

(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
2017年9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/154281 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/04 (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
C09J 123/26 (2006.01) *H01M 4/42* (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01) *H01M 10/28* (2006.01)
C09J 183/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085243
- (22) 国際出願日: 2016年11月28日(28.11.2016)
- (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 2016-045738 2016年3月9日(09.03.2016) 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: 服部 達哉(HATTORI Tatsuya); 〒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). 梶田 雅晴(KAJITA Masaharu); 〒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).

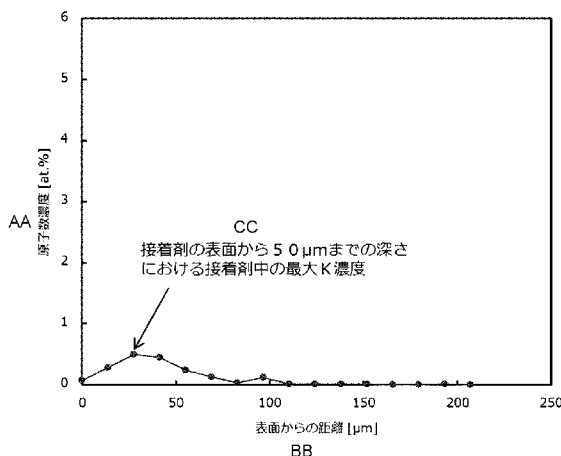
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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))

(54) Title: METHOD FOR SELECTING ADHESIVE AGENT SUITABLE FOR MANUFACTURING ALKALINE SECONDARY BATTERY, AND ALKALINE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: アルカリ二次電池の製造に適した接着剤の選定方法、及びアルカリ二次電池

[図7]



AA... ATOMIC CONCENTRATION [at.%]
BB... DISTANCE FROM SURFACE [μm]
CC... MAXIMUM K CONCENTRATION IN ADHESIVE AGENT AT DEPTH UP TO 50 μm FROM ADHESIVE AGENT SURFACE

(57) Abstract: Provided is a method with which it is possible to select, with high-precision, an adhesive agent with excellent alkali resistance and suitable for manufacturing an alkaline secondary battery. This method for selecting an adhesive agent includes: solidifying an adhesive agent into a plate-shaped adhesive agent solidified body form having a thickness of 100 μm or greater; immersing the adhesive agent solidified body for 480 to 530 hours at 85 to 95°C in 8.5 to 9.5 mol/L of a potassium hydroxide solution; cleaning the extracted adhesive agent solidified body using deionized water until the post-cleaning pH of the cleaning solution is less than 8; drying; measuring the post-drying maximum potassium concentration at a depth of up to 50 μm from the surface of the adhesive agent solidified body; and as the adhesive agent suitable for manufacturing the alkaline secondary battery, selecting the adhesive agent that resulted in the adhesive agent solidified body with a maximum potassium concentration of 0.01 to 3.00 at%.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/154281 A1



アルカリ二次電池の製造に適した耐アルカリ性に優れた接着剤を高精度で選定可能な方法が提供される。この接着剤の選定方法は、接着剤を厚さ $100\mu\text{m}$ 以上の板状の接着剤固化体の形態に固化し、接着剤固化体を $8.5\sim 9.5\text{mol/L}$ の水酸化カリウム水溶液に $85\sim 95^{\circ}\text{C}$ で $480\sim 530$ 時間浸漬させ、取り出した接着剤固化体をイオン交換水で、洗浄後の洗浄液の pH が8未満になるまで洗浄し、乾燥させ、乾燥後の接着剤固化体の表面から $50\mu\text{m}$ までの深さにおける最大カリウム濃度を測定し、最大カリウム濃度が $0.01\sim 3.00\text{at}\%$ である接着剤固化体をもたらした接着剤をアルカリ二次電池の製造に適した接着剤として選定することを含む。

明 細 書

発明の名称：

アルカリ二次電池の製造に適した接着剤の選定方法、及びアルカリ二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ二次電池の製造に適した接着剤の選定方法、及びアルカリ二次電池に関する。

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。

先行技術文献

特許文献

[0004] 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2016/006330号

発明の概要

[0005] 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おり、それを搭載したニッケル亜鉛電池も出願人は既に提案している（例えば特許文献3（国際公開第2016/006330号）参照）。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アルカリ二次電池は、強アルカリである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を確保するのは勿論のこと、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。すなわち、接着剤で接合された接合界面及び接着

剤自体が長期間にわたってアルカリ電解液を透過させないことが求められる。特に、アルカリ二次電池は充放電を繰り返すことにより長期使用が前提とされるものであり、接着剤の耐アルカリ性を長期間にわたって確保されることが望まれる。

[0006] 本発明者らは、今般、評価されるべき接着剤を固化して所定の手順で処理及び濃度測定を行うことにより、アルカリ二次電池（特に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アルカリ二次電池）の製造に適した耐アルカリ性に優れた接着剤を高精度で選定できるとの知見を得た。

[0007] したがって、本発明の目的は、アルカリ二次電池（特に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アルカリ二次電池）の製造に適した耐アルカリ性に優れた接着剤を高精度で選定することにある。

[0008] 本発明の一態様によれば、アルカリ二次電池の製造に適した接着剤の選定方法であって、

評価されるべき接着剤を厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上の板状の接着剤固化体の形態に固化する工程と、

前記接着剤固化体を $8.5\sim 9.5\text{ mol/L}$ の水酸化カリウム水溶液に $85\sim 95^{\circ}\text{C}$ で $480\sim 530$ 時間浸漬させ、前記接着剤固化体を取り出す工程と、

前記取り出した接着剤固化体をイオン交換水で、洗浄後の洗浄液の pH が 8 未満になるまで洗浄する工程と、

前記洗浄後の接着剤固化体を乾燥させる工程と、

前記乾燥後の前記接着剤固化体の表面から $50\text{ }\mu\text{m}$ までの深さにおける最大カリウム濃度を測定し、該最大カリウム濃度が $0.01\sim 3.00\text{ at}\%$ である接着剤固化体をもたらした接着剤を、前記アルカリ二次電池の製造に適した接着剤として選定する工程と、

を含む、方法が提供される。

[0009] 本発明の別の一態様によれば、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アルカリ二次電池であって、該アルカリ二次電池が、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、上記態様による方法により評価した場合に、前記アルカリ二次電池の製造に適した接着剤として選定されるものである、アルカリ二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]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2]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。

[図3]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4]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5]層状複水酸化物（LDH）板状粒子を示す模式図である。

[図6]例1で作製された接着剤固化体（接着剤A）の断面SEM画像である。

[図7]例1で作製された接着剤固化体（接着剤A）の表面から50 μm までの深さにおける接着剤中のカリウム濃度（原子%）を示すグラフである。

[図8]例1で作製された評価用サンプルの模式断面図である。

[図9]例1で接着剤Dについて測定された、接着剤表面からの各距離におけるカリウム（K）濃度を示すグラフである。

[図10]例1で接着剤Dについて測定された、接着剤表面からの各距離におけ

るシリコン（Si）濃度を示すグラフである。

[図11]例2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12]例2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13]例2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14]例2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15A]例2で使用された緻密性判別測定系の分解斜視図である。

[図15B]例2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16A]例2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16B]例2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17A]He透過度測定系の一例を示す概念図である。

[図17B]図17Aに示される測定系に用いられる試料ホルダ及びその周辺構成の模式断面図である。

[図18A]Zn透過割合測定装置の一例を示す概念図である。

[図18B]図18Aに示される測定装置に用いられる試料ホルダの模式断面図である。

[図19]例5で測定されたHe透過度とZn透過割合の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0011] 接着剤の選定方法

本発明の方法は、アルカリ二次電池の製造に適した接着剤の選定方法である。本発明においてアルカリ二次電池は、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のが好ましく、そのような電池は水酸化物イオンが関与する充放電反応が行われる電池であるといえる。アルカリ二次電池は、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。

[0012] 本発明の方法においては、まず、評価されるべき接着剤を厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上の板状の接着剤固化体の形態に固化する。次いで、接着剤固化体を $8.5\sim 9.5\text{ mol/L}$ の水酸化カリウム水溶液に $85\sim 95^{\circ}\text{C}$ で $480\sim 530$ 時間浸漬させ、接着剤固化体を取り出す。取り出した接着剤固化体をイオン交換水で、洗浄後の洗浄液の pH が 8 未満になるまで洗浄する。洗浄後の接着剤固化体を乾燥させる。最後に、乾燥後の接着剤固化体の表面から $50\text{ }\mu\text{m}$ までの深さにおける最大カリウム濃度を測定し、最大カリウム濃度が $0.01\sim 3.00\text{ at}\%$ である接着剤固化体をもたらした接着剤を、アルカリ二次電池の製造に適した接着剤として選定する。このように評価されるべき接着剤を固化して所定の手順で処理及び濃度測定を行うことにより、アルカリ二次電池（特に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アルカリ二次電池）の製造に適した耐アルカリ性に優れた接着剤を高精度で選定できる。

[0013] 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を含む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、セパレータ構造体を確実に樹脂製容器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、アルカリ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を確保するのは勿論のこと、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。すなわち、接着剤で接合された接合界面及び接着剤自体が長期間にわたってアルカリ電解液を透過させないことが求められる。特に、アルカリ二次電池は充放電を繰り返すことにより長期使用が前提とされるものであり、接着剤の耐アルカリ性を長期間にわたって確保されることが望まれる。この点、本発明の方法によれば、典型的なアルカリ電解液である水酸化カリウム水溶液に対する長期的な耐アルカリ性を客観的な数値で評価することができるので、上記のような高い要求を満たす接着剤を高精度で選定することができる。

[0014] 以下、本発明の方法の各工程について説明する。

[0015] (1) 接着剤の固化

まず、評価されるべき接着剤を厚さ $100\ \mu\text{m}$ 以上の板状の接着剤固化体の形態に固化する。評価されるべき接着剤は特に限定されないが、水酸化イオン伝導性セラミックスセパレータと樹脂との接着に適した接着剤であるのが好ましい。そのような接着剤の例としては、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、変成シリコーン樹脂系接着剤、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。特に、接着剤がエポキシ樹脂系接着剤であるのが好ましく、より好ましくはエポキシ樹脂系接着剤における Si の含有量が $0\sim 1.7$ 重量%である。接着剤の詳細については後述するものとする。いずれにしても、これらの接着剤は市販の接着剤であってよく、接着剤の固化は使用する接着剤に付随される取扱説明書等の情報に基づいて行われるのが好ましい。板状の接着剤固化体の厚さは $100\ \mu\text{m}$ 以上であれば特に限定されないが、例えば 1 mm である。また、接着剤固化体のサイズは特に限定されないが、例えば $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ の寸法であれば足りる。

[0016] (2) 水酸化カリウム水溶液への浸漬

上記得られた接着剤固化体を $8.5 \sim 9.5 \text{ mol/L}$ の水酸化カリウム水溶液に $85 \sim 95^\circ\text{C}$ で $480 \sim 530$ 時間浸漬させ、接着剤固化体を取り出す。水酸化カリウム水溶液の濃度は $8.5 \sim 9.5 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $8.8 \sim 9.2 \text{ mol/L}$ 、最も好ましくは 9 mol/L 、例えば 9.0 mol/L である。水酸化カリウム水溶液の温度は $85 \sim 95^\circ\text{C}$ であり、好ましくは $88 \sim 92^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは 90°C である。上記範囲内の温度での接着剤固化体の浸漬時間は $480 \sim 530$ 時間であり、より好ましくは $490 \sim 520$ 時間、さらに好ましくは $495 \sim 510$ 時間、特に好ましくは $500 \sim 505$ 時間、最も好ましくは 504 時間である。接着剤固化体が浸漬される水酸化カリウム水溶液は、上記範囲内の温度に設定される低温乾燥器内で保管されるのが好ましい。水酸化カリウム水溶液の量は接着剤固化体のサイズに応じて適宜決定すればよいが、例えば上述した $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ の寸法の接着剤固化体の場合、 $50 \text{ cc} \sim 60 \text{ cc}$ とするのが好ましい。

[0017] (3) 接着剤固化体の洗浄

上記取り出した接着剤固化体をイオン交換水で、洗浄後の洗浄液の pH が 8 未満になるまで洗浄する。すなわち、洗浄後の洗浄液の pH が 8 を超える場合は、洗浄後の洗浄液の pH が 8 未満になるまで洗浄を繰り返せばよい。

[0018] (4) 接着剤固化体の乾燥

上記洗浄後の接着剤固化体を乾燥させる。この乾燥は大気雰囲気下で室温にて行われるのが好ましい。乾燥時間は、接着剤固化体が乾燥する（すなわち付着したイオン交換水が無くなる）のに要する時間以上であれば特に限定されず、好ましくは 12 時間又はそれ以上である。

[0019] (5) 最大カリウム濃度の測定及び接着剤の選定

上記乾燥後の接着剤固化体の表面から $50 \mu\text{m}$ までの深さにおける最大カリウム濃度を測定する。この最大カリウム濃度の測定は以下の手順で行われるのが好ましい。まず、乾燥後の接着剤固化体をエポキシ樹脂中に埋設して測定用サンプルを作製する。このサンプルをリューター (Leutor) 等

で切断し、切断面を研磨する。この研磨は研磨紙を用いて行われるのが好ましく、研磨紙の好ましい番手は#4000である。研磨されたサンプルを市販のイオンミリング装置でミリング加工する。このミリング加工は例えば加速電圧5kVで3時間行えばよい。こうしてミリング加工した断面をSEM（走査型電子顕微鏡）及びEDS（エネルギー分散型X線分光器）で観察及び分析する。SEM観察は、例えば、倍率200倍で行えばよい。また、EDS分析は、SEM像で接着剤とエポキシ樹脂とのコントラストが変わっている箇所を接着剤表面として特定し、サンプルの接着剤表面から10 μ mごとに50 μ mの深さまで半定量分析を実施することにより行えばよい。こうして測定されたカリウム濃度の最大値が上記最大カリウム濃度として採用すればよい。

[0020] そして、上記のようにして測定された最大カリウム濃度が0.01～3.00at%である接着剤固化体をもたらした接着剤を、アルカリ二次電池の製造に適した接着剤として選定する。最大カリウム濃度は0.01～3.00at%であればよいが、より好ましくは0.01～2.00at%、さらに好ましくは0.01～1.50at%、特に好ましくは0.01～0.50at%である。

[0021] （6）アルカリ二次電池の製造

上記のようにして選定された接着剤は、アルカリ二次電池（特に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アルカリ二次電池）の製造に適した、耐アルカリ性に優れた接着剤であることが高い確度で期待される。したがって、選定された接着剤をアルカリ二次電池の製造に提供する又は使用するのが好ましい。アルカリ二次電池の好ましい態様については以下に説明するものとする。

[0022] アルカリ二次電池

本発明による接着剤の選定方法は、上述のとおり、アルカリ二次電池の製造に適するものであり、特に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アルカリ二次電池の製造に適する。そのようなアルカリ二次電池は

、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及び亜鉛空気二次電池に関する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アルカリ二次電池を概念的に包含するものである。

[0023] 本発明の好ましい態様によるアルカリ二次電池は、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さらに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い。例えば、ニッケル亜鉛電池の場合は正極は水酸化ニッケル及び／又はオキシ水酸化ニッケルを含む。また、亜鉛空気電池の場合、正極は空気極である。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。ニッケル亜鉛電池等の典型的なアルカリ二次電池では、樹脂製容器は正極及び正極電解液も収容しうる。しかし、亜鉛空気二次電池等の金属空気二次電池のように、正極を空気極として構成する場合には、空気極（正極）は樹脂製容器に完全に収容されている必要はなく、単に樹脂製

容器の開口部を塞ぐような形で（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剤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剤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。

[0024] そして、本発明の二次電池においては、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、本発明の方法により評価した場合に、アルカリ二次電池の製造に適した接着剤として選定されるものを用いる。

[0025] 接着剤は、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、或いは多孔質基材にのみ接着剤を塗布して、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。

[0026] 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種であるのが好ましい。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。中でも、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。

[0027] とりわけ、エポキシ樹脂系接着剤におけるSiの含有量が0～1.7重量%（0を含む）のが好ましく、より好ましくは0～1.5重量%、さらに好ましくは0～1.0重量%である。このようにエポキシ樹脂系接着剤中のSiの含有量を低くすることで、耐アルカリ性が顕著に向上する。そのメカニズムは定かではないが、エポキシ樹脂系接着剤中にSiが SiO_2 等として含有されていると、 SiO_2 が水酸化カリウム水溶液等の強アルカリに溶出してしまい、接着剤が劣化するのではないかと考えられる。

[0028] 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。

[0029] セラミックスセパレータ（以下、単に「セパレータ」ともいう）を含む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。ニッケル亜鉛電池等の典型的なアルカリ二次電池では、セパレータが、樹脂製容器内に、正極及び正極電解液を収容する正極室と、負極及び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る。あるいは、亜鉛空気二次電池等の金属空気二次電池の場合、セパレータが、樹脂製容器の開口部を電解液と接触可能に塞いで樹脂製容器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。

[0030] セラミックスセパレータは、単位面積あたりのHe透過度が $10\text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $5.0\text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ 以下、さらに好ましくは $1.0\text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ 以下である。

He透過度が $10\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ 以下であるセパレータは、電解液中においてZnの透過を極めて効果的に抑制することができる。例えば、後述する図19に示されるように、He透過度が $10\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ 以下であると、水接触下で評価した場合における単位面積あたりのZn透過割合が著しく低下する。その意味で、 $10\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ というHe透過度の上限値は、水酸化物イオン伝導セパレータにおけるZnの透過抑制効果に関して臨界的意義を有するといえる。このように本態様のセパレータは、Zn透過が顕著に抑制されることで、ニッケル亜鉛二次電池に用いた場合に亜鉛デンドライトの成長を効果的に抑制できるものと原理的に考えられる。

He透過度は、セパレータの一方の面にHeガスを供給してセパレータにHeガスを透過させる工程と、He透過度を算出して水酸化物イオン伝導セパレータの緻密性を評価する工程とを経て測定される。He透過度は、単位時間あたりのHeガスの透過量 F 、Heガス透過時にセパレータに加わる差圧 P 、及びHeガスが透過する膜面積 S を用いて、 $F/(P\times S)$ の式により算出する。このようにHeガスを用いてガス透過性の評価を行うことにより、極めて高いレベルでの緻密性の有無を評価することができ、その結果、水酸化物イオン以外の物質（特に亜鉛デンドライト成長を引き起こすZn）を極力透過させない（極微量しか透過させない）といった高度な緻密性を効果的に評価することができる。これは、Heガスが、ガスを構成しうる多種多様な原子ないし分子の中でも最も小さい構成単位を有しており、しかも反応性が極めて低いためである。すなわち、Heは、分子を形成することなく、He原子単体でHeガスを構成する。この点、水素ガスは H_2 分子により構成されるため、ガス構成単位としてはHe原子単体の方がより小さい。そもそも H_2 ガスは可燃性ガスのため危険である。そして、上述した式により定義されるHeガス透過度という指標を採用することで、様々な試料サイズや測定条件の相違を問わず、緻密性に関する客観的な評価を簡便に行うことができる。こうして、セパレータが亜鉛二次電池用セパレータに適した十分に高い緻密性を有するのか否かを簡便、安全かつ効果的に評価することができる。

H₂透過度の測定は、後述する例3に示される手順に従って好ましく行うことができる。

[0031] セラミックスセパレータは、水接触下で評価した場合における単位面積あたりのZn透過割合が $10\text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $5.0\text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下より好ましくは $4.0\text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下より好ましくは $3.0\text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下、より好ましくは $1.0\text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下である。このように低いZn透過割合は、電解液中においてZnの透過（典型的には亜鉛イオン又は亜鉛酸イオンの透過）を極めて効果的に抑制できることを意味する。このため、ニッケル亜鉛二次電池に用いた場合に亜鉛デンドライトの成長を効果的に抑制できるものと原理的に考えられる。Zn透過割合は、セパレータにZnを所定時間透過させる工程と、Zn透過割合を算出する工程とを経て決定される。セパレータへのZnの透過は、水酸化物イオン伝導セパレータの一方の面にZnを含有する第一の水溶液を接触させ、かつ、セパレータの他方の面にZnを含有しない第二の水溶液又は水を接触させることにより行われる。また、Zn透過割合は、Zn透過開始前の第一の水溶液のZn濃度 C_1 、Zn透過開始前の第一の水溶液の液量 V_1 、Zn透過終了後の第二の水溶液又は水のZn濃度 C_2 、Zn透過終了後の第二の水溶液又は水の液量 V_2 、Znの透過時間 t 、及びZnが透過する膜面積 S を用いて、 $(C_2 \times V_2) / (C_1 \times V_1 \times t \times S)$ の式により算出する。 C_1 、 C_2 、 V_1 、 V_2 、 t 及び S の各パラメータの単位は濃度 C_1 及び C_2 の単位が揃っており且つ液量 V_1 及び V_2 の単位が揃っているかぎり特に限定されないが、Znの透過時間 t の単位をhとし、膜面積 S の単位を m^2 とするのが好ましい。Zn透過前の第一の水溶液のZn濃度 C_1 は $0.001 \sim 1\text{ mol/L}$ の範囲内であるのが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 1\text{ mol/L}$ 、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.8\text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 0.5\text{ mol/L}$ 、最も好ましくは $0.35 \sim 0.45\text{ mol/L}$ である。また、Znの透過時間は $1 \sim 720$ 時間とするのが好ましく、より好ましくは $1 \sim 168$ 時間、さらに好ましくは $6 \sim 72$ 時間、特に好ましくは $12 \sim 24$ 時間である。こ

のようにZn含有水溶液とZn非含有液を用いてZn透過性の評価を行うことにより、極めて高いレベルでの緻密性の有無を評価することができ、その結果、亜鉛二次電池で亜鉛デンドライト成長を引き起こすZnを極力透過させない（極微量しか透過させない）といった高度な緻密性を確実に高精度に評価することができる。そして、上述した式により定義されるZn透過割合という指標を採用することで、様々な試料サイズや測定条件の相違を問わず、緻密性に関する客観的な評価を簡便に行うことができる。このZn透過割合は亜鉛デンドライト析出のしにくさを判断するための有効な指標となりうる。というのも、水酸化物イオン伝導セパレータを亜鉛二次電池にセパレータとして用いた場合、セパレータの一方の側（亜鉛負極側）の負極電解液にZnが含有されていても、他方の側の（本来Zn非含有の）正極電解液にZnが透過しなければ、正極電解液中での亜鉛デンドライトの成長は効果的に抑制されるものと原理的に考えられるためである。こうして、本態様によれば、セパレータが亜鉛二次電池用セパレータに適した十分に高い緻密性を有するのか否かを確実に高精度に評価することができる。Zn透過割合の測定は、後述する例3に示される手順に従って好ましく行うことができる。

[0032] 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を有しないのが好ましく、より好ましく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。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。

- [0033] 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。
- [0034] 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0以上である）の基本組成を有する層状複水酸化物（LDH）を含むのが好ましく、より好ましくはそのようなLDHで構成される。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。

- [0035] 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（すなわち水熱合

成物)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。

[0036] 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デンドライト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デンドライト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 μm 以下であるのが好ましく、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。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 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。

[0037] 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、多孔質基材はセパレータの片面の全面にわたって設けられていてもよいし、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。

[0038] 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、P P（ポリプロピレン）フィルム、P E T（ポリエチレンテレフタレート）フィルム、P V C（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P E TフィルムやP P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。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。

[0039] 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。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、亜鉛及び／又は酸化亜鉛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。

[0040] 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。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）、A B S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。樹脂製容器にはセパレータ構造体が上述した接着剤を用いて固定される。

[0041] 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アルカリ二次電池（典型的にはニッケル亜鉛二次電池）の一例が図1に示される。図1に示されるアルカリ二次電池10は、密閉容器である硬い樹脂製容器23内に、1対の可撓性フィルムとしての樹脂フィルム22a、22bで構成される可撓性袋体22が收容されている。可撓性袋体22内において、正極12、正極電解液14、負極16、負極電解液18、及びセパレータ構造体30が收容され、正極12及び正極電解液14が、セパレータ構造体30を介して、負極16及び負極電解液18と隔離されている。そして、正極12から延出した正極端子13と負極16から延出した負極端子17が硬い樹脂製容器23の外に延出されている。

[0042] 可撓性袋体22を構成する樹脂フィルム22a、22b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1に示されるように、可撓性袋体22は1対の樹脂フィルム22a、22bからなり、1対の樹脂フィルム22a、22b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 1 4 及び負極電解液 1 8 を液漏れ無く確実に可撓性袋体 2 2 内に保持することができる。図 1 に示されるように可撓性袋体 2 2 が別の硬い樹脂製容器 2 3 に收容される場合には、可撓性袋体 2 2 は上部開放されていてもよい。あるいは、可撓性袋体 2 2 の上端部も熱融着により封止されて、可撓性袋体 2 2 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 2 2 に電解液を注入した後に可撓性袋体 2 2 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。

[0043] 図 1 に示されるように、好ましいセパレータ構造体 3 0 は、樹脂製枠 3 2 及び樹脂フィルム 3 4 の両方を備えており、セラミックスセパレータ 2 0 の外周が樹脂製枠 3 2 で取り囲まれ、樹脂製枠 3 2 に樹脂フィルム 3 4 がセラミックスセパレータ 2 0 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 2 0 がその外周にわたって樹脂製枠 3 2 と接着剤 3 6 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 2 0 と樹脂製枠 3 2 の間が接着剤 3 6 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 3 2 及び樹脂フィルム 3 4 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 3 2 と樹脂フィルム 3 4 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 2 に示される。図 2 に示されるとおり、互いに接着される樹脂製枠 3 2 と樹脂フィルム 3 4 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 2 0（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 2 2 は一対の樹脂フィルム 2 2 a, 2 2 b からなり、一対の樹脂フィルム 2 2 a, 2 2 b 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 3 0 を構成する樹脂フィルム 3 4 の外周縁の少なくとも上端部以外の部分が、一対の樹脂フィルム 2 2 a, 2 2 b に挟持された状態で、一対の

樹脂フィルム 22a, 22b 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 30 を構成する樹脂フィルム 34 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 22a, 22b に挟持された状態で熱融着により接合されてなる。

[0044] 多孔質基材付きLDHセパレータ

前述のとおり、本発明の亜鉛二次電池に好ましく用いられる多孔質基材付きセパレータは、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、セパレータの少なくとも一方の面に設けられる多孔質基材とを備えたものである。無機固体電解質体は透水性を有しない程に緻密化された膜状又は層状の形態である。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）を含むものである。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するが、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3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3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4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4に示される態様は図3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。

[0045] 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。

[0046] 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、ポリエーテルサルホン、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。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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3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4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4に示されるセパレータ層20'は、図3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。

[0050] 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。

[0051] 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3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4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。

[0052] すなわち、LDH結晶は図5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。

[0053] 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垂直方向に配向していることを示す。ここで、本明細書において「垂直方向」とは厳密な垂直方向のみならずそれに類する略垂直方向を含む概念であることはいうまでもない。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垂直方向に配向しているとLDH層状構造も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(1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。

[0054] 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。

[0055] 上述した多孔質基材付きLDHセパレータは、(a)多孔質基材を用意し、(b)所望により、この多孔質基材に、LDHの結晶成長の起点を与える起点物質を均一に付着させ、(c)多孔質基材に水熱処理を施してLDH膜を形成させることにより、好ましく製造することができる。

[0056] (a)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、ジルコニア（例えばイットリア安定化ジルコニア（ＹＳＺ））、及びその組合せである。これらの多孔質セラミックスを用いるとＬＤＨ膜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。

[0057] 上述のとおり、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。セラミックス材料製の多孔質基材は、市販品であってもよいし、公知の手法に従って作製したものであってもよく、特に限定されない。例えば、セラミックス粉末（例えばジルコニア粉末、ベーマイト粉末、チタニア粉末等）、メチルセルロース、及びイオン交換水を所望の配合比で混練し、得られた混練物を押出成形に付し、得られた成形体を７０～２００℃で１０～４０時間乾燥した後、９００～１３００℃で１～５時間焼成することによりセラミックス材料製の多孔質基材を作製することができる。メチルセルロースの配合割合はセラミックス粉末１００重量部に対して、１～２０重量部とするのが好ましい。また、イオン交換水の配合割合はセラミックス粉末１００重量部に対して、１０～１００重量部とするのが好ましい。

[0058] （ｂ）起点物質の付着

所望により、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てもよい。このように起点物質を多孔質基材の表面に均一に付着させた後に、後続の工程（ｃ）を行うことで、多孔質基材の表面に、高度に緻密化されたＬＤＨ膜をムラなく均一に形成することができる。この

ような起点の好ましい例としては、LDHの層間に入りうる陰イオンを与える化学種、LDHの構成要素となりうる陽イオンを与える化学種、又はLDHが挙げられる。

[0059] (i) 陰イオンを与える化学種

LDHの結晶成長の起点は、LDHの層間に入りうる陰イオンを与える化学種であることができる。このような陰イオンの例としては、 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 SO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、及びこれらの任意の組合せが挙げられる。したがって、このような起点を与えうる起点物質を、起点物質の種類に応じた適切な手法で均一に多孔質基材の表面に付着させればよい。表面に陰イオンを与える化学種が付与されることで、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等の金属陽イオンが多孔質基材の表面に吸着してLDHの核が生成する。このため、後続の工程(c)を行うことで、多孔質基材の表面に、高度に緻密化されたLDH膜をムラなく均一に形成することができる。

[0060] 本発明の好ましい態様によれば、起点物質の付着を、多孔質基材の表面にポリマーを付着させた後、このポリマーに陰イオンを与える化学種を導入することにより行うことができる。この態様においては、陰イオンは SO_3^- 、 SO_3^{2-} 及び／又は SO_4^{2-} であるのが好ましく、このような陰イオンを与える化学種のポリマーへの導入がスルホン化処理により行われるのが好ましい。使用可能なポリマーはアニオン化（特にスルホン化）可能なポリマーであり、そのようなポリマーの例として、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、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。特に、芳香族系ポリマーがアニオン化（特にスルホン化）しやすい点で好ましく、そのような芳香族系ポリマーの例としては、ポリスチレン、ポリエーテルサルフォン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。最も好ましいポリマーはポリスチレンである。多孔質基材へのポリマーの付着は、ポリマーを溶解させた溶液（以下、ポリマー溶液という）を多孔質基材の表面（好ましくは多孔質基材の板状概形の最表面を構成する粒子）に塗布するこ

とにより行われるのが好ましい。ポリマー溶液は、例えば、ポリマー固形物（例えばポリスチレン基板）を有機溶媒（例えばキシレン溶液）に溶解することにより容易に作製することができる。ポリマー溶液は多孔質基材の内部にまで浸透させないようにするのが、均一な塗布を実現しやすい点で好ましい。この点、ポリマー溶液の付着ないし塗布はスピコートにより行うのが極めて均一に塗布できる点で好ましい。スピコートの条件は特に限定されないが、例えば1000～10000rpmの回転数で、滴下と乾燥を含めて60～300秒間程度行えばよい。一方、スルホン化処理は、ポリマーを付着させた多孔質基材を、硫酸（例えば濃硫酸）、発煙硫酸、クロロスルホン酸、無水硫酸等のスルホン化可能な酸に浸漬すればよく、他のスルホン化技術を用いてもよい。スルホン化可能な酸への浸漬は室温又は高温（例えば50～150℃）で行えばよく、浸漬時間は特に限定されないが、例えば1～14日間である。

[0061] 本発明の別の好ましい態様によれば、起点物質の付着を、陰イオンを与える化学種を親水基として含む界面活性剤で多孔質基材の表面を処理することにより行うことができる。この場合、陰イオンが SO_3^- 、 SO_3^{2-} 及び／又は SO_4^{2-} であるのが好ましい。そのような界面活性剤の典型的な例として、陰イオン界面活性剤が挙げられる。陰イオン界面活性剤の好ましい例としては、スルホン酸型陰イオン界面活性剤、硫酸エステル型陰イオン界面活性剤、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。スルホン酸型陰イオン界面活性剤の例としては、ナフタレンスルホン酸Naホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンスルホコハク酸アルキル2Na、ポリスチレンスルホン酸Na、ジオクチルスルホコハク酸Na、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミンが挙げられる。硫酸エステル型陰イオン界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸エステルNaが挙げられる。多孔質基材の界面活性剤での処理は、多孔質基材の表面に界面活性剤を付着させることができる手法であれば特に限定されず、界面活性剤を含む溶液を多孔質基材に塗布する、又は界面活性剤を含む溶液に多孔質基材を浸漬

することにより行えばよい。界面活性剤を含む溶液への多孔質基材の浸漬は、溶液を攪拌しながら室温又は高温（例えば40～80℃）で行えばよく、浸漬時間は特に限定されないが、例えば1～7日間である。

[0062] (i i) 陽イオンを与える化学種

L D Hの結晶成長の起点は、層状複水酸化物の構成要素となりうる陽イオンを与える化学種であることができる。このような陽イオンの好ましい例としては、 Al^{3+} が挙げられる。この場合、起点物質が、アルミニウムの酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物及びヒドロキシ錯体からなる群から選択される少なくとも1種のアルミニウム化合物であるのが好ましい。したがって、このような起点を与えうる起点物質を起点物質の種類に応じた適切な手法で均一に多孔質部材の表面に付着させればよい。表面に陽イオンを与える化学種が付与されることで、L D Hの層間に入りうる陰イオンが多孔質基材の表面に吸着してL D Hの核が生成しうる。このため、後続の工程(c)を行うことで、多孔質基材の表面に、高度に緻密化されたL D H膜をムラなく均一に形成することができる。

[0063] 本発明の好ましい態様によれば、起点物質の付着を、多孔質部材にアルミニウム化合物を含むゾルを塗布することにより行うことができる。この場合、好ましいアルミニウム化合物の例として、ペーナイト($AlOOH$)、水酸化アルミニウム($Al(OH)_3$)、及び非晶質アルミナが挙げられるが、ペーナイトが最も好ましい。アルミニウム化合物を含むゾルの塗布はスピコートにより行うのが極めて均一に塗布できる点で好ましい。スピコートの条件は特に限定されないが、例えば1000～10000 rpmの回転数で、滴下と乾燥を含めて60～300秒間程度行えばよい。

[0064] 本発明の別の好ましい態様によれば、起点物質の付着を、少なくともアルミニウムを含む水溶液中で、多孔質基材に水熱処理を施して多孔質基材の表面にアルミニウム化合物を形成させることにより行うことができる。多孔質基材の表面に形成させるアルミニウム化合物は好ましくは $Al(OH)_3$ である。特に、多孔質基材（特にセラミックス製多孔質基材）上のL D H膜は成

長初期段階で結晶質及び／又は非晶質 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成する傾向があり、これを核として LDH が成長しうる。そこで、この $\text{Al}(\text{OH})_3$ を予め水熱処理により多孔質基材の表面に均一に付着させた後に、同じく水熱処理を伴う工程 (c) を行うことで、多孔質基材の表面に、高度に緻密化された LDH 膜をムラなく均一に形成することができる。本態様においては、工程 (b) 及び後続の工程 (c) を同一の密閉容器内で連続的に行ってもよいし、工程 (b) 及び後続の工程 (c) をこの順で別々に行ってもよい。

[0065] 工程 (b) 及び工程 (c) を同一の密閉容器内で連続的に行う場合には、後述する工程 (c) で用いる原料水溶液（すなわち LDH の構成元素を含む水溶液）をそのまま工程 (b) に用いることができる。この場合であっても、工程 (b) における水熱処理を密閉容器（好ましくはオートクレーブ）中、酸性ないし中性の pH 域（好ましくは pH 5.5 ～ 7.0）にて 50 ～ 70℃ という比較的低温域で行うことにより、LDH ではなく、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の核形成を促すことができる。また、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の核形成後、核形成温度での保持又は昇温により、尿素の加水分解が進むことで原料水溶液の pH が上昇していくため、LDH の成長に適した pH 域（好ましくは pH 7.0 超）で工程 (c) にスムーズに移行することができる。

[0066] 一方、工程 (b) 及び工程 (c) をこの順で別々に行う場合には、工程 (b) と工程 (c) とで異なる原料水溶液を用いるのが好ましい。例えば、工程 (b) では、Al 源を主として含む（好ましくは他の金属元素を含まない）原料水溶液を用いて $\text{Al}(\text{OH})_3$ の核形成を行うのが好ましい。この場合、工程 (b) における水熱処理を工程 (c) とは別の密閉容器（好ましくはオートクレーブ）中、50 ～ 120℃ で行えばよい。Al 源を主として含む原料水溶液の好ましい例としては、硝酸アルミニウムと尿素を含み、マグネシウム化合物（例えば硝酸マグネシウム）を含まない水溶液が挙げられる。Mg を含まない原料水溶液を用いることで LDH の析出を回避して $\text{Al}(\text{OH})_3$ の核形成を促すことができる。

[0067] 本発明の更に別の好ましい態様によれば、起点物質の付着を、多孔質基材

の表面にアルミニウムを蒸着した後に、水溶液中で、該アルミニウムを水熱処理によりアルミニウム化合物に変換することにより行うことができる。このアルミニウム化合物は好ましくは $\text{Al}(\text{OH})_3$ である。特に、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ に変換することで、これを核としてLDHの成長を促進させることができる。そこで、この $\text{Al}(\text{OH})_3$ を水熱処理により多孔質基材の表面に均一に形成させた後に、同じく水熱処理を伴う工程(c)を行うことで、多孔質基材の表面に、高度に緻密化されたLDH膜をムラなく均一に形成することができる。アルミニウムの蒸着は物理蒸着及び化学蒸着のいずれであってもよいが、真空蒸着等の物理蒸着が好ましい。また、アルミニウムの変換のための水熱処理に用いる水溶液は、既に蒸着により与えられているAlと反応して $\text{Al}(\text{OH})_3$ を生成可能な組成であればよく、特に限定されない。

[0068] (iii) 起点としてのLDH

結晶成長の起点は、LDHであることができる。この場合、LDHの核を起点としてLDHの成長を促すことができる。そこで、このLDHの核を多孔質基材の表面に均一に付着させた後に、後続の工程(c)を行うことで、多孔質基材の表面に、高度に緻密化されたLDH膜をムラなく均一に形成することができる。

[0069] 本発明の好ましい態様によれば、起点物質の付着を、LDHを含むゾルを多孔質部材の表面に塗布することにより行うことができる。LDHを含むゾルは、LDHを水等の溶媒に分散させて作製したものであってよく、特に限定されない。この場合、塗布はスピコートにより行われるのが好ましい。スピコートにより行うのが極めて均一に塗布できる点で好ましい。スピコートの条件は特に限定されないが、例えば1000～10000rpmの回転数で、滴下と乾燥を含めて60～300秒間程度行えばよい。

[0070] 本発明の別の好ましい態様によれば、起点物質の付着を、多孔質基材の表面にアルミニウムを蒸着した後に、アルミニウム以外のLDHの構成元素を含む水溶液中で、(蒸着された)アルミニウムを水熱処理によりLDHに変換することにより行うことができる。アルミニウムの蒸着は物理蒸着及び化

学蒸着のいずれであってもよいが、真空蒸着等の物理蒸着が好ましい。また、アルミニウムの変換のための水熱処理に用いる原料水溶液は、既に蒸着により与えられているAl以外の成分を含む水溶液を用いて行えばよい。そのような原料水溶液の好ましい例として、Mg源を主として含む原料水溶液が挙げられ、より好ましくは、硝酸マグネシウムと尿素を含み、アルミニウム化合物（硝酸アルミニウム）を含まない水溶液が挙げられる。Mg源を含むことで、既に蒸着により与えられているAlとともにLDHの核を形成することができる。

[0071] (c) 水熱処理

LDHの構成元素を含む原料水溶液中で、多孔質基材（所望により起点物質が付着されうる）に水熱処理を施して、LDH膜を多孔質基材の表面に形成させる。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、尿素を含む。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（例えばpH7.0超、好ましくは7.0を超え8.5以下）、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膜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。

- [0072] 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む。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。
- [0073] 多孔質基材は原料水溶液に所望の向きで（例えば水平又は垂直に）浸漬せればよい。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。
- [0074] 原料水溶液中で、多孔質基材に水熱処理を施して、LDH膜を多孔質基材の表面に形成させる。この水熱処理は密閉容器（好ましくはオートクレーブ）の中、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膜の目的とする密度と厚さに応じて適宜決定すればよい。
- [0075] 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。
- [0076] 上記のようにして製造されたLDH膜は、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垂直方向に配向したものである。すな

わち、LDH膜は、典型的には、高度な緻密性に起因して透水性（望ましくは透水性及び通気性）を有しない。また、LDH膜を構成するLDH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多孔質基材の表面と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典型的である。したがって、十分なガスタイト性を有する緻密性を有するLDH膜を亜鉛空気電池等の電池に用いた場合、発電性能の向上が見込めると共に、従来適用できなかった電解液を用いる亜鉛空気電池の二次電池化の大きな障壁となっている亜鉛デンドライト進展阻止及び二酸化炭素侵入防止用セパレータ等への新たな適用が期待される。また、同様に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も適用が期待される。

[0077] ところで、上記製造方法により得られるLDH膜は多孔質基材の両面に形成されうる。このため、LDH膜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膜を機械的に削るか、あるいは成膜時に片面にはLDH膜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

[0078] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0079] 例1：各種接着剤の評価

（1）水酸化カリウム水溶液への浸漬による接着剤の評価

以下に示される接着剤A～Eについて、水酸化カリウム水溶液への浸漬による接着剤の評価を行った。

<接着剤A～E>

- エポキシアミド系接着剤A（EP007、セメダイン社製）
- エポキシ系接着剤B（EPOXY RESIN XNR3114（M15）及びHARDENER XNH3114、ナガセケムテックス社製）
- エポキシ系接着剤C（EP171、セメダイン社製）
- エポキシアミド系接着剤D（EP008、セメダイン社製）

- エポキシ系接着剤E (EPOXY RESIN XN1244、ナガセケムテックス社製)

[0080] 接着剤A～Eの各々について、Si含有量(重量%)をICP発光分光分析法により測定した。測定結果は表1に示されるとおりであった。

[0081] まず、接着剤を固化して、20mm×20mm×1mmの寸法の接着剤固化体のサンプルを作製した。接着剤の固化は使用する各接着剤(いずれも市販品)について提供される取扱説明書等の情報に基づいて行った。サンプルを9mol/LのKOH水溶液(50cc～60cc)に浸漬し、90℃に設定した定温乾燥機(アズワン製、定温乾燥機SOFW-300S)内に保管した。浸漬後504時間経過した時点でサンプルを取り出した。取り出したサンプルをイオン交換水で洗浄し、洗浄後の洗浄液のpHが8未満になるまで洗浄を繰り返した。このとき、pHはリトマス試験紙(アズワン製、スティックpH試験紙7.0-14.0)で確認した。洗浄後のサンプルを室温で大気雰囲気下にて12時間以上乾燥させた。乾燥したサンプルをエポキシ樹脂中に埋設し、リユーター(Leutor)にて切断し、切断面を#4000の研磨紙で研磨した。研磨されたサンプルをイオンミリング装置(日立ハイテクノロジーズ製IM4000)にて加速電圧5Vで3時間ミリング加工した。ミリング加工した断面をSEM及びEDSで観察及び分析した。SEM観察は、日本電子製JSM-6610LVを用い、倍率200倍で行った。また、EDS分析は、Oxford Instruments製x-actを用い、SEM像で接着剤とエポキシ樹脂とのコントラストが変わっている箇所を接着剤表面とし、サンプルの表面から10μmごとに50μmの深さまで半定量分析を実施することにより行った。接着剤Aについて得られたSEM像と図6に示す。また、接着剤Aについて得られたEDS分析結果(表面からの各距離におけるK濃度)を図7に示す。図7から、矢印で示されるプロットが、接着剤固化体の表面から50μmまでの深さにおける最大カリウム濃度に相当することが分かる。各接着剤について測定された最大カリウム濃度は表1に示されるとおりであった。

[0082] (2) 耐久性試験

接着剤 A～E の各々について、樹脂製枠と接着剤の接合界面の耐久性及び接着剤自体の耐久性を以下の手順で評価した。まず、図 8 に示されるように、中央に開口部を有する樹脂製枠 324 (変性ポリフェニレンエーテル製) に多孔質基材 320 (アルミナ多孔質基材) を載置し、多孔質基材 320 の片側面及び外周に接着剤 322 を万遍なく塗布して、多孔質基材 320 の片側面と、樹脂製枠 324 と多孔質基材 320 との接合部位とを接着剤 322 で完全に封止した。接着剤 322 を硬化させ、接着剤 322 で気密及び液密に封止された評価用サンプル 321 を得た。この評価用サンプルを図 17A 及び 17B に示されるように試料ホルダ 316 に組み込んだ。そして、上記以外は後述する例 5 の「(6b) He 透過測定」と同様の手順により He 透過度 ($\text{cm} / (\text{min} \cdot \text{atm})$) を測定し、ガス漏れの有無ないしその程度を確認した。

[0083] 次に、接着剤の KOH 水溶液中での耐久性を調べるため、上記同様にして作製した評価用サンプル 321 を $9 \text{ mol} / \text{L}$ の KOH 水溶液に 90°C で 1 週間、2 週間、3 週間又は 5 週間浸漬させた後、上記同様に試料ホルダ 316 に組み込んだ。上記以外は、後述する例 5 の「(6b) He 透過測定」と同様の手順により He 透過度 ($\text{cm} / (\text{min} \cdot \text{atm})$) を測定し、ガス漏れの有無ないしその程度を確認した。

[0084] 測定結果は表 1 に示されるとおりであった。He 透過度が 0 であることは He が通過しなかった、すなわち接着剤及びその接合界面における劣化ないし剥離が全く起こらなかったことを意味し、He 透過度の値が大きいほど接着剤及びその接合界面における劣化ないし剥離の程度が高かったことを意味する。これを踏まえて、得られた結果に基づき、接着剤の耐久性を以下の基準で評価した。

- 評価 A : KOH 水溶液に対する耐久性に優れる。
- 評価 B : KOH 水溶液に対する耐久性が良好である。
- 評価 C : KOH 水溶液に対する耐久性に劣る。

[0085] 望ましくない評価Cと判定された接着剤Dのサンプルについて、上述の「(1) 水酸化カリウム水溶液への浸漬による接着剤の評価」と同様にして接着剤322の表面（多孔質基材320の反対側の表面）からの各距離におけるカリウム（K）濃度及びシリコン（Si）濃度をSEM及びEDSで観察及び分析したところ、図9及び10に示される結果が得られた。図9及び10に示される結果から、KOH水溶液への浸漬時間が長いほど接着剤中のSi量が減少する一方、KOH水溶液への浸漬時間が長いほど接着剤中のK量が増加ことが分かる。このことは接着剤D中のSiO₂がKOH水溶液中に溶解していることを示唆するものである。すなわち、接着剤に含まれるSiO₂のKOH水溶液による浸食が接着剤の劣化を生じさせたものと考えられる。

[0086]

[表1]

表 1					
接着剤の名称	接着剤 A	接着剤 B	接着剤 C	接着剤 D	接着剤 E
接着剤固化体の表面から 50 μ m までの深さにおける最大カリウム濃度[at%]	EP007	XNR3114	EP171	EP008	XN1244
接着剤中の Si 含有量[wt%]	0.5	0.11	0.66	2.44	3.32
接着剤中の Si 含有量[wt%]	0.01 以下	0.09	0.68	1.53	1.72
接着剤耐久性試験					
He透過度[cm/(min $\cdot$ atm)]*					
- KOH 水溶液浸漬前(初期値)	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0	0 / 0
- KOH 水溶液浸漬1週間	0 / 0	-	0 / 0	0 / 0	0 / 0
- KOH 水溶液浸漬2週間	0 / 0	0 / 0	0 / 2.7	11 / 0	39 / 104
- KOH 水溶液浸漬3週間	0 / 0	0 / 0	0 / 3.3	3 / 10	∞ / 66
- KOH 水溶液浸漬5週間	0 / 120	-	0 / 0	20839 / 1133	450 / 14857
総合評価	A	A	B	C	C

*各接着剤につきサンプルを2個作製し、スラッシュ(/)の前に記載される値が1つめのサンプルの He 透過度を、スラッシュ(/)の後に記載される値が2つめのサンプルの He 透過度を示す。

[0087] 表 1 に示される結果から、上述の最大カリウム濃度が低いサンプルほど、或いは接着剤の Si 含有量が低いサンプルほど、長期間 KOH 水溶液に浸漬させてもガス漏れしないことが分かる。すなわち、接着剤の長期的な耐アルカリ性を評価するための指標として上述の最大カリウム濃度や Si 含有量が有効であることが分かる。

[0088] 例2：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。

[0089] 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、JEOL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6μm×6μmの領域について行われた。なお、図11に多孔質基材表面のSEM画像を示す。

[0090] また、多孔質基材の平均気孔径を測定したところ約0.1μm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。

[0091] (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。

[0092] (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 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学株式会社製)、硝酸アルミニウム九水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学株式会社製)、及び尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、シグマアルドリッチ製) を用意した。カチオン比 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$) が2となり且つ全金属イオンモル濃度 ($\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) が 0.320 mol/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 600 ml とした。得られた溶液を攪拌した後、溶液中に尿素/ $\text{NO}_3^- = 4$ 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。

[0093] (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 800 ml 、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°C 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°C 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 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0094] (5) 各種評価

(5 a) 膜試料の同定

X線回折装置（リガク社製 RINT TTR III）にて、電圧：50 kV、電流値：300 mA、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12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12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。

[0095] (5 b) 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10～20 kV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13に示す。

[0096] 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10～20 kV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14に示す。

[0097] (5 c) 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10～20 kV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 $6\mu\text{m} \times 6\mu\text{m}$ 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。

[0098] 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。

[0099] (5d) 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15A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120(1cm×1cm平方に切り出されたもの)の膜試料側に、中央に0.5cm×0.5cm平方の開口部122aを備えたシリコンゴム122を接着し、得られた積層物を2つのアクリル製容器124、126で挟んで接着した。シリコンゴム122側に配置されるアクリル製容器124は底が抜けており、それによりシリコンゴム122はその開口部122aが開放された状態でアクリル製容器124と接着される。一方、複合材料試料120の多孔質基材側に配置されるアクリル製容器126は底を有しており、その容器126内にはイオン交換水128が入っている。この時、イオン交換水にAl及び/又はMg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120の多孔質基材側にイオン交換水128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 5 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℃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℃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。

[0100] (5 e) 緻密性判定試験 I I

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 6 A 及び 1 6 B に示されるように、蓋の無いアクリル容器 1 3 0 と、このアクリル容器 1 3 0 の蓋として機能しうる形状及びサイズのアルミナ治具 1 3 2 とを用意した。アクリル容器 1 3 0 にはその中にガスを供給するためのガス供給口 1 3 0 a が形成されている。また、アルミナ治具 1 3 2 には直径 5 mm の開口部 1 3 2 a が形成されており、この開口部 1 3 2 a の外周に沿って膜試料載置用の窪み 1 3 2 b が形成されてなる。アルミナ治具 1 3 2 の窪み 1 3 2 b にエポキシ接着剤 1 3 4 を塗布し、この窪み 1 3 2 b に複合材料試料 1 3 6 の膜試料 1 3 6 b 側を載置してアルミナ治具 1 3 2 に気密かつ液密に接着させた。そして、複合材料試料 1 3 6 が接合されたアルミナ治具 1 3 2 を、アクリル容器 1 3 0 の開放部を完全に塞ぐようにシリコーン接着剤 1 3 8 を用いて気密かつ液密にアクリル容器 1 3 0 の上端に接着させて、測定用密閉容器 1 4 0 を得た。この測定用密閉容器 1 4 0 を水槽 1 4 2 に入れ、アクリル容器 1 3 0 のガス供給口 1 3 0 a を圧力計 1 4 4 及び流量計 1 4 6 に接続して、ヘリウムガスをアクリル容器 1 3 0 内に供給可能に構成した。水槽 1 4 2 に水 1 4 3 を入れて測定用密閉容器 1 4 0 を完全に水没させた。このとき、測定用密閉容器 1

40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0.5 atm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0.5 atm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。

[0101] 例3：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：5 cm×8 cm）を用意した。

[0102] (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5 cm×5 cmの領域にわたって塗工された正極板を得た。このとき、4 Ah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。

[0103] (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5 cm×5 cm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4 A h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。

[0104] (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、ニッケル亜鉛電池を以下のような手順で組み立てた。

[0105] 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6 mol/LのKOH水溶液を電解液として注液した。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6 mol/LのKOH水溶液を電解液として注液した。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。

[0106] (5) 評価

作製したニッケル亜鉛電池に対して、設計容量4 A hの0.1 C相当の0.4 mA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。

[0107] 例4：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 L D H 膜を用意した。

[0108] （２）空気極層の作製

空気極触媒としての α -M n O₂ 粒子を次のようにして作製した。まず、M n (S O₄) · 5 H₂ O 及び K M n O₄ を 5 : 1 3 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、1 4 0 ° 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、8 0 ° C で 6 時間乾燥した。こうして α -M n O₂ の粉末を得た。

[0109] 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、L D H 粒子という）を次のようにして作製した。まず、N i (N O₃)₂ · 6 H₂ O 及び F e (N O₃)₃ · 9 H₂ O を脱イオン水に N i : F e = 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 7 0 ° C で 0 . 3 M の N a₂ C O₃ 溶液に攪拌しながら滴下した。この際、2 M の N a O H 溶液を加えながら混合液の p H を 1 0 に調整して、7 0 ° C で 2 4 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、8 0 ° C で乾燥して L D H の粉末を得た。

[0110] 先に得られた α -M n O₂ 粒子及び L D H 粒子、並びに電子伝導性材料としてのカーボンブラック（C a b o t 社製、品番 V X C 7 2）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 7 0 ° C で乾燥した後、解砕する。得られた解砕粉をバインダー（P T F E、エレクトロケム社製、品番 E C - T E F - 5 0 0 M L）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 5 0 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 E C - C C 1 - 0 6 0 T））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 2 0 体積%、触媒層（ α -M n O₂ 粒子）を 5 体積%、水酸化物イオン伝導相（L D H 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。

[0111] （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。

[0112] （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。

[0113] （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。

[0114] （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、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。

[0115] 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。また、第三電極が外部回路を経て空気極と接続される構成とすることで、負極から副反応により発生する水素ガスを第三電極に接触させて以下の反応：



正極放電： $\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ により水に戻すことができる。

[0116] 例 5

本例では、多孔質基材上に層状複水酸化物（LDH）緻密膜を形成した LDH 含有複合材料試料（多孔質基材付きセパレータ試料）として試料 1～10 を以下のようにして作製した。

[0117] (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、2.5 cm × 10 cm × 厚さ0.5 cmの大きさに成形した。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。

[0118] 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、JEOL社製）を用いて10～20 kV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 μm × 6 μmの領域について行われた。

[0119] また、多孔質基材の平均気孔径を測定したところ約0.1 μm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。

[0120] (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。

[0121] (3) ポリスチレンスピンコート及びスルホン化

試料 1 ～ 6 についてのみ、以下の手順により多孔質基材に対してポリスチレンスピンコート及びスルホン化を行った。すなわち、ポリスチレン基板 0.6 g をキシレン溶液 10 ml に溶かして、ポリスチレン濃度 0.06 g/ml のスピンコート液を作製した。得られたスピンコート液 0.1 ml を多孔質基材上に滴下し、回転数 8000 rpm でスピンコートにより塗布した。このスピンコートは、滴下と乾燥を含めて 200 秒間行った。スピンコート液を塗布した多孔質基材を 95% 硫酸に 25℃ で 4 日間浸漬してスルホン化した。

[0122] (4) 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 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学株式会社製)、硝酸アルミニウム九水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学株式会社製)、及び尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、シグマアルドリッチ製) を用意した。カチオン比 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$) が 2 となり且つ全金属イオンモル濃度 ($\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+}$) が 0.320 mol/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 75 ml とした。得られた溶液を攪拌した後、溶液中に尿素/ $\text{NO}_3^- = 4$ 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。

[0123] (5) 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 100 ml、外側がステンレス製ジャケット）に上記（4）で作製した原料水溶液と上記（3）でスルホン化した多孔質基材（試料 1 ～ 6）又は上記（2）で洗浄した多孔質基材（試料 7 ～ 10）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 ～ 75℃ で 168 ～ 504 時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の形成を行った。このとき、水

熱処理の条件を適宜変更することにより、様々な緻密性を有する10種類の配向膜を作製した。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1.0～2.0μmであった。こうして、LDH含有複合材料試料（以下、複合材料試料という）として試料1～10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、セパレータとしての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。

[0124] (6a) 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てXRDプロファイルを得る。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を行った。その結果、膜試料1～10のいずれも層状複水酸化物（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。

[0125] (6b) He透過測定

He透過性の観点から膜試料1～10の緻密性を評価すべくHe透過試験を以下のとおり行った。まず、図17A及び図17Bに示されるHe透過度測定系310を構築した。He透過度測定系310は、Heガスを充填したガスボンベからのHeガスが圧力計312及び流量計314（デジタルフローメーター）を介して試料ホルダ316に供給され、この試料ホルダ316に保持された緻密膜318の一方の面から他方の面に透過させて排出させるように構成した。

[0126] 試料ホルダ316は、ガス供給口316a、密閉空間316b及びガス排出口316cを備えた構造を有するものであり、次のようにして組み立てた。まず、緻密膜318の外周に沿って接着剤322を塗布して、中央に開口

部を有する樹脂製枠 324 (ABS 樹脂製) に取り付けた。この樹脂製枠 324 の上端及び下端に密封部材 326a, 326b としてブチルゴム製のパッキンを配設し、さらに密封部材 326a, 326b の外側から、フランジからなる開口部を備えた支持部材 328a, 328b (PTFE 製) で挟持した。こうして、緻密膜 318、樹脂製枠 324、密封部材 326a 及び支持部材 328a により密閉空間 316b を区画した。なお、緻密膜 318 は多孔質基材 320 上に形成された複合材料の形態であるが、緻密膜 318 側がガス供給口 316a に向くように配置した。支持部材 328a, 328b を、ガス排出口 316c 以外の部分から He ガスの漏れが生じないように、ネジを用いた締結手段 330 で互いに堅く締め付けた。こうして組み立てられた試料ホルダ 316 のガス供給口 316a に、継手 332 を介してガス供給管 334 を接続した。

[0127] 次いで、He 透過度測定系 310 にガス供給管 334 を経て He ガスを供給し、試料ホルダ 316 内に保持された緻密膜 318 に透過させた。このとき、圧力計 312 及び流量計 314 によりガス供給圧と流量をモニタリングした。He ガスの透過を 1～30 分間行った後、He 透過度を算出した。He 透過度の算出は、単位時間あたりの He ガスの透過量 F (cm^3/min)、He ガス透過時に緻密膜に加わる差圧 P (atm)、及び He ガスが透過する膜面積 S (cm^2) を用いて、 $F/(P \times S)$ の式により算出した。He ガスの透過量 F (cm^3/min) は流量計 314 から直接読み取った。また、差圧 P は圧力計 312 から読み取ったゲージ圧を用いた。なお、He ガスは差圧 P が 0.05～0.90 atm の範囲内となるように供給された。得られた結果は表 2 及び図 19 に示されるとおりであった。

[0128] (6c) Zn 透過試験

Zn 透過性の観点から膜試料 1～10 の緻密性を評価すべく、Zn 透過試験を以下のとおり行った。まず、図 18A 及び図 18B に示される Zn 透過測定装置 340 を構築した。Zn 透過測定装置 340 は、L 字状の開口管で構成される第一槽 344 にフランジ 362a が一体化されたフランジ付き開

口管（P T F E 製）と、L 字状の管で構成される第二槽 3 4 6 にフランジ 3 6 2 b が一体化されたフランジ付き開口管（P T F E 製）とをフランジ 3 6 2 a, 3 6 2 b が対向するように配置し、その間に試料ホルダ 3 4 2 を配置し、試料ホルダ 3 4 2 に保持された緻密膜の一方の面から他方の面に Z n が透過可能な構成とした。

[0129] 試料ホルダ 3 4 2 の組み立て及びその装置 3 4 0 への取り付けは、次のようにして行った。まず、緻密膜 3 5 2 の外周に沿って接着剤 3 5 6 を塗布して、中央に開口部を有する治具 3 5 8（A B S 樹脂製）に取り付けた。この治具 3 5 8 の両側に図 1 8 A に示されるように密封部材 3 6 0 a, 3 6 0 b としてシリコンゴム製のパッキンを配設し、さらに密封部材 3 6 0 a, 3 6 0 b の外側から、1 対のフランジ付き開口管のフランジ 3 6 2 a, 3 6 2 b で挟持した。なお、緻密膜 3 5 2 は多孔質基材 3 5 4 上に形成された複合材料の形態であるが、緻密膜 3 5 2 側が（Z n を含有する第一の水溶液 3 4 8 が注入されることになる）第一槽 3 4 4 に向くように配置した。フランジ 3 6 2 a, 3 6 2 b をその間で液漏れが生じないように、ネジを用いた締結手段 3 6 4 で互いに堅く締め付けた。

[0130] 一方、第一槽 3 4 4 に入れるための第一の水溶液 3 4 8 として、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を 2.5 mol/L 、Z n O を 0.5 mol/L を溶解させた 9 mol/L の K O H 水溶液を調製した。第一の水溶液の Z n 濃度 C_1 (mol/L) を I C P 発光分光分析法により測定したところ、表 2 に示される値であった。また、第二槽 3 4 6 に入れるための第二の水溶液 3 5 0 として、Z n O を溶解させることなく、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を 2.5 mol/L を溶解させた 9 mol/L の K O H 水溶液を調製した。先に作製した試料ホルダ 3 4 2 が組み込まれた測定装置 3 4 0 において、第一槽 3 4 4 及び第二槽 3 4 6 にそれぞれ第一の水溶液 3 4 8 及び第二の水溶液 3 5 0 を注入し、試料ホルダ 3 4 2 に保持された緻密膜 3 5 2 に Z n を透過させた。この状態で Z n 透過を表 2 に示される時間 t で行った後、第二の水溶液の液量 V_2 (ml) を測定し、第二の水溶液 3 5 0 の Z n 濃度 C_2 (mol/L) を I C P 発光分光分析法により

測定した。得られた値を用いてZn透過割合を算出した。Zn透過割合は、Zn透過開始前の第一の水溶液のZn濃度 C_1 (mol/L)、Zn透過開始前の第一の水溶液の液量 V_1 (ml)、Zn透過終了後の第二の水溶液のZn濃度 C_2 (mol/L)、Zn透過終了後の第二の水溶液の液量 V_2 (ml)、Znの透過時間 t (min)、及びZnが透過する膜面積 S (cm²)を用いて、 $(C_2 \times V_2) / (C_1 \times V_1 \times t \times S)$ の式により算出した。得られた結果は表2及び図19に示されるとおりであった。

[0131]

[表2]

表 2

試料 番号	試料 膜面積 S	He 透過測定			Zn 透過試験					
		差圧 P	He 透過量 F	He 透過度	時間 t	Zn透過開始前 液のZn濃度 C ₁	Zn透過開始前 液の液量 V ₁	Zn透過終了後 液のZn濃度 C ₂	Zn透過終了後 の水溶液 又は水の液量 V ₂	Zn 透過割合
	cm ²	atm	cm ³ /min	cm/min・ atm	h	mol/L	ml	mol/L	ml	m ² ・h ⁻¹
1	1.52	0.16	0.03	0.1	24	0.35	6.5	0.00029	6.2	0.22
2	0.07	0.94	0.05	0.8	168	0.44	6.5	0.00041	4.6	0.58
3	1.77	0.16	0.17	0.6	24	0.35	6.8	0.0031	6.8	2.1
4	1.88	0.15	0.40	1.4	22	0.35	7.3	0.0046	7.3	3.2
5	1.57	0.16	0.77	3.1	22	0.43	6.9	0.0046	6.9	3.1
6	1.45	0.16	2.32	10	22	0.43	6.8	0.0046	6.9	3.4
7	1.63	0.15	4.08	17	24	0.35	7.2	0.047	5.0	24
8	1.71	0.17	12.2	42	23	0.42	7.0	0.076	5.2	34
9	1.86	0.16	26.5	89	23	0.42	7.3	0.070	6.9	37
10	1.95	0.17	84.6	260	26	0.42	6.8	0.090	6.5	40

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ二次電池の製造に適した接着剤の選定方法であって、
 評価されるべき接着剤を厚さ $100\mu\text{m}$ 以上の板状の接着剤固化体の形態に固化する工程と、
 前記接着剤固化体を $8.5 \sim 9.5\text{mol/L}$ の水酸化カリウム水溶液に $85 \sim 95^\circ\text{C}$ で $480 \sim 530$ 時間浸漬させ、前記接着剤固化体を取り出す工程と、
 前記取り出した接着剤固化体をイオン交換水で、洗浄後の洗浄液の pH が 8 未満になるまで洗浄する工程と、
 前記洗浄後の接着剤固化体を乾燥させる工程と、
 前記乾燥後の前記接着剤固化体の表面から $50\mu\text{m}$ までの深さにおける最大カリウム濃度を測定し、該最大カリウム濃度が $0.01 \sim 3.00\text{at}\%$ である接着剤固化体をもたらした接着剤を、前記アルカリ二次電池の製造に適した接着剤として選定する工程と、
 を含む、方法。
- [請求項2] 前記選定された接着剤を、前記アルカリ二次電池の製造に提供又は使用する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。
- [請求項3] 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 種である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。
- [請求項4] 前記接着剤がエポキシ樹脂系接着剤であり、該接着剤における Si の含有量が $0 \sim 1.7$ 重量%である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項5] 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アルカリ二次電池であって、該アルカリ二次電池が、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、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の方法により評価した場合に、前記アルカリ二次電池の製造に適した接着剤として選定されるものである、アルカリ二次電池。

[請求項6] 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 種である、請求項 5 に記載のアルカリ二次電池。

[請求項7] 前記接着剤がエポキシ樹脂系接着剤であり、該接着剤における Si の含有量が 0 ～ 1.7 重量％である、請求項 5 又は 6 に記載のアルカリ二次電池。

[請求項8] 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 5 ～ 7 のいずれか一項に記載のアルカリ二次電池。

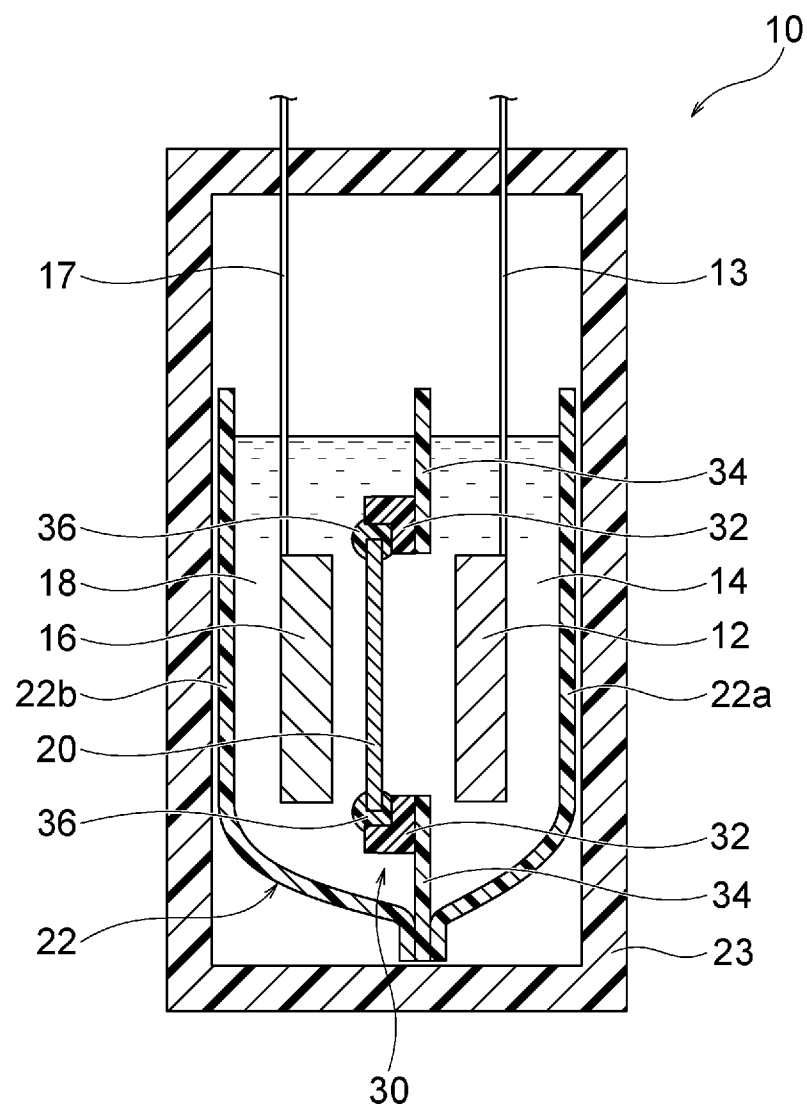
[請求項9] 前記無機固体電解質体が、 $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$

(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 0 以上である) の基本組成を有する層状複水酸化物からなる、請求項 5 ～ 8 のいずれか一項に記載のアルカリ

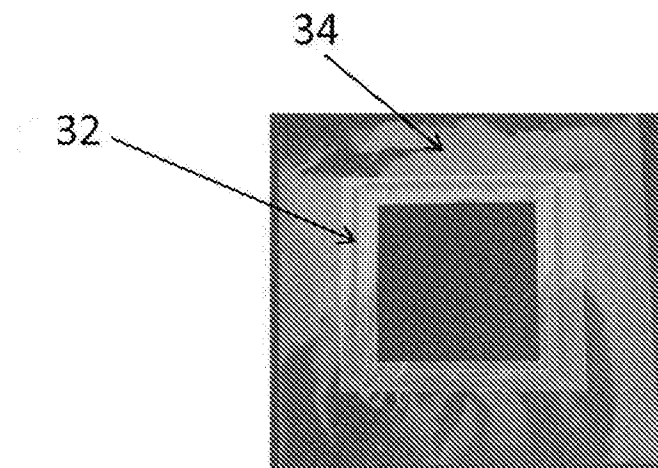
二次電池。

- [請求項10] 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5～9のいずれか一項に記載のアルカリ二次電池。
- [請求項11] 前記無機固体電解質体が透水性を有しない、請求項5～10のいずれか一項に記載のアルカリ二次電池。
- [請求項12] 前記セラミックスセパレータは、単位面積あたりの H_2 透過度が $10\text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ 以下である、請求項5～11のいずれか一項に記載のアルカリ二次電池。
- [請求項13] 前記セラミックスセパレータは、水接触下で評価した場合における単位面積あたりの Zn 透過割合が $10\text{ m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 以下である、請求項5～12のいずれか一項に記載のアルカリ二次電池。
- [請求項14] 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9～13のいずれか一項に記載のアルカリ二次電池。
- [請求項15] 前記負極が亜鉛、亜鉛合金及び／又は亜鉛化合物を含む、請求項5～14のいずれか一項に記載のアルカリ二次電池。
- [請求項16] 前記アルカリ二次電池が請求項5～15のいずれか一項に記載のアルカリ二次電池である、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

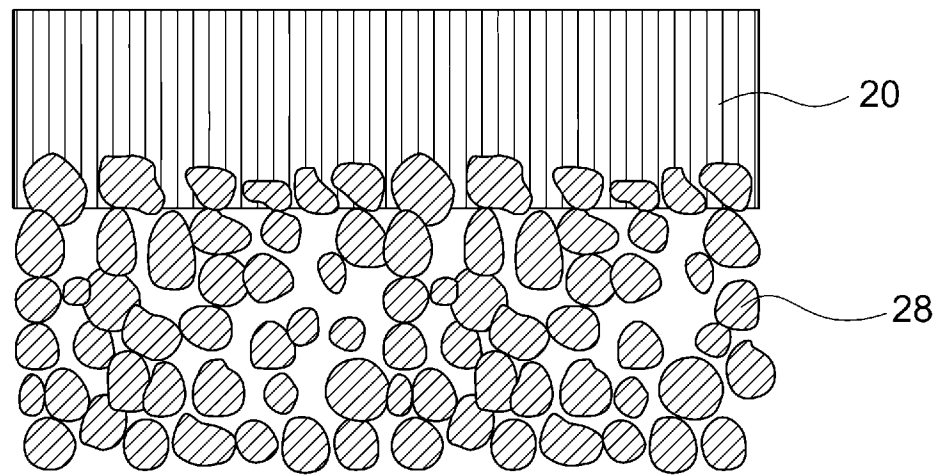
[図1]



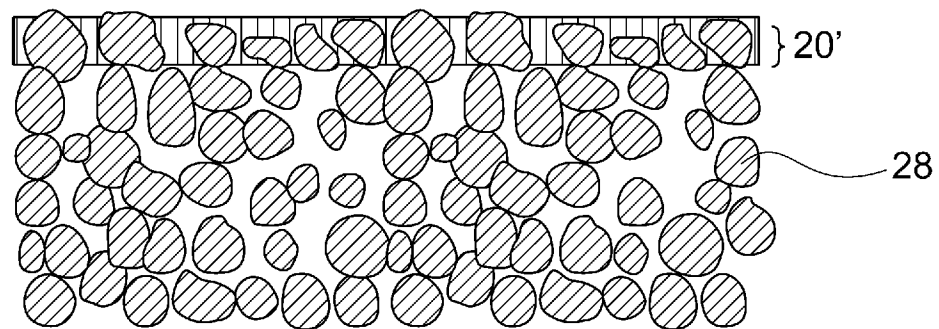
[図2]



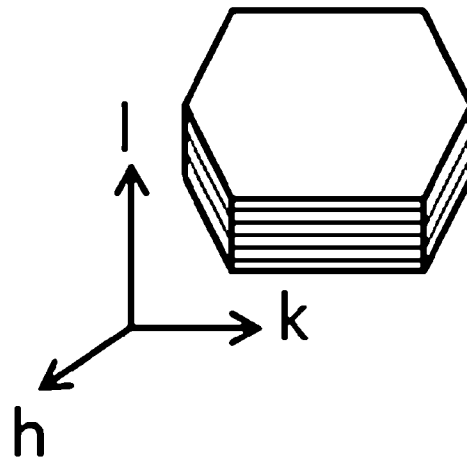
[図3]



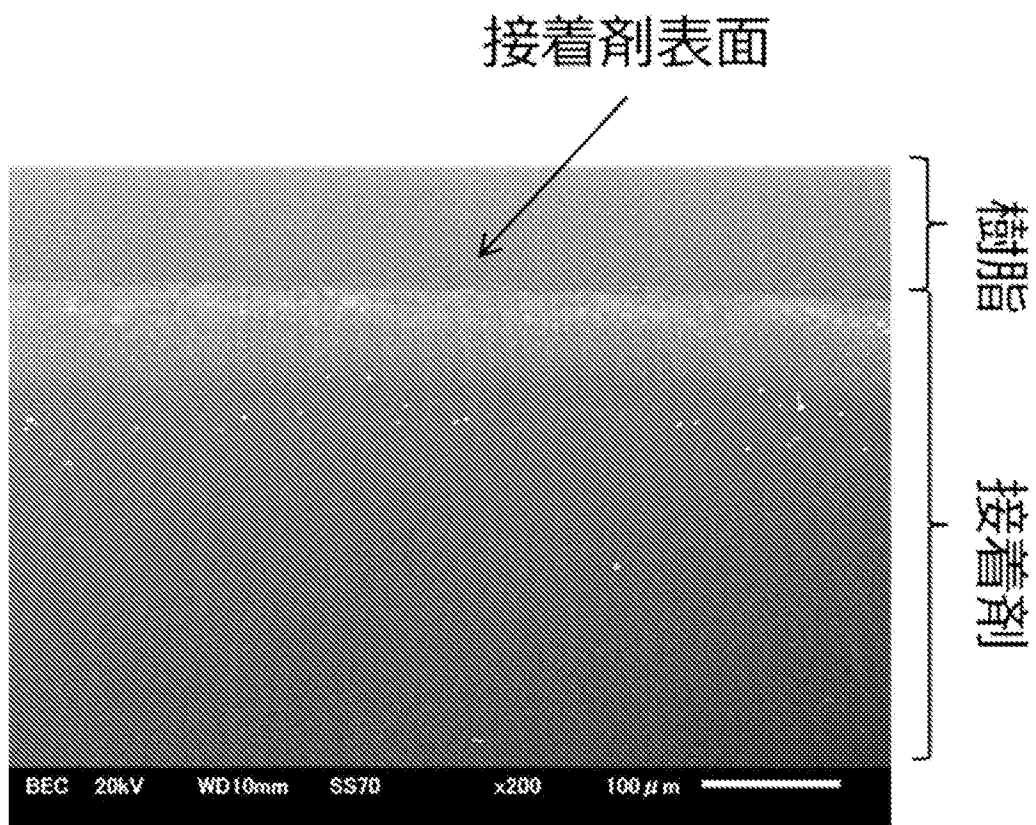
[図4]



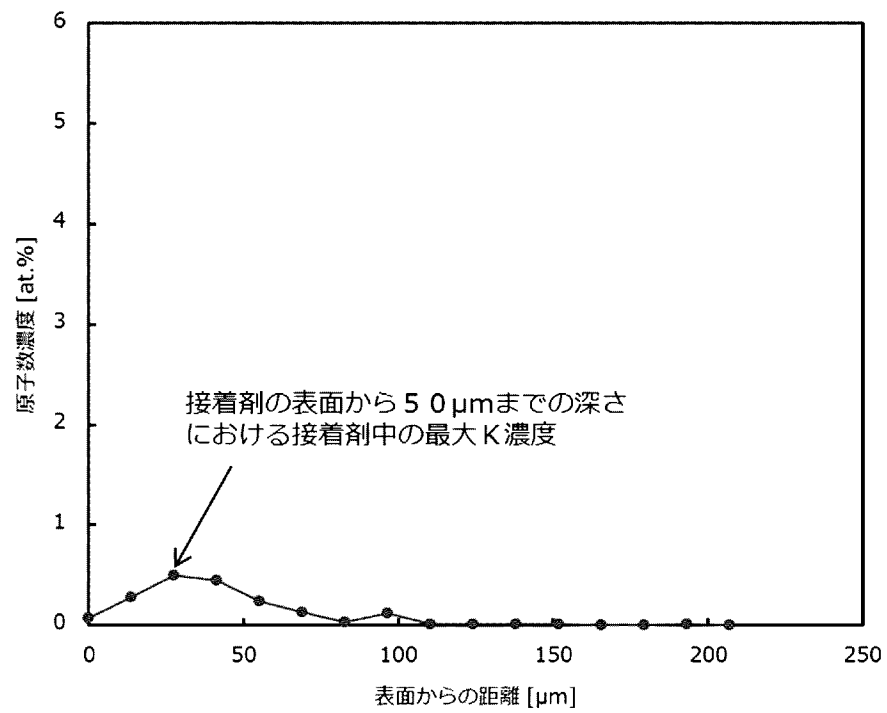
[図5]



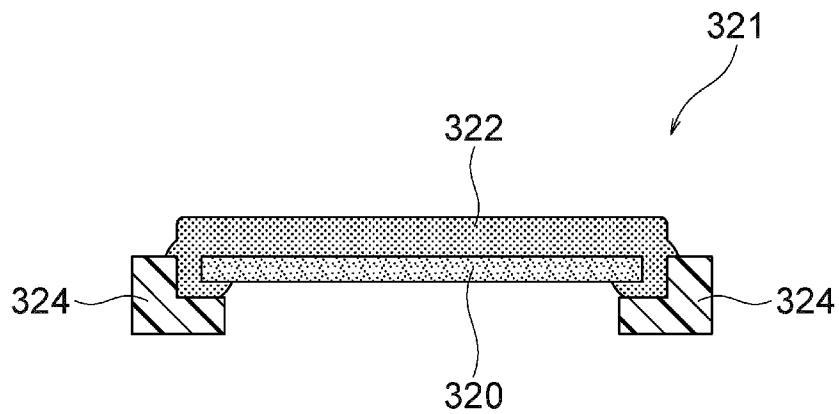
[図6]



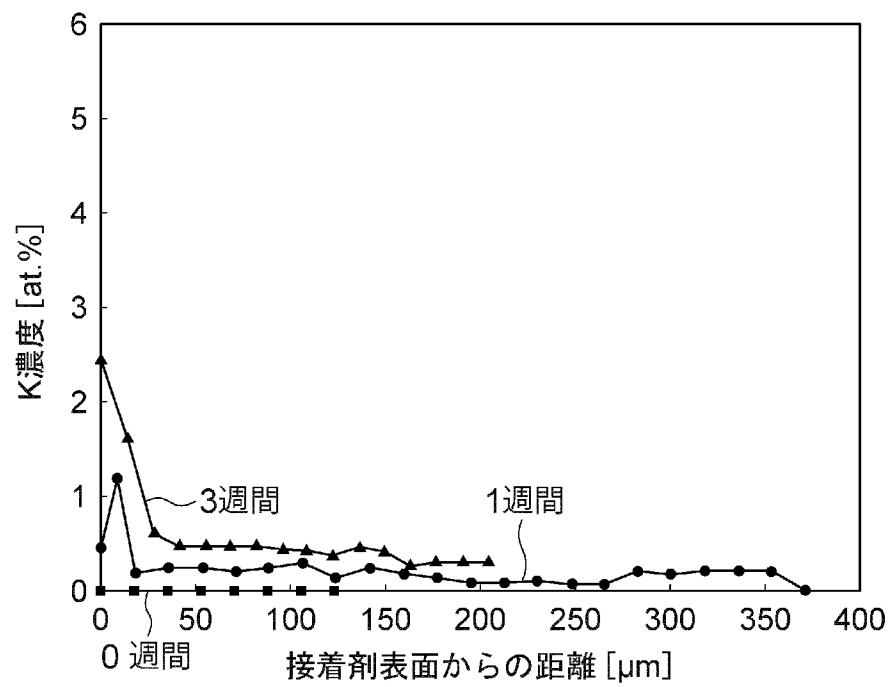
[図7]



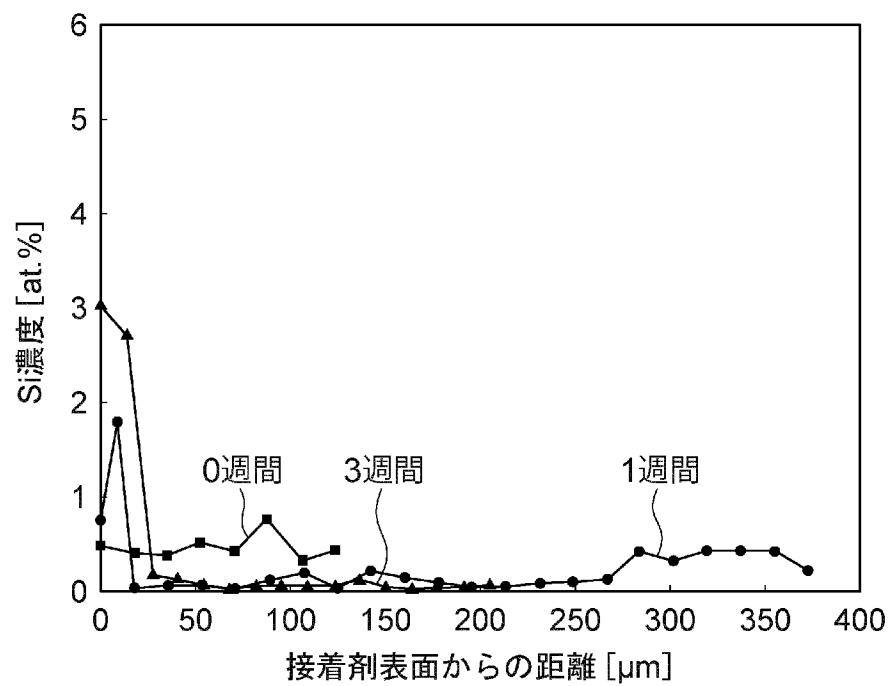
[図8]



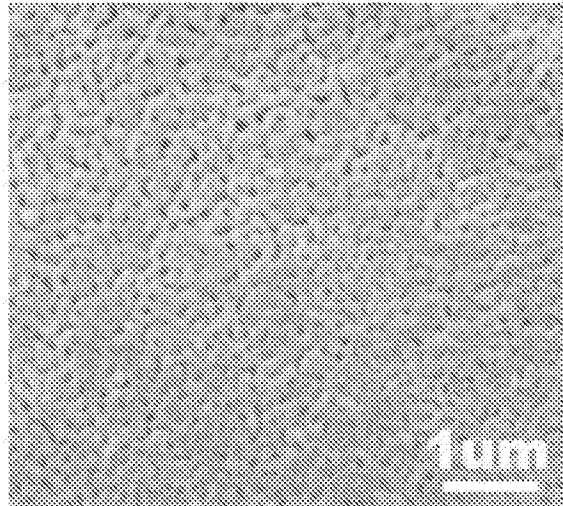
[図9]



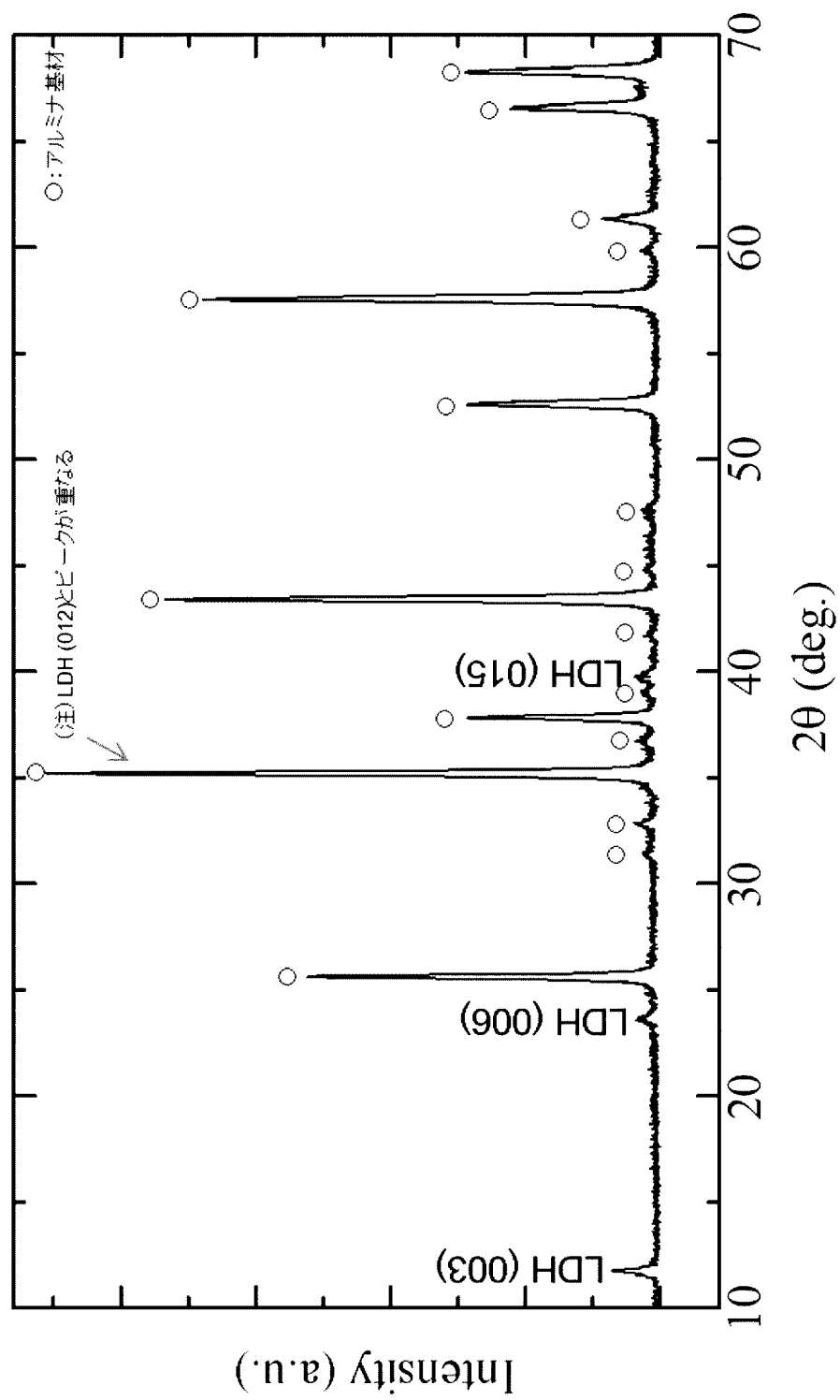
[図10]



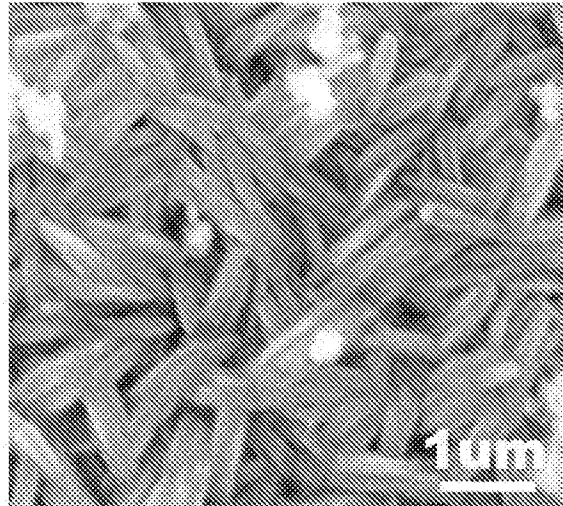
[図11]



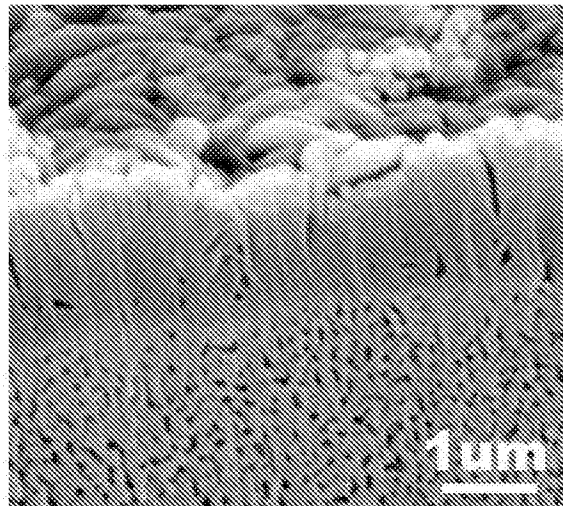
[図12]



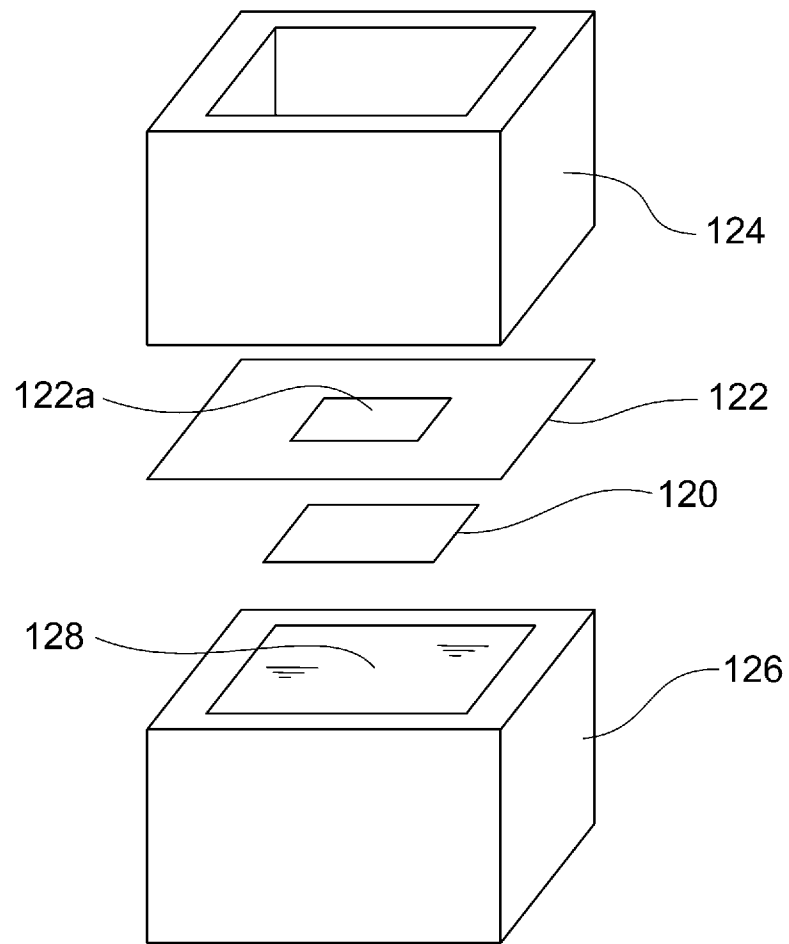
[図13]



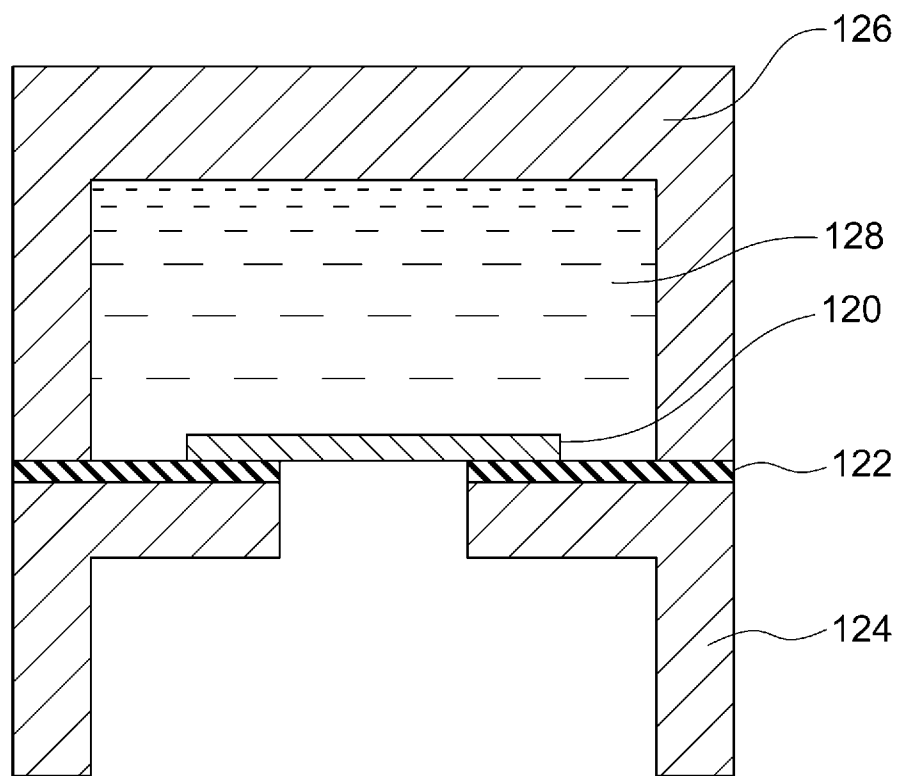
[図14]



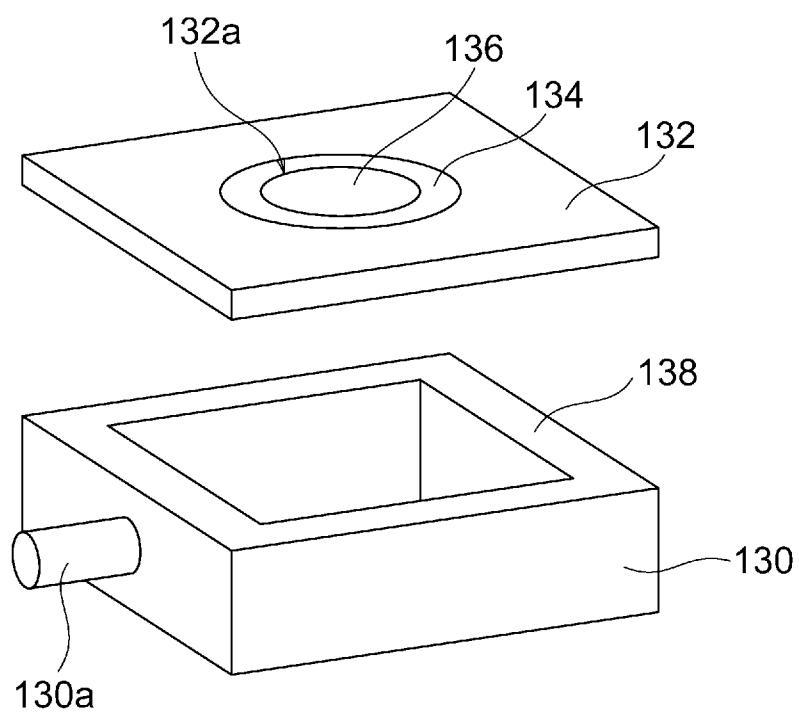
[図15A]



[図15B]

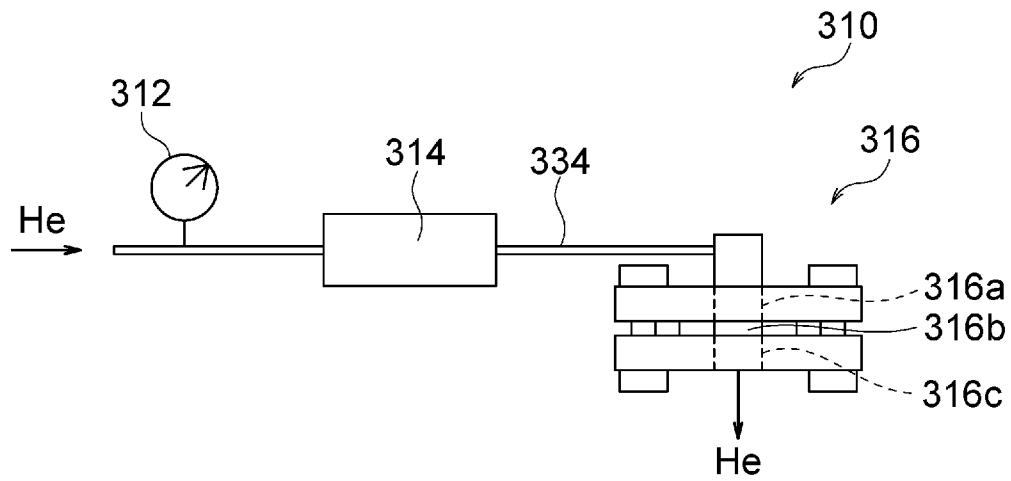


[図16A]

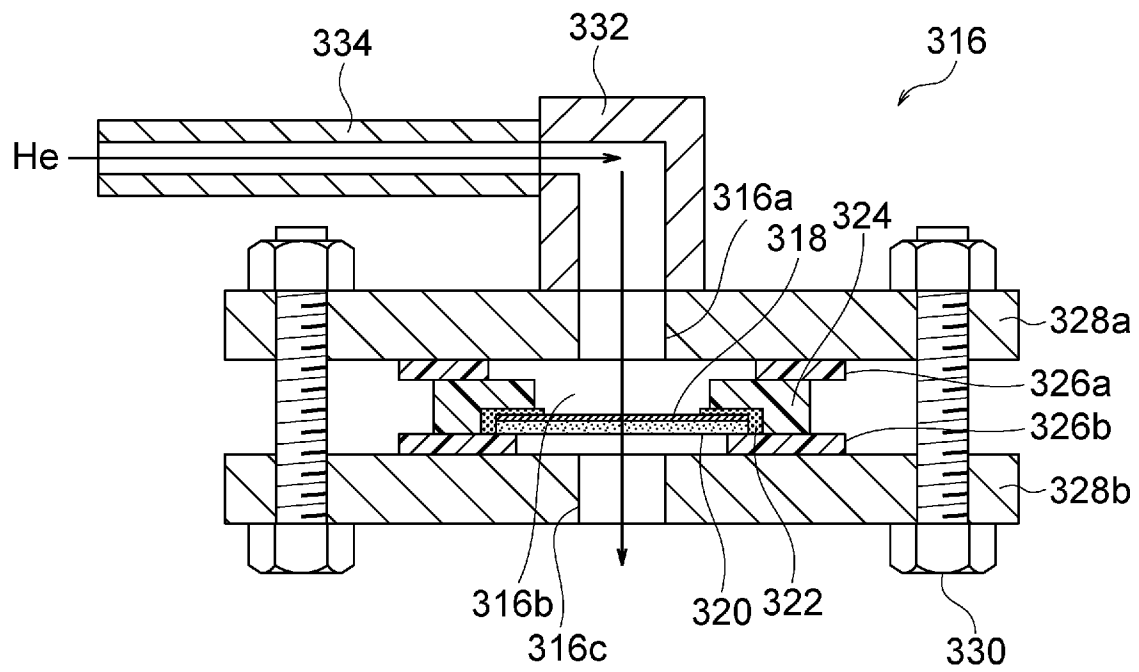


[illegible]

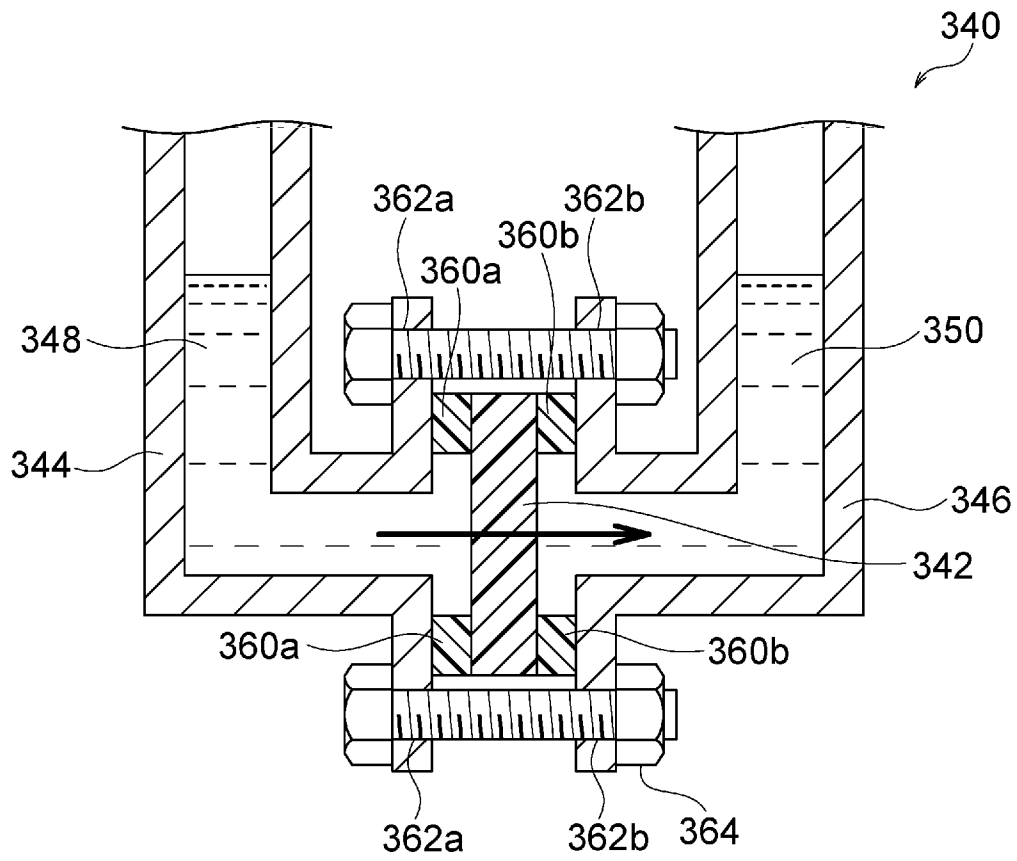
[図17A]



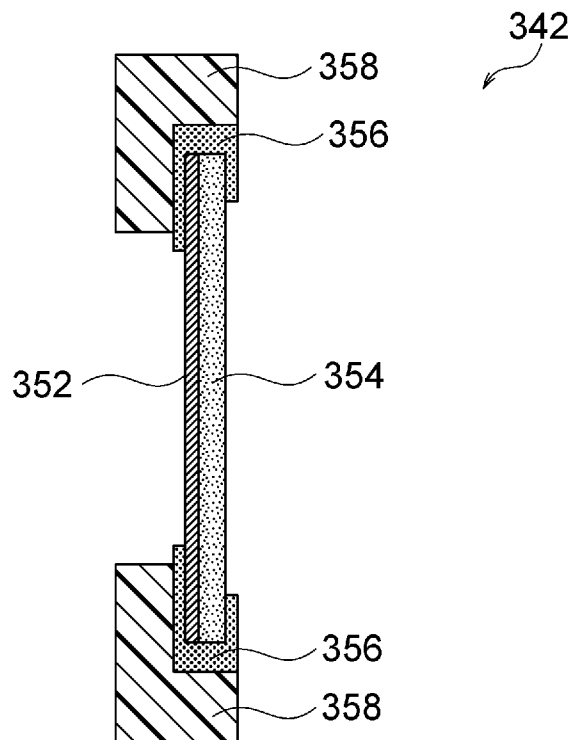
[図17B]



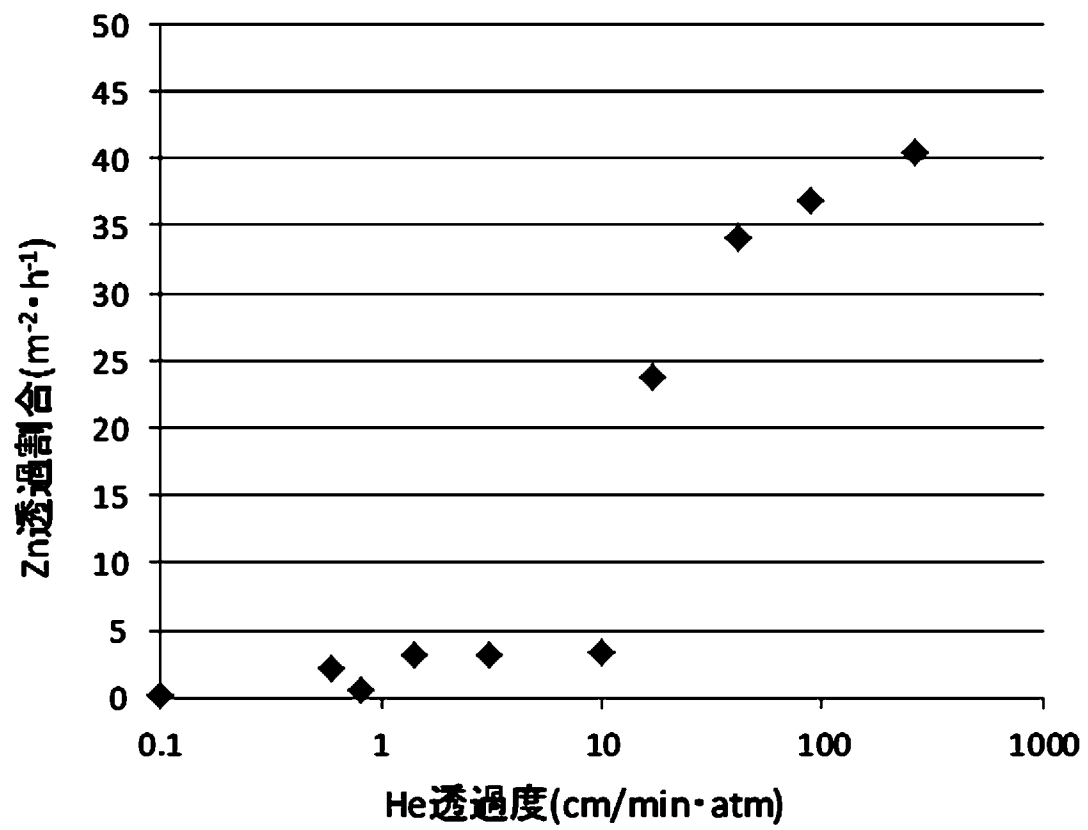
[図18A]



[図18B]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085243

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/04(2006.01)i, C09J123/26(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i,
C09J183/04(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/42(2006.01)i, H01M10/28
(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)

H01M10/04, C09J123/26, C09J163/00, C09J183/04, H01M2/16, H01M4/42,
H01M10/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2016/006330 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 14 January 2016 (14.01.2016), claims 1 to 15; paragraphs [0038], [0047] & JP 5914775 B1 & JP 5917780 B1 & US 2016/0276714 A1 claims 1 to 17; paragraphs [0073], [0084] & US 2016/0294018 A1 & WO 2016/006331 A1 & EP 3076477 A1 & EP 3076476 A1	5, 8-15 6-7 1-4, 16
Y A	JP 2000-58007 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 25 February 2000 (25.02.2000), paragraphs [0002], [0032] (Family: none)	6-7 1-4, 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
15 February 2017 (15.02.17)

Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)

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/JP2016/085243

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 2003-338272 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 28 November 2003 (28.11.2003), claim 1; paragraph [0019] & US 2005/0221708 A1 claim 1; paragraph [0024] & WO 2003/098720 A1 & EP 1560281 A1 & CN 1656630 A & AU 2003242385 A	1-16
A	US 2006/0183019 A1 (ROVCAL, INC.), 17 August 2006 (17.08.2006), paragraphs [0011], [0034], [0073] & WO 2006/088959 A2 & EP 1856750 A2	1-16
P, X P, A	WO 2016/039349 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 17 March 2016 (17.03.2016), claims 1 to 21; paragraphs [0098] to [0104]; fig. 13 & JP 5986697 B2 & US 2016/0226049 A1 claims 1 to 21; paragraphs [0137] to [0151]; fig. 13 & EP 3041080 A1 & KR 10-2016-0036096 A	5-15 1-4, 16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/04(2006.01)i, C09J123/26(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J183/04(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/42(2006.01)i, H01M10/28(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. H01M10/04, C09J123/26, C09J163/00, C09J183/04, H01M2/16, H01M4/42, H01M10/28

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2016/006330 A1 (日本碍子株式会社) 2016.01.14, 請求項1-15、段落0038、0047 & JP 5914775 B1 & JP 5917780 B1 & US 2016/0276714 A1、請求項1-17、段落0073、0084 & US 2016/0294018 A1 & WO 2016/006331 A1 & EP 3076477 A1 & EP 3076476 A1	5、8-15 6-7 1-4, 16
Y A	JP 2000-58007 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2000.02.25, 段落0002、0032 (ファミリーなし)	6-7 1-4, 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

15.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

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)

松嶋 秀忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

9836

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 2003-338272 A (三菱製紙株式会社) 2003. 11. 28, 請求項 1、段落 0 0 1 9 & US 2005/0221708 A1、請求項 1、段落 0 0 2 4 & WO 2003/098720 A1 & EP 1560281 A1 & CN 1656630 A & AU 2003242385 A	1 - 1 6
A	US 2006/0183019 A1 (ROVCAL, INC.) 2006. 08. 17, 段落 0 0 1 1、0 0 3 4、0 0 7 3 & WO 2006/088959 A2 & EP 1856750 A2	1 - 1 6
P, X P, A	WO 2016/039349 A1 (日本碍子株式会社) 2016. 03. 17, 請求項 1 - 2 1、段落 0 0 9 8 - 0 1 0 4、図 1 3 & JP 5986697 B2 & US 2016/0226049 A1、請求項 1 - 2 1、段落 0 1 3 7 - 0 1 5 1、図 1 3 & EP 3041080 A1 & KR 10-2016-0036096 A	5 - 1 5 1 - 4, 1 6