

(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
2017年12月28日(28.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/221531 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/28* (2006.01)
B32B 5/18 (2006.01) *H01M 12/08* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)

号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 横山
昌平(YOKOYAMA Shohei); 〒4678530 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 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015402

(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 1 3 階 マク
スウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2017年4月14日(14.04.2017)

(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 2016-125531 2016年6月24日(24.06.2016) JP

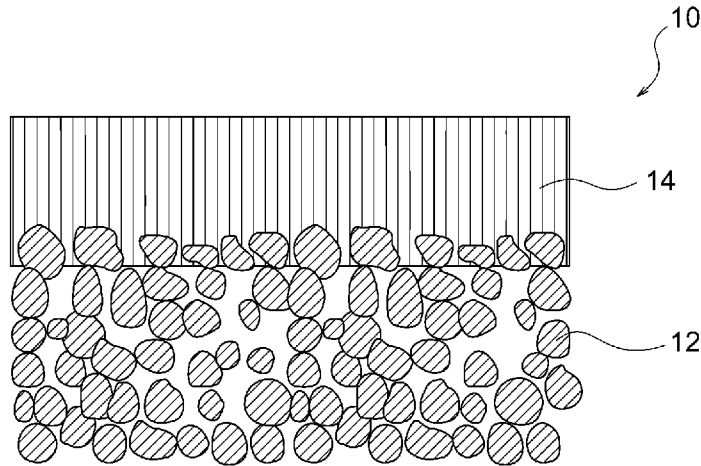
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN,
KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA,

(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 5 6 号 Aichi (JP).

(72) 発明者: 山本 翔(YAMAMOTO Sho); 〒4678530
愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6

(54) Title: FUNCTIONAL LAYER INCLUDING LAYERED DOUBLE HYDROXIDE, AND COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 層状複水酸化物を含む機能層及び複合材料



(57) Abstract: Provided are: a functional layer including a layered double hydroxide (LDH), said functional layer exhibiting not only excellent ion conductivity, but also excellent alkali resistance; and a composite material provided with said functional layer. This functional layer includes a LDH. The LDH is formed from: a plurality of hydroxide base layers which are formed from Ni, Ti, and OH groups, or from Ni, Ti, OH groups, and unavoidable impurities; and intermediate layers which are intercalated between the plurality of hydroxide base layers, and which are formed from anions and H₂O.

(57) 要約: イオン伝導性のみならず耐アルカリ性にも優れたLDH含有機能層及びそれを備えた複合材料が提供される。本発明の機能層は、層状複水酸化物を含む層である。この層状複水酸化物は、Ni、Ti及びOH基で構成される、又はNi、Ti、OH基及び不可避不純物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H₂Oで構成される中間層とから構成される。



WO 2017/221531 A1

RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (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, 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))

明 細 書

発明の名称：層状複水酸化物を含む機能層及び複合材料

技術分野

[0001] 本発明は、層状複水酸化物を含む機能層及び複合材料に関する。

背景技術

[0002] 層状複水酸化物（以下、LDHともいう）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H₂Oを有する物質であり、その特徴を活かして触媒や吸着剤、耐熱性向上のための高分子中の分散剤等として利用されている。

[0003] また、LDHは水酸化物イオンを伝導する材料としても注目され、アルカリ形燃料電池の電解質や亜鉛空気電池の触媒層への添加についても検討されている。特に、近年、ニッケル亜鉛二次電池、亜鉛空気二次電池等のアルカリ二次電池用の固体電解質セパレータとしてのLDHの利用も提案されており、かかるセパレータ用途に適したLDH含有機能層を備えた複合材料が知られている。例えば、特許文献1（国際公開第2015/098610号）には、多孔質基材と、多孔質基材上及び／又は中に形成される透水性を有しないLDH含有機能層とを備えた複合材料が開示されており、LDH含有機能層が、一般式： $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ （式中、M²⁺はMg²⁺等の2価の陽イオン、M³⁺はAl³⁺等の3価の陽イオンであり、Aⁿ⁻はOH⁻、CO₃²⁻等のn価の陰イオン、nは1以上の整数、xは0.1～0.4であり、mは0以上である）で表されるLDHを含むことが記載されている。特許文献1に開示されるLDH含有機能層は、透水性を有しない程に緻密化されているため、セパレータとして用いた場合に、アルカリ亜鉛二次電池の実用化の障壁となっている亜鉛 dendrait 進展や、亜鉛空気電池における空気極からの二酸化炭素の侵入を阻止することができる。

[0004] しかしながら、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KOH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。この点、特許文献2（国際公開第2016/51934号）には、上述した一般式の M^{2+} 及び/又は M^{3+} に対応する金属元素（例えばAl）を含む金属化合物を電解液に溶解させておくことでLDHの電解液による浸食が抑制されるように構成された、LDH含有電池が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2015/098610号
特許文献2：国際公開第2016/051934号

発明の概要

- [0006] 本発明者らは、今般、LDHの水酸化物基本層を主としてNi、Ti及びOH基で構成することにより、イオン伝導性のみならず耐アルカリ性にも優れたLDH含有機能層を提供できるとの知見を得た。
- [0007] したがって、本発明の目的は、イオン伝導性のみならず耐アルカリ性にも優れたLDH含有機能層及びそれを備えた複合材料を提供することにある。
- [0008] 本発明の一態様によれば、層状複水酸化物を含む機能層であって、前記層状複水酸化物が、Ni、Ti及びOH基で構成される、又はNi、Ti、OH基及び不可避不純物で構成される複数の水酸化物基本層と、前記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、機能層が提供される。
- [0009] 本発明の他の一態様によれば、多孔質基材と、前記多孔質基材上に設けられ、且つ/又は前記多孔質基材中に組み込まれる、前記機能層と、を含む、複合材料が提供される。
- [0010] 本発明の他の一態様によれば、前記機能層又は前記複合材料をセパレータとして備えた電池が提供される。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]本発明のLDH含有複合材料の一態様を示す模式断面図である。
- [図2]本発明のLDH含有複合材料の他の一態様を示す模式断面図である。
- [図3]層状複水酸化物(LDH)板状粒子を示す模式図である。
- [図4]例1及び2で用いた電気化学測定系を示す模式断面図である。
- [図5A]例1及び2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5B]例1及び2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6A]例1及び2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6B]図6A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7]例1において作製された機能層のX線回折結果である。
- [図8A]例1において作製された機能層の表面微構造を示すSEM画像である。
- 。
- [図8B]例1において作製された機能層の断面微構造を示すSEM画像である。
- 。
- [図9]例1において作製された機能層の、KOH水溶液への浸漬前、1週間浸漬後及び3週間浸漬後における表面微構造を示すSEM画像である。
- [図10]例1において作製された機能層の、KOH水溶液への浸漬前、1週間浸漬後及び3週間浸漬後におけるX線回折結果である。
- [図11A]例2(比較)において作製された機能層の表面微構造を示すSEM画像である。
- [図11B]例2(比較)において作製された機能層の断面微構造を示すSEM画像である。
- [図12]例2(比較)において作製された機能層の、KOH水溶液への浸漬前及び1週間浸漬後の機能層の表面微構造を示すSEM画像である。

[図13]例2（比較）において作製された機能層の、KOH水溶液への浸漬前及び1週間浸漬後のX線回折結果である。

発明を実施するための形態

[0012] LDH含有機能層及び複合材料

本発明の機能層は、層状複水酸化物（LDH）を含む層であり、この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、Ni、Ti、OH基、及び場合により不可避不純物で構成される。中間層は、陰イオン及びH₂Oで構成される中間層とから構成される。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、本発明においては、LDHの水酸化物基本層を主としてNi、Ti及びOH基で構成することにより、イオン伝導性のみならず耐アルカリ性にも優れたLDH含有機能層を提供できる。

[0013] 前述のとおり、アルカリ二次電池用LDHには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。この点、本発明の機能層は、LDHの水酸化物基本層を主としてNi、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、本発明の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、本発明の機能層は、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。

[0014] 前述のとおり、本発明における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Ni²⁺であると考えられるが、Ni³⁺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Ti⁴⁺であると考えられるが、Ti³⁺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。機能層に含まれるLDHの中間層は、陰イオン及びH₂O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⁻及び/又はCO₃²⁻を含む。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实际的又は不可能である。仮に水酸化物基本層が主としてNi²⁺、Ti⁴⁺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、Aⁿ⁻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、Ni²⁺やTi⁴⁺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。

[0015] 機能層に含まれるLDHは、0.4 mol/Lの濃度で酸化亜鉛を含む6 mol/Lの水酸化カリウム水溶液中に70℃で3週間（すなわち504時間）浸漬させた場合に、表面微構造及び結晶構造の変化が生じないのが、耐アルカリ性に特に優れる点で好ましい。表面微構造の変化の有無はSEM（走査型電子顕微鏡）を用いた表面微構造により、結晶構造の変化の有無はXRD（X線回折）を用いた結晶構造解析（例えばLDH由来の（003）ピークのシフトの有無）により、好ましく行うことができる。

[0016] 機能層（特に機能層に含まれるLDH）は水酸化物イオン伝導性を有するのが好ましい。特に、機能層は0.1 mS/cm以上のイオン伝導率を有するのが好ましく、より好ましくは0.5 mS/cm以上、より好ましくは1.0 mS/cm以上である。イオン伝導率が高ければ高い方が良く、その上

限値は特に限定されないが、例えば10 mS/cmである。このように高いイオン伝導率であると電池用途に特に適する。例えば、LDHの実用化のためには薄膜化による低抵抗化が望まれるが、本態様によれば望ましく低抵抗なLDH含有機能層を提供できるので、亜鉛空気電池やニッケル亜鉛電池等のアルカリ二次電池へ固体電解質セパレータとしてLDHの適用においてとりわけ有利となる。

[0017] 好ましくは、機能層は、多孔質基材上に設けられ、且つ／又は多孔質基材中に組み込まれる。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、多孔質基材と、多孔質基材上に設けられ且つ／又は多孔質基材中に組み込まれる機能層とを含む、複合材料が提供される。例えば、図1に示される複合材料10のように、機能層14は、その一部が多孔質基材12中に組み込まれ、残りの部分が多孔質基材12上に設けられてもよい。このとき、機能層14のうち多孔質基材12上の部分がLDH膜からなる膜状部であり、機能層14のうち多孔質基材12に組み込まれる部分が多孔質基材とLDHで構成される複合部であるといえる。複合部は、典型的には、多孔質基材12の孔内がLDHで充填された形態となる。また、図2に示される複合材料10'のように、機能層14'の全体が多孔質基材12中に組み込まれる場合には、機能層14'は主として多孔質基材12及びLDHで構成されるといえる。図2に示される複合材料10'及び機能層14'は、図1に示される複合材料10から機能層14における膜状部(LDH膜)を研磨、切削等の公知の手法により除去することにより得ることができる。図1及び2では多孔質基材12、12'の表面近傍の一部にのみ機能層14、14'が組み込まれているが、多孔質基材のいかなる箇所にも機能層が組み込まれていてもよく、多孔質基材の全体又は全厚にわたって機能層が組み込まれていてもよい。

[0018] 本発明の複合材料における多孔質基材は、その上及び／又は中にLDH含有機能層を形成できるものが好ましく、その材質や多孔構造は特に限定されない。多孔質基材上及び／又は中にLDH含有機能層を形成するのが典型的ではあるが、無孔質基材上にLDH含有機能層を成膜し、その後公知の種々

の手法により無孔質基材を多孔化してもよい。いずれにしても、多孔質基材は透水性を有する多孔構造を有するのが、電池用セパレータとして電池に組み込まれた場合に電解液を機能層に到達可能に構成できる点で好ましい。

[0019] 多孔質基材は、セラミックス材料、金属材料、及び高分子材料からなる群から選択される少なくとも1種で構成されるのが好ましく、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。多孔質基材は、セラミックス材料で構成されるのがより好ましい。この場合、セラミックス材料の好ましい例としては、アルミナ、ジルコニア、チタニア、マグネシア、スピネル、カルシア、コーズライト、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LDH含有機能層を形成しやすい。金属材料の好ましい例としては、アルミニウム、亜鉛、及びニッケルが挙げられる。高分子材料の好ましい例としては、ポリスチレン、ポリエーテルサルホン、ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンサルファイド、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。

[0020] 多孔質基材は、最大100 μm 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 μm 以下であり、例えば、典型的には0.001～1.5 μm 、より典型的には0.001～1.25 μm 、さらに典型的には0.001～1.0 μm 、特に典型的には0.001～0.75 μm 、最も典型的には0.001～0.5 μm である。これらの範囲内とすることで多孔質基材に所望の透水性、及び支持体としての強度を確保しながら、透水性を有しない程に緻密なLDH含有機能層を形成することができる。本発明に

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。

[0021] 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、透水性を有しない程に緻密なLDH含有機能層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。

[0022] 機能層は通気性を有しないのが好ましい。すなわち、機能層は通気性を有しない程にまでLDHで緻密化されているのが好ましい。なお、本明細書において「通気性を有しない」とは、後述する実施例で採用される「緻密性判定試験」又はそれに準ずる手法ないし構成で通気性を評価した場合に、水中で測定対象物（すなわち機能層及び／又は多孔質基材）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。こうすることで、機能層又は複合材料は、全体として、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。電池用固体電解質セパレータとしてLDHの適用を考えた場合、バルク形態のLDH緻密体では高抵抗であるとの問題があったが、本発明の好ましい態様においては、多孔質基材により強度を付与できるため、LDH含有機能層を薄くして低抵抗化を図ることができる。その上、多孔質基材は透水性及び通気性を有しうるため、電池用固体電解質セパレータとして使

用された際に電解液がLDH含有機能層に到達可能な構成となりうる。すなわち、本発明のLDH含有機能層及び複合材料は、金属空気電池（例えば亜鉛空気電池）及びその他各種亜鉛二次電池（例えばニッケル亜鉛電池）等の各種電池用途に適用可能な固体電解質セパレータとして、極めて有用な材料となりうる。

[0023] 機能層又はそれを備えた複合材料は、単位面積あたりのHe透過度が $10\text{ cm}/\text{min}\cdot\text{atm}$ 以下であるのが好ましく、より好ましくは $5.0\text{ cm}/\text{min}\cdot\text{atm}$ 以下、さらに好ましくは $1.0\text{ cm}/\text{min}\cdot\text{atm}$ 以下である。このような範囲内のHe透過度を有する機能層は緻密性が極めて高いといえる。したがって、He透過度が $10\text{ cm}/\text{min}\cdot\text{atm}$ 以下である機能層は、アルカリ二次電池においてセパレータとして適用した場合に、水酸化物イオン以外の物質の通過を高いレベルを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。こうして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デンドライト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、機能層の一方の面にHeガスを供給して機能層にHeガスを透過させる工程と、He透過度を算出して機能層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ガス透過時に機能層に加わる差圧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_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H₂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、機能層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かが否かを簡便、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。

[0024] LDHは複数の板状粒子（すなわちLDH板状粒子）の集合体を含み、当該複数の板状粒子がそれらの板面が機能層の層面（機能層の微細凹凸を無視できる程度に巨視的に観察した場合の層面）と垂直に又は斜めに交差するような向きに配向しているのが好ましい。なお、機能層が多孔質基材上に設けられる場合、機能層は多孔質基材上に設けられる膜状部を有することになる。この場合は、膜状部を構成するLDHが複数の板状粒子（すなわちLDH板状粒子）の集合体を含み、当該複数の板状粒子がそれらの板面が多孔質基材の表面（多孔構造に起因する微細凹凸を無視できる程度に巨視的に観察した場合における多孔質基材の面）と垂直に又は斜めに交差するような向きに配向しているのが好ましい。なお、機能層が多孔質基材に組み込まれる複合部を有する場合、多孔質基材の孔内にもLDH板状粒子は存在しうる。また、膜状部はフィラーとしてアルミナ粒子等のセラミックス粒子をさらに含んでいてもよく、それにより膜状部のLDHと基材との密着強度を高めることができる。

[0025] LDH結晶は図3に示されるような層状構造を持った板状粒子の形態を有することが知られているが、上記垂直又は斜めの配向は、LDH含有機能層（例えばLDH緻密膜）にとって極めて有利な特性である。というのも、配向されたLDH含有機能層（例えば配向LDH緻密膜）には、LDH板状粒子が配向する方向（即ちLDHの層と平行方向）の水酸化物イオン伝導度が、これと垂直方向の伝導度よりも格段に高いという伝導度異方性があるため

である。実際、LDHの配向バルク体において、配向方向における伝導度（ S/cm ）が配向方向と垂直な方向の伝導度（ S/cm ）と比べて1桁高いことが既に知られている。すなわち、本発明のLDH含有機能層における上記垂直又は斜めの配向は、LDH配向体が持ちうる伝導度異方性を層厚方向（すなわち機能層又は多孔質基材の表面に対して垂直方向）に最大限または有意に引き出すものであり、その結果、層厚方向への伝導度を最大限または有意に高めることができる。その上、LDH含有機能層は層形態を有するため、バルク形態のLDHよりも低抵抗を実現することができる。このような配向性を備えたLDH含有機能層は、層厚方向に水酸化物イオンを伝導させやすくなる。その上、緻密化されているため、層厚方向への高い伝導度及び緻密性が望まれる電池用セパレータ等の機能膜の用途（例えば亜鉛空気電池用の水酸化物イオン伝導性セパレータ）に極めて適する。

[0026] 機能層は $100\mu m$ 以下の厚さを有するのが好ましく、より好ましくは $75\mu m$ 以下、さらに好ましくは $50\mu m$ 以下、特に好ましくは $25\mu m$ 以下、最も好ましくは $5\mu m$ 以下である。このように薄いことで機能層の低抵抗化を実現できる。機能層が多孔質基材上にLDH膜として形成される場合、機能層の厚さはLDH膜からなる膜状部の厚さに相当する。また、機能層が多孔質基材中に組み込まれて形成される場合には、機能層の厚さは多孔質基材及びLDHからなる複合部の厚さに相当する。なお、機能層が多孔質基材上及び中にまたがって形成される場合には膜状部（LDH膜）と複合部（多孔質基材及びLDH）の合計厚さに相当する。いずれにしても、上記のような厚さであると、電池用途等への実用化に適した所望の低抵抗を実現することができる。LDH配向膜の厚さの下限值は用途に応じて異なるため特に限定されないが、セパレータ等の機能膜として望まれるある程度の堅さを確保するためには厚さ $1\mu m$ 以上であるのが好ましく、より好ましくは $2\mu m$ 以上である。

[0027] LDH含有機能層及び複合材料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及び2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を塗布して熱処理することで酸化チタン層を形成させ、(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。

実施例

[0028] 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機能層及び複合材料の評価方法は以下のとおりとした。

[0029] 評価1：機能層の同定

X線回折装置(リガク社製 RINT TTR III)にて、電圧：50kV、電流値：300mA、測定範囲： $10\sim 70^\circ$ の測定条件で、機能層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。

[0030] 評価2：微構造の観察

機能層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10~20kV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、機能層(LDH膜からなる膜状部とLDH及び基材からなる複合部)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。

[0031] 評価3：元素分析評価（EDS）

クロスセクションポリッシャ（CP）により、機能層（LDH膜からなる膜状部とLDH及び基材からなる複合部）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、機能層（LDH膜からなる膜状部とLDH及び基材からなる複合部）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15kVの条件にて、元素分析を行った。

[0032] 評価4：耐アルカリ性評価

6mol/Lの水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を溶解させて、0.4mol/Lの濃度で酸化亜鉛を含む6mol/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15mlをテフロン（登録商標）製密閉容器に入れた。1cm×0.6cmのサイズの複合材料を機能層が上を向くように密閉容器の底に設置し、蓋を閉めた。その後、70℃（例1）又は30℃（例2）で1週間（すなわち168時間）又は3週間（すなわち504時間）保持した後、複合材料を密閉容器から取り出した。取り出した複合材料を室温で1晩乾燥させた。得られた試料について、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。

[0033] 評価5：イオン伝導率の測定

電解液中での機能層の伝導率を図4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。複合材料試料S（LDH膜付き多孔質基材）を両側から厚み1mmシリコンパッキン40で挟み、内径6mm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44として、6M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／ガルバノスタッドー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、実数軸の切片を複合材料試料S（LDH膜付き多孔質基材）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。複合材料試料S（LDH膜付き多孔質基材）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。

[0034] 評価6：緻密性判定試験

機能層が通気性を有しない程の緻密性を有することを確認すべく、緻密性判定試験を以下のとおり行った。まず、図5A及び5B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5mm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に複合材料試料136の機能層136b側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、複合材料試料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、複合材料試料136の機能層136b側が測定用密閉容器140の内部空間に露出する一方、複合材

料試料 136 の多孔質基材 136 a 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 130 a 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 を制御して機能層 136 a 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、複合材料試料 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、機能層 136 b は通気性を有しない程に高い緻密性を有するものと判定した。

[0035] 評価 7 : He 透過測定

He 透過性の観点から機能層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 6 A 及び図 6 B 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 に保持された機能層 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。

[0036] 試料ホルダ 316 は、ガス供給口 316 a、密閉空間 316 b 及びガス排出口 316 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、機能層 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 326 a、326 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 326 a、326 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 328 a、328 b（PTFE 製）で挟持した。こうして、機能層 318、治具 324、密封部材 326 a 及び支持部材 328 a により密閉空間 316 b を区画した。なお、機能層 318 は多孔質基材 320 上に形成された複合材料の形態であるが、機能層 318 側がガス供給口 316 a に向くように配置した。支持部材 328 a、328 b 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34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内に保持された機能層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ガス透過時に機能層に加わる差圧 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] 例1

Ni及びTi含有LDHを含む機能層及び複合材料を以下の手順により作製し、評価した。

[0039] (1) 多孔質基材の作製

アルミナ粉末(住友化学社製、AES-12)100重量部に対して、分散媒(キシレン:ブタノール=1:1)70重量部、バインダー(ポリビニルブチラール:積水化学工業株式会社製BM-2)11.1重量部、可塑剤(DOP:黒金化成株式会社製)5.5重量部、及び分散剤(花王株式会社製レオドールSP-030)2.9重量部を混合し、この混合物を減圧下で攪拌して脱泡することにより、スラリーを得た。このスラリーを、テープ成型機を用いてPETフィルム上に、乾燥後膜厚が $220\ \mu\text{m}$ となるようにシート状に成型してシート成形体を得た。得られた成形体を $2.0\ \text{cm} \times 2.0\ \text{cm} \times$ 厚さ $0.022\ \text{cm}$ の大きさになるよう切り出し、 1300°C で2時間焼成して、アルミナ製多孔質基材を得た。

[0040] 得られた多孔質基材について、多孔質基材の気孔率をアルキメデス法により測定したところ、40%であった。

[0041] また、多孔質基材の平均気孔径を測定したところ0.3 μm であった。本発明において、平均気孔径の測定は多孔質基材の表面の電子顕微鏡（SEM）画像をもとに気孔の最長距離を測長することにより行った。この測定に用いた電子顕微鏡（SEM）画像の倍率は20000倍であり、得られた全ての気孔径をサイズ順に並べて、その平均値から近い順に上位15点及び下位15点、合わせて1視野あたり30点で2視野分の平均値を算出して、平均気孔径を得た。測長には、SEMのソフトウェアの測長機能を用いた。

[0042] (2) 多孔質基材への酸化チタンゾルコート

酸化チタンゾル（M-6、多木化学株式会社製）0.2 mlを上記（1）で得られたアルミナ製多孔質基材上へスピンコートにより塗布した。スピンコートは、回転数8000 rpmで回転した基材へ酸化チタンゾルを滴下してから5秒後に回転を止め、100°Cに加熱したホットプレートへ基材を静置し、1分間乾燥させた。その後、電気炉にて200°Cで熱処理を行った。こうして形成された酸化チタン層の厚さは100 nm程度であった。

[0043] (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/ NO_3^- （モル比）=16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）に上記（3）で作製した原料水溶液と上記（2）で作製し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 150℃で72時間（3日間）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を含む機能層を、その一部が多孔質基材中に組み込まれた形で得た。得られた機能層の厚さは（多孔質基材に組み込まれた部分の厚さを含めて）約5μmであった。

[0045] (5) 評価結果

得られた機能層ないし複合材料に対して評価1～7を行った。結果は以下のとおりであった。

- 評価1：図7に示されるXRDプロファイルが得られた。このXRDプロファイルから、機能層は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。なお、図7には多孔質基材を構成するアルミナ由来のピークも併せて示されている。

- 評価2：機能層の表面微構造及び断面微構造のSEM画像はそれぞれ図8A及び8Bに示されるとおりであった。図8Bに示されるとおり、機能層は、LDH膜からなる膜状部と、膜状部の下に位置するLDH及び多孔質基材からなる複合部とから構成されていることが分かった。また、膜状部を構成するLDHは、複数の板状粒子の集合体で構成され、これら複数の板状粒子がそれらの板面が多孔質基材の表面（多孔構造に起因する微細凹凸を無視できる程度に巨視的に観察した場合における多孔質基材の面）と垂直に又は斜めに交差するような向きに配向していた。一方、複合部は、多孔質基材の孔内にLDHが充填されて緻密な層を構成していた。

- 評価3：EDS元素分析の結果、機能層に含まれるLDH、すなわち基材表面のLDH膜と基材内のLDH部分のいずれにおいても、LDH構成元素であるC、Ti及びNiが検出された。すなわち、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CO₃²⁻に対応する。

- 評価4：KOH水溶液への浸漬前、1週間浸漬後及び3週間浸漬後におけ

る機能層の表面微構造を撮影したSEM画像は図9に示されるとおりであった。図9から分かるように、70℃の水酸化カリウム水溶液に3週間浸漬させた後においても、機能層の微構造に変化はみられなかった。また、KOH水溶液への浸漬前、1週間浸漬後及び3週間浸漬後における機能層のX線回折結果は図10に示されるとおりであった。図10から分かるように、70℃の水酸化カリウム水溶液に3週間浸漬させた後においても結晶構造に変化はみられなかった。特に、機能層に含まれるLDHの(003)ピーク的位置は、KOH水溶液への浸漬前、1週間浸漬後及び3週間浸漬後のいずれの機能層においても、 $2\theta = 11.34$ であった。

- 評価5：機能層のイオン伝導率は 2.2 mS/cm であり、後述する比較例である例2と同等レベルであった。

- 評価6：機能層及び複合材料は通気性を有しない程に高い緻密性を有することが確認された。

- 評価7：機能層及び複合材料のHe透過度は $0.0 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ であった。

[0046] 例2 (比較)

Mg及びAl含有LDHを含む機能層及び複合材料を以下の手順により作製し、評価した。

[0047] (1) 多孔質基材の作製

例1における工程(1)と同様にしてアルミナ製多孔質基材を作製した。

[0048] (2) ポリスチレンスピンコート及びスルホン化

ポリスチレン基板0.6gをキシレン溶液10mlに溶かして、ポリスチレン濃度 0.06 g/ml のスピンコート液を作製した。得られたスピンコート液0.1mlを多孔質基材上に滴下し、回転数8000rpmでスピンコートにより塗布した。このスピンコートは、滴下と乾燥を含めて200秒間行った。スピンコート液を塗布した多孔質基材を95%硫酸に25℃で4日間浸漬してスルホン化した。

[0049] (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 ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、関東化学株式会社製)、硝酸アルミニウム九水和物 ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、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。カチオン比 (Mg^{2+}/Al^{3+}) が2となり且つ全金属イオンモル濃度 ($Mg^{2+} + Al^{3+}$) が $0.320 mol/L$ となるように、硝酸マグネシウム六水和物と硝酸アルミニウム九水和物を秤量してビーカーに入れ、そこにイオン交換水を加えて全量を $70 ml$ 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) = 4 の割合で秤量した尿素を加え、更に攪拌して原料水溶液を得た。

[0050] (4) 水熱処理による成膜

テフロン (登録商標) 製密閉容器 (内容量 $100 ml$ 、外側がステンレス製ジャケット) に上記 (3) で作製した原料水溶液と上記 (2) でスルホン化した多孔質基材を共に封入した。このとき、基材はテフロン (登録商標) 製密閉容器の底から浮かせて固定し、基材両面に溶液が接するように水平に設置した。その後、水熱温度 $70^\circ C$ で 168 時間 (7日間) 水熱処理を施すことにより基材表面にLDH配向膜の形成を行った。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、 $70^\circ C$ で 10 時間乾燥させて、LDHを含む機能層を、その一部が多孔質基材中に組み込まれた形で得た。得られた機能層の厚さは (多孔質基材に組み込まれた部分の厚さを含めて) 約 $3 \mu m$ であった。

[0051] (5) 評価結果

得られた機能層ないし複合材料に対して評価1~7を行った。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、機能層は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 : 機能層の表面微構造及び断面微構造のSEM画像はそれぞれ図11A及び11Bに示されるとおりであった。例1で得られた機能層と概ね同様に、LDH膜からなる膜状部と、膜状部の下に位置するLDH及び多孔質

基材からなる複合部とから構成される機能層が観察された。

- 評価3：EDS元素分析の結果、機能層に含まれるLDH、すなわち基材表面のLDH膜と基材内のLDH部分のいずれにおいても、LDH構成元素であるC、Mg及びAlが検出された。すなわち、Mg及びAl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 CO_3^{2-} に対応する。

- 評価4：KOH水溶液への浸漬前及び1週間浸漬後における機能層の表面微構造を撮影したSEM画像は図12に示されるとおりであった。図12から分かるように、例1の70℃よりも低い30℃の水酸化カリウム水溶液に1週間浸漬させた後ですら（すなわち例1よりも穏やかなアルカリ条件ですら）、機能層の微構造に変化がみられた。また、KOH水溶液への浸漬前及び1週間浸漬後における機能層のX線回折結果は図13に示されるとおりであった。図13から分かるように、例1の70℃よりも低い30℃の水酸化カリウム水溶液に1週間浸漬させた後ですら（すなわち例1よりも穏やかなアルカリ条件ですら）、結晶構造に変化がみられた。特に、機能層に含まれるLDHの(003)ピークの位置は、KOH水溶液への浸漬前が $2\theta = 11.70$ であったのに対し、1週間浸漬後には $2\theta = 11.44$ にシフトしていた。この(003)ピークのシフトは、LDHに含まれるAlがKOH水溶液に溶出してLDHを劣化させたことを示唆しうるものである。これらの結果より、例2の機能層は例1の機能層よりも耐アルカリ性に劣る、すなわち本発明例である例1の機能層は比較例である例2の機能層よりも耐アルカリ性に優れることが分かった。

- 評価5：機能層の伝導率は 2.0 mS/cm であった。

- 評価6：機能層及び複合材料は通気性を有しない程に高い緻密性を有することが確認された。

- 評価7：機能層及び複合材料のHe透過度は $0.0 \text{ cm}^3/\text{min} \cdot \text{atm}$ であった。

請求の範囲

- [請求項1] 層状複水酸化物を含む機能層であって、
前記層状複水酸化物が、Ni、Ti及びOH基で構成される、又はNi、Ti、OH基及び不可避不純物で構成される複数の水酸化物基本層と、前記複数の水酸化物基本層間に介在する、陰イオン及びH₂Oで構成される中間層とから構成される、機能層。
- [請求項2] 前記機能層が水酸化物イオン伝導性を有する、請求項1に記載の機能層。
- [請求項3] 前記機能層が0.1 mS/cm以上のイオン伝導率を有する、請求項1又は2に記載の機能層。
- [請求項4] 前記層状複水酸化物は、0.4 mol/Lの濃度で酸化亜鉛を含む6 mol/Lの水酸化カリウム水溶液中に70°Cで3週間浸漬させた場合に、表面微構造及び結晶構造の変化が生じない、請求項1～3のいずれか一項に記載の機能層。
- [請求項5] 前記層状複水酸化物が複数の板状粒子の集合体を含み、該複数の板状粒子がそれらの板面が前記機能層の層面と垂直に又は斜めに交差するような向きに配向している、請求項1～4のいずれか一項に記載の機能層。
- [請求項6] 前記機能層は、単位面積あたりのHe透過度が10 cm³/min·atm以下である、請求項1～5のいずれか一項に記載の機能層。
- [請求項7] 前記機能層が100 μm以下の厚さを有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の機能層。
- [請求項8] 前記機能層が50 μm以下の厚さを有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の機能層。
- [請求項9] 前記機能層が5 μm以下の厚さを有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の機能層。
- [請求項10] 多孔質基材と、
前記多孔質基材上に設けられ、且つ／又は前記多孔質基材中に組み

込まれる、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の機能層と、
を含む、複合材料。

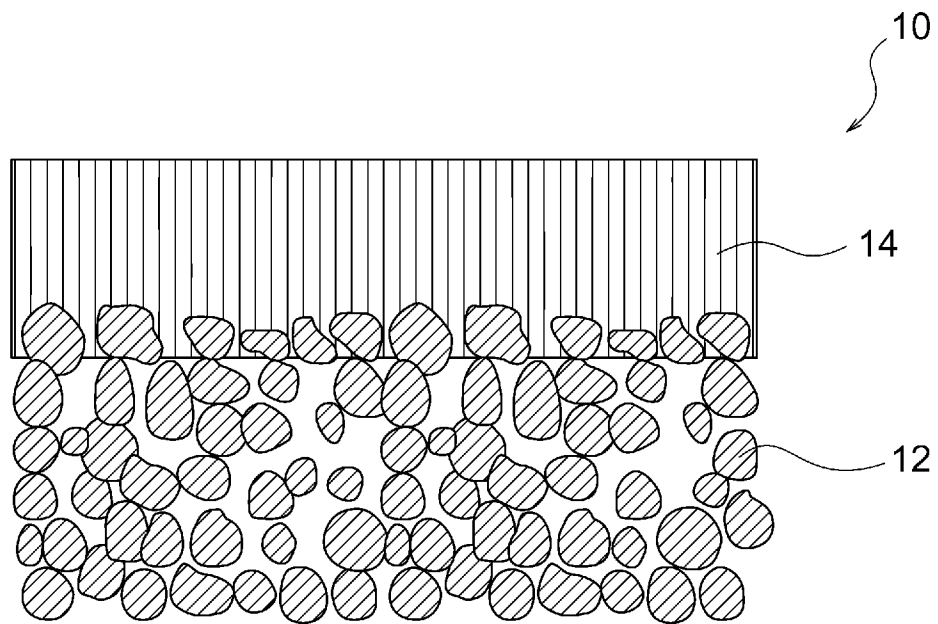
[請求項11] 前記多孔質基材が、セラミックス材料、金属材料、及び高分子材料からなる群から選択される少なくとも 1 種で構成される、請求項 10 に記載の複合材料。

[請求項12] 前記機能層が前記多孔質基材上に設けられる膜状部を有し、該膜状部を構成する前記層状複水酸化物が複数の板状粒子の集合体を含み、該複数の板状粒子がそれらの板面が前記多孔質基材の表面と垂直に又は斜めに交差するような向きに配向している、請求項 10 又は 11 に記載の複合材料。

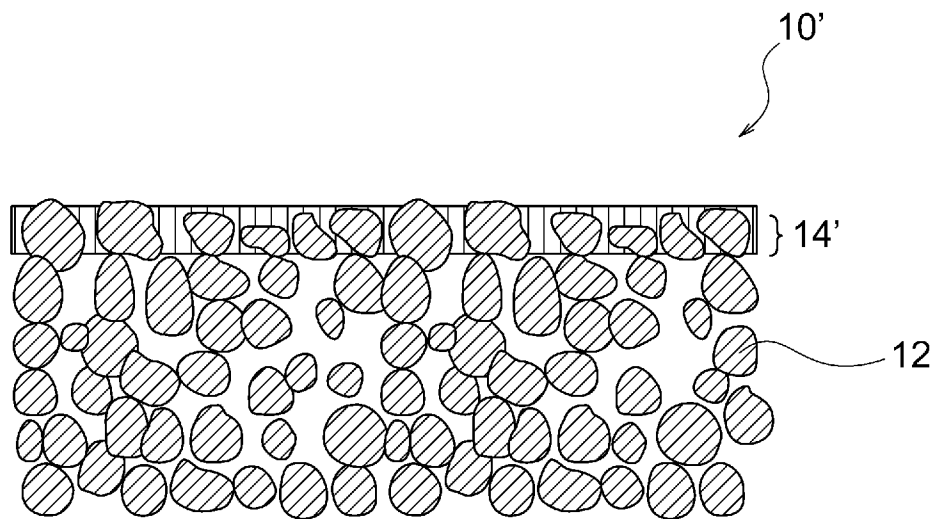
[請求項13] 前記複合材料は、単位面積あたりの He 透過度が $10 \text{ cm} / \text{min} \cdot \text{atm}$ 以下である、請求項 10～12 のいずれか一項に記載の複合材料。

[請求項14] 請求項 1～9 のいずれか一項に記載の機能層又は請求項 10～13 のいずれか一項に記載の複合材料をセパレータとして備えた電池。

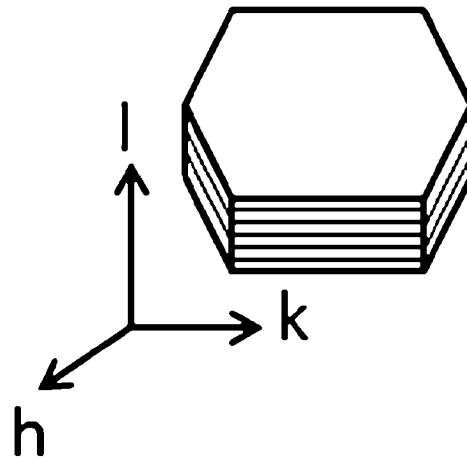
[図1]



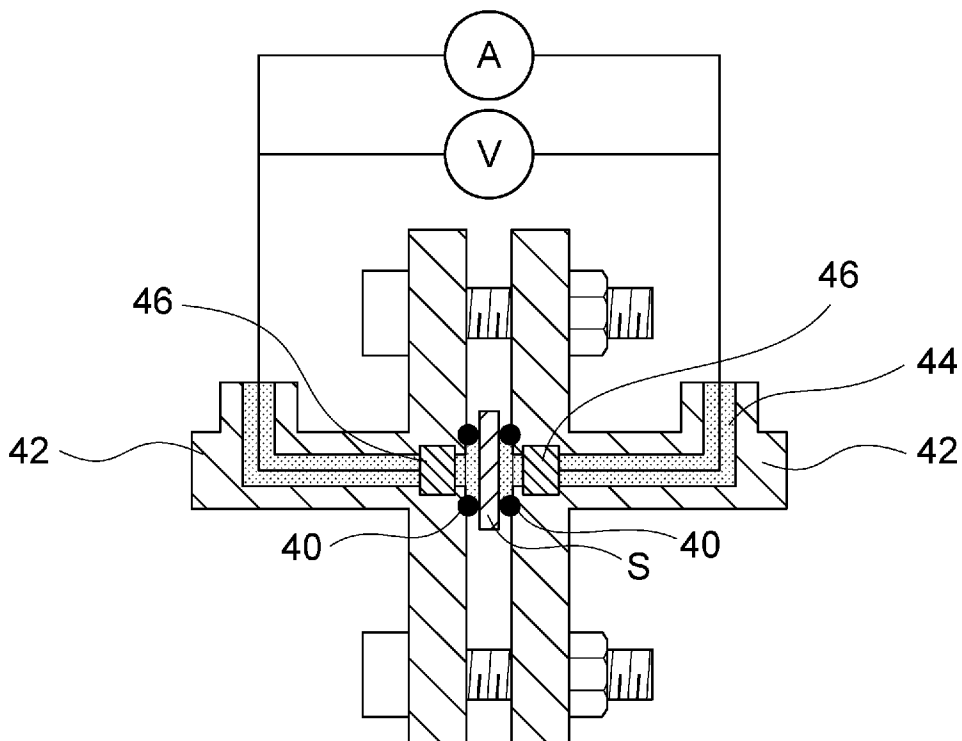
[図2]



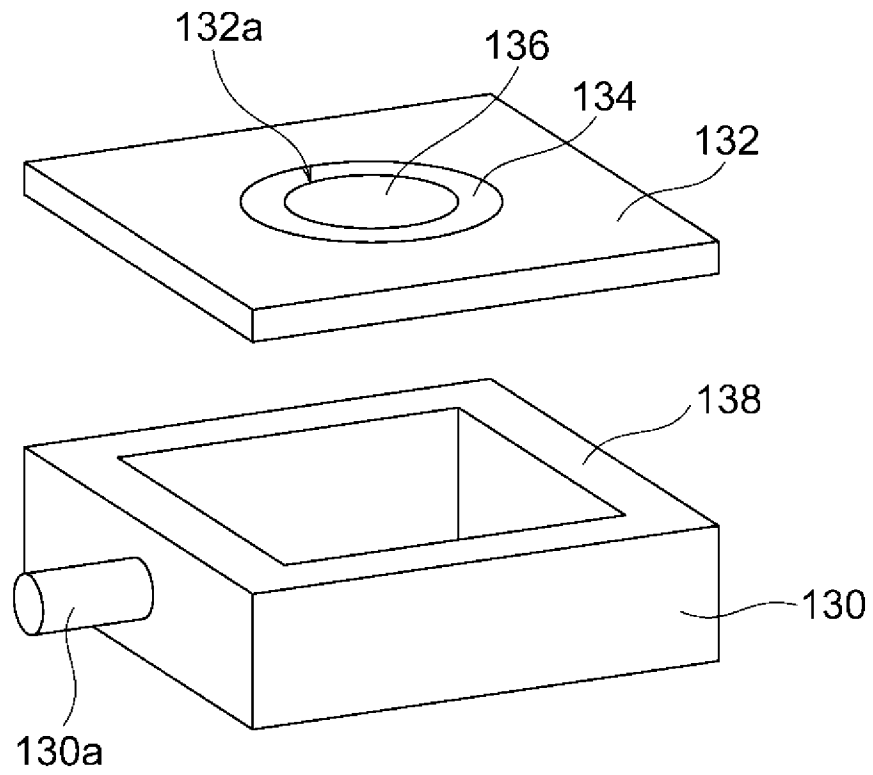
[図3]



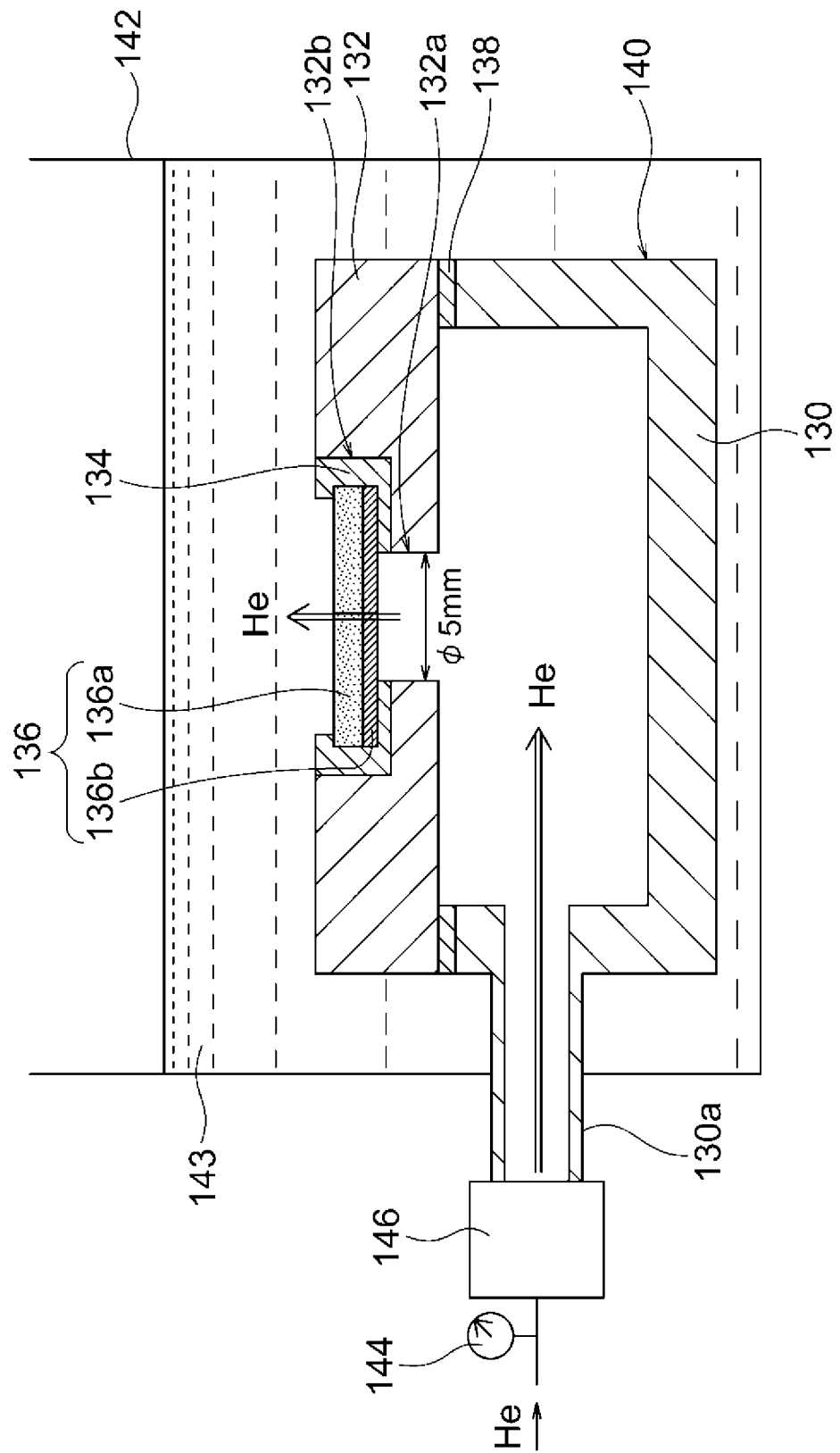
[図4]



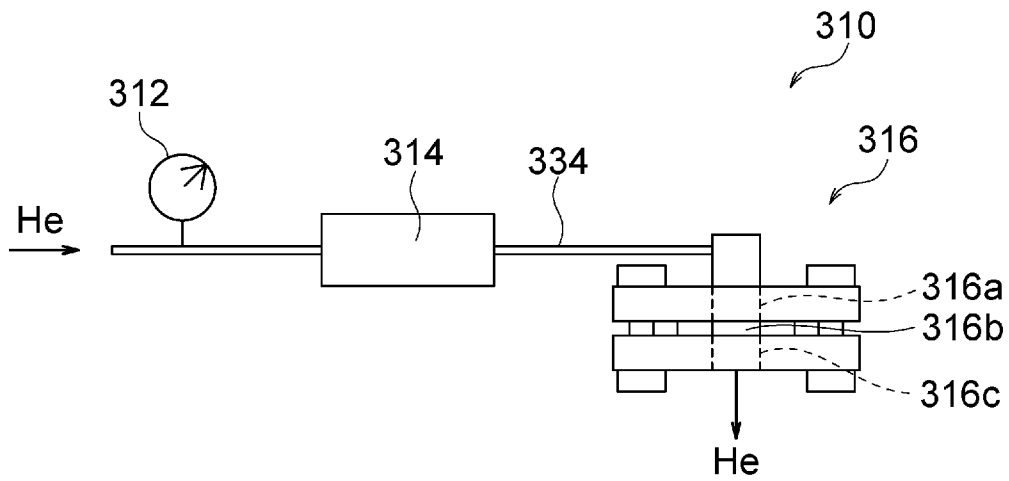
[図5A]



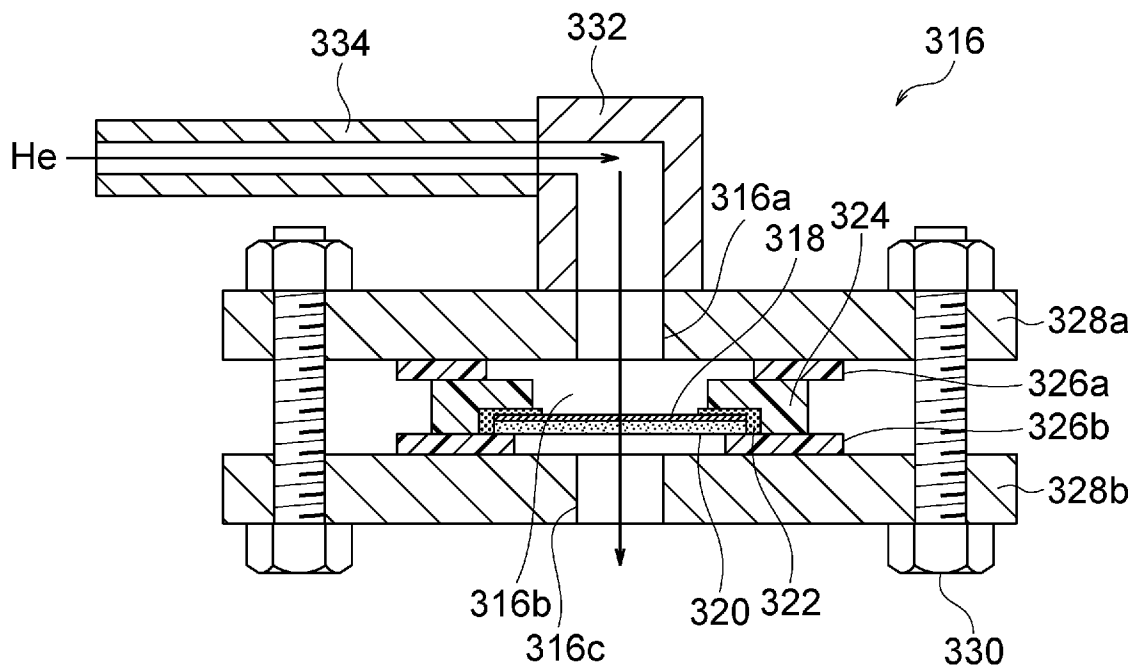
[図5B]



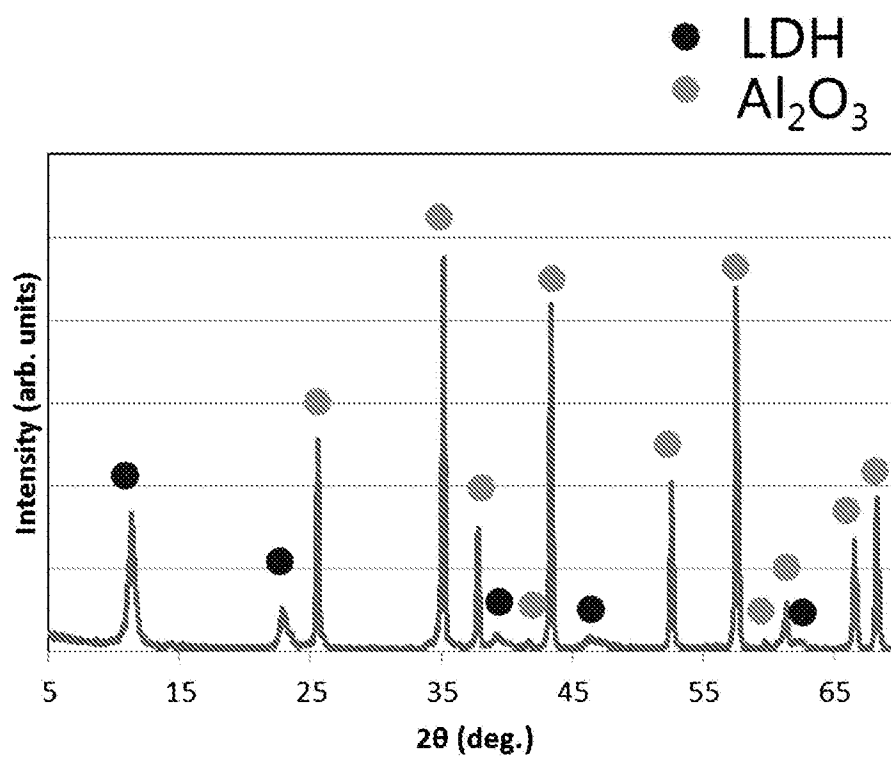
[図6A]



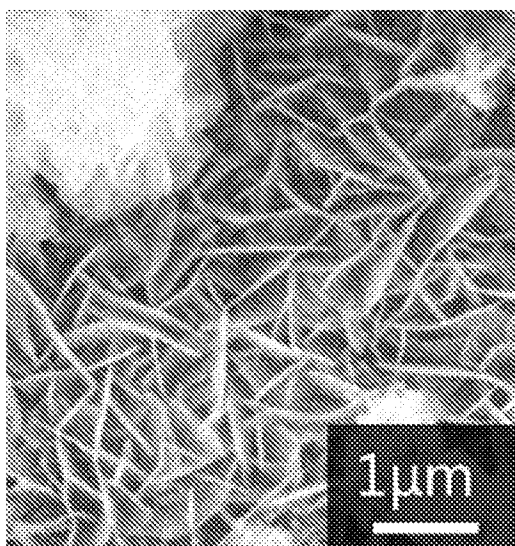
[図6B]



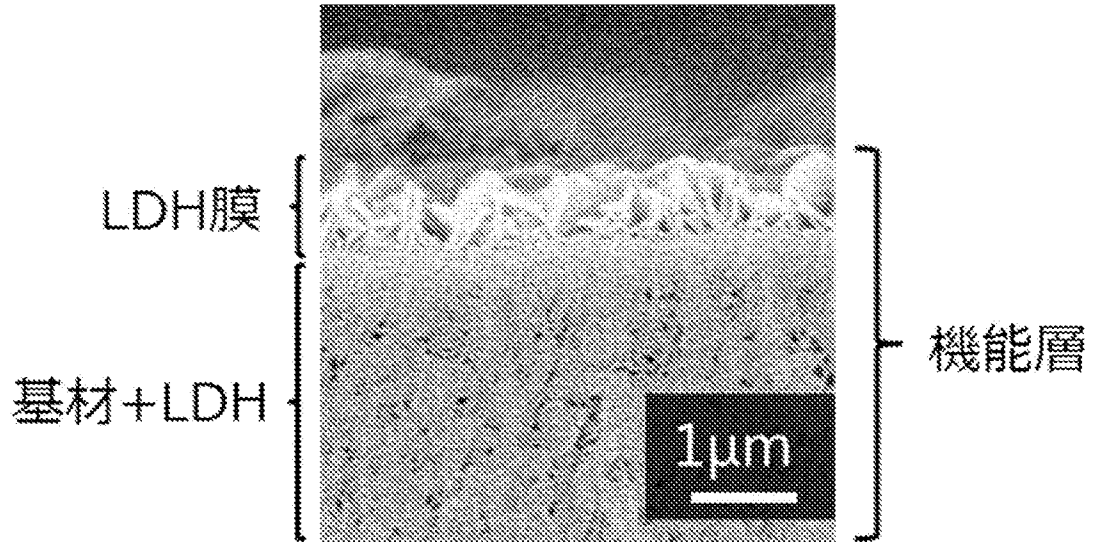
[図7]



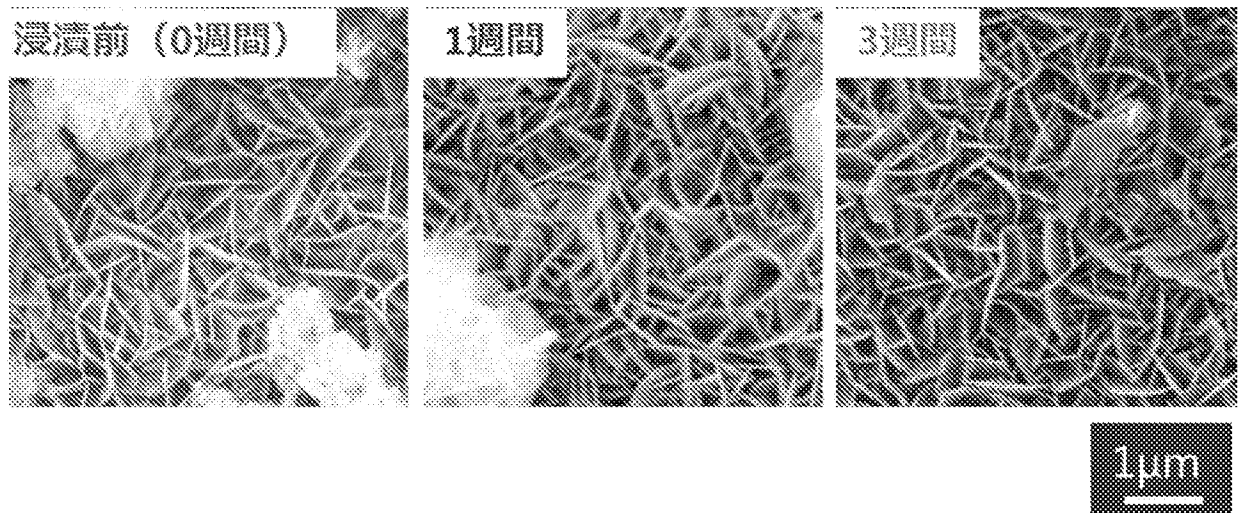
[図8A]



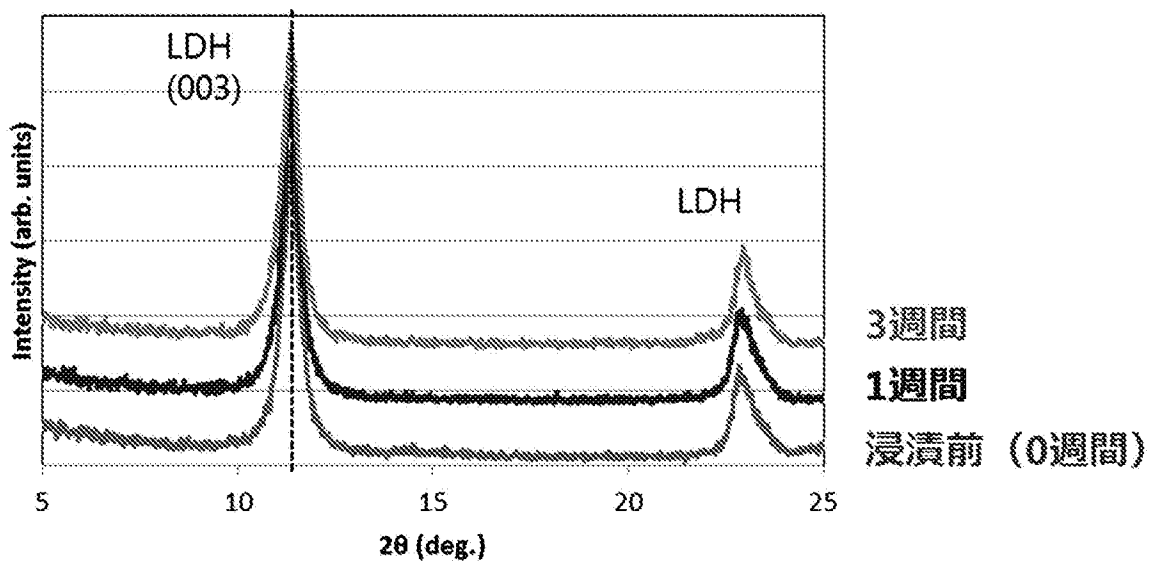
[図8B]



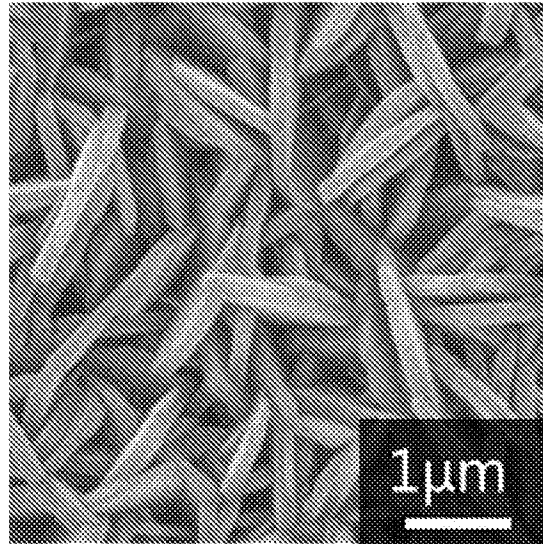
[図9]



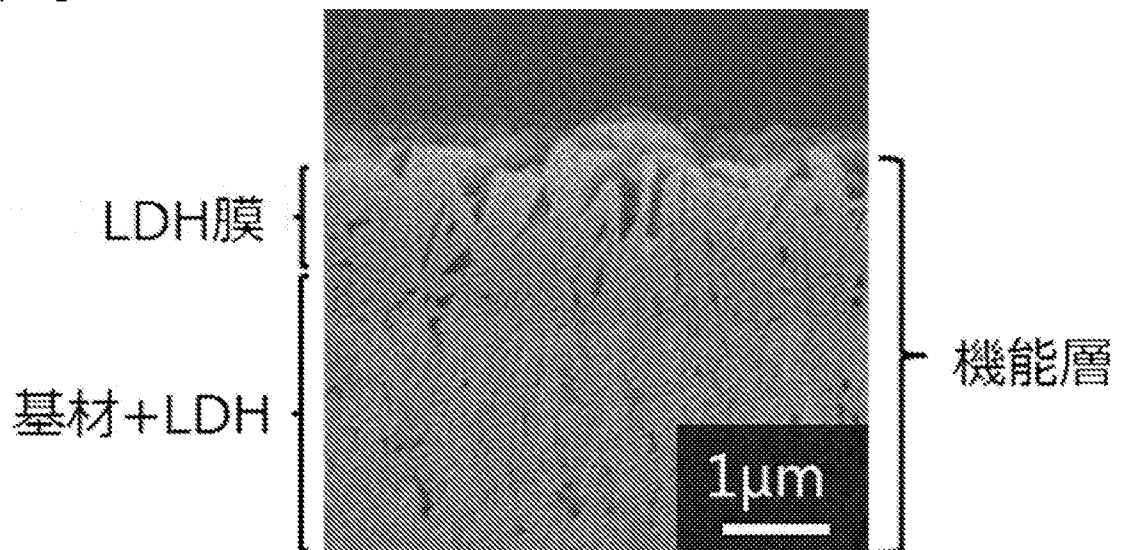
[図10]



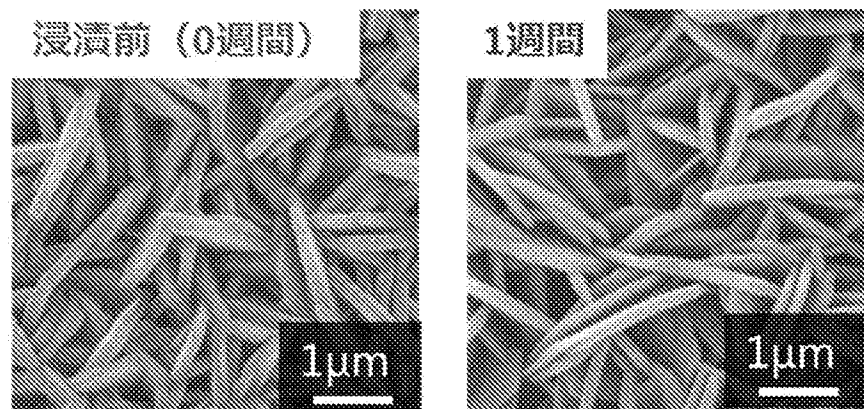
[図11A]



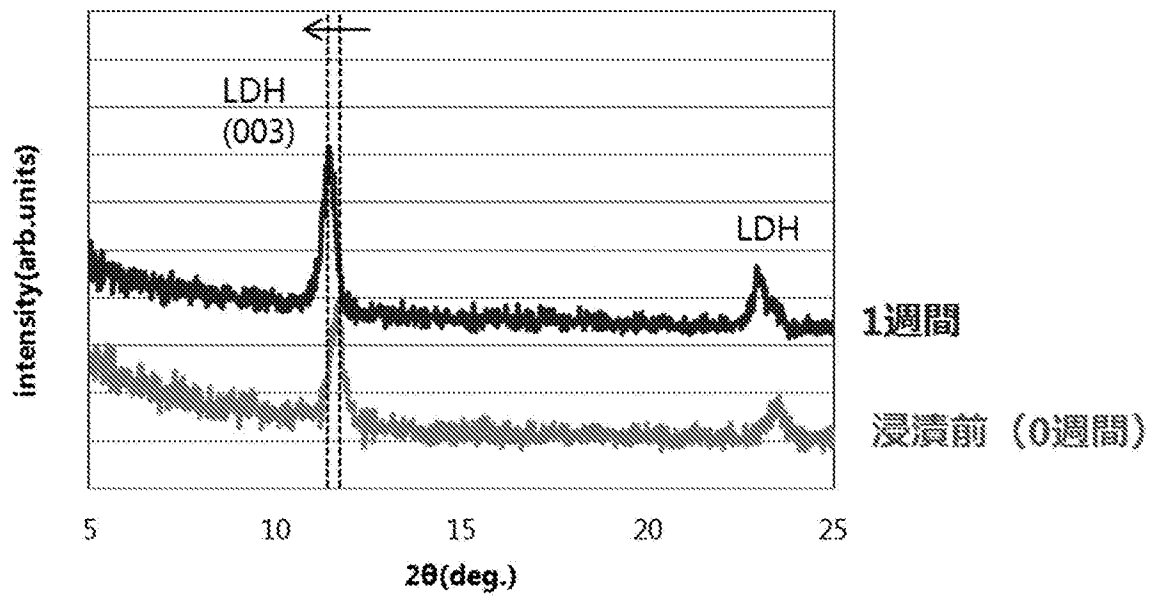
[図11B]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/015402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M2/16(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, H01M10/28(2006.01)i, H01M12/08(2006.01)i

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)
 H01M2/16, B32B5/18, B32B9/00, H01M10/28, H01M12/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	WO 2013/118561 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), paragraph [0018] & US 2014/0315099 A1 paragraph [0028] & EP 2814104 A1 & CN 104067437 A	1-14
A	WO 2016/067885 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 06 May 2016 (06.05.2016), & JP 6043442 B2	1-14
A	WO 2016/006292 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 14 January 2016 (14.01.2016), & US 2017/0104254 A1 & CN 106471669 A	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 19 May 2017 (19.05.17)	Date of mailing of the international search report 30 May 2017 (30.05.17)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015402

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-520018 A (Hyemetaru GmbH), 16 July 2015 (16.07.2015), & US 2015/0079298 A1 & WO 2013/156541 A1 & EP 2838672 A1 & CA 2869697 A1 & KR 10-2015-0024809 A & CN 104619431 A	1-14
A	JP 2005-089277 A (Toda Kogyo Corp.), 07 April 2005 (07.04.2005), (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M2/16(2006.01)i, B32B5/18(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, H01M10/28(2006.01)i, H01M12/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M2/16, B32B5/18, B32B9/00, H01M10/28, H01M12/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2013/118561 A1 (日本碍子株式会社) 2013.08.15, [0018] & US 2014/0315099 A1 [0028] & EP 2814104 A1 & CN 104067437 A	1-14
A	WO 2016/067885 A1 (日本碍子株式会社) 2016.05.06, & JP 6043442 B2	1-14
A	WO 2016/006292 A1 (日本碍子株式会社) 2016.01.14, & US 2017/0104254 A1 & CN 106471669 A	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- | | |
|--|---|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの |
| 「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 | 「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 |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | 「&」 同一パテントファミリー文献 |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | |

国際調査を完了した日

19.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 美香

4 X

9 2 7 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-520018 A (ヒエメタル ゲゼルシャフト ミット ベシユ レンクテル ハフツング) 2015. 07. 16, & US 2015/0079298 A1 & WO 2013/156541 A1 & EP 2838672 A1 & CA 2869697 A1 & KR 10-2015-0024809 A & CN 104619431 A	1-14
A	JP 2005-089277 A (戸田工業株式会社) 2005. 04. 07, (ファミリーなし)	1-14