粉末（DOWA エレクトロニクス株式会社製、Bi 及び In がドーピングされたもの、Bi : 70 重量 ppm、In : 200 重量 ppm、平均粒径 $D_{50} : 120 \mu m$ ）
- ・ ノニオン性吸水ポリマー（ポリアルキレンオキサイド系吸水性樹脂、住友精化株式会社製、アクアコーク、グレード : TWB-P、製品形態 : 粉体、平均粒径 $D_{50} : 50 \mu m$ ）

[0045] ZnO 粉末 100 重量部に、金属 Zn 粉末 5.7 重量部、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 1 重量部を添加し、プロピレングリコールと共に混練した。得られた混練物をロールプレスで圧延して、負極活物質シートを得た。負極活物質シートを、錫メッキが施された銅エキスパンドメタルに圧着し、乾燥させた。得られた負極活物質シートの乾燥体に対して、ノニオン性吸水ポリマーを溶解させたプロピレングリコールを滴下又はディップコートし、乾燥させることで、ノニオン性吸水ポリマーをコーティングした。このとき、ノニオン性吸水ポリマーの添加量及び添加領域を、表 1 及び 2、並びに図 1A~1D、3A 及び 3B に示されるように適宜変更することで、反応抑制領域 10a 及び通常反応領域 10b を有する負極板 10 を得た。

[0046] (3) 電解液の作製

48% 水酸化カリウム水溶液（関東化学株式会社製、特級）にイオン交換水を加えて KOH 濃度を 5.4 mol% に調整した後、酸化亜鉛を 0.42 mol/L となるように加熱攪拌により溶解させて、電解液を得た。

[0047] (4) 評価セルの作製

正極と負極板の各々を不織布で包むとともに、電流取り出し端子を溶接した。こうして準備された正極及び負極板を、LDH セパレータを介して対向させ、電流取り出し口が設けられたラミネートフィルムに挟んで、ラミネー

トフィルムの3辺を熱融着した。こうして得られた上部開放されたセル容器に電解液を加え、真空引き等により電解液を十分に正極及び負極板に浸透させた。その後、ラミネートフィルムの残りの1辺も熱融着して、簡易密閉セルとした。

[0048] (5) 評価

＜サイクル特性＞

充放電装置（東洋システム株式会社製、T O S C A T 3 1 0 0）を用いて、簡易密閉セルに対し、0.1 C 充電及び0.2 C 放電で化成を実施した。その後、1 C 充放電サイクルを実施した。同一条件で繰り返し充放電サイクルを実施し、試作電池の1サイクル目の放電容量の70%まで放電容量が低下するまでの充放電回数を記録した。各例の充放電回数を、例13における充放電回数を1.00とした場合の相対値として算出し、これをサイクル特性を示す指標（サイクル特性比率）として採用した。結果は表1及び2に示されるとおりであり、所定量のノニオン性吸水ポリマーを含む反応抑制領域10a及び通常反応領域10bを負極板10に設けることにより、サイクル特性が改善することが確認された。

[0049]

[表1]

表 1

	各領域のニオン性吸水ポリマ-添加量		反応抑制領域		サイクル特性比率 (例 13 のサイクル数 に対する相対値)
	反応抑制領域を占める ZnO 粒子 100 重量部 に対する添加量 C _A (重量部)	通常反応領域を占める ZnO 粒子 100 重量部 に対する添加量 C _B (重量部)	占有率 (%)	形状	
例 1*	0.2	0	10	図 3A	0.25
例 2*	0.2	0.1	10	図 3A	0.30
例 3*	0.5	0	10	図 3A	0.25
例 4*	4	0.5	10	図 3A	0.20
例 5*	6	0	10	図 3A	0.25
例 6*	6	3	10	図 3A	0.20
例 7*	6	4	10	図 3A	0.30
例 8*	10	3	10	図 3A	0.25
例 9*	10	5	10	図 3A	0.30
例 10*	0.2	0	75	図 1D	0.45
例 11*	0.2	0.1	75	図 1D	0.50
例 12*	0.2	0.1	50	図 1C	0.40
例 13	0.5	0	75	図 1D	1.00
例 14	4	0.5	75	図 1D	1.20
例 15	4	0.5	50	図 1C	1.10
例 16	4	0.5	40	図 1B	1.50
例 17	6	0	30	図 1A	1.40
例 18	6	0	40	図 1B	1.45
例 19	6	3	30	図 1A	1.65

*は比較例を表す。

[0050] [表2]

表 2

	各領域のニオン性吸水ポリマ-添加量		反応抑制領域		サイクル特性比率 (例 13 のサイクル数 に対する相対値)
	反応抑制領域を占める ZnO 粒子 100 重量部 に対する添加量 C _A (重量部)	通常反応領域を占める ZnO 粒子 100 重量部 に対する添加量 C _B (重量部)	占有率 (%)	形状	
例 20*	6	4	30	図 1A	0.45
例 21*	10	3	30	図 1A	0.40
例 22*	10	5	30	図 1A	0.25
例 23*	0.2	0	85	図 3B	0.25
例 24*	0.2	0.1	85	図 3B	0.25
例 25*	0.5	0	85	図 3B	0.20
例 26*	4	0.5	85	図 3B	0.15
例 27*	6	0	85	図 3B	0.20
例 28*	6	3	85	図 3B	0.20
例 29*	6	4	85	図 3B	0.20
例 30*	10	3	85	図 3B	0.20
例 31*	10	5	85	図 3B	0.15

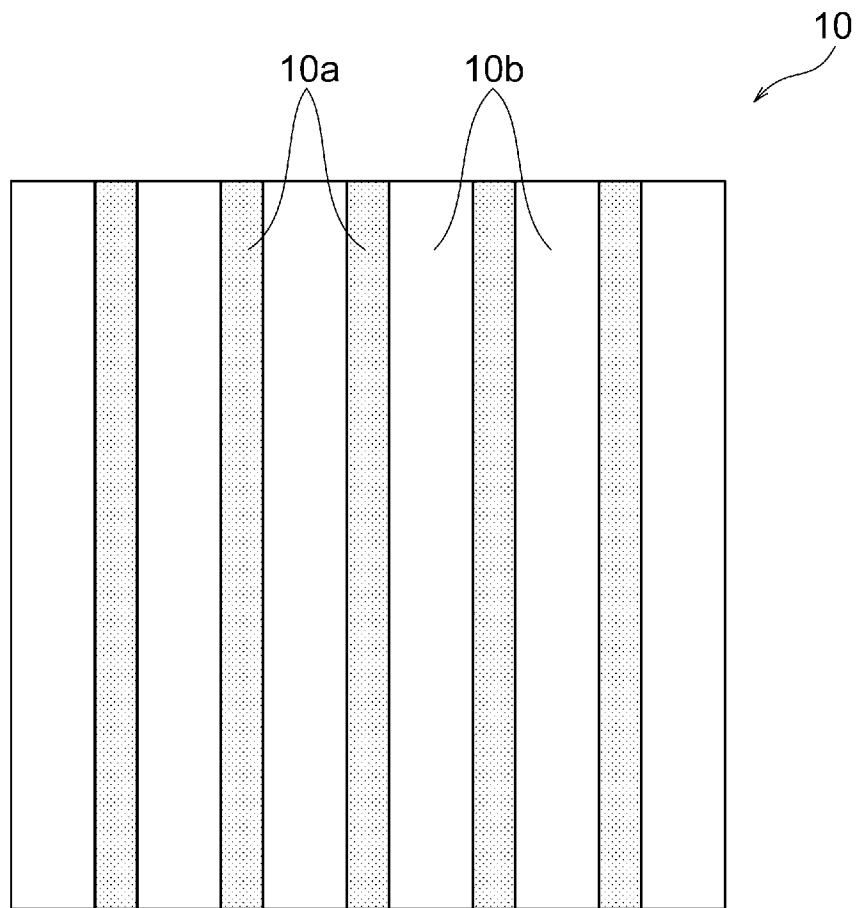
*は比較例を表す。

請求の範囲

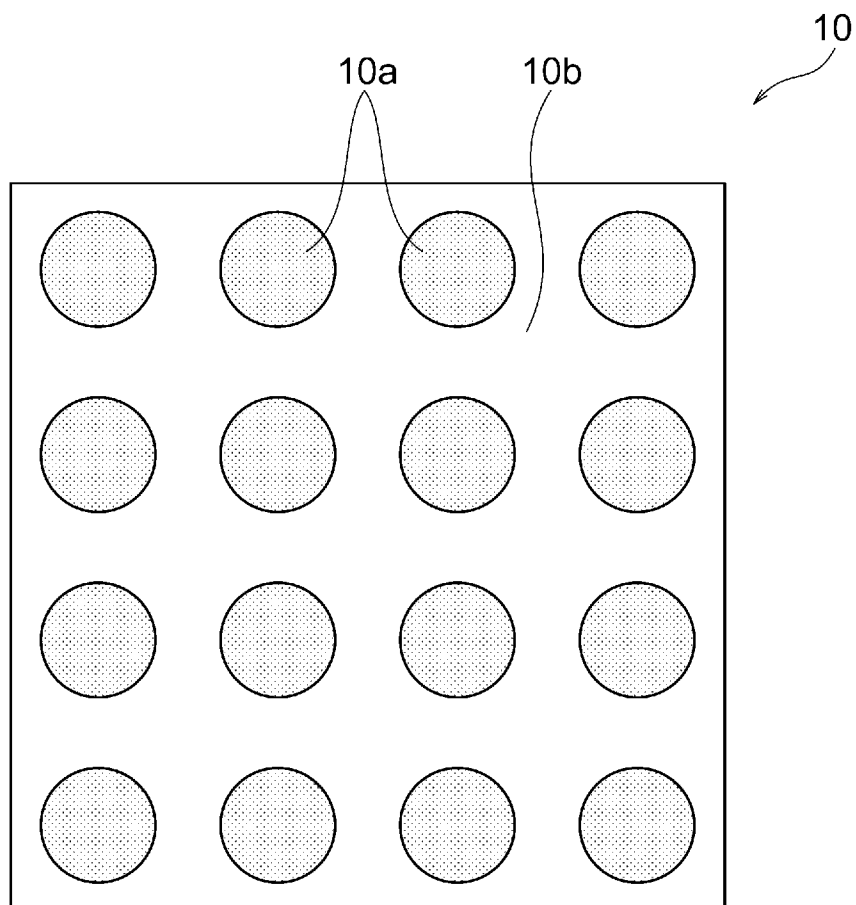
- [請求項1] 亜鉛二次電池に用いられる負極板であって、
ZnO粒子及びZn粒子を含む負極活物質と、
ポリマーと、
を含み、
前記負極板は、平面視した場合に、通常反応領域と、前記通常反応領域よりも負極反応が進行しにくい反応抑制領域とを有し、前記通常反応領域及び前記反応抑制領域の合計領域における、前記反応抑制領域の占める割合が30～75%であり、
前記反応抑制領域は、前記反応抑制領域を占める前記ZnO粒子の含有量100重量部に対する、前記ポリマーの含有量 C_A が0.5～6重量部であり、
前記通常反応領域は、前記通常反応領域を占める前記ZnO粒子の含有量100重量部に対する、前記ポリマーの含有量 C_B が、0～3重量部であり、かつ、前記 C_A よりも低い、負極板。
- [請求項2] 前記反応抑制領域が円形及び／又は多角形の形状を有する、請求項1に記載の負極板。
- [請求項3] 前記反応抑制領域が複数存在しており、前記複数の前記反応抑制領域が互いに離間している、請求項1又は2に記載の負極板。
- [請求項4] 前記ポリマーがノニオン性吸水ポリマーである、請求項1又は2に記載の負極板。
- [請求項5] 前記ノニオン性吸水ポリマーが、ポリアルキレンオキサイド系吸水性樹脂、ポリビニルアセトアミド系吸水性樹脂、ポリビニルアルコール（PVA樹脂）、及びポリビニルブチラール（PVB樹脂）からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項4に記載の負極板。
- [請求項6] 前記ノニオン性吸水ポリマーが、ポリアルキレンオキサイド系吸水性樹脂である、請求項4に記載の負極板。

- [請求項7] 前記ノニオン性吸水ポリマーが、pHの変動に応じて吸液性が変化する特性を有する、請求項4に記載の負極板。
- [請求項8] 前記ポリマーが、10～200 μ mの粒径を有する粒子状である、請求項1又は2に記載の負極板。
- [請求項9] 前記ZnO粒子の含有量を100重量部とした場合に、前記Zn粒子を1.0～87.5重量部含む、請求項1又は2に記載の負極板。
- [請求項10] In及びBiから選択される1種以上の金属元素をさらに含む、請求項1又は2に記載の負極板。
- [請求項11] 前記負極板がシート状のプレス成形体である、請求項1又は2に記載の負極板。
- [請求項12] 正極と、
請求項1又は2に記載の負極板と、
前記正極と前記負極板とを水酸化物イオン伝導可能に隔離するセパレータと、
電解液と、
を含む、亜鉛二次電池。
- [請求項13] 前記セパレータが層状複水酸化物(LDH)及び／又はLDH様化合物を含むLDHセパレータである、請求項12に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項14] 前記LDHセパレータが多孔質基材と複合化されている、請求項12に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項15] 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、それにより前記亜鉛二次電池がニッケル亜鉛二次電池をなす、請求項12に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項16] 前記正極が空気極であり、それにより前記亜鉛二次電池が亜鉛空気二次電池をなす、請求項12に記載の亜鉛二次電池。

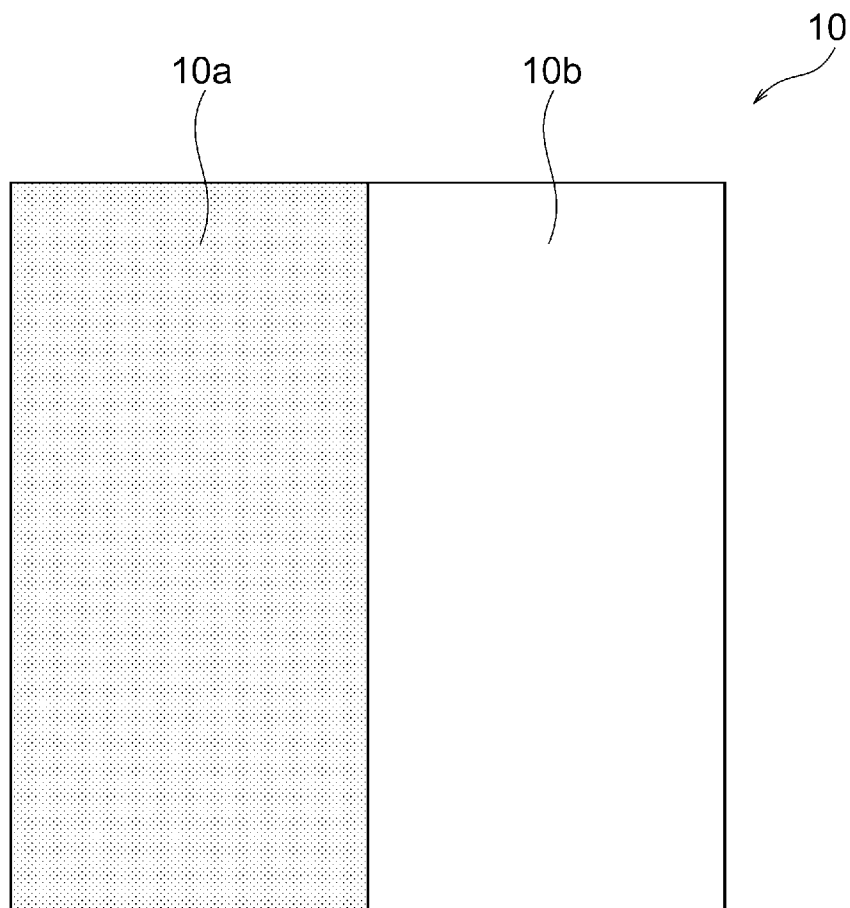
[図1A]



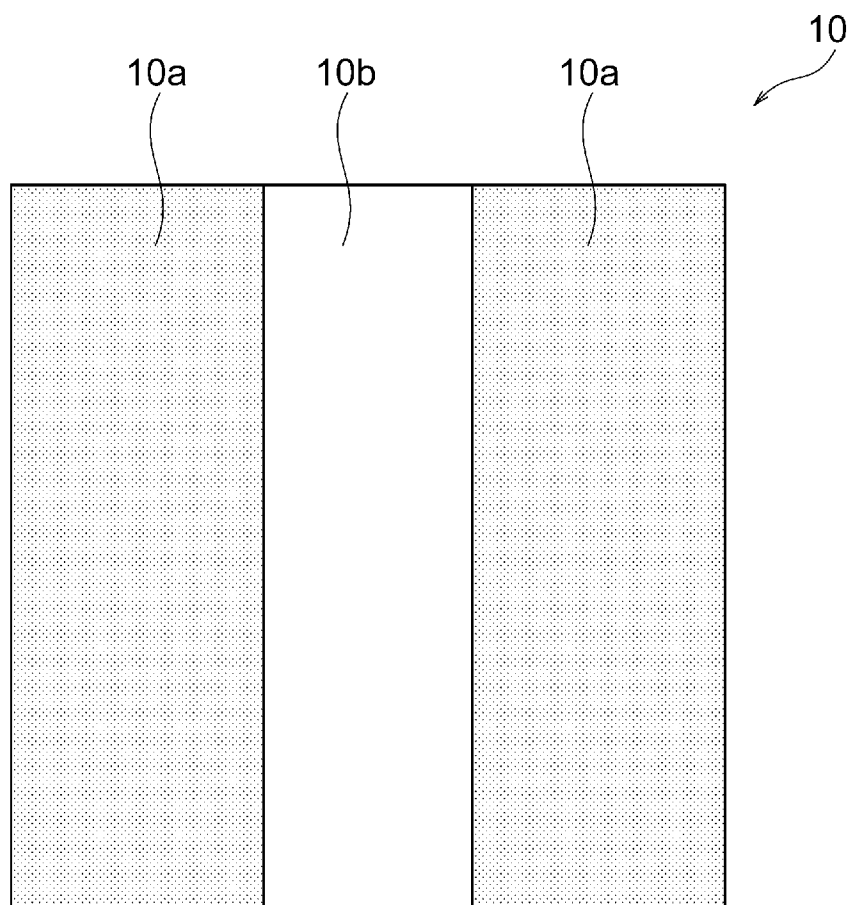
[図1B]



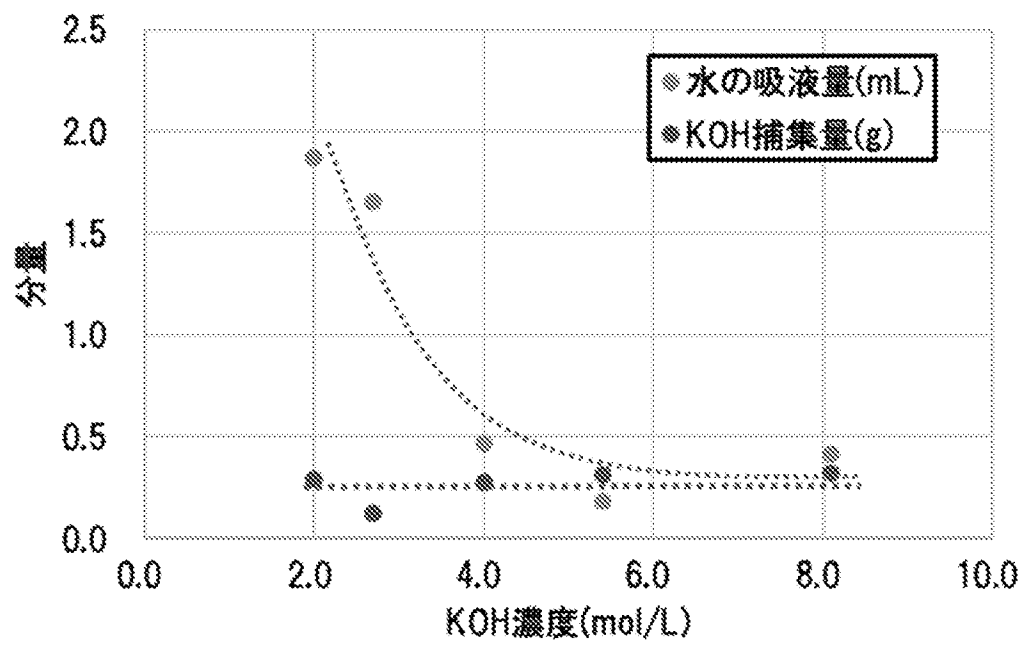
[図1C]



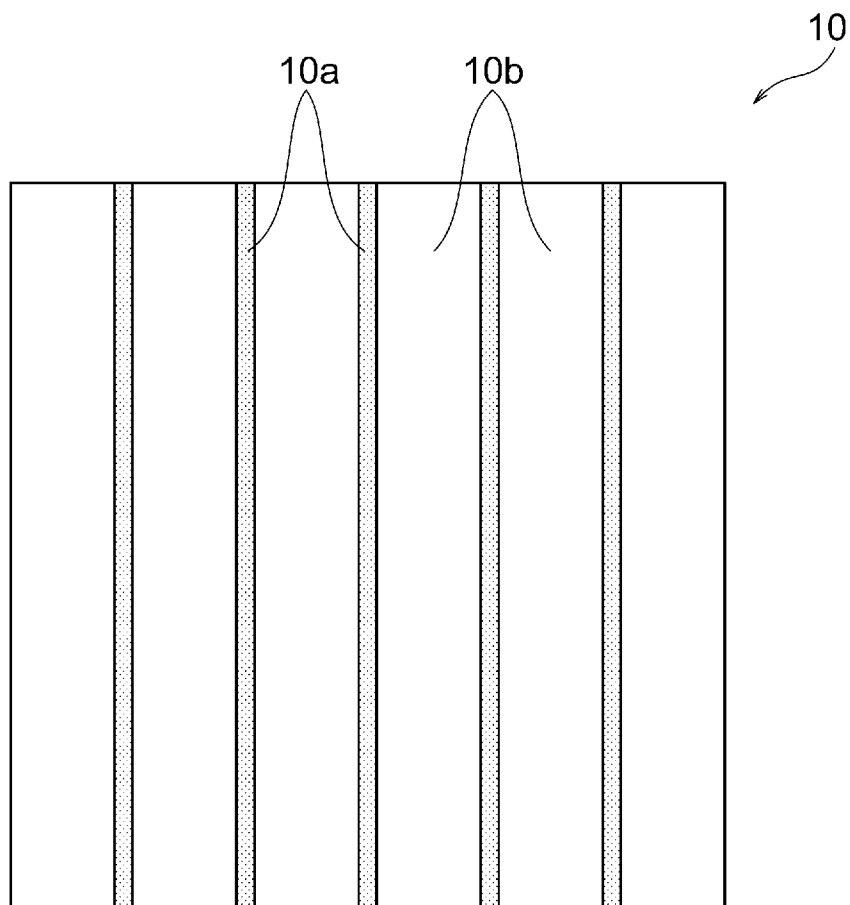
[図1D]



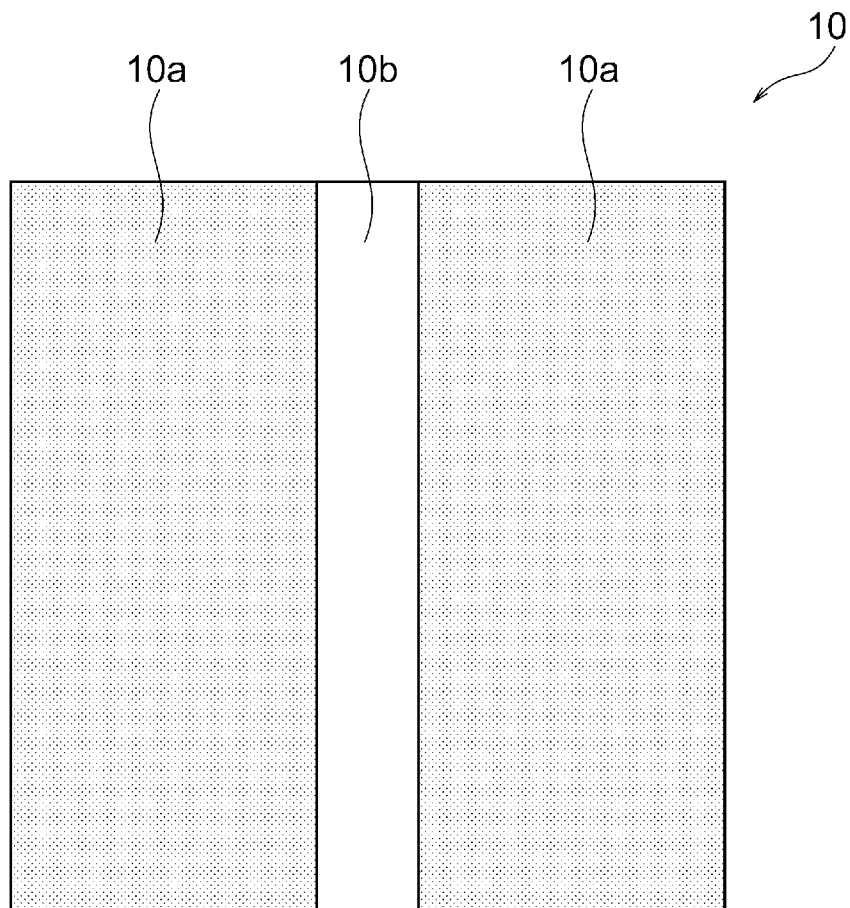
[図2]



[図3A]



[図3B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/024221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/24</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/48</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/52</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/30</i> (2006.01)i; <i>H01M 12/08</i> (2006.01)i; <i>H01M 50/434</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/446</i> (2021.01)i FI: H01M4/24 H; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/52; H01M4/62 C; H01M10/30 Z; H01M12/08 K; H01M50/434; H01M50/446 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) H01M4/24; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/52; H01M4/62; H01M10/30; H01M12/08; H01M50/434; H01M50/446 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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 4-206468 A (YUASA CORP.) 28 July 1992 (1992-07-28) claims, fig. 1</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-192137 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 06 October 2014 (2014-10-06) claims 1, 4, fig. 2, 3</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 58-186162 A (LUCAS INDUSTRIES PLC) 31 October 1983 (1983-10-31) claims, fig. 1, 2</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/161900 A1 (THE DOSHISHA) 19 August 2021 (2021-08-19) claims 1, 6, fig. 1-3</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 4-206468 A (YUASA CORP.) 28 July 1992 (1992-07-28) claims, fig. 1	1-16	A	JP 2014-192137 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 06 October 2014 (2014-10-06) claims 1, 4, fig. 2, 3	1-16	A	JP 58-186162 A (LUCAS INDUSTRIES PLC) 31 October 1983 (1983-10-31) claims, fig. 1, 2	1-16	A	WO 2021/161900 A1 (THE DOSHISHA) 19 August 2021 (2021-08-19) claims 1, 6, fig. 1-3	1-16
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	JP 4-206468 A (YUASA CORP.) 28 July 1992 (1992-07-28) claims, fig. 1	1-16															
A	JP 2014-192137 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 06 October 2014 (2014-10-06) claims 1, 4, fig. 2, 3	1-16															
A	JP 58-186162 A (LUCAS INDUSTRIES PLC) 31 October 1983 (1983-10-31) claims, fig. 1, 2	1-16															
A	WO 2021/161900 A1 (THE DOSHISHA) 19 August 2021 (2021-08-19) claims 1, 6, fig. 1-3	1-16															
☐ 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 05 September 2023		Date of mailing of the international search report 19 September 2023															
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/024221

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	4-206468	A	28 July 1992	(Family: none)	
JP	2014-192137	A	06 October 2014	(Family: none)	
JP	58-186162	A	31 October 1983	US 4492744 A	
				claims, fig. 1, 2	
				EP 91238 A1	
WO	2021/161900	A1	19 August 2021	EP 4106053 A1	
				claims 1, 6, fig. 1-3	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/24(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/52(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/30(2006.01)i; H01M 12/08(2006.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i FI: H01M4/24 H; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/52; H01M4/62 C; H01M10/30 Z; H01M12/08 K; H01M50/434; H01M50/446																	
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）） H01M4/24; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/52; H01M4/62; H01M10/30; H01M12/08; H01M50/434; H01M50/446 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>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023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	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																
日本国登録実用新案公報	1994-2023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>A</td> <td>JP 4-206468 A（株式会社ユアサコーポレーション）28.07.1992（1992-07-28） 特許請求の範囲、第1図</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-192137 A（三菱重工業株式会社）06.10.2014（2014-10-06） 請求項1、4、図2-3</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 58-186162 A（ルーカス・インダストリーズ・パブリック・リミテッド・カンパニ イ）31.10.1983（1983-10-31） 特許請求の範囲、図1-2</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/161900 A1（学校法人同志社）19.08.2021（2021-08-19） 請求項1、6、図1-3</td> <td>1-16</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 4-206468 A（株式会社ユアサコーポレーション）28.07.1992（1992-07-28） 特許請求の範囲、第1図	1-16	A	JP 2014-192137 A（三菱重工業株式会社）06.10.2014（2014-10-06） 請求項1、4、図2-3	1-16	A	JP 58-186162 A（ルーカス・インダストリーズ・パブリック・リミテッド・カンパニ イ）31.10.1983（1983-10-31） 特許請求の範囲、図1-2	1-16	A	WO 2021/161900 A1（学校法人同志社）19.08.2021（2021-08-19） 請求項1、6、図1-3	1-16
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 4-206468 A（株式会社ユアサコーポレーション）28.07.1992（1992-07-28） 特許請求の範囲、第1図	1-16															
A	JP 2014-192137 A（三菱重工業株式会社）06.10.2014（2014-10-06） 請求項1、4、図2-3	1-16															
A	JP 58-186162 A（ルーカス・インダストリーズ・パブリック・リミテッド・カンパニ イ）31.10.1983（1983-10-31） 特許請求の範囲、図1-2	1-16															
A	WO 2021/161900 A1（学校法人同志社）19.08.2021（2021-08-19） 請求項1、6、図1-3	1-16															
☐ 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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献																	
国際調査を完了した日 05.09.2023		国際調査報告の発送日 19.09.2023															
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 松嶋 秀忠 4X 9836 電話番号 03-3581-1101 内線 3477															

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/JP2023/024221

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	4-206468	A	28.07.1992	(ファミリーなし)	
JP	2014-192137	A	06.10.2014	(ファミリーなし)	
JP	58-186162	A	31.10.1983	US 4492744 A	
				特許請求の範囲、図 1 - 2	
				EP 91238 A1	
WO	2021/161900	A1	19.08.2021	EP 4106053 A1	
				請求項 1、6、図 1 - 3	