

(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
2024年8月29日(29.08.2024)



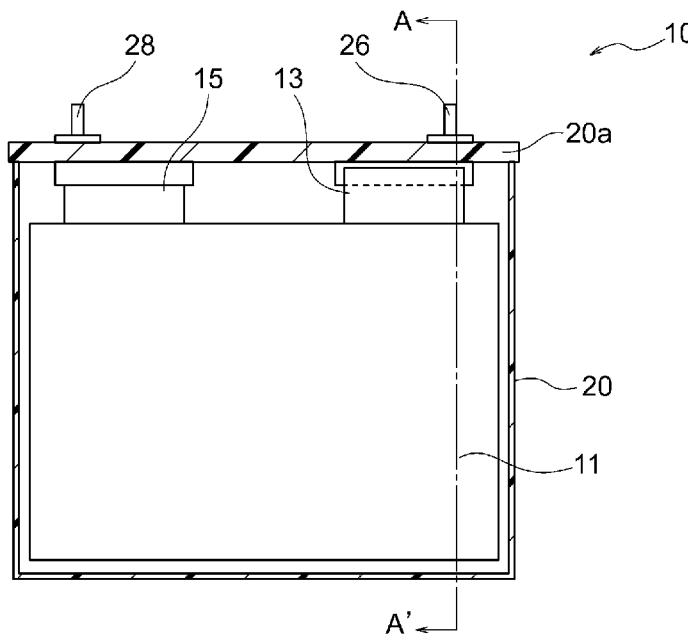
(10) 国際公開番号

WO 2024/176531 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/26 (2006.01) H01M 10/32 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 12/08 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 50/414 (2021.01)
H01M 4/52 (2010.01) H01M 50/434 (2021.01)
H01M 10/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/040402
- (22) 国際出願日: 2023年11月9日(09.11.2023)
- (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 2023-027676 2023年2月24日(24.02.2023) 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: 松矢 淳宣(MATSUYA Junki); 〒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11 6階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: ZINC SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 亜鉛二次電池



(57) Abstract: Provided is a zinc secondary battery which has favorable battery resistance while being able to effectively suppress leakage of an electrolyte solution caused by creep. This zinc secondary battery comprises: a positive electrode plate that includes a positive electrode active substance layer and a positive electrode current collector; a negative electrode plate that includes a negative electrode active substance layer containing at least one type selected from the group consisting of zinc, zinc oxide, a zinc alloy and a zinc compound, and a negative electrode current collector; a hydroxide ion-conducting separator that separates the positive electrode plate and the negative electrode plate in a hydroxide ion-conducting way; and an electrolyte solution. The electrolyte solution is an aqueous solution that contains at least an alkali metal hydroxide including sodium hydroxide. The total alkali metal hydroxide concentration in the electrolyte so-

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

lution is 5.0-6.0 mol/L. The sodium hydroxide concentration in the electrolyte solution is 0.5-6.0 mol/L.

(57) 要約: 電池抵抗が良好でありながらも、クリーブ現象に起因する電解液の漏液を効果的に抑制可能な亜鉛二次電池が提供される。この亜鉛二次電池は、正極活物質層及び正極集電体を含む正極板と、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、及び負極集電体を含む負極板と、正極板及び負極板を水酸化物イオン伝導可能に隔離する水酸化物イオン伝導セパレータと、電解液とを備える。電解液は、少なくとも水酸化ナトリウムを含むアルカリ金属水酸化物を含む水溶液であり、電解液におけるアルカリ金属水酸化物の総濃度が5.0~6.0 mol/Lであり、かつ、電解液における水酸化ナトリウムの濃度が0.5~6.0 mol/Lである。

明 細 書

発明の名称： 亜鉛二次電池

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] アルカリ系電池において、クリープと呼ばれる現象（以下、クリープ現象という）が知られている。クリープ現象とは、電極端子の表面を電解液中のアルカリ成分が這い上がり電池容器の外部に漏出する現象である。そこで、クリープ現象に対処した電池が幾つか提案されている。例えば、特許文献1（特開平7-254396号公報）には、負極活物質として無水銀の亜鉛を用いるボタン型アルカリ電池において、負極端子板の内面を錫又は錫合金で10～100 μ m被覆してその表面を研磨することで、表面の錫酸化物の量を所定量に制御することが開示されている。また、特許文献2（特許第6561915号公報）には、電極端子の表面に不導体層を形成し、この不導体層上にニッケル及び／又はニッケル鉄合金を含む金属層を積層したニッケル水素電池が開示されている。

[0003] ところで、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。この問題に対処すべく、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3（国際公開第2016/076047号）、特許文献4（国際公開第2019/124270号）参照）。また、特許文献5（国際公開第2019/069760号）及び特許文献6（国際公開第2019/077953号）には、負極活物質層の全体を保液部材及びLDHセパレータで覆う又は包み込み、か

つ、正極活物質層を保液部材で覆う又は包み込んだ構成の亜鉛二次電池が提案されている。保液部材としては不織布が用いられている。かかる構成によれば、LDHセパレータ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（特にその積層電池）を極めて簡便にかつ高い生産性で作製することができるとされている。

[0004] さらに、LDHとは呼べないもののそれに類する層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物としてLDH様化合物が知られており、LDHとともに水酸化物イオン伝導層状化合物と総称できる程に類似した水酸化物イオン伝導特性を呈する。例えば、特許文献7（国際公開第2020/255856号）には、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、この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／又は酸化物であるものが開示されている。また、特許文献8（国際公開第2021/229916号）には、(i) Ti、Y、及び所望によりAl及び／又はMgと、(ii) In、Bi、Ca、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種である添加元素Mとを含むLDH様化合物を用いたLDHセパレータが開示されている。さらに、特許文献9（国際公開第2021/229917号）には、LDH様化合物及びIn(OH)₃の混合物を含むLDHセパレータに関して、LDH様化合物が、Mg、Ti、Y、及び所望によりAl及び／又はInを含む層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物であるものが開示されている。特許文献7～9に開示されるセパレータによれば、従来のLDHセパレータと比べ、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できるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平7-254396号公報

特許文献2：特許第6561915号公報

特許文献3：国際公開第2016/076047号

特許文献4：国際公開第2019/124270号

特許文献5：国際公開第2019/069760号

特許文献6：国際公開第2019/077953号

特許文献7：国際公開第2020/255856号

特許文献8：国際公開第2021/229916号

特許文献9：国際公開第2021/229917号

発明の概要

[0006] 特許文献1及び2に開示されるように、アルカリ系電池のクリープ現象に対して様々な試みが提案されているが、電解液の漏液をより効果的に抑制できる手法が求められている。

[0007] 本発明者は、今般、亜鉛二次電池において、電解液中のアルカリ金属水酸化物の総濃度を5.0～6.0mol/Lとし、かつ、水酸化ナトリウムの濃度を0.5～6.0mol/Lとすることにより、電池抵抗が良好でありながらも、クリープ現象に起因する電解液の漏液を効果的に抑制できるとの知見を得た。

[0008] したがって、本発明の目的は、電池抵抗が良好でありながらも、クリープ現象に起因する電解液の漏液を効果的に抑制可能な亜鉛二次電池を提供することにある。

[0009] 本発明によれば、以下の態様が提供される。

[態様1]

正極活物質層及び正極集電体を含む正極板と、
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、及び負極集電体を含む負極板と、
前記正極板及び前記負極板を水酸化物イオン伝導可能に隔離する水酸化物イオン伝導セパレータと、
電解液と、
を備えた、亜鉛二次電池であって、

前記電解液が、少なくとも水酸化ナトリウムを含むアルカリ金属水酸化物を含む水溶液であり、

前記電解液における前記アルカリ金属水酸化物の総濃度が $5.0 \sim 6.0 \text{ mol/L}$ であり、かつ、前記電解液における前記水酸化ナトリウムの濃度が $0.5 \sim 6.0 \text{ mol/L}$ である、亜鉛二次電池。

[態様 2]

前記電解液における前記水酸化ナトリウムの濃度が $2.5 \sim 6.0 \text{ mol/L}$ である、態様 1 に記載の亜鉛二次電池。

[態様 3]

前記アルカリ金属水酸化物の総濃度に対する、前記水酸化ナトリウムの濃度の比が $0.4 \sim 1.0$ である、態様 1 又は 2 に記載の亜鉛二次電池。

[態様 4]

前記アルカリ金属水酸化物が前記水酸化ナトリウムのみからなる、態様 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の亜鉛二次電池。

[態様 5]

前記アルカリ金属水酸化物が水酸化カリウムをさらに含む、態様 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の亜鉛二次電池。

[態様 6]

前記電解液における前記水酸化カリウムの濃度が 3.0 mol/L 以下である、態様 5 に記載の亜鉛二次電池。

[態様 7]

前記アルカリ金属水酸化物が水酸化リチウムをさらに含む、態様 1 ～ 3、5 又は 6 に記載の亜鉛二次電池。

[態様 8]

前記電解液における前記水酸化リチウムの濃度が 1.5 mol/L 以下である、態様 7 に記載の亜鉛二次電池。

[態様 9]

前記水酸化物イオン伝導セパレータが層状複水酸化物 (LDH) 及び／又

はLDH様化合物を含むLDHセパレータである、態様1～8のいずれか一つに記載の亜鉛二次電池。

[態様10]

前記LDHセパレータが、多孔質基材を更に含み、前記LDH及び／又はLDH様化合物が前記多孔質基材の孔に充填された形態で前記多孔質基材と複合化されている、態様9に記載の亜鉛二次電池。

[態様11]

前記多孔質基材が高分子材料製である、態様10に記載の亜鉛二次電池。

[態様12]

前記正極活物質層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、それにより前記亜鉛二次電池がニッケル亜鉛二次電池をなす、態様1～11のいずれか一つに記載の亜鉛二次電池。

[態様13]

前記正極活物質層が空気極層であり、それにより前記亜鉛二次電池が亜鉛空気二次電池をなす、態様1～11のいずれか一つに記載の亜鉛二次電池。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明による亜鉛二次電池の一例を示す模式断面図である。

[図2]図1に示される亜鉛二次電池のA-A'線断面を模式的に示す図である。
。

[図3]図1に示される亜鉛二次電池の電極積層体を模式的に示す斜視図である。
。

[図4]図1に示される亜鉛二次電池の電極積層体を模式的に示す断面図である。
。

[図5]本発明の亜鉛二次電池において、クリープ現象が阻止されるメカニズムの一例を模式的に示す断面図である。

[図6]電解液として水酸化カリウム水溶液を用いた場合における、クリープ現象のメカニズムを説明するための概念図である。

[図7]図6の電解液が金属部材と封止部材との微小な隙間を通過するメカニズ

ムを模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 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、電解液として後述する組成の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、正極活物質層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、正極活物質層が空気極層であり、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。

[0012] 図1～4に本発明による亜鉛二次電池及びその内部構造の一態様を示す。これらの図に示される亜鉛二次電池10は、正極板12と、負極板14と、水酸化物イオン伝導セパレータ16と、電解液18とを備える。なお、図4において電解液18は局所的にしか図示されていないが、これは正極板12及び負極板14の全体に行き渡っているためである。正極板12は正極活物質層12a及び正極集電体（図示せず）を含む。負極板14は、負極活物質層14a及び負極集電体14bを含む。負極活物質層14a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。水酸化物イオン伝導セパレータ16は、正極板12及び負極板14を水酸化物イオン伝導可能に隔離する。電解液18は、アルカリ金属水酸化物を含む水溶液である。このアルカリ金属水酸化物は少なくとも水酸化ナトリウムを含む。電解液18におけるアルカリ金属水酸化物の総濃度は5.0～6.0 mol/Lである。また、電解液18における水酸化ナトリウムの濃度は0.5～6.0 mol/Lである。このように、亜鉛二次電池において、アルカリ金属水酸化物の総濃度及び水酸化ナトリウムの濃度がそれぞれ所定の範囲内である電解液18を用いることにより、電池抵抗が良好でありながらも、クリープ現象に起因する電解液の漏液を効果的に抑制することがで

きる。

[0013] 前述したとおり、クリープ現象とは、電極端子の表面を電解液が這い上がって電解液が電池容器の外部に漏出する現象である。図6に金属部材30（電極端子や集電部材を想定したもの）の一部を電解液118（水酸化カリウム水溶液を想定）に浸漬した場合におけるクリープ現象のメカニズムを概念的に示す。図6に示されるように、クリープ現象は、1）周囲環境に由来する H_2O 分子と金属部材30に存在する電子 e^- が結合して OH^- を生成し、2）この OH^- に電解液118中の K^+ が引き寄せられることにより進展する。こうして、電解液118の存在しない金属部材30の領域に電解液118の成分（ KOH ）が生成するため、結果として、この現象は、電解液118が金属部材30を這い上がる現象として観察される。なお、クリープ現象に起因する電解液の漏液は負極側についてのみ生じるのが典型的である。

[0014] 電解液の漏液を防止すべく、容器内部の端子と容器外部の端子とを、リングやガスケット等の封止部材を介して接続することが行われている。しかしながら、図7に示されるように、電極端子等の金属部材30の表面には微小な凹凸が存在するため、金属部材30及び封止部材32間には微小な隙間が生じ、この微小な隙間を電解液118が通過してしまう。これに対して、本発明においては、前述したとおり水酸化ナトリウムを所定濃度で含む電解液118を用いることにより、クリープ現象に起因する電解液の漏液が効果的に抑制される。すなわち、水酸化カリウムや水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物は、 K^+ や Na^+ 等の陽イオンが水和した状態で電解液中に存在する。この点、イオン半径とは反対に、 Na^+ の水和イオン半径（約 1.8 \AA ）は、 K^+ の水和イオン半径（約 1.3 \AA ）よりも大きい。このため、図5に示されるように、水酸化ナトリウムを含む電解液118では、電解液として一般的に用いられてきた水酸化カリウム水溶液と比較して、金属部材30と封止部材32との間の微小な隙間を通過しにくくなるものと考えられる。また、所定濃度の水酸化ナトリウムを含む電解液118は、水酸化カリウム水溶液と比べて粘性が高いものとなる。その結果、電解液118が金属部材30を這

い上がる速度が遅くなることも、クリープ現象に起因する電解液の漏液を抑制可能な要因の一つと考えられる。

- [0015] 電解液18はアルカリ金属水酸化物を含む水溶液である。電解液18におけるアルカリ金属水酸化物の総濃度 C_A は5.0~6.0 mol/Lであり、好ましくは5.0~5.8 mol/L、さらに好ましくは5.0~5.6 mol/L、特に好ましくは5.2~5.6 mol/Lである。このような範囲内であると、電解液の抵抗を望ましく低減することができ、亜鉛二次電池の性能を向上することができる。アルカリ金属水酸化物の例としては、水酸化ナトリウムに加えて、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。
- [0016] 電解液18に含まれるアルカリ金属水酸化物は、水酸化ナトリウムを含む。電解液18における水酸化ナトリウムの濃度 C_B は0.5~6.0 mol/Lであり、好ましくは2.5~6.0 mol/L、より好ましくは3.0~6.0 mol/L、さらに好ましくは4.0~6.0 mol/L、さらにより好ましくは5.0~6.0 mol/L、特に好ましくは5.0~5.8 mol/L、最も好ましくは5.2~5.6 mol/Lである。このような範囲内であると、クリープ現象に起因する電解液の漏液を効果的に阻止することができる。なお、この水酸化ナトリウムの濃度 C_B は、上記アルカリ金属水酸化物の総濃度 C_A 以下（つまり $C_B \leq C_A$ ）であることはいうまでもない。
- [0017] 電解液18は、アルカリ金属水酸化物の総濃度 C_A に対する水酸化ナトリウムの濃度 C_B の比（ $=C_B/C_A$ ）が0.4~1.0であるのが好ましく、より好ましくは0.6~1.0、さらに好ましくは0.8~1.0、特に好ましくは0.9~1.0である。このようにアルカリ金属水酸化物に占める水酸化ナトリウムの割合を大きくすることにより、クリープ現象に起因する電解液の漏液をより一層効果的に抑制することができる。
- [0018] 電解液18に含まれるアルカリ金属水酸化物は、水酸化ナトリウムのみからなるものであってもよい。すなわち、電解液18は、アルカリ金属水酸化物の総濃度 C_A と水酸化ナトリウムの濃度 C_B とが同一（ $C_A=C_B$ ）であってもよい。こうすることで、電解液の漏液を極めて効果的に阻止することが可

能となる。ただし、原料や製造工程等に起因して、Na以外のアルカリ金属が不可避不純物として電解液18に混入することは許容される。すなわち、アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムのみからなる場合であっても、電解液18は、水酸化ナトリウム以外のアルカリ金属水酸化物を不可避不純物（例えば0.1 mol/L未満の濃度）として含みうる。

[0019] あるいは、電解液18に、水酸化ナトリウム以外のアルカリ金属水酸化物を意図的に添加してもよい。例えば、電解液18は、アルカリ金属水酸化物として前述した水酸化カリウム及び／又は水酸化リチウムをさらに含むものであってもよい。

[0020] 電解液18中のアルカリ金属水酸化物が水酸化カリウムをさらに含むことで、電池抵抗をより一層低減することができる。一方、電解液の漏液を効果的に抑制する観点から、水酸化カリウムの添加量を制限するのが望ましい。これらの観点から、アルカリ金属水酸化物が水酸化カリウムをさらに含む場合、電解液18における水酸化カリウムの濃度 C_C は4.0 mol/L以下であるのが好ましく、より好ましくは3.0 mol/L以下、さらに好ましくは2.0 mol/L以下、特に好ましくは1.5 mol/L以下、最も好ましくは1.0 mol/L以下である。また、アルカリ金属水酸化物の総濃度 C_A に対する水酸化カリウムの濃度 C_C の比（ $=C_C/C_A$ ）は0.8以下であるのが好ましく、より好ましくは0.6以下、さらに好ましくは0.4以下、特に好ましくは0.3以下である。

[0021] 電解液18中のアルカリ金属水酸化物が水酸化リチウムをさらに含むことで、電解液の漏液をより一層抑制することができる。すなわち、 Li^+ は、 K^+ 及び Na^+ と比べて水和イオン半径が大きい（約2.4 Å）。また、水酸化リチウム水溶液は、同濃度の水酸化ナトリウム水溶液よりも粘性が高い。したがって、電解液18に水酸化リチウムを添加することにより、クリープ現象をより効果的に阻止することができる。一方、電池抵抗を効果的に低減する観点から、水酸化リチウムの添加量を制限するのが望ましい。これらの観点から、アルカリ金属水酸化物が水酸化リチウムをさらに含む場合、電解液

18における水酸化リチウムの濃度 C_D は 1.5 mol/L 以下であるのが好ましく、より好ましくは 1.0 mol/L 以下、さらに好ましくは $0.1\sim 0.8\text{ mol/L}$ 以下、特に好ましくは $0.2\sim 0.5\text{ mol/L}$ 以下である。また、アルカリ金属水酸化物の総濃度 C_A に対する水酸化リチウムの濃度 C_D の比($=C_D/C_A$)は 0.3 以下であるのが好ましく、より好ましくは $0\sim 0.2$ 、さらに好ましくは $0\sim 0.15$ 、特に好ましくは $0\sim 0.1$ である。電解液18に水酸化リチウムを添加する場合、電池抵抗の低減と電解液の漏液抑制とをバランス良く実現する観点から、水酸化カリウムも併せて電解液18に添加するのが望ましい。つまり、アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウム及び水酸化リチウムを含む場合、水酸化カリウムもさらに含むのが望ましい。

[0022] 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。電解液の漏洩をより一層効果的に防止するために電解液18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。

[0023] 亜鉛二次電池10は、電極積層体11及び電解液18を電池容器20中に備えたものであるのが好ましい。電極積層体11は、図3及び4に示されるように、複数枚の正極板12、複数枚の負極板14、及び複数枚の水酸化物イオン伝導セパレータ16を備え、正極板12／水酸化物イオン伝導セパレータ16／負極板14の単位が繰り返されるように積層された正負極積層体の形態とされる。すなわち、亜鉛二次電池10は、正極板12、正極集電部材13、負極板14、負極集電部材15、水酸化物イオン伝導セパレータ16、及び電解液18を含む単位セル10aを複数個有し、それにより複数個の単位セル10aが全体として多層セルをなしているのが好ましい。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。

[0024] 正極板 1 2 は、正極活物質層 1 2 a を含む。正極活物質層 1 2 a を構成する正極活物質は、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）をさらに含んでおり、正極集電体から（例えば上方向に）延出する又はそれに接続する金属製の正極集電部材 1 3 がさらに設けられるのが好ましい。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 4 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、ニッケル亜鉛二次電池の場合、正極集電体が正極活物質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。正極集電部材 1 3 は正極集電体と同じ材料で構成されていてもよいし、異なる材料で構成されていてもよい。正極集電体が発泡ニッケル板等のニッケル製多孔質基板の場合、これをプレスすることでタブ状に加工することができる。いずれにしても、そのようなタブにタブリード等の別の集電部材を継ぎ足して正極集電部材 1 3 を延長してもよい。いずれにしても、複数枚の正極集電部材 1 3 が 1 つの正極端子 2 6 又はそれと電氣的に接続された更なる正極集電部材 1 3 に接合されるのが好ましい。正極端子 2 6 は、正極集電部材 1 3 に接続し、電池容器 2 0 から突出するのが典型的である。

[0025] 正極板 1 2 は、銀化合物、マンガン化合物、及びチタン化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種である添加剤を含んでいてもよく、これにより自己放電反応により発生する水素ガスを吸収する正極反応を促進すること

ができる。また、正極板 1 2 は、コバルトをさらに含んでいてもよい。コバルトは、オキシ水酸化コバルトの形態で正極板 1 2 に含まれるのが好ましい。正極板 1 2 において、コバルトは導電助剤として機能することで、充放電容量の向上に寄与する。

[0026] 負極板 1 4 は負極活物質層 1 4 a を含む。負極活物質層 1 4 a を構成する負極活物質は、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。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。負極活物質はゲル状に構成してもよいし、電解液 1 8 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。

[0027] 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 0.01~0.1 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。

[0028] 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、短径で 3~100 μm 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。

[0029] 負極板 14 は、負極集電体 14 b をさらに含む。負極集電体 14 b は、負極集電部材 15 として延出する部分を除いて、負極活物質層 14 a の内部及び／又は表面に設けられる。すなわち、負極集電体 14 b の両面に負極活物質層 14 a が配置される構成であってもよいし、負極集電体 14 b の片面にのみ負極活物質層 14 a が配置される構成であってもよい。そして、負極集電体 14 b から（例えば上方向に）延出する又はそれに接続する金属製の負極集電部材 15 がさらに設けられるのが好ましい。負極集電部材 15 は、正極集電部材 13 と重ならない位置に設けられるのが好ましい。負極集電部材 15 は負極集電体 14 b と同じ材料で構成されていてもよいし、異なる材料で構成されていてもよい。いずれにしても、そのようなタブにタブリード等の別の集電部材を継ぎ足して負極集電部材 15 を延長してもよい。いずれにしても、複数枚の負極集電部材 15 が 1 つの負極端子 28 又はそれと電氣的に接続された更なる負極集電部材 15 に接合されるのが好ましい。負極端子 28 は、負極集電部材 15 に接続し、電池容器 20 から突出するのが典型的である。

[0030] 負極集電体 14 b は複数（又は多数）の開口部を有する金属板を用いるのが、活物質密着性の観点から好ましい。そのような負極集電体 14 b の好ましい例としては、エキスパンドメタル、パンチングメタル、及びメタルメッシュ、及びそれらの組合せが挙げられ、より好ましくは、銅エキスパンドメタル、銅パンチングメタル、及びそれらの組合せ、特に好ましくは銅エキスパンドメタルが挙げられる。この場合、例えば、銅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。なお、エキスパンドメタルとは、金属板をエキスパンド製造機によって千鳥状に切れ目を入れなが

ら押し広げ、その切れ目を菱形や亀甲形に成形したメッシュ状の金属板である。パンチングメタルは、打抜金網（perforated metal）とも呼ばれ、金属板に打ち抜き加工により孔を開けたものである。メタルメッシュとは、金網構造の金属製品であり、エキスパンドメタルやパンチングメタルとは異なるものである。

[0031] 水酸化物イオン伝導セパレータ16は、正極板12及び負極板14を水酸化物イオン伝導可能に隔離するように設けられる。例えば、図4に示されるように、負極板14が、水酸化物イオン伝導セパレータ16で覆われ又は包み込まれる構成としてもよい。こうすることで、水酸化物イオン伝導セパレータ16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（特にその積層電池）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。もっとも、正極板12又は負極板14の一面側に水酸化物イオン伝導セパレータ16が配置されるシンプルな構成であってもよい。

[0032] 水酸化物イオン伝導セパレータ16は、正極板12及び負極板14を水酸化物イオン伝導可能に隔離可能なセパレータであれば特に限定されないが、典型的には、水酸化物イオン伝導固体電解質を含み、専ら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セパレータである。好ましい水酸化物イオン伝導固体電解質は、層状複水酸化物（LDH）及び／又はLDH様化合物である。したがって、水酸化物イオン伝導セパレータ16はLDHセパレータであるのが好ましい。本明細書において「LDHセパレータ」は、LDH及び／又はLDH様化合物を含むセパレータであって、専らLDH及び／又は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。本明細書において「LDH様化合物」は、LDHとは呼べないかもしれないが水酸化物イオン伝導性を有する層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物であり、LDHの均等物といえるものである。もっとも、広義の定義として、「LDH」はLDHのみならずLDH様化合物を包含するものとして解釈することも可能である。LD

Hセパレータは多孔質基材と複合化されているのが好ましい。したがって、LDHセパレータは、多孔質基材を更に含み、LDH及び／又はLDH様化合物が多孔質基材の孔に充填された形態で多孔質基材と複合化されているのが好ましい。すなわち、好ましいLDHセパレータは、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及び／又はLDH様化合物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るのが好ましく、LDH及び／又はLDH様化合物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。例えば、特許文献3～9に開示されるような公知のLDHセパレータが使用可能である。LDHセパレータの厚さは、5～100 μm が好ましく、より好ましくは5～80 μm 、さらに好ましくは5～60 μm 、特に好ましくは5～40 μm である。

[0033] 図1、2及び4に示されるように、正極板12、正極集電部材13、負極板14、負極集電部材15、及び水酸化物イオン伝導セパレータ16の各々が縦向きに配置され、正極端子26及び負極端子28が電池容器20の上蓋20aに設けられているのが好ましい。したがって、多層セルの場合、セルが横方向に多層化されているのが好ましい。また、正極集電部材13及び負極集電部材15が上向きに延在しているのが好ましい。

[0034] 亜鉛二次電池10は、正極板12及び／又は負極板14に接触する保液部材17を更に備えていてもよい。例えば、正極板12及び負極板14の間に、水酸化物イオン伝導セパレータ16のみならず、保液部材17が介在されているのが好ましい。そして、図4に示されるように、正極板12及び／又は負極板14が保液部材17で覆われる又は包み込まれているのが好ましい。もっとも、正極板12又は負極板14の一面側に保液部材17が配置するシンプルな構成であってもよい。いずれにしても、保液部材17を介在させることで、正極板12及び／負極板14と水酸化物イオン伝導セパレータ16の間に電解液18を万遍なく存在させることができ、正極板12及び／負

極板 14 と水酸化物イオン伝導セパレータ 16 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 17 は電解液 18 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 17 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 17 ないし不織布は 10~200 μm の厚さを有するのが好ましく、より好ましくは 20~200 μm であり、さらに好ましくは 20~150 μm であり、特に好ましくは 20~100 μm であり、最も好ましくは 20~60 μm である。上記範囲内の厚さであると、正極構造体及び／又は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 17 内に十分な量の電解液 18 を保持させることができる。

[0035] 正極板 12 及び／又は負極板 14 が、保液部材 17 及び／又は水酸化物イオン伝導セパレータ 16 で覆われる又は包み込まれる場合、それらの外縁が（正極集電部材 13 や負極集電部材 15 が延出される辺を除いて）閉じられているのが好ましい。この場合、保液部材 17 及び／又は水酸化物イオン伝導セパレータ 16 の外縁の閉じられた辺が、保液部材 17 及び／又は水酸化物イオン伝導セパレータ 16 の折り曲げや、保液部材 17 同士及び／又は水酸化物イオン伝導セパレータ 16 同士の封止により実現されているのが好ましい。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。特に、高分子材料製の多孔質基材を含む LDH セパレータ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ため、LDH セパレータを長尺状に形成してそれを折り曲げることで、外縁の 1 辺が閉じた状態を形成するのが好ましい。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、LDH セパレータ同士の封止の場合、外周部分を構成する LDH セパレータの間に保液部材 17 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。

[0036] 水酸化物イオン伝導セパレータ 16 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 12 で酸素 (O_2) が発生しうるが、LDHセパレータ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、電池容器 20 内において、 O_2 を正極板 12 の上方に逃がして上部開放部を介して負極板 14 側へと送り込むことができ、それによって O_2 で負極活物質の Zn を酸化して ZnO 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、上部開放型の電極積層体 11 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、水酸化物イオン伝導セパレータ 16 や保液部材 17 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、LDHセパレータの上端となる 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。

[0037] 電池容器 20 は樹脂製であるのが好ましい。電池容器 20 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。電池容器 20 は上蓋 20a を有する。電池容

器 20 (例えば上蓋 20 a) はガスを放出するための放圧弁を有していてもよい。また、2以上の電池容器 20 が配列された容器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。

実施例

[0038] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0039] 例 1 ~ 9

(1) ニッケル亜鉛二次電池の作製

以下に示される正極板、正極集電部材、負極板、負極集電部材、LDHセパレータ、不織布、電池容器、及び電解液を用意した。このとき、アルカリ金属水酸化物の種類及び濃度を変更した様々な電解液を用意した。

・正極板：発泡ニッケルの孔内に水酸化ニッケル及びバインダーを含む正極ペーストを充填して乾燥させたもの（発泡ニッケルの端部1辺の近傍に正極ペーストを塗工しない未塗工部が存在）。

・正極集電部材：正極板を構成する発泡ニッケルの未塗工部をロールプレスで圧縮してタブに加工し、このタブにタブリード（純ニッケル製、厚さ：100 μm ）を超音波溶接して延長させたもの。

・負極板：ZnO粉末、金属Zn粉末、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）及びプロピレングリコールを含む負極ペーストを集電体（銅エキスパンドメタル）に圧着したもの（銅エキスパンドメタルの端部1辺の近傍に負極ペーストを塗工しない未塗工部が存在）。

・負極集電部材：銅エキスパンドメタルの未塗工部にタブリード（銅製、厚さ：100 μm ）を超音波溶接で接続したもの。

・LDHセパレータ：ポリエチレン微多孔膜の孔内及び表面にNi-AI-Ti-LDH（層状複水酸化物）を水熱合成により析出させてロールプレスしたもの、厚さ：20 μm

・不織布：ポリプロピレン製、厚さ100 μm

・電池容器：変性ポリフェニレンエーテル樹脂製の箱型ケース（ケース内で発生したガスを放出可能とする放圧弁を備える）、内寸：長さ190 mm、

幅 24 mm、高さ 165 mm、外寸：長さ 200 mm、幅 30 mm、高さ 170 mm（正極端子および負極端子の高さを含まない）

・電解液：表 1 に示される組成のアルカリ金属水酸化物水溶液に 0.4 mol/L の ZnO を溶解させたもの

[0040] 正極板を両面から覆うように不織布で包み込んで、正極集電部材が延出する 1 辺を除く残り 3 辺から不織布が若干はみ出すようにした。正極板の 3 辺からはみ出した不織布の余剰部分をヒートシールバーで熱融着封止して、正極構造体を得た。また、負極板を両面から不織布及び LDH セパレータで順に包み込み、負極集電部材が延出する 1 辺を除く残り 3 辺から不織布及び LDH セパレータが若干はみ出すようにした。負極板の 3 辺からはみ出した不織布及び LDH セパレータの余剰部分をヒートシールバーで熱融着封止して、負極構造体を得た。こうして、複数枚の正極構造体及び複数枚の負極構造体を準備した。

[0041] 12 枚の正極構造体及び 13 枚の負極構造体を交互に積み重ねて電極積層体を作製した。図 3 に示される構成と同様に、複数枚の正極集電部材 13 と、複数枚の負極集電部材 15 は、平面視した場合に、電極集電体から互いに異なる位置から延出する設計になっているため、複数枚の正極集電部材 13 同士が重ねられる一方、それとは別の位置で複数枚の負極集電部材 15 同士が重ねられる。図 1 及び 2 に示されるように、複数枚の正極集電部材 13 の重なり部分をまとめて正極端子 26 にレーザー溶接により接合した。同様に、複数枚の負極集電部材 15 の重なり部分をまとめてレーザー溶接により負極端子 28 に接合した。こうして、正極集電部材 13 及び負極集電部材 15 を備えた電極構造体のスタックを電極積層体 11 として得た。この電極積層体 11 を箱型の電池容器 20 に入れて、電解液 18 を注入して電極積層体 11 に含浸させて、上蓋 20a を閉じて封止した。こうしてニッケル亜鉛二次電池を作製した。

[0042] (2) 電池抵抗の評価

充放電装置（東洋システム株式会社製、TOSCAT3100）を用いて

、作製したニッケル亜鉛二次電池に対し、0.1C充電及び0.2C放電で化成を実施した。その後、0.5C充放電サイクルを1回実施し、放電容量を充電容量で除した値に100を乗じることにより（＝（放電容量／充電容量）×100）、クーロン効率値を算出した。得られたクーロン効率値を以下の基準で格付け評価した。結果は表1に示されるとおりであった。なお、電池抵抗が評価Cであるサンプルは、電解液の抵抗が高いため、放電反応が完了せずにクーロン効率が悪化したものと推察される。

<電池抵抗評価基準>

- 評価A：クーロン効率値が99%以上
- 評価B：クーロン効率値が95%を超え99%未満
- 評価C：クーロン効率値が95%以下（不合格）

[0043] (3) 漏液耐性の評価

作製したニッケル亜鉛二次電池を高温高湿（65℃／80%）環境下に保管した。保管開始日から、負極端子28の上部に析出した電解液由来の炭酸塩が初めて目視観察されるまでの日数を計測した。塩析出までの日数を以下の基準で格付け評価した。結果は表1に示されるとおりであった。

<漏液耐性評価基準>

- 評価A：塩析出までの日数が50日以上
- 評価B：塩析出までの日数が11～49日
- 評価C：塩析出までの日数が10日以下（不合格）

[0044] [表1]

表 1

	電解液				評価	
	アルカリ水酸化物の濃度(mol/L)				電池抵抗	漏液耐性
	KOH	NaOH	LiOH	総濃度		
例 1	2.5	2.5	0	5.0	B	B
例 2	1.0	4.0	0	5.0	B	A
例 3	0	6.0	0	6.0	B	A
例 4	4.0	0.5	0.5	5.0	B	A
例 5*	5.0	0	0	5.0	A	C
例 6*	6.0	0	0	6.0	A	C
例 7*	0	4.0	0	4.0	C	A
例 8*	0	7.0	0	7.0	C	A
例 9*	3.5	0	1.5	5.0	C	A

*は比較例を表す。

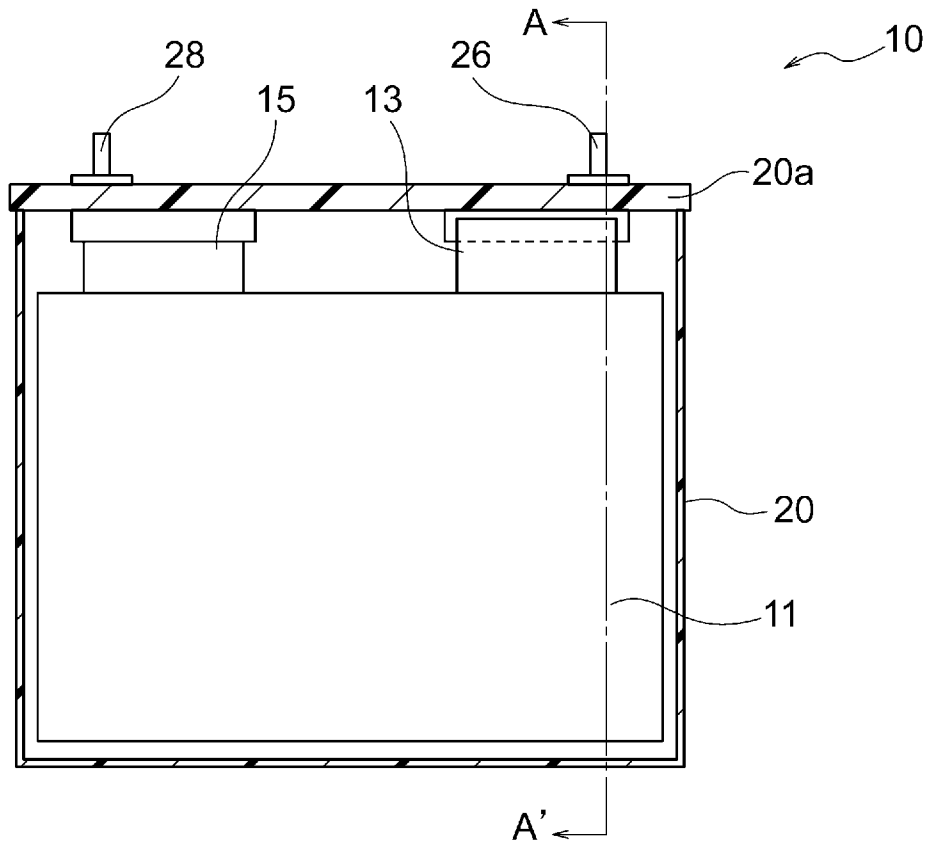
請求の範囲

- [請求項1] 正極活物質層及び正極集電体を含む正極板と、
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、及び負極集電体を含む負極板と、
前記正極板及び前記負極板を水酸化物イオン伝導可能に隔離する水酸化物イオン伝導セパレータと、
電解液と、
を備えた、亜鉛二次電池であって、
前記電解液が、少なくとも水酸化ナトリウムを含むアルカリ金属水酸化物を含む水溶液であり、
前記電解液における前記アルカリ金属水酸化物の総濃度が5.0～6.0 mol/Lであり、かつ、前記電解液における前記水酸化ナトリウムの濃度が0.5～6.0 mol/Lである、亜鉛二次電池。
- [請求項2] 前記電解液における前記水酸化ナトリウムの濃度が2.5～6.0 mol/Lである、請求項1に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項3] 前記アルカリ金属水酸化物の総濃度に対する、前記水酸化ナトリウムの濃度の比が0.4～1.0である、請求項1又は2に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項4] 前記アルカリ金属水酸化物が前記水酸化ナトリウムのみからなる、請求項1又は2に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項5] 前記アルカリ金属水酸化物が水酸化カリウムをさらに含む、請求項1又は2に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項6] 前記電解液における前記水酸化カリウムの濃度が3.0 mol/L以下である、請求項5に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項7] 前記アルカリ金属水酸化物が水酸化リチウムをさらに含む、請求項5に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項8] 前記電解液における前記水酸化リチウムの濃度が1.5 mol/L

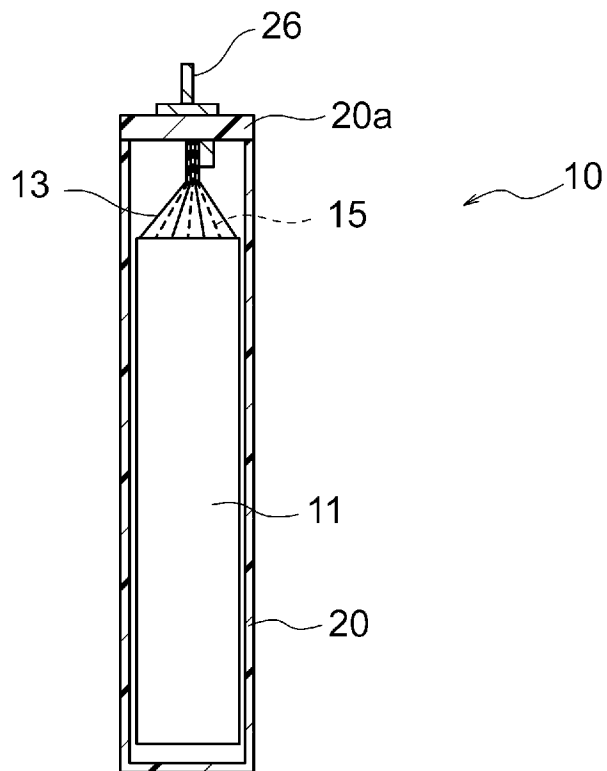
以下である、請求項 7 に記載の亜鉛二次電池。

- [請求項9] 前記水酸化物イオン伝導セパレータが層状複水酸化物（LDH）及び／又はLDH様化合物を含むLDHセパレータである、請求項 1 又は 2 に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項10] 前記LDHセパレータが、多孔質基材を更に含み、前記LDH及び／又はLDH様化合物が前記多孔質基材の孔に充填された形態で前記多孔質基材と複合化されている、請求項 9 に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項11] 前記多孔質基材が高分子材料製である、請求項 10 に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項12] 前記正極活物質層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、それにより前記亜鉛二次電池がニッケル亜鉛二次電池をなす、請求項 1 又は 2 に記載の亜鉛二次電池。
- [請求項13] 前記正極活物質層が空気極層であり、それにより前記亜鉛二次電池が亜鉛空気二次電池をなす、請求項 1 又は 2 に記載の亜鉛二次電池。

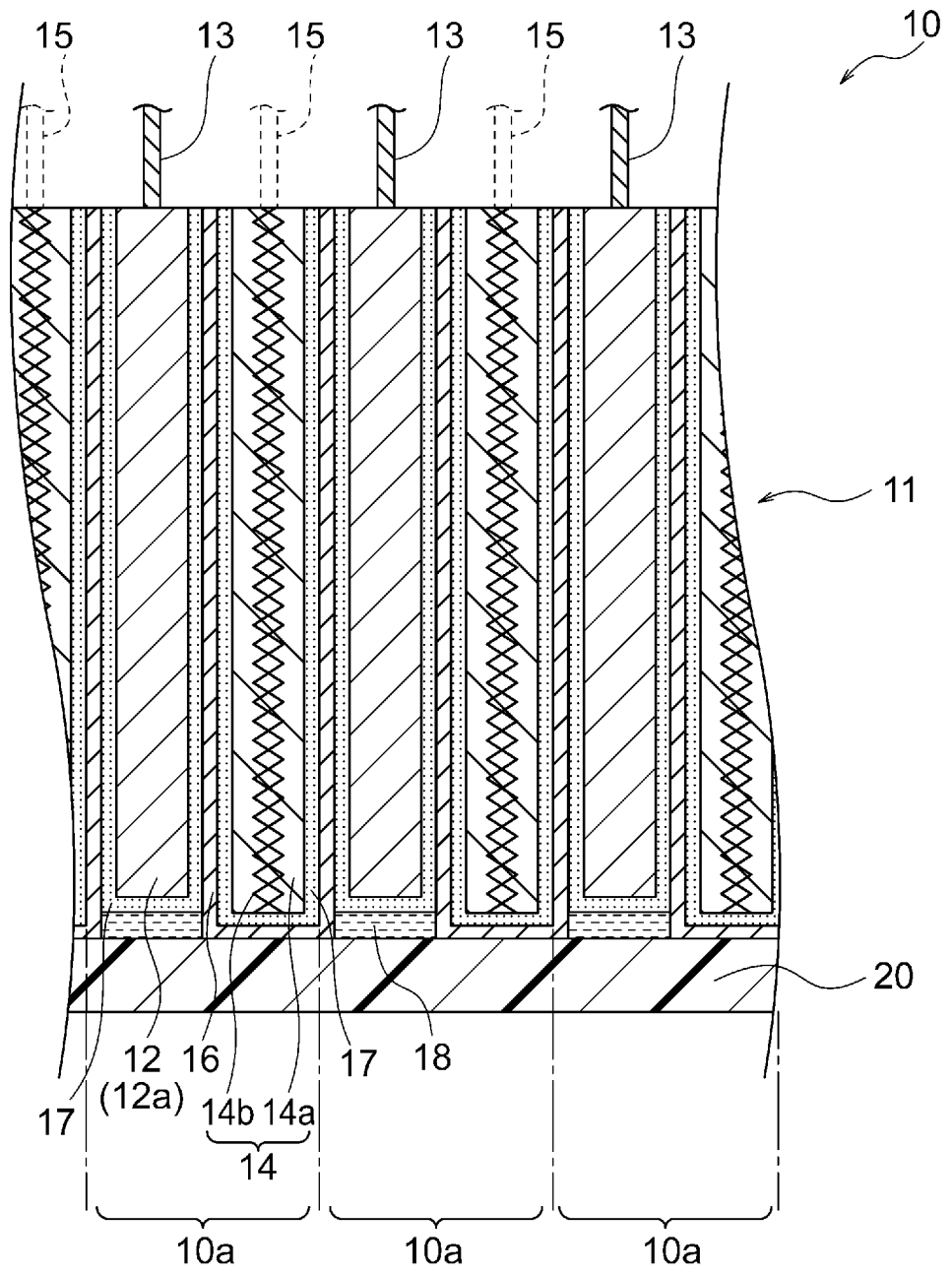
[図1]



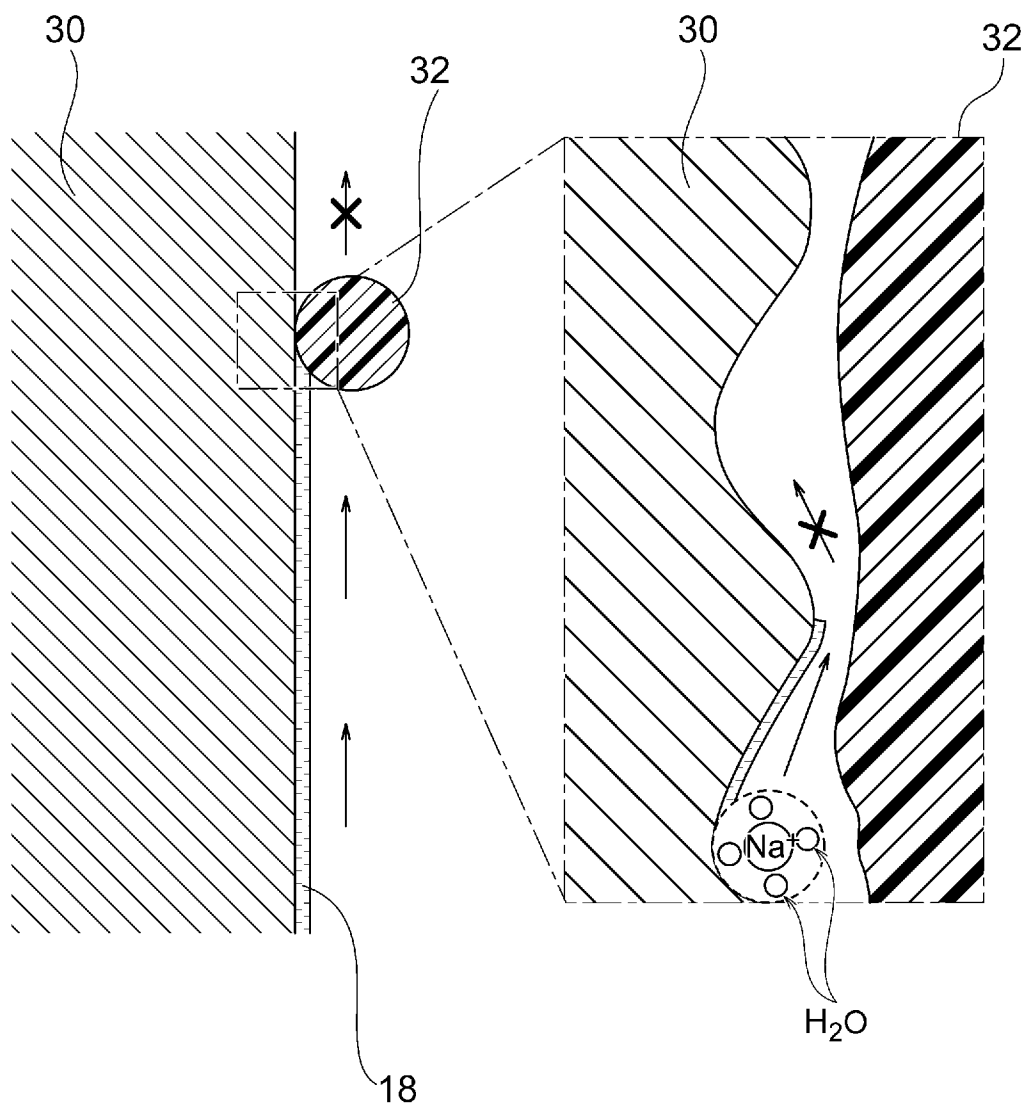
[図2]



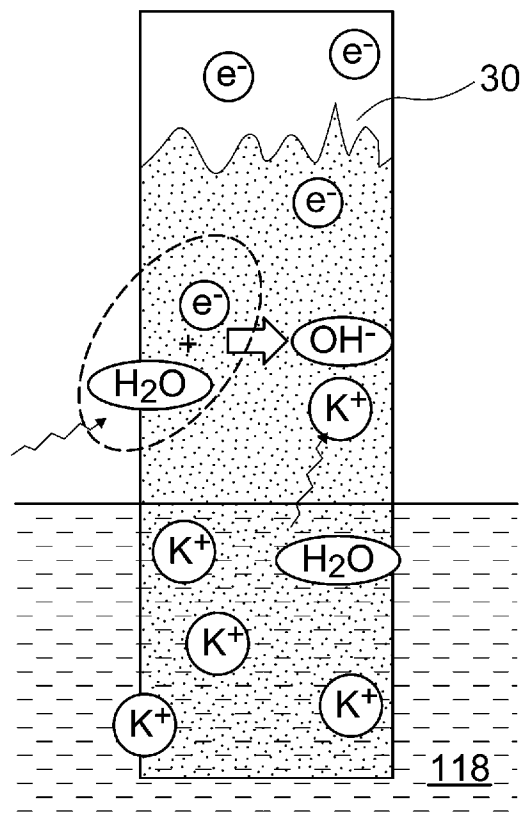
[図4]



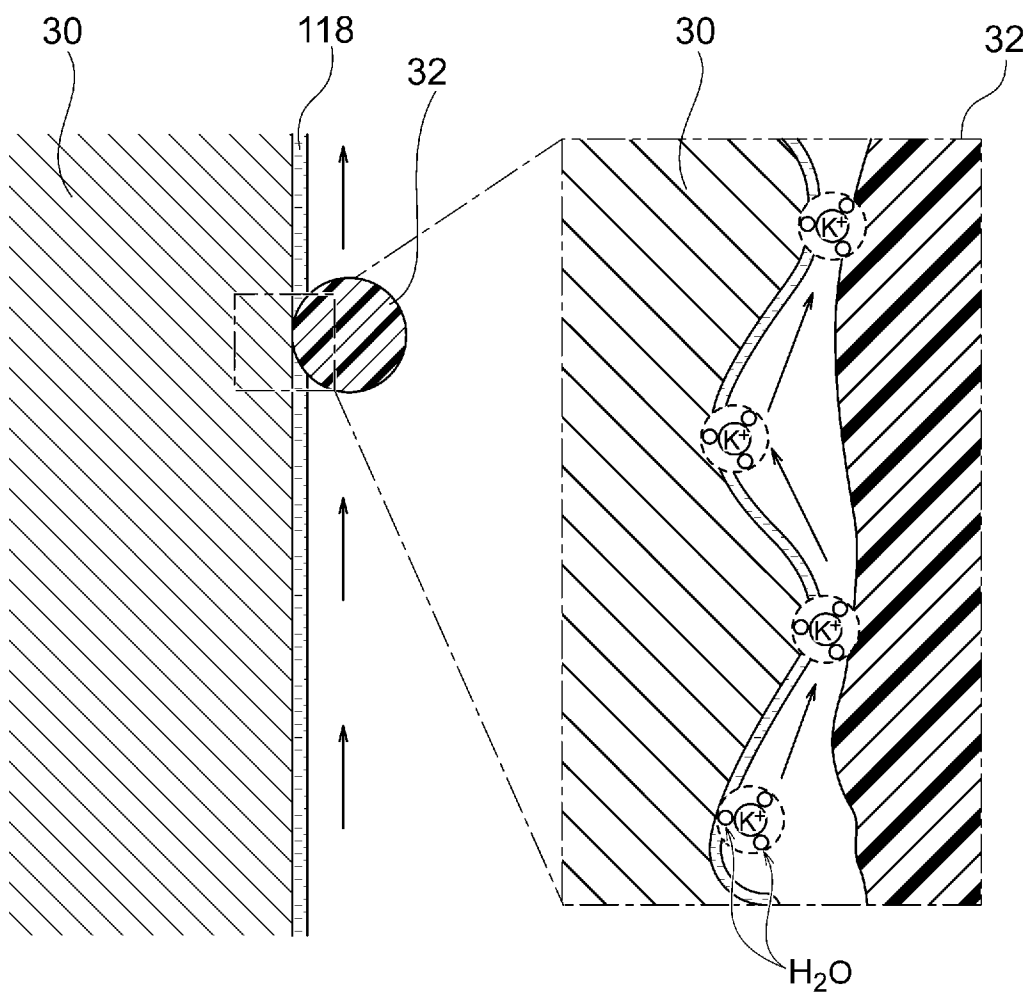
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/040402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 10/26</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/38</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/48</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/52</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/30</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/32</i> (2006.01)i; <i>H01M 12/08</i> (2006.01)i; <i>H01M 50/414</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/434</i> (2021.01)i FI: H01M10/26; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/52; H01M10/30 A; H01M10/32 A; H01M12/08 K; H01M50/414; H01M50/434		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M10/26; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/52; H01M10/30; H01M10/32; H01M12/08; H01M50/414; H01M50/434		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2020-087554 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 04 June 2020 (2020-06-04) claims, paragraphs [0030]-[0063]	1-13
Y	WO 2020/255856 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 24 December 2020 (2020-12-24) claims, paragraphs [0002], [0003], [0024], [00025]	1-13
Y	JP 60-050865 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 20 March 1985 (1985-03-20) claims, p. 2, upper left column, lines 1-11	1-13
Y	JP 56-073866 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 18 June 1981 (1981-06-18) claims, p. 1, left column, line 18 to right column, line 3	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 January 2024		Date of mailing of the international search report 23 January 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/040402

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-087554 A	04 June 2020	(Family: none)	
WO 2020/255856 A1	24 December 2020	US 2021/0184268 A1 claims, paragraphs [0004], [0005], [0043] CN 114041233 A	
JP 60-050865 A	20 March 1985	(Family: none)	
JP 56-073866 A	18 June 1981	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 10/26(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/52(2010.01)i; H01M 10/30(2006.01)i; H01M 10/32(2006.01)i; H01M 12/08(2006.01)i; H01M 50/414(2021.01)i; H01M 50/434(2021.01)i FI: H01M10/26; H01M4/38 Z; H01M4/48; H01M4/52; H01M10/30 A; H01M10/32 A; H01M12/08 X; H01M50/414; H01M50/434</p>																															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M10/26; H01M4/38; H01M4/48; H01M4/52; H01M10/30; H01M10/32; H01M12/08; H01M50/414; H01M50/434</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2024年	日本国実用新案登録公報	1996-2024年	日本国登録実用新案公報	1994-2024年																					
日本国実用新案公報	1922-1996年																														
日本国公開実用新案公報	1971-2024年																														
日本国実用新案登録公報	1996-2024年																														
日本国登録実用新案公報	1994-2024年																														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020-087554 A（日立化成株式会社）04.06.2020（2020-06-04） 特許請求の範囲, [0030]-[0063]</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2020/255856 A1（日本碍子株式会社）24.12.2020（2020-12-24） 請求の範囲, [0002], [0003], [0024], [00025]</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 60-050865 A（株式会社東芝）20.03.1985（1985-03-20） 特許請求の範囲、2ページ左上欄1-11行目</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 56-073866 A（松下電器産業株式会社）18.06.1981（1981-06-18） 特許請求の範囲、1ページ左欄18行目-右欄3行目</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			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	Y	JP 2020-087554 A（日立化成株式会社）04.06.2020（2020-06-04） 特許請求の範囲, [0030]-[0063]	1-13	Y	WO 2020/255856 A1（日本碍子株式会社）24.12.2020（2020-12-24） 請求の範囲, [0002], [0003], [0024], [00025]	1-13	Y	JP 60-050865 A（株式会社東芝）20.03.1985（1985-03-20） 特許請求の範囲、2ページ左上欄1-11行目	1-13	Y	JP 56-073866 A（松下電器産業株式会社）18.06.1981（1981-06-18） 特許請求の範囲、1ページ左欄18行目-右欄3行目	1-13	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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	“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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	“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	“&” 同一パテントファミリー文献	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）		“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
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																													
Y	JP 2020-087554 A（日立化成株式会社）04.06.2020（2020-06-04） 特許請求の範囲, [0030]-[0063]	1-13																													
Y	WO 2020/255856 A1（日本碍子株式会社）24.12.2020（2020-12-24） 請求の範囲, [0002], [0003], [0024], [00025]	1-13																													
Y	JP 60-050865 A（株式会社東芝）20.03.1985（1985-03-20） 特許請求の範囲、2ページ左上欄1-11行目	1-13																													
Y	JP 56-073866 A（松下電器産業株式会社）18.06.1981（1981-06-18） 特許請求の範囲、1ページ左欄18行目-右欄3行目	1-13																													
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																														
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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																														
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“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																														
“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	“&” 同一パテントファミリー文献																														
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）																															
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																															
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>10.01.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.01.2024</p>																														
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>佐溝 茂良 4X 5275</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																														

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/040402

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-087554 A	04.06.2020	(ファミリーなし)	
WO 2020/255856 A1	24.12.2020	US 2021/0184268 A1 claims, [0004], [0005], [0043] CN 114041233 A	
JP 60-050865 A	20.03.1985	(ファミリーなし)	
JP 56-073866 A	18.06.1981	(ファミリーなし)	