

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第6993246号  
(P6993246)

(45)発行日 令和4年2月4日(2022.2.4)

(24)登録日 令和3年12月13日(2021.12.13)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	12/08 (2006.01)	H 0 1 M	12/08	K
H 0 1 M	4/24 (2006.01)	H 0 1 M	4/24	H
H 0 1 M	50/414 (2021.01)	H 0 1 M	50/414	
H 0 1 M	50/434 (2021.01)	H 0 1 M	50/434	
H 0 1 M	50/446 (2021.01)	H 0 1 M	50/446	

請求項の数 9 (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-7644(P2018-7644)  
 (22)出願日 平成30年1月19日(2018.1.19)  
 (65)公開番号 特開2019-128987(P2019-128987  
 A)  
 (43)公開日 令和1年8月1日(2019.8.1)  
 審査請求日 令和2年10月19日(2020.10.19)

(73)特許権者 000004064  
 日本碍子株式会社  
 愛知県名古屋瑞穂区須田町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  
 (74)代理人 100202511  
 弁理士 武石 卓  
 (72)発明者 松矢 淳宣  
 愛知県名古屋瑞穂区須田町2番56号  
 日本碍子株式会社内  
 (72)発明者 権田 裕一  
 愛知県名古屋瑞穂区須田町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】 亜鉛二次電池

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

複数の正極板と、

亜鉛、酸化亜鉛、亜鉛合金及び亜鉛化合物からなる群から選択される少なくとも1種を含む負極活物質層を含む、複数の負極板と、

高分子材料製の多孔質基材、並びに水酸化物イオン伝導性及びガス不透過性を呈するように前記多孔質基材の孔を塞ぐ層状複水酸化物(LDH)を含む、長尺状のLDHセパレータと、

電解液と、

を含み、前記長尺状のLDHセパレータがつづら折り構造をなしており、該つづら折り構造によって形成される複数の区画に前記正極板及び前記負極板が交互に収容され、それにより前記LDHセパレータを介して前記正極板と前記負極板が互いに隔離され、前記正極板が空気極である、空気亜鉛二次電池。

## 【請求項2】

前記LDHが前記多孔質基材の厚さ方向の全域にわたって組み込まれている、請求項1に記載の空気亜鉛二次電池。

## 【請求項3】

前記負極板が保液部材で覆われており、該保液部材に前記電解液が含浸されている、請求項1又は2に記載の空気亜鉛二次電池。

## 【請求項4】

前記保液部材が不織布である、請求項 3 に記載の空気亜鉛二次電池。

【請求項 5】

前記 LDH セパレータの端部の少なくとも 1 辺が封止されており、前記少なくとも 1 辺は前記つづら折り構造の折り目と接続する辺を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の空気亜鉛二次電池。

【請求項 6】

前記封止された少なくとも 1 辺と前記つづら折り構造の折り目とが前記負極板を収容する区画を個別化し、及び/又は前記封止された少なくとも 1 辺と前記つづら折り構造の折り目とが前記正極板を収容する区画を個別化する、請求項 5 に記載の空気亜鉛二次電池。

【請求項 7】

前記封止された少なくとも 1 辺と前記つづら折り構造の折り目とが、前記負極板を収容する区画と前記正極板を収容する区画の両方を個別化し、前記封止された少なくとも 1 辺は前記つづら折り構造による前記 LDH セパレータ端部の重なり部分が一体的に封止されたものである、請求項 5 又は 6 に記載の空気亜鉛二次電池。

【請求項 8】

前記負極板が負極集電体をさらに備え、前記負極集電体が前記負極板を収容する区画から延出する負極集電体延出部を有し、かつ、前記正極板が正極集電体をさらに備え、前記正極集電体が前記正極板を収容する区画から延出する正極集電体延出部を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の空気亜鉛二次電池。

【請求項 9】

前記負極集電体延出部が、前記負極板が収容される区画における前記つづら折り構造の折り目から遠ざかる方向に延出しており、かつ、前記正極集電体延出部が、前記正極板が収容される区画における前記つづら折り構造の折り目から遠ざかる方向に延出している、請求項 8 に記載の空気亜鉛二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、亜鉛二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

上記問題に対処すべく、水酸化物イオンを選択的に透過させながら、亜鉛デンドライトの貫通を阻止する、層状複水酸化物 (LDH) セパレータを備えた電池が提案されている。例えば、特許文献 1 (国際公開第 2013/118561 号) には、ニッケル亜鉛二次電池において LDH セパレータを正極及び負極間に設けることが開示されている。また、特許文献 2 (国際公開第 2016/076047 号) には、樹脂製外枠に嵌合又は接合された LDH セパレータを備えたセパレータ構造体が開示されており、LDH セパレータがガス不透過性及び/又は水不透過性を有する程の高い緻密性を有することが開示されている。また、この文献には LDH セパレータが多孔質基材と複合化されうることも開示されている。さらに、特許文献 3 (国際公開第 2016/067884 号) には多孔質基材の表面に LDH 緻密膜を形成して複合材料 (LDH セパレータ) を得るための様々な方法が開示されている。この方法は、多孔質基材に LDH の結晶成長の起点を与えうる起点物質を均一に付着させ、原料水溶液中で多孔質基材に水熱処理を施して LDH 緻密膜を多孔質基材の表面に形成させる工程を含むものである。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 4 】

【文献】国際公開第 2 0 1 3 / 1 1 8 5 6 1 号

国際公開第 2 0 1 6 / 0 7 6 0 4 7 号

国際公開第 2 0 1 6 / 0 6 7 8 8 4 号

## 【発明の概要】

## 【 0 0 0 5 】

上述したような L D H セパレータを用いてニッケル亜鉛電池等の亜鉛二次電池を構成した場合、亜鉛デンドライトによる短絡等を防止できる。そして、この効果を最大限に発揮させるためには、L D H セパレータで正極と負極を確実に隔離することが望まれる。特に、かかる構成を確保しながら、高電圧や大電流を得るために、複数の正極及び複数の負極を組み合わせて積層電池を容易に組み立てることができれば極めて好都合である。しかしながら、従来の亜鉛二次電池における L D H セパレータによる正極と負極の隔離は、L D H セパレータと電池容器とを液密性を確保するように樹脂枠や接着剤等を用いて巧妙かつ入念に封止接合することにより行われており、電池構成や製造工程が複雑化しやすかった。このような電池構成や製造工程の複雑化は積層電池を構成する場合にはとりわけ顕著なものとなりうる。これは積層電池を構成する複数の単電池の各々に対して液密性確保のための封止接合を行う必要があるためである。

10

## 【 0 0 0 6 】

本発明者らは、今般、長尺状の L D H セパレータをつづら折り構造とし、それにより形成される複数の区画に正極板及び負極板を交互に収容する構成とすることで、L D H セパレータと電池容器との煩雑な封止接合を不要として、亜鉛デンドライト伸展を防止可能な亜鉛二次電池の積層電池を、短縮化された作業時間で効率良く組立可能な簡素な構成で提供できるとの知見を得た。

20

## 【 0 0 0 7 】

したがって、本発明の目的は、亜鉛デンドライト伸展を防止可能な亜鉛二次電池の積層電池を、短縮化された作業時間で効率良く組立可能な簡素な構成で提供することにある。

## 【 0 0 0 8 】

本発明の一態様によれば、

複数の正極板と、

亜鉛、酸化亜鉛、亜鉛合金及び亜鉛化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む負極活物質層を含む、複数の負極板と、

30

高分子材料製の多孔質基材、並びに水酸化物イオン伝導性及びガス不透過性を呈するように前記多孔質基材の孔を塞ぐ層状複水酸化物 ( L D H ) を含む、長尺状の L D H セパレータと、

電解液と、

を含み、前記長尺状の L D H セパレータがつづら折り構造をなしており、該つづら折り構造によって形成される複数の区画に前記正極板及び前記負極板が交互に収容され、それにより前記 L D H セパレータを介して前記正極板と前記負極板が互いに隔離される、亜鉛二次電池が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

40

## 【 0 0 0 9 】

【図 1】本発明の亜鉛二次電池の内部構造の一例を示す斜視図である。

【図 2】図 1 に示される亜鉛二次電池のつづら折り構造を説明するための分解斜視図である。

【図 3】図 1 に示される亜鉛二次電池の層構成を概念的に示す模式断面図である。

【図 4】図 1 に示される亜鉛二次電池の外観及び内部構造を示す。

【図 5 A】本発明の亜鉛二次電池で用いられる、負極活物質層が L D H セパレータで覆われた負極板の一例を示す斜視図である。

【図 5 B】図 5 A に示される負極板の層構成を示す模式断面図である。

【図 6】図 5 A に示される負極板における、L D H セパレータで覆われる領域を説明する

50

ための模式図である。

【図 7】例 1 で用いた電気化学測定系を示す模式断面図である。

【図 8 A】例 1 の緻密性判定試験で使用された測定用密閉容器の分解斜視図である。

【図 8 B】例 1 の緻密性判定試験で使用された測定系の模式断面図である。

【図 9 A】例 1 で使用された H e 透過度測定系の一例を示す概念図である。

【図 9 B】図 9 A に示される測定系に用いられる試料ホルダ及びその周辺構成の模式断面図である。

【図 10】例 1 において作製された L D H セパレータの断面微構造を示す S E M 画像である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

#### 亜鉛二次電池

本発明の亜鉛二次電池は、亜鉛を負極として用い、かつ、アルカリ電解液（典型的にはアルカリ金属水酸化物水溶液）を用いた二次電池であれば特に限定されない。したがって、ニッケル亜鉛二次電池、酸化銀亜鉛二次電池、酸化マンガン亜鉛二次電池、空気亜鉛二次電池、その他各種のアルカリ亜鉛二次電池であることができる。例えば、正極が水酸化ニッケル及び/又はオキシ水酸化ニッケルを含み、それにより亜鉛二次電池がニッケル亜鉛二次電池をなすのが好ましい。あるいは、正極が空気極であり、それにより亜鉛二次電池が空気亜鉛二次電池をなしてもよい。

【0011】

図 1 ~ 4 に本発明の亜鉛二次電池の一例が示される。図 1 ~ 4 に示される亜鉛二次電池 10 は、電池要素 11 を備えており、電池要素 11 は、複数の正極板 12、複数の負極板 16、層状複水酸化物（L D H）セパレータ 22、及び電解液（図示せず）を含む。負極板 16 は、亜鉛、酸化亜鉛、亜鉛合金及び亜鉛化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む負極活物質層 17 を含む。L D H セパレータ 22 は、高分子材料製の多孔質基材、並びに水酸化物イオン伝導性及びガス不透過性を呈するように多孔質基材の孔を塞ぐ層状複水酸化物（L D H）を含む。なお、本明細書において「L D H セパレータ」は、L D H を含むセパレータであって、専ら L D H の水酸化物イオン伝導性を利用して水酸化物イオンを選択的に通すものとして定義される。L D H セパレータ 22 は長尺状（典型的には長形状）であり、この長尺状のセパレータ 22 がつづら折り構造をなしている。本明細書において「つづら折り構造」（つづら折り形状と称してもよい）は、長尺状物（ここでは L D H セパレータ 22）がジグザグ状に複数回折り返されることで形成される積層構造ないしその形状を意味するものとする。このつづら折り構造によって形成される複数の区画に正極板 12 及び負極板 16 が交互に収容され、それにより L D H セパレータ 22 を介して正極板 12 と負極板 16 が互いに隔離される。このように、長尺状の L D H セパレータ 22 をつづら折り構造とし、それにより形成される複数の区画に正極板 12 及び負極板 16 を交互に収容する構成とすることで、L D H セパレータ 22 と電池容器との煩雑な封止接合を不要として、亜鉛デンドライト伸展を防止可能な亜鉛二次電池の積層電池を、短縮化された作業時間で効率良く組立可能な簡素な構成で提供することができる。

【0012】

すなわち、前述のとおり、従来の亜鉛二次電池における L D H セパレータによる正極と負極の隔離は、L D H セパレータと電池容器とを液密性を確保するように樹脂枠や接着剤等を用いて巧妙かつ入念に封止接合することにより行われており、電池構成や製造工程が複雑化しやすかった。このような電池構成や製造工程の複雑化は積層電池を構成する場合にはとりわけ顕著なものとなりうる。この点、本発明の亜鉛二次電池 10 で採用される、高分子材料製の多孔質基材を含む L D H セパレータ 22 は、フレキシブル性を有するが故に折り曲げやすいとの利点を有する。このため、図 2 に示されるように、L D H セパレータ 22 を長尺状に形成してそれをつづら折り状に折り曲げることで、外縁の 1 辺が閉じた状態を容易に形成することができる。そして、L D H セパレータ 22 のつづら折り構造によって形成される複数の区画に正極板 12 及び負極板 16 が交互に収容される構成とするこ

10

20

30

40

50

とで、LDHセパレータ22で仕切られた負極区画に亜鉛デンドライトによる短絡等を防止できる機能を持たせることができる。したがって、正極板12と負極板16をつづら折り構造によって形成された所定の区画に挿入するだけで、LDHセパレータによる正極板12と負極板16の隔離を実現しながら、複数の単電池を備えた積層電池を作製することができる。これはいわゆる組電池ないし積層電池の構成であり、高電圧や大電流が得られる点で有利であるのは勿論のこと、LDHセパレータで正極と負極を隔離するために従来行われていた巧妙かつ入念な封止接合を効率化できる点でも極めて有利である。また、負極板16を1枚ずつLDHセパレータで包み込む煩雑な工程が不要となるため、作業時間を短縮化できる。さらに、つづら折り状のLDHセパレータ22の外縁1辺(LDHセパレータ22端部の重なり部分)の封止を熱溶着又は超音波溶着等の効率的な封止手法により一括で行うことができるため、作業時間をさらに短縮化できる。しかも、長尺状のLDHセパレータ22を、負極板1枚分のサイズに切断することを要しないで使用できるため、セパレータ切断工程を効率化ないし省略することができる。したがって、亜鉛デンドライト伸展を防止可能な亜鉛二次電池の積層電池を、短縮化された作業時間で効率良く組立可能な簡素な構成で提供することができる。

10

## 【0013】

典型的には、図1に示されるように、LDHセパレータ22の端部の少なくとも1辺Cが封止されており、この少なくとも1辺Cはつづら折り構造の折り目Fと接続する辺を含む。こうすることで、負極活物質層17を正極板12から確実に隔離することができ、亜鉛デンドライトの伸展をより効果的に防止することができる。この場合、封止された少なくとも1辺Cとつづら折り構造の折り目Fとが負極板16を収容する区画を個別化し、及び/又は封止された少なくとも1辺Cとつづら折り構造の折り目Fとが正極板12を収容する区画を個別化するのが好ましい。特に好ましくは、封止された少なくとも1辺Cとつづら折り構造の折り目Fとが、負極板16を収容する区画と正極板12を収容する区画の両方を個別化し、封止された少なくとも1辺Cはつづら折り構造によるLDHセパレータ22端部の重なり部分が一体的に封止されたものである。こうすることで、LDHセパレータ22の1辺の封止を一度に行うことができるため、作業時間を大幅に短縮することができる。封止作業の更なる効率化が図れる。なお、LDHセパレータ22の折り目Fは、図1に示されるように曲面状に折り曲げられた形状であるのがLDHセパレータ22の性能保持の観点から望ましいが、LDHセパレータ22の性能を損なわないかぎり、鋭角状又は矩形状に折り曲げられた形状であってもよい。

20

30

## 【0014】

本発明の好ましい態様によれば、正極板12、負極板16、及びLDHセパレータ22がそれぞれ縦向きとなり、かつ、LDHセパレータ22の封止された辺Cが下端となるように、電池要素11が配置されており、その結果、正極集電体延出部14a及び負極集電体延出部18aが電池要素11の互いに反対の側端部から横に延出している。こうすることで、より一層集電しやすくなるとともに、LDHセパレータ22の外縁の上端1辺を開放させる場合(これについては後述する)に、上部開放部に障害物が無くなるため、正極板12と負極板16との間でのガスの流出入がより一層しやすくなる。

## 【0015】

ところで、つづら折り状のLDHセパレータ22の外縁の1辺又は2辺は開放されていてもよい。例えば、LDHセパレータ22の外縁の上端1辺を開放させておいても、亜鉛二次電池作製時にその上端1辺に電解液が達しないように液を注入すれば、当該上端1辺には電解液が無いことになるため、液漏れや亜鉛デンドライト伸展の問題を回避することができる。これに関連して、電池要素11は密閉容器でありうるケース28内に正極板12とともに収容され、所望により蓋26で塞がれることにより、密閉型亜鉛二次電池の主要構成部品として機能しうる。このため、密閉性は最終的に収容されることになるケース28において確保すれば足りるので、電池要素11自体は上部開放型の簡素な構成であることができる。また、LDHセパレータ22の外縁の1辺を開放させておくことで、そこから負極集電体延出部18aを延出させることもできる。

40

50

## 【 0 0 1 6 】

L D Hセパレータ 2 2 の上端となる 1 辺の外縁は開放されているのが好ましい。この上部開放型の構成はニッケル亜鉛電池等における過充電時の問題への対処を可能とするものである。すなわち、ニッケル亜鉛電池等において過充電されると正極板 1 2 で酸素 ( O 2 ) が発生しうが、L D Hセパレータ 2 2 は水酸化物イオンしか実質的に通さないといった高度な緻密性を有するが故に、O 2 を通さない。この点、上部開放型の構成によれば、ケース 2 8 内において、O 2 を正極板 1 2 の上方に逃がして上部開放部を介して負極板 1 6 側へと送り込むことができ、それによって O 2 で負極活物質層 1 7 の Z n を酸化して Z n O へと戻すことができる。このような酸素反応サイクルを経ることで、上部開放型の電池要素 1 1 を密閉型亜鉛二次電池に用いることで過充電耐性を向上させることができる。なお、L D Hセパレータ 2 2 の上端となる 1 辺の外縁が閉じられている場合であっても、閉じられた外縁の一部に通気孔を設けることで上記開放型の構成と同様の効果が期待できる。例えば、L D Hセパレータ 2 2 の上端となる 1 辺の外縁を封止した後に通気孔を開けてもよいし、封止の際、通気孔が形成されるように上記外縁の一部を非封止としてもよい。

10

## 【 0 0 1 7 】

L D Hセパレータ 2 2 の少なくとも 1 辺 C の封止は、いかなる手法で行ってもよい。封止手法の好ましい例としては、接着剤、熱溶着、超音波溶着、接着テープ、封止テープ、及びそれらの組合せが挙げられる。熱溶着及び超音波溶着は市販のヒートシーラー等を用いて行えばよいが、L D Hセパレータ 2 2 同士の封止の場合、外周部分を構成する L D Hセパレータ 2 2 の間に保液部材 2 0 の外周部分を挟み込むようにして熱溶着及び超音波溶着を行うのが、より効果的な封止を行える点で好ましい。一方、接着剤、接着テープ及び封止テープは市販品を用いればよいが、アルカリ電解液中での劣化を防ぐため、耐アルカリ性を有する樹脂を含むものが好ましい。かかる観点から、好ましい接着剤の例としては、エポキシ樹脂系接着剤、天然樹脂系接着剤、変性オレフィン樹脂系接着剤、及び変成シリコーン樹脂系接着剤が挙げられ、中でもエポキシ樹脂系接着剤が耐アルカリ性に特に優れる点でより好ましい。エポキシ樹脂系接着剤の製品例としては、エポキシ接着剤 H y s o l (登録商標) ( H e n k e l 製 ) が挙げられる。

20

## 【 0 0 1 8 】

正極板 1 2 は、正極活物質層 1 3 を含む。正極活物質層 1 3 は、亜鉛二次電池の種類に応じて公知の正極材料を適宜選択すればよく、特に限定されない。例えば、ニッケル亜鉛二次電池の場合には、水酸化ニッケル及び / 又はオキシ水酸化ニッケルを含む正極を用いればよい。あるいは、空気亜鉛二次電池の場合には、空気極を正極として用いればよい。正極板 1 2 は正極集電体 ( 図示せず ) をさらに備えるのが好ましい。また、正極集電体が正極板 1 2 を収容する区画から延出する正極集電体延出部 1 4 a を有するのが好ましい。正極集電体延出部 1 4 a は、正極板 1 2 が収容される区画におけるつづら折り構造の折り目 F から遠ざかる方向に延出しているのが特に好ましい。こうすることで、正極集電体延出部 1 4 a と負極集電体延出部 1 8 a を互いに反対方向に延出させることができ、正極集電体と負極集電体 1 8 の不用意な接触を確実に回避可能な、極めて集電しやすい構造を実現することができる。正極集電体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 / 正極集電体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 / 正極集電体 ) 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。なお、図 2 に示される正極板 1 2 は正極集電体 ( 例えば発泡ニッケル ) を含むものであるが図示されていない。これは、正極集電体が正極活物質層 1 3 と渾然一体化しているため、正極集電体を個別に描出できないためである。亜鉛二次電池 1 0 は、正極集電体延出部 1 4 a の先端に接続する正極集電板 1 4 b をさらに備えるのが好ましく、より好ましくは複数枚の正極集電体延出部 1 4 a が 1 つの正極集電板 1 4 b に接続される。こうすることで簡素な構成でスペース効率良く集電を行えるとともに、正極端子 1 4 c への接続もしやすくなる。例えば、複数の正極集電体延出部 1 4 a を束ねて 1 つの正極集

30

40

50

電板 14b ないし正極端子 14c に接続することができる。また、正極集電板 14b 自体を正極端子として用いてもよい。

【0019】

負極板 16 は負極活物質層 17 を含む。負極活物質層 17 は、亜鉛、酸化亜鉛、亜鉛合金及び亜鉛化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む。すなわち、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。負極活物質層 17 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。

10

【0020】

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。

20

【0021】

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  $\mu\text{m}$  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。

【0022】

負極板 16 は負極集電体 18 をさらに備えるのが好ましい。また、負極集電体 18 が負極板 16 を収容する区画から延出する負極集電体延出部 18a を有する。負極集電体延出部 18a が、負極板 16 が収容される区画におけるつづら折り構造の折り目 F から遠ざかる方向に延出しているのが特に好ましい。こうすることで、正極集電体延出部 14a と負極集電体延出部 18a を互いに反対方向に延出させることができ、正極集電体と負極集電体 18 の不用意な接触を確実に回避可能な、極めて集電しやすい構造を実現することができる。亜鉛二次電池 10 は、負極集電体延出部 18a の先端に接続する負極集電板 18b をさらに備えるのが好ましく、より好ましくは複数枚の負極集電体延出部 18a が 1 つの負極集電板 18b に接続される。こうすることで簡素な構成でスペース効率良く集電を行えるとともに、負極端子 18c への接続もしやすくなる。例えば、複数の負極集電体延出部 18a を束ねて 1 つの負極集電板 18b ないし負極端子 18c に接続することができる。また、負極集電板 18b 自体を負極端子として用いてもよい。典型的には、負極集電体延出部 18a の先端部分が LDH セパレータ 22 及び（存在する場合には）保液部材 20 で覆われない露出部分をなす。これにより露出部分を介して負極集電体 18（特に負極集電体延出部 18a）を負極集電板 18b 及び / 又は負極端子 18c に望ましく接続することができる。この場合、図 6 に示されるように、LDH セパレータ 22 が負極活物質層 17 の負極集電体延出部 18a 側の端部を十分に隠すように所定のマージン M（例えば 1 ~ 5 mm の間隔）を伴って覆う又は包み込むのが好ましい。こうすることで、負極活物質層 17 の負極集電体延出部 18a 側の端部又はその近傍からの亜鉛デンドライトの伸展をより効果的に防止することができる。

30

40

【0023】

負極集電体 18 の好ましい例としては、銅箔、銅エキスパンドメタル、銅パンチングメタルが挙げられるが、より好ましくは銅エキスパンドメタルである。この場合、例えば、銅

50

エキスパンドメタル上に、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／負極集電体からなる負極板を好ましく作製することができる。その際、乾燥後の負極板（すなわち負極／負極集電体）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。

#### 【 0 0 2 4 】

好ましくは、負極板 1 6 が保液部材 2 0 で覆われており、保液部材 2 0 に電解液が含浸されている。こうすることで、負極活物質層 1 7 と L D H セパレータ 2 2 との間に電解液を万遍なく存在させることができ、負極活物質層 1 7 と L D H セパレータ 2 2 との間における水酸化物イオンの授受を効率良く行うことができる。保液部材 2 0 は電解液を保持可能な部材であれば特に限定されないが、シート状の部材であるのが好ましい。保液部材の好ましい例としては不織布、吸水性樹脂、保液性樹脂、多孔シート、各種スペーサが挙げられるが、特に好ましくは、低コストで性能の良い負極構造体を作製できる点で不織布である。保液部材 2 0 は 0 . 0 1 ~ 0 . 2 0 mm の厚さを有するのが好ましく、より好ましくは 0 . 0 2 ~ 0 . 2 0 mm であり、さらに好ましくは 0 . 0 2 ~ 0 . 1 5 mm であり、特に好ましくは 0 . 0 2 ~ 0 . 1 0 mm であり、最も好ましくは 0 . 0 2 ~ 0 . 0 6 mm である。上記範囲内の厚さであると、負極構造体の全体サイズを無駄無くコンパクトに抑えながら、保液部材 2 0 内に十分な量の電解液を保持させることができる。

10

#### 【 0 0 2 5 】

負極活物質層 1 7 の全体は L D H セパレータ 2 2 で覆う又は包み込まれている。図 5 A 及び 5 B に負極活物質層 1 7 が L D H セパレータ 2 2 で覆われた又は包み込まれた負極板 1 6 の好ましい態様が示される。図 5 A 及び 5 B に示される負極構造体は、負極活物質層 1 7、負極集電体 1 8、及び所望により保液部材 2 0 を備えており、負極活物質層 1 7 の全体が（必要に応じて保液部材 2 0 を介して）L D H セパレータ 2 2 で覆う又は包み込まれている。このように、負極活物質層 1 7 の全体を（必要に応じて保液部材 2 0 を介して）L D H セパレータ 2 2 で覆う又は包み込むことにより、前述したように、L D H セパレータ 2 2 と電池容器との煩雑な封止接合を不要にして、亜鉛デンドライト伸展を防止可能な亜鉛二次電池の積層電池を極めて簡便にかつ高い生産性で作製することが可能となる。

20

#### 【 0 0 2 6 】

図 5 A 及び 5 B において保液部材 2 0 はつづら折り状の L D H セパレータ 2 2 よりも小さいサイズとして描かれているが、保液部材 2 0 はつづら折り状の L D H セパレータ 2 2 と同じサイズであってもよく、保液部材 2 0 の外縁は L D H セパレータ 2 2 の外縁に到達しうる。すなわち、外周部分を構成する L D H セパレータ 2 2 の間に、保液部材 2 0 の外周部分が挟み込まれる構成としてもよい。こうすることで、後述する L D H セパレータ 2 2 の外縁封止を熱溶着又は超音波溶着により、効果的に行うことができる。すなわち、L D H セパレータ 2 2 同士を直接的に熱溶着又は超音波溶着するよりも、L D H セパレータ 2 2 同士をそれらの間に熱溶着性の保液部材 2 0 を介在させて間接的に熱溶着又は超音波溶着する方が、保液部材 2 0 自体の熱溶着性を利用できる結果、より効果的な封止を行うことができる。例えば、保液部材 2 0 の封止されるべき端部をあたかもホットメルト接着剤かのごとく利用することができる。この場合における保液部材 2 0 の好ましい例としては不織布、特に熱可塑性樹脂（例えばポリエチレン、ポリプロピレン）製の不織布が挙げられる。

30

40

#### 【 0 0 2 7 】

L D H セパレータ 2 2 は、L D H と多孔質基材とを含む。前述のとおり、L D H セパレータ 2 2 が水酸化物イオン伝導性及びガス不透過性を呈するように（それ故水酸化物イオン伝導性を呈する L D H セパレータとして機能するように）L D H が多孔質基材の孔を塞いでいる。多孔質基材は高分子材料製であり、L D H は高分子材料製多孔質基材の厚さ方向の全域にわたって組み込まれているのが特に好ましい。L D H セパレータ 2 2 の各種好ましい態様については後に詳述するものとする。

#### 【 0 0 2 8 】

50

LDHセパレータ22の枚数は、典型的には1であるが、2以上であってもよい。例えば、数枚重ねのLDHセパレータ22をつづら折り状に折り曲げて、所定の区画に正極板12及び負極板16を収納する構成としてもよい。

#### 【0029】

電解液はアルカリ金属水酸化物水溶液を含むのが好ましい。電解液は図示していないが、これは正極板12（特に正極活物質層13）及び負極板16（特に負極活物質層17）の全体に行き渡っているためである。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。亜鉛及び/又は酸化亜鉛の自己溶解を抑制するために、電解液中に酸化亜鉛、水酸化亜鉛等の亜鉛化合物を添加してもよい。前述のとおり、電解液は正極活物質及び/又は負極活物質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이드、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。

10

#### 【0030】

図4に示されるように、亜鉛二次電池10は、複数の電池要素11を収容するケース28をさらに備えうる。電池要素11を収容するケース28は樹脂製であるのが好ましい。ケース28を構成する樹脂は水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物に対する耐性を有する樹脂であるのが好ましく、より好ましくはポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、又は変性ポリフェニレンエーテルであり、さらに好ましくはABS樹脂又は変性ポリフェニレンエーテルである。また、2以上のケース28が配列されたケース群を外枠内に収容して、電池モジュールの構成としてもよい。

20

#### 【0031】

##### LDHセパレータ

LDHセパレータ22は層状複水酸化物(LDH)を含むセパレータであり、亜鉛二次電池に組み込まれた場合に、正極板と負極板とを水酸化物イオン伝導可能に隔離するものである。すなわち、LDHセパレータ22は水酸化物イオン伝導セパレータとしての機能を呈する。好ましいLDHセパレータ22はガス不透過性及び/又は水不透過性を有する。換言すれば、LDHセパレータ22はガス不透過性及び/又は水不透過性を有するほどに緻密化されているのが好ましい。なお、本明細書において「ガス不透過性を有する」とは、特許文献2及び3に記載されるように、水中で測定対象物の一面側にヘリウムガスを0.5atmの差圧で接触させても他面側からヘリウムガスに起因する泡の発生がみられないことを意味する。また、本明細書において「水不透過性を有する」とは、特許文献2及び3に記載されるように、測定対象物の一面側に接触した水が他面側に透過しないことを意味する。すなわち、LDHセパレータ22がガス不透過性及び/又は水不透過性を有するということは、LDHセパレータ22が気体又は水を通さない程の高度な緻密性を有することを意味し、透水性又はガス透過性を有する多孔性フィルムやその他の多孔質材料ではないことを意味する。こうすることで、LDHセパレータ22は、その水酸化物イオン伝導性に起因して水酸化物イオンのみを選択的に通すものとなり、電池用セパレータとしての機能を呈することができる。このため、充電時に生成する亜鉛デンドライトによるセパレータの貫通を物理的に阻止して正負極間の短絡を防止するのに極めて効果的な構成となっている。LDHセパレータ22は水酸化物イオン伝導性を有するため、正極板と負極板との間で必要な水酸化物イオンの効率的な移動を可能として正極板及び負極板における充放電反応を実現することができる。

30

40

#### 【0032】

LDHセパレータ22は、単位面積あたりのHe透過度が10cm/min・atm以下であるのが好ましく、より好ましくは5.0cm/min・atm以下、さらに好ましくは1.0cm/min・atm以下である。He透過度が10cm/min・atm以下であるセパレータは、電解液中においてZnの透過（典型的には亜鉛イオン又は亜鉛酸イ

50

オンの透過)を極めて効果的に抑制することができる。このように本態様のセパレータは、Zn透過が顕著に抑制されることで、亜鉛二次電池に用いた場合に亜鉛 dendrite の成長を効果的に抑制できるものと原理的に考えられる。He透過度は、セパレータの一方の面にHeガスを供給してセパレータにHeガスを透過させる工程と、He透過度を算出して水酸化物イオン伝導セパレータの緻密性を評価する工程とを経て測定される。He透過度は、単位時間あたりのHeガスの透過量F、Heガス透過時にセパレータに加わる差圧P、及びHeガスが透過する膜面積Sを用いて、 $F / (P \times S)$ の式により算出する。このようにHeガスを用いてガス透過性の評価を行うことにより、極めて高いレベルでの緻密性の有無を評価することができ、その結果、水酸化物イオン以外の物質(特に亜鉛 dendrite 成長を引き起こすZn)を極力透過させない(極微量しか透過させない)といった高度な緻密性を効果的に評価することができる。これは、Heガスが、ガスを構成する多種多様な原子ないし分子の中でも最も小さい構成単位を有しており、しかも反応性が極めて低いためである。すなわち、Heは、分子を形成することなく、He原子単体でHeガスを構成する。この点、水素ガスはH<sub>2</sub>分子により構成されるため、ガス構成単位としてはHe原子単体の方がより小さい。そもそもH<sub>2</sub>ガスは可燃性ガスのため危険である。そして、上述した式により定義されるHeガス透過度という指標を採用することで、様々な試料サイズや測定条件の相違を問わず、緻密性に関する客観的な評価を簡便に行うことができる。こうして、セパレータが亜鉛二次電池用セパレータに適した十分に高い緻密性を有するの可否かを簡便、安全かつ効果的に評価することができる。He透過度の測定は、後述する例1の評価7に示される手順に従って好ましく行うことができる。

10

20

#### 【0033】

一般的に知られているように、LDHは、複数の水酸化物基本層と、これら複数の水酸化物基本層間に介在する中間層とから構成される。水酸化物基本層は主として金属元素(典型的には金属イオン)とOH基で構成される。LDHの中間層は、陰イオン及びH<sub>2</sub>Oで構成される。陰イオンは1価以上の陰イオン、好ましくは1価又は2価のイオンである。好ましくは、LDH中の陰イオンはOH<sup>-</sup>及び/又はCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を含む。また、LDHはその固有の性質に起因して優れたイオン伝導性を有する。

#### 【0034】

一般的に、LDHは、 $M^{2+}_x M^{3+}_x (OH)_2 A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ (式中、M<sup>2+</sup>は2価の陽イオンであり、M<sup>3+</sup>は3価の陽イオンであり、A<sup>n-</sup>はn価の陰イオンであり、nは1以上の整数であり、xは0.1~0.4であり、mは0以上である)の基本組成式で代表されるものとして知られている。上記基本組成式において、M<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>及びZn<sup>2+</sup>が挙げられ、より好ましくはMg<sup>2+</sup>である。M<sup>3+</sup>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<sup>3+</sup>又はCr<sup>3+</sup>が挙げられ、より好ましくはAl<sup>3+</sup>である。A<sup>n-</sup>は任意の陰イオンでありうるが、好ましい例としてはOH<sup>-</sup>及びCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が挙げられる。したがって、上記基本組成式において、M<sup>2+</sup>がMg<sup>2+</sup>を含み、M<sup>3+</sup>がAl<sup>3+</sup>を含み、A<sup>n-</sup>がOH<sup>-</sup>及び/又はCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を含むのが好ましい。nは1以上の整数であるが、好ましくは1又は2である。xは0.1~0.4であるが、好ましくは0.2~0.35である。mは水のモル数を意味する任意の数であり、0以上、典型的には0を超える又は1以上の実数である。もっとも、上記基本組成式は、一般にLDHに関して代表的に例示される「基本組成」の式にすぎず、構成イオンを適宜置き換え可能なものである。例えば、上記基本組成式においてM<sup>3+</sup>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<sup>n-</sup>の係数x/nは適宜変更されてよい。

30

40

#### 【0035】

例えば、LDHの水酸化物基本層は、Ni、Ti、OH基、及び場合により不可避不純物で構成されてもよい。LDHの中間層は、上述のとおり、陰イオン及びH<sub>2</sub>Oで構成される。水酸化物基本層と中間層の交互積層構造自体は一般的に知られるLDHの交互積層構造と基本的に同じであるが、本態様のLDHは、LDHの水酸化物基本層を主としてNi

50

、Ti及びOH基で構成することで、優れた耐アルカリ性を呈することができる。その理由は必ずしも定かではないが、本態様のLDHにはアルカリ溶液に溶出しやすいと考えられる元素(例えばAl)が意図的又は積極的に添加されていないためと考えられる。そうでありながらも、本態様のLDHは、アルカリ二次電池用セパレータとしての使用に適した高いイオン伝導性も呈することができる。LDH中のNiはニッケルイオンの形態を採りうる。LDH中のニッケルイオンは典型的にはNi<sup>2+</sup>であると考えられるが、Ni<sup>3+</sup>等の他の価数もありうるため、特に限定されない。LDH中のTiはチタンイオンの形態を採りうる。LDH中のチタンイオンは典型的にはTi<sup>4+</sup>であると考えられるが、Ti<sup>3+</sup>等の他の価数もありうるため、特に限定されない。不可避不純物は製法上不可避免的に混入されうる任意元素であり、例えば原料や基材に由来してLDH中に混入しうる。上記のとおり、Ni及びTiの価数は必ずしも定かではないため、LDHを一般式で厳密に特定することは非現実的又は不可能である。仮に水酸化物基本層が主としてNi<sup>2+</sup>、Ti<sup>4+</sup>及びOH基で構成されるものと想定した場合には、対応するLDHは、一般式： $Ni^{2+}_{1-x}Ti^{4+}_x(OH)_2A^{n-}_{2x/n} \cdot mH_2O$ (式中、A<sup>n-</sup>はn価の陰イオン、nは1以上の整数、好ましくは1又は2であり、0 < x < 1、好ましくは0.01 < x < 0.5、mは0以上、典型的には0を超える又は1以上の実数である)なる基本組成で表すことができる。もっとも、上記一般式はあくまで「基本組成」と解されるべきであり、Ni<sup>2+</sup>やTi<sup>4+</sup>等の元素がLDHの基本的特性を損なわない程度に他の元素又はイオン(同じ元素の他の価数の元素又はイオンや製法上不可避免的に混入されうる元素又はイオンを含む)で置き換え可能なものとして解されるべきである。

#### 【0036】

あるいは、LDHの水酸化物基本層は、Ni、Al、Ti及びOH基を含むものであってもよい。中間層は、上述のとおり、陰イオン及びH<sub>2</sub>Oで構成される。水酸化物基本層と中間層の交互積層構造自体は一般的に知られるLDHの交互積層構造と基本的に同じであるが、本態様のLDHは、LDHの水酸化物基本層をNi、Al、Ti及びOH基を含む所定の元素ないしイオンで構成することで、優れた耐アルカリ性を呈することができる。その理由は必ずしも定かではないが、本態様のLDHは、従来はアルカリ溶液に溶出しやすいと考えられていたAlが、Ni及びTiとの何らかの相互作用によりアルカリ溶液に溶出しにくくなるためと考えられる。そうでありながらも、本態様のLDHは、アルカリ二次電池用セパレータとしての使用に適した高いイオン伝導性も呈することができる。LDH中のNiはニッケルイオンの形態を採りうる。LDH中のニッケルイオンは典型的にはNi<sup>2+</sup>であると考えられるが、Ni<sup>3+</sup>等の他の価数もありうるため、特に限定されない。LDH中のAlはアルミニウムイオンの形態を採りうる。LDH中のアルミニウムイオンは典型的にはAl<sup>3+</sup>であると考えられるが、他の価数もありうるため、特に限定されない。LDH中のTiはチタンイオンの形態を採りうる。LDH中のチタンイオンは典型的にはTi<sup>4+</sup>であると考えられるが、Ti<sup>3+</sup>等の他の価数もありうるため、特に限定されない。水酸化物基本層は、Ni、Al、Ti及びOH基を含んでいさえすれば、他の元素ないしイオンを含んでいてもよい。もっとも、水酸化物基本層は、Ni、Al、Ti及びOH基を主要構成要素として含むのが好ましい。すなわち、水酸化物基本層は、主としてNi、Al、Ti及びOH基からなるのが好ましい。したがって、水酸化物基本層は、Ni、Al、Ti、OH基及び場合により不可避不純物で構成されるのが典型的である。不可避不純物は製法上不可避免的に混入されうる任意元素であり、例えば原料や基材に由来してLDH中に混入しうる。上記のとおり、Ni、Al及びTiの価数は必ずしも定かではないため、LDHを一般式で厳密に特定することは非現実的又は不可能である。仮に水酸化物基本層が主としてNi<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Ti<sup>4+</sup>及びOH基で構成されるものと想定した場合には、対応するLDHは、一般式： $Ni^{2+}_{1-x-y}Al^{3+}_xTi^{4+}_y(OH)_2A^{n-}_{(x+2y)/n} \cdot mH_2O$ (式中、A<sup>n-</sup>はn価の陰イオン、nは1以上の整数、好ましくは1又は2であり、0 < x < 1、好ましくは0.01 < x < 0.5、0 < y < 1、好ましくは0.01 < y < 0.5、0 < x + y < 1、mは0以上、典型的には0を超える又は1以上の実数である)なる基本組成で表すことができる。もっ

10

20

30

40

50

とも、上記一般式はあくまで「基本組成」と解されるべきであり、 $Ni^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 等の元素がLDHの基本的特性を損なわない程度に他の元素又はイオン（同じ元素の他の価数の元素又はイオンや製法上不可避免的に混入されうる元素又はイオンを含む）で置き換え可能なものとして解されるべきである。

【0037】

多孔質基材は透水性及びガス透過性を有し、それ故亜鉛二次電池に組み込まれた場合に、電解液がLDHに到達可能となることはいうまでもないが、多孔質基材があることでLDHセパレータ22により安定に水酸化物イオンを保持することも可能となる。また、多孔質基材により強度を付与できるため、LDHセパレータ22を薄くして低抵抗化を図ることもできる。

10

【0038】

前述したとおり、LDHセパレータ22はLDHと多孔質基材とを含み（典型的にはそれらから構成され）、LDHセパレータ22は水酸化物イオン伝導性及びガス不透過性を呈するように（それ故水酸化物イオン伝導性を呈するLDHセパレータとして機能するように）LDHが多孔質基材の孔を塞いでいる。LDHは高分子材料製多孔質基材の厚さ方向の全域にわたって組み込まれているのが特に好ましい。LDHセパレータ22の厚さは、好ましくは5～200 $\mu m$ であり、より好ましくは5～100 $\mu m$ 、さらに好ましくは5～30 $\mu m$ である。

【0039】

多孔質基材は高分子材料製であるのが好ましい。高分子多孔質基材には、1)フレキシブル性を有する（それ故薄くしても割れにくい）、2)気孔率を高くしやすい、3)伝導率を高くしやすい（気孔率を高めながら厚さを薄くできるため）、4)製造及びハンドリングしやすいといった利点がある。また、上記1)のフレキシブル性に由来する利点を活かして、5)高分子材料製の多孔質基材を含むLDHセパレータ22を簡単に折り曲げる又は封止接合することができ、それにより前述したようにLDHセパレータ22の外縁の少なくとも1辺が閉じた状態を容易に形成できるとの利点もある（折り曲げの場合には外縁1辺の封止工程を減らせるとの利点ももたらす）。高分子材料の好ましい例としては、ポリスチレン、ポリエーテルサルホン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド、親水化したフッ素樹脂（四フッ素化樹脂：PTFE等）、セルロース、ナイロン、ポリエチレン及びそれらの任意の組合せが挙げられる。上述した各種の好ましい材料はいずれも電池の電解液に対する耐性として耐アルカリ性を有するものである。特に好ましい高分子材料は、耐熱水性、耐酸性及び耐アルカリ性に優れ、しかも低コストである点から、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンであり、最も好ましくはポリプロピレンである。多孔質基材が高分子材料で構成される場合、LDH層が多孔質基材の厚さ方向の全域にわたって組み込まれている（例えば多孔質基材内部の大半又はほぼ全部の孔がLDHで埋まっている）のが特に好ましい。この場合における高分子多孔質基材の好ましい厚さは、5～200 $\mu m$ であり、より好ましくは5～100 $\mu m$ 、さらに好ましくは5～30 $\mu m$ である。このような高分子多孔質基材として、リチウム電池用セパレータとして市販されているような微多孔膜を好ましく用いることができ、あるいは市販のセロハンも使用可能である。

20

30

40

【0040】

多孔質基材は、最大100 $\mu m$ 以下の平均気孔径を有するのが好ましく、より好ましくは最大50 $\mu m$ 以下であり、例えば、典型的には0.001～1.5 $\mu m$ 、より典型的には0.001～1.25 $\mu m$ 、さらに典型的には0.001～1.0 $\mu m$ 、特に典型的には0.001～0.75 $\mu m$ 、最も典型的には0.001～0.5 $\mu m$ 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、及び支持体としての強度を確保しながら、ガス不透過性を呈する程に緻密なLDHセパレータ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画像の倍率は20000倍以上であり、得られた全ての気孔径をサイズ順に並べて、その平均値から近い順に

50

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。

【0041】

多孔質基材は、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、及び支持体としての強度を確保しながら、ガス不透過性を呈する程に緻密なLDHセパレータを形成することができる。多孔質基材の気孔率はアルキメデス法により好ましく測定することができる。もっとも、多孔質基材が高分子材料で構成され、LDHが多孔質基材の厚さ方向の全域にわたって組み込まれている場合、多孔質基材の気孔率は30～60%が好ましく、より好ましくは40～60%である。

10

【0042】

LDHセパレータ22の製造方法は特に限定されず、既に知られるLDH含有機能層及び複合材料(すなわちLDHセパレータ)の製造方法(例えば特許文献1～3を参照)の諸条件を適宜変更することにより作製することができる。例えば、(1)多孔質基材を用意し、(2)多孔質基材に酸化チタンゾル或いはアルミナ及びチタニアの混合ゾルを塗布して熱処理することで酸化チタン層或いはアルミナ・チタニア層を形成させ、(3)ニッケルイオン( $Ni^{2+}$ )及び尿素を含む原料水溶液に多孔質基材を浸漬させ、(4)原料水溶液中で多孔質基材を水熱処理して、LDH含有機能層を多孔質基材上及び/又は多孔質基材中に形成させることにより、LDH含有機能層及び複合材料(すなわちLDHセパレータ)を製造することができる。特に、上記工程(2)において酸化チタン層或いはアルミナ・チタニア層を多孔質基材に形成することで、LDHの原料を与えるのみならず、LDH結晶成長の起点として機能させて多孔質基材の表面に高度に緻密化されたLDH含有機能層をムラなく均一に形成することができる。また、上記工程(3)において尿素が存在することで、尿素の加水分解を利用してアンモニアが溶液中に発生することによりpH値が上昇し、共存する金属イオンが水酸化物を形成することにより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。

20

【0043】

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

30

【実施例】

【0044】

本発明に用いることが可能なLDHセパレータを以下の例によってさらに具体的に説明する。

40

【0045】

例1

高分子多孔質基材を用いて、Ni、Al及びTi含有LDHを含むLDHセパレータを以下の手順により作製し、評価した。

【0046】

(1)高分子多孔質基材の準備

気孔率50%、平均気孔径0.1 $\mu m$ 及び厚さ20 $\mu m$ の市販のポリプロピレン製多孔質基材を、2.0cm $\times$ 2.0cmの大きさになるように切り出した。

50

## 【0047】

## (2) 高分子多孔質基材へのアルミナ・チタニアゾルコート

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

## 【0048】

## (3) 原料水溶液の作製

原料として、硝酸ニッケル六水和物 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、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。0.015 mol/L となるように、硝酸ニッケル六水和物を秤量してビーカーに入れ、そこにイオン交換水を加えて全量を 75 ml とした。得られた溶液を攪拌した後、溶液中に尿素/ $\text{NO}_3^-$  (モル比) = 1.6 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。

## 【0049】

## (4) 水熱処理による成膜

テフロン (登録商標) 製密閉容器 (オートクレーブ容器、内容量 100 ml、外側がステンレス製ジャケット) に原料水溶液とディップコートされた基材を共に封入した。このとき、基材はテフロン (登録商標) 製密閉容器の底から浮かせて固定し、基材両面に溶液が接するように水平に設置した。その後、水熱温度 120 で 24 時間水熱処理を施すことにより基材表面と内部に LDH の形成を行った。所定時間の経過後、基材を密閉容器から取り出し、イオン交換水で洗浄し、70 で 10 時間乾燥させて、LDH を多孔質基材中に組み込まれた形で得た。こうして LDH セパレータを得た。

## 【0050】

## (5) 評価

得られた LDH セパレータに対して以下に示される各種評価を行った。

## 【0051】

## 評価 1: LDH セパレータの同定

X線回折装置 (リガク社製 RINT TTR III) にて、電圧: 50 kV、電流値: 300 mA、測定範囲: 10 ~ 70 ° の測定条件で、LDH セパレータの結晶相を測定して XRD プロファイルを得た。得られた XRD プロファイルについて、JCPDS カード NO. 35-0964 に記載される LDH (ハイドロタルサイト類化合物) の回折ピークを用いて同定を行った。

## 【0052】

## 評価 2: 微構造の観察

LDH セパレータ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。また、イオンミリング装置 (日立ハイテクノロジーズ社製、IM4000) によって、LDH セパレータの断面研磨面を得た後に、この断面研磨面の微構造を表面微構造の観察と同様の条件で SEM により観察した。

## 【0053】

## 評価 3: 元素分析評価 (EDS)

クロスセクションポリリッシャ (CP) により、LDH セパレータの断面研磨面が観察できるように研磨した。FE-SEM (ULTRA55、カールツァイス製) により、LDH セパレータの断面イメージを 10000 倍の倍率で 1 視野取得した。この断面イメージの基材表面の LDH 膜と基材内部の LDH 部分 (点分析) について EDS 分析装置 (NORAN System SIX、サーモフィッシャーサイエンティフィック製) により、加速電圧 15 kV の条件にて、元素分析を行った。

## 【0054】

## 評価 4: 耐アルカリ性評価

6 mol/Lの水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を溶解させて、0.4 mol/Lの濃度で酸化亜鉛を含む5 mol/Lの水酸化カリウム水溶液を得た。こうして得られた水酸化カリウム水溶液15 mlをテフロン（登録商標）製密閉容器に入れた。1 cm × 0.6 cmのサイズのLDHセパレータを密閉容器の底に設置し、蓋を閉めた。その後、70 °Cで3週間（すなわち504時間）又は7週間（すなわち1176時間）保持した後、LDHセパレータを密閉容器から取り出した。取り出したLDHセパレータに対して、室温で1晩乾燥させた。得られた試料をSEMによる微構造観察およびXRDによる結晶構造観察を行った。

#### 【0055】

##### 評価5：イオン伝導率の測定

電解液中でのLDHセパレータの伝導率を図7に示される電気化学測定系を用いて以下のようにして測定した。LDHセパレータ試料Sを両側から厚み1 mmシリコンパッキン40で挟み、内径6 mmのPTFE製フランジ型セル42に組み込んだ。電極46として、#100メッシュのニッケル金網をセル42内に直径6 mmの円筒状にして組み込み、電極間距離が2.2 mmになるようにした。電解液44として、6 MのKOH水溶液をセル42内に充填した。電気化学測定システム（ポテンショ/ガルバノスタッド-周波数応答アナライザ、ソーラトロン社製1287A型及び1255B型）を用い、周波数範囲は1 MHz ~ 0.1 Hz、印加電圧は10 mVの条件で測定を行い、実数軸の切片をLDHセパレータ試料Sの抵抗とした。上記同様の測定をLDH膜の付いていない多孔質基材のみに対しても行い、多孔質基材のみの抵抗も求めた。LDHセパレータ試料Sの抵抗と基材のみの抵抗の差をLDH膜の抵抗とした。LDH膜の抵抗と、LDHの膜厚及び面積を用いて伝導率を求めた。

#### 【0056】

##### 評価6：緻密性判定試験

LDHセパレータがガス不透過性を呈する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8A及び8Bに示されるように、蓋の無いアクリル容器130と、このアクリル容器130の蓋として機能しうる形状及びサイズのアルミナ治具132とを用意した。アクリル容器130にはその中にガスを供給するためのガス供給口130aが形成されている。また、アルミナ治具132には直径5 mmの開口部132aが形成されており、この開口部132aの外周に沿って試料載置用の窪み132bが形成されてなる。アルミナ治具132の窪み132bにエポキシ接着剤134を塗布し、この窪み132bにLDHセパレータ試料136を載置してアルミナ治具132に気密かつ液密に接着させた。そして、LDHセパレータ試料136が接合されたアルミナ治具132を、アクリル容器130の開放部を完全に塞ぐようにシリコン接着剤138を用いて気密かつ液密にアクリル容器130の上端に接着させて、測定用密閉容器140を得た。この測定用密閉容器140を水槽142に入れ、アクリル容器130のガス供給口130aを圧力計144及び流量計146に接続して、ヘリウムガスをアクリル容器130内に供給可能に構成した。水槽142に水143を入れて測定用密閉容器140を完全に水没させた。このとき、測定用密閉容器140の内部は気密性及び液密性が十分に確保されており、LDHセパレータ試料136の一方の側が測定用密閉容器140の内部空間に露出する一方、LDHセパレータ試料136の他方の側が水槽142内の水に接触している。この状態で、アクリル容器130内にガス供給口130aを介してヘリウムガスを測定用密閉容器140内に導入した。圧力計144及び流量計146を制御してLDHセパレータ試料136内外の差圧が0.5 atmとなる（すなわちヘリウムガスに接する側に加わる圧力が反対側に加わる水圧よりも0.5 atm高くなる）ようにして、LDHセパレータ試料136から水中にヘリウムガスの泡が発生するか否かを観察した。その結果、ヘリウムガスに起因する泡の発生は観察されなかった場合に、LDHセパレータ試料136はガス不透過性を呈する程に高い緻密性を有するものと判定した。

#### 【0057】

##### 評価7：He透過測定

He透過性の観点からLDHセパレータの緻密性を評価すべくHe透過試験を以下のとおり行った。まず、図9A及び図9Bに示されるHe透過度測定系310を構築した。He透過度測定系310は、Heガスを充填したガスボンベからのHeガスが圧力計312及び流量計314（デジタルフローメーター）を介して試料ホルダ316に供給され、この試料ホルダ316に保持されたLDHセパレータ318の一方の面から他方の面に透過させて排出させるように構成した。

#### 【0058】

試料ホルダ316は、ガス供給口316a、密閉空間316b及びガス排出口316cを備えた構造を有するものであり、次のようにして組み立てた。まず、LDHセパレータ318の外周に沿って接着剤322を塗布して、中央に開口部を有する治具324（ABS樹脂製）に取り付けた。この治具324の上端及び下端に密封部材326a、326bとしてブチルゴム製のパッキンを配設し、さらに密封部材326a、326bの外側から、フランジからなる開口部を備えた支持部材328a、328b（PTFE製）で挟持した。こうして、LDHセパレータ318、治具324、密封部材326a及び支持部材328aにより密閉空間316bを区画した。支持部材328a、328bを、ガス排出口316c以外の部分からHeガスの漏れが生じないように、ネジを用いた締結手段330で互いに堅く締め付けた。こうして組み立てられた試料ホルダ316のガス供給口316aに、継手332を介してガス供給管334を接続した。

#### 【0059】

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

#### 【0060】

##### （6）評価結果

評価結果は以下のとおりであった。

評価1：得られたXRDプロファイルから、LDHセパレータに含まれる結晶相はLDH（ハイドロタルサイト類化合物）であることが同定された。

評価2：LDHセパレータの断面微構造のSEM画像は図10に示されるとおりであった。図10から分かるように、LDHが多孔質基材の厚さ方向の全域にわたって組み込まれていること、すなわち多孔質基材の孔が万遍なくLDHで埋まっていることが観察された。

評価3：EDS元素分析の結果、LDHセパレータから、LDH構成元素であるC、Al、Ti及びNiが検出された。すなわち、Al、Ti及びNiは水酸化物基本層の構成元素である一方、CはLDHの中間層を構成する陰イオンである $\text{CO}_3^{2-}$ に対応する。

評価4：70の水酸化カリウム水溶液に3週間ないし7週間浸漬させた後においても、LDHセパレータの微構造に変化はみられなかった。

評価5：LDHセパレータの伝導率は2.0  $\text{mS}/\text{cm}$ であった。

評価6：LDHセパレータはガス不透過性を呈する程に高い緻密性を有することが確認された。

評価7：LDHセパレータのHe透過度は0.0  $\text{cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ であった。

#### 【符号の説明】

#### 【0061】

10 亜鉛二次電池

11 電池要素

10

20

30

40

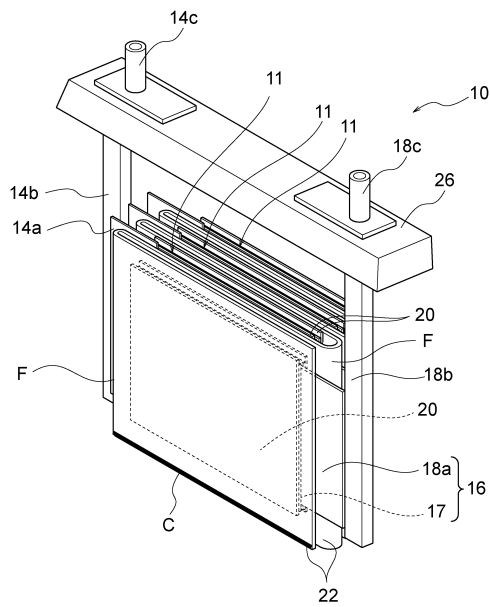
50

- 1 2 正極板
- 1 3 正極活物質層
- 1 4 a 正極集電体延出部
- 1 4 b 正極集電板
- 1 4 c 正極端子
- 1 6 負極板
- 1 7 負極活物質層
- 1 8 負極集電体
- 1 8 a 負極集電体延出部
- 1 8 b 負極集電板
- 1 8 c 負極端子
- 2 0 保液部材
- 2 2 L D Hセパレータ
- 2 6 蓋
- 2 8 ケース
- F 折り目
- C 封止された辺

10

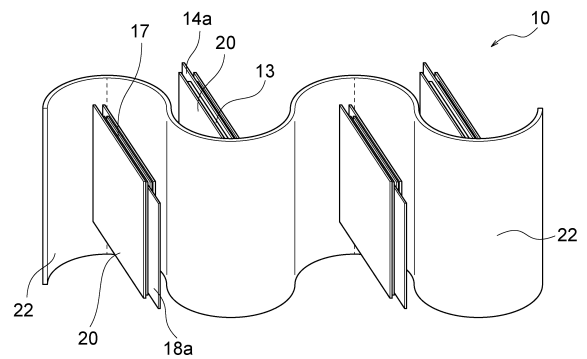
【図面】

【図 1】



【図 2】

20



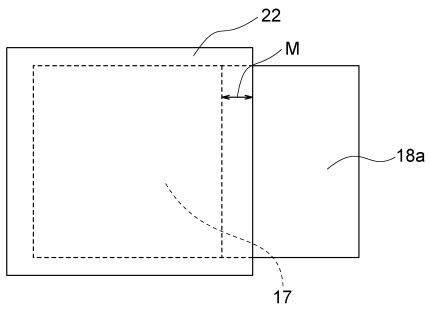
30

40

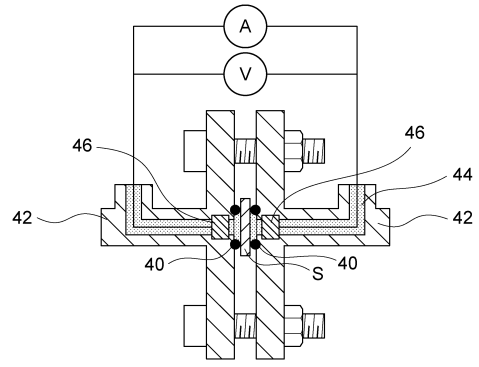
50



【 図 6 】

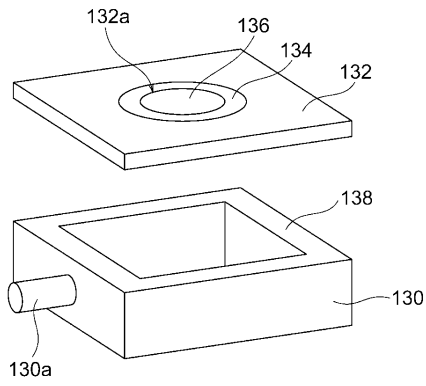


【 図 7 】

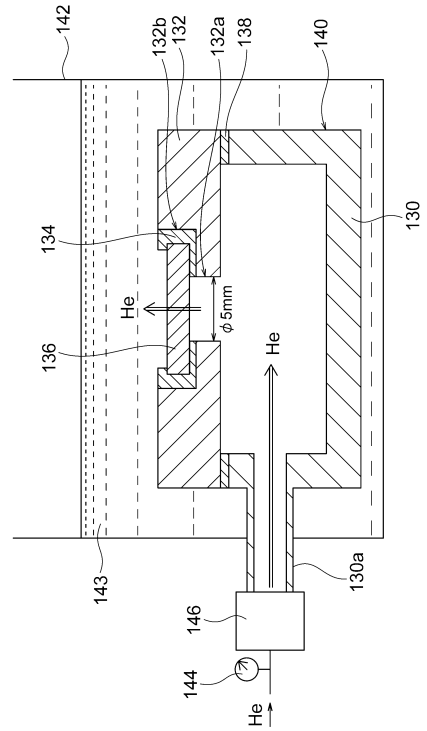


10

【 図 8 A 】



【 図 8 B 】



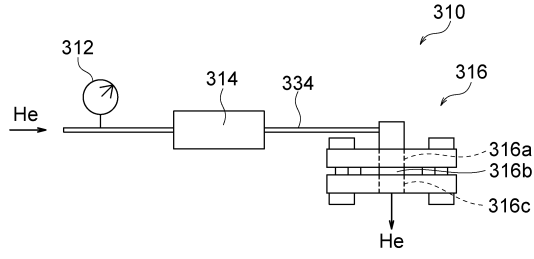
20

30

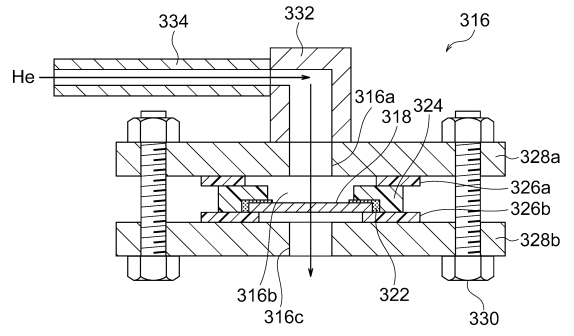
40

50

【 図 9 A 】

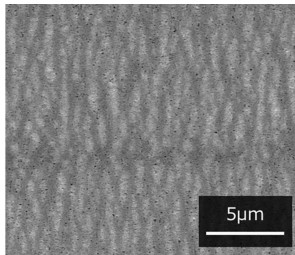


【 図 9 B 】



10

【 図 1 0 】



20

30

40

50

## フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I  
*H 0 1 M 50/466 (2021.01)* H 0 1 M 50/466  
*H 0 1 M 50/54 (2021.01)* H 0 1 M 50/54  
*H 0 1 M 10/28 (2006.01)* H 0 1 M 10/28 Z
- (72)発明者 八木 毅  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
- (72)発明者 鬼頭 賢信  
 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内
- 審査官 宮田 透
- (56)参考文献 実開昭 6 0 - 1 9 2 3 7 4 ( J P , U )  
 国際公開第 2 0 1 7 / 2 2 1 9 8 8 ( W O , A 1 )  
 特開平 0 6 - 2 0 3 8 1 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 0 - 1 9 9 2 8 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 6 - 1 1 5 5 4 0 ( J P , A )
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)  
 H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 3 2  
 H 0 1 M 1 0 / 2 4 - 1 0 / 3 2  
 H 0 1 M 1 2 / 0 0 - 1 2 / 0 8  
 H 0 1 M 5 0 / 4 0 - 5 0 / 4 9 7  
 H 0 1 M 5 0 / 5 0 - 5 0 / 5 9 8