

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第6889340号
(P6889340)

(45) 発行日 令和3年6月18日 (2021.6.18)

(24) 登録日 令和3年5月24日 (2021.5.24)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 50/409	(2021.01)	HO 1 M 2/16	M
HO 1 M 10/30	(2006.01)	HO 1 M 2/16	P
HO 1 M 10/32	(2006.01)	HO 1 M 10/30	Z
HO 1 M 12/08	(2006.01)	HO 1 M 10/32	Z
HO 1 M 8/023	(2016.01)	HO 1 M 12/08	K

請求項の数 15 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2020-562779 (P2020-562779)
 (86) (22) 出願日 令和2年6月11日 (2020.6.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2020/023057
 審査請求日 令和2年11月6日 (2020.11.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2019-113669 (P2019-113669)
 (32) 優先日 令和1年6月19日 (2019.6.19)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 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
 (74) 代理人 100209336
 弁理士 長谷川 悠
 (74) 代理人 100218800
 弁理士 河内 亮
 (72) 発明者 山本 翔
 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】 水酸化物イオン伝導セパレータ及び亜鉛二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質基材と、前記多孔質基材の孔を塞ぐ層状複水酸化物 (LDH) 様化合物とを含む、水酸化物イオン伝導セパレータであって、

前記層状複水酸化物 (LDH) 様化合物が、(i) Mg と、(ii) Ti、Y 及び Al からなる群から選択される少なくとも Ti を含む 1 以上の元素とを含む層状結晶構造の水酸化物及び / 又は酸化物である、水酸化物イオン伝導セパレータ。

【請求項 2】

エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により決定される、前記層状複水酸化物 (LDH) 様化合物における $Mg / (Mg + Ti + Y + Al)$ の原子比が 0.03 ~ 0.25 である、請求項 1 に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

10

【請求項 3】

エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により決定される、前記層状複水酸化物 (LDH) 様化合物における $Ti / (Mg + Ti + Y + Al)$ の原子比が 0.40 ~ 0.97 である、請求項 1 又は 2 に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

【請求項 4】

エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により決定される、前記層状複水酸化物 (LDH) 様化合物における $Y / (Mg + Ti + Y + Al)$ の原子比が 0 ~ 0.45 である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

【請求項 5】

20

エネルギー分散型X線分析 (EDS) により決定される、前記層状複水酸化物 (LDH) 様化合物における $Al / (Mg + Ti + Y + Al)$ の原子比が $0 \sim 0.05$ である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

【請求項 6】

前記水酸化物イオン伝導セパレータの表面に対してX線回折を行った場合に、 $5^\circ \sim 20^\circ$ の範囲に前記層状複水酸化物 (LDH) 様化合物に由来するピークが検出される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

【請求項 7】

前記多孔質基材が高分子材料で構成される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

10

【請求項 8】

前記高分子材料が、ポリスチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂、セルロース、ナイロン、及びポリエチレンからなる群から選択される、請求項 7 に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

【請求項 9】

前記水酸化物イオン伝導セパレータのイオン伝導度が 2.0 mS/cm 以上である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

【請求項 10】

前記水酸化物イオン伝導セパレータの単位面積あたりの He 透過度が $10 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ 以下である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

20

【請求項 11】

前記水酸化物イオン伝導セパレータは、 0.4 M の濃度で酸化亜鉛を含む 5.4 M の KOH 水溶液中に 90° で 1 週間浸漬させた場合においても、単位面積あたりの He 透過度が $10 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ 以下である、請求項 10 に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

【請求項 12】

前記層状複水酸化物 (LDH) 様化合物を構成する前記層状結晶構造の層間距離が $0.883 \sim 1.8 \text{ nm}$ である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

30

【請求項 13】

前記層状複水酸化物 (LDH) 様化合物が、 Zn 及び / または K をさらに含む、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の水酸化物イオン伝導セパレータ。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の水酸化物イオン伝導セパレータを備えた、亜鉛二次電池。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の水酸化物イオン伝導セパレータを備えた、固体アルカリ形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は水酸化物イオン伝導セパレータ及び亜鉛二次電池に関する。

【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】

50

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。層状複水酸化物（LDH）は、積み重なった水酸化物基本層の間に、中間層として交換可能な陰イオン及び H_2O を有する物質である。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。特許文献1～3の実施例に開示されるLDHはいずれも、水酸化物基本層がMg及びAlを含むMg, Al-LDHである。

10

【0004】

一方、特許文献4（国際公開第2017/221989号）には、Ni、Al及びTi及びOH基を含む複数の水酸化物基本層と、複数の水酸化物基本層間に介在する、陰イオン及び H_2O で構成される中間層とから構成されるLDHを含む、LDH含有機能層及び複合材料（すなわちLDHセパレータ）が開示されている。また、特許文献5（国際公開第2017/221531号）には、Ni、Ti及びOH基で構成される複数の水酸化物基本層と、複数の水酸化物基本層間に介在する、陰イオン及び H_2O で構成される中間層とから構成されるLDHを含む、LDH含有機能層及び複合材料（すなわちLDHセパレータ）が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2013/118561号

【特許文献2】国際公開第2016/076047号

30

【特許文献3】国際公開第2016/067884号

【特許文献4】国際公開第2017/221989号

【特許文献5】国際公開第2017/221531号

【発明の概要】

【0006】

上述したようなLDH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のある程度防止できる。しかしながら、デンドライト短絡防止効果の更なる改善が望まれる。また、LDHが適用されるアルカリ二次電池（例えば金属空気電池やニッケル亜鉛電池）の電解液には、高い水酸化物イオン伝導度が要求され、それ故、pHが14程度で強アルカリ性の水酸化カリウム水溶液が用いられることが望まれる。このため、LDHにはこのような強アルカリ性電解液中においても殆ど劣化しないといった高度な耐アルカリ性が望まれる。

40

【0007】

本発明者らは、今般、従来のLDHの代わりに、水酸化物イオン伝導物質として、少なくともMg及びTiを含む層状結晶構造の水酸化物及び/又は酸化物であるLDH様化合物を用いることにより、耐アルカリ性に優れ、かつ、亜鉛デンドライトに起因する短絡をより一層効果的に抑制可能な水酸化物イオン伝導セパレータを提供できるとの知見を得た。

【0008】

したがって、本発明の目的は、耐アルカリ性に優れ、かつ、亜鉛デンドライトに起因す

50

る短絡をより一層効果的に抑制可能な水酸化物イオン伝導セパレータを提供することにある。

【0009】

本発明の一態様によれば、多孔質基材と、前記多孔質基材の孔を塞ぐ層状複水酸化物（LDH）様化合物とを含む、水酸化物イオン伝導セパレータであって、

前記LDH様化合物が、Mgと、Ti、Y及びAlからなる群から選択される少なくともTiを含む1以上の元素とを含む層状結晶構造の水酸化物及び/又は酸化物である、水酸化物イオン伝導セパレータが提供される。

【0010】

本発明の他の一態様によれば、前記水酸化物イオン伝導セパレータを備えた、亜鉛二次電池が提供される。

10

【0011】

本発明の他の一態様によれば、前記水酸化物イオン伝導セパレータを備えた、固体アルカリ型燃料電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の水酸化物イオン伝導セパレータを概念的に示す模式断面図である。

【図2A】例1～5で使用されたHe透過度測定系の一例を示す概念図である。

【図2B】図2A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。

20

【図3】例1～5で用いた電気化学測定系を示す模式断面図である。

【図4A】例1において作製された水酸化物イオン伝導セパレータの表面SEM像である。

【図4B】例1において作製された水酸化物イオン伝導セパレータのX線回折結果である。

【図5A】例2において作製された水酸化物イオン伝導セパレータの表面SEM像である。

【図5B】例2において作製された水酸化物イオン伝導セパレータのX線回折結果である。

【図6A】例3において作製された水酸化物イオン伝導セパレータの表面SEM像である。

30

【図6B】例3において作製された水酸化物イオン伝導セパレータのX線回折結果である。

【図7A】例4において作製された水酸化物イオン伝導セパレータの表面SEM像である。

【図7B】例4において作製された水酸化物イオン伝導セパレータのX線回折結果である。

【図8A】例5において作製された水酸化物イオン伝導セパレータの表面SEM像である。

【図8B】例5において作製された水酸化物イオン伝導セパレータのX線回折結果である。

40

【図9A】例6において作製された水酸化物イオン伝導セパレータの表面SEM像である。

【図9B】例6において作製された水酸化物イオン伝導セパレータのX線回折結果である。

【図10】例7において作製された水酸化物イオン伝導セパレータの表面SEM像である。

【図11A】例8（比較）において作製された水酸化物イオン伝導セパレータの表面SEM像である。

【図11B】例8（比較）において作製された水酸化物イオン伝導セパレータのX線回折

50

結果である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

水酸化物イオン伝導セパレータ

図1に模式断面図が概念的に示されるように、本発明の水酸化物イオン伝導セパレータ10は、多孔質基材12と、層状複水酸化物(LDH)様化合物14とを含む。なお、本明細書において「水酸化物イオン伝導セパレータ」は、水酸化物イオン伝導材料(ここではLDH様化合物)を含むセパレータであって、専ら水酸化物イオン伝導材料ないしLDH様化合物の水酸化物イオン伝導性を利用して水酸化物イオンを選択的に通すものとして定義される。なお、図1において水酸化物イオン伝導セパレータ10の上面と下面の間でLDH様化合物14の領域が繋がっていないように描かれているが、これは断面として二次元的に描かれているためであり、奥行きを考慮した三次元的には水酸化物イオン伝導セパレータ10の上面と下面の間でLDH様化合物14の領域が繋がっており、それにより水酸化物イオン伝導セパレータ10の水酸化物イオン伝導性が確保されている。水酸化物イオン伝導セパレータ10において、多孔質基材12の孔をLDH様化合物14が塞いでいる。もっとも、多孔質基材12の孔は完全に塞がれている必要はなく、残留気孔Pが僅かに存在していてもよい。LDH様化合物14は、LDHとは呼べないもののそれに類する層状結晶構造の水酸化物及び/又は酸化物であり、Mgと、Ti、Y及びAlからなる群から選択される少なくともTiを含む1以上の元素とを含む。このように、従来のLDHの代わりに、水酸化物イオン伝導物質として、少なくともMg及びTiを含む層状結晶構造の水酸化物及び/又は酸化物であるLDH様化合物を用いることにより、耐アルカリ性に優れ、かつ、亜鉛デンドライトに起因する短絡をより一層効果的に抑制可能な水酸化物イオン伝導セパレータを提供することができる。

【0014】

前述のとおり、LDH様化合物14は、Mgと、Ti、Y及びAlからなる群から選択される少なくともTiを含む1以上の元素とを含む層状結晶構造の水酸化物及び/又は酸化物である。したがって、典型的なLDH様化合物14は、Mg、Ti、所望によりY及び所望によりAlの複合水酸化物及び/又は複合酸化物である。LDH様化合物14の基本的特性を損なわない程度に上記元素は他の元素又はイオンで置き換えられてもよいが、LDH様化合物14はNiを含まないのが好ましい。例えば、LDH様化合物14は、Zn及び/又はKをさらに含むものであってもよい。こうすることで、水酸化物イオン伝導セパレータ10のイオン伝導率をより一層向上することができる。

【0015】

LDH様化合物14はX線回折により同定することができる。具体的には、水酸化物イオン伝導セパレータ10は、その表面に対してX線回折を行った場合、典型的には $2\theta = 10^\circ$ の範囲に、より典型的には $2\theta = 10^\circ$ の範囲にLDH様化合物に由来するピークが検出される。前述のとおり、LDHは積み重なった水酸化物基本層の間に、中間層として交換可能な陰イオン及び H_2O が存在する交互積層構造を有する物質である。この点、LDHをX線回折法により測定した場合、本来的には $2\theta = 11 \sim 12^\circ$ の位置にLDHの結晶構造に起因したピーク(すなわちLDHの(003)ピーク)が検出される。これに対して、LDH様化合物14をX線回折法により測定した場合、典型的にはLDHの上記ピーク位置よりも低角側にシフトした上述の範囲でピークが検出される。また、X線回折におけるLDH様化合物に由来するピークに対応する 2θ を用いてBraggの式により、層状結晶構造の層間距離を決定することができる。こうして決定されるLDH様化合物14を構成する層状結晶構造の層間距離は $0.883 \sim 1.8 \text{ nm}$ であるのが典型的であり、より典型的には $0.883 \sim 1.3 \text{ nm}$ である。

【0016】

水酸化物イオン伝導セパレータ10は、エネルギー分散型X線分析(EDS)により決定される、LDH様化合物14におけるMg/(Mg+Ti+Y+Al)の原子比が $0.03 \sim 0.25$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 0.2$ である。また、L

10

20

30

40

50

D H様化合物 1 4における $Ti / (Mg + Ti + Y + Al)$ の原子比は $0.40 \sim 0.97$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.47 \sim 0.94$ である。さらに、LDH様化合物 1 4における $Y / (Mg + Ti + Y + Al)$ の原子比は $0 \sim 0.45$ であるのが好ましく、より好ましくは $0 \sim 0.37$ である。そして、LDH様化合物 1 4における $Al / (Mg + Ti + Y + Al)$ の原子比は $0 \sim 0.05$ であるのが好ましく、より好ましくは $0 \sim 0.03$ である。上記範囲内であると、耐アルカリ性により一層優れ、かつ、亜鉛デンドライトに起因する短絡の抑制効果（すなわちデンドライト耐性）をより効果的に実現することができる。ところで、LDHセパレータに関して従来から知られるLDHは一般式： $M^{2+}_1 \cdot x M^{3+}_x (OH)_2 A^{n-}_x / n \cdot m H_2O$ （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 $0.1 \sim 0.4$ であり、mは0以上である）なる基本組成で表しうる。これに対して、LDH様化合物 1 4における上記原子比は、LDHの上記一般式から概して逸脱している。このため、本発明におけるLDH様化合物 1 4は、概して、従来のLDHとは異なる組成比（原子比）を有するといえる。なお、EDS分析は、EDS分析装置（例えばX - a c t、オックスフォード・インストルメンツ社製）を用いて、1）加速電圧20 k V、倍率5,000倍で像を取り込み、2）点分析モードで5 μ m程度間隔を空け、3点分析を行い、3）上記1）及び2）をさらに1回繰り返し行い、4）合計6点の平均値を算出することにより行うのが好ましい。

【0017】

水酸化物イオン伝導セパレータ 1 0はイオン伝導率が $0.1 mS / cm$ 以上であるのが好ましく、より好ましくは $1.0 mS / cm$ 以上、さらに好ましくは $1.5 mS / cm$ 以上、特に好ましくは $2.0 mS / cm$ 以上である。このような範囲内であると水酸化物イオン伝導セパレータとしての十分な機能を呈することができる。イオン伝導率は高ければ高い方が良いため、その上限値は特に限定されないが、例えば $10 mS / cm$ である。イオン伝導率は、水酸化物イオン伝導セパレータの抵抗、並びに水酸化物イオン伝導セパレータの厚み及び面積に基づいて算出される。水酸化物イオン伝導セパレータ 1 0の抵抗は、所定濃度（例えば $5.4 M$ ）のKOH水溶液中に浸漬させた水酸化物イオン伝導セパレータ 1 0に対して、電気化学測定システム（ポテンショノガルバノスタット - 周波数応答アナライザ）を用いて、周波数範囲 $1 MHz \sim 0.1 Hz$ 及び印加電圧 $10 mV$ で測定を行い、実数軸の切片を水酸化物イオン伝導セパレータの抵抗として求めることにより決定することができる。

【0018】

水酸化物イオン伝導セパレータ 1 0は層状複水酸化物（LDH）様化合物 1 4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。好ましい水酸化物イオン伝導セパレータ 1 0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、水酸化物イオン伝導セパレータ 1 0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 $0.5 atm$ 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、水酸化物イオン伝導セパレータ 1 0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、水酸化物イオン伝導セパレータ 1 0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、水酸化物イオン伝導セパレータ 1 0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。水酸化物イオン伝導セパレータ 1 0は水酸化物イオン伝導性を有するた

10

20

30

40

50

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。

【0019】

水酸化物イオン伝導セパレータ10は、単位面積あたりのHe透過度が $10\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $5\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ 以下である。このような範囲内のHe透過度を有する水酸化物イオン伝導セパレータ10は緻密性が極めて高いといえる。したがって、He透過度が $10\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ 以下であるセパレータは、水酸化物イオン以外の物質の通過を高いレベルで阻止することができる。例えば、亜鉛二次電池の場合、電解液中においてZnの透過（典型的には亜鉛イオン又は亜鉛酸イオンの透過）を極めて効果的に抑制することができる。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る。その結果、水酸化物イオン以外の物質（特に亜鉛デンドライト成長を引き起こすZn）を極力透過させない（極微量しか透過させない）といった高度な緻密性を効果的に評価することができる。これは、Heガスが、ガスを構成しうる多種多様な原子ないし分子の中でも最も小さい構成単位を有しており、しかも反応性が極めて低いためである。すなわち、Heは、分子を形成することなく、He原子単体でHeガスを構成する。この点、水素ガスは H_2 分子により構成されるため、ガス構成単位としてはHe原子単体の方がより小さい。そもそも H_2 ガスは可燃性ガスのため危険である。そして、上述した式により定義されるHeガス透過度という指標を採用することで、様々な試料サイズや測定条件の相違を問わず、緻密性に関する客観的な評価を簡便に行うことができる。こうして、セパレータが亜鉛二次電池用セパレータに適した十分に高い緻密性を有するの可否かを簡便、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、後述する実施例の評価5に示される手順に従って好ましく行うことができる。

【0020】

水酸化物イオン伝導セパレータ10は、 0.4 M (mol/L) の濃度で酸化亜鉛を含む 5.4 M (mol/L) のKOH水溶液中に90で1週間（すなわち168時間）浸漬させた場合においても、単位面積あたりのHe透過度が $10\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $5\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ 以下、さらに好ましくは $1\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ 以下である。上記範囲内であるセパレータは、アルカリ浸漬前後におけるHe透過度の変化が殆ど生じないとみなすことができ、それ故、耐アルカリ性に極めて優れるといえる。この点、本発明においては、LDH様化合物14がMgと、Ti、Y及びAlからなる群から選択される少なくともTiを含む1以上の元素とを含むことで、アルカリ浸漬後におけるHe透過度の上昇を効果的に抑制することができると考えられる。なお、90という高温の水酸化カリウム水溶液への浸漬は、低温（例えば30）の場合と比べて過酷な耐アルカリ性加速試験であるといえる。

【0021】

前述したとおり、水酸化物イオン伝導セパレータ10はLDH様化合物14と多孔質基材12とを含み（典型的には多孔質基材12及びLDH様化合物14からなり）、水酸化物イオン伝導セパレータ10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セパレータとして機能するように）LDH様化合物が多孔質基材の孔を塞いでいる。LDH様化合物14は多孔質基材12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。水酸化物イオン伝導セパレータ10の厚さは、好ましくは $3\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $3\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $3\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0022】

多孔質基材 12 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く、より好ましくはセラミックス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。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、コーライト、ゼオライト、ムライト、フェライト、酸化亜鉛、炭化ケイ素、及びそれらの任意の組合せが挙げられ、より好ましくは、アルミナ、ジルコニア、チタニア、及びそれらの任意の組合せであり、特に好ましくはアルミナ、ジルコニア（例えばイットリア安定化ジルコニア（YSZ））、及びその組合せである。これらの多孔質セラミックスを用いると緻密性に優れた水酸化物イオン伝導セパレータを形成しやすい。金属材料の好ましい例としては、アルミニウム、亜鉛、及びニッケルが挙げられる。

10

【0023】

多孔質基材 12 は、高分子材料で構成されるのが特に好ましい。高分子多孔質基材には、1) 可撓性を有する（それ故薄くしても割れにくい）、2) 気孔率を高くしやすい、3) 伝導率を高くしやすい（気孔率を高めながら厚さを薄くできるため）、4) 製造及びハンドリングしやすいといった利点がある。また、上記 1) の可撓性に由来する利点を活かして、5) 高分子材料製の多孔質基材を含む水酸化物イオン伝導セパレータを簡単に折り曲げる又は封止接合することができるなどの利点もある。高分子材料の好ましい例としては、ポリスチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂（四フッ素化樹脂：PTFE 等）、セルロース、ナイロン、ポリエチレン及びそれらの任意の組合せが挙げられる。より好ましくは、加熱プレスに適した熱可塑性樹脂という観点から、ポリスチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド、フッ素樹脂（四フッ素化樹脂：PTFE 等）、ナイロン、ポリエチレン及びそれらの任意の組合せ等が挙げられる。上述した各種の好ましい材料はいずれも電池の電解液に対する耐性として耐アルカリ性を有するものである。特に好ましい高分子材料は、耐熱水性、耐酸性及び耐アルカリ性に優れ、しかも低コストである点から、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンであり、最も好ましくはポリプロピレン又はポリエチレンである。多孔質基材 12 が高分子材料で構成される場合、LDH 様化合物 14 が多孔質基材 12 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 12 内部の大半又はほぼ全部の孔が LDH 様化合物 14 で埋まっている）のが特に好ましい。このような高分子多孔質基材として、市販の高分子微多孔膜を好ましく用いることができる。

20

30

【0024】

製造方法

水酸化物イオン伝導セパレータ 10 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の製造方法（例えば特許文献 1～5 を参照）の諸条件（特に LDH 原料組成）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、チタニアゾル（あるいはさらにイットリウムゾル及び/又はアルミナゾル）を含む溶液を塗布して乾燥することでチタニア含有層を形成させ、(3) マグネシウムイオン (Mg^{2+}) 及び尿素（あるいはさらにイットリウムイオン (Y^{3+})）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 様化合物含有機能層を多孔質基材上及び/又は多孔質基材中に形成させることにより、LDH 様化合物含有機能層及び複合材料（すなわち水酸化物イオン伝導セパレータ）を製造することができる。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及び/又は酸化物を形成することにより LDH 様化合物を得ることができるものと考えられる。

40

【0025】

特に、多孔質基材 12 が高分子材料で構成され、LDH 様化合物 14 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（すなわち水酸化物イオン伝導セパレータ）を作製する場合、上記 (2) における混合ゾル溶液の基材への塗布を、混合ゾル溶

50

液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様化合物で埋めることができる。好ましい塗布手法の例としては、ディップコート、ろ過コート等が挙げられ、特に好ましくはディップコートである。ディップコート等の塗布回数を調整することで、混合ゾル溶液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溶液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。

【0026】

多孔質基材12が高分子材料で構成される場合、上記方法等によって得られた水酸化物イオン伝導セパレータに対してプレス処理を施すのが好ましい。こうすることで、緻密性により一層優れた水酸化物イオン伝導セパレータを得ることができる。プレス手法は、例えばロールプレス、一軸加圧プレス、CIP(冷間等方圧加圧)等であってよく、特に限定されないが、好ましくはロールプレスである。このプレスは加熱しながら行うのが高分子多孔質基材を軟化させることで、多孔質基材の孔をLDH様化合物で十分に塞ぐことができる点で好ましい。十分に軟化する温度として、例えば、ポリプロピレンやポリエチレンの場合は60~200で加熱するのが好ましい。このような温度域でロールプレス等のプレスを行うことで、水酸化物イオン伝導セパレータの残留気孔を大幅に低減することができる。その結果、水酸化物イオン伝導セパレータを極めて高度に緻密化することができる。それ故、亜鉛デンドライトに起因する短絡をより一層効果的に抑制することができる。ロールプレスを行う際、ロールギャップ及びロール温度を適宜調整することで残留気孔の形態を制御することができ、それにより所望の緻密性の水酸化物イオン伝導セパレータを得ることができる。

【0027】

亜鉛二次電池

本発明の水酸化物イオン伝導セパレータは亜鉛二次電池に適用されるのが好ましい。したがって、本発明の好ましい態様によれば、水酸化物イオン伝導セパレータを備えた、亜鉛二次電池が提供される。典型的な亜鉛二次電池は、正極と、負極と、電解液とを備え、水酸化物イオン伝導セパレータを介して正極と負極が互いに隔離されるものである。本発明の亜鉛二次電池は、亜鉛を負極として用い、かつ、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、亜鉛空気二次電池、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亜鉛空気二次電池をなしてもよい。

【0028】

固体アルカリ形燃料電池

本発明の水酸化物イオン伝導セパレータは固体アルカリ形燃料電池に適用することも可能である。すなわち、多孔質基材の孔をLDH様化合物で塞いで高度に緻密化させた水酸化物イオン伝導セパレータを用いることで、燃料の空気極側への透過(例えばメタノールのクロスオーバー)に起因する起電力の低下を効果的に抑制可能な、固体アルカリ形燃料電池を提供できる。水酸化物イオン伝導セパレータの有する水酸化物イオン伝導性を発揮させながら、メタノール等の燃料の水酸化物イオン伝導セパレータの透過を効果的に抑制するためである。したがって、本発明の別の好ましい態様によれば、水酸化物イオン伝導セパレータを備えた、固体アルカリ形燃料電池が提供される。本態様による典型的な固体アルカリ形燃料電池は、酸素が供給される空気極と、液体燃料及び/又は気体燃料が供給される燃料極と、燃料極と空気極の間に介在される水酸化物イオン伝導セパレータとを備える。

【0029】

その他の電池

本発明の水酸化物イオン伝導セパレータはニッケル亜鉛電池や固体アルカリ形燃料電池

の他、例えばニッケル水素電池にも使用することができる。この場合、水酸化物イオン伝導セパレータは当該電池の自己放電の要因であるナイトライドシャトル (n i t r i d e s h u t t l e) (硝酸基の電極間移動) をブロックする機能を果たす。また、本発明の水酸化物イオン伝導セパレータは、リチウム電池 (リチウム金属が負極の電池) 、リチウムイオン電池 (負極がカーボン等の電池) あるいはリチウム空気電池等にも使用可能である。

【実施例】

【0030】

本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。なお、以下の例で作製される水酸化物イオン伝導セパレータの評価方法は以下のとおりとした。

10

【0031】

評価1：表面微構造の観察

水酸化物イオン伝導セパレータの表面微構造を走査型電子顕微鏡 (S E M 、 J S M - 6 6 1 0 L V 、 J E O L 社製) を用いて 1 0 ~ 2 0 k V の加速電圧で観察した。

【0032】

評価2：層状構造のSTEM解析

水酸化物イオン伝導セパレータの層状構造を走査透過電子顕微鏡 (S T E M) (製品名：J E M - A R M 2 0 0 F 、 J E O L 社製) を用いて、2 0 0 k V の加速電圧で観察した。

【0033】

20

評価3：元素分析評価 (E D S)

水酸化物イオン伝導セパレータ表面に対して E D S 分析装置 (装置名：X - a c t 、オックスフォード・インストゥルメンツ社製) を用いて組成分析を行い、M g : T i : Y : A l の組成比 (原子比) を算出した。この分析は、1) 加速電圧 2 0 k V 、倍率 5 , 0 0 0 倍で像を取り込み、2) 点分析モードで 5 μ m 程度間隔を空け、3 点分析を行い、3) 上記 1) 及び 2) をさらに 1 回繰り返し行い、4) 合計 6 点の平均値を算出することにより行った。

【0034】

評価4：X線回折測定

X線回折装置 (リガク社製、R I N T T T R I I I) にて、電圧：5 0 k V 、電流値：3 0 0 m A 、測定範囲：5 ~ 4 0 ° の測定条件で、水酸化物イオン伝導セパレータの結晶相を測定して X R D プロファイルを得た。また、L D H 様化合物に由来するピークに対応する 2 θ を用いて B r a g g の式により、層状結晶構造の層間距離を決定した。

30

【0035】

評価5：He透過測定

He透過性の観点から水酸化物イオン伝導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 2 A 及び図 2 B に示される He 透過度測定系 3 1 0 を構築した。He 透過度測定系 3 1 0 は、He ガスを充填したガスボンベからの He ガスが圧力計 3 1 2 及び流量計 3 1 4 (デジタルフローメーター) を介して試料ホルダ 3 1 6 に供給され、この試料ホルダ 3 1 6 に保持された水酸化物イオン伝導セパレータ 3 1 8 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。

40

【0036】

試料ホルダ 3 1 6 は、ガス供給口 3 1 6 a 、密閉空間 3 1 6 b 及びガス排出口 3 1 6 c 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、水酸化物イオン伝導セパレータ 3 1 8 の外周に沿って接着剤 3 2 2 を塗布して、中央に開口部を有する治具 3 2 4 (A B S 樹脂製) に取り付けた。この治具 3 2 4 の上端及び下端に密封部材 3 2 6 a , 3 2 6 b 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 3 2 6 a , 3 2 6 b の外側から、フランジからなる開口部を備えた支持部材 3 2 8 a , 3 2 8 b (P T F E 製) で挟持した。こうして、水酸化物イオン伝導セパレータ 3 1 8 、治具 3 2 4 、密封部材 3 2 6 a 及び支持部材 3 2 8 a により密閉空間 3 1 6 b を区画した。支持部材 3 2 8 a

50

、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。

【0037】

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

【0038】

評価6：イオン伝導率の測定

電解液中での水酸化物イオン伝導セパレータの伝導率を図3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。水酸化物イオン伝導セパレータ試料Sを両側から厚み1mmシリコンパッキン440で挟み、内径6mmのPTFE製フランジ型セル442に組み込んだ。電極446として、#100メッシュのニッケル金網をセル442内に直径6mmの円筒状にして組み込み、電極間距離が2.2mmになるようにした。電解液444として、5.4MのKOH水溶液をセル442内に充填した。電気化学測定システム(ポテンショ/ガルバノスタット-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1MHz～0.1Hz、印加電圧は10mVの条件で測定を行い、実数軸の切片を水酸化物イオン伝導セパレータ試料Sの抵抗とした。上記同様の測定を水酸化物イオン伝導セパレータ試料S無しの構成で行い、ブランク抵抗も求めた。水酸化物イオン伝導セパレータ試料Sの抵抗とブランク抵抗の差を水酸化物イオン伝導セパレータの抵抗とした。得られた水酸化物イオン伝導セパレータの抵抗と、水酸化物イオン伝導セパレータの厚み及び面積を用いて伝導率を求めた。

【0039】

評価7：耐アルカリ性評価

0.4Mの濃度で酸化亜鉛を含む5.4MのKOH水溶液を用意した。用意したKOH水溶液0.5mLと、2cm四方のサイズの水酸化物イオン伝導セパレータ試料をテフロン(登録商標)製密閉容器に入れた。その後、90℃で1週間(すなわち168時間)保持した後、水酸化物イオン伝導セパレータ試料を密閉容器から取り出した。取り出した水酸化物イオン伝導セパレータ試料を室温で1晩乾燥させた。得られた試料について、評価5と同様の方法でHe透過度を算出し、アルカリ浸漬前後におけるHe透過度の変化の有無を判定した。

【0040】

評価8：デンドライト耐性の評価(サイクル試験)

水酸化物イオン伝導セパレータの亜鉛デンドライトに起因する短絡の抑制効果(デンドライト耐性)を評価すべくサイクル試験を以下のとおり行った。まず、正極(水酸化ニッケル及び/又はオキシ水酸化ニッケルを含む)と負極(亜鉛及び/又は酸化亜鉛を含む)の各々を不織布で包むとともに、電流取り出し端子を溶接した。こうして準備された正極及び負極を、水酸化物イオン伝導セパレータを介して対向させ、電流取り出し口が設けられたラミネートフィルムに挟んで、ラミネートフィルムの3辺を熱融着した。こうして得られた上部開放されたセル容器に電解液(5.4MのKOH水溶液中に0.4Mの酸化亜鉛を溶解させたもの)を加え、真空引き等により電解液を十分に正極及び負極に浸透させた。その後、ラミネートフィルムの残りの1辺も熱融着して、簡易密閉セルとした。充放電装置(東洋システム株式会社製、TOSCAT3100)を用いて、簡易密閉セルに対

し、0.1 C 充電及び 0.2 C 放電で化成を実施した。その後、1 C 充放電サイクルを実施した。同一条件で繰り返し充放電サイクルを実施しながら、正極及び負極間の電圧を電圧計でモニタリングし、正極及び負極間における亜鉛デンドライトに起因する短絡に伴う急激な電圧低下（具体的には直前にプロットされた電圧に対して 5 mV 以上の電圧低下）の有無を調べ、以下の基準で評価した。

- ・短絡なし：300 サイクル後も充電中に上記急激な電圧低下が見られなかった。
- ・短絡あり：300 サイクル未満で充電中に上記急激な電圧低下が見られた。

【0041】

例 1

(1) 高分子多孔質基材の準備

気孔率 50%、平均気孔径 0.1 μm 及び厚さ 20 μm の市販のポリエチレン微多孔膜を高分子多孔質基材として用意し、2.0 cm $\times$ 2.0 cm の大きさになるように切り出した。

【0042】

(2) 高分子多孔質基材へのチタニアゾルコート

酸化チタンゾル溶液（M6、多木化学株式会社製）を上記（1）で用意された基材にディップコートにより塗布した。ディップコートは、ゾル溶液 100 ml に基材を浸漬させてから垂直に引き上げ、室温で 3 時間乾燥させることにより行った。

【0043】

(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）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。硝酸マグネシウム六水和物を 0.015 mol/L となるように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 / NO_3^- （モル比）= 48 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。

【0044】

(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垂直に設置した。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 様化合物の形成を行った。所定時間の経過後、基材を密閉容器から取り出し、イオン交換水で洗浄し、70 で 10 時間乾燥させて、多孔質基材の孔内に LDH 様化合物を形成させた。こうして、水酸化物イオン伝導セパレータを得た。

【0045】

(5) ロールプレスによる緻密化

上記水酸化物イオン伝導セパレータを、1 対の PET フィルム（東レ株式会社製、ルミラー（登録商標）、厚さ 40 μm ）で挟み、ロール回転速度 3 mm/s、ローラ加熱温度 70、ロールギャップ 70 μm にてロールプレスを行い、さらに緻密化された水酸化物イオン伝導セパレータを得た。

【0046】

(6) 評価結果

得られた水酸化物イオン伝導セパレータに対して評価 1 ~ 8 を行った。結果は以下のとおりであった。

【0047】

- 評価 1：例 1 で得られた水酸化物イオン伝導セパレータ（ロールプレス前）の表面微構造の SEM 画像は図 4 A に示されるとおりであった。

- 評価 2：層状の格子縞が確認できるという結果から水酸化物イオン伝導セパレータの多

10

20

30

40

50

孔質基材以外の部分が層状結晶構造の化合物であることが確認された。

- 評価3：EDS元素分析の結果、水酸化物イオン伝導セパレータ表面において、LDH様化合物の構成元素であるMg及びTiが検出された。また、EDS元素分析により算出された、水酸化物イオン伝導セパレータ表面のMg及びTiの組成比（原子比）は表1に示されるとおりであった。

- 評価4：図4Bに例1で得られたXRDプロファイルを示す。得られたXRDプロファイルにおいて、 $2\theta = 9.4^\circ$ 付近にピークが観察された。通常、LDHの(003)ピーク位置は、 $2\theta = 11 \sim 12^\circ$ に観察されるため、上記ピークはLDHの(003)ピークが低角側にシフトしたものであると考えられる。このため、上記ピークはLDHとは呼べないもののそれに類する化合物（すなわちLDH様化合物）に由来するピークであることを示唆するものである。なお、XRDプロファイルの $20 < 2\theta < 25$ に観察される2本のピークは、多孔質基材を構成するポリエチレン由来のピークである。また、LDH様化合物における層状結晶構造の層間距離は 0.94 nm であった。

- 評価5：表1に示されるとおり、He透過度 $0.0\text{ cm/min} \cdot \text{atm}$ という極めて高い緻密性が確認された。

- 評価6：表1に示されるとおり、高いイオン伝導率が確認された。

- 評価7：アルカリ浸漬後におけるHe透過度は評価5と同様、 $0.0\text{ cm/min} \cdot \text{atm}$ であり、 90° もの高温で1週間にわたるアルカリ浸漬によってもHe透過度が変化しないという優れた耐アルカリ性が確認された。

- 評価8：表1に示されるとおり、300サイクル後でも亜鉛デンドライトに起因する短絡が無いという優れたデンドライト耐性が確認された。

【0048】

例2

上記(3)の原料水溶液の作製を以下のように行ったこと、及び上記(4)における水熱処理の温度を 90° にしたこと以外は例1と同様にして水酸化物イオン伝導セパレータの作製及び評価を行った。

【0049】

（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)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。硝酸マグネシウム六水和物を 0.03 mol/L となるように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、得られた溶液を攪拌した後、溶液中に尿素/ NO_3^- （モル比）= 8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。

【0050】

- 評価1：例2で得られた水酸化物イオン伝導セパレータ（ロールプレス前）の表面微構造のSEM画像は図5Aに示されるとおりであった。

- 評価2：層状の格子縞が確認できるという結果から水酸化物イオン伝導セパレータの多孔質基材以外の部分が層状結晶構造の化合物であることが確認された。

- 評価3：EDS元素分析の結果、水酸化物イオン伝導セパレータ表面において、LDH様化合物の構成元素であるMg及びTiが検出された。また、EDS元素分析により算出された、水酸化物イオン伝導セパレータ表面のMg及びTiの組成比（原子比）は表1に示されるとおりであった。

- 評価4：図5Bに例2で得られたXRDプロファイルを示す。得られたXRDプロファイルにおいて、 $2\theta = 7.2^\circ$ 付近にピークが観察された。通常、LDHの(003)ピーク位置は、 $2\theta = 11 \sim 12^\circ$ に観察されるため、上記ピークはLDHの(003)ピークが低角側にシフトしたものであると考えられる。このため、上記ピークはLDHとは呼べないもののそれに類する化合物（すなわちLDH様化合物）に由来するピークであることを示唆するものである。なお、XRDプロファイルの $20 < 2\theta < 25$ に観察される2本のピークは、多孔質基材を構成するポリエチレン由来のピークである。また、LDH様化合物における層状結晶構造の層間距離は 1.2 nm であった。

- 評価5：表1に示されるとおり、He透過度 $0.0\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ という極めて高い緻密性が確認された。
- 評価6：表1に示されるとおり、高いイオン伝導率が確認された。
- 評価7：アルカリ浸漬後におけるHe透過度は評価5と同様、 $0.0\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ であり、90 もの高温で1週間にわたるアルカリ浸漬によってもHe透過度が変化しないという優れた耐アルカリ性が確認された。
- 評価8：表1に示されるとおり、300サイクル後でも亜鉛デンドライトに起因する短絡が無いという優れたデンドライト耐性が確認された。

【0051】

例3

上記(2)の代わりに高分子多孔質基材へのチタニア・イットリアゾルコートを下記のように行ったこと以外は、例1と同様にして水酸化物イオン伝導セパレータの作製及び評価を行った。

【0052】

(高分子多孔質基材へのチタニア・イットリアゾルコート)

酸化チタンゾル溶液(M6、多木化学株式会社製)及びイットリウムゾルをTi/Y(モル比)=4となるように混合した。得られた混合溶液を、上記(1)で用意された基材にディップコートにより塗布した。ディップコートは、混合溶液100mlに基材を浸漬させてから垂直に引き上げ、室温で3時間乾燥させることにより行った。

【0053】

- 評価1：例3で得られた水酸化物イオン伝導セパレータ(ロールプレス前)の表面微構造のSEM画像は図6Aに示されるとおりであった。

- 評価2：層状の格子縞が確認できるという結果から水酸化物イオン伝導セパレータの多孔質基材以外の部分が層状結晶構造の化合物であることが確認された。

- 評価3：EDS元素分析の結果、水酸化物イオン伝導セパレータ表面において、LDH様化合物の構成元素であるMg、Ti及びYが検出された。また、EDS元素分析により算出された、水酸化物イオン伝導セパレータ表面のMg、Ti及びYの組成比(原子比)は表1に示されるとおりであった。

- 評価4：図6Bに例3で得られたXRDプロファイルを示す。得られたXRDプロファイルにおいて、 $2\theta = 8.0^\circ$ 付近にピークが観察された。通常、LDHの(003)ピーク位置は、 $2\theta = 11 \sim 12^\circ$ に観察されるため、上記ピークはLDHの(003)ピークが低角側にシフトしたものであると考えられる。このため、上記ピークはLDHとは呼べないもののそれに類する化合物(すなわちLDH様化合物)に由来するピークであることを示唆するものである。なお、XRDプロファイルの $20 < 2\theta < 25$ に観察される2本のピークは、多孔質基材を構成するポリエチレン由来のピークである。また、LDH様化合物における層状結晶構造の層間距離は 1.1 nm であった。

- 評価5：表1に示されるとおり、He透過度 $0.0\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ という極めて高い緻密性が確認された。

- 評価6：表1に示されるとおり、高いイオン伝導率が確認された。

- 評価7：アルカリ浸漬後におけるHe透過度は評価5と同様、 $0.0\text{ cm/min}\cdot\text{atm}$ 未満であり、90 もの高温で1週間にわたるアルカリ浸漬によってもHe透過度が変化しないという優れた耐アルカリ性が確認された。

- 評価8：表1に示されるとおり、300サイクル後でも亜鉛デンドライトに起因する短絡が無いという優れたデンドライト耐性が確認された。

【0054】

例4

上記(2)の代わりに高分子多孔質基材へのチタニア・イットリア・アルミナゾルコートを以下のように行ったこと以外は、例1と同様にして水酸化物イオン伝導セパレータの作製及び評価を行った。

【0055】

(高分子多孔質基材へのチタニア・イットリア・アルミナゾルコート)

酸化チタンゾル溶液 (M6、多木化学株式会社製)、イットリウムゾル、及び無定形アルミナ溶液 (A1 - ML15、多木化学株式会社製) を $Ti / (Y + Al) = 2$ 、及び $Y / Al = 8$ となるように混合した。混合溶液を、上記 (1) で用意された基材にディップコートにより塗布した。ディップコートは、混合溶液 100 ml に基材を浸漬させてから垂直に引き上げ、室温で 3 時間乾燥させることにより行った。

【0056】

- 評価 1: 例 4 で得られた水酸化物イオン伝導セパレータ (ロールプレス前) の表面微構造の SEM 画像は図 7A に示されるとおりであった。

- 評価 2: 層状の格子縞が確認できるという結果から水酸化物イオン伝導セパレータの多孔質基材以外の部分が層状結晶構造の化合物であることが確認された。

- 評価 3: EDS 元素分析の結果、水酸化物イオン伝導セパレータ表面において、LDH 様化合物の構成元素である Mg、Al、Ti 及び Y が検出された。また、EDS 元素分析により算出された、水酸化物イオン伝導セパレータ表面の Mg、Al、Ti 及び Y の組成比 (原子比) は表 1 に示されるとおりであった。

- 評価 4: 図 7B に例 4 で得られた XRD プロファイルを示す。得られた XRD プロファイルにおいて、 $2\theta = 7.8^\circ$ 付近にピークが観察された。通常、LDH の (003) ピーク位置は、 $2\theta = 11 \sim 12^\circ$ に観察されるため、上記ピークは LDH の (003) ピークが低角側にシフトしたものであると考えられる。このため、上記ピークは LDH とは呼べないもののそれに類する化合物 (すなわち LDH 様化合物) に由来するピークであることを示唆するものである。なお、XRD プロファイルの $20 < 2\theta < 25$ に観察される 2 本のピークは、多孔質基材を構成するポリエチレン由来のピークである。また、LDH 様化合物における層状結晶構造の層間距離は 1.1 nm であった。

- 評価 5: 表 1 に示されるとおり、He 透過度 $0.0 \text{ cm}^3 / \text{min} \cdot \text{atm}$ という極めて高い緻密性が確認された。

- 評価 6: 表 1 に示されるとおり、高いイオン伝導率が確認された。

- 評価 7: アルカリ浸漬後における He 透過度は評価 5 と同様、 $0.0 \text{ cm}^3 / \text{min} \cdot \text{atm}$ であり、90 分の高温で 1 週間にわたるアルカリ浸漬によっても He 透過度の変化が無いという優れた耐アルカリ性が確認された。

- 評価 8: 表 1 に示されるとおり、300 サイクル後でも亜鉛デンドライトに起因する短絡が無いという優れたデンドライト耐性が確認された。

【0057】

例 5

上記 (2) の代わりに高分子多孔質基材へのチタニア・イットリアゾルコートを以下のように行ったこと、及び上記 (3) の原料水溶液の作製を以下のように行ったこと以外は例 1 と同様にして水酸化物イオン伝導セパレータの作製及び評価を行った。

【0058】

(高分子多孔質基材へのチタニア・イットリアゾルコート)

酸化チタンゾル溶液 (M6、多木化学株式会社製) 及びイットリウムゾルを $Ti / Y = 1.8$ となるように混合した。得られた混合溶液を、上記 (1) で用意された基材にディップコートにより塗布した。ディップコートは、混合溶液 100 ml に基材を浸漬させてから垂直に引き上げ、室温で 3 時間乾燥させることにより行った。

【0059】

(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) 及び尿素 ($(NH_2)_2CO$ 、シグマアルドリッチ製) を用意した。硝酸マグネシウム六水和物を $0.0075 \text{ mol} / \text{L}$ となるように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、得られた溶液を攪拌した。この溶液中に尿素 / NO_3^- (モル比) = 9.6 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。

【 0 0 6 0 】

- 評価 1 : 例 5 で得られた水酸化物イオン伝導セパレータ (ロールプレス前) の表面微構造の S E M 画像は図 8 A に示されるとおりであった。

- 評価 2 : 層状の格子縞が確認できるという結果から水酸化物イオン伝導セパレータの多孔質基材以外の部分が層状結晶構造の化合物であることが確認された。

- 評価 3 : E D S 元素分析の結果、水酸化物イオン伝導セパレータ表面において、L D H 様化合物の構成元素である M g 、 T i 及び Y が検出された。また、E D S 元素分析により算出された、水酸化物イオン伝導セパレータ表面の M g 、 T i 及び Y の組成比 (原子比) は表 1 に示されるとおりであった。

- 評価 4 : 図 8 B に例 5 で得られた X R D プロファイルを示す。得られた X R D プロファイルにおいて、 $2\theta = 8.9^\circ$ 付近にピークが観察された。通常、L D H の (0 0 3) ピーク位置は、 $2\theta = 11 \sim 12^\circ$ に観察されるため、上記ピークは L D H の (0 0 3) ピークが低角側にシフトしたものであると考えられる。このため、上記ピークは L D H とは呼べないもののそれに類する化合物 (すなわち L D H 様化合物) に由来するピークであることを示唆するものである。なお、X R D プロファイルの $20 < 2\theta^\circ < 25$ に観察される 2 本のピークは、多孔質基材を構成するポリエチレン由来のピークである。また、L D H 様化合物における層状結晶構造の層間距離は 0.99 nm であった。

- 評価 5 : 表 1 に示されるとおり、H e 透過度 $0.0 \text{ cm} / \text{min} \cdot \text{atm}$ という極めて高い緻密性が確認された。

- 評価 6 : 表 1 に示されるとおり、高いイオン伝導率が確認された。

- 評価 7 : アルカリ浸漬後における H e 透過度は評価 5 と同様、 $0.0 \text{ cm} / \text{min} \cdot \text{atm}$ であり、 90° もの高温で 1 週間にわたるアルカリ浸漬によっても H e 透過度の変化が無いという優れた耐アルカリ性が確認された。

- 評価 8 : 表 1 に示されるとおり、300 サイクル後でも亜鉛デンドライトに起因する短絡が無いという優れたデンドライト耐性が確認された。

【 0 0 6 1 】

例 6

上記 (2) の代わりに高分子多孔質基材へのチタニア・アルミナゾルコートを行なったこと、及び上記 (3) の原料水溶液の作製を行なったこと以外は例 1 と同様にして水酸化物イオン伝導セパレータの作製及び評価を行なった。

【 0 0 6 2 】

(高分子多孔質基材へのチタニア・アルミナゾルコート)

酸化チタンゾル溶液 (M 6 、多木化学株式会社製) 及び無定形アルミナ溶液 (A 1 - M L 1 5 、多木化学株式会社製) を T i / A l (モル比) = 1 8 となるように混合した。混合溶液を、上記 (1) で用意された基材にディップコートにより塗布した。ディップコートは、混合溶液 100 ml に基材を浸漬させてから垂直に引き上げ、室温で 3 時間乾燥させることにより行なった。

【 0 0 6 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) 、硝酸イットリウム n 水和物 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、富士フイルム和光純薬株式会社製) 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。硝酸マグネシウム六水和物を $0.0015 \text{ mol} / \text{L}$ となるように秤量してビーカーに入れた。さらに、硝酸イットリウム n 水和物を $0.0075 \text{ mol} / \text{L}$ となるように秤量して上記ビーカーに入れ、そこにイオン交換水を加えて全量を 75 ml とし、得られた溶液を攪拌した。この溶液中に尿素 / NO_3^- (モル比) = 9 . 8 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。

【 0 0 6 4 】

- 評価 1 : 例 6 で得られた水酸化物イオン伝導セパレータ (ロールプレス前) の表面微構造の S E M 画像は図 9 A に示されるとおりであった。

- 評価 2 : 層状の格子縞が確認できるという結果から水酸化物イオン伝導セパレータの多孔質基材以外の部分が層状結晶構造の化合物であることが確認された。

- 評価 3 : EDS 元素分析の結果、水酸化物イオン伝導セパレータ表面において、LDH 様化合物の構成元素である Mg、Al、Ti 及び Y が検出された。また、EDS 元素分析により算出された、水酸化物イオン伝導セパレータ表面の Mg、Al、Ti 及び Y の組成比 (原子比) は表 1 に示されるとおりであった。

- 評価 4 : 図 9 B に例 6 で得られた XRD プロファイルを示す。得られた XRD プロファイルにおいて、 $2\theta = 7.2^\circ$ 付近にピークが観察された。通常、LDH の (003) ピーク位置は、 $2\theta = 11 \sim 12^\circ$ に観察されるため、上記ピークは LDH の (003) ピークが低角側にシフトしたものであると考えられる。このため、上記ピークは LDH とは呼べないもののそれに類する化合物 (すなわち LDH 様化合物) に由来するピークであることを示唆するものである。なお、XRD プロファイルの $20 < 2\theta^\circ < 25$ に観察される 2 本のピークは、多孔質基材を構成するポリエチレン由来のピークである。また、LDH 様化合物における層状結晶構造の層間距離は 1.2 nm であった。

- 評価 5 : 表 1 に示されるとおり、He 透過度 $0.0 \text{ cm}^3 / \text{min} \cdot \text{atm}$ という極めて高い緻密性が確認された。

- 評価 6 : 表 1 に示されるとおり、高いイオン伝導率が確認された。

- 評価 7 : アルカリ浸漬後における He 透過度は評価 5 と同様、 $0.0 \text{ cm}^3 / \text{min} \cdot \text{atm}$ であり、 90° もの高温で 1 週間にわたるアルカリ浸漬によっても He 透過度の変化が無いという優れた耐アルカリ性が確認された。

- 評価 8 : 表 1 に示されるとおり、300 サイクル後でも亜鉛デンドライトに起因する短絡が無いという優れたデンドライト耐性が確認された。

【0065】

例 7

上記 (3) の原料水溶液の作製を以下のように行ったこと以外は例 6 と同様にして水酸化物イオン伝導セパレータの作製及び評価を行った。

【0066】

(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)、硝酸イットリウム n 水和物 ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、富士フイルム和光純薬株式会社製) 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。硝酸マグネシウム六水和物を $0.0075 \text{ mol} / \text{L}$ となるように秤量してビーカーに入れた。さらに、硝酸イットリウム n 水和物を $0.0075 \text{ mol} / \text{L}$ となるように秤量して上記ビーカーに入れ、そこにイオン交換水を加えて全量を 75 ml とし、得られた溶液を攪拌した。この溶液中に尿素 / NO_3^- (モル比) = 25.6 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。

【0067】

- 評価 1 : 例 7 で得られた水酸化物イオン伝導セパレータ (ロールプレス前) の表面微構造の SEM 画像は図 10 に示されるとおりであった。

- 評価 2 : 層状の格子縞が確認できるという結果から水酸化物イオン伝導セパレータの多孔質基材以外の部分が層状結晶構造の化合物であることが確認された。

- 評価 3 : EDS 元素分析の結果、水酸化物イオン伝導セパレータ表面において、LDH 様化合物の構成元素である Mg、Al、Ti 及び Y が検出された。また、EDS 元素分析により算出された、水酸化物イオン伝導セパレータ表面の Mg、Al、Ti 及び Y の組成比 (原子比) は表 1 に示されるとおりであった。

- 評価 5 : 表 1 に示されるとおり、He 透過度 $0.0 \text{ cm}^3 / \text{min} \cdot \text{atm}$ という極めて高い緻密性が確認された。

- 評価 6 : 表 1 に示されるとおり、高いイオン伝導率が確認された。

- 評価 7 : アルカリ浸漬後における He 透過度は評価 5 と同様、 $0.0 \text{ cm}^3 / \text{min} \cdot \text{atm}$ であり、 90° もの高温で 1 週間にわたるアルカリ浸漬によっても He 透過度の変化

が無いという優れた耐アルカリ性が確認された。

- 評価 8 : 表 1 に示されるとおり、300 サイクル後でも亜鉛デンドライトに起因する短絡が無いという優れたデンドライト耐性が確認された。

【0068】

例 8 (比較)

上記 (2) の代わりにアルミナゾルコートを下記のように行ったこと以外は、例 1 と同様にして水酸化物イオン伝導セパレータの作製及び評価を行った。

【0069】

(高分子多孔質基材へのアルミナゾルコート)

無定形アルミナゾル (AL-ML15、多木化学株式会社製) を、上記 (1) で用意された基材にディップコートにより塗布した。ディップコートは、無定形アルミナゾル 100 ml に基材を浸漬させてから垂直に引き上げ、室温で 3 時間乾燥させることにより行った。

【0070】

- 評価 1 : 例 8 で得られた水酸化物イオン伝導セパレータ (ロールプレス前) の表面微構造の SEM 画像は図 11A に示されるとおりであった。

- 評価 2 : 層状の格子縞が確認できるという結果から水酸化物イオン伝導セパレータの多孔質基材以外の部分が層状結晶構造の化合物であることが確認された。

- 評価 3 : EDS 元素分析の結果、水酸化物イオン伝導セパレータ表面において、LDH 構成元素である Mg 及び Al が検出された。また、EDS 元素分析により算出された、水酸化物イオン伝導セパレータ表面の Mg 及び Al の組成比 (原子比) は表 1 に示されるとおりであった。

- 評価 4 : 図 11B に例 8 で得られた XRD プロファイルを示す。得られた XRD プロファイルにおける $2\theta = 11.5^\circ$ 付近のピークから、例 8 で得られた水酸化物イオン伝導セパレータは、LDH (ハイドロタルサイト類化合物) であることが同定された。この同定は、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行った。なお、XRD プロファイルの $20 < 2\theta < 25$ に観察される 2 本のピークは、多孔質基材を構成するポリエチレン由来のピークである。

- 評価 5 : 表 1 に示されるとおり、He 透過度 $0.0 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ という極めて高い緻密性が確認された。

- 評価 6 : 表 1 に示されるとおり、高いイオン伝導率が確認された。

- 評価 7 : 90 ° の高温で 1 週間にわたるアルカリ浸漬の結果、評価 5 で $0.0 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ であった He 透過度が $1.0 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ を超えてしまったことから、耐アルカリ性に劣ることが判明した。

- 評価 8 : 表 1 に示されるとおり、300 サイクル未満で亜鉛デンドライトに起因する短絡が生じたことから、デンドライト耐性に劣ることが判明した。

【0071】

10

20

30

【表 1】

表 1

	LDH 様化合物 又は LDH の組成	水酸化物イオン伝導セパレータの評価				
		組成比 (原子比)	He 透過度 (cm/min・atm)	イオン伝導率 (mS/cm)	耐アルカリ性 He 透過度の 変化有無	デンドライト耐性 短絡有無
例 1	Mg-Ti-LDH 様	Mg:Ti=6:94	0.0	3.0	なし	なし
例 2	Mg-Ti-LDH 様	Mg:Ti=20:80	0.0	2.0	なし	なし
例 3	Mg-(Ti,Y)-LDH 様	Mg:Ti:Y=5:83:12	0.0	3.0	なし	なし
例 4	Mg-(Ti,Y,Al)-LDH 様	Mg:Al:Ti:Y=7:3:79:12	0.0	3.1	なし	なし
例 5	Mg-(Ti,Y)-LDH 様	Mg:Ti:Y=6:88:6	0.0	3.0	なし	なし
例 6	Mg-(Ti,Y,Al)-LDH 様	Mg:Al:Ti:Y=5:2:67:25	0.0	3.1	なし	なし
例 7	Mg-(Ti,Y,Al)-LDH 様	Mg:Al:Ti:Y=15:1:47:37	0.0	2.9	なし	なし
例 8*	Mg-Al-LDH	Mg:Al=67:32	0.0	2.7	あり	あり

*は比較例である。

【要約】

耐アルカリ性に優れ、かつ、亜鉛デンドライトに起因する短絡をより一層効果的に抑制可能な水酸化物イオン伝導セパレータが提供される。この水酸化物イオン伝導セパレータは、多孔質基材と、多孔質基材の孔を塞ぐ層状複水酸化物（LDH）様化合物とを含む、水酸化物イオン伝導セパレータであって、LDH様化合物が、Mgと、Ti、Y及びAlからなる群から選択される少なくともTiを含む1以上の元素とを含む層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物である。

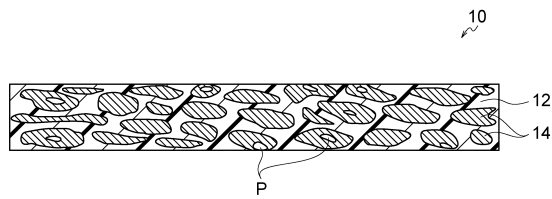
10

20

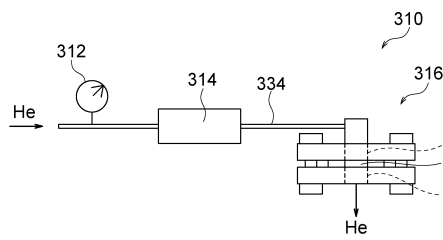
30

40

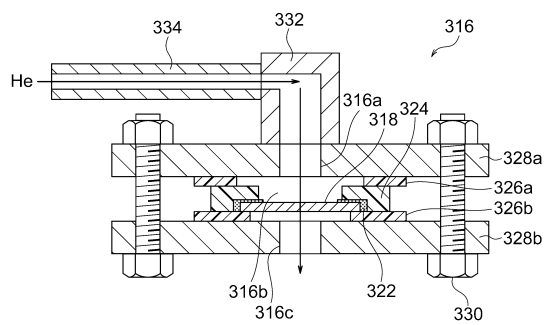
【図 1】



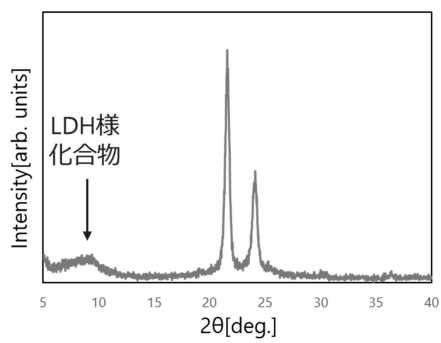
【図 2 A】



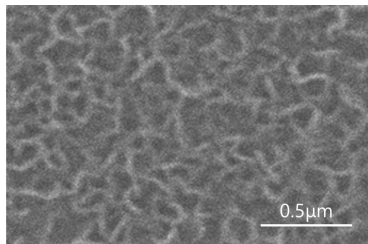
【図 2 B】



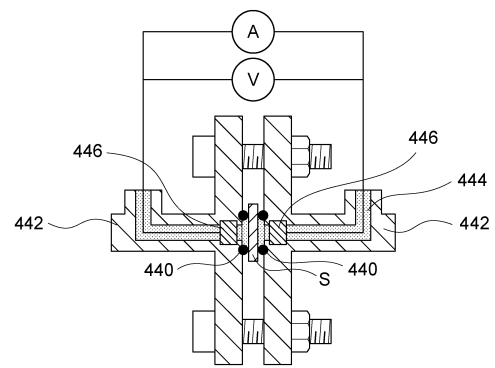
【図 4 B】



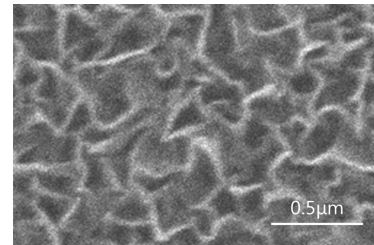
【図 5 A】



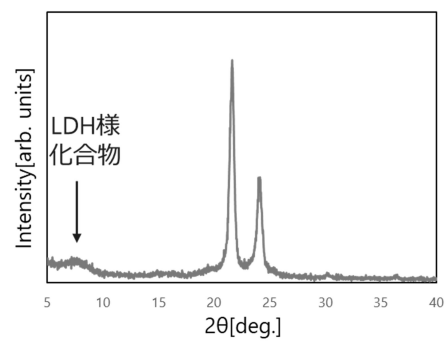
【図 3】



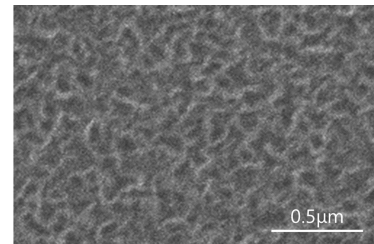
【図 4 A】



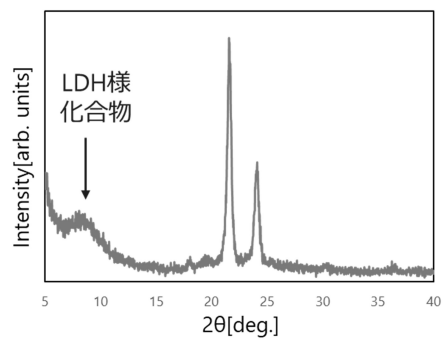
【図 5 B】



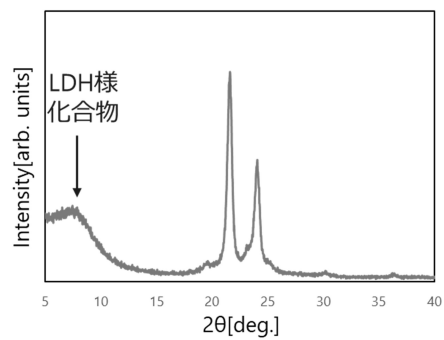
【図 6 A】



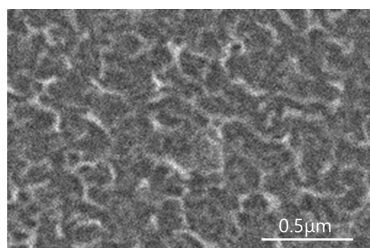
【図 6 B】



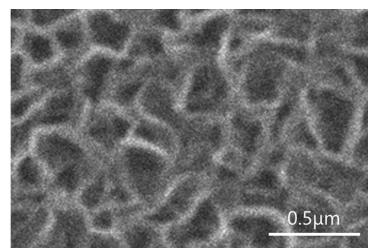
【図 7 B】



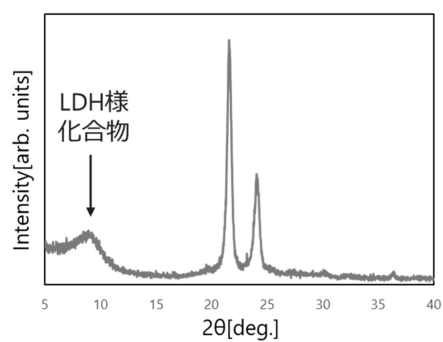
【図 7 A】



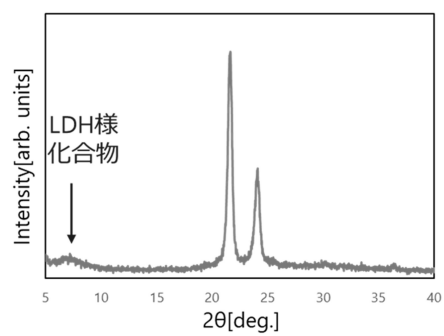
【図 8 A】



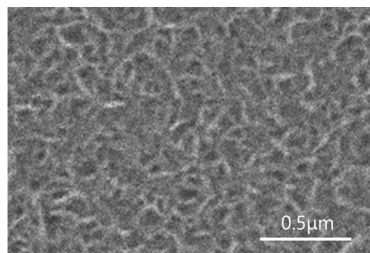
【図 8 B】



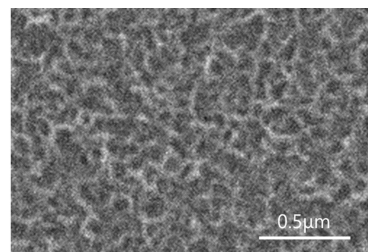
【図 9 B】



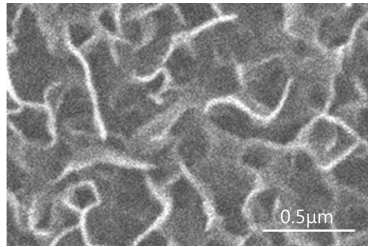
【図 9 A】



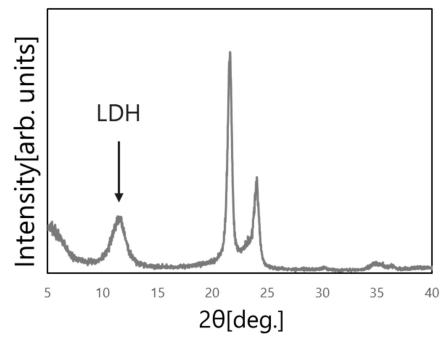
【図 10】



【図 1 1 A】



【図 1 1 B】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/0239 (2016.01) H 0 1 M 8/023
H 0 1 M 8/0239

(72)発明者 犬飼 直子
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 横山 昌平
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 富士 美香

(56)参考文献 特開 2 0 1 9 - 0 7 5 3 7 9 (J P , A)
特開 2 0 1 8 - 0 5 8 7 6 6 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 0 7 9 8 1 5 (J P , A)
国際公開第 2 0 2 0 / 1 2 1 6 7 3 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 5 0 / 4 0 9
H 0 1 M 8 / 0 2 3
H 0 1 M 8 / 0 2 3 9
H 0 1 M 1 0 / 3 0
H 0 1 M 1 0 / 3 2
H 0 1 M 1 2 / 0 8