

(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
2016年1月14日(14.01.2016)



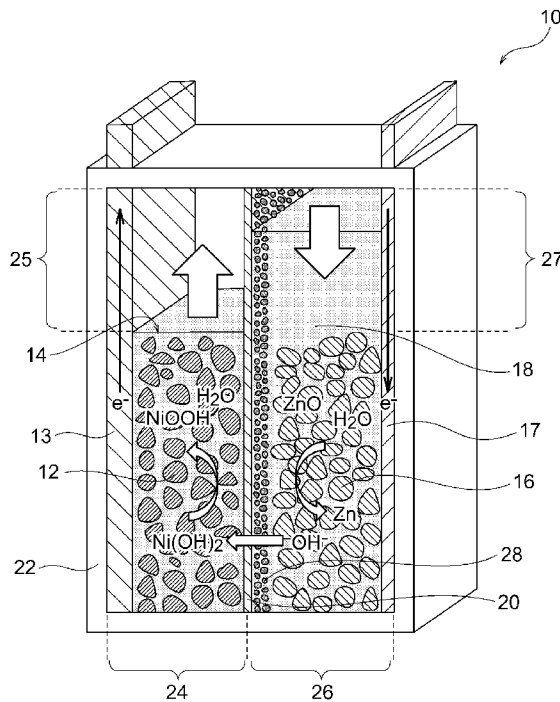
(10) 国際公開番号
WO 2016/006331 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/30 (2006.01) H01M 10/28 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064616
- (22) 国際出願日: 2015年5月21日(21.05.2015)
- (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 2014-141713 2014年7月9日(09.07.2014) 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: 林 洋志(HAYASHI Hiroshi); 〒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). 山田 直仁(YAMADA Naohito); 〒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). 鬼頭 賢信(KITOH Kenshin); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム I I 3階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

[続葉有]

(54) Title: NICKEL-ZINC BATTERY
(54) 発明の名称: ニッケル亜鉛電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is a highly reliable nickel-zinc battery which uses a separator having hydroxide ion conductivity but not permeability. This nickel-zinc battery is equipped with: a positive electrode containing a nickel hydroxide and/or a nickel oxyhydroxide; a positive electrode electrolyte containing an alkali metal hydroxide and having the positive electrode immersed therein; a negative electrode containing zinc and/or zinc oxide; a negative electrode electrolyte containing an alkali metal hydroxide and having the negative electrode immersed therein; a sealed container for housing the positive electrode, the positive electrode electrolyte, the negative electrode, and the negative electrode electrolyte; and a separator having hydroxide ion conductivity but not permeability, and provided in the sealed container so as to demarcate a positive electrode chamber for housing the positive electrode and the positive electrode electrolyte, and a negative electrode chamber for housing the negative electrode and the negative electrode electrolyte.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/006331 A1



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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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る。

明 細 書

発明の名称： ニッケル亜鉛電池

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5～100 μ m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、を備えてなる、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。

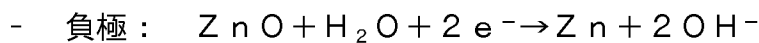
発明を実施するための形態

[0011] ニッケル亜鉛電池

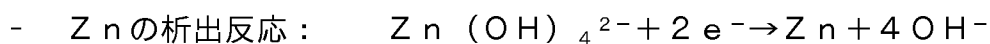
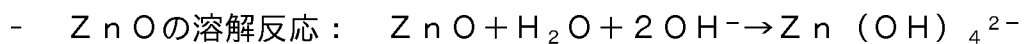
図1に、本発明によるニッケル亜鉛電池の一例を模式的に示す。図1に示されるニッケル亜鉛電池は充電が行われる前の初期状態を示しており、放電末状態に相当する。もっとも、本発明のニッケル亜鉛電池は満充電状態で構成されてもよいのはいうまでもない。図1に示されるように、本発明によるニッケル亜鉛電池10は、正極12、正極電解液14、負極16、負極電解液18、及びセパレータ20を密閉容器22内に備えてなる。正極12は、水酸化ニッケル及び／又はオキシ水酸化ニッケルを含んでなる。正極電解液14はアルカリ金属水酸化物を含んでなり、正極12が浸漬される。負極16は亜鉛及び／又は酸化亜鉛を含んでなる。負極電解液18はア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 dendrait 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。



[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。



[0014] 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。

[0015] 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水分増加量のみならず、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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 無機固体電解質体は、一般式： $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ （式中、 M^{2+} は2価の陽イオンであり、 M^{3+} は3価の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオンであり、nは1以上の整数であり、xは0.1~0.4であり、mは任意の実数である）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 \diagup 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 $0.1 \sim 0.4$ であるが、好ましくは $0.2 \sim 0.35$ 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。

[0024] 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 $Mg-AI$ 型層状複水酸化物の一体緻密化に極めて有効である。水熱処理による緻密化は、例えば、特許文献1（国際公開第2013/118561号）に記載されるように、耐圧容器に純水と板状の圧粉体を入れ、 $120 \sim 250^\circ C$ 、好ましくは $180 \sim 250^\circ C$ の温度、 $2 \sim 24$ 時間、好ましくは $3 \sim 10$ 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。

[0025] 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 dendrait 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 dendrait 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、 $0.01 \sim 0.5$ mmであり、より好ましくは $0.02 \sim 0.2$ mm、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.1$ mmである。また、無機固体電解質体の水酸化物イオン伝導度は高ければ高い方が望ましいが、典型的には $10^{-4} \sim 10^{-1} S/m$ の伝導度を有する。一方、膜状又は層状の形態の場合には、厚さが $100 \mu m$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $75 \mu m$ 以下、さらに好ましくは $50 \mu m$ 以下、特に好ましくは $25 \mu m$ 以

下、最も好ましくは5 μm 以下である。このように薄いことでセパレータ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1 μm 以上であるのが好ましく、より好ましくは2 μm 以上である。

[0026] 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。セパレータ20の片面に多孔質基材28が設けられる場合、多孔質基材28はセパレータ20の負極16側の面に設けてもよいし、セパレータ20の正極12側の面に設けてもよい。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。

[0027] また、前述のとおり、正極 1 2 とセパレータ 2 0 の間及び／又は負極 1 6 とセパレータ 2 0 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。

[0028] 正極

正極 1 2 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 1 2 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 1 2 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。

[0029] 正極 1 2 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（S c）、ランタン（L a）、セリウム（C e）、プラセオジウム（P r）、ネオジウム（N d）、プロメチウム（P m）、サマリウム

(S m)、ユウロピウム (E u)、ガドリニウム (G d)、テルビウム (T b)、ジスプロシウム (D y)、ホルミウム (H o)、エルピウム (E r)、ツリウム (T m)、ルテチウム (L u)、ハフニウム (H f)、タンタル (T a)、タングステン (W)、レニウム (R e)、オスミウム (O s)、イリジウム (I r)、白金 (P t)、金 (A u) および水銀 (H g)、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もよい。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。

[0030] 正極 1 2 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。

[0031] 正極 1 2 に接触して正極集電体 1 3 が設けられるのが好ましい。正極集電体 1 3 は図 1 に示されるように密閉容器 2 2 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 2 2 内又は外で接続される構成としてもよい。正極集電体 1 3 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 1 2 / 正極集電体 1 3 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 1 2 / 正極集電体 1 3）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。

[0032] 負極

負極 1 6 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。

[0033] 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。

[0034] 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、90~210 μ m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。

[0035] 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 1 6 / 負極集電体 1 7）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。

[0036] 電解液

正極電解液 1 4 及び負極電解液 1 8 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 1 4 及び負極電解液 1 8 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 1 4 及び負極電解液 1 8 は正極 1 2 及び / 又は負極 1 6 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。

[0037] 密閉容器

密閉容器 2 2 は、正極 1 2、正極電解液 1 4、負極 1 6、及び負極電解液 1 8 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 2 2 にはセパレータ 2 0 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 2 2 を用いた場合には熱融着によるセパレータ 2 0 の固定も好ましい。

[0038] 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。

[0039] 用途

本発明のニッケル亜鉛電池はその優れた蓄電能力を活かすべく様々な用途に利用することができる。本発明のニッケル亜鉛電池が適用可能な好ましい用途の例としては、UPS（無停電電源装置）、HEMS（ホーム・エネルギー・マネジメント・システム）、店舗（例えば24時間営業ストア）、BEMS（ビルディング・エネルギー・マネジメント・システム）、病院、データセンター、無線基地局、（港湾内における）船舶、FEMS（ファクトリー・エネルギー・マネジメント・システム）、スマート・コミュニティ、CEMS（クラスター／コミュニティ・エネルギー・マネジメント・システム）、メガソーラー、ウィンドファーム（風力発電所）等が挙げられる。こ

これらの用途において、本発明のニッケル亜鉛電池は、バックアップ電源としての機能やピークカット／シフトの機能を発揮することができる。上記の好ましい用途はいずれも定置型電池に適したものであり、それ故、天地無用で且つ安定した状態（例えば振動が少ない状態）での取り扱いが望まれるニッケル亜鉛電池に特に適しているといえる。これらの用途向けのニッケル亜鉛電池の形態としては、ニッケル亜鉛セル（例えば容量が40～200Whのセル）、ニッケル亜鉛電池モジュール（例えば6個超のセル）、ニッケル亜鉛電池システム（例えば6個超のニッケル亜鉛電池モジュール）等が挙げられ、用途に応じて最適な形態を採用すればよい。本発明のニッケル亜鉛電池は、ニッケル亜鉛電池単体のみでなく、太陽光と連携した電池システムとして構成されてもよいし、燃料電池（例えば固体電解質型燃料電池（SOFC））や高分子型燃料電池（PEFC））と併設して使用するよう構成されてもよい。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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、ポリエーテルサルホン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド、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。

[0043] 多孔質基材は0.001~1.5 μm の平均気孔径を有するのが好ましく、より好ましくは0.001~1.25 μm 、さらに好ましくは0.001~1.0 μm 、特に好ましくは0.001~0.75 μm 、最も好ましくは0.001~0.5 μm である。これらの範囲内とすることで多孔質基材に所望の透水性を確保しながら、透水性を有しない程に緻密なLDH含有セパレータ層を形成することができる。本発明において、平均気孔径の測定は多孔質基材の表面の電子顕微鏡(SEM)画像をもとに気孔の最長距離を測長することにより行うことができる。この測定に用いる電子顕微鏡(SEM)画像の倍率は20000倍であり、得られた全ての気孔径をサイズ順に並べて、その平均値から上位15点及び下位15点、合わせて1視野あたり30点で2視野分の平均値を算出して、平均気孔径を得ることができる。測長には、SEMのソフトウェアの測長機能や画像解析ソフト(例えば、Photoshop、Adobe社製)等を用いることができる。

[0044] 多孔質基材の表面は、10~60%の気孔率を有するのが好ましく、より好ましくは15~55%、さらに好ましくは20~50%である。これらの範囲内とすることで多孔質基材に所望の透水性を確保しながら、透水性を有しない程に緻密なLDH含有セパレータ層を形成することができる。ここで、多孔質基材の表面の気孔率を採用しているのは、以下に述べる画像処理を用いた気孔率の測定がしやすいことによるものであり、多孔質基材の表面の気孔率は多孔質基材内部の気孔率を概ね表しているといえるからである。すなわち、多孔質基材の表面が緻密であれば多孔質基材の内部もまた同様に緻密であるといえる。本発明において、多孔質基材の表面の気孔率は画像処理を用いた手法により以下のようにして測定することができる。すなわち、1) 多孔質基材の表面の電子顕微鏡(SEM)画像(倍率10000倍以上)を取得し、2) Photoshop(Adobe社製)等の画像解析ソフトを用いてグレースケールのSEM画像を読み込み、3) [イメージ] → [色

調補正] → [2階調化] の手順で白黒の2値画像を作成し、4) 黒い部分が占めるピクセル数を画像の全ピクセル数で割った値を気孔率 (%) とする。なお、この画像処理による気孔率の測定は多孔質基材表面の $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ の領域について行われるのが好ましく、より客観的な指標とするためには、任意に選択された3箇所の領域について得られた気孔率の平均値を採用するのがより好ましい。

[0045] 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。

[0046] 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 $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ の領域について行われるのが好ましく、より客観的な指標とするためには、任意に選択された 3 箇所の領域について得られた気孔率の平均値を採用するのがより好ましい。

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 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(001)面(lは3及び6である)がLDH板状粒子の層状構造と平行な面であるため、このLDH板状粒子がセパレータ層に対して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(001)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。

[0050] セパレータ層は100 μm 以下の厚さを有するのが好ましく、より好ましくは75 μm 以下、さらに好ましくは50 μm 以下、特に好ましくは25 μm 以下、最も好ましくは5 μm 以下である。このように薄いことでセパレータの低抵抗化を実現できる。セパレータ層が多孔質基材上にLDH緻密膜として形成されるのが好ましく、この場合、セパレータ層の厚さはLDH緻密膜の厚さに相当する。また、セパレータ層が多孔質基材中に形成される場合には、セパレータ層の厚さは多孔質基材の少なくとも一部及びLDHからなる複合層の厚さに相当し、セパレータ層が多孔質基材上及び中にまたがって形成される場合にはLDH緻密膜と上記複合層の合計厚さに相当する。いずれにしても、上記のような厚さであると、電池用途等への実用化に適した所望の低抵抗を実現することができる。LDH配向膜の厚さの下限值は用途に応じて異なるため特に限定されないが、セパレータ等の機能膜として望まれるある程度の堅さを確保するためには厚さ1 μm 以上であるのが好ましく、より好ましくは2 μm 以上である。

[0051] 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。

[0052] (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。

[0053] 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

オン、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 1601 cm^{-1} での透過率の値 T_{1601} をスルホン酸基由来の 1127 cm^{-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、 1601 cm^{-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、 1127 cm^{-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。

[0054] (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治具を置けばよい。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0.20～0.40 mol/Lが好ましく、より好ましくは0.22～0.38 mol/Lであり、さらに好ましくは0.24～0.36 mol/L、特に好ましくは0.26～0.34 mol/Lである。このような範囲内の濃度であると核生成と結晶成長をバランスよく進行させることができ、配向性のみならず緻密性にも優れたLDH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。

[0055] 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。

[0056] (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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] (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0.1~1.0 μm であるのが好ましく、より好ましくは0.3~0.8 μm 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。

[0062] 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°C 以下が好ましく、より好ましくは $380\sim 460^{\circ}\text{C}$ とし、原料粒径が大きく変化しない領域で行う。

[0063] (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、 $43\sim 65\%$ 、より好ましくは $45\sim 60\%$ であり、さらに好ましくは $47\%\sim 58\%$ 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 $26\sim 40\%$ であるのが好ましく、より好ましくは $29\sim 36\%$ 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。

[0064] (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35～65時間である。

[0065] (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(Aⁿ⁻)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。

[0066] 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。

[0067] (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

[0068] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0069] 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。

[0070] 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 $6\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ 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。

[0071] また、多孔質基材の平均気孔径を測定したところ約 $0.1\ \mu\text{m}$ 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。

[0072] (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。

[0073] (3) 原料水溶液の作製

原料として、硝酸マグネシウム六水和物 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学株式会社製)、硝酸アルミニウム九水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、関東化学株式会社製)、及び尿素 ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、シグマアルドリッチ製) を用意した。カチオン比 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$) が2となり且つ全金属イオンモル濃度 ($\text{Mg}^{2++}\text{Al}^{3+}$) が $0.320\ \text{mol/L}$ となるように、硝酸マグネシウム六水和物と硝酸アルミニウム九水和物を秤量してビーカーに入れ、そこにイオン交換水を加えて全量を $75\ \text{ml}$ とした。得られた溶液を攪拌した後、溶液中に尿素/ $\text{NO}_3^- = 4$ の割合で秤量した尿素を加え、更に攪拌して原料水溶液を得た。

[0074] (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 $100\ \text{ml}$ 、外側がステンレス製ジャケット) に上記 (3) で作製した原料水溶液と上記 (2) で洗浄した

多孔質基材を共に封入した。このとき、基材はテフロン（登録商標）製密閉容器の底から浮かせて固定し、基材両面に溶液が接するように水平に設置した。その後、水熱温度70℃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1.5 μm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。

[0075] (5) 各種評価

(5 a) 膜試料の同定

X線回折装置（リガク社製 RINT TTR III）にて、電圧：50 kV、電流値：300 mA、測定範囲：10～70° の測定条件で、膜試料の結晶相を測定したところ、図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。

[0076] (5 b) 微構造の観察

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

[0077] また、複合材料試料の断面をCP研磨によって研磨して研磨断面を形成し

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

[0078] (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10～20 kVの加速電圧で観察して膜の表面の電子顕微鏡（SEM）画像（倍率10000倍以上）を取得し、2) Photoshop（Adobe社製）等の画像解析ソフトを用いてグレースケールのSEM画像を読み込み、3) [イメージ] → [色調補正] → [2階調化] の手順で白黒の2値画像を作成し、4) 黒い部分が占めるピクセル数を画像の全ピクセル数で割った値を気孔率（%）とすることにより行った。この気孔率の測定は配向膜表面の6 μm × 6 μmの領域について行われた。その結果、膜の表面の気孔率は19.0%であった。また、この膜表面の気孔率を用いて、膜表面から見たときの密度D（以下、表面膜密度という）を $D = 100\% - (\text{膜表面の気孔率})$ により算出したところ、81.0%であった。

[0079] 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 of 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。

[0080] (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。

[0081] 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。

[0082] (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。

[0083] (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。

[0084] (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。

[0085] 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部の外部端子と接続した。ケース上蓋を熱融着でケース本体に固定して、電池ケース容器を

密閉化した。こうしてニッケル亜鉛電池を得た。なお、この電池においては、セパレータのサイズが幅5 cm×高さ8 cm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5 cm×高さ5 cmであるため、正極室及び負極室の上部3 cm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。

[0086] (5) 評価

作製したニッケル亜鉛電池に対して、設計容量4 Ahの0.1 C相当の0.4 mAの電流で10時間定電流充電を実施した。充電後、ケースの変形や電解液の漏れは観察されなかった。充電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7.5 cm、負極室の電解液の液面高さはケース底より約5.2 cm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。

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セパレータと、
を備えてなる、ニッケル亜鉛電池。
- [請求項2] 前記正極室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を有し、かつ、前記負極室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を有する、請求項1に記載のニッケル亜鉛電池。
- [請求項3] 前記正極側余剰空間が、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、該正極側余剰空間には前記正極電解液が予め充填されておらず、かつ、前記負極側余剰空間が、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、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予め充填されている、請求項2に記載のニッケル亜鉛電池。
- [請求項4] 前記正極側余剰空間が、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、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予め充填されており、かつ、

前記負極側余剰空間が、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、該負極側余剰空間には前記負極電解液が予め充填されていない、請求項2又は3に記載のニッケル亜鉛電池。

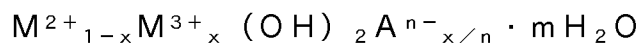
[請求項5] 前記正極側余剰空間には前記正極が充填されておらず、且つ／又は前記負極側余剰空間には前記負極が充填されていない、請求項2～4のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。

[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2～5のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。

[請求項7] 前記セパレータが無機固体電解質体からなる、請求項1～6のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。

[請求項8] 前記無機固体電解質体が90%以上の相対密度を有する、請求項7に記載のニッケル亜鉛電池。

[請求項9] 前記無機固体電解質体が、一般式：



(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からなる、請求項7又は8に記載のニッケル亜鉛電池。

[請求項10] 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8に記載のニッケル亜鉛電池。

[請求項11] 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7～10のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。

[請求項12] 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 ～ 1 1 のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。

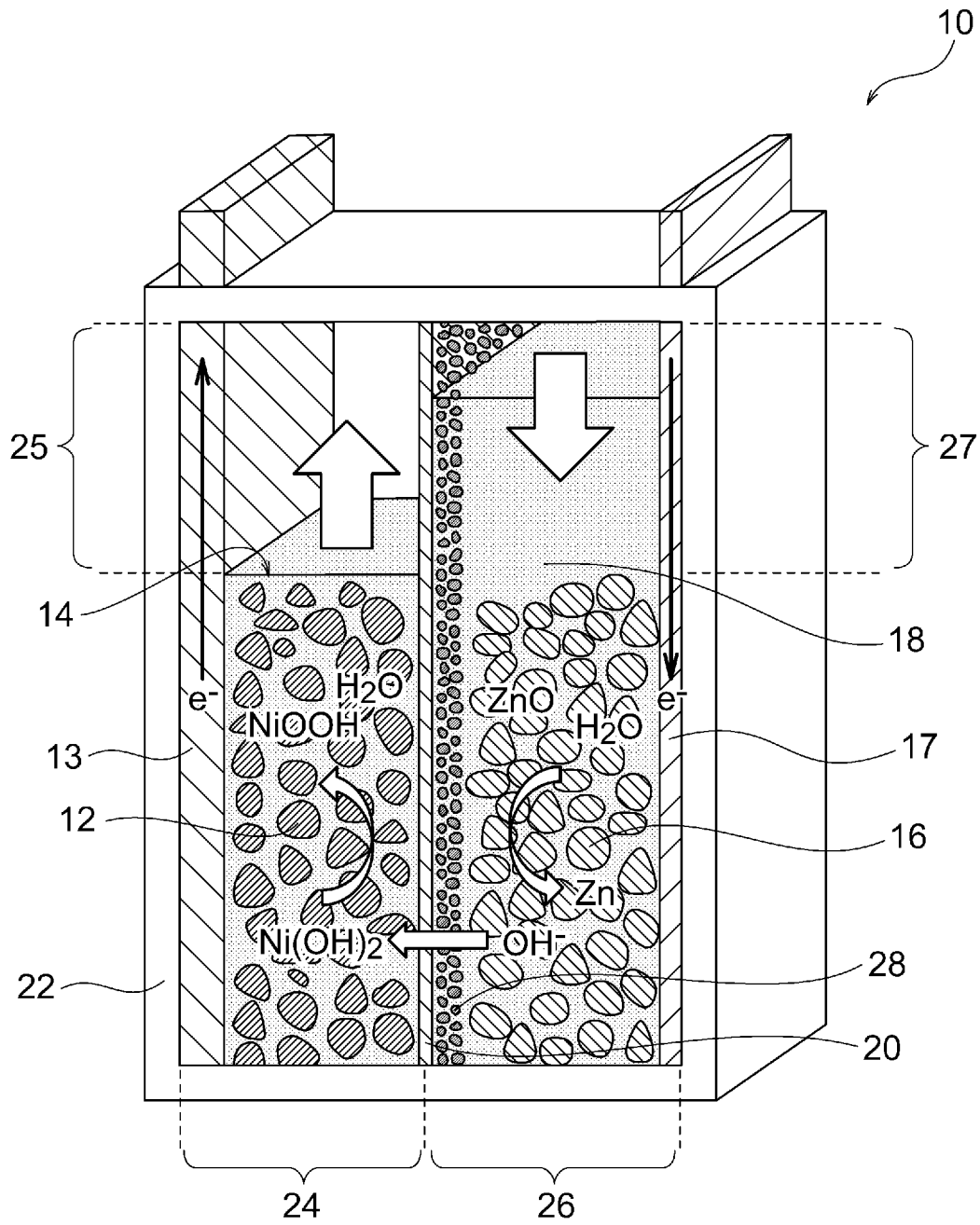
[請求項13] 前記無機固体電解質体が膜状又は層状の形態であり、該膜状又は層状の無機固体電解質体が前記多孔質基材上又はその中に形成されたものである、請求項 1 2 に記載のニッケル亜鉛電池。

[請求項14] 前記無機固体電解質体が水熱処理によって緻密化されたものである、請求項 7 ～ 1 3 のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。

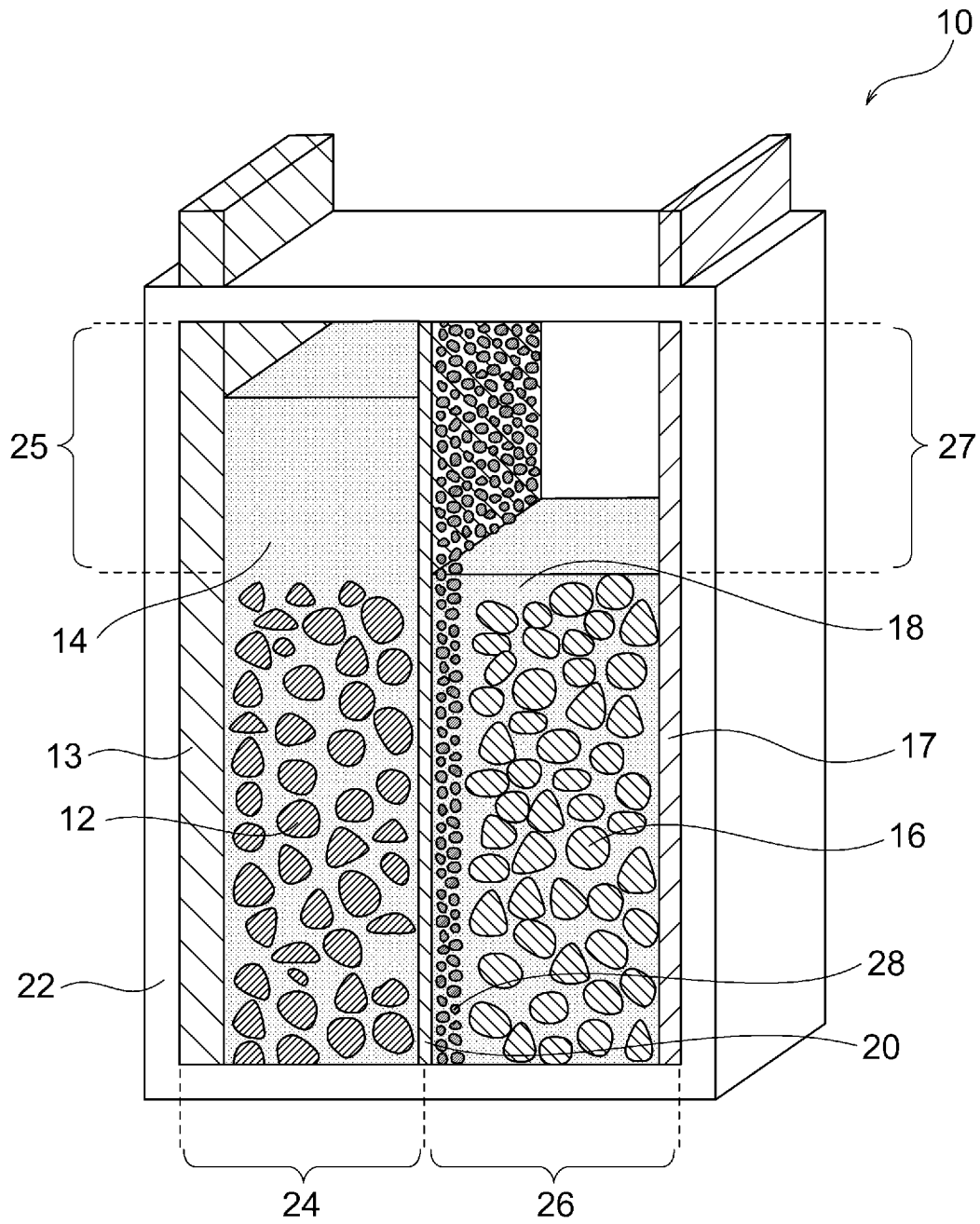
[請求項15] 前記アルカリ金属水酸化物が水酸化カリウムである、請求項 1 ～ 1 4 のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。

[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 ～ 1 5 のいずれか一項に記載のニッケル亜鉛電池。

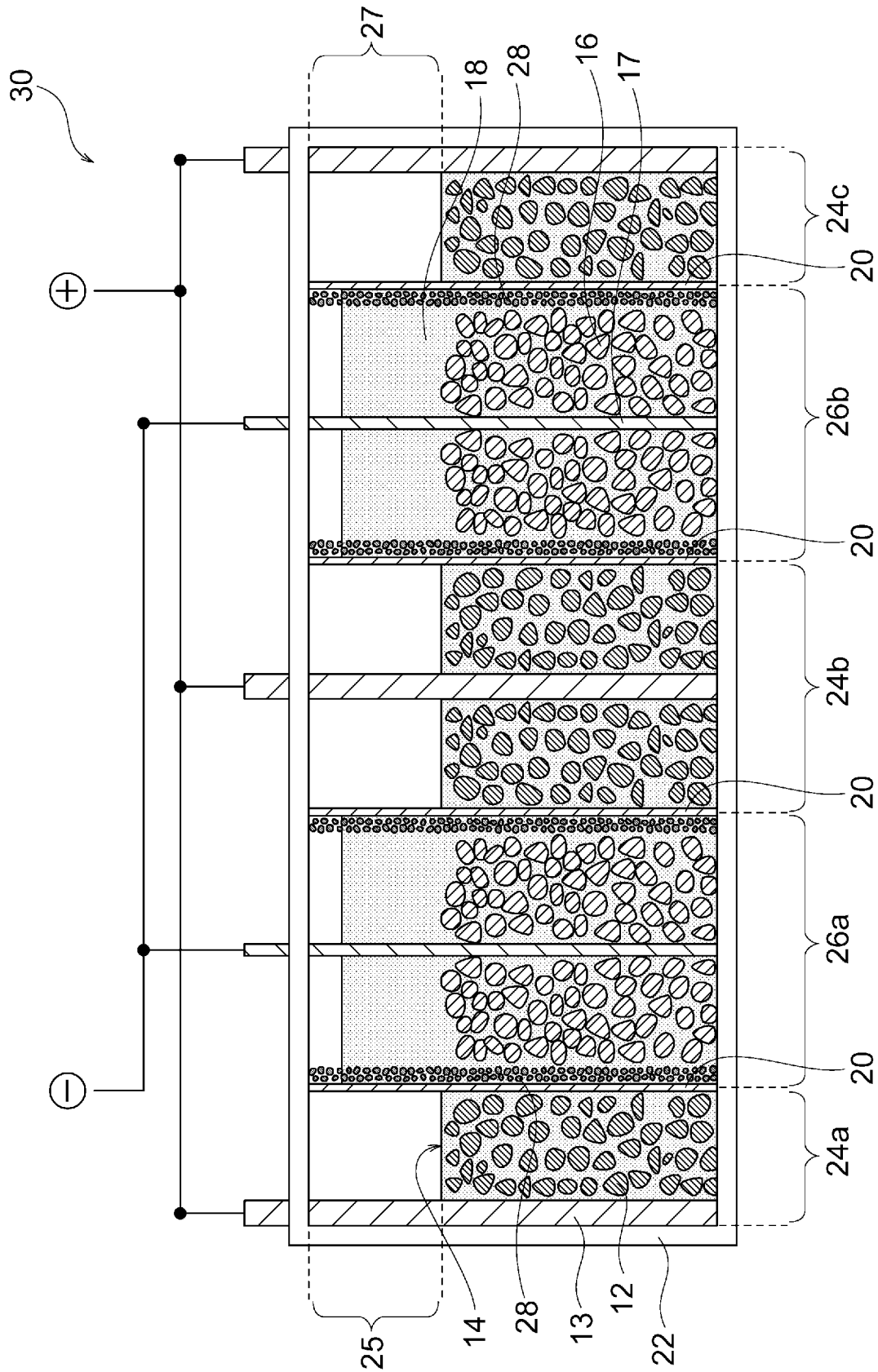
[図1]



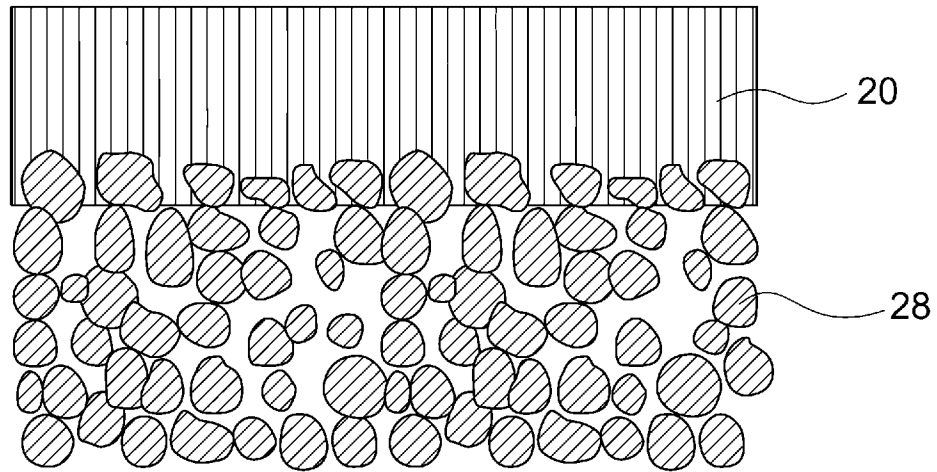
[図2]



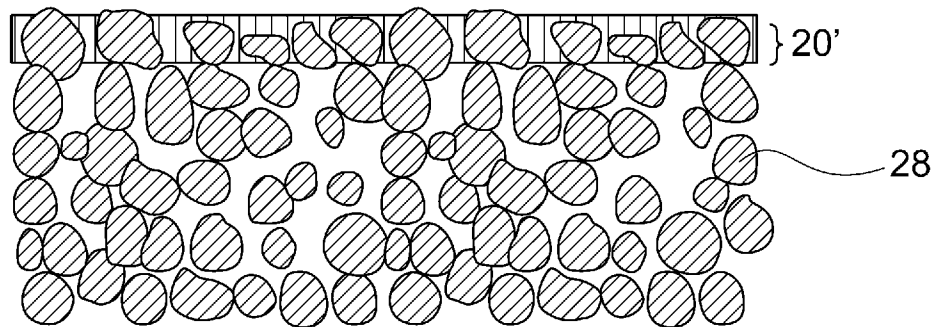
[図3]



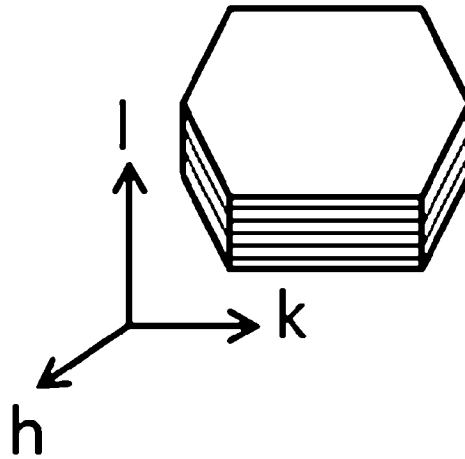
[図4]



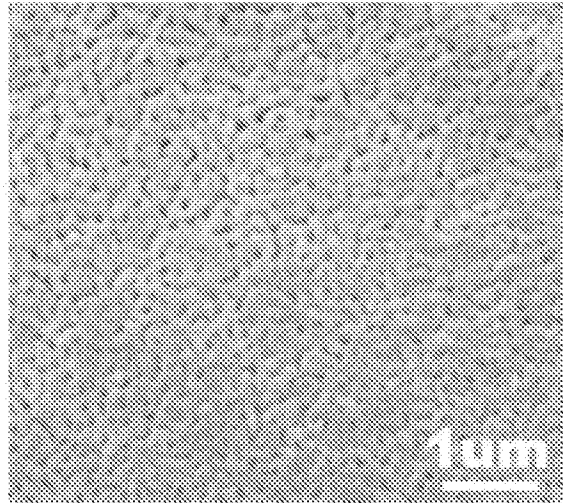
[図5]



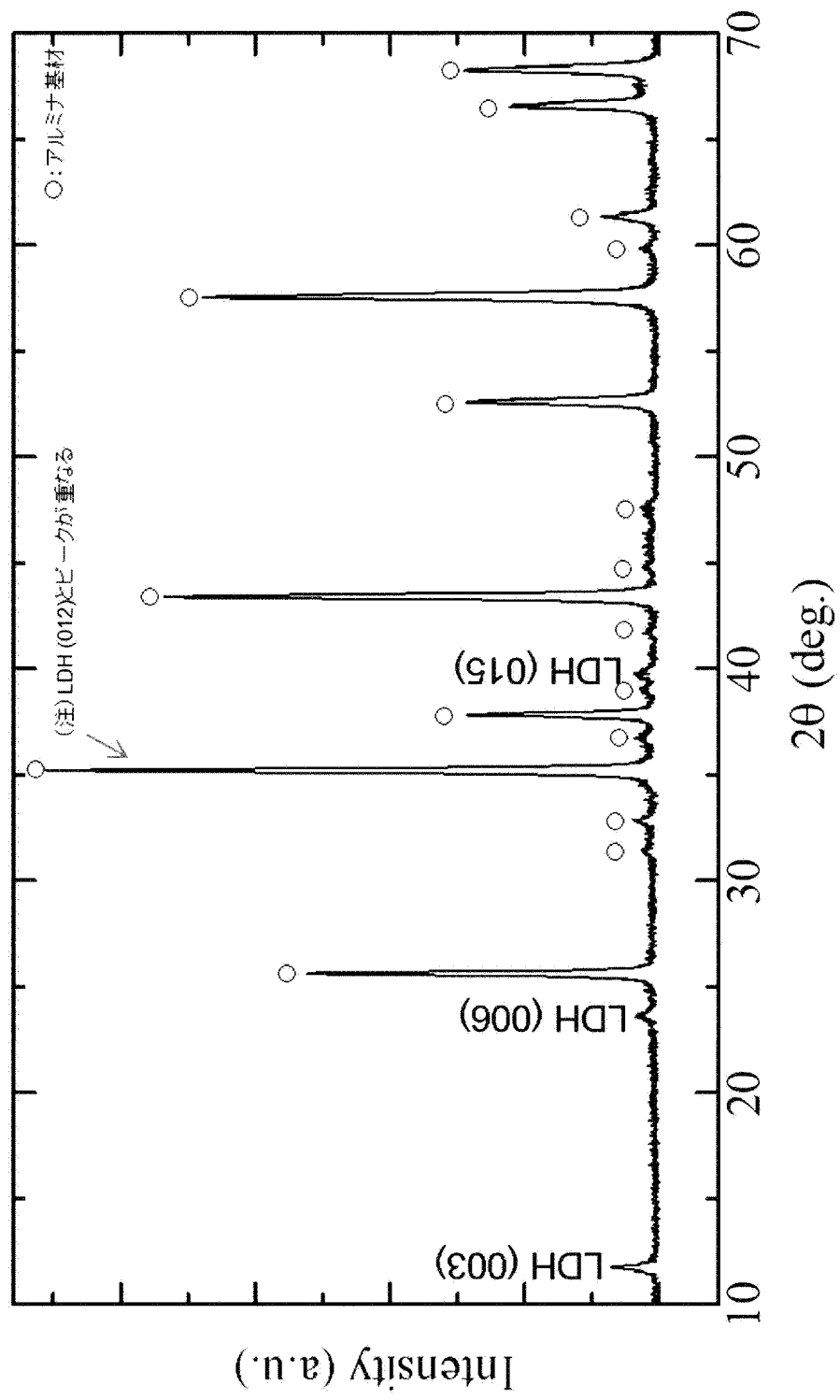
[圖6]



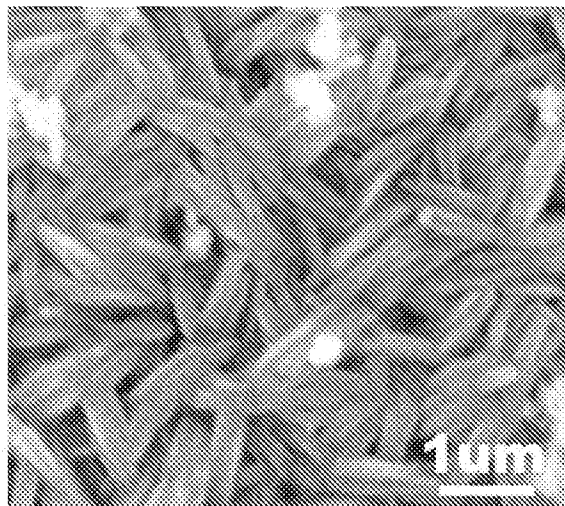
[圖7]



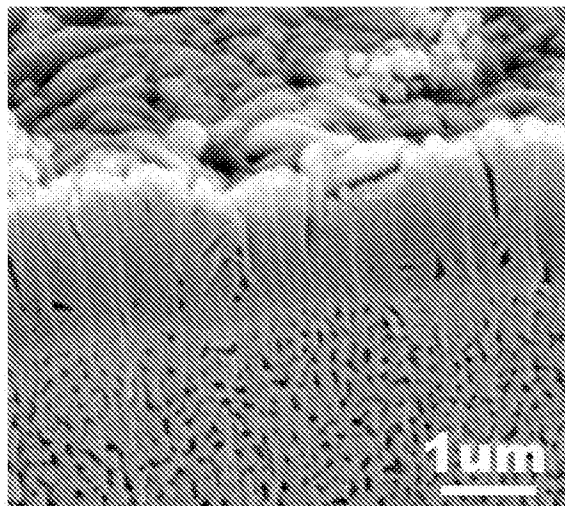
[図8]



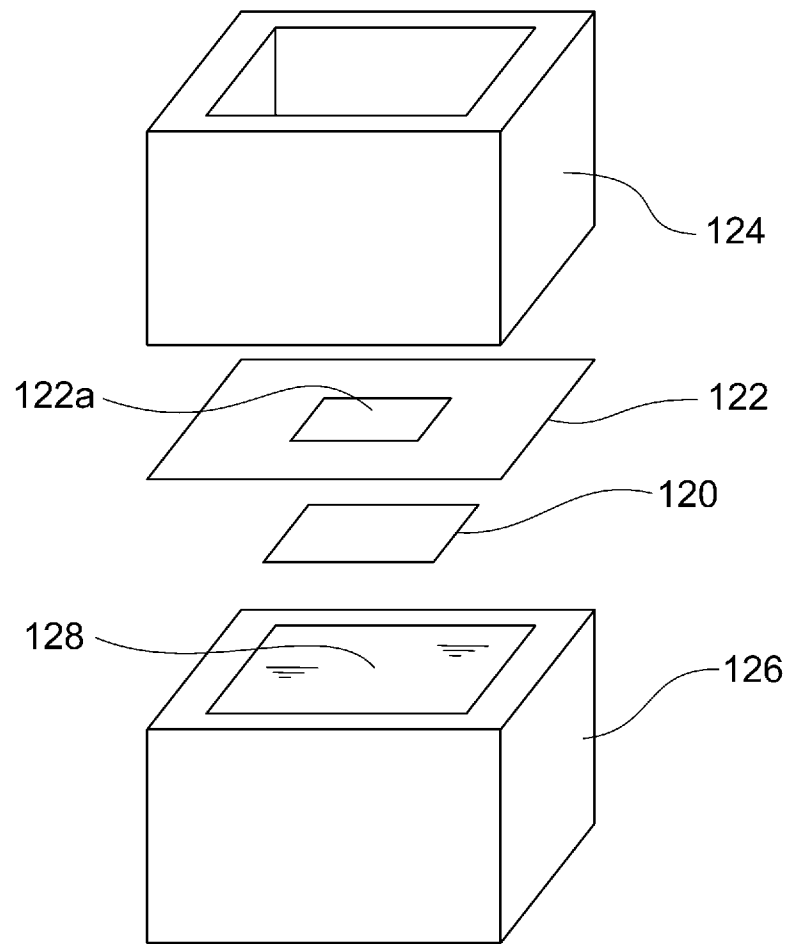
[図9]



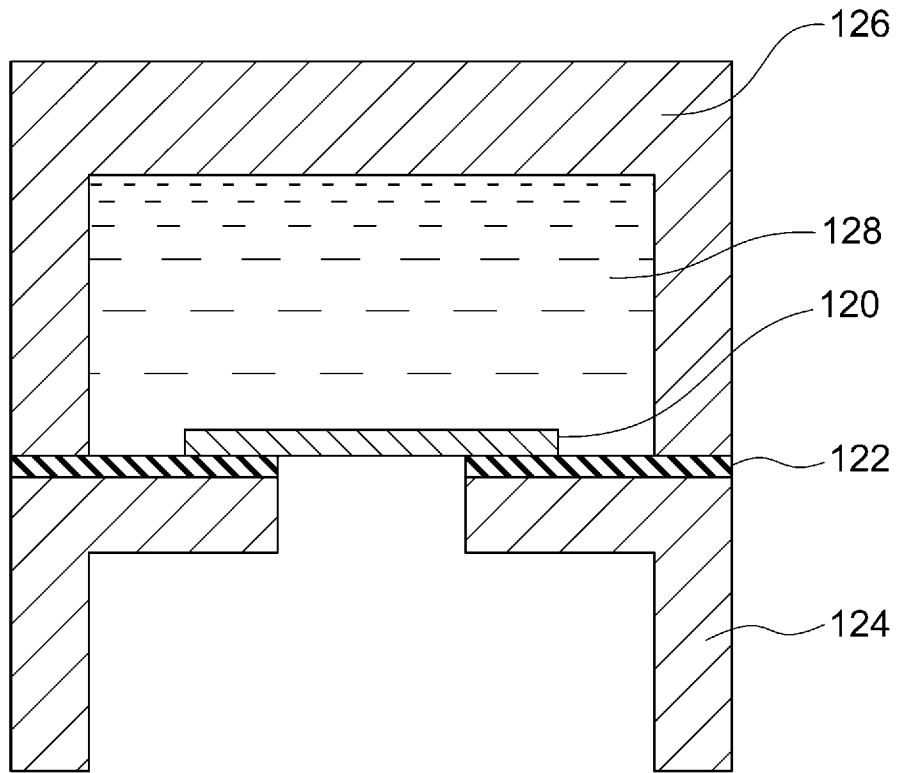
[図10]



[図11A]



[図11B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064616

| <p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M10/30(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/28(2006.01)i, H01M10/34(2006.01)i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p> | | | | | | | | | | | |
|--|---|--|---|---|-----------------------------------|------------------|--|---------------------------------------|-----------------------------------|---|---|
| <p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>H01M10/30, H01M2/16, H01M10/28, H01M10/34</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1922-1996</i></td> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1996-2015</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2015</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2015</i></td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p> | | | <i>Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1922-1996</i> | <i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i> | <i>1996-2015</i> | <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1971-2015</i> | <i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1994-2015</i> | |
| <i>Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1922-1996</i> | <i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i> | <i>1996-2015</i> | | | | | | | | |
| <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1971-2015</i> | <i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i> | <i>1994-2015</i> | | | | | | | | |
| <p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">X Y</td> <td> <p><i>WO 2013/118561 A1 (NGK Insulators, Ltd.),</i> <i>15 August 2013 (15.08.2013),</i> <i>claims 1 to 11; paragraphs [0014], [0020],</i> <i>[0021], [0015], [0033] to [0039]; fig. 2</i> <i>& US 2014/0315099 A1 & WO 2013/118561 A1</i> <i>& EP 2814104 A1 & CN 104067437 A</i></p> </td> <td style="text-align:center;"> <p><i>1, 7-16</i> <i>7-14</i></p> </td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">X Y</td> <td> <p><i>JP 2001-500661 A (Laboratoires Sorapec),</i> <i>16 January 2001 (16.01.2001),</i> <i>claims; page 6, lines 26, 27; page 7, lines 19</i> <i>to 26; page 8, lines 1 to 14; page 9, line 23</i> <i>to page 10, line 2; page 10, line 16 to page 12,</i> <i>line 9; fig. 1</i> <i>& US 6183900 B1 & WO 1997/033325 A1</i> <i>& EP 885463 B1 & DE 69701866 T2</i> <i>& FR 2745959 A1 & CA 2248191 A1</i> <i>& ES 2148933 T3</i></p> </td> <td style="text-align:center;"> <p><i>1, 2, 5, 6, 12,</i> <i>15, 16</i> <i>7-14</i></p> </td> </tr> </tbody> </table> | | | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X Y | <p><i>WO 2013/118561 A1 (NGK Insulators, Ltd.),</i> <i>15 August 2013 (15.08.2013),</i> <i>claims 1 to 11; paragraphs [0014], [0020],</i> <i>[0021], [0015], [0033] to [0039]; fig. 2</i> <i>& US 2014/0315099 A1 & WO 2013/118561 A1</i> <i>& EP 2814104 A1 & CN 104067437 A</i></p> | <p><i>1, 7-16</i> <i>7-14</i></p> | X Y | <p><i>JP 2001-500661 A (Laboratoires Sorapec),</i> <i>16 January 2001 (16.01.2001),</i> <i>claims; page 6, lines 26, 27; page 7, lines 19</i> <i>to 26; page 8, lines 1 to 14; page 9, line 23</i> <i>to page 10, line 2; page 10, line 16 to page 12,</i> <i>line 9; fig. 1</i> <i>& US 6183900 B1 & WO 1997/033325 A1</i> <i>& EP 885463 B1 & DE 69701866 T2</i> <i>& FR 2745959 A1 & CA 2248191 A1</i> <i>& ES 2148933 T3</i></p> | <p><i>1, 2, 5, 6, 12,</i> <i>15, 16</i> <i>7-14</i></p> |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | |
| X Y | <p><i>WO 2013/118561 A1 (NGK Insulators, Ltd.),</i> <i>15 August 2013 (15.08.2013),</i> <i>claims 1 to 11; paragraphs [0014], [0020],</i> <i>[0021], [0015], [0033] to [0039]; fig. 2</i> <i>& US 2014/0315099 A1 & WO 2013/118561 A1</i> <i>& EP 2814104 A1 & CN 104067437 A</i></p> | <p><i>1, 7-16</i> <i>7-14</i></p> | | | | | | | | | |
| X Y | <p><i>JP 2001-500661 A (Laboratoires Sorapec),</i> <i>16 January 2001 (16.01.2001),</i> <i>claims; page 6, lines 26, 27; page 7, lines 19</i> <i>to 26; page 8, lines 1 to 14; page 9, line 23</i> <i>to page 10, line 2; page 10, line 16 to page 12,</i> <i>line 9; fig. 1</i> <i>& US 6183900 B1 & WO 1997/033325 A1</i> <i>& EP 885463 B1 & DE 69701866 T2</i> <i>& FR 2745959 A1 & CA 2248191 A1</i> <i>& ES 2148933 T3</i></p> | <p><i>1, 2, 5, 6, 12,</i> <i>15, 16</i> <i>7-14</i></p> | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> | | | | | | | | | | | |
| <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; border:none;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; border:none;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table> | | | <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | | | | | | |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> | | | | | | | | | | |
| <p>Date of the actual completion of the international search 13 August 2015 (13.08.15)</p> | | <p>Date of mailing of the international search report 25 August 2015 (25.08.15)</p> | | | | | | | | | |
| <p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p> | | <p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p> | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2003-510791 A (Sorapec), 18 March 2003 (18.03.2003), entire text & US 2003/0165738 A1 & WO 2001/024304 A1 & FR 2799309 A1 & CA 2422652 A1 | 1-16 |

| | | |
|---|---|-----------------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/30(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M10/28(2006.01)i, H01M10/34(2006.01)i | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M10/30, H01M2/16, H01M10/28, H01M10/34 | | |
| 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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| X Y | WO 2013/118561 A1（日本碍子株式会社）2013.08.15, [請求項1]-[請求項11][0014][0020][0021][0015][0033]-[0039] [図2] & US 2014/0315099 A1 & WO 2013/118561 A1 & EP 2814104 A1 & CN 104067437 A | 1, 7-16 7-14 |
| X Y | JP 2001-500661 A（ラボラトワール ソラペク）2001.01.16, 【特許請求の範囲】、6頁26,27行、7頁19-26行、8頁1-14行、9 頁23行-10頁2行、10頁16行-12頁9行、FIG.1 | 1, 2, 5, 6, 12, 15, 16 7-14 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 13.08.2015 | 国際調査報告の発送日 25.08.2015 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員） 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477 | 4X 9351 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | & US 6183900 B1 & WO 1997/033325 A1 & EP 885463 B1 & DE 69701866 T2 & FR 2745959 A1 & CA 2248191 A1 & ES 2148933 T3 JP 2003-510791 A (ソラペック) 2003.03.18, 全文 & US 2003/0165738 A1 & WO 2001/024304 A1 & FR 2799309 A1 & CA 2422652 A1 | 1-16 |