(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B1)　(11)特許番号

特許第5936788号
(P5936788)

(45)発行日　平成28年6月22日(2016.6.22)　(24)登録日　平成28年5月20日(2016.5.20)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 10/30	(2006.01)	H01M	10/30	A
H01M 2/16	(2006.01)	H01M	10/30	Z
H01M 4/24	(2006.01)	H01M	2/16	M
H01M 4/32	(2006.01)	H01M	4/24	H
		H01M	4/32	

請求項の数 22　(全 30 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2015-547588(P2015-547588)
(86)(22)出願日　平成27年5月27日(2015.5.27)
(86)国際出願番号　PCT/JP2015/065225
審査請求日　平成27年10月6日(2015.10.6)
(31)優先権主張番号　特願2014-141710(P2014-141710)
(32)優先日　平成26年7月9日(2014.7.9)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町２番５６号
(74)代理人　100113365
弁理士　高村　雅晴
(74)代理人　100131842
弁理士　加島　広基
(72)発明者　林　洋志
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
(72)発明者　山田　直仁
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ニッケル亜鉛電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水酸化ニッケル及び／又はオキシ水酸化ニッケルを含んでなる正極と、
前記正極が浸漬される、アルカリ金属水酸化物を含んでなる正極電解液と、
亜鉛及び／又は酸化亜鉛を含んでなる負極と、
前記負極が浸漬される、アルカリ金属水酸化物を含んでなる負極電解液と、
前記正極、前記正極電解液、前記負極、及び前記負極電解液を収容する密閉容器と、
前記密閉容器内に、前記正極及び前記正極電解液を収容する正極室と、前記負極及び前記負極電解液を収容する負極室とを区画するように設けられ、水酸化物イオン伝導性を有するが透水性を有しない、無機固体電解質体からなるセパレータと、
を備えたニッケル亜鉛電池であって、前記正極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が、前記負極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度と異なり、
満充電状態から放電末状態にわたる又は放電末状態から満充電状態にわたる、前記負極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の平均濃度が、前記正極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の平均濃度よりも高い、ニッケル亜鉛電池。
【請求項２】
前記正極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が１～９Ｍである、請求項１に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項３】
前記負極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が３～１８Ｍである、請求項１又

は２に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項４】
満充電状態において、前記正極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が、前記負極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度よりも低い、請求項１～３のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項５】
放電末状態において、前記正極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が、前記負極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度よりも高い、請求項１～４のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項６】
前記ニッケル亜鉛電池が放電末状態であり、前記正極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が、前記負極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度よりも高い、請求項１～５のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項７】
前記ニッケル亜鉛電池が満充電状態であり、前記正極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が、前記負極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度よりも低い、請求項１～５のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項８】
前記アルカリ金属水酸化物が水酸化カリウムである、請求項１～７のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項９】
前記正極電解液が水酸化カリウム水溶液であり、前記負極電解液が$Zn(OH)_4^{2-}$を含む水酸化カリウム水溶液である、請求項１～８のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項１０】
前記正極室が放電末状態から満充電状態まで充電した場合、又は満充電状態から放電末状態まで放電した場合の正極反応に伴う水分量の増減を許容する容積の正極側余剰空間を有し、かつ、前記負極室が満充電状態から放電末状態まで放電した場合、又は放電末状態から満充電状態まで充電した場合の負極反応に伴う水分量の減増を許容する容積の負極側余剰空間を有する、請求項１～９のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項１１】
前記正極側余剰空間が、放電末状態から満充電状態まで充電した場合の正極反応に伴い増加することが見込まれる水分量を超える容積を有し、放電末状態において該正極側余剰空間には前記正極電解液が充填されておらず、かつ、前記負極側余剰空間が、放電末状態から満充電状態まで充電した場合の負極反応に伴い減少することが見込まれる水分量を超える容積を有し、放電末状態において該負極側余剰空間には減少することが見込まれる量の前記負極電解液が充填されている、請求項１０に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項１２】
前記正極側余剰空間が、満充電状態から放電末状態まで放電した場合の正極反応に伴い減少することが見込まれる水分量を超える容積を有し、満充電状態において該正極側余剰空間には減少することが見込まれる量の前記正極電解液が充填されており、かつ、前記負極側余剰空間が、満充電状態から放電末状態まで放電した場合の負極反応に伴い増加することが見込まれる水分量を超える容積を有し、満充電状態において該負極側余剰空間には前記負極電解液が充填されていない、請求項１０又は１１に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項１３】
前記正極側余剰空間には前記正極が充填されておらず、かつ、前記負極側余剰空間には前記負極が充填されていない、請求項１０～１２のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項１４】
前記ニッケル亜鉛電池が、前記正極側余剰空間と前記負極側余剰空間とを互いに気体連

通可能に接続する気体流路をさらに備えてなる、請求項１０～１３のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項１５】
前記セパレータが縦に設けられ、前記正極室がその上方に前記正極側余剰空間を有し、かつ、前記負極室がその上方に前記負極側余剰空間を有する、請求項１０～１４のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項１６】
前記無機固体電解質体が９０％以上の相対密度を有する、請求項１～１５のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項１７】
前記無機固体電解質体が、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１～１６のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項１８】
前記一般式において、M^{2+}がMg^{2+}を含み、M^{3+}がAl^{3+}を含み、A^{n-}がOH^-及び／又はCO_3^{2-}を含む、請求項１７に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項１９】
前記無機固体電解質体が、板状、膜状又は層状の形態を有する、請求項１～１８のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項２０】
前記セパレータの片面又は両面に多孔質基材をさらに備えた、請求項１～１９のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項２１】
前記無機固体電解質体が膜状又は層状の形態であり、該膜状又は層状の無機固体電解質体が前記多孔質基材上又はその中に形成されたものである、請求項２０に記載のニッケル亜鉛電池。
【請求項２２】
前記正極に接触して設けられる正極集電体と、前記負極に接触して設けられる負極集電体とをさらに備えた、請求項１～２１のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ニッケル亜鉛電池に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
ニッケル亜鉛二次電池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。一方で、ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池が既に商品化されている。しかしながら、ニッケル亜鉛二次電池は、ニッケルカドミウム二次電池と比べて約５倍、ニッケル水素二次電池と比べて２．５倍、リチウムイオン電池と比べて１．３倍という極めて高い理論容量密度を有し、かつ、原料価格も低いとの長所を有している。したがって、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を防止する技術が強く望まれている。
【０００３】
例えば、特許文献１（国際公開第２０１３／１１８５６１号）には、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た、ニッケル亜鉛二次電池が提案されている。この無機固体電解質体は９０％以上の相対密度を有し、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からなるものでありうることがこの文献には開示されている。

【０００４】

また、充電末期に発生した酸素ガスを負極で吸収及びリサイクルさせる密閉型ニッケル亜鉛電池も知られている。例えば、特許文献２（特開平５－３０３９７８号公報）には、正極板、負極板、セパレータ及びリテーナを有する極板群と、この極板群の周囲に配置される保液層とを有する密閉形ニッケル亜鉛電池が開示されており、保液層が、長さ０．５～５０ｍｍ、直径５～１００μｍのセルロース繊維中に電解液を含むものであることが開示されている。この特許文献２においては、ポリプロピレン多孔膜に界面活性剤処理したセパレータが使用されている。特許文献３（特開平６－９６７９５号公報）には、極群の極板面が電槽底面と対向するように配置され、電解液の体積が極群の全空間容積の９８％を超え１１０％以下である密閉形ニッケル亜鉛電池が開示されているが、セパレータとして微孔性フィルム及びセロファン膜が用いられている。

【０００５】

過充電時に正極から発生する酸素ガスがセパレータを介して負極に到達しやすくなる技術も知られている。例えば、特許文献４（特開平５－３６３９４号公報）には、少なくとも親水性繊維を表面に存在させた疎水性樹脂多孔体膜よりなるアルカリ電池セパレータが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】国際公開第２０１３／１１８５６１号

【特許文献２】特開平５－３０３９７８号公報

【特許文献３】特開平６－９６７９５号公報

【特許文献４】特開平５－３６３９４号公報

【発明の概要】

【０００７】

本発明者らは、今般、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用いて信頼性の高いニッケル亜鉛電池を提供できるとの知見を得た。

【０００８】

したがって、本発明の目的は、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用いた信頼性の高いニッケル亜鉛電池を提供することにある。

【０００９】

本発明の一態様によれば、水酸化ニッケル及び／又はオキシ水酸化ニッケルを含んでなる正極と、

前記正極が浸漬される、アルカリ金属水酸化物を含んでなる正極電解液と、

亜鉛及び／又は酸化亜鉛を含んでなる負極と、

前記負極が浸漬される、アルカリ金属水酸化物を含んでなる負極電解液と、

前記正極、前記正極電解液、前記負極、及び前記負極電解液を収容する密閉容器と、

前記密閉容器内に、前記正極及び前記正極電解液を収容する正極室と、前記負極及び前記負極電解液を収容する負極室とを区画するように設けられ、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と、

を備えたニッケル亜鉛電池であって、前記正極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が、前記負極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度と異なる、ニッケル亜鉛電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【００１０】
【図１】本発明によるニッケル亜鉛電池の一例を模式的に示す概念図であり、放電末状態を示す。
【図２】図１に示されるニッケル亜鉛電池の満充電状態を示す図である。
【図３】本発明による並列積層型ニッケル亜鉛電池の一例を模式的に示す概念図であり、放電末状態を示す。
【図４】多孔質基材付きセパレータの一態様を示す模式断面図である。
【図５】多孔質基材付きセパレータの他の一態様を示す模式断面図である。
【図６】層状複水酸化物（ＬＤＨ）板状粒子を示す模式図である。
【図７】例１で作製したアルミナ製多孔質基材の表面のＳＥＭ画像である。
【図８】例１において試料の結晶相に対して得られたＸＲＤプロファイルである。
【図９】例１において観察された膜試料の表面微構造を示すＳＥＭ画像である。
【図１０】例１において観察された複合材料試料の研磨断面微構造のＳＥＭ画像である。
【図１１Ａ】例１で使用された緻密性判別測定系の分解斜視図である。
【図１１Ｂ】例１で使用されたる緻密性判別測定系の模式断面図である。
【図１２】ＫＯＨ水溶液におけるＫＯＨ濃度とイオン伝導度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】
ニッケル亜鉛電池
図１に、本発明によるニッケル亜鉛電池の一例を模式的に示す。図１に示されるニッケル亜鉛電池は充電が行われる前の初期状態を示しており、放電末状態に相当する。もっとも、本発明のニッケル亜鉛電池は満充電状態で構成されてもよいのはいうまでもない。図１に示されるように、本発明によるニッケル亜鉛電池１０は、正極１２、正極電解液１４、負極１６、負極電解液１８、及びセパレータ２０を密閉容器２２内に備えてなる。正極１２は、水酸化ニッケル及び／又はオキシ水酸化ニッケルを含んでなる。正極電解液１４はアルカリ金属水酸化物を含んでなり、正極１２が浸漬される。負極１６は亜鉛及び／又は酸化亜鉛を含んでなる。負極電解液１８はアルカリ金属水酸化物を含んでなり、負極１６が浸漬される。密閉容器２２は、正極１２、正極電解液１４、負極１６、及び負極電解液１８を収容する。正極１２及び正極電解液１４は必ずしも分離している必要はなく、正極１２と正極電解液１４が混合された正極合材として構成されてもよい。同様に、負極１６及び負極電解液１８は必ずしも分離している必要はなく、負極１６と負極電解液１８が混合された負極合材として構成されてもよい。所望により、正極集電体１３が正極１２に接触して設けられる。また、所望により、負極集電体１７が負極１６に接触して設けられる。
【００１２】
セパレータ２０は、密閉容器２２内に、正極１２及び正極電解液１４を収容する正極室２４と、負極１６及び負極電解液１８を収容する負極室２６とを区画するように設けられる。セパレータ２０は水酸化物イオン伝導性を有するが透水性を有しない。ここで、本明細書において「透水性を有しない」とは、後述する例１で採用される「緻密性判定試験」又はそれに準ずる手法ないし構成で透水性を評価した場合に、測定対象物（例えばセパレータ２０及び／又は多孔質基材２８）の一面側に接触した水が他面側に透過しないことを意味する。すなわち、セパレータ２０が透水性を有しないということは、セパレータ２０が水を通さない程の高度な緻密性を有することを意味し、透水性を有する多孔性フィルムやその他の多孔質材料ではないことを意味する。このため、充電時に生成する亜鉛デンドライトによるセパレータの貫通を物理的に阻止して正負極間の短絡を防止するのに極めて効果的な構成となっている。もっとも、図１に示されるようにセパレータ２０に多孔質基材２８が付設されてよいのはいうまでもない。いずれにしても、セパレータ２０は水酸化物イオン伝導性を有するため、正極電解液１４と負極電解液１８との間で必要な水酸化物イオンの効率的な移動を可能として正極室２４及び負極室２６における充放電反応を実現することができる。正極室２４及び負極室２６における充電時における反応は以下に示さ

れるとおりであり、放電反応はその逆となる。
- 正極： $Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$
- 負極： $ZnO + H_2O + 2e^- \rightarrow Zn + 2OH^-$

【００１３】
ただし、上記負極反応は以下の２つの反応で構成されるものである。
- ＺｎＯの溶解反応： $ZnO + H_2O + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$
- Ｚｎの析出反応： $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightarrow Zn + 4OH^-$

【００１４】
本発明のニッケル亜鉛電池１０において、正極電解液１４におけるアルカリ金属水酸化物の濃度は、負極電解液１８におけるアルカリ金属水酸化物の濃度と異なるものである。なお、充放電反応に伴う正極電解液１４及び負極電解液１８の各濃度が増減する過程で両濃度が偶発的又は一時的に一致することがありうるが、充放電反応の全体を通して正極電解液１４及び負極電解液１８の濃度が本質的に異なっていれば本発明の範疇に包含されるのはいうまでもない。この点、従来の殆どのセパレータは、透水性を有するものであるため、セパレータを介して水が自由に行き来でき、それ故正極室２４と負極室２６には基本的に同じ濃度の電解液で満たされるのが典型的であった。これに対して、本発明に用いるセパレータ２０は透水性を有しないという緻密性の高い構造を有するため、正極電解液１４の濃度と負極電解液１８の濃度を別個に最適化することができる。例えば、正極電解液１４はイオン伝導度を高くすることを重視した濃度設定にする一方、負極電解液１８はＺｎＯ（放電生成物）溶解度を高くすることを重視した濃度設定にすることができる。イオン伝導度の上昇及びＺｎＯ溶解度の上昇はいずれも充放電反応を促進するため、充放電レート特性を向上することができる。この点、アルカリ電解液中のイオン伝導度はアルカリ金属水酸化物の濃度に依存することが知られており、例えば図１２に示されるグラフ（ＫＯＨ水溶液におけるＫＯＨ濃度とイオン伝導度の関係を示す）から読み取れるように、ＫＯＨのイオン伝導度が２５℃で６ｍｏｌ／Ｌの辺りで最大になることが知られている。一方、ＺｎＯ溶解度の上昇は、上述の２段階の負極反応におけるＺｎＯの溶解反応が進むことを意味するため、後続のＺｎの析出反応の進行を促進しうる。そして、ＺｎＯの溶解度はＫＯＨ濃度が高いほど大きく、６～９ｍｏｌ／Ｌの辺りで使用されることが多いことも知られている。したがって、これらの濃度依存性を考慮しながら正極電解液１４及び負極電解液１８の濃度を適切に制御することで、イオン伝導度及び／又はＺｎＯ溶解度を望ましく制御して、充放電特性の向上を図ることができる。その際、正極室２４と負極室２６とで充放電時の水分増減量が有意に異なることをも考慮することで濃度設定を更に望ましく行うことができる。すなわち、前述した反応式から分かるように、充電時における正極１２でのH_2Oの生成量は、負極１６におけるH_2Oの消費量の２倍に相当するため、充放電の過程で正極電解液１４の濃度変化と負極電解液１８の濃度変化はそれぞれ異なった挙動を呈する（すなわち正極電解液１４の濃度の方が負極電解液１８の濃度よりも変動幅が大きい）。したがって、本発明のニッケル亜鉛電池１０においては、これらの諸要因を考慮した最適な濃度を正極電解液１４及び負極電解液１８に対してそれぞれ個別に設定することができ、その結果、正極室２４及び負極室２６の潜在的性能をそれぞれ最大限に発揮させて、望ましい充放電性能の電池を実現することができる。

【００１５】
ニッケル亜鉛電池１０は、正極室２４に充放電時の正極反応に伴う水分量の増減を許容する容積の正極側余剰空間２５を有し、かつ、負極室２６に充放電時の負極反応に伴う水分量の減増を許容する容積の負極側余剰空間２７を有するのが好ましい。これにより正極室２４及び負極室２６における水分量の増減に伴う不具合（例えば、液漏れ、容器内圧の変化に伴う容器の変形等）を効果的に防止して、ニッケル亜鉛電池の信頼性を更に向上することができる。すなわち、上記反応式から分かるように、充電時には正極室２４で水が増加する一方、負極室２６で水が減少する。一方、放電時には正極室２４で水が減少する一方、負極室２６で水が増加する。この点、従来の殆どのセパレータは、透水性を有するものであるため、セパレータを介して水が自由に行き来できる。しかしながら、本発明に

用いるセパレータ２０は透水性を有しないという緻密性の高い構造を有するため、セパレータ２０を介して水が自由に行き来できず、充放電に伴い正極室２４内及び／又は負極室２６内において電解液量が一方的に増大して液漏れ等の不具合を引き起こしうる。そこで、正極室２４に充放電時の正極反応に伴う水分量の増減を許容する容積の正極側余剰空間２５を有することで、図２に示されるように、充電時において正極電解液１４の増加に対処可能なバッファとして機能させることができる。すなわち、図２に示されるように、満充電後においても正極側余剰空間２５がバッファとして機能することで、増量した正極電解液１４を溢れ出させることなく確実に正極室２４内に保持することができる。同様に、負極室２６に充放電時の負極反応に伴う水分量の減増を許容する容積の負極側余剰空間２７を有することで、放電時に負極電解液１８の増加に対処可能なバッファとして機能させることができる。

【００１６】

正極室２４及び負極室２６における水分の増減量は、前述した反応式に基づいて算出することができる。前述した反応式から分かるように、充電時における正極１２でのH_2Oの生成量は、負極１６におけるH_2Oの消費量の２倍に相当する。したがって、正極側余剰空間２５の容積を負極側余剰空間２７よりも大きくしてもよい。いずれにしても、正極側余剰空間２５の容積は、正極室２４において見込まれる正極室２４において見込まれる水分増加量のみならず、（気体流路２９を設けない場合には）正極室２４に予め存在している空気等のガスや過充電時に正極１２より発生しうる酸素ガスをも適切な内圧で収容できるように、あるいは（気体流路２９を設ける場合には）気体流路２９の入口に増量した正極電解液１４が浸入しにくくなるように、若干ないしある程度余裕を持たせた容積とするのが好ましい。この点、負極側余剰空間２７は、図１のように正極側余剰空間２５と同程度の容積とすれば十分であるとはいえるが、放電末状態で電池を構成する際には、充電に伴う水の減少量を超える余剰空間を設けておくことが望まれる。いずれにしても、負極側余剰空間２７は正極室２４内の半分程度の量しか水の増減がないため正極側余剰空間２５よりも小さくしてもよい。

【００１７】

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

【００１８】

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

【００１９】

本発明のニッケル亜鉛電池は、セパレータが縦に設けられた縦型構造に構成されるのが好ましい。セパレータが縦に設けられる場合、正極室／セパレータ／負極室が横方向（水

平方向）に並ぶ構成となる。図１のようにセパレータ２０が縦に設けられる場合、正極室２４がその上方に正極側余剰空間２５を有し、かつ、負極室２６がその上方に負極側余剰空間２７を有するのが典型的である。もっとも、ゲル状の電解液を使用した場合には、電解液の減少にも関わらず正極室２４及び／又は負極室２６の充放電反応部分に電解液を保持可能となるため、正極室２４の上方以外の部分（例えば側方部分や下方部分）及び／又は負極室２６の上方以外の部分（例えば側方部分や下方部分）に正極側余剰空間２５及び／又は負極側余剰空間２７を設けることも可能となり、設計の自由度が増加する。

【００２０】

あるいは、本発明のニッケル亜鉛電池は、セパレータが横に設けられた横型構造に構成されてもよい。セパレータが横に設けられる場合、正極室／セパレータ／負極室が縦方向（鉛直方向）に積層される構成となる。この場合、例えば、ゲル状の電解液を用いることで、電解液の減少に関わらず、セパレータと電解液の接触を常時保持することができる。また、正極とセパレータの間及び／又は負極とセパレータの間に不織布等の吸水性樹脂又は保液性樹脂製の第２のセパレータ（樹脂セパレータ）を配置して、電解液が減少した場合であっても電解液を正極及び／又は負極の充放電反応部分に電解液を保持可能とする構成としてもよい。吸水性樹脂又は保液性樹脂の好ましい例としては、ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。こうして、正極室の上方以外の部分（例えば側方部分や下方部分）及び／又は負極室の上方以外の部分（例えば側方部分や下方部分）に正極側余剰空間及び／又は負極側余剰空間を設けることが可能となる。

【００２１】

セパレータ

セパレータ２０は水酸化物イオン伝導性を有するが透水性を有しない部材であり、典型的には板状、膜状又は層状の形態である。セパレータ２０は、密閉容器２２内に設けられ、正極１２及び正極電解液１４を収容する正極室２４と、負極１６及び負極電解液１８を収容する負極室２６とを区画する。

【００２２】

セパレータ２０は無機固体電解質体からなるのが好ましい。セパレータ２０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。そして、セパレータ２０を構成する無機固体電解質は典型的には緻密で硬い無機固体であるため、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することが可能となる。その結果、ニッケル亜鉛電池の信頼性を大幅に向上することができる。無機固体電解質体は透水性を有しない程にまで緻密化されていることが望まれる。例えば、無機固体電解質体は、アルキメデス法で算出して、９０％以上の相対密度を有するのが好ましく、より好ましくは９２％以上、さらに好ましくは９５％以上であるが、亜鉛デンドライトの貫通を防止する程度に緻密で硬いものであればこれに限定されない。このような緻密で硬い無機固体電解質体は水熱処理を経て製造することが可能である。したがって、水熱処理を経ていない単なる圧粉体は、緻密でなく、溶液中で脆いことから本発明の無機固体電解質体として好ましくない。もっとも、水熱処理を経たものでなくても、緻密で硬い無機固体電解質体が得られるかぎりにおいて、あらゆる製法が採用可能である。

【００２３】

セパレータ２０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２０は、基材としての開気孔性の多孔質体と、この多孔質体の孔を埋めるように孔中に析出及び成長させた無機固体電解質（例えば層状複水酸化物）との複合体であってもよい。この多孔質体を構成する物質の例としては、アルミナ、ジルコニア等のセラミックスや、発泡樹脂又は繊維状物質からなる多孔性シート等の絶縁性の物質が挙げられる。

【００２４】

無機固体電解質体は、一般式：$M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_{2}A^{n-}_{x/n}\cdot mH_{2}$

Ｏ（式中、M^{2+}は２価の陽イオンであり、M^{3+}は３価の陽イオンであり、A^{n-}はｎ価の陰イオンであり、ｎは１以上の整数であり、ｘは０．１～０．４であり、ｍは任意の実数である）の基本組成を有する層状複水酸化物（ＬＤＨ）を含んでなるのが好ましく、より好ましくはそのようなＬＤＨからなる。上記一般式において、M^{2+}は任意の２価の陽イオンでありうるが、好ましい例としてはMg^{2+}、Ca^{2+}及びZn^{2+}が挙げられ、より好ましくはMg^{2+}である。M^{3+}は任意の３価の陽イオンでありうるが、好ましい例としてはAl^{3+}又はCr^{3+}が挙げられ、より好ましくはAl^{3+}である。A^{n-}は任意の陰イオンでありうるが、好ましい例としてはOH^-及びCO_3^{2-}が挙げられる。したがって、上記一般式において、M^{2+}がMg^{2+}を含み、M^{3+}がAl^{3+}を含み、A^{n-}がOH^-及び／又はCO_3^{2-}を含むのが好ましい。ｎは１以上の整数であるが、好ましくは１又は２である。ｘは０．１～０．４であるが、好ましくは０．２～０．３５である。ｍは任意の実数である。より具体的には、ｍは０以上、典型的には０を超える又は１以上の実数ないし整数である。また、上記一般式においてM^{3+}の一部または全部を４価またはそれ以上の価数の陽イオンで置き換えてもよく、その場合は、上記一般式における陰イオンA^{n-}の係数ｘ／ｎは適宜変更されてよい。

【００２５】

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

【００２６】

無機固体電解質体は、板状、膜状又は層状のいずれの形態であってもよく、膜状又は層状の形態である場合、膜状又は層状の無機固体電解質体が多孔質基材上又はその中に形成されたものであるのが好ましい。板状の形態であると十分な堅さを確保して亜鉛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}～10^{-1}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１００μｍ以下であるのが好ましく、より好ましくは７５μｍ以下、さらに好ましくは５０μｍ以下、特に好ましくは２５μｍ以下、最も好ましくは５μｍ以下である。このように薄いことでセパレータ２０の低抵抗化を実現できる。厚さの下限値は用途に応じて異なるため特に限定されないが、セパレータ膜ないし層として望まれるある程度の堅さを確保するためには厚さ１μｍ以上であるのが好ましく、より好ましくは２μｍ以上である。

【００２７】

セパレータ２０の片面又は両面に多孔質基材２８を設けてもよい。多孔質基材２８は透水性を有し、それ故正極電解液１４及び負極電解液１８がセパレータ２０に到達可能であることはいうまでもないが、多孔質基材２８があることでセパレータ２０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２８により強度を付与できるため、セパレータ２０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２８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２０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２０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。なお

、図１において多孔質基材２８はセパレータ２０の片面の全面にわたって設けられているが、セパレータ２０の片面の一部（例えば充放電反応に関与する領域）にのみ設ける構成としてもよい。例えば、多孔質基材２８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２０の片面の全面にわたって多孔質基材２８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２０の片面の一部（例えば充放電反応に関与する領域）にのみ多孔質基材２８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２８を後付けしてもよい。

【００２８】

また、前述のとおり、正極１２とセパレータ２０の間及び／又は負極１６とセパレータ２０の間に不織布等の吸水性樹脂又は保液性樹脂製の第２のセパレータ（樹脂セパレータ）を配置して、電解液が減少した場合であっても電解液を正極及び／又は負極の反応部分に電解液を保持可能とする構成としてもよい。吸水性樹脂又は保液性樹脂の好ましい例としては、ポリオレフィン系樹脂が挙げられる。

【００２９】

正極

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

【００３０】

正極１２は、水酸化ニッケル系化合物及びそれに固溶されうる異種元素以外にも、追加元素をさらに含んでいてもよい。そのような追加元素の例としては、スカンジウム（Ｓｃ）、ランタン（Ｌａ）、セリウム（Ｃｅ）、プラセオジム（Ｐｒ）、ネオジム（Ｎｄ）、プロメチウム（Ｐｍ）、サマリウム（Ｓｍ）、ユウロピウム（Ｅｕ）、ガドリニウム（Ｇｄ）、テルビウム（Ｔｂ）、ジスプロシウム（Ｄｙ）、ホルミウム（Ｈｏ）、エルビウム（Ｅｒ）、ツリウム（Ｔｍ）、ルテチウム（Ｌｕ）、ハフニウム（Ｈｆ）、タンタル（Ｔａ）、タングステン（Ｗ）、レニウム（Ｒｅ）、オスミウム（Ｏｓ）、イリジウム（Ｉｒ）、白金（Ｐｔ）、金（Ａｕ）および水銀（Ｈｇ）、及びそれらの任意の組合せが挙げられる。追加元素の含有形態は特に限定されず、金属単体又は金属化合物（例えば、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物及び炭酸化物）の形態で含まれていてよい。追加元素を含む金属単体又は金属化合物を添加する場合、その添加量は、水酸化ニッケル系化合物１００重量部に対し、好ましくは０．５～２０重量部であり、より好ましくは２～５重量部である。

【００３１】

正極１２は電解液等をさらに含むことにより正極合材として構成されてもよい。正極合剤は、水酸化ニッケル系化合物粒子、電解液、並びに所望により炭素粒子等の導電材やバインダー等を含んでなることができる。

【００３２】

正極１２に接触して正極集電体１３が設けられるのが好ましい。正極集電体１３は図１

に示されるように密閉容器２２を貫通してその外側にまで延在して正極端子をそれ自体で構成してもよいし、別途設けられた正極端子に密閉容器２２内又は外で接続される構成としてもよい。正極集電体１３の好ましい例としては、発泡ニッケル板等のニッケル製多孔質基板が挙げられる。この場合、例えば、ニッケル製多孔質基板上に水酸化ニッケル等の電極活物質を含むペーストを均一に塗布して乾燥させることにより正極１２／正極集電体１３からなる正極板を好ましく作製することができる。その際、乾燥後の正極板（すなわち正極１２／正極集電体１３）にプレス処理を施して、電極活物質の脱落防止や電極密度の向上を図ることも好ましい。

【００３３】

負極

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

【００３４】

亜鉛合金として、無汞化亜鉛合金として知られている水銀及び鉛を含まない亜鉛合金を用いることができる。例えば、インジウムを０．０１～０．０６質量％、ビスマスを０．００５～０．０２質量％、アルミニウムを０．００３５～０．０１５質量％を含む亜鉛合金が水素ガス発生の抑制効果があるので好ましい。とりわけ、インジウムやビスマスは放電性能を向上させる点で有利である。亜鉛合金の負極への使用は、アルカリ性電解液中での自己溶解速度を遅くすることで、水素ガス発生を抑制して安全性を向上できる。

【００３５】

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

【００３６】

負極１６に接触して負極集電体１７が設けられるのが好ましい。負極集電体１７は図１に示されるように密閉容器２２を貫通してその外側にまで延在して負極端子をそれ自体で構成してもよいし、別途設けられた負極端子に密閉容器２２内又は外で接続される構成としてもよい。負極集電体１７の好ましい例としては、銅パンチングメタルが挙げられる。この場合、例えば、銅パンチングメタル上に、酸化亜鉛粉末及び／又は亜鉛粉末、並びに所望によりバインダー（例えばポリテトラフルオロエチレン粒子）を含んでなる混合物を塗布して負極１６／負極集電体１７からなる負極板を好ましく作製することができる。その際、乾燥後の負極板（すなわち負極１６／負極集電体１７）にプレス処理を施して、電極活物質の脱落防止や電極密度の向上を図ることも好ましい。

【００３７】

電解液

正極電解液１４及び負極電解液１８はアルカリ金属水酸化物を含んでなる。すなわち、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液が正極電解液１４及び負極電解液１８として用いられる。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。亜鉛合金の自己溶解を抑制するために、電解液中に酸化亜鉛、水酸化亜鉛等の亜鉛化合物を添加してもよい。前述のとおり、正極電解液１４及び負極電解液１８は正極１２及び／又は負極１６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。

【００３８】

本発明のニッケル亜鉛電池１０において正極電解液１４及び負極電解液１８は液絡しない。このため、正極電解液１４及び負極電解液１８は異なる組成を有することができる。この点、正極電解液１４が水酸化カリウム水溶液であり、負極電解液１８が$Zn(OH)_4^{2-}$を含む水酸化カリウム水溶液であるのが特に好ましい。前述のとおり、負極反応は以下の２つの反応：

- ＺｎＯの溶解反応：　$ZnO+H_2O+2OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-}$
- Ｚｎの析出反応：　$Zn(OH)_4^{2-}+2e^- \rightarrow Zn+4OH^-$

で構成されるものであるが、ＺｎＯを溶解させて$Zn(OH)_4^{2-}$を好ましくは飽和状態で含む水酸化カリウム水溶液を予め調製することで、上記二段階反応におけるＺｎの析出反応を促進させることができ、その結果、充放電レート特性を向上することができる。

【００３９】

前述のとおり、正極電解液１４におけるアルカリ金属水酸化物の濃度は、負極電解液１８におけるアルカリ金属水酸化物の濃度と異なる。正極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の好ましい濃度は１～９ｍｏｌ／Ｌであり、より好ましくは３～９ｍｏｌ／Ｌであり、さらに好ましくは３～８ｍｏｌ／Ｌであり、特に好ましくは４～８ｍｏｌ／Ｌである。これらの範囲内の濃度であると、前述した図１２に示されるグラフ（ＫＯＨ水溶液におけるＫＯＨ濃度とイオン伝導度の関係を示す）からも理解されるように、イオン伝導度を高くことができる。一方、負極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の好ましい濃度は３～１８ｍｏｌ／Ｌであり、より好ましくは５～１５ｍｏｌ／Ｌであり、さらに好ましくは６～１０ｍｏｌ／Ｌであり、特に好ましくは６～７．５ｍｏｌ／Ｌである。これらの範囲内であるとＺｎＯ溶解度を高くすることができる。このように、ＺｎＯ溶解度を高くするためには、負極電解液１８の濃度を正極電解液１４の濃度よりも概して高くすることが望まれる。すなわち、満充電状態から放電末状態にわたる又は放電末状態から満充電状態にわたる、負極電解液１８におけるアルカリ金属水酸化物の平均濃度は、正極電解液１４におけるアルカリ金属水酸化物の平均濃度よりも高いのが好ましい。そして、イオン伝導度の上昇及びＺｎＯ溶解度の上昇はいずれも充放電反応を促進するため、充放電レート特性を向上することができる。

【００４０】

満充電状態において、正極電解液１４におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が、負極電解液１８におけるアルカリ金属水酸化物の濃度よりも低いのが好ましい。満充電状態から放電を行うと正極１２でのH_2Oの消費（水分量の減少）に伴い正極電解液１４の濃度が上昇するため、満充電状態で正極電解液１４の濃度を比較的低めに設定しておくことで放電末状態に至るまで濃度を望ましい範囲で推移させることができる。また、放電末状態において、正極電解液１４におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が、負極電解液１８におけるアルカリ金属水酸化物の濃度よりも高いのが好ましい。放電末状態から充電を行うと正極１２でのH_2Oの生成（水分量の増加）に伴い正極電解液１４の濃度が低下するため、放電末状態で正極電解液１４の濃度を比較的高めに設定しておくことで満充電状態に至るまで濃度を望ましい範囲で推移させることができる。

【００４１】

ニッケル亜鉛電池１０は放電末状態で作製されたものであることができ、その場合、作製時における、正極電解液１４におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が、負極電解液１８におけるアルカリ金属水酸化物の濃度よりも高く設定されてなるのが好ましい。放電末状態から充電を行うと正極１２でのH_2Oの生成（水分量の増加）に伴い正極電解液１４の濃度が低下するため、放電末状態で正極電解液１４の濃度を比較的高めに設定しておくことで満充電状態に至るまで濃度を望ましい範囲で推移させることができる。また、ニッケル亜鉛電池１０は満充電状態で作製されたものであることもでき、この場合、作製時にお

ける、正極電解液１４におけるアルカリ金属水酸化物の濃度が、負極電解液１８におけるアルカリ金属水酸化物の濃度よりも低く設定されてなるのが好ましい。満充電状態から放電を行うと正極１２でのH_2Oの消費（水分量の減少）に伴い正極電解液１４の濃度が上昇するため、満充電状態で正極電解液１４の濃度を比較的低めに設定しておくことで放電末状態に至るまで濃度を望ましい範囲で推移させることができる。

【００４２】

密閉容器

密閉容器２２は、正極１２、正極電解液１４、負極１６、及び負極電解液１８を密閉収容する容器であり、液密性及び気密性を有する構造を有する。密閉容器の材質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ものであれば特に限定されず、ポリオレフィン樹脂、ＡＢＳ樹脂、変性ポリフェニレンエーテル等の樹脂製であるのが好ましく、より好ましくはＡＢＳ樹脂又は変性ポリフェニレンエーテルである。密閉容器２２にはセパレータ２０が様々な手法で固定されてよいが、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接着剤により固定されるのが好ましい。また、ポリオレフィン樹脂製の密閉容器２２を用いた場合には熱融着によるセパレータ２０の固定も好ましい。

【００４３】

気体流路

ニッケル亜鉛電池１０は、正極側余剰空間２５と負極側余剰空間２７とを互いに気体連通可能に接続する気体流路２９をさらに備えてなるのが好ましい。本発明に用いるセパレータ２０は水を通さない程の高度な緻密性を有するが故に、通気性が無いか又は通気性に極めて劣る材質で構成されているといえるが、気体流路２９を設けることで、正極室２４や負極室２６に予め存在している空気等のガスを正極側余剰空間２５単独又は負極側余剰空間２７単独ではなく、正極側余剰空間２５及び負極側余剰空間２７を含めた密閉容器２２全体で収容可能となる。これは省スペース化に寄与することのみならず、過充電耐性を有意に向上できるとの利点ももたらす。すなわち、ニッケル亜鉛電池では過充電時に正極１２で酸素ガスが発生しうるが（例えば特許文献４（特開平５－３６３９４号公報）参照）、この酸素ガスを気体流路２９により負極室２６に移動させて負極１６に吸収させたり或いは水素と再結合させたりすることができる。特に、正極１２からの酸素ガスの発生は正極１２と負極１６の間の容量バランスを崩してしまい、終局的には負極１６から水素ガスを発生させうる。この点、酸素ガスを負極１６に吸収させたり或いは水素ガスと再結合させたりして電池系内に再度組み込むことで、上記不具合を防止ないし低減することができる。このようにして、過充電耐性を有意に向上させることができる。特に、水素ガスには亜鉛デンドライトの析出を促進する望ましくない作用があることが知られていることから、気体流路２９によってもたらされる上述した過充電耐性によって、亜鉛デンドライトの析出抑制効果をも期待できる。また、酸素ガス及び水素ガスの際限なき発生を抑制することで、正極電解液１４及び負極電解液１８中の水の損失をも抑えることができる。

【００４４】

気体流路２９は、正極側余剰空間２５と負極側余剰空間２７とを互いに気体連通可能に接続する構造であれば特に限定されず、公知の構造を採用すればよい。気体流路２９の好ましい例として、パイパス管が挙げられる。例えば、図１に示される気体流路２９は、密閉容器２２の外側にバイパス管の形態で設けられ、バイパス管の一端が密閉容器２２を貫通して正極側余剰空間２５へと気体連通接続する一方、バイパス管の他端が密閉容器２２を貫通して負極側余剰空間２７へと気体連通接続されてなる。もっとも、バイパス管を（例えば細く構成して）密閉容器２２の内側あるいは密閉容器２２の壁内に設けてもよい。気体流路２９の他の好ましい例としては、セパレータ２０と密閉容器２２の間に形成される隙間が挙げられる。例えば、セパレータ２０の上端が密閉容器２２の内壁から若干離れるように電池を構成することで、セパレータ２０と密閉容器２２の間の隙間を介して正極側余剰空間２５と負極側余剰空間２７とを互いに気体連通可能に接続することができる。この場合、隙間の形成は、セパレータ２０のサイズや位置を適宜調整することにより行っ

てもよいし、密閉容器２２の上蓋をスペーサ等の位置調整手段を介して密閉容器２２の本体に嵌合してもよいし、密閉容器２２の内壁の所定位置にセパレータ２０との間で隙間を形成できるような窪みを設けてもよい。

【００４５】

気体流路２９は、正極室２４における、正極電解液１４が充電により水分量が増加しても到達し得ない位置と、負極室２６における、負極電解液１８が放電により水分量が増加しても到達し得ない位置とを接続するように設けられるのが好ましい。これにより、充放電反応のいかなる段階においても良好な気体連通接続を安定的に確保することができる。例えば、図１のようにセパレータ２０が縦に設けられ、正極室２４がその上方に正極側余剰空間２５を有し、かつ、負極室２６がその上方に負極側余剰空間２７を有する場合においては、気体流路２９は、正極室２４の頂部又はその近傍と、負極室２６の頂部又はその近傍とを接続するように設けられるのが好ましいといえる。正極室２４及び負極室２６の頂部又はその近傍は正極側余剰空間２５及び負極側余剰空間２７の上方に位置しているため、通常の使用態様においては、正極電解液１４及び負極電解液１８が到達し得ないからである。もっとも、前述したとおり、正極側余剰空間２５及び／又は負極側余剰空間２７は、正極室２４の上方以外の部分（例えば側方部分や下方部分）及び／又は負極室２６の上方以外の部分（例えば側方部分や下方部分）にを設けることも可能であるため、電解液が到達し得ない位置は、必ずしも正極室２４及び負極室２６の頂部又はそれらの近傍とは限らないのはいうまでもない。

【００４６】

いずれにしても、気体流路２９は、正極電解液１４及び負極電解液１８を通さないように設けられるのが好ましい。基本的には上述したように気体流路２９を電解液が到達し得ない位置に設けることで十分といえるが、電解液の浸入ないし通過をもより確実に阻止する構成を採用してもよい。例えば、気体流路２９における任意の箇所に気体透過性を有する撥水膜等を配置して偶発的な水の浸入ないし通過をも阻止する構成としてもよい。例えばバイパス管の場合にはバイパス管内の任意の箇所及び／又はバイパス管の一方又は両方の端部に上記撥水膜等を設ければよく、セパレータ２０と密閉容器２２の間に形成される隙間の場合には隙間を塞ぐように上記撥水膜等を設ければよい。このような構成とすることで、図１に示されるように天地無用に構成された電池の場合において、揺れ、傾斜、転倒等の想定外の動きや配置に対しても、正極電解液１４及び負極電解液１８が混ざるのを防止することができる。

【００４７】

並列積層型ニッケル亜鉛電池

図１に示されるニッケル亜鉛電池１０は１対の正極１２及び負極１６を備えたものであるが、密閉容器２２内に正極１２及び負極１６を２対以上備えた構成としてもよい。この場合、正極１２及び負極１６を交互に並置して並列積層型のニッケル亜鉛電池に構成するのが好ましい。そのような並列積層型ニッケル亜鉛電池の一例が図３に示される。図３に並列積層型ニッケル亜鉛電池３０は、第１正極室２４ａ（正極１２を片面塗工した正極集電体１３を備える）／セパレータ２０／第１負極室２６ａ（負極１６を両面塗工した負極集電体１７を備える）／セパレータ２０／第２正極室２４ｂ（正極１２を両面塗工した正極集電体１３を備える）／セパレータ２０／第２負極室２６ｂ（負極１６を両面塗工した負極集電体１７を備える）／セパレータ２０／第３正極室２４ｃ（正極１２を片面塗工した正極集電体１３を備える）が順に並んだ構成を有しており、隣り合う正極室及び負極室が流路２９で気体連通可能に接続されている。なお、図３において、正極室２４ａ，２４ｂ及び２４ｃの構成要素は図１の正極室２４の構成要素と同様のため図１と同じ符号を付してあり、負極室２６ａ及び２６ｂの構成要素は図１の負極室２６の構成要素と同様のため図１と同じ符号を付してある。このように、正極室、セパレータ及び負極室をこの順に所望の回数繰り返して適宜配置することで、所望の数の正極及び負極を備えた並列積層型ニッケル亜鉛電池を構成することができる。

【００４８】

多孔質基材付きＬＤＨセパレータ

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

【００４９】

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。

【００５０】

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、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、及びそれらの任意の組合せが挙げられ、より好ましくは、アルミナ、ジルコニア、チタニア、及びそれらの任意の組合せであり、特に好ましくはアルミナ及びジルコニアであり、最も好ましくはアルミナである。これらの多孔質セラミックスを用いると緻密性に優れたＬＤＨ含有セパレータ層を形成しやすい。金属材料の好ましい例としては、アルミニウム及び亜鉛が挙げられる。高分子材料の好ましい例としては、ポリスチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド、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。

【００５１】

多孔質基材は０．００１～１．５μｍの平均気孔径を有するのが好ましく、より好ましくは０．００１～１．２５μｍ、さらに好ましくは０．００１～１．０μｍ、特に好ましくは０．００１～０．７５μｍ、最も好ましくは０．００１～０．５μｍ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。

【００５２】

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６μｍ×６μｍ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。

【００５３】

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

【００５４】

セパレータ層は透水性を有しない。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ない。すなわち、セパレータ層は透水性を有しない程にまでＬＤＨで緻密化されている。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６μｍ×６μｍ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。

【００５５】

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

【００５６】

すなわち、ＬＤＨ結晶は図６に示されるような層状構造を持った板状粒子の形態を有することが知られているが、上記略垂直又は斜めの配向は、ＬＤＨ含有セパレータ層（例えばＬＤＨ緻密膜）にとって極めて有利な特性である。というのも、配向されたＬＤＨ含有セパレータ層（例えば配向ＬＤＨ緻密膜）には、ＬＤＨ板状粒子が配向する方向（即ちＬＤＨの層と平行方向）の水酸化物イオン伝導度が、これと垂直方向の伝導度よりも格段に高いという伝導度異方性があるためである。実際、本発明者らは、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、本発明のＬＤＨ含有セパレータ層における上記略垂直又は斜めの配向は、ＬＤＨ配向体が持ちうる伝導度異方性を層厚方向（すなわちセパレータ層又は多孔質基材の表面に対して垂直方向）に最大限または有意に引き出すものであり、その結果、層厚方向への伝導度を最大限又は有意に高めることができる。その上、ＬＤＨ含有セパレータ層は層形態を有するため、バルク形態のＬＤＨよりも低抵抗を実現することができる。このような配向性を備えたＬＤＨ含有セパレータ層は、層厚方向に水酸化物イオンを伝導させやすくなる。その上、緻密化されているため、層厚方向への高い伝導度及び緻密性が望まれるセパレータに極めて適する。

【００５７】

特に好ましくは、ＬＤＨ含有セパレータ層（典型的にはＬＤＨ緻密膜）においてＬＤＨ板状粒子が略垂直方向に高度に配向してなる。この高度な配向は、セパレータ層の表面をＸ線回折法により測定した場合に、（００３）面のピークが実質的に検出されないか又は（０１２）面のピークよりも小さく検出されることで確認可能なものである（但し、（０１２）面に起因するピークと同位置に回折ピークが観察される多孔質基材を用いた場合には、ＬＤＨ板状粒子に起因する（０１２）面のピークを特定できないことから、この限りでない）。この特徴的なピーク特性は、セパレータ層を構成するＬＤＨ板状粒子がセパレータ層に対して略垂直方向（すなわち垂直方向又はそれに類する斜め方向、好ましくは垂直方向）に配向していることを示す。すなわち、（００３）面のピークは無配向のＬＤＨ粉末をＸ線回折した場合に観察される最も強いピークとして知られているが、配向ＬＤＨ含有セパレータ層にあっては、ＬＤＨ板状粒子がセパレータ層に対して略垂直方向に配向していることで（００３）面のピークが実質的に検出されないか又は（０１２）面のピークよりも小さく検出される。これは、（００３）面が属するｃ軸方向（００ｌ）面（ｌは３及び６である）がＬＤＨ板状粒子の層状構造と平行な面であるため、このＬＤＨ板状粒子がセパレータ層に対して略垂直方向に配向しているとＬＤＨ層状構造も略垂直方向を向くこととなる結果、セパレータ層表面をＸ線回折法により測定した場合に（００ｌ）面（ｌは３及び６である）のピークが現れないか又は現れにくくなるからである。特に（００３）面のピークは、それが存在する場合、（００６）面のピークよりも強く出る傾向があるから、（００６）面のピークよりも略垂直方向の配向の有無を評価しやすいといえる。したがって、配向ＬＤＨ含有セパレータ層は、（００３）面のピークが実質的に検出されないか又は（０１２）面のピークよりも小さく検出されるのが、垂直方向への高度な配向を示唆することから好ましいといえる。

【００５８】
セパレータ層は１００μｍ以下の厚さを有するのが好ましく、より好ましくは７５μｍ以下、さらに好ましくは５０μｍ以下、特に好ましくは２５μｍ以下、最も好ましくは５μｍ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値は用途に応じて異なるため特に限定されないが、セパレータ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１μｍ以上であるのが好ましく、より好ましくは２μｍ以上である。

【００５９】
上述した多孔質基材付きＬＤＨセパレータは、（１）多孔質基材を用意し、（２）マグネシウムイオン（Mg^{2+}）及びアルミニウムイオン（Al^{3+}）を０．２０～０．４０ｍｏｌ／Ｌの合計濃度で含み、かつ、尿素を含んでなる原料水溶液に、多孔質基材を浸漬させ、（３）原料水溶液中で多孔質基材を水熱処理して、層状複水酸化物を含んでなるセパレータ層を多孔質基材上及び／又は多孔質基材中に形成させることにより製造することができる。

【００６０】
（１）多孔質基材の用意
多孔質基材は、前述したとおりであり、セラミックス材料、金属材料、及び高分子材料からなる群から選択される少なくとも１種で構成されるのが好ましい。多孔質基材は、セラミックス材料で構成されるのがより好ましい。この場合、セラミックス材料の好ましい例としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、スピネル、カルシア、コージライト、ゼオライト、ムライト、フェライト、酸化亜鉛、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、及びそれらの任意の組合せが挙げられ、より好ましくは、アルミナ、ジルコニア、チタニア、及びそれらの任意の組合せであり、特に好ましくはアルミナ及びジルコニアであり、最も好ましくはアルミナである。これらの多孔質セラミックスを用いるとＬＤＨ含有セパレータ層の緻密性を向上しやすい傾向がある。セラミックス材料製の多孔質基材を用いる場合、超音波洗浄、イオン交換水での洗浄等を多孔質基材に施すのが好ましい。

【００６１】
一方、高分子材料を用いる場合、表面がアニオン化された高分子基材を用意するのが好ましい。表面がアニオン化されていることで、その後の工程でアニオン由来の基にＬＤＨの核を生成させてＬＤＨ板状粒子の成長及び略垂直方向への配向を促すことができる。表面がアニオン化された高分子基材は、アニオン化可能な高分子基材を公知の手法によりアニオン化処理して用意すればよい。アニオン化処理は、ＬＤＨのアニオンとして取り得るSO_3^-（スルホン化）、OH^-（ヒドロキシル化）及びCO_2^-（カルボキシル化）から選択される少なくとも一種を高分子基材の表面に付与することにより行われるのが好ましく、より好ましくはスルホン化である。アニオン化可能な高分子基材は、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のが望ましい。アニオン化可能な高分子基材は、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、及びポリフェニレンサルファイドからなる群から選択される少なくとも一種からなるのが好ましく、これらの高分子基材は特にスルホン化に適する。特に、芳香族系高分子基材がアニオン化（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高分子基材は、例えば、ポリスチレン、ポリエーテルサルフォン、エポキシ樹脂、及びポリフェニレンサルファイドからなる群から選択される少なくとも一種からなり、最も好ましくはポリスチレンからなる。スルホン化処理を行う場合、スルホン化可能な高分子基材を、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℃）で行えばよい。芳香族系高分子基材を用いる場合、スルホン化された芳香族系高分子基材は、その表面をフーリエ変換型赤外分光（ＦＴ－ＩＲ）の全反射測定法（ＡＴＲ）により測定した場合に、透過スペクトルのフェニル基ＣＣ伸縮振動由来の１６０１ｃｍ$^{-1}$での透過率の値T_{1601}をスルホン酸基由来の１１２７ｃｍ$^{-1}$での透過率の値T_{1127}で割った値T_{1601}/T_{1127}が０．９２０以上であるのが好ましく、より好ましくは０．９３０以上、さらに好ましくは０．９４０以上である。透過スペクトルにおいて、１６０１ｃｍ$^{-1}$に見られる吸光ピークの透過率の値T_{1601}はフェニル基ＣＣ伸縮振動由来であるためスルホン基の有無にかかわらず同じ値となるが、１１２７ｃｍ$^{-1}$に見られる吸光ピークの透過率の値T_{1127}はスルホン酸基由来であるためスルホン酸の密度が高いほど低い値となる。したがって、T_{1601}/T_{1127}の値が大きいほど高分子基材の表面に多数のスルホン酸基が密に存在し、スルホン酸基を中間層アニオンとして取り込んだＬＤＨの核を高密度に生成させることができ、ＬＤＨ含有セパレータ層の緻密化に寄与する。したがって、高分子基材をスルホン化する際、スルホン化可能な酸に浸漬する時間を適宜調整することにより上記T_{1601}/T_{1127}の値を上記範囲内とすることができる。例えば濃硫酸を用いてスルホン化処理を行う場合、浸漬時間は６日以上とするのが好ましく、より好ましくは１２日以上である。こうしてアニオン化された高分子基材はイオン交換水で洗浄した後、室温又は高温（例えば３０～５０℃）で乾燥されるのが好ましい。

【００６２】

（２）原料水溶液への浸漬

次に、多孔質基材を原料水溶液に所望の向きで（例えば水平又は垂直に）浸漬させる。多孔質基材を水平に保持する場合は、吊るす、浮かせる、容器の底に接するように多孔質基材を配置すればよく、例えば、容器の底から原料水溶液中に浮かせた状態で多孔質基材を固定としてもよい。多孔質基材を垂直に保持する場合は、容器の底に多孔質基材を垂直に設置できるような冶具を置けばよい。いずれにしても、多孔質基材にＬＤＨを略垂直方向又はそれに近い方向（すなわちＬＤＨ板状粒子がそれらの板面が多孔質基材の表面（基材面）と略垂直に又は斜めに交差するような向きに）に成長させる構成ないし配置とするのが好ましい。原料水溶液は、マグネシウムイオン（Mg^{2+}）及びアルミニウムイオン（Al^{3+}）を所定の合計濃度で含み、かつ、尿素を含んでなる。尿素が存在することで尿素の加水分解を利用してアンモニアが溶液中に発生することによりｐＨ値が上昇し、共存する金属イオンが水酸化物を形成することによりＬＤＨを得ることができる。また、加水分解に二酸化炭素の発生を伴うため、陰イオンが炭酸イオン型のＬＤＨを得ることができる。原料水溶液に含まれるマグネシウムイオン及びアルミニウムイオンの合計濃度（$Mg^{2+}+Al^{3+}$）は０．２０～０．４０ｍｏｌ／Ｌが好ましく、より好ましくは０．２２～０．３８ｍｏｌ／Ｌであり、さらに好ましくは０．２４～０．３６ｍｏｌ／Ｌ、特に好ましくは０．２６～０．３４ｍｏｌ／Ｌである。このような範囲内の濃度であると核生成と結晶成長をバランスよく進行させることができ、配向性のみならず緻密性にも優れたＬＤＨ含有セパレータ層を得ることが可能となる。すなわち、マグネシウムイオン及びアルミニウムイオンの合計濃度が低いと核生成に比べて結晶成長が支配的となり、粒子数が減少して粒子サイズが増大する一方、この合計濃度が高いと結晶成長に比べて核生成が支配的となり、粒子数が増大して粒子サイズが減少するものと考えられる。

【００６３】

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

【００６４】

（３）水熱処理によるＬＤＨ含有セパレータ層の形成

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

【００６５】

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。

【００６６】

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

【００６７】

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

【００６８】

ＬＤＨ緻密板の製造方法

板状の無機固体電解質の好ましい形態として、層状複水酸化物（ＬＤＨ）緻密体が挙げられる。ＬＤＨ緻密体はあらゆる方法によって作製されたものであってもよいが、以下に好ましい製造方法の一態様を説明する。この製造方法は、ハイドロタルサイトに代表されるＬＤＨの原料粉末を成形及び焼成して酸化物焼成体とし、これを層状複水酸化物へ再生した後、余剰の水分を除去することにより行われる。この方法によれば、８８％以上の相対密度を有する高品位な層状複水酸化物緻密体を簡便に且つ安定的に提供及び製造することができる。

【００６９】

（１）原料粉末の用意

原料粉末として、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は任意の実数である）で表される層状複水酸化物の粉末を用意する。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、上記一般式は、少なくともM^{2+}がMg^{2+}を、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。このような原料粉末は市販の層状複水酸化物製品であってもよいし、硝酸塩や塩化物を用いた液相合成法等の公知の方法にて作製した原料であってもよい。原料粉末の粒径は、所望の層状複水酸化物緻密体が得られる限り限定されないが、体積基準Ｄ５０平均粒径が０．１～１．０μｍであるのが好ましく、より好ましくは０．３～０．８μｍである。原

料粉末の粒径が細かすぎると粉末が凝集しやすく、成形時に気孔が残留する可能性が高く、大きすぎると成形性が悪くなるためである。

【００７０】

所望により、原料粉末を仮焼して酸化物粉末としてもよい。この際の仮焼温度は、構成するＭ$^{2+}$及びＭ$^{3+}$によって多少の差があるが、５００℃以下が好ましく、より好ましくは３８０～４６０℃とし、原料粒径が大きく変化しない領域で行う。

【００７１】

（２）成形体の作製

原料粉末を成形して成形体を得る。この成形は、成形後且つ焼成前の成形体（以下、成形体という）が、４３～６５％、より好ましくは４５～６０％であり、さらに好ましくは４７％～５８％の相対密度を有するように、例えば加圧成形により行われるのが好ましい。成形体の相対密度は、成形体の寸法及び重量から密度を算出し、理論密度で除して求められるが、成形体の重量は吸着水分の影響を受けるため、一義的な値を得るために、室温、相対湿度２０％以下のデシケータ内で２４時間以上保管した原料粉末を用いた成形体か、もしくは成形体を前記条件下で保管した後に相対密度を測定するのが好ましい。ただし、原料粉末を仮焼して酸化物粉末とした場合は、成形体の相対密度が２６～４０％であるのが好ましく、より好ましくは２９～３６％である。なお、酸化物粉末を用いる場合の相対密度は、層状複水酸化物を構成する各金属元素が仮焼により各々酸化物に変化したと仮定し、各酸化物の混合物として求めた換算密度を分母として求めた。一例に挙げた加圧成形は、金型一軸プレスにより行ってもよいし、冷間等方圧加圧（ＣＩＰ）により行ってもよい。冷間等方圧加圧（ＣＩＰ）を用いる場合は原料粉末をゴム製容器中に入れて真空封じするか、あるいは予備成形したものを用いるのが好ましい。その他、スリップキャストや押出成形など、公知の方法で成形してもよく、成形方法については特に限定されない。ただし、原料粉末を仮焼して酸化物粉末とした場合は、乾式成形法に限られる。これらの成形体の相対密度は、得られる緻密体の強度だけではなく、通常板状形状を有する層状複水酸化物の配向度への影響もあることから、その用途等を考慮して成形時の相対密度を上記の範囲で適宜設定するのが好ましい。

【００７２】

（３）焼成工程

上記工程で得られた成形体を焼成して酸化物焼成体を得る。この焼成は、酸化物焼成体が、成形体の重量の５７～６５％の重量となり、且つ／又は、成形体の体積の７０～７６％以下の体積となるように行われるのが好ましい。成形体の重量の５７％以上であると、後工程の層状複水酸化物への再生時に再生できない異相が生成しにくくなり、６５％以下であると焼成が十分に行われて後工程で十分に緻密化する。また、成形体の体積の７０％以上であると、後工程の層状複水酸化物への再生時に異相が生成にくくなるとともに、クラックも生じにくくなり、７６％以下であると、焼成が十分に行われて後工程で十分に緻密化する。原料粉末を仮焼して酸化物粉末とした場合は、成形体の重量の８５～９５％、及び／又は成形体の体積の９０％以上の酸化物焼成体を得るのが好ましい。原料粉末が仮焼されるか否かに関わらず、焼成は、酸化物焼成体が、酸化物換算で２０～４０％の相対密度を有するように行われるのが好ましく、より好ましくは２０～３５％であり、さらに好ましくは２０～３０％である。ここで、酸化物換算での相対密度とは、層状複水酸化物を構成する各金属元素が焼成により各々酸化物に変化したと仮定し、各酸化物の混合物として求めた換算密度を分母として求めた相対密度である。酸化物焼成体を得るための好ましい焼成温度は４００～８５０℃であり、より好ましくは７００～８００℃である。この範囲内の焼成温度で１時間以上保持されるのが好ましく、より好ましい保持時間は３～１０時間である。また、急激な昇温により水分や二酸化炭素が放出して成形体が割れるのを防ぐため、上記焼成温度に到達させるための昇温は１００℃／ｈ以下の速度で行われるのが好ましく、より好ましくは５～７５℃／ｈであり、さらに好ましくは１０～５０℃／ｈである。したがって、昇温から降温（１００℃以下）に至るまでの全焼成時間は２０時間以上確保するのが好ましく、より好ましくは３０～７０時間、さらに好ましくは３５～６

５時間である。
【００７３】
（４）層状複水酸化物への再生工程
上記工程で得られた酸化物焼成体を上述したｎ価の陰イオン（A^{n-}）を含む水溶液中又はその直上に保持して層状複水酸化物へと再生し、それにより水分に富む層状複水酸化物固化体を得る。すなわち、この製法により得られる層状複水酸化物固化体は必然的に余分な水分を含んでいる。なお、水溶液中に含まれる陰イオンは原料粉末中に含まれる陰イオンと同種の陰イオンとしてよいし、異なる種類の陰イオンとしてもよい。酸化物焼成体の水溶液中又は水溶液直上での保持は密閉容器内で水熱合成の手法により行われるのが好ましく、そのような密閉容器の例としてはテフロン（登録商標）製の密閉容器が挙げられ、より好ましくはその外側にステンレス製等のジャケットを備えた密閉容器である。層状複水酸化物化は、酸化物焼成体を２０℃以上２００℃未満で、少なくとも酸化物焼成体の一面が水溶液に接する状態に保持することにより行われるのが好ましく、より好ましい温度は５０～１８０℃であり、さらに好ましい温度は１００～１５０℃である。このような層状複水酸化物化温度で酸化物焼結体が１時間以上保持されるのが好ましく、より好ましくは２～５０時間であり、さらに好ましくは５～２０時間である。このような保持時間であると十分に層状複水酸化物への再生を進行させて異相が残るのを回避又は低減できる。なお、この保持時間は、長すぎても特に問題はないが、効率性を重視して適時設定すればよい。
【００７４】
層状複水酸化物への再生に使用するｎ価の陰イオンを含む水溶液の陰イオン種として空気中の二酸化炭素（炭酸イオン）を想定する場合は、イオン交換水を用いることが可能である。なお、密閉容器内の水熱処理の際には、酸化物焼成体を水溶液中に水没させてもよいし、治具を用いて少なくとも一面が水溶液に接する状態で処理を行ってもよい。少なくとも一面が水溶液に接する状態で処理した場合、完全水没と比較して余分な水分量が少ないので、その後の工程が短時間で済むことがある。ただし、水溶液が少なすぎるとクラックが発生しやすくなるため、焼成体重量と同等以上の水分を用いるのが好ましい。
【００７５】
（５）脱水工程
上記工程で得られた水分に富む層状複水酸化物固化体から余剰の水分を除去する。こうして本発明の層状複水酸化物緻密体が得られる。この余剰の水分を除去する工程は、３００℃以下、除去工程の最高温度での推定相対湿度２５％以上の環境下で行われるのが好ましい。層状複水酸化物固化体からの急激な水分の蒸発を防ぐため、室温より高い温度で脱水する場合は層状複水酸化物への再生工程で使用した密閉容器中に再び封入して行うことが好ましい。その場合の好ましい温度は５０～２５０℃であり、さらに好ましくは１００～２００℃である。また、脱水時のより好ましい相対湿度は２５～７０％であり、さらに好ましくは４０～６０％である。脱水を室温で行ってもよく、その場合の相対湿度は通常の室内環境における４０～７０％の範囲内であれば問題はない。
【実施例】
【００７６】
本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。
【００７７】
例１：多孔質基材付きＬＤＨセパレータの作製及び評価
（１）多孔質基材の作製
ベーマイト（サソール社製、ＤＩＳＰＡＬ　１８Ｎ４－８０）、メチルセルロース、及びイオン交換水を、（ベーマイト）：（メチルセルロース）：（イオン交換水）の質量比が１０：１：５となるように秤量した後、混練した。得られた混練物を、ハンドプレスを用いた押出成形に付し、５ｃｍ×８ｃｍを十分に超える大きさで且つ厚さ０．５ｃｍの板状に成形した。得られた成形体を８０℃で１２時間乾燥した後、１１５０℃で３時間焼成して、アルミナ製多孔質基材を得た。こうして得られた多孔質基材を５ｃｍ×８ｃｍの大

きさに切断加工した。

【００７８】

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７に多孔質基材表面のＳＥＭ画像を示す。

【００７９】

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。

【００８０】

（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。

【００８１】

（３）原料水溶液の作製

原料として、硝酸マグネシウム六水和物（$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、関東化学株式会社製）、硝酸アルミニウム九水和物（$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$、関東化学株式会社製）、及び尿素（$(NH_2)_2CO$、シグマアルドリッチ製）を用意した。カチオン比（Mg^{2+}/Al^{3+}）が２となり且つ全金属イオンモル濃度（$Mg^{2+}+Al^{3+}$）が０．３２０ｍｏｌ／Ｌとなるように、硝酸マグネシウム六水和物と硝酸アルミニウム九水和物を秤量してビーカーに入れ、そこにイオン交換水を加えて全量を７５ｍｌとした。得られた溶液を攪拌した後、溶液中に尿素／NO_3^-＝４の割合で秤量した尿素を加え、更に攪拌して原料水溶液を得た。

【００８２】

（４）水熱処理による成膜

テフロン（登録商標）製密閉容器（内容量１００ｍｌ、外側がステンレス製ジャケット）に上記（３）で作製した原料水溶液と上記（２）で洗浄した多孔質基材を共に封入した。このとき、基材はテフロン（登録商標）製密閉容器の底から浮かせて固定し、基材両面に溶液が接するように水平に設置した。その後、水熱温度７０℃で１６８時間（７日間）水熱処理を施すことにより基材表面に層状複水酸化物配向膜（セパレータ層）の形成を行った。所定時間の経過後、基材を密閉容器から取り出し、イオン交換水で洗浄し、７０℃で１０時間乾燥させて、層状複水酸化物（以下、ＬＤＨという）の緻密膜（以下、膜試料という）を基材上に得た。得られた膜試料の厚さは約１．５μｍであった。こうして、層状複水酸化物含有複合材料試料（以下、複合材料試料という）を得た。なお、ＬＤＨ膜は多孔質基材の両面に形成されていたが、セパレータとして形態を複合材料に付与するため、多孔質基材の片面のＬＤＨ膜を機械的に削り取った。

【００８３】

（５）各種評価

（５ａ）膜試料の同定

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

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

【００８４】

（５ｂ）微構造の観察

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

【００８５】

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

【００８６】

（５ｃ）気孔率の測定

膜試料について、画像処理を用いた手法により、膜の表面の気孔率を測定した。この気孔率の測定は、１）表面微構造を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ、ＪＳＭ－６６１０ＬＶ、ＪＥＯＬ社製）を用いて１０～２０ｋＶの加速電圧で観察して膜の表面の電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像（倍率１００００倍以上）を取得し、２）Ｐｈｏｔｏｓｈｏｐ（Ａｄｏｂｅ社製）等の画像解析ソフトを用いてグレースケールのＳＥＭ画像を読み込み、３）［イメージ］→［色調補正］→［２階調化］の手順で白黒の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６μｍ×６μｍ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％－（膜表面の気孔率）により算出したところ、８１．０％であった。

【００８７】

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。

【００８８】

（５ｄ）緻密性判定試験

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１１Ａ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１２６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１１Ｂに示されるように組み立て体を上下逆さに配置して２５℃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１２４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、２５℃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。

【００８９】

例２：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、アルミナ基材上ハイドロタルサイト膜（サイズ：５ｃｍ×８ｃｍ）を用意した。

【００９０】

（２）正極板の作製

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

【００９１】

（３）負極板の作製

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

【００９２】

（４）電池の組み立て

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

【００９３】

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（アルミナ基材上ハイドロタルサイト膜）を挿入し、その３辺を市販の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６ｍｏｌ／ＬのＫＯＨ水溶液を電解液として注液した。正極室の液面高さはケース底より約５．２ｃｍであった。一方、負極室には、負極活物質塗工部分が十分に隠れるだけでなく、充電時に減少することが見込まれる水分量を考慮した過剰量の６ｍｏｌ／ＬのＫＯＨ水溶液を電解液として注液した。負極室における液面高さはケース底より約６．５ｃｍであった。正極集電体及び負極集電体の端子部をそれぞれケース上蓋の外部端子と接続した。このケース上蓋には、その外側に正極室及び負極室を気体連通させるためのバイパス管が設けられている。なお、ケース上蓋は充放電に伴い水分量が増加しても電解液が到達し得ない位置に設けられるものであるため、バイパス管を経由した電解液の通過は本質的に回避されることになるが、バイパス管の連通部のいずれかの場所に気体透過性を有する撥水膜を配置して偶発的な水の浸入ないし通過をも阻止する構成としてもよい。この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、正極室及び負極室がパイパス管で気体連通接続されたニッケル亜鉛電池を得た。なお、この電池においては、セパレータのサイズが幅５ｃｍ×高さ８ｃｍであり、かつ、正極板及び負極板の活物質塗工部分のサイズが幅５ｃｍ×高さ５ｃｍであるため、正極室及び負極室の上部３ｃｍ相当の空間が正極側余剰空間及び負極側余剰空間といえる。そして、正極側余剰空間及び負極側余剰空間が、電解液を通さないようにケース上蓋に設けられたパイパス管を介して、互いに気体連通可能に接続されてなる。

【００９４】

（５）評価

作製したニッケル亜鉛電池に対して、設計容量４Ａｈの０．１Ｃ相当の０．４ｍＡの電流で１０時間定電流充電を実施した。充電後、ケースの変形や電解液の漏れは観察されなかった。充電後の電解液量を観察したところ、正極室の電解液の液面高さはケース底より約７．５ｃｍ、負極室の電解液の液面高さはケース底より約５．２ｃｍであった。充電により、正極室電解液が増加し、負極室電解液が減少したものの、負極活物質塗工部分には十分な電解液があり、充放電を通して、塗工した正極活物質及び負極活物質が、十分な充放電反応を起こす電解液をケース内に保持できていた。

【００９５】

例３：ニッケル亜鉛電池の作製及び評価

正極室に注液する電解液として８ｍｏｌ／ＬのＫＯＨ水溶液を用い、かつ、負極室に注液する電解液としてＺｎＯを予め飽和するまで溶解させた（その結果$Zn(OH)_4^{2-}$を含む）６ｍｏｌ／ＬのＫＯＨ水溶液を用いたこと以外は、例２と同様にしてニッケル亜鉛電池の作製及び評価を行った。作製されたニッケル亜鉛電池に例２と同様に充電を実施したところ、満充電状態での正極室でのＫＯＨ濃度は約４．０ｍｏｌ／Ｌ、満充電状態での負極室でのＫＯＨ濃度は約９ｍｏｌ／Ｌとなった。このように、正極室では充電によりＫＯＨ濃度が低下する一方、負極室では充電によりＫＯＨ濃度が増加した。充放電反応全体を通じて平均的に正極室は伝導度が高い状態を維持することができ、負極室では比較的高い伝導度を確保しつつ、ＺｎＯが十分溶解した状態で負極電解液を使用することができた。充放電時の平均ＫＯＨ濃度は、正極室で約６ｍｏｌ／Ｌ、負極室で約７．５ｍｏｌ／Ｌであった。一般に、１）ＫＯＨのイオン伝導度が２５℃で６ｍｏｌ／Ｌの辺りで最大になること（図１２を参照）、２）ＺｎＯの溶解度はＫＯＨ濃度が高いほど大きく、６～９ｍｏｌ／Ｌの辺りで使用されることが多いことが知られており、正極室及び負極室の各ＫＯＨ水溶液はイオン伝導度及びＺｎＯ溶解度の観点から極めて望ましい状態を維持できたものと理解される。

【００９６】

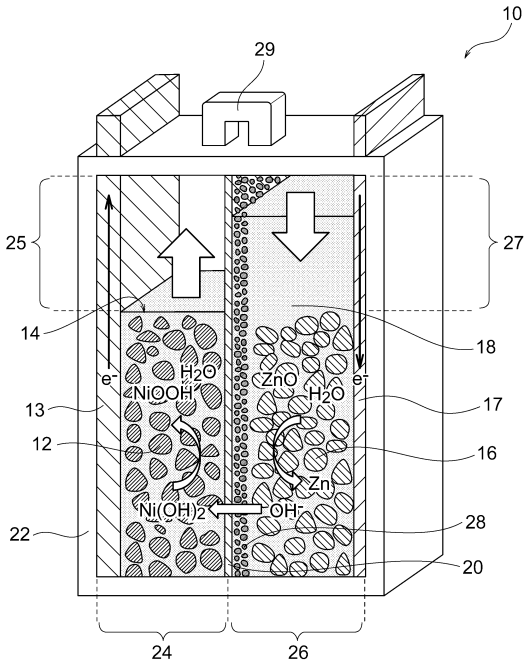
例４：ニッケル亜鉛電池の作製及び評価

例２の負極室に予めＺｎＯを溶解させていない電解液を注液した後、負極板からＺｎＯが十分溶解する時間を置いて充放電測定を行ったこと以外は、例２と同様にして、ニッケル亜鉛電池の作製及び評価を行った。その結果、例２と同様の良好な結果が得られた。

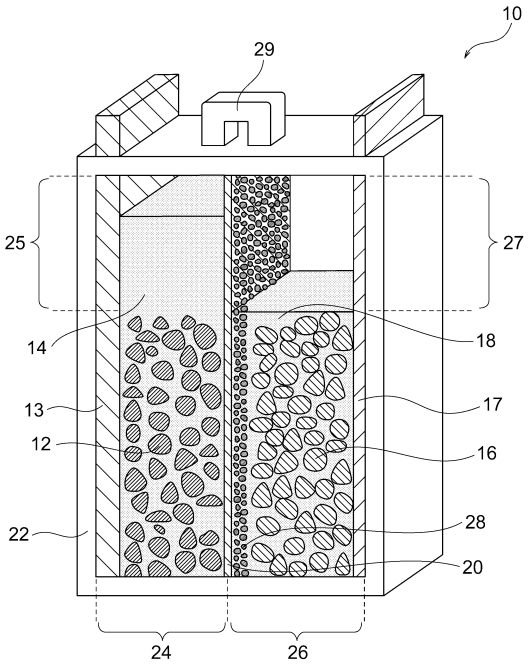
【要約】

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用いた信頼性の高いニッケル亜鉛電池が提供される。本発明のニッケル亜鉛電池は、水酸化ニッケル及び／又はオキシ水酸化ニッケルを含んでなる正極と、正極が浸漬される、アルカリ金属水酸化物を含んでなる正極電解液と、亜鉛及び／又は酸化亜鉛を含んでなる負極と、負極が浸漬される、アルカリ金属水酸化物を含んでなる負極電解液と、正極、正極電解液、負極、及び負極電解液を収容する密閉容器と、密閉容器内に、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、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とを備えてなり、正極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度は、負極電解液におけるアルカリ金属水酸化物の濃度と異なるものである。

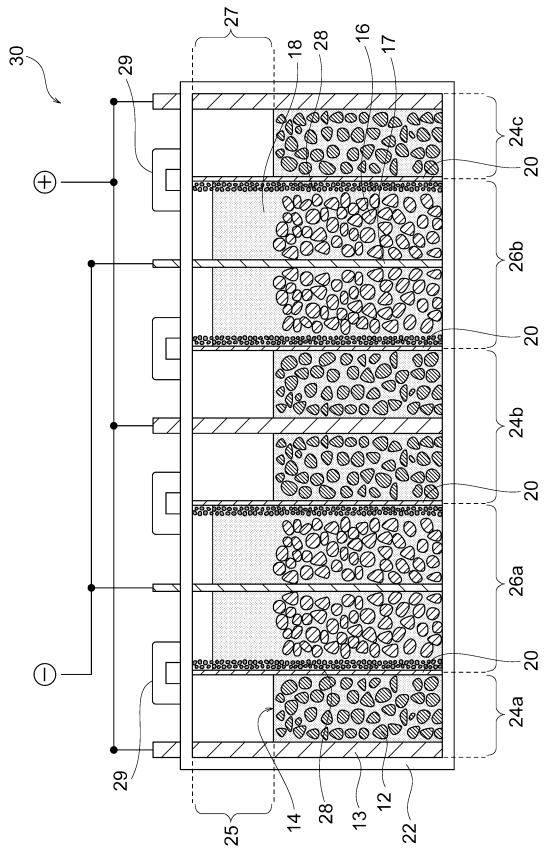
【図１】


10
29
25
27
14
18
e⁻
H₂O
NiOOH
ZnO
H₂O
e⁻
13
17
12
16
Zn
Ni(OH)₂
OH⁻
22
28
20
24
26

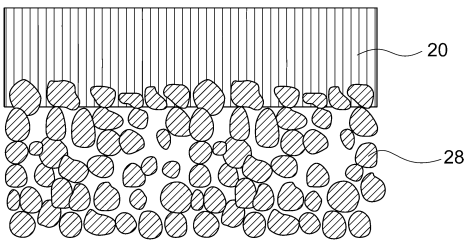
【図２】


10
29
25
27
14
18
13
17
12
16
22
28
20
24
26

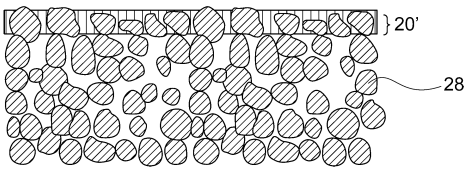
【図３】


30
29
27
18
28
16
17
24c
20
26b
20
24b
20
26a
20
24a
29
25
14
28
13
12
22

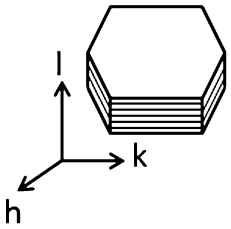
【図４】


20
28

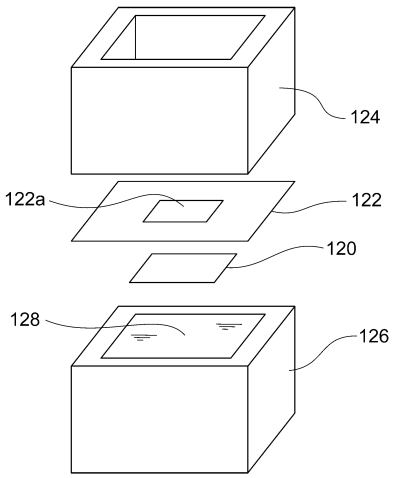
【図５】


20'
28

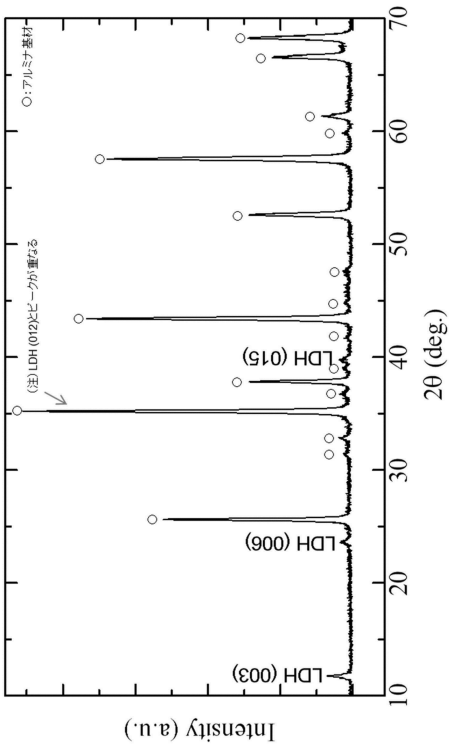
【図６】



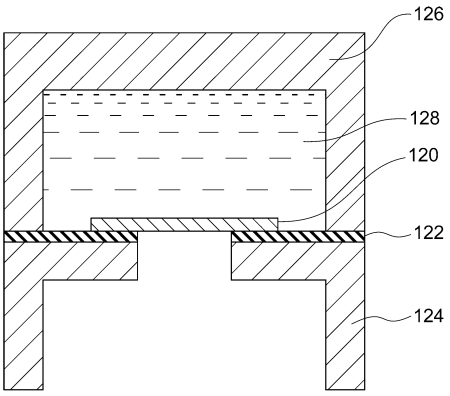
【図１１Ａ】



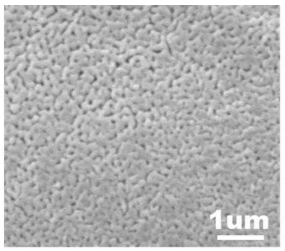
【図８】



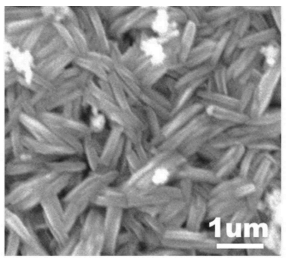
【図１１Ｂ】



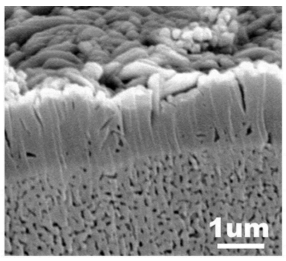
【図７】



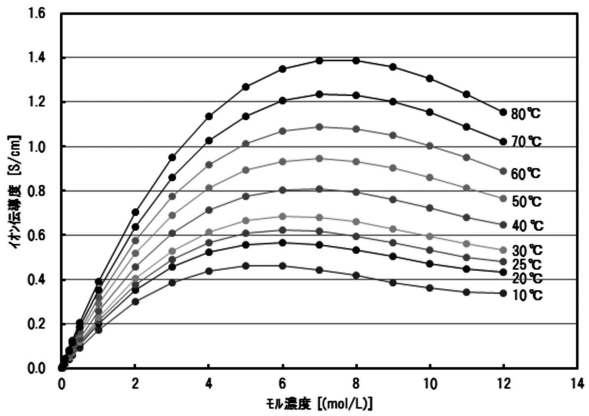
【図９】



【図１０】



【図１２】


1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
イオン伝導度 [S/cm]
0
2
4
6
8
10
12
14
モル濃度 [(mol/L)]
80℃
70℃
60℃
50℃
40℃
30℃
25℃
20℃
10℃

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	FI		
	H01M	2/16	P
	H01M	2/16	L

(72)発明者　鬼頭　賢信
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

審査官　松嶋　秀忠

(56)参考文献　特表２００１－５００６６１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１３／１１８５６１（WO，Ａ１）
特開２００７－２２７０３２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M　１０／０４
H01M　１０／０６－１０／３４
H01M　４／２４
H01M　４／３２
H01M　２／１４－２／１８