

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] *Int. Cl.*<sup>7</sup>

H01M 10/26

H01M 10/28 H01M 2/16



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01802746.6

[43] 公开日 2003 年 1 月 22 日

[11] 公开号 CN 1393043A

[22] 申请日 2001. 8. 3 [21] 申请号 01802746. 6

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 11 [33] JP [31] 274622/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/06715 2001. 8. 3

[87] 国际公布 WO02/23663 日 2002. 3. 21

[85] 进入国家阶段日期 2002. 5. 13

[71] 申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府门真市

[72] 发明人 岩仓千秋 古川直治 和泉阳一

丰口吉德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

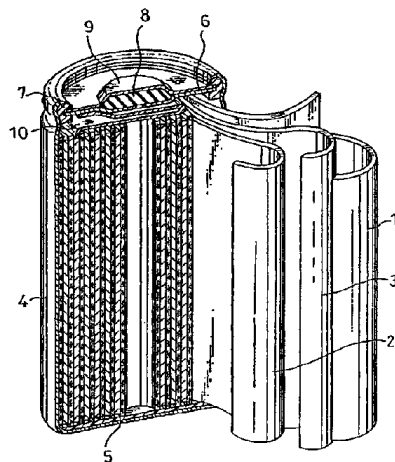
代理人 张天安

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页  
按照条约第 19 条的修改 2 页

[54] 发明名称 碱性锌二次电池及其制造方法

[57] 摘要

本发明的碱性锌二次电池,在正极和含有从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种的负极之间,具备含有由吸水性聚合物和碱性水溶液构成的胶体电解液的隔离层。由于隔离层呈凝胶状,锌离子的移动受到限制。可使随着充放电而产生的负极形状的改变和树枝状晶体的生成可得到很大程度的抑制。此外,硝酸离子等杂质离子也不容易移动,因此电池的自放电也得到抑制。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

出含有胶体电解质的片状隔离层的第2工序，(3)将所说正极和负极中间夹着所说隔离层进行层叠以得到电极组的第3工序，以及(4)使用在第3工序得到的电极组组装成碱性锌二次电池的第4工序。

14. 一种碱性锌二次电池的制造方法，具有(1)制造正极、以及
- 5 从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种构成的负极的第1工序，(2)将吸水性聚合物和碱性水溶液混合，将所得到的混合物涂布在所说正极和负极中的至少一方的表面上，形成与所说表面紧密接触的含有胶体电解质的隔离层的第2工序，(3)将所说正极和负极中间夹着所说隔离层进行层叠以得到电极组的第3工序，以及(4)使用在
- 10 第3工序得到的电极组组装成碱性锌二次电池的第4工序。

1. 一种由正极、含有从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种的负极、以及由含有胶体电解质的隔离层构成的碱性锌二次电池，其特征是，所说胶体电解质由吸水性聚合物及碱性水溶液构成。
- 5 2. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说吸水性聚合物是含有从由丙烯酸盐单元及甲基丙烯酸盐单元构成的组中选择出的至少一种单体单元的交联聚合物。
3. 如权利要求2所说的碱性锌二次电池，所说单体单元是从由聚丙烯酸钾单元、聚丙烯酸钠单元、聚甲基聚丙烯酸钾单元、以及聚甲基
- 10 聚丙烯酸钠单元构成的组中选择出的至少一种。
4. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层还含有斥水剂。
5. 如权利要求4所说的碱性锌二次电池，所说斥水剂，由从氟化碳和氟树脂构成的组中选择出的至少一种构成。
- 15 6. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层具有由无纺布构成的芯材，所说无纺布由聚烯烃或聚酰胺构成。
7. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层具有由多孔膜构成的芯材，所说多孔膜由聚烯烃或再生纤维素构成。
8. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层与所说正
- 20 极和负极中的至少一方的表面紧密接触。
9. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层还含有从由聚乙烯、聚丙烯、羧甲基纤维素、丁苯橡胶以及聚乙烯醇构成的组中选择出的至少一种构成的粘合剂。
10. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层的透气性
- 25 在120~130Pa压力差下为1~100ml/cm<sup>2</sup>·s。
11. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层的厚度为5~200μm。
12. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说正极由氢氧化镍、二氧化锰或碳构成。
- 30 13. 一种碱性锌二次电池的制造方法，具有(1)制造正极、以及从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种构成的负极的第1工序，(2)将吸水性聚合物和碱性水溶液混合，由所得到的混合物制造

## 碱性锌二次电池及其制造方法

### 技术领域

- 5 本发明涉及碱性锌二次电池。更具体地说，本发明涉及一种，具备含有由吸水性聚合物及碱性水溶液构成的胶体电解质的隔离层的碱性锌二次电池。

### 背景技术

- 10 作为碱性锌二次电池，由于其负极含有锌，故能量密度高。并且，锌与氢吸储合金等相比价格低廉。但是，锌相对于碱电解质的溶解度高。因此，随着充放电循环的进行，会出现含有锌的负极的形状发生改变、产生树枝状晶体等现象。这是导致内部发生短路的原因。此外，与非水系二次电池相比，碱性锌二次电池的自放电较大。

- 15 为了防止因产生树枝状晶体而引起内部短路，有人提出使用由再生纤维素和聚乙烯醇等构成的隔离物，或者使用由经过表面活性剂处理的聚烯烃多孔膜构成的隔离物的技术。

- 20 但是，当隔离物使用再生纤维素或聚乙烯醇等时，碱性电解液会使隔离物老化。因此，要长期保持良好效果是困难的。此外，使用聚烯烃多孔膜时也同样，在抑制含有锌的负极形状改变以及树枝状晶体引起内部短路方面，其效果不能说是令人满意的。而且，还存在着如何减小自放电的问题。

### 发明的公开

- 25 本发明涉及一种由正极、含有从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种的负极、以及由含有胶体电解质的隔离层构成的碱性锌二次电池，其特征是，所说胶体电解质由吸水性聚合物及碱性水溶液构成。

作为吸水性聚合物，可以使用含有从由丙烯酸单元及甲基丙烯酸单元构成的组中选择出的至少一种单体单元 of 交联聚合物。

最好是，隔离层还含有斥水剂。作为斥水剂，可以使用氟化碳和氟树脂等。

- 30 也可以将吸水性聚合物、以及由聚烯烃或聚酰胺构成的无纺布或者由聚烯烃或再生纤维素构成的多孔膜所构成的芯材进行组合，形成隔离层。

最好是，隔离层与所说正极和负极中的至少一方的表面紧密接触。

最好是，芯材存在于所说隔离层上厚度方向的大致中心部，单侧的表层部或两侧的表层部中。

5 作为隔离层，从提高其作业性和耐久性考虑，最好是还含有从由聚乙烯、聚丙烯、羧甲基纤维素、丁苯橡胶以及聚乙烯醇构成的组中选择出的至少一种构成的粘合剂。

隔离层的透气性在 120 ~ 130Pa 压力差下例如为 1 ~ 100ml/cm<sup>2</sup> · s。而所说隔离层的厚度以 5 ~ 200 μm 为宜。

10 此外，本发明还涉及一种碱性锌二次电池的制造方法，具有 (1) 制造正极、以及从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种构成的负极的第 1 工序，(2) 将吸水性聚合物和碱性水溶液混合，由所得到的混合物制造出含有胶体电解质的片状隔离层的第 2 工序，(3) 将所说正极和负极中间夹着所说隔离层进行层叠以得到电极组的第 3 工序，以及 (4) 使用在第 3 工序得到的电极组组装成碱性锌二次电池的  
15 第 4 工序。

此外，本发明还涉及一种碱性锌二次电池的制造方法，具有 (1) 制造正极、以及从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种构成的负极的第 1 工序，(2) 将吸水性聚合物和碱性水溶液混合，将所得到的混合物涂布在所说正极和负极中的至少一方的表面上，形成与所说  
20 表面紧密接触的含有胶体电解质的隔离层的第 2 工序，(3) 将所说正极和负极中间夹着所说隔离层进行层叠以得到电极组的第 3 工序，以及 (4) 使用在第 3 工序得到的电极组组装成碱性锌二次电池的第 4 工序。

#### 附图的简单说明

25 图 1 是本发明的碱性锌二次电池的一个例子的纵向剖视图。

图 2 示出实施例及比较例的电池的充放电循环次数与放电容量之间的关系。

#### 实施发明的优选方式

30 本发明的碱性锌二次电池在正极和含有从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种的负极之间，具有含有由吸水性聚合物和碱性水溶液构成的胶体电解质的隔离层。

隔离层由于含有碱性水溶液，因此具有适度的离子传导性。此外，

所说隔离层由于含有吸水性聚合物，故能够以凝胶状良好地保持住碱性水溶液，因而内阻不容易增大。

当隔离层为凝胶状时，对锌的腐蚀进程不太容易发展。而且，即使锌溶解在碱性水溶液中，锌离子的移动也受到限制。因而，从某部位溶解出来的锌离子从其它部位析出的概率降低。因此，充放电引起的负极形状的改变以及树枝状晶体的生成可在很大程度上得到抑制。其结果，电池的循环寿命比现有技术显著延长。此外，硝酸离子等杂质离子也不容易移动，故电池的自放电也得到抑制。

作为吸水性聚合物，可以使用具有亲水性的聚合物，但对此并无特殊限定。例如，可以使用作为聚合物的碱性金属盐。

所说聚合物，可以使用聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物、异丁烯/顺丁烯二酸共聚物、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸)、聚丙烯氧丙烷磺酸、聚膦配乙烯。这些聚合物具有较多的酸性基，但未必需要使所有的酸性基形成碱金属盐。吸水性聚合物可以单独使用，也可以将两种以上组合使用。

聚丙烯酸钾、聚丙烯酸钠、聚甲基丙烯酸钾、聚甲基丙烯酸钠特别适于作为吸水性聚合物使用。

所说吸水性聚合物最好是交联聚合物。要使吸水性聚合物交联，例如只要在调制聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物等聚合物时，添加二乙烯基苯等交联剂即可。此外，也可以使用使聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、丙烯酸/甲基丙烯酸共聚物等聚合物通过金属离子实现交联而得到的离子型树脂。

在隔离层进而还含有斥水剂的场合，还能够使透气性提高。因此，即使电池以较快速度过充电，电池的内压也不容易很高。

作为斥水剂，例如可以使用氟化碳、氟树脂。氟化碳以所含有的氟原子与碳原子的摩尔比为1:1者为宜。以 $CF_x$  ( $x < 1$ )表示的氟化碳也可以使用。而作为氟树脂，例如可以使用聚四氟乙烯。

也可以将所说吸水性聚合物与过去广泛采用的芯材相组合而形成隔离层。作为芯材，可以使用聚烯烃或聚酰胺构成的无纺布或者聚烯烃或再生纤维素构成的多孔膜。

要想使芯材含有吸水性聚合物，只要将吸水性聚合物浸渍或涂着在芯材上即可。

其中，现有技术是将不含有吸水性聚合物的芯材作为隔离物使用的。但是，对于不含有吸水性聚合物的芯材，若不进行亲水化处理以提高保液能力，则不能够作为隔离物使用。而在无纺布或多孔膜上浸渍或涂着吸水性聚合物而作为隔离层使用的场合，由于吸水性聚合物具有亲水性，因此不必对无纺布或多孔膜实施亲水化处理。因此，  
5 本发明能够使电池的制造成本降低到较低水平。

所说隔离层的厚度以  $5 \sim 200 \mu\text{m}$  为宜。若厚度过薄，则隔离层的强度不够，容易发生电池内部短路等问题。而若隔离层的厚度超过  $200 \mu\text{m}$ ，则会出现电池过厚、隔离层的透气性差、电池内阻增大等现象。

10 下面，就本发明的碱性锌二次电池的制造方法的一个例子，结合图1进行说明。图1是本发明的圆筒形碱性锌二次电池的一个例子的纵向剖视图。图1中，1是正极，2是含有从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种的负极，3是隔离层。

15 正极1和负极2是分别在金属箔和膨胀合金之类的集电体上涂着正极合剂和负极合剂而得到。刚刚制成的正极和负极的形状通常为带状。正极1和负极2只要以与现有技术相同的方法进行制造即可。

隔离层3由吸水性聚合物和碱性水溶液构成，也可以如前所述，还包括由斥水剂和无纺布或多孔膜构成的芯材。

20 在形成隔离层3时，首先，将吸水性聚合物与碱性水溶液混合。此时，根据需要向混合物中添加斥水剂和粘合剂。

相对于吸水性聚合物和碱性水溶液合计100份的重量，斥水剂的量以8份重量以下为宜。若斥水剂过量，则电池的内阻增大。此外，相对于吸水性聚合物和碱性水溶液合计100份的重量，粘合剂的量以0.1~2份重量为宜。碱性水溶液与吸水性聚合物混合的比例只要根据  
25 吸水性聚合物的种类决定即可。碱性水溶液的比重以  $1.1 \sim 1.4\text{g/ml}$  为宜。

30 其次，将所得到的混合物以一定的厚度涂布在具有平滑表面的玻璃基板等的表面上，干燥到某种程度使之凝结成胶体。之后，将得到的胶体从基板上剥下，便能够得到片状的隔离层。此外，若将所说混合物夹在芯材之间并干燥到某种程度，便能够得到两个面的表层部分具有芯材的隔离层。

将这样得到的隔离层与正极1和负极2进行组合，与现有技术同样

地组装成碱性锌二次电池。首先，使正极 1 和负极 2 将隔离层夹在两个极之间进行层叠并卷绕成电极组。之后，在电极组的底部装上绝缘板 5 后放进金属制电池槽 4 中。之后，向电池槽 4 中注入碱性水溶液。

也可以将由吸水性聚合物和碱性水溶液形成的混合物涂着在电极的单面或两面上，从而形成与电极表面紧密接触的隔离层。在这种情况下，是与电极表面紧密接触的隔离层夹在中间进行正极和负极的层叠，组装成碱性锌二次电池的。这样一来，在电池的制造工序中，不需要将正极、负极、以及隔离层三者层叠卷绕。若使用与隔离层成为一体的正极和与隔离层成为一体的负极，则极板与隔离层不容易发生错位，生产率可得以提高。

将电池槽 4 的开口部以封口体 6 进行封口。封口体 6 与具有正极端子的帽 9 做成一体。封口体 6 具有安全阀 8，该安全阀 8 由堵塞连通电池槽内外部的孔的橡胶构成。封口体 6 在其周缘部具有绝缘密封垫片 7。密封垫片 7 是为了将正极端子和负极端子之间绝缘以及将电池密封而设置的。当电池内部产生气体、内部压力升高时，安全阀 8 变形，因而能够从使电池的內部与外部连通的孔将气体排放出去。

构成电极组的正极上连接有正极引线 10，正极引线 10 连接到封口体 6 的正极端子上。位于电极组的最外周部位处的负极的一部分与金属制造的电池槽 4 的内表面相接触。在电池槽的外表面上，除底部之外的部分被覆有绝缘材料。电池槽底部的外表面为负极端子。

下面，结合实施例对本发明进行详细说明。

#### 实施例 1

首先，就正极的制作进行叙述。作为正极活性物质，使用的是含有 Co 和 Zn 的氢氧化镍。相对于 100 份重量的该活性物质，添加 10 份重量的氢氧化钴并加入适量的水进行混合。然后，将所得到的膏状混合物填充在厚度为 1.2mm 的发泡镍片的微孔内。将填充活性物质后的发泡镍片干燥后，进行压延、裁切而作为正极。在正极上装上正极引线。

其次，就负极的制作进行叙述。将锌粉、氧化锌粉末、作为导电剂的乙炔黑、以及作为粘合剂的聚四氟乙烯按重量比 5:90:4:1 的比例混合。然后，将在该混合物中加入适量的乙醇而得到的膏状混合物填充在厚度为 1.2mm 的发泡铜片的微孔内。将填充活性物质后的发泡铜片干燥后，进行压延、裁切而作为负极。在负极上装上负极引线。



其次，就隔离层的制作进行叙述。将交联聚丙烯酸钾 10g、比重 1.25g/ml 的氢氧化钾水溶液 125g、羧甲基纤维素 0.1g、以及聚四氟乙烯粉末 6.75g 混合，使之凝结成胶体。将所得到的胶体涂布在具有平滑表面的玻璃板的表面上，进行干燥后将其剥离。将所得到的片状胶体压延成 150  $\mu\text{m}$  厚并进行裁切而得到隔离层。所得到的隔离层的透气性在 124Pa 压力差下为 20ml/cm<sup>2</sup> · s。

将该隔离层夹在上述正极和负极之间进行卷绕而得到电极组。将电极组在其底部设置环状绝缘板后放进 AA 尺寸的电池槽内。将负极引线点焊在电池槽底部上。然后，将比重为 1.3g/ml 的氢氧化钾水溶液作为电解液注入电池槽内。并且，将绝缘板放置在电极组上，以具有安全阀和正极帽的封口体将电池槽的开口部封口。但在进行封口之前，先将正极引线和正极帽二者进行电气连接。以这样的方法制作出密封电池。将该电池设为电池 A。

准备 6 个初始状态下的公称容量为 1000mAh 的电池 A。对其中的 3 个，在 25℃ 环境温度下反复进行充放电，以了解其循环寿命。充电时的最大充电电流为 0.1A，最高充电电压为 1.75V，充电时间为 12 小时。充电之后间歇 1 小时。放电时的放电电流为 0.2A，放电终止电压为 1V。而到放电容量变为 600mAh 时的循环次数平均为 250 次。

其次，对另外 3 个电池进行了自放电特性的检查。首先，对 20℃ 下各电池的放电容量进行确认。然后，在 20℃ 下进行电池的完全充电。其次，将各电池在 45℃ 下保存 30 天。之后，使各电池的温度恢复到 20℃，对电池的放电容量进行确认。并且，求出保存期间所减少的容量相对于保存前容量的比值（%）。将所得到的值作为自放电率。电池 A 的自放电率平均为 20%。

此外，使用透气性小于 1ml/cm<sup>2</sup> · s 的隔离物进行了与实施例 1 同样的评价实验。其结果，虽然自放电特性有提高，但由于电池内压升高其循环寿命特性没有多少提高。此外，使用透气性大于 100ml/cm<sup>2</sup> · s 的隔离物进行了与实施例 1 同样的评价实验。其结果，虽然自放电特性有提高，但初始放电容量有所降低。

比较例 1

使用经过亲水化处理的聚乙烯制多孔膜作为隔离物，除此之外与实施例 1 同样地进行密封电池的制作。将该电池设为电池 B。对该电池 B

进行了与实施例 1 同样的评价实验。

其结果，作为电池 B，充放电循环初期的放电容量大约为 1000mAh。此外，到放电容量变为 600mAh 时的循环次数平均为 100 次。即，与电池 A 相比，减少了大约 150 次循环次数。另外，电池 B 的自放电率平均为 38%。即，与电池 A 相比增加了 18%。

以上结果表明，电池 A 的循环寿命和自放电特性优于现有的电池 B。在这里，将电池 A 和 B 的放电容量与充放电循环次数之间的关系示于图 2。

#### 实施例 2

10 使用氟化碳 (CF<sub>1.0</sub>) 以替代聚四氟乙烯，除此之外与实施例 1 同样地进行密封电池的制作。将该电池设为电池 C。对该电池 C 进行了与实施例 1 同样的评价实验。其结果，作为电池 C，充放电循环初期的放电容量大约为 1000mAh。到放电容量变为 600mAh 时的循环次数平均为 260 次。

#### 15 实施例 3

将交联型聚丙烯酸钾 10g、比重为 1.25g/ml 的氢氧化钾水溶液 125g、羧甲基纤维素 0.1g、以及聚四氟乙烯粉末 6.75g 混合，使之凝结成胶体。将所得到的胶体涂着在比较例 1 中所使用的聚乙烯制多孔膜的两面并进行干燥。以这样的方法得到了厚度 150 μm 的隔离层。所得到的隔离层的透气性在 124Pa 压力差下大约为 10ml/cm<sup>2</sup>·s。除了使用如上得到的隔离层这一点不同之外，其它与实施例 1 同样进行了密封电池的制作。将该电池设为电池 D。对该电池 D 进行了与实施例 1 同样的评价实验。其结果，作为电池 D，充放电循环初期的放电容量大约为 1000mAh。到放电容量变为 600mAh 时的循环次数平均为 260 次。

#### 25 实施例 4

将交联型聚丙烯酸钾 10g、比重为 1.25g/ml 的氢氧化钾水溶液 125g、羧甲基纤维素 0.1g、以及聚四氟乙烯粉末 6.75g 混合，使之凝结成胶体。将所得到的胶体涂布在实施例 1 中所使用的正极和负极的两面，进行一定程度的干燥。对于这样得到的隔离层的厚度在与正极和负极进行层叠后进行测量，测量的结果为约 140 μm。

其次，使用两面具有所说隔离层的正极和负极，与实施例 1 同样地进行密封电池的制作。将该电池设为电池 E。对该电池 E 进行了与实施

例 1 同样的评价实验。其结果，作为电池 E，充放电循环初期的放电容量大约为 1000mAh。到放电容量变为 600mAh 时的循环次数平均为 265 次。

#### 实施例 5

5 作为正极活性物质，使用电解二氧化锰以替代氢氧化镍。相对于 100 份重量的该活性物质，加入 10 份重量的石墨和适量的水进行混合。之后，将所得到的膏状混合物填充在厚度为 1.2mm 的发泡镍片的微孔内。将填充活性物质后的发泡镍片干燥后，进行压延、裁切而作为二氧化锰正极。

10 另一方面，将锌粉、氧化锌粉末、作为导电剂的乙炔黑、以及作为粘合剂的聚四氟乙烯按重量比 90:5:4:1 的比例混合。然后，将在该混合物中加入适量的乙醇而得到的膏状混合物填充在厚度为 1.2mm 的发泡铜片的微孔内。将填充活性物质后的发泡铜片干燥后，进行压延、裁切而作为负极。

15 使用这样的正极和负极，与实施例 1 同样地进行密封电池的制作。将该电池设为电池 F。对该电池 F 进行了与实施例 1 同样的评价实验。其结果，作为电池 F，充放电循环初期的放电容量大约为 1000mAh，而到放电容量变为 600mAh 时的循环次数平均为 100 次。自放电率约为 20%。

#### 20 比较例 2

用经过亲水化处理的聚乙烯制多孔膜替代实施例 5 中所使用的隔离层，除此之外与实施例 5 同样地进行密封电池的制作。将该电池设为电池 G。对该电池 G 进行了与实施例 5 同样的评价实验。

其结果，作为电池 G，充放电循环初期的放电容量大约为 1000mAh，  
25 而到放电容量变为 600mAh 时的循环次数平均为 50 次。即，电池 G 的循环次数比电池 F 减少了约 50 次循环。电池 G 的自放电率平均为 25%。即，电池 G 的自放电率比电池 F 增加了 5%。

以上的结果表明，电池 F 的循环寿命和自放电特性优于现有的电池 G。

30 另外，即使在正极使用由碳构成的空气电极而制作空气锌碱蓄电池的场合，也可以确认，通过使用根据本发明的隔离层，也能够与镍锌二次电池同样，使循环寿命特性和自放电特性得到提高。

### 产业上利用的可能性

根据本发明，能够得到一种制造成本低、循环寿命长、并且自放电小的碱性锌二次电池。

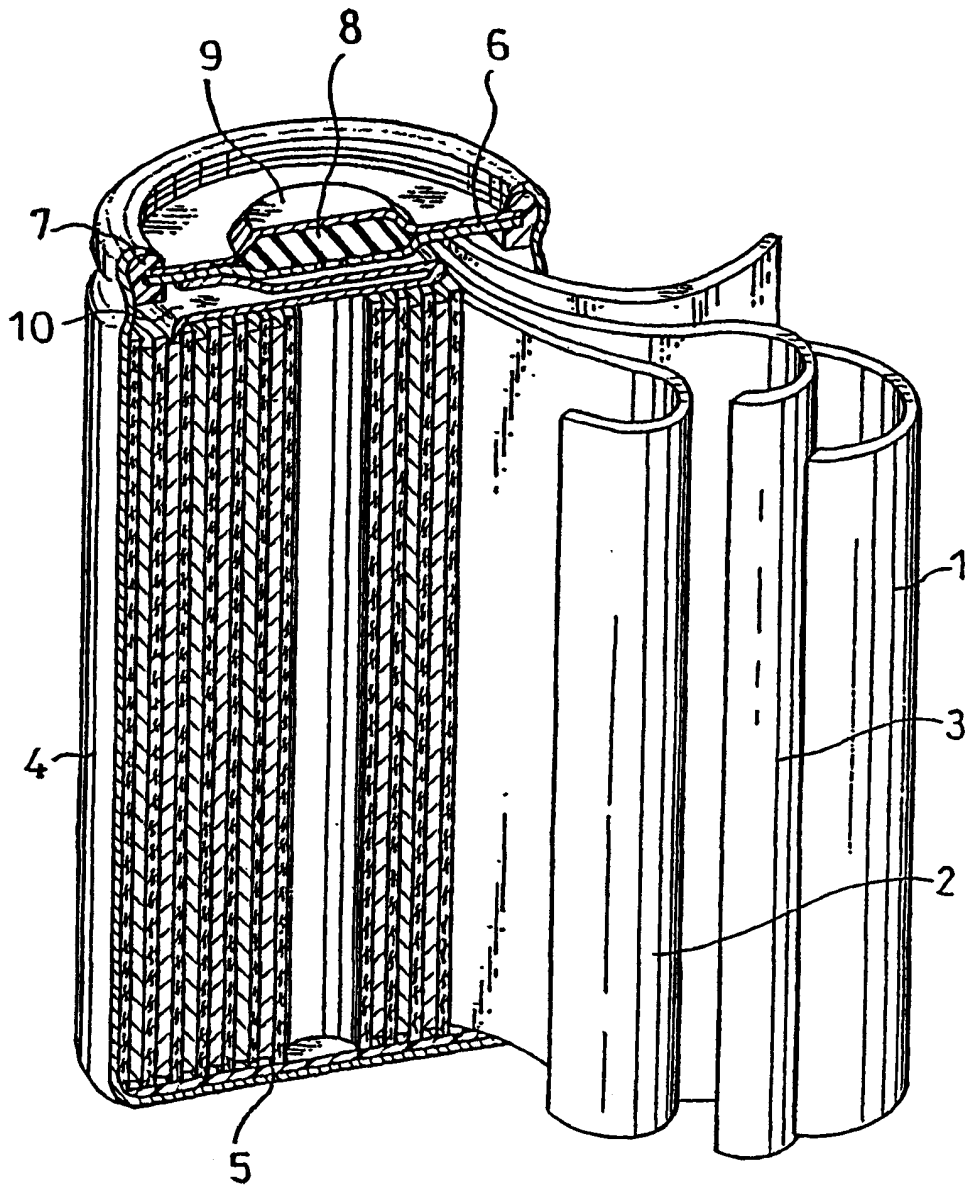


图 1

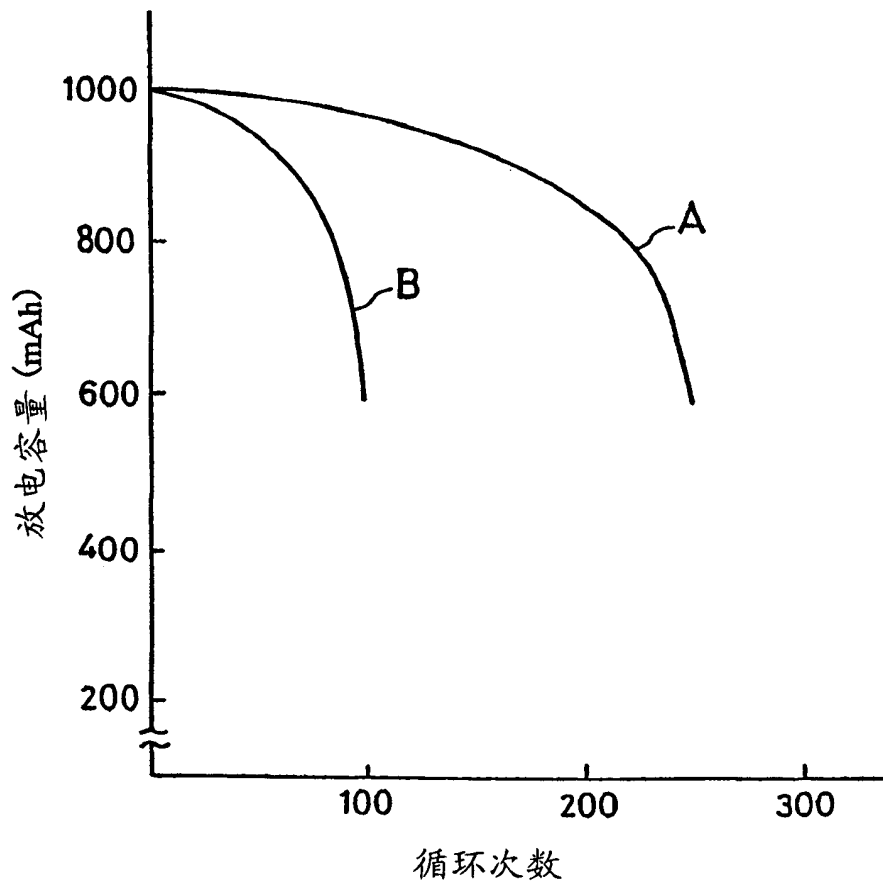


图 2

1. 一种由正极、含有从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种的负极、以及由含有胶体电解质的隔离层构成的碱性锌二次电池，其特征是，所说胶体电解质由吸水性聚合物及碱性水溶液构成，  
5 所说隔离层含有斥水剂。
2. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说吸水性聚合物是含有从由丙烯酸盐单元及甲基丙烯酸盐单元构成的组中选择出的至少一种单体单元交联的聚合物。
3. 如权利要求2所说的碱性锌二次电池，所说单体单元是从由  
10 聚丙烯酸钾单元、聚丙烯酸钠单元、聚甲基聚丙烯酸钾单元、以及聚甲基聚丙烯酸钠单元构成的组中选择出的至少一种。
4. (删除)
5. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说斥水剂由从由氟化碳和氟树脂构成的组中选择出的至少一种构成。
- 15 6. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层具有由无纺布构成的芯材，所说无纺布由聚烯烃或聚酰胺构成。
7. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层具有由多孔膜构成的芯材，所说多孔膜由聚烯烃或再生纤维素构成。
8. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层与所说正  
20 极和负极中的至少一方的表面紧密接触。
9. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层还含有从由聚乙烯、聚丙烯、羧甲基纤维素、丁苯橡胶以及聚乙烯醇构成的组中选择出的至少一种构成的粘合剂。
10. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层的透气性  
25 在120~130Pa压力差下为1~100ml/cm<sup>2</sup>·s。
11. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说隔离层的厚度为5~200μm。
12. 如权利要求1所说的碱性锌二次电池，所说正极由氢氧化镍、二氧化锰或碳构成。
- 30 13. 一种碱性锌二次电池的制造方法，具有(1)制造正极、以及从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种构成的负极的第1工序，(2)将吸水性聚合物和碱性水溶液和斥水剂混合，由所得到的混

合物制造出含有胶体电解质的片状隔离层的第2工序, (3)将所说正极和负极中间夹着所说隔离层进行层叠以得到电极组的第3工序, 以及(4)使用在第3工序得到的电极组组装成碱性锌二次电池的第4工序。

- 5        14. 一种碱性锌二次电池的制造方法, 具有(1)制造正极、以及从由锌和氧化锌构成的组中选择出的至少一种构成的负极的第1工序, (2)将吸水性聚合物和碱性水溶液和斥水剂混合, 将所得到的混合物涂布在所说正极和负极中的至少一方的表面上, 形成与所说表面紧密接触的含有胶体电解质的隔离层的第2工序, (3)将所说正极和
- 10  负极中间夹着所说隔离层进行层叠以得到电极组的第3工序, 以及(4)使用在第3工序得到的电极组组装成碱性锌二次电池的第4工序。