(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/208993 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 12/08 (2006.01) *H01M 50/451* (2021.01)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 50/46* (2021.01)
H01M 50/434 (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/043185

(22) 国際出願日： 2021年11月25日(25.11.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

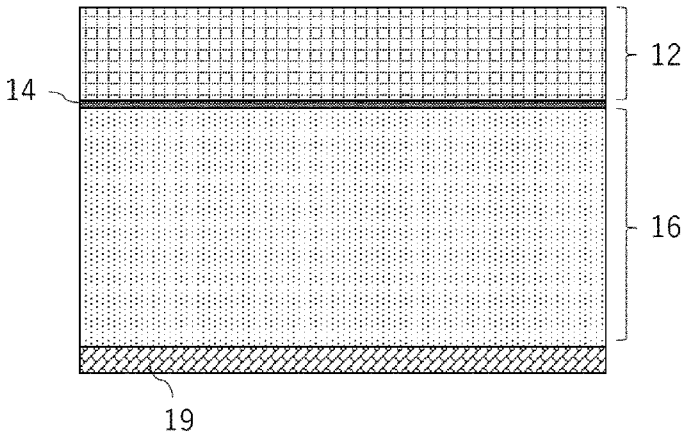
(30) 優先権データ：
特願 2021-058869 2021年3月30日(30.03.2021) JP

(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: 加納 大空(**KANO Ozora**); 〒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). 橋本 直美(**HASHIMOTO Naomi**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 櫻山 友香莉(**SAKURAYAMA Yukari**); 〒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). 齊藤 直美(**SAITO Naomi**); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(54) **Title:** AIR ELECTRODE/SEPARATOR ASSEMBLY AND METAL-AIR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称： 空気極／セパレータ接合体及び金属空気二次電池



(57) **Abstract:** Provided is an air electrode/separator assembly that exhibits exceptional charging/discharging performance when used as a metal-air secondary battery, despite comprising a hydroxide-ion-conducting separator such as an LDH separator. This air electrode/separator assembly is provided with a hydroxide-ion-conducting separator, an interface layer that covers one surface side of the hydroxide-ion-conducting separator and includes a hydroxide-ion-conducting material and an electrically conductive material, an air electrode layer that is provided on the interface and includes a catalyst layer composed of a porous collector and a layered double hydroxide (LDH) covering a surface thereof, and a water-repelling porous layer that covers a surface of the air electrode on the opposite side of the air electrode to the hydroxide-ion-conducting separator.

(57) 要約：ＬＤＨセパレータ等の水酸化物イオン伝導セパレータを備えながらも、金属空気二次電池とした場合に優れた充放電性能を呈する、空気極／セパレータ接合体が提供される。この空気極／セパレータ接合体は、水酸化物イオン伝導セパレータと、水酸化物イオン伝導セパレータの一面側を覆う、水酸化物イオン伝導材料及び導電性材料を含む界面層と、界面層上に設けられ、多孔性集電体及びその表面を覆う層状複水酸化物（ＬＤＨ）で構成される触媒層を含む空気極層と、空気極の、水酸化物イオン伝導セパレータと反対側の面を覆う、撥水多孔層とを備える。

WO 2022/208993 A1

［続葉有］

(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ＩＩ ６階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 空気極／セパレータ接合体及び金属空気二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、空気極／セパレータ接合体及び金属空気二次電池に関する。

背景技術

[0002] 革新電池候補の一つとして金属空気二次電池が挙げられる。金属空気二次電池は、正極活物質である酸素が空気中から供給されるため、電池容器内のスペースを負極活物質の充填に最大限利用することができ、それにより原理的に高いエネルギー密度を実現することができる。例えば、亜鉛を負極活物質として用いる亜鉛空気二次電池においては、電解液として水酸化カリウム等のアルカリ水溶液が用いられ、正負極間の短絡を防止するためにセパレータ（隔壁）が用いられる。放電時には、以下の反応式に示されるように、空気極（正極）側でO_2が還元されてOH^-が生成する一方、負極で亜鉛が酸化されてＺｎＯが生成する。

正極：　$O_2+2H_2O+4e^-\rightarrow 4OH^-$

負極：　$2Zn+4OH^-\rightarrow 2ZnO+2H_2O+4e^-$

[0003] ところで、亜鉛空気二次電池、ニッケル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。また、亜鉛空気二次電池においては、空気中の二酸化炭素が空気極を通り抜けて電解液に溶解し、アルカリ炭酸塩を析出して電池性能を低下させるという問題もある。上記同様の問題はリチウム空気二次電池でも起こりうる。

[0004] 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２０１３／０

７３２９２号）には、亜鉛デンドライトによる正負極間の短絡及び二酸化炭素の混入の両方を防止すべく、亜鉛空気二次電池においてＬＤＨセパレータを空気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（ＬＤＨセパレータ）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。また、ＬＤＨとは呼べないもののそれに類する層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物としてＬＤＨ様化合物が知られており、ＬＤＨとともに水酸化物イオン伝導層状化合物と総称できる程に類似した水酸化物イオン伝導特性を呈する。例えば、特許文献４（国際公開第２０２０／２５５８５６号）には、多孔質基材と、前記多孔質基材の孔を塞ぐ層状複水酸化物（ＬＤＨ）様化合物とを含む、水酸化物イオン伝導セパレータが開示されている。

[0005] また、亜鉛空気二次電池等の金属空気二次電池の分野において、ＬＤＨセパレータ上に空気極層を設けた空気極／セパレータ接合体が提案されている。特許文献５（国際公開第２０１５／１４６６７１号）には、ＬＤＨセパレータ上に、空気極触媒、電子伝導性材料、及び水酸化物イオン伝導性材料を含む空気極層を備えた空気極／セパレータ接合体が開示されている。また、特許文献６（国際公開第２０１８／１６３３５３号）には、ＬＤＨセパレータ上に、ＬＤＨ及びカーボンナノチューブ（ＣＮＴ）を含む空気極層を直接接合して空気極／セパレータ接合体を製造する方法が開示されている。さらに、特許文献７（国際公開第２０２０／２４６１７７号）には、水酸化物イ

オン伝導セパレータと、このセパレータの一面側を覆う、水酸化物イオン伝導材料及び導電性材料を含む界面層と、界面層上に設けられ、多孔性集電体及びその表面を覆う層状複水酸化物（ＬＤＨ）で構成される最外触媒層を含む空気極層とを備えた、空気極／セパレータ接合体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２０１３／０７３２９２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２０２０／２５５８５６号

特許文献5：国際公開第２０１５／１４６６７１号

特許文献6：国際公開第２０１８／１６３３５３号

特許文献7：国際公開第２０２０／２４６１７７号

発明の概要

[0007] 前述したとおり、ＬＤＨセパレータ等の水酸化物イオン伝導セパレータを用いた金属空気二次電池には、金属デンドライトによる正負極間の短絡及び二酸化炭素の混入の両方を防止できるとの優れた利点がある。また、ＬＤＨセパレータの緻密性により、電解液に含まれる水分の蒸発を抑制できるとの利点もある。しかしながら、ＬＤＨセパレータ等の水酸化物イオン伝導セパレータは空気極への電解液の浸透を阻止するため、空気極層には電解液が存在しないこととなり、それ故、空気極への電解液の浸透を許容する一般的なセパレータ（例えば多孔高分子セパレータ）を用いた亜鉛空気二次電池と比較して、充電時に生成した水が空気極外へ損失し、放電時に外部から水の供給が必要となり、充放電性能の低下やコスト増加につながる。そこで、ＬＤＨセパレータ等の水酸化物イオン伝導セパレータを用いた利点を備えながらも、優れた充放電性能を呈するために、充電時に発生した水を空気極内に保持可能な空気極／セパレータ接合体が望まれる。

[0008] 本発明者らは、今般、上から順に、ｉ）水酸化物イオン伝導セパレータ、

ｉｉ）水酸化物イオン伝導材料及び導電性材料を含む界面層、ｉｉｉ）多孔性集電体及びＬＤＨで構成される触媒層を含む空気極層、並びにｉｖ）撥水性及び通気性を有する撥水多孔層が位置するように空気極／セパレータ接合体を構成することで、金属空気二次電池とした場合に、優れた充放電性能を呈することを知見した。

[0009] したがって、本発明の目的は、ＬＤＨセパレータ等の水酸化物イオン伝導セパレータを備えながらも、金属空気二次電池とした場合に優れた充放電性能を呈する、空気極／セパレータ接合体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。

［項１］

水酸化物イオン伝導セパレータと、

前記水酸化物イオン伝導セパレータの一面側を覆う、水酸化物イオン伝導材料及び導電性材料を含む界面層と、

前記界面層上に設けられ、多孔性集電体及びその表面を覆う層状複水酸化物（ＬＤＨ）で構成される触媒層を含む空気極層と、

前記空気極の、前記水酸化物イオン伝導セパレータと反対側の面を覆う、撥水多孔層と、

を備えた、空気極／セパレータ接合体。

［項２］

前記撥水多孔層を構成する撥水多孔材が、フッ素樹脂材料を含む、項１に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項３］

前記フッ素樹脂材料が、完全フッ素化樹脂、部分フッ素化樹脂、ポリフッ化ビニル、及びフッ素化樹脂共重合体からなる群から選択される少なくとも１種である、項２に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項４］

前記撥水多孔層が、撥水性微粒子で被覆された多孔材で構成される、項１に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項５］

前記撥水性微粒子が、フッ素樹脂材料を含む、項４に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項６］

前記多孔材が、高分子材料、金属メッシュ、及びカーボンシートからなる群から選択される少なくとも１種である、項４又は５に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項７］

前記撥水多孔層が、０．０１～１ｍｍの厚さを有する、項４～６のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項８］

前記撥水多孔層が、３０％以上の気孔率を有する、項４～７のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項９］

前記界面層に含まれる前記水酸化物イオン伝導材料が、前記水酸化物イオン伝導セパレータに含まれる水酸化物イオン伝導材料と同種の材料である、項１～８のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項１０］

前記界面層に含まれる前記水酸化物イオン伝導材料、及び前記水酸化物イオン伝導セパレータに含まれる水酸化物イオン伝導材料がいずれもＬＤＨ及び／又はＬＤＨ様化合物である、項９に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項１１］

前記界面層に含まれる前記導電性材料が、炭素材料を含む、項１～１０のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項１２］

前記炭素材料が、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェン、及び還元酸化グラフェンからなる群から選択される少なくとも１種である、項１１に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項１３］

前記触媒層が、６０％以上の気孔率を有する、項１～１２のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項１４］

前記触媒層に含まれるＬＤＨが複数のＬＤＨ板状粒子の形態を有し、該複数のＬＤＨ板状粒子が前記多孔性集電体の表面に対して垂直又は斜めに結合している、項１～１３のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項１５］

前記触媒層において前記複数のＬＤＨ板状粒子が互いに連結している、項１４に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項１６］

前記多孔性集電体が、カーボン、ニッケル、ステンレス、及びチタン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、項１～１５のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項１７］

前記多孔性集電体が、０．１～１ｍｍの厚さを有する、項１～１６のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項１８］

前記触媒層が、水酸化物イオン伝導材料、導電性材料、有機高分子、及び空気極触媒を含む混合物（ただし、水酸化物イオン伝導材料は空気極触媒と同一材料でありうる、また、導電性材料は空気極触媒と同一材料でありうる）を含む、項１～１７のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項１９］

前記水酸化物イオン伝導セパレータが、層状複水酸化物（ＬＤＨ）セパレータである、項１～１８のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

［項２０］

前記ＬＤＨセパレータが多孔質基材と複合化されている、項１９に記載の

空気極／セパレータ接合体。

［項２１］

項１～２０のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体と、金属負極と、電解液とを備え、前記電解液が前記水酸化物イオン伝導セパレータを介して前記空気極層と隔離されており、

上から順に、前記金属負極、前記水酸化物イオン伝導セパレータ、前記空気極層、及び前記撥水多孔層が位置するように積層された、金属空気二次電池。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一態様による空気極／セパレータ接合体を概念的に示す模式断面図である。

[図2]本発明に用いるＬＤＨセパレータを概念的に示す模式断面図である。

[図3]本発明に用いるＬＤＨセパレータの表面に垂直又は斜めに結合された板状粒子の一態様を概念的に示す模式断面図である。

[図4A]例Ａ１で使用されたＨｅ透過度測定系の一例を示す概念図である。

[図4B]図４Ａ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5]例Ａ１で作製されたＬＤＨセパレータの表面を観察したＳＥＭ像である。

[図6A]例Ｂ１で作製された触媒層における、カーボンペーパーを構成するカーボン繊維表面を観察したＳＥＭ像である。

[図6B]図６Ａに示されるカーボン繊維表面を拡大観察したＳＥＭ像である。

[図6C]図６Ａに示されるカーボン繊維の表面付近の断面を観察したＳＥＭ像である。

[図7]例Ｂ１で作製された評価セルについて測定された充放電特性を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0012] 空気極／セパレータ接合体

図１に、水酸化物イオン伝導セパレータとして層状複水酸化物（ＬＤＨ）セパレータを用いた空気極／セパレータ接合体の一態様を示す。なお、以下の説明においてＬＤＨセパレータに関して言及される内容は、技術的な整合性を損なわないかぎりにおいて、ＬＤＨセパレータ以外の水酸化物イオン伝導セパレータにも同様に当てはまるものとする。すなわち、以下の記載において、技術的な整合性を損なわないかぎりにおいて、ＬＤＨセパレータは水酸化物イオン伝導セパレータと読み替え可能である。

[0013] 図１に示される空気極／セパレータ接合体は、層状複水酸化物（ＬＤＨ）セパレータ１２と、界面層１４と、空気極層１６と、撥水多孔層１９とを備える。界面層１４は、ＬＤＨセパレータ１２の一面側を覆う層であり、水酸化物イオン伝導材料及び導電性材料を含む。空気極層１６は、界面層１４に接する層であり、多孔性集電体と触媒層で構成される。撥水多孔層１９は、空気極層１６のＬＤＨセパレータ１２と反対側の面を覆う層である。このように空気極層１６を撥水多孔層１９で覆うことで、充電時に生成する水を空気極層１６内に保持でき、外部から空気極層１６内へ加湿することなく、また酸素の通り道を妨げることなく、優れた充放電特性を呈することができる。

[0014] すなわち、前述のとおり、ＬＤＨセパレータを用いた金属空気二次電池には、金属デンドライトによる正負極間の短絡及び二酸化炭素の混入の両方を防止できるとの優れた利点がある。また、ＬＤＨセパレータの緻密性により、電解液に含まれる水分の蒸発を抑制できるとの利点もある。しかしながら、ＬＤＨセパレータは空気極への電解液の浸透を阻止するため、空気極層には水が存在しないこととなり、放電時には外部から水の供給が必要となる。この点、空気極／セパレータ接合体によればかかる問題が好都合に解消される。

[0015] そのメカニズムの詳細は必ずしも定かではないが、以下のようなものと考えられる。すなわち、空気極層１６を撥水多孔層１９で覆うことにより、充電時に生成した水を空気極層１６内に保持することができ、その結果、放電

時に必要な水を外部から供給する必要がなくなる。また、撥水多孔層１９は多孔であるため、酸素の通り道を確保しており、撥水多孔層１９は充放電反応を妨げることなく、導入することができる。

[0016] ＬＤＨセパレータ１２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。このようなＬＤＨセパレータは、特許文献１～５に開示されるように公知のものであることができ、多孔質基材と複合化されたＬＤＨセパレータが好ましい。特に好ましいＬＤＨセパレータ１２は、図２に概念的に示されるように、高分子材料製の多孔質基材１２ａと、多孔質基材の孔Ｐを塞ぐ水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂとを含むものであり、この態様のＬＤＨセパレータ１２については後述するものとする。高分子材料製の多孔質基材を含むことで、加圧されても撓むことができ割れにくいため、電池容器内に収容して他の電池要素（負極等）とともに各電池要素を互いに密着させる方向に加圧することができる。このような加圧は、複数枚の空気極／セパレータ接合体１０を複数枚の金属負極とともに交互に電池容器内に組み込んで積層電池を構成する場合に特に有利となる。同様に、複数個の積層電池を１つのモジュール容器に収容して電池モジュールを構成する場合にも有利となる。例えば亜鉛空気二次電池を加圧することで、負極とＬＤＨセパレータ１２との間における亜鉛デンドライトの成長を許容する隙間を最小化し（望ましくは隙間を無くし）、それにより亜鉛デンドライト伸展のより効果的な防止が期待できる。

[0017] もっとも、本発明においては、ＬＤＨセパレータ１２に限らず、様々な水

酸化物イオン伝導セパレータを用いることができる。水酸化物イオン伝導セパレータは、水酸化物イオン伝導材料を含むセパレータであって、専ら水酸化物イオン伝導材料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。したがって、水酸化物イオン伝導セパレータは、ガス不透過性及び／又は水不透過性、特にガス不透過性を有する。すなわち、水酸化物イオン伝導材料はガス不透過性及び／又は水不透過性を呈する程の高度な緻密性で水酸化物イオン伝導セパレータの全部又は一部を構成している。ガス不透過性及び／又は水不透過性の定義はＬＤＨセパレータ１２に関して後述するものとする。水酸化物イオン伝導セパレータは多孔質基材と複合化されていてもよい。

[0018] 界面層１４は、水酸化物イオン伝導材料及び導電性材料を含む。界面層１４に含まれる水酸化物イオン伝導材料は複数の板状粒子１３の形態を有し、図３に概念的に示されるように、複数の板状粒子１３がＬＤＨセパレータ１２の主面に垂直又は斜めに結合している。界面層１４に含まれる水酸化物イオン伝導材料は、水酸化物イオン伝導性を有し、かつ、板状粒子の形態を有するものであれば特に限定されないが、好ましくはＬＤＨ及び／又はＬＤＨ様化合物である。特に、公知の手法に従って作製したＬＤＨセパレータ１２の表面の微構造を観察すると、図３に示されるように、ＬＤＨ板状粒子１３がＬＤＨセパレータ１２の主面に垂直又は斜めに結合しているのが典型的であり、本発明においてはそのような配向状態の板状粒子（水酸化物イオン伝導材料）と導電性材料がＬＤＨセパレータ１２と空気極層１６の間に存在することで界面抵抗を有意に下げることができる。したがって、界面層１４に含まれる水酸化物イオン伝導材料として、ＬＤＨセパレータ１２に含まれるＬＤＨ及び／又はＬＤＨ様化合物と同種の材料を採用することで、ＬＤＨセパレータ１２の作製時に界面層１４を構成するためのＬＤＨ板状粒子１３を同時に準備できる。一方、界面層１４に含まれる導電性材料は、炭素材料を含むのが好ましい。炭素材料の好ましい例としては、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェン、還元酸化グラフェン、及

びそれらの任意の組合せが挙げられるが、これらに限定されず、その他の様々な炭素材料も用いることができる。界面層１４は、ＬＤＨセパレータ１２の板状粒子１３が垂直又は斜めに結合した表面に、炭素材料を含むスラリーや溶液（例えばグラフェンインク等のカーボンインク）を塗布することにより作製してもよい。あるいは、触媒層とＬＤＨセパレータ１２を密着させて、ＬＤＨセパレータ１２表面の板状粒子１３を触媒層内に食い込ませることにより界面層１４を作製してもよく、この場合には、板状粒子１３が触媒層内に食い込んだ部分が界面層１４を構成することになる。

[0019] 空気極層１６は多孔性集電体と触媒層で構成されるのが望ましい。多孔性集電体が、ガス拡散性を有する導電性材料で構成されるものであれば特に限定されないが、カーボン、ニッケル、ステンレス、及びチタン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く、より好ましくはカーボンである。多孔性集電体の具体例としては、カーボンペーパー、ニッケルフォーム、ステンレス製不織布、及びそれらの任意の組合せが挙げられ、好ましくはカーボンペーパーである。集電体として市販されている多孔質材料を使用することができる。多孔性集電体の厚さは、反応領域、すなわちイオン伝導相（ＬＤＨ）と、電子伝導相（多孔性集電体）と、気相（空気）とからなる三相界面広く確保する観点から、０．１～１ｍｍが好ましく、より好ましくは０．１～０．５ｍｍ、さらに好ましくは０．１～０．３ｍｍである。また、触媒層の気孔率は、６０％以上であるのが好ましく、より好ましくは７０％以上、さらに好ましくは７０～９５％である。特にカーボンペーパーの場合、より好ましくは６０～９０％、さらに好ましくは７０～９０％、特に好ましくは７５～８５％である。上記気孔率であると、優れたガス拡散性を確保し、かつ、反応領域を広く確保することができる。また、気孔の空間が多いため、生成した水で目詰まりが生じにくくなる。気孔率の測定は、水銀圧入法により行うことができる。

[0020] 触媒層は、水酸化物イオン伝導材料、導電性材料、有機高分子、及び空気極触媒を含む混合物で充填されているのが好ましい。水酸化物イオン伝導材

料は空気極触媒と同一材料であってもよく、そのような材料の例としては遷移金属を含むＬＤＨ（例えばＮｉ－Ｆｅ－ＬＤＨ、Ｃｏ－Ｆｅ－ＬＤＨ、及びＮｉ－Ｆｅ－Ｖ－ＬＤＨ）が挙げられる。一方、空気極触媒を兼ねない水酸化物イオン伝導材料の例としてはＭｇ－Ａｌ－ＬＤＨが挙げられる。また、導電性材料は空気極触媒と同一材料であってもよく、そのような材料の例としては炭素材料、金属ナノ粒子、ＴｉＮ等の窒化物、$LaSr_3Fe_3O_{10}$等が挙げられる。

[0021] 触媒層に含まれる水酸化物イオン伝導材料は、水酸化物イオン伝導性を有する材料であれば特に限定されないが、ＬＤＨ及び／又はＬＤＨ様化合物であるのが好ましい。ＬＤＨの組成は特に限定されないが、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３価の少なくとも１種以上の陽イオンであり、$A^{n-}$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であり、ｍは任意の実数である）の基本組成を有するものが好ましい。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Ni^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}が挙げられる。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Fe^{3+}、V^{3+}、Al^{3+}、Co^{3+}、Cr^{3+}、In^{3+}が挙げられる。特に、ＬＤＨが触媒性能と水酸化物イオン伝導性を併せ持つためには、M^{2+}及びM^{3+}がそれぞれ遷移金属イオンであることが望ましい。かかる観点から、より好ましいM^{2+}はNi^{2+}、Mn^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}等の２価の遷移金属イオンであり、特に好ましくはNi^{2+}である一方、より好ましいM^{3+}はFe^{3+}、V^{3+}、Co^{3+}、Cr^{3+}等の３価の遷移金属イオンであり、特に好ましくはFe^{3+}、V^{3+}、及び／又はCo^{3+}である。この場合、M^{2+}の一部がMg^{2+}、Ca^{2+}、Zn^{2+}等の遷移金属以外の金属イオンで置換されていてもよく、また、M^{3+}の一部がAl^{3+}、In^{3+}等の遷移金属以外の金属イオンで置換されていてもよい。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NO^{3-}、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}、OH^-、Cl^-、I^-、Br^-、F^-が挙げられ、

より好ましくはNO_3^-及び／又はCO_3^{2-}である。したがって、上記一般式は、M^{2+}がNi^{2+}を含み、M^{3+}がFe^{3+}を含み、A^{n-}がNO_3^-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１～３である。ｘは０．１～０．４であるが、好ましくは０．２～０．３５である。ｍは任意の実数である。より具体的には、ｍは０以上、典型的には０を超える又は１以上の実数ないし整数である。

[0022] 触媒層に含まれる導電性材料は、導電性セラミックス及び炭素材料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。特に、導電性セラミックスの例としては、$LaNiO_3$、$LaSr_3Fe_3O_{10}$等が挙げられる。炭素材料の例としては、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェン、還元酸化グラフェン、及びそれらの任意の組合せが挙げられるが、これらに限定されず、その他の様々な炭素材料も用いることができる。

[0023] 触媒層に含まれる空気極触媒は、ＬＤＨ及びその他の金属水酸化物、金属酸化物、金属ナノ粒子、並びに炭素材料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く、より好ましくは、ＬＤＨ、金属酸化物、金属ナノ粒子、及び炭素材料からなる群から選択される少なくとも１種である。ＬＤＨについては水酸化物イオン伝導材料について上述したとおりであり、空気極触媒と水酸化物イオン伝導材料の両方の機能を兼ねることができる点で特に好ましい。金属水酸化物の例としては、Ｎｉ－Ｆｅ－ＯＨ、Ｎｉ－Ｃｏ－ＯＨ及びそれらの任意の組合せが挙げられ、これらは第３の金属元素をさらに含んでいてもよい。金属酸化物の例としては、Co_3O_4、$LaNiO_3$、$LaSr_3Fe_3O_{10}$、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。金属ナノ粒子（典型的には粒径２～３０ｎｍの金属粒子）の例としては、Ｐｔ、Ｎｉ－Ｆｅ合金等が挙げられる。炭素材料の例としては、上述したとおり、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェン、還元酸化グラフェン、及びそれらの任意の組合せが挙げられるが、これらに限定されず、その他の様々な炭素材料も用いることができる。炭素材料は、金属元素

、及び／又は窒素、ホウ素、リン、硫黄等の他の元素をさらに含んでいるのが、炭素材料の触媒性能を向上する観点から好ましい。

[0024] 触媒層に含まれる有機高分子としては、公知のバインダー樹脂を用いることができる。有機高分子の例としては、ブチラール系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、セルロース類、ビニルアセタール系樹脂、フッ素系樹脂等が挙げられ、好ましくはブチラール系樹脂及びフッ素系樹脂である。

[0025] 触媒層は、ＬＤＨセパレータ１２との水酸化物イオンの授受を効率良く行うため、気孔率が低い部分を有していてもよい。具体的には、この気孔率の低い部分の気孔率は３０～６０％の気孔率であるのが好ましく、より好ましくは３５～６０％、さらに好ましくは４０～５５％である。同様の理由から、触媒層の気孔率が低い部分における平均気孔径は５μｍ以下であるのが好ましく、より好ましくは０．５～４μｍ、さらに好ましくは１～３μｍである。触媒層の気孔率及び平均気孔径の測定は、ａ）クロスセクションポリッシャ（ＣＰ）により触媒層を断面研磨し、ｂ）ＳＥＭ（走査電子顕微鏡）により、１０，０００倍の倍率で触媒層の断面イメージを２視野取得し、ｃ）取得した断面イメージの画像データをもとに画像解析ソフト（例えばＩｍａｇｅ－Ｊ）を用いて、イメージ像を２値化し、ｄ）２視野それぞれにつき各気孔の面積を求め、気孔率及び各気孔の気孔径を算出し、それらの平均値を触媒層の気孔率及び平均気孔径とすることにより行うことができる。なお、気孔径は、画像の１ピクセル当たりの長さを実寸から換算した後、各気孔が真円であると仮定し、画像解析から求めた各気孔の面積を円周率で除し、その平方根に２を乗じることにより算出することができ、気孔率は気孔に該当するピクセル数を全面積のピクセル数で割り、１００を乗じることにより算出することができる。

[0026] 触媒層の製造は、水酸化物イオン伝導材料、導電性材料、有機高分子、及び空気極触媒を含むペーストを作製し、それをＬＤＨセパレータ１２の表面に塗布することにより作製することができる。ペーストの作製は、水酸化物イオン伝導材料、導電性材料、及び空気極触媒の混合物に、有機高分子（バ

インダー樹脂）及び有機溶媒を適宜加えて、３本ロールミル等の公知の混練機を用いて行えばよい。有機溶媒の好ましい例としては、ブチルカルビトール、テルピネオール等のアルコール、及び酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶媒、Ｎ－メチル－２－ピロリドンが挙げられる。また、ペーストのＬＤＨセパレータ１２への塗布は印刷により行うことができる。この印刷は公知の各種印刷法により行うことができるが、スクリーン印刷法により行うのが好ましい。

[0027] 前述のとおり、空気極／セパレータ接合体は金属空気二次電池に用いられるのが好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、空気極／セパレータ接合体と、金属負極と、電解液とを備え、電解液がＬＤＨセパレータ１２を介して空気極層１６と隔離されている、金属空気二次電池が提供される。金属負極として亜鉛極を用いた亜鉛空気二次電池が特に好ましい。また、金属負極としてリチウム極を用いたリチウム空気二次電池としてもよい。

[0028] 金属空気二次電池は、上から順に、金属負極、ＬＤＨセパレータ１２、空気極層１６、及び撥水多孔層１９が位置するように積層された構成を有するのが好ましい。したがって、この金属空気二次電池は、定置型の金属空気二次電池であるのが好ましい。定置型の金属空気二次電池は、所定のスペースを確保した上で設置される据え置き型の金属空気二次電池であり、ポータブル型の金属空気二次電池と区別されるものである。金属負極、ＬＤＨセパレータ１２、空気極層１６、及び撥水多孔層１９は「横向き」の状態で縦に積み重なっている。ここで、本明細書において「横向き」であるとは、水平な面に対して、対象物の主面（すなわち各層の層面やセパレータの膜面）が概ね平行であることを意味する。もっとも、「横向き」ないし「平行」なる用語は、厳密に解すべきではなく、一般常識ないし社会通念に照らして横向きないし（水平面と）略平行と認識できる程度の傾斜を有することは許容されるものとする。したがって、「横向き」は、水平面と主面のなす角度が０度という完全な平行である必要はなく、水平面と主面の成す角度が３０度未満、２０度未満、１０度未満、又は５度未満であってもよい。

[0029] 撥水多孔層

本発明の好ましい態様による撥水多孔層１９について以下に説明する。本態様の撥水多孔層は所定の通気性を有することが求められ、その気孔率は３０％以上が好ましく、より好ましくは３０～９０％、さらに好ましくは５０～８０％、特に好ましくは６０～７０％である。気孔率の測定は前述した触媒層の気孔率の測定と同様にして行えばよい。撥水多孔層１９の厚みは好ましくは０．０１～１ｍｍ、さらに好ましくは０．０１～０．１ｍｍである。撥水多孔層１９を構成する撥水多孔材の例としては、完全フッ素化樹脂、部分フッ素化樹脂、ポリフッ化ビニルといったフッ素樹脂が挙げられる。

[0030] また、多孔材を撥水性微粒子で被覆したものを撥水多孔層１９として用いてもよい。多孔材は通気性を有するものであれば特に限定されないが、好ましい例としては、樹脂多孔シート、金属メッシュ、及びカーボンシートが挙げられ、より好ましくは樹脂多孔シートである。撥水性微粒子の好ましい例としては、フッ素樹脂が挙げられる。

[0031] 撥水性及び通気性をもつ撥水多孔層１９で空気極層１６を覆うことで、充放電反応に必要なO_2は空気極外部と出入りができ、かつ、充電時に発生した水を空気極層１６内に留めることができる。空気極層１６内に残留した水は充電時の反応に使用される。このように水の反応が空気極層１６内で完結するため、外部からの加湿が不要となる。

[0032] ＬＤＨセパレータ

本発明の好ましい態様によるＬＤＨセパレータ１２について以下に説明する。なお、以下の説明は亜鉛空気二次電池を想定した記載となっているが、本態様によるＬＤＨセパレータ１２はリチウム空気二次電池等の他の金属空気二次電池にも適用可能である。前述したとおり、本態様のＬＤＨセパレータ１２は、図２に概念的に示されるように、多孔質基材１２ａと、ＬＤＨ及び／又はＬＤＨ様化合物である水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂとを含む。なお、図２においてＬＤＨセパレータ１２の上面と下面の間で水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂの領域が繋がっていないように描かれているが

、これは断面として二次元的に描かれているためであり、奥行きを考慮した三次元的にはＬＤＨセパレータ１２の上面と下面の間で水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂの領域が繋がっており、それによりＬＤＨセパレータ１２の水酸化物イオン伝導性が確保されている。多孔質基材１２ａは高分子材料製であり、多孔質基材１２ａの孔を水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂが塞いでいる。もっとも、多孔質基材１２ａの孔は完全に塞がれている必要はなく、残留気孔Ｐが僅かに存在しうる。このように高分子多孔質基材１２ａの孔を水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂで塞いで高度に緻密化することで、亜鉛デンドライトに起因する短絡をより一層効果的に抑制可能なＬＤＨセパレータ１２を提供することができる。

[0033] また、本態様のＬＤＨセパレータ１２は、水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂの有する水酸化物イオン伝導性に基づき、セパレータとして要求される所望のイオン伝導性を備えることは勿論のこと、可撓性及び強度にも優れている。これは、ＬＤＨセパレータ１２に含まれる高分子多孔質基材１２ａ自体の可撓性及び強度に起因するものである。すなわち、高分子多孔質基材１２ａの孔が水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂで十分に塞がれた形でＬＤＨセパレータ１２が緻密化されているため、高分子多孔質基材１２ａと水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂとが高度に複合化された材料として渾然一体化しており、それ故、セラミックス材料である水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂに起因する剛性や脆さが高分子多孔質基材１２ａの可撓性や強度によって相殺又は軽減されるといえる。

[0034] 本態様のＬＤＨセパレータ１２は残留気孔Ｐ（水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂで塞がれていない気孔）が極めて少ないものであることが望まれる。残留気孔Ｐに起因して、ＬＤＨセパレータ１２は、例えば０．０３％以上１．０％未満の平均気孔率を有しており、好ましくは０．０５％以上０．９５％以下、より好ましくは０．０５％以上０．９％以下、さらに好ましくは０．０５～０．８％、最も好ましくは０．０５～０．５％である。上記範囲内の平均気孔率であると、多孔質基材１２ａの孔が水酸化物イオン伝導層

状化合物１２ｂで十分に塞がれて極めて高度な緻密性をもたらし、それ故、亜鉛デンドライトに起因する短絡をより一層効果的に抑制することができる。また、有意に高いイオン伝導率を実現することができ、ＬＤＨセパレータ１２が水酸化物イオン伝導セパレータとしての十分な機能を呈することができる。平均気孔率の測定は、ａ）クロスセクションポリッシャ（ＣＰ）によりＬＤＨセパレータを断面研磨し、ｂ）ＦＥ－ＳＥＭ（電界放出形走査電子顕微鏡）により５０，０００倍の倍率で機能層の断面イメージを２視野取得し、ｃ）取得した断面イメージの画像データをもとに画像検査ソフト（例えばＨＤｅｖｅｌｏｐ、ＭＶＴｅｃＳｏｆｔｗａｒｅ製）を用いて２視野それぞれの気孔率を算出し、得られた気孔率の平均値を求めることにより行うことができる。

[0035] ＬＤＨセパレータ１２は水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂを含むセパレータであり、亜鉛二次電池に組み込まれた場合に、正極板と負極板とを水酸化物イオン伝導可能に隔離するものである。すなわち、ＬＤＨセパレータ１２は水酸化物イオン伝導セパレータとしての機能を呈する。したがって、ＬＤＨセパレータ１２はガス不透過性及び／又は水不透過性を有する。よって、ＬＤＨセパレータ１２はガス不透過性及び／又は水不透過性を有するほどに緻密化されているのが好ましい。なお、本明細書において「ガス不透過性を有する」とは、特許文献２及び３に記載されるように、水中で測定対象物の一面側にヘリウムガスを０．５ａｔｍの差圧で接触させても他面側からヘリウムガスに起因する泡の発生がみられないことを意味する。また、本明細書において「水不透過性を有する」とは、特許文献２及び３に記載されるように、測定対象物の一面側に接触した水が他面側に透過しないことを意味する。すなわち、ＬＤＨセパレータ１２がガス不透過性及び／又は水不透過性を有するということは、ＬＤＨセパレータ１２が気体又は水を通さない程の高度な緻密性を有することを意味し、透水性又はガス透過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。こうすることで、ＬＤＨセパレータ１２は、その水酸化物イオン伝導性に起因して水酸化物

イオンのみを選択的に通すものとなり、電池用セパレータとしての機能を呈することができる。このため、充電時に生成する亜鉛デンドライトによるセパレータの貫通を物理的に阻止して正負極間の短絡を防止するのに極めて効果的な構成となっている。ＬＤＨセパレータ１２は水酸化物イオン伝導性を有するため、正極板と負極板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板及び負極板における充放電反応を実現することができる。

[0036] ＬＤＨセパレータ１２は、単位面積あたりのＨｅ透過度が３．０ｃｍ／ｍｉｎ・ａｔｍ以下であるのが好ましく、より好ましくは２．０ｃｍ／ｍｉｎ・ａｔｍ以下、さらに好ましくは１．０ｃｍ／ｍｉｎ・ａｔｍ以下である。Ｈｅ透過度が３．０ｃｍ／ｍｉｎ・ａｔｍ以下であるセパレータは、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することができる。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、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×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。Ｈｅ透過度の測定は、後述する実施例の評価４に示される手順に従って好ましく行うことができる。

[0037] ＬＤＨセパレータ１２においては、ＬＤＨ及び／又はＬＤＨ様化合物である水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂが多孔質基材１２ａの孔を塞いでいる。一般的に知られているように、ＬＤＨは、複数の水酸化物基本層と、これら複数の水酸化物基本層間に介在する中間層とから構成される。水酸化物基本層は主として金属元素（典型的には金属イオン）とＯＨ基で構成される。ＬＤＨの中間層は、陰イオン及びH_2Oで構成される。陰イオンは１価以上の陰イオン、好ましくは１価又は２価のイオンである。好ましくは、ＬＤＨ中の陰イオンはOH^-及び／又はCO_3^{2-}を含む。また、ＬＤＨはその固有の性質に起因して優れたイオン伝導性を有する。

[0038] 一般的に、ＬＤＨは、$M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n}\cdot mH_2O$（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）の基本組成式で代表されるものとして知られている。上記基本組成式において、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、上記基本組成式において、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は水のモル数を意味する任意の数であり、０以上、典型的には０を超える又は１以上の実数である。もっとも、上記基本組成式は、一般にＬＤＨに関して代表的に例示される「基本組成」の式にすぎず、構成イオンを適宜置き換え可能なものである。例えば、上記基本組成式において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。

[0039] 例えば、ＬＤＨの水酸化物基本層は、Ｎｉ、Ａｌ、Ｔｉ及びＯＨ基を含むものであってもよい。中間層は、上述のとおり、陰イオン及びH_2Oで構成される。水酸化物基本層と中間層の交互積層構造自体は一般的に知られるＬＤＨの交互積層構造と基本的に同じであるが、本態様のＬＤＨは、ＬＤＨの水酸化物基本層をＮｉ、Ａｌ、Ｔｉ及びＯＨ基を含む所定の元素ないしイオンで構成することで、優れた耐アルカリ性を呈することができる。その理由は必ずしも定かではないが、本態様のＬＤＨは、従来はアルカリ溶液に溶出しやすいと考えられていたＡｌが、Ｎｉ及びＴｉとの何らかの相互作用によりアルカリ溶液に溶出しにくくなるためと考えられる。そうでありながらも、本態様のＬＤＨは、アルカリ二次電池用セパレータとしての使用に適した高いイオン伝導性も呈することができる。ＬＤＨ中のＮｉはニッケルイオンの形態を採りうる。ＬＤＨ中のニッケルイオンは典型的にはNi^{2+}であると考えられるが、Ni^{3+}等の他の価数もありうるため、特に限定されない。ＬＤＨ中のＡｌはアルミニウムイオンの形態を採りうる。ＬＤＨ中のアルミニウムイオンは典型的にはAl^{3+}であると考えられるが、他の価数もありうるため、特に限定されない。ＬＤＨ中のＴｉはチタンイオンの形態を採りうる。ＬＤＨ中のチタンイオンは典型的にはTi^{4+}であると考えられるが、Ti^{3+}等の他の価数もありうるため、特に限定されない。水酸化物基本層は、Ｎｉ、Ａｌ、Ｔｉ及びＯＨ基を含んでいさえすれば、他の元素ないしイオンを含んでいてもよい。もっとも、水酸化物基本層は、Ｎｉ、Ａｌ、Ｔｉ及びＯＨ

基を主要構成要素として含むのが好ましい。すなわち、水酸化物基本層は、主としてＮｉ、Ａｌ、Ｔｉ及びＯＨ基からなるのが好ましい。したがって、水酸化物基本層は、Ｎｉ、Ａｌ、Ｔｉ、ＯＨ基及び場合により不可避不純物で構成されるのが典型的である。不可避不純物は製法上不可避的に混入されうる任意元素であり、例えば原料や基材に由来してＬＤＨ中に混入しうる。上記のとおり、Ｎｉ、Ａｌ及びＴｉの価数は必ずしも定かではないため、ＬＤＨを一般式で厳密に特定することは非実際的又は不可能である。仮に水酸化物基本層が主としてNi^{2+}、Al^{3+}、Ti^{4+}及びＯＨ基で構成されるものと想定した場合には、対応するＬＤＨは、一般式：$Ni^{2+}_{1-x-y}Al^{3+}_{x}Ti^{4+}_{y}(OH)_{2}A^{n-}_{(x+2y)/n}\cdot mH_{2}O$（式中、$A^{n-}$はｎ価の陰イオン、ｎは１以上の整数、好ましくは１又は２であり、０＜ｘ＜１、好ましくは０．０１≦ｘ≦０．５、０＜ｙ＜１、好ましくは０．０１≦ｙ≦０．５、０＜ｘ＋ｙ＜１、ｍは０以上、典型的には０を超える又は１以上の実数である）なる基本組成で表すことができる。もっとも、上記一般式はあくまで「基本組成」と解されるべきであり、Ni^{2+}、Al^{3+}、Ti^{4+}等の元素がＬＤＨの基本的特性を損なわない程度に他の元素又はイオン（同じ元素の他の価数の元素又はイオンや製法上不可避的に混入されうる元素又はイオンを含む）で置き換え可能なものとして解されるべきである。

[0040] ＬＤＨ様化合物は、ＬＤＨとは呼べないかもしれないがそれに類する層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物である。好ましいＬＤＨ様化合物については、後述するものとする。従来のＬＤＨの代わりに、水酸化物イオン伝導物質として、後述する所定組成を有する層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物であるＬＤＨ様化合物を用いることにより、耐アルカリ性に優れ、かつ、亜鉛デンドライトに起因する短絡をより一層効果的に抑制可能な水酸化物イオン伝導セパレータを提供することができる。

[0041] 前述したとおり、ＬＤＨセパレータ１２は水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂと多孔質基材１２ａとを含み（典型的には多孔質基材１２ａ及び水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂからなり）、ＬＤＨセパレータ１２は水酸

化物イオン伝導性及びガス不透過性を呈するように（それ故水酸化物イオン伝導性を呈するＬＤＨセパレータとして機能するように）水酸化物イオン伝導層状化合物が多孔質基材の孔を塞いでいる。水酸化物イオン伝導層状化合物１２ｂは高分子多孔質基材１２ａの厚さ方向の全域にわたって組み込まれているのが特に好ましい。ＬＤＨセパレータの厚さは、好ましくは３～８０μｍであり、より好ましくは３～６０μｍ、さらに好ましくは３～４０μｍである。

[0042] 多孔質基材１２ａは高分子材料製である。高分子多孔質基材１２ａには、１）可撓性を有する（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。また、上記１）の可撓性に由来する利点を活かして、５）高分子材料製の多孔質基材を含むＬＤＨセパレータを簡単に折り曲げる又は封止接合することができるとの利点もある。高分子材料の好ましい例としては、ポリスチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂（四フッ素化樹脂：ＰＴＦＥ等）、セルロース、ナイロン、ポリエチレン及びそれらの任意の組合せが挙げられる。より好ましくは、加熱プレスに適した熱可塑性樹脂という観点から、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、フッ素樹脂（四フッ素化樹脂：ＰＴＦＥ等）、ナイロン、ポリエチレン及びそれらの任意の組合せ等が挙げられる。上述した各種の好ましい材料はいずれも電池の電解液に対する耐性として耐アルカリ性を有するものである。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又はポリエチレンである。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。このような高分子多孔質基材として、市販の高分子微多孔膜を好ましく用いることができる。

[0043] 本態様のＬＤＨセパレータは、（ｉ）高分子多孔質基材を用いて公知の方法（例えば特許文献１～３を参照）に従い水酸化物イオン伝導層状化合物含有複合材料を作製し、（ｉｉ）この水酸化物イオン伝導層状化合物含有複合材料をプレスすることにより製造することができる。プレス手法は、例えばロールプレス、一軸加圧プレス、ＣＩＰ（冷間等方圧加圧）等であってよく、特に限定されないが、好ましくはロールプレスである。このプレスは加熱しながら行うのが高分子多孔質基材を軟化させることで、多孔質基材の孔を水酸化物イオン伝導層状化合物で十分に塞ぐことができる点で好ましい。十分に軟化する温度として、例えば、ポリプロピレンやポリエチレンの場合は６０～２００℃で加熱するのが好ましい。このような温度域でロールプレス等のプレスを行うことで、ＬＤＨセパレータの残留気孔に由来する平均気孔率を大幅に低減することができる。その結果、ＬＤＨセパレータを極めて高度に緻密化することができ、それ故、亜鉛デンドライトに起因する短絡をより一層効果的に抑制することができる。ロールプレスを行う際、ロールギャップ及びロール温度を適宜調整することで残留気孔の形態を制御することができ、それにより所望の緻密性ないし平均気孔率のＬＤＨセパレータを得ることができる。

[0044] プレスされる前の水酸化物イオン伝導層状化合物含有複合材料（すなわち粗ＬＤＨセパレータ）の製造方法は特に限定されず、既に知られるＬＤＨ含有機能層及び複合材料（すなわちＬＤＨセパレータ）の製造方法（例えば特許文献１～３を参照）の諸条件を適宜変更することにより作製することができる。例えば、（１）多孔質基材を用意し、（２）多孔質基材に酸化チタンゾル或いはアルミナ及びチタニアの混合ゾルを塗布して熱処理することで酸化チタン層或いはアルミナ・チタニア層を形成させ、（３）ニッケルイオン（Ni^{2+}）及び尿素を含む原料水溶液に多孔質基材を浸漬させ、（４）原料水溶液中で多孔質基材を水熱処理して、水酸化物イオン伝導層状化合物含有

機能層を多孔質基材上及び／又は多孔質基材中に形成させることにより、水酸化物イオン伝導層状化合物含有機能層及び複合材料（すなわちＬＤＨセパレータ）を製造することができる。特に、上記工程（２）において酸化チタン層或いはアルミナ・チタニア層を多孔質基材に形成することで、水酸化物イオン伝導層状化合物の原料を与えるのみならず、水酸化物イオン伝導層状化合物結晶成長の起点として機能させて多孔質基材の中に高度に緻密化された水酸化物イオン伝導層状化合物含有機能層をムラなく均一に形成することができる。また、上記工程（３）において尿素が存在することで、尿素の加水分解を利用してアンモニアが溶液中に発生することによりｐＨ値が上昇し、共存する金属イオンが水酸化物を形成することにより水酸化物イオン伝導層状化合物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水酸化物イオン伝導層状化合物を得ることができる。

[0045] 特に、多孔質基材が高分子材料で構成され、機能層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複合材料（すなわちＬＤＨセパレータ）を作製する場合、上記（２）におけるアルミナ及びチタニアの混合ゾルの基材への塗布を、混合ゾルを基材内部の全体又は大部分に浸透させるような手法で行うのが好ましい。こうすることで最終的に多孔質基材内部の大半又はほぼ全部の孔を水酸化物イオン伝導層状化合物で埋めることができる。好ましい塗布手法の例としては、ディップコート、ろ過コート等が挙げられ、特に好ましくはディップコートである。ディップコート等の塗布回数を調整することで、混合ゾルの付着量を調整することができる。ディップコート等により混合ゾルが塗布された基材は、乾燥させた後、上記（３）及び（４）の工程を実施すればよい。

[0046] ＬＤＨ様化合物

本発明の好ましい態様によれば、ＬＤＨセパレータは、ＬＤＨ様化合物を含むものであることができる。ＬＤＨ様化合物の定義は前述したとおりである。好ましいＬＤＨ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ＬＤＨ様化合物が$In(OH)_3$との混合物の形態で存在する。

[0047] 本発明の好ましい態様（ａ）によれば、ＬＤＨ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ＬＤＨ様化合物は、Ｍｇ、Ｔｉ、所望によりＹ及び所望によりＡｌ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。

[0048] 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°≦２θ≦１０°の範囲に、より典型的には７°≦２θ≦１０°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H_2O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２θ＝１１～１２°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。

[0049] 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Ａｌ／（Ｍｇ＋Ｔｉ＋Ｙ＋Ａｌ）の原子比は０～０．０５であるのが好ましく、より好ましくは０～０．０３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０．１～０．４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・インストゥルメンツ社製）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。

[0050] 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。

[0051] 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０．５０～０．８５であるのが好ましく、より好ましくは０．５６～０．８１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・インストゥルメンツ社製）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。

[0052] 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様化合物に含まれうる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、$In(OH)_3$の形成等に由来してＬＤＨ様化合物中に不可避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：$M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2A^{n-}_{x/n}\cdot mH_2O$（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。

[0053] 上記態様（ｃ）による混合物はＬＤＨ様化合物のみならず$In(OH)_3$を

も含む（典型的にはＬＤＨ様化合物及びＩｎ（ＯＨ）$_3$で構成される）。Ｉｎ（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Ｉｎ（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。Ｉｎ（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、Ｉｎ（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。Ｉｎ（ＯＨ）$_3$はＸ線回折により同定することができる。

実施例

[0054] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0055] 例Ａ１

ＬＤＨセパレータを以下の手順で作製し、その評価を行った。

[0056] （１）高分子多孔質基材の準備

気孔率５０％、平均気孔径０．１μｍ及び厚さ２０μｍの市販のポリエチレン微多孔膜を高分子多孔質基材として用意し、２．０ｃｍ×２．０ｃｍの大きさになるように切り出した。

[0057] （２）高分子多孔質基材へのアルミナ・チタニアゾルコート

無定形アルミナ溶液（ＡＩ－ＭＬ１５、多木化学株式会社製）と酸化チタンゾル溶液（Ｍ６、多木化学株式会社製）をＴｉ／ＡＩ（モル比）＝２となるように混合して混合ゾルを作製した。混合ゾルを、上記（１）で用意された基材へディップコートにより塗布した。ディップコートは、混合ゾル１００ｍＩに基材を浸漬させてから垂直に引き上げ、９０℃の乾燥機中で５分間乾燥させることにより行った。

[0058] （３）原料水溶液の作製

原料として、硝酸ニッケル六水和物（Ｎｉ（ＮＯ$_3$）$_2$・６Ｈ$_2$Ｏ、関東化学株式会社製、及び尿素（（ＮＨ$_2$）$_2$ＣＯ、シグマアルドリッチ製）を用意した。０．０１５ｍｏＩ／Ｌとなるように、硝酸ニッケル六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７５ｍＩとした。得ら

れた溶液を攪拌した後、溶液中に尿素／NO_3^-（モル比）＝１６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。

[0059]（４）水熱処理による成膜

テフロン（登録商標）製密閉容器（オートクレーブ容器、内容量１００ｍｌ、外側がステンレス製ジャケット）に原料水溶液とディップコートされた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１２０℃で２４時間水熱処理を施すことにより基材表面と内部にＬＤＨの形成を行った。所定時間の経過後、基材を密閉容器から取り出し、イオン交換水で洗浄し、７０℃で１０時間乾燥させて、多孔質基材の孔内にＬＤＨを形成させた。こうして、ＬＤＨを含む複合材料を得た。

[0060]（５）ロールプレスによる緻密化

上記ＬＤＨを含む複合材料を、１対のＰＥＴフィルム（東レ株式会社製、ルミラー（登録商標）、厚さ４０μｍ）で挟み、ロール回転速度３ｍｍ／ｓ、ロール温度１２０℃、ロールギャップ６０μｍにてロールプレスを行い、ＬＤＨセパレータを得た。

[0061]（６）評価結果

得られたＬＤＨセパレータに対して以下の評価を行った。

[0062] 評価１：ＬＤＨセパレータの同定

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、ＬＤＨセパレータの結晶相を測定してＸＲＤプロファイルを得た。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ＬＤＨ（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。本例のＬＤＨセパレータは、ＬＤＨ（ハイドロタルサイト類化合物）であることが同定された。

[0063] 評価２：厚さの測定

マイクロメータを用いてＬＤＨセパレータの厚さを測定した。３箇所で厚

さを測定し、それらの平均値をＬＤＨセパレータの厚さとして採用した。その結果、本例のＬＤＨセパレータの厚さは１３μｍであった。

[0064] 評価３：平均気孔率測定

クロスセクションポリッシャ（ＣＰ）により、ＬＤＨセパレータを断面研磨し、ＦＥ－ＳＥＭ（ＵＬＴＲＡ５５、カールツァイス製）により、５０，０００倍の倍率でＬＤＨセパレータの断面イメージを２視野取得した。この画像データをもとに、画像検査ソフト（ＨＤｅｖｅｌｏｐ、ＭＶＴｅｃＳｏｆｔｗａｒｅ製）を用いて、２視野それぞれの気孔率を算出し、それらの平均値をＬＤＨセパレータの平均気孔率とした。その結果、本例のＬＤＨセパレータの平均気孔率は０．８％であった。

[0065] 評価４：Ｈｅ透過測定

Ｈｅ透過性の観点からＬＤＨセパレータ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４Ａ及び図４Ｂ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ＬＤＨセパレータ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。

[0066] 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、ＬＤＨセパレータ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治具３２４（ＡＢＳ樹脂製）に取り付けた。この治具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、ＬＤＨセパレータ３１８、治具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。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。

[0067] 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ＬＤＨセパレータ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ＬＤＨセパレータに加わる差圧Ｐ（ａｔｍ）、及びＨｅガスが透過する膜面積Ｓ（cm^2）を用いて、Ｆ／（Ｐ×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０．０５～０．９０ａｔｍの範囲内となるように供給された。その結果、ＬＤＨセパレータの単位面積あたりのＨｅ透過度は０．０ｃｍ／ｍｉｎ・ａｔｍであった。

[0068] 評価５：セパレータ表面の微構造観察

ＬＤＨセパレータの表面をＳＥＭで観察したところ、図５に示されるように、無数のＬＤＨ板状粒子がＬＤＨセパレータの主面に垂直又は斜めに結合している様子が観察された。

[0069] 例Ｂ１～Ｂ３

例Ａ１で作製したＬＤＨセパレータ上に界面層及び触媒層の２層を備えた、空気極／セパレータ接合体を以下の手順で作製し、その評価を行った。

[0070] （１）触媒層の作製

（１ａ）導電性多孔質基材への酸化鉄ゾルコート

イオン交換水で希釈して濃度５重量％に調整した酸化鉄ゾル（多木化学株式会社製、Ｆｅ－Ｃ１０、酸化鉄濃度１０重量％）１０ｍｌをビーカーに入れ、その中にカーボンペーパー（東レ製、ＴＧＰ－Ｈ－０６０、厚さ２００μｍ）を浸漬させた。このビーカーに対して真空引きを行い、カーボンペー

パー内へ酸化鉄ゾルを十分に浸透させた。ビーカーからピンセットを用いてカーボンペーパーを引き上げ、８０℃で３０分間乾燥させて、酸化鉄粒子が付着したカーボンペーパーを基材として得た。

[0071] （１ｂ）原料水溶液の作製

原料として、硝酸ニッケル六水和物（Ｎｉ（NO_3）$_2$・６H_2O、関東化学株式会社製、及び尿素（（NH_2）$_2$ＣＯ、三井化学株式会社製）を用意した。０．０３ｍｏｌ／Ｌとなるように、硝酸ニッケル六水和物を秤量してビーカーに入れ、そこにイオン交換水を加えて全量を７５ｍｌとした。得られた溶液を攪拌した後、溶液中に尿素を０．９６ｍｏｌ／ｌとなるよう尿素を加え、更に攪拌して原料水溶液を得た。

[0072] （１ｃ）水熱処理による成膜

テフロン（登録商標）製密閉容器（オートクレーブ容器、内容量１００ｍｌ、外側がステンレス製ジャケット）に上記（１ｂ）で作製した原料水溶液と上記（１ａ）で作製した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１２０℃で２０時間水熱処理を施すことにより基材内部繊維表面にＬＤＨ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、８０℃で３０分乾燥させて、触媒層を空気極層として得た。得られた触媒層の微細構造をＳＥＭで観察したところ、図６Ａ～６Ｃに示される画像が得られた。図６Ｂは、図６Ａに示されるカーボンペーパーを構成するカーボン繊維表面の拡大画像であり、図６Ｃは図６Ａに示されるカーボン繊維の表面付近の断面拡大画像である。これらの図から、カーボンペーパーを構成するカーボン繊維の表面に無数のＬＤＨ板状粒子が垂直又は斜めに結合し、かつ、それらのＬＤＨ板状粒子が互いに連結している様子が観察された。

[0073] 得られた触媒層の気孔率を水銀圧入法により測定したところ、７６％であった。

[0074] （２）触媒層とＬＤＨセパレータとの接合

エタノール（関東化学株式会社製、純度９９．５％）にカーボン粉末（デンカ株式会社製、デンカブラック）を５重量％添加し、超音波で分散させて、カーボンスラリーを作製した。例Ａ１で得られたＬＤＨセパレータ上に、得られたスラリーをスピンコートで塗布した後に、触媒層（空気極層）を載せた。触媒層の上に重しを乗せて大気中８０℃で２時間乾燥させた。こうして、ＬＤＨセパレータ上に触媒層（厚さ２００μｍ）で構成される空気極層を形成した。このとき、ＬＤＨセパレータと空気極層との間には（ＬＤＨセパレータに由来する）ＬＤＨ板状粒子と（カーボンスラリー由来の）カーボンを含む界面層（厚さ０．２μｍ）が同時に形成された。例Ｂ３についてのみ、触媒層（空気極層）上にＰＴＦＥ多孔質フィルム（中興化成工業株式会社製、ＳＥＦ－０１０）を貼り付けて撥水多孔層（気孔率：６５％）を形成した。こうして、撥水多孔層無しの空気極／セパレータ接合体（例Ｂ１及びＢ２）と、撥水多孔層付き空気極／セパレータ接合体（例Ｂ３）とを得た。

[0075] （３）評価セルの組み立て及び評価

空気極／セパレータ接合体、ＬＤＨセパレータ側に金属亜鉛板を負極として、負極が上になるよう積層した。得られた積層物を、ＬＤＨセパレータの外周部に封止部材を密着可能に咬ませた状態で押さえ冶具で挟み込み、ねじで堅く固定した。この押さえ冶具は、酸素導入口を空気極側に、電解液を導入可能な注液口を金属亜鉛板側に有するものである。こうして得られた組立品の負極側の部分に、酸化亜鉛を飽和させた５．４ＭのＫＯＨ水溶液を加えて、評価セルとした。

[0076] 電気化学測定装置（北斗電工株式会社製、ＨＺ－Ｐｒｏ Ｓ１２）を用いて評価セルの充放電特性を以下の条件：

・加湿あり空気極ガス：水蒸気飽和（２５℃）酸素（流量２００ｃｃ／ｍｉｎ）（例Ｂ１のみ）

・加湿なし空気極ガス：酸素（流量２００ｃｃ／ｍｉｎ）（例Ｂ２及びＢ３のみ）

・充放電電流密度：２ｍＡ／ｃｍ^2

・充放電時間：１０分充電／１０分放電

測定した。結果は、図７に示されるとおりであった。図７において、横軸はサイクル数を、縦軸は各充放電の終止電圧をそれぞれ示す。図７から、加湿なし空気極ガスを使用した例Ｂ２（比較例）では、６サイクル付近で放電電圧が下がり始めているが、撥水多孔層で空気極を覆った例Ｂ３（実施例）では、加湿あり空気極ガスを使用した例Ｂ１（参考例）とほぼ同等の高い充放電電圧を示しており、高い充放電効率を実現できることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] 水酸化物イオン伝導セパレータと、

前記水酸化物イオン伝導セパレータの一面側を覆う、水酸化物イオン伝導材料及び導電性材料を含む界面層と、

前記界面層上に設けられ、多孔性集電体及びその表面を覆う層状複水酸化物（ＬＤＨ）で構成される触媒層を含む空気極層と、

前記空気極の、前記水酸化物イオン伝導セパレータと反対側の面を覆う、撥水多孔層と、

を備えた、空気極／セパレータ接合体。

[請求項2] 前記撥水多孔層を構成する撥水多孔材が、フッ素樹脂材料を含む、請求項１に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項3] 前記フッ素樹脂材料が、完全フッ素化樹脂、部分フッ素化樹脂、ポリフッ化ビニル、及びフッ素化樹脂共重合体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２に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項4] 前記撥水多孔層が、撥水性微粒子で被覆された多孔材で構成される、請求項１に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項5] 前記撥水性微粒子が、フッ素樹脂材料を含む、請求項４に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項6] 前記多孔材が、高分子材料、金属メッシュ、及びカーボンシート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又は５に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項7] 前記撥水多孔層が、０．０１～１ｍｍの厚さを有する、請求項１～６のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項8] 前記撥水多孔層が、３０％以上の気孔率を有する、請求項１～７のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項9] 前記界面層に含まれる前記水酸化物イオン伝導材料が、前記水酸化物イオン伝導セパレータに含まれる水酸化物イオン伝導材料と同種の

材料である、請求項１～８のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項10] 前記界面層に含まれる前記水酸化物イオン伝導材料、及び前記水酸化物イオン伝導セパレータに含まれる水酸化物イオン伝導材料がいずれもＬＤＨ及び／又はＬＤＨ様化合物である、請求項９に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項11] 前記界面層に含まれる前記導電性材料が、炭素材料を含む、請求項１～１０のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項12] 前記炭素材料が、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェン、及び還元酸化グラフェン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１１に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項13] 前記触媒層が、６０％以上の気孔率を有する、請求項１～１２のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項14] 前記触媒層に含まれるＬＤＨが複数のＬＤＨ板状粒子の形態を有し、該複数のＬＤＨ板状粒子が前記多孔性集電体の表面に対して垂直又は斜めに結合している、請求項１～１３のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項15] 前記触媒層において前記複数のＬＤＨ板状粒子が互いに連結している、請求項１４に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項16] 前記多孔性集電体が、カーボン、ニッケル、ステンレス、及びチタン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、請求項１～１５のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項17] 前記多孔性集電体が、０．１～１ｍｍの厚さを有する、請求項１～１６のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項18] 前記触媒層が、水酸化物イオン伝導材料、導電性材料、有機高分子、及び空気極触媒を含む混合物（ただし、水酸化物イオン伝導材料は空気極触媒と同一材料でありうる、また、導電性材料は空気極触媒と

同一材料でありうる）を含む、請求項１～１７のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

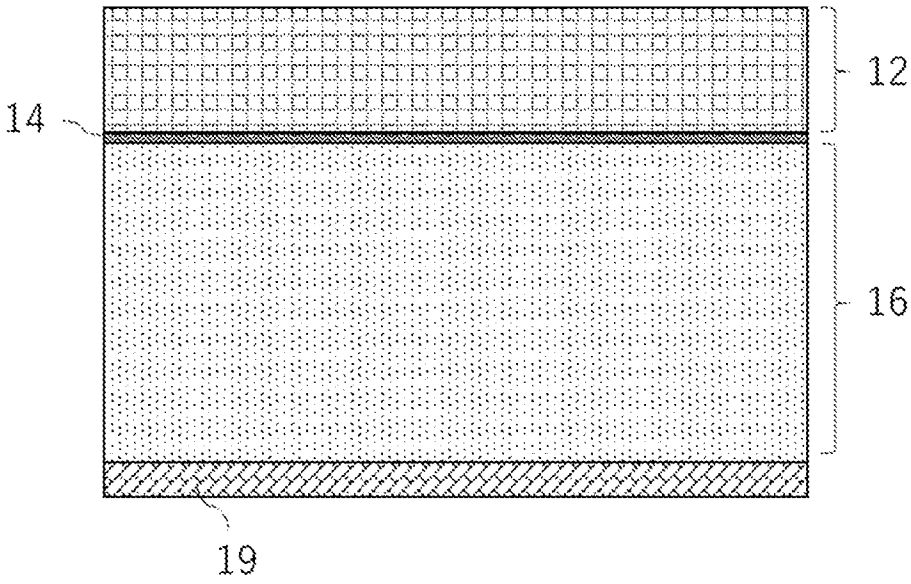
[請求項19] 前記水酸化物イオン伝導セパレータが、層状複水酸化物（ＬＤＨ）セパレータである、請求項１～１８のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体。

[請求項20] 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１９に記載の空気極／セパレータ接合体。

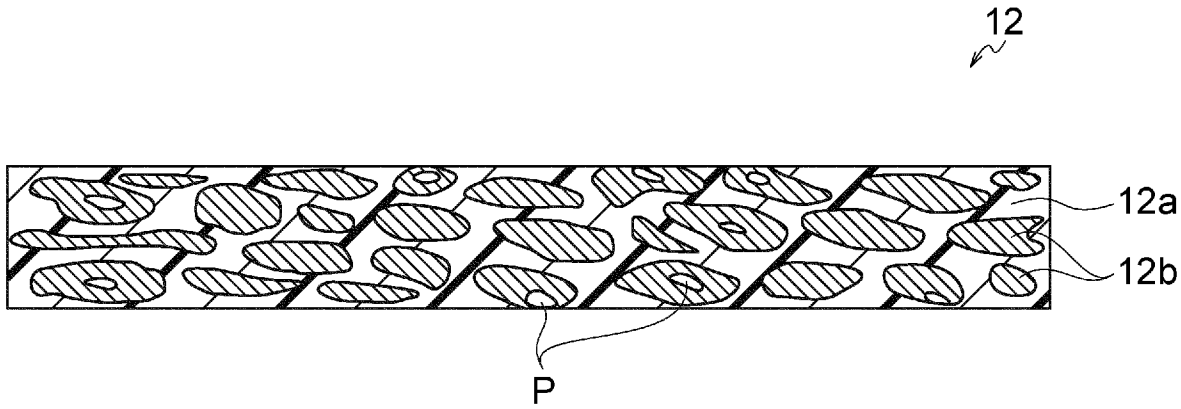
[請求項21] 請求項１～２０のいずれか一項に記載の空気極／セパレータ接合体と、金属負極と、電解液とを備え、前記電解液が前記水酸化物イオン伝導セパレータを介して前記空気極層と隔離されており、

上から順に、前記金属負極、前記水酸化物イオン伝導セパレータ、前記空気極層、及び前記撥水多孔層が位置するように積層された、金属空気二次電池。

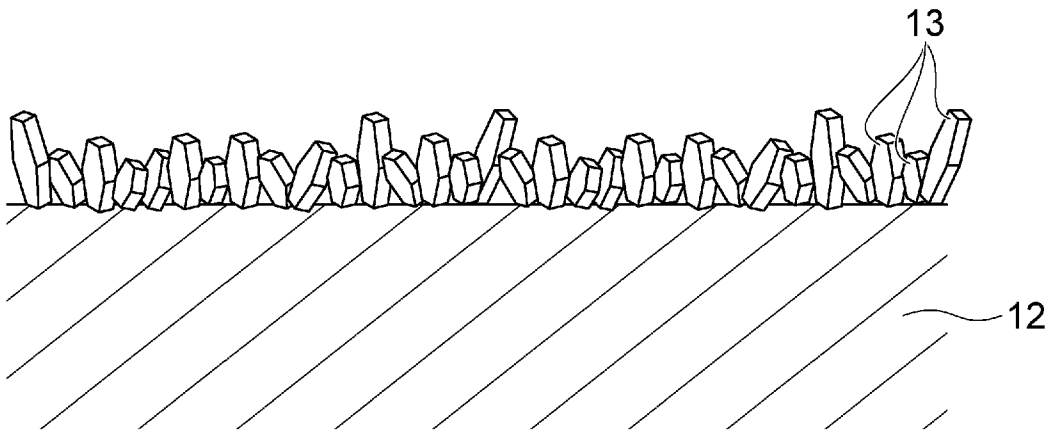
[図1]



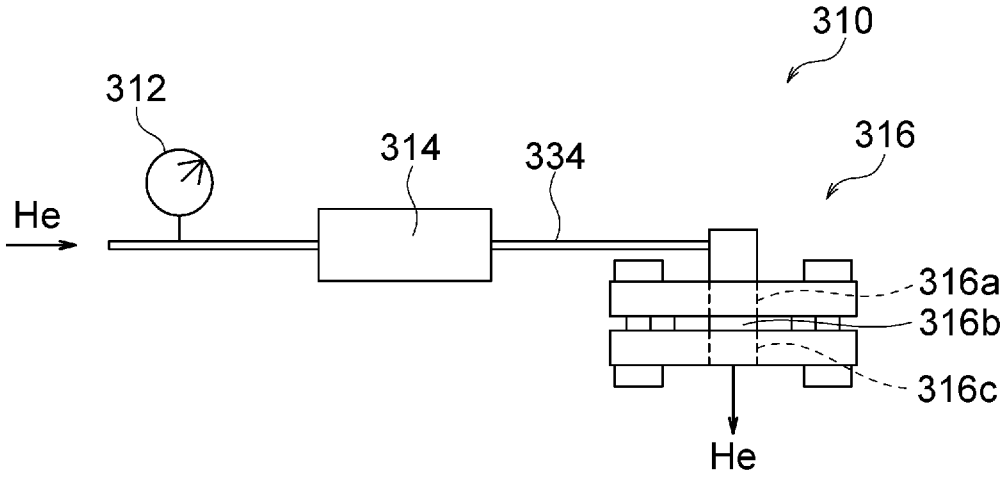
[図2]



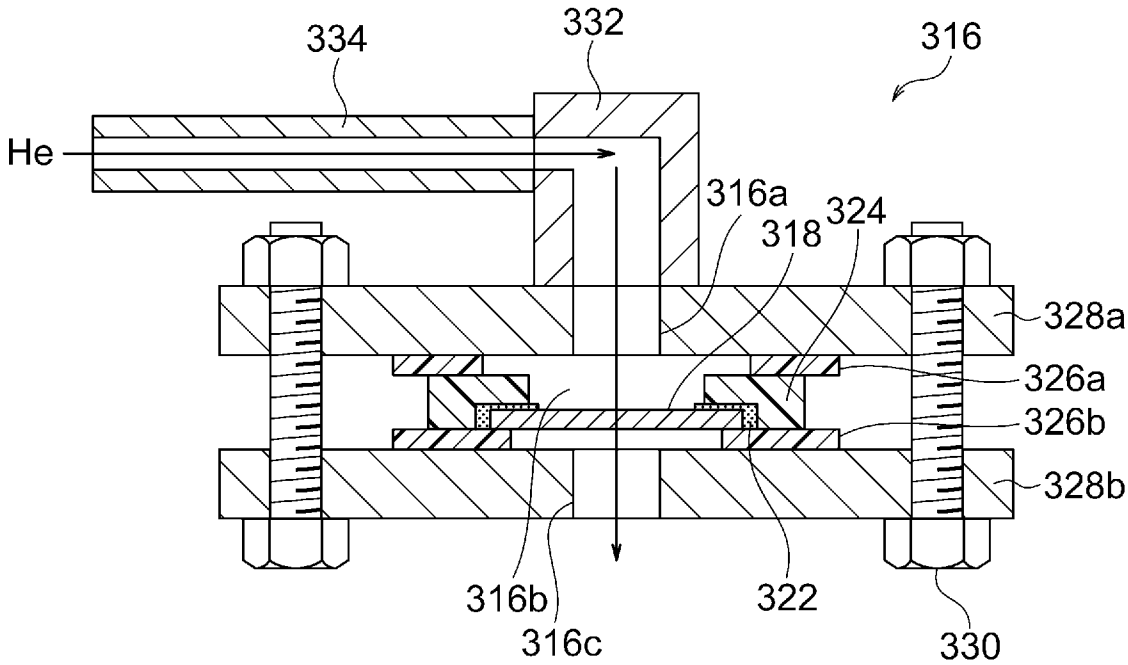
[図3]



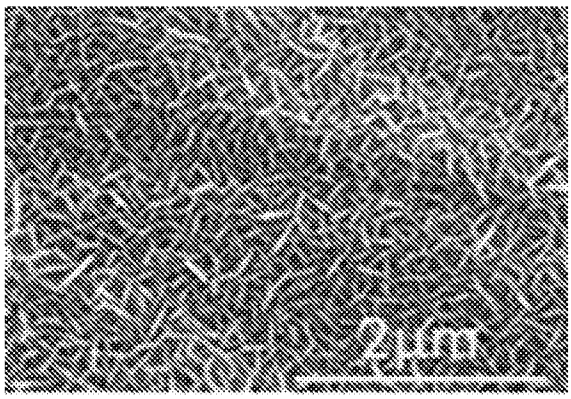
[図4A]


310
312
314
334
316
He
316a
316b
316c
He

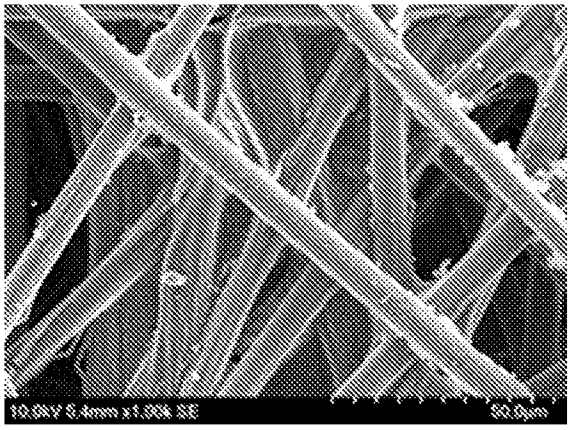
[図4B]


334
332
316
He
316a
318
324
328a
326a
326b
328b
316b
316c
322
330

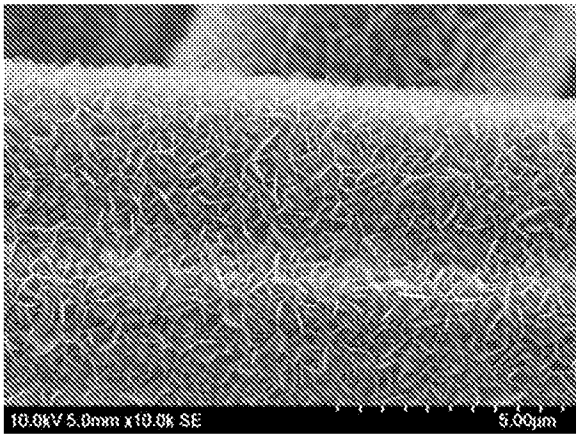
[図5]


2μm

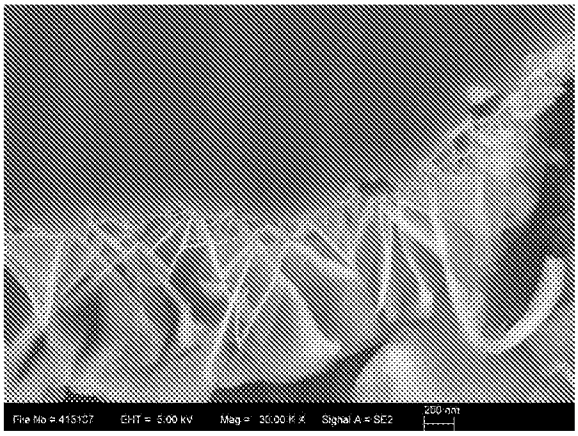
[図6A]



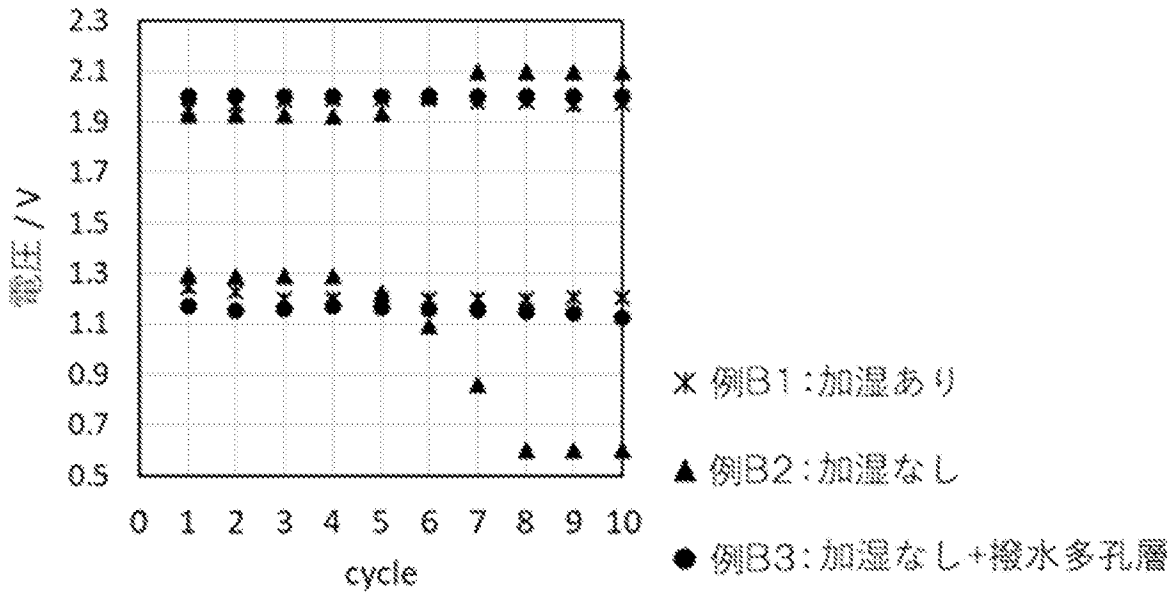
[図6B]


10.0kV 5.0mm x10.0k SE
5.00μm

[図6C]


File No = 415107 EHT = 5.00 kV Mag = 30.00 K X Signal A = SE2
200 nm

[図7]


2.3
2.1
1.9
1.7
1.5
1.3
1.1
0.9
0.7
0.5
電圧 / V
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
cycle
× 例B1：加湿あり
▲ 例B2：加湿なし
● 例B3：加湿なし+撥水多孔層

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/043185

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 12/08(2006.01)i; ***H01M 4/86***(2006.01)i; ***H01M 50/434***(2021.01)i; ***H01M 50/451***(2021.01)i; ***H01M 50/46***(2021.01)i
FI: H01M12/08 K; H01M50/434; H01M50/46; H01M50/451; H01M4/86 M; H01M4/86 B; H01M4/86 H

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)

H01M12/08; H01M4/86; H01M50/434; H01M50/451; H01M50/46

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/246178 A1 (NGK INSULATORS LTD) 10 December 2020 (2020-12-10) entire text, all drawings	1-21
A	WO 2020/246177 A1 (NGK INSULATORS LTD) 10 December 2020 (2020-12-10) entire text, all drawings	1-21
A	WO 2020/246176 A1 (NGK INSULATORS LTD) 10 December 2020 (2020-12-10) entire text, all drawings	1-21
A	WO 2015/119041 A1 (SHARP KK) 13 August 2015 (2015-08-13) entire text, all drawings	1-21
A	JP 2003-151647 A (TOSHIBA BATTERY CO LTD) 23 May 2003 (2003-05-23) entire text, all drawings	1-21
A	JP 9-82372 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 28 March 1997 (1997-03-28) entire text, all drawings	1-21

☐ 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	Date of mailing of the international search report
12 January 2022	**25 January 2022**
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/JP2021/043185

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/246178 A1	10 December 2020	(Family: none)	
WO 2020/246177 A1	10 December 2020	(Family: none)	
WO 2020/246176 A1	10 December 2020	(Family: none)	
WO 2015/119041 A1	13 August 2015	(Family: none)	
JP 2003-151647 A	23 May 2003	(Family: none)	
JP 9-82372 A	28 March 1997	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/043185

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 12/08(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 50/434(2021.01)i; H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/46(2021.01)i
FI: H01M12/08 K; H01M50/434; H01M50/46; H01M50/451; H01M4/86 M; H01M4/86 B; H01M4/86 H

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））

H01M12/08; H01M4/86; H01M50/434; H01M50/451; H01M50/46

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
A	WO 2020/246178 A1 (日本碍子株式会社) 10.12.2020 (2020-12-10) 全文，全図	1-21
A	WO 2020/246177 A1 (日本碍子株式会社) 10.12.2020 (2020-12-10) 全文，全図	1-21
A	WO 2020/246176 A1 (日本碍子株式会社) 10.12.2020 (2020-12-10) 全文，全図	1-21
A	WO 2015/119041 A1 (シャープ株式会社) 13.08.2015 (2015-08-13) 全文，全図	1-21
A	JP 2003-151647 A (東芝電池株式会社) 23.05.2003 (2003-05-23) 全文，全図	1-21
A	JP 9-82372 A (松下電器産業株式会社) 28.03.1997 (1997-03-28) 全文，全図	1-21

☐ 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	国際調査報告の発送日
12.01.2022	25.01.2022

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）
菊地　リチャード平八郎 4X 6218
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/043185

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/246178 A1	10.12.2020	（ファミリーなし）	
WO 2020/246177 A1	10.12.2020	（ファミリーなし）	
WO 2020/246176 A1	10.12.2020	（ファミリーなし）	
WO 2015/119041 A1	13.08.2015	（ファミリーなし）	
JP 2003-151647 A	23.05.2003	（ファミリーなし）	
JP 9-82372 A	28.03.1997	（ファミリーなし）	