(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 8 月 31 日(31.08.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/146237 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 2/02 (2006.01) *H01M 10/056* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0587* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007221

(22) 国際出願日: 2017 年 2 月 24 日(24.02.2017)

(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 2016-034912 2016 年 2 月 25 日(25.02.2016) JP
特願 2016-150749 2016 年 7 月 29 日(29.07.2016) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐伯　宏之 (SAEKI, Hiroyuki); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 伊藤　暢浩 (ITO, Nobuhiro); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 石井　義行 (ISHII, Yoshiyuki); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP). 松井　久仁雄 (MATSUI, Kunio); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目１０５番地 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木　篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号　虎ノ門３７森ビル　青和特許法律事務所 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, 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, 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:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY INORGANIC PARTICLES AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

(54) 発明の名称 : 非水電解質電池用無機粒子及び非水電解質電池

(57) **Abstract**: The nonaqueous electrolyte battery inorganic particles according to the present invention include a metal element having a smaller electronegativity than manganese in a crystal structure, and comprise a laminar compound which has an interlayer distance of 0.40-2.0 nm or less and which has exchangeable cations other than hydrogen ions between the layers.

(57) 要約: 非水電解質電池用無機粒子が、結晶構造中に、マンガンより小さい電気陰性度を有する金属元素を含み、かつ層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であり、かつ層間に水素イオン以外の交換性陽イオンを有する層状化合物を含む。

WO 2017/146237 A1

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解質電池用無機粒子及び非水電解質電池

技術分野

[0001]　本発明は、寿命特性又は安全性に優れる非水電解質電池に関する。

背景技術

[0002]　近年の電子技術の発展又は環境技術への関心の高まりに伴い、様々な電気化学デバイスが用いられている。特に、省エネルギー化への要請が多くあり、それに貢献できる電気化学デバイスへの期待はますます高くなっている。

[0003]　蓄電デバイスの代表例であり、かつ非水電解質電池の代表例でもあるリチウムイオン二次電池は、従来、主として小型機器用電源として使用されていたが、近年ではハイブリッド自動車及び電気自動車用電源としても着目されている。

[0004]　リチウムイオン二次電池では、デバイスの高性能化に伴い高エネルギー密度化が進展しており、信頼性の確保が重要となっている。また、車載用電源などの中型又は大型のリチウムイオン二次電池では、小型機器よりも信頼性が確保される必要がある。

[0005]　リチウムイオン二次電池では、リチウム（Ｌｉ）イオンが正極－負極間を移動することで、充放電が為されるが、電池内にＬｉイオン以外の微量の金属イオンが存在すると、負極表面に析出し、電池寿命が低下する原因となったり、析出した金属がセパレータを破って正極に到達することで、短絡の原因となったり、安全性が低下したりすることが知られている。このような金属イオンは、電池構成材料の不純物に由来するものであるが、それ以外にも電池内の副反応（例えば、非水電解質の分解反応等）に伴い、正極活物質に含まれる金属が非水電解質に溶出することに由来するものもある。さらに、この金属溶出は、電池が高温下に晒された場合に、より顕著になることが指摘されている。このため、金属イオン等の不純物を捕捉する捕捉剤の検討が為されている（例えば、特許文献１、２参照）。

[0006] また、近年では、リチウムイオン電池は、エネルギー密度をさらに向上させるため、４．３５Ｖ以上の高電圧で充電することが求められてきている。また、特に電気自動車用電源として用いられる場合は、リチウムイオン電池の使用環境温度は、５０℃以上となることがある。このような高電圧・高温の環境下においては、上記の正極活物質からの金属溶出が促進され、電池寿命の低下がより顕著になること指摘されており、このような環境下で充電と放電を繰り返しても容量が維持されるリチウムイオン電池が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０００－７７１０３号公報

特許文献2：特開２０１２－１４６４７７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、既知の捕捉剤では、実用に耐え得る寿命特性又は安全性が得られていなかった。したがって、本発明は、寿命特性又は安全性に優れる非水電解質電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、電極又は電極活物質から溶出する金属イオンの悪影響を除外できる材料について鋭意検討を進めてきた結果、特定の結晶構造と元素を持ち、中でも特定の原子配置を持つ無機化合物を電池内に適切に配置することにより、金属イオンの悪影響を効率的に除外できることを初めて見出し、発明を完成させることに至った。

さらに、電池性能を決める主体であるＬｉイオンに対して、特定の結晶構造と構成元素を有する無機化合物は何ら作用を及ぼさないことを見出したことも本発明を完成させる大きな要因の一つである。

すなわち、本発明は以下のとおりのものである。

［１］

結晶構造中に、マンガンより小さい電気陰性度を有する金属元素を含み、かつ層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であり、かつ層間に水素イオン以外の交換性陽イオンを有する層状化合物を含む、非水電解質電池用無機粒子。

［２］

前記交換性陽イオンは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、有機陽イオン、及びこれらの任意の混合物から成る群から選択される、［１］に記載の非水電解質電池用無機粒子。

［３］

前記無機粒子は、５ｐｐｍのMn^{2+}イオンと、１ｍｏｌ／Ｌの$LiPF_6$と、環状及び／又は鎖状カーボネートとの混合液１００質量部に対し、０．０３５質量部を２３℃の雰囲気下で６時間浸漬されたときの前記Mn^{2+}イオンの吸着率が５％以上である、［１］又は［２］に記載の非水電解質電池用無機粒子。

［４］

前記無機粒子は、８００ｐｐｍのＨＦと、１ｍｏｌ／Ｌの$LiPF_6$と、環状及び／又は鎖状カーボネートとの混合液１００質量部に対し、８質量部を２３℃の雰囲気下で５分間浸漬されたときの前記ＨＦ濃度が１０ｐｐｍ未満である、［１］～［３］のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子。

［５］

前記無機粒子のＢＥＴ比表面積は、３m^2／ｇ以上である、［１］～［４］のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子。

［６］

前記無機粒子を構成する前記マンガンより小さい電気陰性度を有する金属元素は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の元素である、［１］～［５］のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子。

［７］

前記無機粒子は、ケイ酸カルシウム水和物である、［６］に記載の非水電解質電池用無機粒子。

［８］

［１］～［７］のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子を含む、電池構成材料。

［９］

［１］～［７］のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子で構成された吸着層を備える、非水電解質電池。

［１０］

前記非水電解質電池は、電池構成材料として正極、負極及びセパレータを含み、前記吸着層は、少なくとも、前記セパレータ内部、前記正極と前記セパレータの対向面、及び前記負極と前記セパレータの対向面のいずれかに形成され、かつその形成された前記吸着層は、前記セパレータ内部の全体若しくはその一部、又は各対向面の全面若しくはその一部に形成されている、［９］に記載の非水電解質電池。

［１１］

第一の無機粒子と第二の無機粒子を含む非水電解質電池用無機粒子混合物であって、

第一の無機粒子は、結晶構造中に、マンガンより小さい電気陰性度を有する金属元素を含み、かつ層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であり、かつ層間に交換性陽イオンを有する層状化合物であり、かつ

第二の無機粒子は、その平均粒子径が第一の無機粒子の平均粒子径よりも大きい、

非水電解質電池用無機粒子混合物。

［１２］

第一の無機粒子の平均粒子径は、０．０１μｍ以上２μｍ以下であり、かつ第二の無機粒子の平均粒子径は、０．１μｍ以上３μｍ以下である、［１１］に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物。

［１３］

第二の無機粒子の形状は板状である、［１１］又は［１２］に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物。

［１４］

第一の無機粒子は、５ｐｐｍのＭｎ$^{2+}$イオンと、１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$と、環状及び／又は鎖状カーボネートとの混合液１００質量部に対し、０．０３５質量部を２３℃の雰囲気下で６時間浸漬されたときの前記Ｍｎ$^{2+}$イオンの吸着率が５％以上である、［１１］～［１３］のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物。

［１５］

第一の無機粒子は、８００ｐｐｍのＨＦと、１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$と、環状及び／又は鎖状カーボネートとの混合液１００質量部に対し、８質量部を２３℃の雰囲気下で５分間浸漬されたときの前記ＨＦ濃度が１０ｐｐｍ未満である、［１１］～［１４］のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物。

［１６］

［１１］～［１５］のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物を含む、電池構成材料。

［１７］

［１１］～［１５］のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物で構成された吸着層を備える、非水電解質電池。

［１８］

前記非水電解質電池は、電池構成材料として正極、負極及びセパレータを含み、前記吸着層は、少なくとも、前記セパレータ内部、前記正極と前記セパレータの対向面、及び前記負極と前記セパレータの対向面のいずれかに形成され、かつその形成された前記吸着層は、前記セパレータ内部の全体若しくはその一部、又は各対向面の全面若しくはその一部に形成されている、［１７］に記載の非水電解質電池。

［１９］

層状化合物を含み、３．０Ｖ以上４．３５Ｖ以下の電圧かつ５０℃以上の温度で充放電を４０サイクル繰り返したときの放電容量維持率が９０％以上である、非水電解質電池。

［２０］

前記充放電を６０サイクル繰り返したときの放電容量維持率が７５％以上である、［１９］に記載の非水電解質電池。

［２１］

前記充放電を１００サイクル繰り返したときの放電容量維持率が６０％以上である、［１９］に記載の非水電解質電池。

［２２］

前記層状化合物は、結晶構造中に、マンガンより小さい電気陰性度を有する金属元素を含み、かつ層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であり、かつ層間に交換性陽イオンを有する、［１９］～［２１］のいずれか１項に記載の非水電解質電池。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、寿命特性又は安全性に優れる非水電解質電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、実施例１～４で得られたケイ酸カルシウム水和物および実施例５で得られたリン酸ジルコニウムのそれぞれについて、Ｘ線回折パターンを示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0013] 第一の実施形態に係る非水電解質電池用無機粒子は、結晶構造中に、マン

ガンより小さい電気陰性度を有する金属元素を含み、かつ層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であり、かつ層間に水素イオン以外の交換性陽イオンを有する層状化合物を含む。第一の実施形態では、層状化合物は、層間の交換性陽イオンが水素イオン以外であるため、リン酸ジルコニウムは交換性陽イオンが水素以外に置換されていることが好ましい。

[0014] 第二の実施形態に係る非水電解質電池用無機粒子混合物は、第一の無機粒子と第二の無機粒子の混合物であり、第一の無機粒子は、第一の実施形態に係る層状化合物であり、かつ第二の無機粒子の平均粒子径は、第一の無機粒子の平均粒子径より大きい。

[0015] 第三の実施形態に係る非水電解質電池は、層状化合物を含み、３．０Ｖ以上４．３５Ｖ以下の電圧かつ５０℃以上の温度で充放電を４０サイクル繰り返したときの放電容量維持率が９０％以上である。寿命特性又は安全性に優れる非水電解質電池の構成が、層状化合物と４０サイクル後での９０％以上の放電容量維持率により特定される。非水電解質電池の充放電については、６０サイクル繰り返したときの放電容量維持率が７５％以上であることが好ましく、１００サイクル繰り返したときの放電容量維持率が６０％以上であることがより好ましい。

[0016] 上記で説明された実施形態における構成要素について以下に説明する。

[0017] ［非水電解質電池］

[0018] 非水電解質電池は、正極、負極、セパレータ、非水電解液、外装体等の電池構成材料を具備しており、かつ電池構成材料の少なくとも１つには、非水電解質電池の寿命特性又は安全性に影響する物質を吸着する非水電解質電池用無機粒子（以下、「第一の無機粒子」という）を含む。第一の無機粒子は、非水電解質電池の寿命特性又は安全性に影響する物質を吸着することができる吸着剤としても、使用されることができる。

これらの電極構成材料については、例えば包材又は外装体にはアルミニウム等が、正極活物質にはニッケル、コバルト、マンガン、鉄、亜鉛、銅、アルミニウム等が用いられ、また集電箔には銅、アルミニウム等が用いられる

。

[0019] 非水電解質電池の構成材料に含まれる第一の無機粒子は、マンガンよりも電気陰性度が小さい金属元素を少なくとも結晶構造に含み、層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であり、かつ層間に交換性陽イオンを有する非金属性層状化合物である。

非金属性層状化合物は、電池性能を決める主体であるＬｉイオンに何ら作用を及ぼさない。

[0020] 第一の無機粒子の結晶構造については、層状構造を有することによって、リチウムイオン以外の微量の溶出した金属イオンを選択的に効率的に吸着することができる。具体的なメカニズムについては推察の域を出ないが、層状構造を持つことで、金属イオンにとっての比表面積が増大し、金属イオンの吸着サイトが増大することによるものであると考えられる。また、層状構造を有することによって、吸着したイオンの安定化に寄与しているものと考えられる。また、吸着する対象の溶出イオンが二価以上の金属イオンであり、一方で電池性能を決める主体であるＬｉイオンは一価であることから、Ｌｉイオンは対象の溶出イオンに比べて相対的に層状化合物へ吸着し難く、層状化合物は溶出イオンを選択的に吸着できるためであると考えられる。

特に、層状化合物の層間距離は、Ｘ線回折又は電子線回折によって測定される面間隔として定義され、その距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であると、金属イオンを効率的に吸着することができることが分かった。その下限はＬｉイオンを吸着させ難くする観点から、０．５０ｎｍ以上であることが好ましく、より好ましくは０．８０ｎｍ以上である。また上限については、溶出イオンの吸着の観点から１．８ｎｍ以下であることが好ましく、１．５ｎｍ以下であることがより好ましい。その面間隔は、上記の範囲のうち、揃った面間隔を持つ必要はなく、ゆらぎがあってもよい。すなわち、Ｘ線回折又は電子線回折における層間距離の対応するピークはブロードである方が好ましく、ダブルピーク又はトリプルピークでもよい。このような面間隔にゆらぎのある層状化合物は、例えば、ＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）像から

層間距離を測定することができる。

[0021] また、層状化合物の層状構造については、結晶構造における複数の層の間に交換性陽イオンを保持した構造である。交換性陽イオンの元素としては、水素イオン、アンモニウムイオン、及び金属イオンを挙げることができる。金属イオンとしては、吸着剤から拡散する金属イオンが安定であることが好ましく、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンに属する元素がより好ましく、アルカリ金属とアルカリ土類金属としては、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｌｉ、Ｎａ、Ｋ、Ｒｂ、Ｃｓ等が挙げられる。

これらの結晶構造における複数の層の間に保持された交換性陽イオンは一部、水で置換されていてもよく、イオン化していない有機分子で置換されていてもよい。

交換性陽イオンが上記の元素等であることによって、交換性陽イオンは陽イオンとして電解液へと拡散し、その吸着剤にできた空きサイトは負に帯電し、正極活物質や集電箔などの電池構成材料から溶出した金属イオンが吸着する。溶出金属イオンよりも相対的に電気陰性度が小さい交換性陽イオンが電解液へと拡散し、溶出金属イオンが吸着されるイオン交換が起きることによって、電池内部の系全体の電荷バランスは保たれる。すると、電池内部の系全体のポテンシャルは吸着後の方が安定になる。結果として電池構成材料から溶出した金属イオンが減少することになる。

[0022] さらに、層状化合物は、電池構成材料から溶出する金属イオンよりも電気陰性度が低い金属元素を予め吸着剤の結晶構造中に含んでいればよい。

それにより、万が一、層状化合物が交換性陽イオンをすべて消費しても、他の電池構成材料から溶出する金属を効率よく減少できる点で好ましい。

これは、層状化合物の結晶構造中に含まれる上記金属元素の方が、他の電池構成材料から

溶出する金属イオンよりも陽イオンとして安定であることに起因して、

電解液中に拡散しやすいためであると推測される。

[0023] 電気陰性度が小さい金属元素としては、電池構成材料中で電気陰性度が最

も小さいマンガンよりも電気陰性度が小さいものが好ましい。中でも、無機粒子の結晶構造に含まれる元素は、イオンになった際に二価以上であることが好ましい。それにより、マンガンよりも電気陰性度が小さい金属元素は、一価のリチウムよりも無機粒子の結晶構造に留まり易くい。結果、交換性陽イオンのみがイオン交換に基づく吸着を起こし、電池構成材料からの溶出金属イオンだけを効果的に吸着することができる。

マンガンよりも電気陰性度が小さい金属元素としては、例えば、Ｎｂ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓｃ、Ｙ、ランタノイド、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａが挙げられる。

[0024] ここで、電気陰性度とは、ポーリング（Ｐａｕｌｉｎｇ）の電気陰性度により定義されるものを意味する。

[0025] 非水電解質電池は、５ｐｐｍのMn^{2+}イオンと、１ｍｏｌ／Ｌの$LiPF_6$と、環状及び／又は鎖状カーボネートとの混合液１００質量部に対し、０．０３５質量部を２３℃の雰囲気下で６時間浸漬されたときのMn^{2+}イオンの吸着率が５％以上である第一の無機粒子を含むことが好ましい。

[0026] Mn^{2+}イオンの吸着率は、混合液中の初期Ｍｎ濃度と、混合液に第一の無機粒子を前記の条件で浸漬後濾過することにより得られる濾液中のＭｎ濃度の差を、前記の初期Ｍｎ濃度で除してから、１００を乗じることにより得られる値である。

[0027] 寿命特性又は安全性に優れる非水電解質電池の構成は、上記で説明された第一の無機粒子のように、Ｌｉイオンが過剰に存在する状況下においても極めて微量（例えば、ｐｐｍオーダーの濃度）なMn^{2+}イオンを選択的に吸着できる第一の無機粒子を電池内に含むことによって特定される。

[0028] ５ｐｐｍのMn^{2+}イオンと、１ｍｏｌ／Ｌの$LiPF_6$と、環状及び／又は鎖状カーボネートとの混合液１００質量部に対し、０．０３５質量部を２３℃の雰囲気下で６時間浸漬されたときのMn^{2+}イオンの吸着率が５％以上である第一の無機粒子としては、例えば、Ｎｂ、Ｔａ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓｃ、Ｙ、ランタノイド、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ等の元素を含む材料

が挙げられる。その中でも、ケイ酸カルシウム水和物、又はリン酸ジルコニウムが特に好ましい。

[0029] 環状及び／又は鎖状カーボネートは、後述の非水電解質に用いられる非水溶媒として説明される通りである。

[0030] Mn^{2+}イオンの吸着率を測定するための混合液は、エチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを体積比１：２で混合した混合溶媒に、$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解して、さらにトリフルオロメタンスルホン酸マンガン〔$Mn(CF_3SO_3)_2$〕を、Ｍｎの濃度が５ｐｐｍとなるように溶解することにより形成されることが好ましい。

[0031] 第一の無機粒子のMn^{2+}イオンの吸着率を測定するための条件は、実施例で詳細に説明される。

[0032] 加えて、第一の無機粒子は、非水電解質の分解生成物であるフッ化水素（ＨＦ）を除去できることがより好ましい。ＨＦを効果的に除去することによって、ＨＦによる正極活物質や集電箔などの電池構成材料からの金属の溶出を抑制することができる。ＨＦを吸着剤が効果的に除去するためには、マンガンよりも小さい電気陰性度を有する金属元素の中でも安定なフッ化物を作る元素がより好ましく、具体的な元素としては、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｓｃ、Ｙ、ランタノイド、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、及びＢａが挙げられる。マンガンよりも電気陰性度が小さい金属元素を結晶構造に含む無機粒子は、高い金属イオン吸着能を示すが、より吸着能を高めるためには、上記の元素の中でも、電気陰性度がより小さいことが好ましく、アルカリ金属又はアルカリ土類金属に属する元素がより好ましく、アルカリ土類金属に属する元素がさらに好ましく、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａが特に好ましい。

[0033] 電解液中で安定して金属イオンの吸着やＨＦの除去をするためには、第一の無機粒子は、結晶構造に酸素原子を含んでいることが好ましく、結晶構造に含まれるマンガンよりも電気陰性度が小さい金属元素が酸素原子と結合していることがより好ましい。

[0034] さらに電解液中で安定して金属イオンの吸着やＨＦの除去をするためには

、第一の無機粒子は、結晶構造にケイ素原子を含んでいることが好ましく、結晶構造に含まれるケイ素元素が酸素原子と結合していることがより好ましい。

[0035] このような観点から、８００ｐｐｍのＨＦと、１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰＦ$_6$と、環状及び／又は鎖状カーボネートとの混合液１００質量部に対して、無機粒子８質量部を２３℃の雰囲気下で５分間浸漬したときに、混合液中のＨＦ濃度が１０ｐｐｍ未満であることが好ましい。

[0036] 環状及び／又は鎖状カーボネートは、後述の非水電解質に用いられる非水溶媒として説明される通りである。ＨＦ濃度の測定に使用される混合液は、エチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを体積比１：２で混合した混合溶媒に、ＬｉＰＦ$_6$を１ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解して、さらにＨＦを８００ｐｐｍの濃度となるように溶解することにより形成されることが好ましい。第一の無機粒子を混合液に浸漬したときのＨＦ濃度を測定するための条件は、実施例で詳細に説明される。

[0037] マンガンよりも電気陰性度の小さい元素は、無機粒子１モルに対してモル比として０．２～０．８の割合で含まれることが好ましい。その下限は０．２５以上であることがより好ましく、さらに好ましくは０．３以上であることが好ましい。その上限としては０．７５以下であることが好ましく、０．７以下であることがさらに好ましい。

[0038] 第一の無機粒子は非金属性、すなわち半導体または絶縁体であることが好ましい。特にその電気抵抗率については１０^{3}Ω・ｍ以上であることが好ましい。電気抵抗率が１０^{3}Ω・ｍ以上の半導体又は絶縁体は、電池内における充放電特性又は安全性を悪化させないため好ましい。

[0039] また、第一の無機粒子の平均二次粒子径（Ｄ５０）については、０．０５μｍ～４．０μｍであることが好ましい。その下限については０．１μｍ以上であることがより好ましく、０．２μｍ以上がさらに好ましい。また、その上限については３．５μｍ以下であることがより好ましく、３．０μｍ以下であることがさらに好ましい。平均二次粒子径を上記範囲内に調整すると

、非水電解質電池のエネルギー密度が高まる傾向にある。なお、一次粒子径については特に制限されないが、１０ｎｍ～２．０μｍが好ましい。

[0040] 第一の無機粒子は水と接触させた際、膨潤力が１０ｍｌ／２ｇ以下であることが好ましい。膨潤力は、１００ｍｌの精製水中で試料２ｇが吸水膨潤して占める、乱れていない沈降体積として評価する。膨潤力が１０ｍｌ／２ｇ以下であることによって、第一の無機粒子は、電池内に存在する水分又は電解液を吸水膨潤して電池特性の低下を招くことなく、使用されることができる。

[0041] 第一の無機粒子の平均二次粒子径（Ｄ５０）を０．０５μｍ～４．０μｍの範囲内に制御する方法としては、特に限定されないが、従来公知の方法、例えば、軸流型ミル法、アニュラー型ミル法、ロールミル法、ボールミル法、ジェットミル法、容器回転式圧縮剪断型ミル法、磁器乳鉢で粉砕する方法等が挙げられる。

[0042] 第一の無機粒子の形状は、球状、板状、針状などでよく、好ましくは板状又は針状であるが、アスペクト比に関しては問わない。

[0043] 第一の無機粒子のＢＥＴ比表面積は、３ｍ^2／ｇ以上であることが好ましい。ＢＥＴ比表面積が３ｍ^2／ｇ以上であることによって、非水電解質電池の寿命特性又は安全性をより向上させることができる。また、ＢＥＴ比表面積は、３ｍ^2／ｇ以上であり、かつ２０００ｍ^2／ｇ以下であることがより好ましい。ＢＥＴ比表面積が２０００ｍ^2／ｇを超える場合には、第一の無機粒子が凝集し易くなり、非水電解質電池のエネルギー密度が低下する傾向にある。

[0044] 第一の無機粒子は、非水電解質電池用材料として用いたときに、安定した吸着性能を示すために、電池の圧縮等の外力によって変形、破砕しないように一定以上の硬度が必要である。上記の観点から第一の無機粒子のモース硬度は１を超えることが好ましい。

[0045] 吸着材として使用されることができる具体的な第一の無機粒子、すなわち、マンガンよりも電気陰性度が小さい金属元素を少なくとも結晶構造に含み、層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であり、かつ層間に交換性陽

イオンを有する非金属性層状化合物としては、特に制限されないが、例えば、リチウムイオン以外の微量の金属イオンを選択的に吸着する材料、フッ化水素（ＨＦ）の吸着能を有する材料がよく、より詳しくは、ケイ酸カルシウム水和物、リン酸ジルコニウム、リン酸チタニウム、チタン酸塩、ニオブ酸塩、ニオブ・チタン酸塩等が挙げられる。

[0046] 上記で説明された第一の無機粒子は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0047] なお、吸着剤として使用される第一の無機粒子は、非水電解質電池において、外装体、正極、負極及びセパレータを含む正極と負極の間の任意の位置に存在することで、より効果的に溶出した金属イオンの悪影響を低減できる。よって、第一の無機粒子を含む吸着剤は、正極、負極及びセパレータに含有されることが好ましく、非水電解質電池の製造工程の汎用性に優れることから、セパレータに含有されることがより好ましい。

[0048] 非水電解質電池は、上記で列挙された第一の無機粒子の中でも、寿命特性又は安全性をさらに向上させるという観点から、ケイ酸カルシウム水和物又はリン酸ジルコニウムを電池内に含有することがより好ましい。

[0049] また、非水電解質電池は、正極、負極、非水電解質、セパレータ、及び外装体の少なくとも一つが、吸着剤又は吸着層として第一の無機粒子を含有することがより好ましい。

[0050] 第一の無機粒子は、これらの電池構成材料の１つのみに含有させてもよく、２つ以上に含有させてもよい。

[0051] ［ケイ酸カルシウム水和物］

ケイ酸カルシウム水和物は、$CaO-SiO_2-H_2O$系の化合物と呼ばれる材料群である。

[0052] ケイ酸カルシウム水和物としては、結晶性のものとして、高温相を含めて約２５種類が知られている。ケイ酸カルシウム水和物は層状構造を持つことがより好ましい。具体的な例としては、トバモライト系、ジャイロライト系等のケイ酸カルシウム水和物が挙げられる。

[0053] トバモライト系としては、トバモライト（９Å、１１Å、１４Å等）、タカラナイト、プロンビエライト、トバモライト前駆体としても知られる低結晶質ケイ酸カルシウム水和物（以下「ＣＳＨ」という」等が挙げられ、ジャイロライト系としては、ジャイロライト、トラスコット石、ジャイロライト合成時に中間相として生成するＺ相（Ｚ－ｐｈａｓｅ）等が挙げられる。これらの中で層状のケイ酸カルシウム水和物としては、トバモライト系が好ましい。

ケイ酸カルシウム水和物が、トバモライト系であることは、粉末Ｘ線回折の回折パターンにおいて、２８～３０°（２θ）に（２２０）面の回折ピークを示すこと等から識別することができる。

[0054] また、トバモライト系の中でも、層間距離の秩序性が低い（結晶性が低い）ものがより好ましい。このような層状のケイ酸カルシウム水和物としては、特に限定されないが、低結晶質ケイ酸カルシウム水和物（ＣＳＨ）等が挙げられる。ＣＳＨは、粉末Ｘ線回折の回折パターンで、２９．１～２９．６°（２θ）付近に比較的ブロードな回折ピークを示すことから、存在の有無を識別することができる。ＣＳＨのような層間距離の秩序性が低い（結晶性が低い）層状のケイ酸カルシウム水和物が、前述の金属イオンの悪影響を低減できる理由は定かでないが、層間距離が或る分布を持つことで、様々な種類の金属イオンに対して作用するためと推定される。層間距離の秩序性（結晶性）は、例えば、粉末Ｘ線回折における（００２）面由来の回折ピークの強度として現れる。より具体的には、層間距離の秩序性が高い（結晶性が高い）ほど回折ピークが明瞭となる。すなわち、層状のケイ酸カルシウム水和物において、粉末Ｘ線回折において、６～９°（２θ）に現れる（００２）面由来の回折ピークがより不明瞭であるものが、より好ましい。

[0055] より具体的には、粉末Ｘ線回折において、２８～３０°（２θ）に現れる（２２０）面の回折ピーク強度Ｉ（２２０）に対する６～９°（２θ）に現れる（００２）面の回折ピーク強度Ｉ（００２）の比〔Ｉ（００２）／Ｉ（２２０）〕の値が好ましくは１以下であり、より好ましくは、０．５以下で

あり、更に好ましくは、０．３５以下である。回折ピーク強度Ｉ（２２０）に対する（００２）面の回折ピーク強度Ｉ（００２）の比〔Ｉ（００２）／Ｉ（２２０）〕を、このような値にすることで、非水電解質電池の寿命特性又は安全性はより優れる傾向がある。

[0056] また、ケイ酸カルシウム水和物は、結晶内に水分子を有している。結晶内に含まれている水分子の重量割合は、例えば、熱分析法、具体的には、ＴＧ－ＤＴＡ（示差熱・熱重量同時測定）で、１００℃～３００℃付近に、水和水を含む際の吸熱ピークと共に、確認される水分子の重量減少量から測定することができる。ただし、層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下である限り、吸着剤としての機能に何ら影響を与えないため、ケイ酸カルシウムの結晶中に存在する水分子の含有量について問わない。脱水の方法としては、例えば、溶媒による脱水又は熱処理による脱水が挙げられる。また、脱水によって空いたケイ酸カルシウム水和物の吸着サイトは、有機分子又は金属イオンで置換されていてもよい。

[0057] ケイ酸カルシウム水和物は、Ｃａ又はＳｉ元素の一部を他の元素で置換してもよい。置換元素については、特に制限されないが、例えば、トバモライト系において、一部のＳｉ元素をＡｌ元素に置換し、更に、電荷補償のためにＮａ、Ｋ元素等も同時に導入することができる。この場合、粉末Ｘ線回折の回折パターンにおいて、２８～３０°（２θ）に（２２０）面の回折ピークが現れるものを用いることが好ましい。

[0058] 他の元素への置換量は、結晶構造を保持するために、置換前のＳｉ及びＡｌ元素の合計量に対し、４０モル％以下であることが好ましい。

[0059] また、ケイ酸カルシウム水和物の平均二次粒子径（Ｄ５０）については、０．０５μｍ～４．０μｍであることが好ましく、０．１μｍ～３．５μｍであることがより好ましく、０．２μｍ～３．５μｍであることがさらに好ましい。平均二次粒子径を上記範囲内に調整すると、非水電解質電池のエネルギー密度が高まる傾向にある。なお、一次粒子径については特に制限されないが、１０ｎｍ～２．０μｍが好ましい。

[0060] ケイ酸カルシウム水和物の平均二次粒子径（Ｄ５０）を前記範囲内に制御する方法としては、特に限定されないが、従来公知の方法、例えば、軸流型ミル法、アニュラー型ミル法、ロールミル法、ボールミル法、ジェットミル法、容器回転式圧縮剪断型ミル法、磁器乳鉢で粉砕する方法等が挙げられる。

[0061] また、ケイ酸カルシウム水和物は、特に限定されないが、酸やアルカリ処理などの方法で、後処理されてもよい。

また、ケイ酸カルシウム水和物は、特に限定されないが、他の成分を含有していてもよい。他の成分の含有量は、０～５０％の範囲であればよい。他の成分は、ケイ酸カルシウム水和物の化学構造又は結晶構造が維持されれば特に制限されないが、例えば、調湿のため、シリカゲル等の乾燥剤を含んでいてもよい。

[0062] ケイ酸カルシウム水和物のＢＥＴ比表面積は、１０m^2／ｇ以上であることが好ましい。ＢＥＴ比表面積が１０m^2／ｇ以上であることによって、非水電解質電池の寿命特性又は安全性をより向上させることができる。また、ＢＥＴ比表面積は、１０m^2／ｇ以上であり、かつ２０００m^2／ｇ以下であることがより好ましい。ＢＥＴ比表面積が２０００m^2／ｇを超える場合には、ケイ酸カルシウム水和物が凝集し易くなり、非水電解質電池のエネルギー密度が低下する傾向にある。

[0063] ケイ酸カルシウム水和物の製造方法は、特に制限されることなく、従来公知の方法でよいが、例えば、珪酸質原料と石灰質原料とを水中に分散させた後、高温・高圧条件下で養生する水熱合成技術などが挙げられる。

[0064] 珪酸質原料としては、その中のSiO_2の含有量が５０質量％以上の原料を言う。例えば、結晶質の珪石、珪砂、石英含有率の高い岩石等；又は珪藻土、シリカヒューム、フライアッシュ、及びカオリン質粘土、モンモリロナイト質粘土等の天然の粘土鉱物若しくはそれらの焼成物等である。珪酸質原料として、水ガラス等のケイ酸水溶液を用いることもできる。

[0065] 石灰質原料とは、酸化物換算でＣａＯを５０質量％以上含む原料であり、

生石灰、消石灰等を言う。さらに、石灰質原料として、カルシウムを含む高純度な硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、塩化物等も利用できる。さらに、これらに加えて、カルシウム成分を主体とするセメント類、すなわち普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、ビーライトセメント、各種アルミナセメント等も石灰質原料として用いることができる。

[0066] トバモライト、ジャイロライト等の結晶質の層状ケイ酸カルシウム水和物を合成する際には、水熱合成条件として、１５０℃～２５０℃付近の飽和水蒸気下での養生、すなわちオートクレーブを用いた養生を利用できる。低結晶質ケイ酸カルシウム水和物（ＣＳＨ）を合成するための合成温度としては、１５０℃以下が好ましく、より好ましくは１００℃以下、さらに好ましくは室温付近である。

[0067] 一般に、ＣＳＨはポルトランドセメント等を水和して得られるセメント硬化体の主成分であることが報告されている。すなわち、ＣＳＨとしてセメントを水和して得られる水和物をケイ酸カルシウム水和物として用いることもできる。この場合、十分に水和した硬化体を前述した方法で粉砕して、粉砕物をそのまま用いることができる。

[0068] 次に、ケイ酸カルシウム水和物の珪酸質原料（SiO_2）と石灰質原料（ＣａＯ）のＣａ／Ｓｉ元素比（以下、単に「Ｃ／Ｓ比」という。）について説明する。

ケイ酸カルシウム水和物のＣ／Ｓ比は、０．３以上、２．０以下であることが好ましい。Ｃ／Ｓ比が０．３以上であることで、非水電解質電池の寿命特性又は安全性がより向上する傾向にある。また、Ｃ／Ｓ比が２．０を超えると層状構造が形成し難くなるため、溶出金属イオンの悪影響を除外する吸着能力が低下する傾向がある。また、Ｃ／Ｓ比は、０．６以上、２．０以下であることがより好ましい。

ケイ酸カルシウム水和物のＣ／Ｓ比は、一般的な元素分析法、例えば、硝酸等の酸で分解した後にＩＣＰ発光分光分析を行うことで、測定することができる。

[0069] 上記で説明されたケイ酸カルシウム水和物は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0070] なお、ケイ酸カルシウム水和物は、非水電解質電池において、正極、負極及びセパレータを含む正極と負極の間の任意の位置に存在することで、より効果的に析出した金属イオンの悪影響を低減できる。よって、ケイ酸カルシウム水和物は、正極、負極及びセパレータに含有されることが好ましく、非水電解質電池の製造工程の汎用性に優れることから、セパレータに含有されることがより好ましい。

[0071] [リン酸ジルコニウム]

リン酸ジルコニウムには、非晶質、層状構造および網目構造を取る結晶質のものがある。リン酸ジルコニウムとしては、これらの中でも金属吸着能力及びＨＦ除去能力に優れることから層状構造を取る層状リン酸ジルコニウムである$Zr_2(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$が好ましい。

[0072] リン酸ジルコニウムは、Ｚｒ元素、Ｐ元素の一部、Ｈ元素の一部及び／または全部を他の元素で置換してもよい。置換元素については、層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であり、かつ層間に交換性陽イオンが保持されれば、特に制限されないが、例えば、一部のＺｒ元素をＨｆ元素に置換することができる。一部のＺｒ元素をＨｆ元素に置換することで、金属吸着能力をより高くすることができる。また、Ｈ元素の一部及び／または全部をＬｉイオン等のアルカリ金属、アンモニウムイオン及びオキソニウムイオン等の１価の陽イオンに置換することができる。Ｈ元素をＬｉイオンで置き換えることで、非水電解質電池の寿命特性又は安全性をより向上することができる。

[0073] また、リン酸ジルコニウムは、結晶内に水分子を有している。結晶内に含まれている水分子の重量割合は、例えば、熱分析法、具体的には、ＴＧ－ＤＴＡ（示差熱・熱重量同時測定）で、１００℃～３００℃付近に、水和水を含む際の吸熱ピークと共に、確認される水分子の重量減少量から測定することができる。ただし、層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下である限

り、吸着剤としての機能に何ら影響を与えないため、リン酸ジルコニウムの結晶中に存在する水分子の含有量について問わない。脱水の方法としては、例えば、溶媒による脱水又は熱処理による脱水が挙げられる。また、脱水によって空いたリン酸ジルコニウムの吸着サイトは、有機分子又は金属イオンで置換されていてもよい。

[0074] リン酸ジルコニウムの製造方法は、特に制限されることなく、従来公知の方法でよいが、例えば、原料を水中で混合後、常圧下で加熱して製造する湿式法、水中または水を含有した状態で原料を混合後、加圧加湿して製造する水熱法が挙げられる。

[0075] 湿式法の製造方法は、具体的には、ジルコニウム化合物を含有する水溶液とリン酸及び／またはその塩を含有する水溶液とを混合して沈殿物を生じさせ、熟成することにより製造される。

[0076] 製造工程において、所望により、シュウ酸化合物を添加してもよい。シュウ酸化合物の添加により、より速く、効率的に製造可能となる。

当該熟成は、常温で行ってもよいが、熟成を早めるため９０℃以上の湿式常圧で行うことが好ましく、常圧よりも高い圧力雰囲気で１００℃を超える条件である水熱条件で行ってもよい。水熱条件で層状リン酸ジルコニウムを製造する場合は、１３０℃以下で行うことが製造コストの面から好ましい。

[0077] リン酸ジルコニウムを製造するときの時間は、当該層状構造が得られれば特に制限されない。例えば、リン酸及び／またはその塩とジルコニウム化合物とを混合させて沈殿を生じさせた後、熟成させることでリン酸ジルコニウムが得られる。熟成の時間は温度により異なり、９０℃の場合は４時間以上が好ましい。熟成時間は、生産性の観点から２４時間以内であることが好ましい。

[0078] 製造したリン酸ジルコニウムは、さらにろ別し、よく水洗後、乾燥、粉砕することで微粒子状のリン酸ジルコニウムが得られる。

[0079] リン酸ジルコニウムの合成原料として使用できるジルコニウム化合物としては、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、炭酸ジル

コニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、及びオキシ塩化ジルコニウムなどが挙げられ、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムが好ましく、反応性や経済性などを考慮すると、オキシ塩化ジルコニウムがより好ましい。

[0080] 層状リン酸ジルコニウムの合成原料として使用できるリン酸またはリン酸塩としては、リン酸、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、及びリン酸アンモニウムなどが例示され、リン酸が好ましく、質量濃度で７５％～８５％程度の高濃度のリン酸であることがより好ましい。

[0081] リン酸ジルコニウムの合成原料として使用できるシュウ酸化合物としては、シュウ酸２水和物、シュウ酸アンモニウム、シュウ酸水素アンモニウムなどが挙げられ、シュウ酸２水和物がより好ましい。

[0082] リン酸ジルコニウムの各種合成原料の配合割合について以下に述べる。

リン酸またはリン酸塩の配合割合は、ジルコニウム化合物に対する仕込みのモル比率で、２～３が好ましく、２．１～２．６であることがより好ましい。この比率にすることで、層状リン酸ジルコニウムが収率よく製造される。

[0083] シュウ酸の配合割合は、ジルコニウム化合物に対するモル比率で、２．５～３．５であることが好ましく、２．８～３．０であることがより好ましい。この比率にすることで、リン酸ジルコニウムの製造が容易になる。

[0084] リン酸ジルコニウムを製造するときの反応スラリー中の固形分濃度は、３質量％以上が好ましく、生産コストを考慮すると７％～１５％であることがより好ましい。

[0085] また、リン酸ジルコニウムの平均二次粒子径（Ｄ５０）については、０．０５μｍ～４．０μｍであることが好ましく、０．１μｍ～３．５μｍであることがより好ましく、０．２μｍ～３．０μｍであることがさらに好ましい。平均二次粒子径（Ｄ５０）を上記範囲内に調整すると、非水電解質電池のエネルギー密度が高まる傾向にある。

リン酸ジルコニウムの平均二次粒子径を前記範囲内に制御する方法として

は、特に限定されないが、前述したケイ酸カルシウム水和物の平均二次粒子径を制御する方法が同様に適用できる。

[0086] また、リン酸ジルコニウムは、特に限定されないが、酸又はアルカリ処理などの方法で、後処理されてもよい。

[0087] また、リン酸ジルコニウムは、特に限定されないが、他の成分を含有していてもよい。他の成分の含有量は、０～５０％の範囲であればよい。他の成分は、層状リン酸ジルコニウムの化学構造又は結晶構造が維持されれば特に制限されないが、例えば、調湿のため、シリカゲル等の乾燥剤を含んでいてもよい。

[0088] リン酸ジルコニウムのＢＥＴ比表面積は、３m^2／ｇ以上であることが好ましい。ＢＥＴ比表面積が３m^2／ｇ以上であることによって、非水電解質電池の寿命特性又は安全性をより向上させることができる。また、ＢＥＴ比表面積は、１０m^2／ｇ以上であり、かつ２０００m^2／ｇ以下であることがより好ましい。ＢＥＴ比表面積が２０００m^2／ｇを超える場合には、リン酸ジルコニウムが凝集し易くなり、非水電解質電池のエネルギー密度が低下する傾向にある。

[0089] ［第二の無機粒子］

また、第二の実施形態では、非水電解質電池用無機粒子である第一の無機粒子を含む層にはさらに第二の無機粒子を含むことが好ましい。非水電解質電池用無機粒子は電池内の金属を吸着し、非水電解質電池の寿命を伸ばし、安全性を高めることができる。しかしながら、粒子が凝集している場合には、電解液との接触面積が減少し、良好な金属吸着特性を示すことが困難となる。これを防ぐため、第二の無機粒子を非水電解質用無機粒子と混合することが好ましい。第二の無機粒子を非水電解質用無機粒子と混合することで、非水電解質電池用無機粒子の凝集を防ぎ、吸着特性を最大限発揮し、良好な金属吸着特性を発現することが可能になる。

第二の無機粒子は非金属性、すなわち半導体または絶縁体であることが好ましい。特にその電気抵抗率については10^3Ω・ｍ以上であることが好まし

い。電気抵抗率が１０^{3}Ω・ｍ以上の半導体又は絶縁体は、電池内における充放電特性又は安全性を損なわないため好ましい。

[0090] 上記で説明された層状化合物を含む第一の無機粒子と第二の無機粒子との混合物において、第一の無機粒子の分散性を向上させるという観点から、ＳＥＭ観察により得られる第二の無機粒子の平均粒子径は、ＳＥＭ観察により得られる第一の無機粒子の平均粒子径より大きい。

[0091] 本明細書では、無機粒子の平均粒子径とは、ｎ個の無機粒子の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察において、個別粒子画像の中心を通って横断する最短線分の長さの和をｎで除することにより得られる平均厚みを意味する。無機粒子の平均粒子径は、例えば、無機粒子の乾燥粉末のＳＥＭ観察、又は無機粒子を含む分散液をセパレータに塗工し、乾燥して得られる塗工層の断面のＳＥＭ観察において、２０個の無機粒子の厚みを測定し、合計厚みを２０で除することにより算出される。

なお、本明細書では、ＳＥＭ観察により得られる「無機粒子の平均粒子径」は、無機粒子含有分散液の粒度分布測定により得られる「無機粒子の平均二次粒子径（Ｄ５０）」と区別されるものである。

[0092] 第一の無機粒子の分散性の観点から、第二の無機粒子の形状は、板状であることが好ましい。同様の観点から、第一の無機粒子と第二の無機粒子を含む混合物については、層状化合物と対応する第一の無機粒子の平均粒子径は、０．０１μｍ以上２μｍ以下であり、かつ第二の無機粒子の平均粒子径は、０．１μｍ以上３μｍ以下であることが好ましく、第一の無機粒子の平均粒子径は０．０２μｍ以上１μｍ以下であり、かつ第二の無機粒子の平均粒子径は０．５μｍ以上２μｍ以下であることがより好ましい。

[0093] また、第二の無機粒子の平均二次粒子径（Ｄ５０）については、０．１μｍ～５．０μｍであることが好ましい。その下限については０．２μｍ以上であることがより好ましく、０．３μｍ以上がさらに好ましい。また、その上限については４．５μｍ以下であることがより好ましく、４．０μｍ以下であることがさらに好ましい。平均二次粒子径（Ｄ５０）を上記範囲内に調

整すると、非水電解質電池のエネルギー密度が高まる傾向にある。なお、一次粒子径については特に制限されないが、１０ｎｍ～３．０μｍが好ましい。

[0094] 第二の無機粒子の平均二次粒子径（Ｄ５０）を０．１μｍ～５．０μｍの範囲内に制御する方法としては、特に限定されないが、従来公知の方法、例えば、軸流型ミル法、アニュラー型ミル法、ロールミル法、ボールミル法、ジェットミル法、容器回転式圧縮剪断型ミル法、磁器乳鉢で粉砕する方法等が挙げられる。

[0095] 第二の無機粒子の形状は、板状、鱗片状、針状、柱状、球状、多面体状、塊状などでよい。非水電解質電池用無機粒子である第一の無機粒子の分散性の観点からは、第二の無機粒子は、好ましくは板状又は針状であるが、アスペクト比に関しては問わない。

[0096] 第二の無機粒子のＢＥＴ比表面積は、０．１m^2／ｇ以上であることが好ましい。ＢＥＴ比表面積が０．１m^2／ｇ以上であることによって、第一の無機粒子の分散性をより向上させることができる。また、ＢＥＴ比表面積は、１m^2／ｇ以上であり、かつ２００m^2／ｇ以下であることがより好ましい。ＢＥＴ比表面積が２００m^2／ｇを超える場合には、第二の無機粒子が凝集し易くなり、電池の寿命特性又は安全性の向上効果が低下する傾向にある。

[0097] 上記で説明された第二の無機粒子は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0098] 第二の無機粒子は、好ましくは、層状複水酸化物（Ｍｇ－Ａｌタイプ、Ｍｇ－Ｆｅタイプ、Ｎｉ－Ｆｅタイプ、Ｌｉ－Ａｌタイプ）、層状複水酸化物－アルミナシリカゲル複合体、ベーマイト、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化鉄、オキシ水酸化鉄、ヘマタイト、酸化ビスマス、酸化スズ、酸化チタン、酸化ジルコニウムなどの陰イオン吸着材、ヒドロキシアパタイトなどの陽イオン吸着材、ゼオライト、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、石膏、硫酸バリウムなどの炭酸塩および硫酸塩、アルミナ三水和物（ＡＴＨ）、ヒュームドシリカ、沈殿シリカ、ジルコニア、イットリア

などの酸化物系セラミックス、窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス、水酸化マグネシウム、シリコンカーバイド、タルク、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、アメサイト、ベントナイトなどの層状シリケート、アスベスト、ケイ藻土、ガラス繊維、合成層状シリケート、例えば、雲母またはフルオロ雲母、中性層状シリケート、例えば、ヘクトライト、サポナイト、またはバーミキュライト、ナノクレイ、インターカレーションおよび剥離を改善する改良剤を含有する天然または合成層状シリケート、ホウ酸亜鉛、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム、SiO_2－MgO（ケイ酸マグネシウム）、水酸化マグネシウム、SiO_2－CaO（ケイ酸カルシウム）、ハイドロタルサイト、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ランタン、炭酸セリウム、塩基性酢酸銅および塩基性硫酸鉛からなる群から選択される無機粒子でよい。

[0099] 特に第二の無機粒子が陰イオン吸着材および／または塩基性無機粒子であることが好ましい。第二の無機粒子が陰イオン吸着材であることによって、非水電解質電池用無機粒子の金属吸着能はさらに高まる。また、第二の無機粒子が塩基性無機粒子であることで、ＨＦをより効率的に吸着することができる。

[0100] 陰イオン吸着材としては、限定されないが、例えば、層状複水酸化物（Ｍｇ－Ａｌタイプ、Ｍｇ－Ｆｅタイプ、Ｎｉ－Ｆｅタイプ、Ｌｉ－Ａｌタイプ）、層状複水酸化物－アルミナシリカゲル複合体、ベーマイト、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化鉄、オキシ水酸化鉄、ヘマタイト、酸化ビスマス、酸化スズ、酸化チタン、酸化ジルコニウム等が挙げられる。水分量が比較的少なく、電池の膨れを防ぐ観点から、陰イオン吸着材としては、ベーマイト、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化鉄、オキシ水酸化鉄、ヘマタイト、酸化ランタン、酸化ビスマス、酸化スズ、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジ

ルコニウム等、塩基性無機粒子としては、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム、SiO_2－MgO（ケイ酸マグネシウム）、水酸化マグネシウム、SiO_2－CaO（ケイ酸カルシウム）、ハイドロタルサイト、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ランタン、炭酸セリウム、塩基性酢酸銅および塩基性硫酸鉛が好ましい。陰イオン吸着材および／または塩基性無機粒子は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0101] また、第一の無機粒子と、第二の無機粒子は、例えば、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）観察とＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）分析を組み合わせることで判別される、平均粒子径の異なる２種類以上の無機粒子に対して、Ｘ線又は電子線回折やＴＥＭ（透過型電子顕微鏡）を測定することで、平均粒子径が小さく、かつ、層状構造を有する第一の無機粒子と、平均粒子径が大きく、かつ、層状構造を有さない第二の無機粒子とに、明確に区別することができる。

[0102] ［電池構成材料］

非水電解質電池を形成する電池構成材料は、正極、負極、電極端子、セパレータ、非水電解質、非水電解液、包材、外装体等である。上記で説明された非水電解質電池用無機粒子を含む電池構成材料及び上記で説明された非水電解質電池用無機粒子（第一の無機粒子）と第二の無機粒子の混合物を含む電池構成材料も本発明の一態様である。

[0103] ［セパレータ］

セパレータは、イオンの透過性が高く、かつ正極と負極とを電気的に隔離する機能を有するものであればよい。非水電解質電池に用いられる従来公知のセパレータを用いることができ、特に制限されない。

[0104] 具体的には、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）など）、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリウレタンなどのように、電池中の非水電解質に対して安定であり、かつ電気化学

的に安定な材料で構成された微多孔膜又は不織布などをセパレータとして用いることができる。なお、セパレータは、８０℃以上（より好ましくは１００℃以上）１８０℃以下（より好ましくは１５０℃以下）において、その孔が閉塞する性質（すなわちシャットダウン機能）を有していることが好ましい。よって、セパレータには、融解温度、すなわち、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１の規定に準じて、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定される融解温度が、８０℃以上（より好ましくは１００℃以上）１８０℃以下（より好ましくは１５０℃以下）のポリオレフィンを含む微多孔膜又は不織布を用いることがより好ましい。この場合、セパレータとなる微多孔膜又は不織布は、例えば、ＰＥのみで形成されていても、ＰＰのみで形成されていてもよく、さらには２種類以上の材料を含んでいてもよい。また、セパレータは、ＰＥ製の微多孔膜とＰＰ製の微多孔膜との積層体（例えば、ＰＰ／ＰＥ／ＰＰ三層積層体など）などでもよい。

[0105] なお、上記の微多孔膜としては、例えば、従来から知られている溶剤抽出法、乾式又は湿式延伸法などにより形成された孔を多数有するイオン透過性の多孔質膜（非水電解質電池のセパレータとして汎用されている微多孔膜）を用いることができる。

[0106] 上記で説明された吸着剤（すなわち、上記で説明された非水電解質電池用無機粒子及び非水電解質電池用無機粒子混合物）を含有する非水電解質電池用セパレータも本発明の一態様である。

[0107] セパレータに無機粒子を含有させる場合には、上記の微多孔膜又は不織布中に無機粒子を含有させて、単層構造のセパレータを形成することができるだけでなく、上記の微多孔膜又は不織布を基材として使用し、その片面又は両面に無機粒子を含有する多孔質層を配置して、多層構造のセパレータを形成することもできる。

[0108] 上記で説明された多層構造のセパレータにおいては、基材となる微多孔膜又は不織布が、正極と負極との短絡を防止しつつ、イオンを透過するセパレータ本来の機能を有する層となり、無機粒子を含有する多孔質層が、正極活

物質から非水電解質中に溶出した金属イオンを吸着する役割を担う。このような観点から、非水電解質電池用無機粒子又は非水電解質電池用無機粒子混合物が基材の少なくとも一面に製膜されているセパレータが好ましい。

[0109] また、上記の多層構造のセパレータにおいては、シャットダウン機能を確保するために、上記の基材が、上記の融解温度を有するポリオレフィンを主体とする微多孔膜又は不織布であることが好ましく、上記の融解温度を有するポリオレフィンを主体とする微多孔膜であることがより好ましい。すなわち、多層構造のセパレータは、無機粒子を含有する多孔質層と、上記の融解温度を有するポリオレフィンを主体とする多孔質層とを有していることが特に好ましい。

[0110] なお、上記の多層構造のセパレータにおいては、基材となる不微多孔膜又は不織布と、無機粒子を含有する多孔質層とは一体であってもよく、それぞれが独立の膜であり、電池内で重ね合わせられてセパレータを構成していてもよい。

[0111] 無機粒子を含有する多孔質層と、上記の融解温度を有するポリオレフィンを主体とする多孔質層とを有する多層構造のセパレータにおいて、ポリオレフィンを主体とする多孔質層は、その構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中におけるポリオレフィンの含有量が、５０体積%以上であることが好ましく、７０体積%以上であることがより好ましく、１００体積%以下であることが特に好ましい。

[0112] なお、無機粒子を含有する多孔質層と、上記の融解温度を有するポリオレフィンを主体とする多孔質層とを有する多層構造のセパレータについては、ポリオレフィンを主体とする多孔質層（特に微多孔膜）は、電池内が高温となることによって熱収縮を起こし易い。しかし、上記の多層構造のセパレータにおいては、熱収縮し難い無機粒子を含有する多孔質層が、耐熱層として作用し、セパレータ全体の熱収縮が抑制されるため、より高温下での安全性に優れた非水電解質電池を達成することができる。

[0113] 上記の多層構造のセパレータを使用する場合、無機粒子を含有する層には

、無機粒子同士を結着させるために、又は無機粒子を含有する層と基材（上記の不織布又は微多孔膜）とを結着するために、バインダーを含有させることが好ましい。

[0114] 上記バインダーとしては、特に限定はないが、例えば、セパレータを使用する際に、電解液に対して不溶又は難溶であり、かつ電気化学的に安定なものが好ましい。このようなバインダーとしては、特に限定はないが、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン；フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等の含フッ素樹脂；フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン－テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン－テトラフルオロエチレン共重合体等の含フッ素ゴム；スチレン－ブタジエン共重合体及びその水素化物、アクリロニトリル－ブタジエン共重合体及びその水素化物、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体及びその水素化物、メタクリル酸エステル－アクリル酸エステル共重合体、スチレン－アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル－アクリル酸エステル共重合体、エチレンプロピレンラバー、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル等のゴム類；エチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエステル等の融点及び／又はガラス転移温度が１８０℃以上の樹脂等が挙げられる。

[0115] これらの中でも、樹脂製ラテックスバインダーが好ましい。なお、本明細書において「樹脂製ラテックス」とは樹脂が媒体に分散した状態のものを示す。吸着剤及び樹脂製ラテックスバインダーを含む層を有するセパレータのイオン透過性が低下し難く、高出力特性が得られ易い傾向にある。加えて、異常発熱時の温度上昇が速い場合においても、円滑なシャットダウン性能を示し、また耐熱収縮性が高く、高い安全性が得られ易い傾向にある。

[0116] 樹脂製ラテックスバインダーとしては、特に限定されないが、例えば、脂

肪族共役ジエン系単量体又は不飽和カルボン酸単量体、及びこれらと共重合可能な他の単量体を乳化重合して得られるものが挙げられる。このような樹脂製ラテックスバインダーを用いることにより、電気化学的安定性と結着性がより向上する傾向にある。なお、乳化重合方法としては、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。また、単量体及びその他の成分の添加方法についても、特に限定されず、一括添加方法、分割添加方法、又は連続添加方法の何れも採用することができる。また、一段重合、二段重合又は多段階重合の何れも採用することができる。

[0117] 脂肪族共役ジエン系単量体としては、特に限定されないが、例えば、１，３－ブタジエン、２－メチル－１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３ブタジエン、２－クロル－１，３－ブタジエン、置換直鎖共役ペンタジエン類、置換及び側鎖共役ヘキサジエン類などが挙げられる。これらの中でも、１，３－ブタジエンが好ましい。脂肪族共役ジエン系単量体は、１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0118] 不飽和カルボン酸単量体としては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマール酸、イタコン酸などのモノ又はジカルボン酸（無水物）等が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸、及び／又はメタクリル酸が好ましい。不飽和カルボン酸単量体は、１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0119] 脂肪族共役ジエン系単量体又は不飽和カルボン酸単量体と共重合可能な他の単量体としては、特に限定されないが、例えば、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体、ヒドロキシアルキル基を含有する不飽和単量体、不飽和カルボン酸アミド単量体等が挙げられる。これらの中でも、不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体が好ましい。これらは、１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0120] 不飽和カルボン酸アルキルエステル単量体としては、特に限定されないが、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレー

ト、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、２－エチルヘキシルアクリレート等が挙げられる。これらの中でも、メチルメタクリレートが好ましい。これらは、１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0121] なお、上記で説明された単量体に加えて、様々な品質及び物性を改良するために、上記以外の単量体成分をさらに使用することもできる。

[0122] 樹脂製ラテックスバインダーの平均粒子径は、５０ｎｍ～５００ｎｍが好ましく、６０ｎｍ～４６０ｎｍがより好ましく、７０ｎｍ～４２０ｎｍがさらに好ましい。平均粒子径が５０ｎｍ以上であることにより、吸着剤及び樹脂製ラテックスバインダーを含む層を有するセパレータのイオン透過性が低下し難く、高出力特性が得られ易い傾向にある。加えて、異常発熱時の温度上昇が速い場合においても、セパレータは、円滑なシャットダウン性能を示し、また耐熱収縮性が高く安全性により優れる傾向にある。また、平均粒子径が５００ｎｍ以下であることにより、良好な結着性が発現し、セパレータを多層多孔膜として形成した場合に、熱収縮性が良好となり、安全性により優れる傾向にある。

[0123] 樹脂製ラテックスバインダーの平均粒子径の制御は、重合時間、重合温度、原料組成比、原料投入順序、ｐＨなどを調整することで可能である。

[0124] セパレータが無機粒子を含有する場合、セパレータにおける無機粒子の含有量は、その使用による効果を良好に確保する観点から、例えば、セパレータの面積当たりの量で、０．１ｇ／ｍ^{2}以上であることが好ましく、０．５ｇ／ｍ^{2}以上であることがより好ましい。ただし、セパレータにおける無機粒子の含有量が多すぎると、セパレータが厚くなって、電池のエネルギー密度の低下又は内部抵抗上昇の要因となり易い。よって、セパレータにおける無機粒子の含有量は、例えば、セパレータの面積当たりの量で、１５ｇ／ｍ^{2}以下であることが好ましく、１０ｇ／ｍ^{2}以下であることがより好ましい。

[0125] また、セパレータが、無機粒子を含有する多孔質層を有する場合、多孔質層における無機粒子の、多孔質層の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中における含有量は、その使用による効果を良好に確保する観点から、１体積％以上であることが好ましく、５体積％以上かつ１００体積％以下であることがより好ましい。

[0126] さらに、セパレータには、第一の無機粒子と第二の無機粒子以外の無機微粒子（以下、「その他の無機微粒子」という）又は樹脂微粒子を含有させることもできる。セパレータが、これらの微粒子を含有することによって、例えば、高温下におけるセパレータ全体の形状安定性を更に高めることができる。

[0127] その他の無機微粒子としては、特に限定されないが、例えば、２００℃以上の融点を有し、電気絶縁性が高く、かつ非水電解質電池の使用範囲で電気化学的に安定であるものが好ましい。このような無機粒子としては、特に限定されないが、例えば、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、マグネシア、セリア、イットリア、酸化亜鉛、酸化鉄などの酸化物系セラミックス；窒化ケイ素、窒化チタン、窒化ホウ素等の窒化物系セラミックス；シリコンカーバイド、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化酸化アルミニウム、タルク、ディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライト、モンモリロナイト、セリサイト、アメサイト、ベントナイト、アスベスト、ゼオライト、無水ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ藻土、ケイ砂等のセラミックス；ガラス繊維などが挙げられる。無機粒子は１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0128] これらの中でも、アルミナ、水酸化酸化アルミニウムなどの酸化アルミニウム化合物；又はディカイト、ナクライト、ハロイサイト、パイロフィライトなどのイオン交換能を持たないケイ酸アルミニウム化合物が好ましい。このような無機粒子を用いることにより、電気化学的安定性及び多層多孔膜の熱収縮抑制性がより向上する傾向にある。

[0129] また、樹脂微粒子としては、耐熱性及び電気絶縁性を有し、電池中の非水電解質に対して安定であり、かつ電池の作動電圧範囲において酸化還元され難い電気化学的に安定な樹脂で構成されたものが好ましい。このような樹脂微粒子を形成するための樹脂としては、スチレン樹脂（ポリスチレンなど）、スチレンブタジエンゴム、アクリル樹脂（ポリメチルメタクリレートなど）、ポリアルキレンオキシド（ポリエチレンオキシドなど）、フッ素樹脂（ポリフッ化ビニリデンなど）及びこれらの誘導体から成る群から選ばれる少なくとも１種の樹脂の架橋体；尿素樹脂；ポリウレタン；などが例示できる。樹脂微粒子には、上記で例示された樹脂を１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、樹脂微粒子は、必要に応じて、樹脂に添加されることができる公知の添加剤、例えば、酸化防止剤などを含有してもよい。

[0130] その他の無機微粒子又は樹脂微粒子の形態は、板状、鱗片状、針状、柱状、球状、多面体状、塊状などのいずれの形態であってもよい。上記形態を有する無機粒子は、１種単独で用いても、２種以上を併用してもよい。透過性向上の観点からは複数の面から成る多面体状が好ましい。

[0131] また、その他の無機微粒子又は樹脂微粒子の粒子径としては、その平均二次粒子径（Ｄ５０）が、０．１μｍ～４．０μｍであることが好ましく、０．２μｍ～３．５μｍであることがより好ましく、０．４μｍ～３．０μｍであることがさらに好ましい。このような範囲に平均二次粒子径（Ｄ５０）を調整することで高温での熱収縮がより抑制される傾向にある。

[0132] その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を含有させる場合、これらの微粒子は、例えば、（ｉ）吸着剤を含有する多孔質層に、又は（ｉｉ）吸着剤を含有する多孔質層及び基材となる不織布若しくは微多孔膜とは別の多孔質層（第一の無機粒子と第二の無機粒子以外の無機微粒子又は樹脂微粒子を主体として含む多孔質層）に、含有させてもよい。

[0133] なお、その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を、（ｉ）吸着剤を含有する多孔質層に含有させる場合には、その他の無機微粒子又は樹脂微粒子の含有量

は、吸着剤の含有量が上記で説明された好適な範囲内にあるように、調整されることが好ましい。

[0134] また、その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を、（ｉｉ）吸着剤を含有する多孔質層及び基材となる不織布若しくは微多孔膜とは別の多孔質層（その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を主体として含む多孔質層）に含有させる場合、これらの微粒子を含有する多孔質層は、例えば、基材となる不織布又は微多孔膜の片面（吸着剤を主体として含む多孔質層と接する面とは反対側の面）に接するように配置したり、吸着剤を含有する多孔質層と基材との間に配置したり、基材表面に配置した吸着剤を含有する多孔質層の、基材と接する面とは反対側の面に配置したりすることができる。

[0135] また、その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を主体として含む多孔質層は、基材となる不織布若しくは織布、又は吸着剤を含有する多孔質層と一体化していてもよく、独立の膜として存在し、他の層（独立膜）と電池内で重ね合わせられてセパレータを構成していてもよい。

[0136] また、その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を、（ｉｉ）吸着剤を含有する多孔質層及び基材となる不織布若しくは微多孔膜とは別の多孔質層（その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を主体として含む多孔質層）に含有させる場合、これらの微粒子を含有する多孔質層における、これらの微粒子の含有量は、かかる層の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中、５体積％以上であることが好ましく、１０体積％以上であることがより好ましく、５０体積％以上であることがさらに好ましい。

[0137] なお、その他の無機微粒子や樹脂微粒子を、（ｉｉ）吸着剤を含有する多孔質層及び基材となる不織布若しくは微多孔膜とは別の多孔質層（その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を主体として含む多孔質層）に含有させる場合、かかる多孔質層にはバインダーを含有させることが好ましい。よって、その他の無機微粒子や樹脂微粒子を主体として含む多孔質層における、これらの微粒子の含有量は、かかる層の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中、９９．５体積％以下であることが好ましい。この場合のバインダーには

、吸着剤を含有する多孔質層に用い得るものとして先に例示した各種のバインダーと同じものが使用できる。

[0138] また、非水電解質電池が、吸着剤をセパレータ以外の箇所に含有する場合、そのセパレータとしては、上記の不織布又は微多孔膜を基材として使用し、その片面または両面に、その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を主体として含む多孔質層を有するセパレータを使用してもよい。

[0139] 非水電解質電池に用いられるセパレータの空孔率は、非水電解質の保持量を確保してイオン透過性を良好にするために、セパレータの乾燥した状態で、３０％以上であることが好ましく、４０％以上であることがより好ましい。一方、セパレータ強度の確保と内部短絡の防止の観点から、セパレータの空孔率は、セパレータの乾燥した状態で、８０％以下であることが好ましく、７０％以下であることがより好ましい。なお、セパレータの空孔率Ｐ（％）は、セパレータの厚み、面積当たりの質量、及び構成成分の密度から、下記式を用いて各成分ｉについての総和を求めることにより計算できる。

$$P = \{1 - (m / t) / (\Sigma a_i \cdot \rho_i)\} \times 100$$

{式中、a_iは、全体の質量を１としたときの成分ｉの比率であり、ρ_iは、成分ｉの密度（ｇ／ｃｍ^3）であり、ｍは、セパレータの単位面積当たりの質量（ｇ／ｃｍ^2）であり、かつｔは、セパレータの厚み（ｃｍ）である。}

[0140] セパレータの厚みは、単層構造と多層構造のいずれにおいても、２μｍ以上２００μｍ以下が好ましく、５μｍ以上１００μｍ以下がより好ましく、７μｍ以上３０μｍ以下がさらに好ましい。セパレータの厚みが２μｍ以上であることにより、セパレータの機械強度がより向上する傾向にある。また、セパレータの厚みが２００μｍ以下であることにより、電池内におけるセパレータの占有体積が減るため、非水電解質電池がより高容量化し、イオン透過性がより向上する傾向にある。

[0141] セパレータの透気度は、１０秒／１００ｃｃ以上５００秒／１００ｃｃ以下であることが好ましく、より好ましくは２０秒／１００ｃｃ以上４５０秒／１００ｃｃ以下であり、さらに好ましくは３０秒／１００ｃｃ以上４５０

秒／１００ｃｃ以下である。透気度が１０秒／１００ｃｃ以上であることにより、セパレータを非水電解質電池に用いた際の自己放電がより少なくなる傾向にある。また、透気度が５００秒／１００ｃｃ以下であることにより、より良好な充放電特性が得られる傾向にある。

[0142] また、セパレータが、吸着剤を含有する多孔質層と、基材となる不織布又は微多孔膜とを有する場合、吸着剤を含有する多孔質層の厚みは、１μｍ～１０μｍであることが好ましい。

[0143] 更に、セパレータが、吸着剤を含有する多孔質層と、基材となる不織布又は微多孔膜とを有する場合、又はこれらの層に加えて、その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を主体として含む多孔質層を有する場合、基材となる不織布又は多孔質膜の厚みは、５μｍ～４０μｍであることが好ましい。

[0144] また、セパレータが、その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を主体として含む多孔質層を有する場合、かかる多孔質層の厚みは、１μｍ～１０μｍであることが好ましい。

[0145] 吸着剤を含有する多孔質層は、吸着剤、バインダーなどを水又は有機溶媒に分散又は溶解させて調製した組成物（例えば、ペースト、スラリーなど）を、かかる多孔質層の形成が予定される箇所に塗布し、乾燥する工程を経て形成したり、前記組成物を樹脂フィルムなどの基材に塗布し、乾燥した後に剥離して独立膜として形成したりすることができる。

[0146] また、その他の無機微粒子又は樹脂微粒子を主体として含む多孔質層も、これらの微粒子、バインダーなどを水又は有機溶媒に分散又は溶解させて調製した組成物（例えば、ペースト、スラリーなど）を、かかる多孔質層の形成が予定される箇所に塗布し、乾燥する工程を経て形成したり、前記組成物を樹脂フィルムなどの基材に塗布し、乾燥した後に剥離して独立膜として形成したりすることができる。

[0147] ［正極］

正極は、正極活物質と、導電材と、結着材と、集電体とを含むことが好ましい。

[0148] 正極に含まれ得る正極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵及び放出可能な公知のものを用いることができる。その中でも、正極活物質としては、リチウムを含む材料が好ましい。正極活物質としては、例えば、

下記式（１）：

$Li_xMn_{2-y}M_yO_z$ （１）

｛式中、Ｍは、遷移金属元素から成る群より選ばれる少なくとも１種の元素を示し、０＜ｘ≦１．３、０．２＜ｙ＜０．８、かつ３．５＜ｚ＜４．５である。｝

で表される酸化物；

下記式（２）：

$Li_xM_yO_z$ （２）

｛式中、Ｍは、遷移金属元素から成る群より選ばれる少なくとも１種の元素を示し、０＜ｘ≦１．３、０．８＜ｙ＜１．２、かつ１．８＜ｚ＜２．２である。｝

で表される層状酸化物；

下記式（３）：

$LiMn_{2-x}Ma_xO_4$ （３）

｛式中、Ｍａは、遷移金属元素から成る群より選ばれる少なくとも１種の元素を示し、かつ０．２≦ｘ≦０．７である。｝

で表されるスピネル型酸化物；

下記式（４）：

Li_2McO_3 （４）

｛式中、Ｍｃは、遷移金属元素から成る群より選ばれる少なくとも１種の元素を示す。｝で表される酸化物と下記式（５）：

$LiMdO_2$ （５）

｛式中、Ｍｄは、遷移金属元素から成る群より選ばれる少なくとも１種の元素を示す。｝で表される酸化物との複合酸化物であって、下記式（６）：

$$zLi_2McO_3-(1-z)LiMdO_2 \qquad (6)$$

{式中、Ｍｃ及びＭｄは、それぞれ上記式（４）及び（５）におけるＭｃ及びＭｄと同義であり、かつ０．１≦ｚ≦０．９である。}

で表される、Ｌｉが過剰な層状の酸化物正極活物質；

下記式（７）：

$$LiMb_{1-y}Fe_yPO_4 \qquad (7)$$

{式中、Ｍｂは、Ｍｎ及びＣｏから成る群より選ばれる少なくとも１種の元素を示し、かつ０≦ｙ≦１．０である。}

で表されるオリビン型正極活物質；及び

下記式（８）：

$$Li_2MePO_4F \qquad (8)$$

{式中、Ｍｅは、遷移金属元素から成る群より選ばれる少なくとも１種の元素を示す。} で表される化合物が挙げられる。これらの正極活物質は、１種を単独で用いても又は２種以上を併用してもよい。

[0149] 上記で説明された正極活物質の中でも、より高い電位で作動させて電池のエネルギー密度を高められるものが好ましい。さらに、非水電解質電池は、正極活物質から溶出し、負極に析出することで電池特性を低下させたり短絡を引き起こしたりする金属イオンを効果的にトラップすることができ、これにより電池性能低下を抑制できるので、上記式（３）で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物、及び上記式（２）で表される層状化合物より成る群から選択される少なくとも１種を用いることが好ましい。

[0150] なお、正極を形成するために、本技術分野で既知の導電材、結着材及び集電体を使用してよい。

[0151] 吸着剤を正極に含有させる場合には、特に限定されないが、従来公知の方法を用いることができる。例えば、正極合剤層中に吸着剤を含有させる方法、又は正極合剤層の表面に吸着剤を含有する多孔質層を形成する方法が挙げられる。後者の方法の場合、吸着剤を含有する多孔質層は、上記の多層構造のセパレータについて説明された吸着剤を含有する多孔質層と同じ方法によ

り形成することができ、その構成も、上記の多層構造のセパレータに係る吸着剤を含有する多孔質層と同じ構成にすることができる。

[0152] 正極が吸着剤を有する場合、正極における吸着剤の含有量は、その使用による効果を良好に確保する観点から、例えば、集電体を除く正極の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中、０．５体積％以上であることが好ましく、１体積％以上であることがより好ましい。しかしながら、正極における吸着剤の含有量が多すぎると、電池のエネルギー密度の低下又は内部抵抗上昇の要因となり易い。よって、正極における吸着剤の含有量は、例えば、集電体を除く正極の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中、１０体積％以下であることが好ましく、６体積％以下であることがより好ましい。

[0153] また、正極に係る正極合剤層においては、正極合剤層が吸着剤を含有しない場合には、正極活物質の含有量を８７質量％～９７質量％に調整し、導電助剤の含有量を１．５質量％～６．５質量％に調整し、かつ／又はバインダーの含有量を１．５質量％～６．５質量％に調整することが好ましい。

[0154] 一方で、正極合剤層が吸着剤を含有する場合、正極合剤層における吸着剤以外の成分の合計量を１００質量％としたときに、正極活物質の含有量を７９．４質量％～９６．４質量％に調整し、導電助剤の含有量を１．４質量％～６．５質量％に調整し、かつ／又はバインダーの含有量を１．４質量％～６．５質量％に調整することが好ましい。

[0155] ［負極］

負極は、負極活物質と、結着材と、集電体とを含むことが好ましい。

[0156] 負極に含まれ得る負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵及び放出可能な公知のものを用いることができる。このような負極活物質としては、特に限定されないが、例えば、黒鉛粉末、メソフェーズ炭素繊維、及びメソフェーズ小球体などの炭素材料；並びに金属、合金、酸化物及び窒化物が好ましい。これらは１種を単独で用いても又は２種以上を併用してもよい。

[0157] 負極に含まれ得る結着材としては、負極活物質、負極に含まれ得る導電材

、及び負極に含まれ得る集電体のうち少なくとも２つを結着できる公知のものを用いることができる。このような結着材としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシメチルセルロース、スチレン－ブタジエンの架橋ゴムラテックス、アクリル系ラテックス及びポリフッ化ビニリデンが好ましい。これらは１種を単独で用いても又は２種以上を併用してもよい。

[0158] 負極に含まれ得る集電体としては、特に限定されないが、例えば、銅、ニッケル及びステンレスなどの金属箔；エキスパンドメタル；パンチメタル；発泡メタル；カーボンクロス；並びにカーボンペーパーが挙げられる。これらは１種を単独で用いても又は２種以上を併用してもよい。

[0159] 吸着剤を負極に含有させる場合には、特に限定されないが、従来公知の方法を用いることができる。例えば、負極合剤層中に吸着剤を含有させる方法、又は負極の表面（負極合剤層または負極剤層の表面）に、吸着剤を含有する多孔質層を形成する方法が挙げられる。後者の方法の場合、吸着剤を含有する多孔質層は、上記の多層構造のセパレータについて説明された吸着剤を含有する多孔質層と同じ方法により形成することができ、その構成も、上記の多層構造のセパレータに係る吸着剤を含有する孔質層と同じ構成にすることができる。

[0160] 負極が吸着剤を有する場合、負極における吸着剤の含有量は、その使用による効果を良好に確保する観点から、例えば、集電体を除く負極の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中、１．５体積％以上であることが好ましく、２体積％以上であることがより好ましい。しかしながら、負極における吸着剤の量が多すぎると、電池のエネルギー密度の低下又は内部抵抗上昇の要因となり易い。よって、負極における吸着剤の含有量は、集電体を除く負極の構成成分の全体積（空孔部分を除く全体積）中、２５体積％以下であることが好ましく、１５体積％以下であることがより好ましい。

[0161] また、負極に係る負極合剤層においては、負極合剤層が吸着剤を含有しない場合には、負極活物質の含有量を８８質量％～９９質量％に調整し、かつ／又はバインダーの含有量を１質量％～１２質量％に調整することが好まし

く、導電助剤を使用する場合には、導電助剤の含有量を０．５質量％～６質量％に調整することが好ましい。

[0162] 一方で、負極合剤層が吸着剤を含有する場合、負極合剤層における吸着剤以外の成分の合計量を１００質量％としたときに、負極活物質の含有量を６８質量％～９８質量％に調整し、かつ／又はバインダーの含有量を０．８質量％～１１．８質量％に調整することが好ましく、導電助剤を使用する場合には、導電助剤の含有量を０．９質量％～５．９質量％に調整することが好ましい。

[0163] ［非水電解質］

非水電解質としては、例えば、リチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液（非水電解液）が使用される。リチウム塩としては、特に限定されず従来公知のものを用いることができる。このようなリチウム塩としては、特に限定されないが、例えば、$LiPF_6$（六フッ化リン酸リチウム）、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、Li_2SiF_6、$LiOSO_2C_kF_{2k+1}$〔式中、ｋは１～８の整数である〕、$LiN(SO_2C_kF_{2k+1})_2$〔式中、ｋは１～８の整数である〕、$LiPF_n(C_kF_{2k+1})_{6-n}$〔式中、ｎは１～５の整数であり、かつｋは１～８の整数である〕、$LiPF_4(C_2O_4)$、及び$LiPF_2(C_2O_4)_2$が挙げられる。これらの中でも、$LiPF_6$が好ましい。$LiPF_6$を用いることにより、高温時においても電池特性及び安全性により優れる傾向にある。これらのリチウム塩は、１種を単独で用いても又は２種以上を併用してもよい。

[0164] 非水電解質に用いられる非水溶媒としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。このような非水溶媒としては、特に限定されないが、例えば、非プロトン性極性溶媒が好ましい。

[0165] 非プロトン性極性溶媒としては、特に限定されないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、１，２－ブチレンカーボネート、２，３－ブチレンカーボネート、１，２－ペンチレンカーボネート、２，３－ペンチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、フ

ルオロエチレンカーボネート及び４，５－ジフルオロエチレンカーボネートなどの環状カーボネート；γ－プチロラクトン及びγ－バレロラクトンなどのラクトン；スルホランなどの環状スルホン；テトラヒドロフラン及びジオキサンなどの環状エーテル；エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート及びメチルトリフルオロエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート；アセトニトリルなどのニトリル；ジメチルエーテルなどの鎖状エーテル；プロピオン酸メチルなどの鎖状カルボン酸エステル；並びにジメトキシエタンなどの鎖状エーテルカーボネート化合物が挙げられる。これらの１種を単独で用いても又は２種以上を併用してもよい。

[0166] リチウム塩の非水電解質中の濃度は、０．５ｍｏｌ／Ｌ～１．５ｍｏｌ／Ｌであることが好ましく、０．９ｍｏｌ／Ｌ～１．２５ｍｏｌ／Ｌであることがより好ましい。

[0167] なお、非水電解質は、液体電解質であってもよく、固体電解質であってもよい。

[0168] 吸着剤を非水電解質に含有させる場合、非水電解質における吸着剤の含有量は、その使用による効果を良好に確保する観点からは、非水電解質１ｍＬ当たり、５ｍｇ以上であることが好ましく、１０ｍｇ以上であることがより好ましい。

[0169] ［非水電解質電池用塗料及び樹脂固形物］

非水電解質電池のために使用され、かつ上記で説明された吸着材を含有する塗料又は樹脂固形物も本発明の一態様である。

[0170] 塗料は、電池の寿命特性又は安全性に影響する物質の吸着材に加えて、樹脂、分散剤、水、有機溶剤等の追加成分を含む液体塗料、又は吸着材に加えて樹脂等の造膜成分を含む粉末塗料でよい。塗料に含まれる樹脂としては、非水電解質電池の構成要素を形成するために上記で説明された各種の樹脂を

使用してよい。塗料は、例えば、混合、撹拌、分散等の既知の方法により形成されることができる。

[0171] 樹脂固形物は、電池の寿命特性又は安全性に影響する物質の吸着材に加えて、少なくとも１種の樹脂を含む。樹脂固形物に含まれる樹脂としては、非水電解質電池の構成要素を形成するために上記で説明された各種の樹脂を使用してよい。樹脂固形物は、例えば、混練、混合、押出、成形等の既知の方法により形成されることができる。

[0172] ［非水電解質電池の追加の構成、形態及び用途］

非水電解質電池は、電池構成材料内部、表面の全面又は一面に、非水電解質電池用無機粒子を含む吸着層又は非水電解質電池用無機粒子（第一の無機粒子）と第二の無機粒子の混合物を含む吸着層を備えることが好ましい。

[0173] 吸着層の配置と金属又はＨＦ吸着能力の関係からは、非水電解質電池は、電池構成材料として正極、負極及びセパレータを含むことが好ましい。同様の観点から、吸着層は、少なくとも、セパレータの内部、正極とセパレータの対向面、及び負極とセパレータの対向面のいずれかに形成され、かつその形成された吸着層は、セパレータ内部の全体若しくはその一部、又は各対向面の全面若しくはその一部に形成されていることが好ましい。

[0174] 寿命特性及び安全性の観点から、３．０Ｖ以上４．３５Ｖ以下の電圧かつ５０℃以上の温度の条件下で、非水電解質電池の充放電を４０サイクル繰り返したときの放電容量維持率が９０％以上であることが好ましく、充放電を６０サイクル繰り返したときの放電容量維持率が７５％以上であるか、又は充放電を１００サイクル繰り返したときの放電容量維持率が６０％以上であることがより好ましい。

[0175] 非水電解質電池において、正極及び負極は、セパレータを介して積層した積層体の形態で、又は積層体を更に巻回した電極巻回体の形態で、使用されることができる。

[0176] 非水電解質電池の形態としては、スチール缶、アルミニウム缶などを外装缶として使用した筒形（例えば、角筒形、円筒形など）などが挙げられる。

また、金属を蒸着したラミネートフィルムを外装体として使用して、非水電解質電池を形成することもできる。

[0177] 非水電解質電池がリチウムイオン二次電池である場合には、正極、上記で説明された非水電解質用無機粒子を含有する吸着層、セパレータ、及び負極が、この順に積層されている積層体又はその捲回体と、非水電解質とが、リチウムイオン二次電池に含有されることが好ましい。このような順序でリチウムイオン二次電池の複数の構成要素を配列することによって、電池内でのリチウムイオンの移動を確保し、かつ電池の寿命特性又は安全性に影響する物質の吸着が顕著になる。無機粒子を含有する吸着層は、上記で説明された非水電解質電池用塗料及び樹脂固形物を用いて形成されるか、又は上記で説明された多層構造のセパレータの一部分として形成されることができる。

実施例

[0178] 以下、実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に記載のない限り各種測定および評価は、室温２３℃、１気圧、及び相対湿度５０％の条件下で行った。

[0179] ［実施例１］

＜ケイ酸カルシウム水和物の作製＞

二酸化ケイ素と、酸化カルシウムとを水に分散させてスラリーを形成した後、オートクレーブを用いて、１８０℃の飽和水蒸気下で４０時間養生した。ここで、Ｃ／Ｓ比は、０．８３であり、かつ二酸化ケイ素と酸化カルシウムとから成る全固形分に対する水の重量割合は２．０であった。養生した試料をボールミルで粉砕し、乾燥して、層状のケイ酸カルシウム水和物Ａを得た。得られたケイ酸カルシウム水和物ＡのＢＥＴ比表面積は、４５m^2／ｇであった。また、得られたケイ酸カルシウム水和物Ａの平均粒子径は１００ｎｍであった。

[0180] ＜平均粒子径＞

後述されるセパレータの作製後に、セパレータ断面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、ケイ酸カルシウム水和物Ａの２０個の粒子の厚みをそれ

ぞれ測定し、測定された厚みの合計値を２０で除することによって、ケイ酸カルシウム水和物Ａの平均粒子径として平均厚み（１００ｎｍ）を得た。また、ケイ酸カルシウム水和物Ａの単なる乾燥粉末のＳＥＭ観察により得られる平均厚みが、セパレータ断面のＳＥＭ観察により得られるケイ酸カルシウム水和物Ａの平均厚みと概ね等しいことも確認した。

実施例２～１５と比較例１～５では、表１に示すように無機粒子を変更したこと以外は実施例１と同様にして平均粒子径を測定した。

なお、ＳＥＭ観察により得られる無機粒子単体の平均粒子径は、後述される分散液の粒度分布測定により得られる平均二次粒子径（Ｄ５０）と区別されるものである。

[0181] ＜Ｘ線回折測定＞

得られたケイ酸カルシウム水和物Ａについて、Ｘ線回折装置（ブルカー社製Ｄ２　ＰＨＡＳＥＲ）を用いて、Ｃｕ－Ｋα線を用いて、加速電圧３０ｋＶ、管電流１０ｍＡ、発散スリット１ｍｍ、ソラースリット４°、エアスキャッタースクリーン１ｍｍ、Ｋβフィルター０．５ｍｍ、計数時間０．１５秒、０．０２°ステップ、及び測定範囲５°～４０°の条件下で粉末Ｘ線回折測定を行った。なお、Ｘ線回折装置の補正には標準シリコン粉末を用いた。得られた回折パターンを図１に示す。この回折パターンから８°（２θ）付近に（００２）面由来の回折ピークと、２９°（２θ）付近に（２２０）面由来の回折ピークが見られ、層状のトバモライトの構造であることを確認した。また、（００２）面の平均面間隔は、１．１ｎｍであった。

[0182] ＜セパレータの作製＞

Ｍｖ７００，０００のホモポリマーのポリエチレン４７．５質量部と、Ｍｖ２５０，０００のホモポリマーのポリエチレン４７．５質量部と、Ｍｖ４００，０００のホモポリマーのポリプロピレン５質量部とを、タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドして、ポリオレフィン樹脂混合物を得た。得られたポリオレフィン樹脂混合物９９質量％に対して、酸化防止剤としてペンタエリスリチル－テトラキス－［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－

ヒドロキシフェニル）プロピオネート］を１質量％添加し、再度タンブラーブレンダーを用いてドライブレンドすることにより、ポリオレフィン樹脂組成物を得た。

[0183] 得られたポリオレフィン樹脂組成物は窒素で置換を行った後に、二軸押出機へ窒素雰囲気下でフィーダーにより供給した。また流動パラフィン（３７．７８℃における動粘度：７．５９×１０$^{-5}$ｍ^{2}／ｓ）を押出機シリンダーにプランジャーポンプにより注入した。二軸押出機で溶融混練し、押し出される全混合物中に占める流動パラフィン量比が６６質量％（樹脂組成物濃度が３４％）となるように、フィーダー及びポンプを調整した。溶融混練条件は、設定温度２００℃、スクリュー回転数１００ｒｐｍ、及び吐出量１２ｋｇ／ｈであった。

[0184] 続いて、溶融混練物を、Ｔ－ダイを経て表面温度２５℃に制御された冷却ロール上に押出しキャストすることにより、厚み１６００μｍのゲルシートを得た。次に、得られたゲルシートを同時二軸テンター延伸機に導き、二軸延伸を行った。設定延伸条件は、ＭＤ倍率７．０倍、ＴＤ倍率６．１倍、及び設定温度１２３℃であった。次に、二軸延伸後のゲルシートをメチルエチルケトン槽に導き、メチルエチルケトン中に充分に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後メチルエチルケトンを乾燥除去した。最後に、乾燥後のゲルシートをＴＤテンターに導き、延伸及び熱緩和を行って、ポリオレフィン微多孔膜を得た。延伸温度は１２５℃であり、熱緩和温度は１３３℃であり、ＴＤ最大倍率は１．６５倍であり、かつ緩和率は０．９であった。得られたポリオレフィン微多孔膜は、厚みが１２μｍであり、かつ空孔率が４０％であった。

[0185] また、イオン交換水１００質量部中に、層状のケイ酸カルシウム水和物としてケイ酸カルシウムＡを２９質量部と、ポリカルボン酸アンモニウム水溶液（サンノプコ社製ＳＮディスパーサント５４６８）０．２９質量部とを混合した。混合後、ビーズミル処理を行い、平均粒径（Ｄ５０）を１．５μｍに調整し、分散液を得た。さらに、得られた分散液１００質量部に対して、

バインダーとしてアクリルラテックス懸濁液（固形分濃度４０％、平均粒子径１５０ｎｍ）２．２質量部を混合して均一な多孔質層形成用組成物を調製した。なお、上記の分散液における層状のケイ酸カルシウム水和物の平均粒子径は、レーザー式粒度分布測定装置（日機装（株）製マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸ）を用いて粒径分布を測定し、体積累積頻度が５０％となる粒径を平均二次粒子径（μｍ）とした。また、樹脂製ラテックスバインダーの平均粒径は、光散乱法による粒径測定装置（ＬＥＥＤ＆ＮＯＲＴＨＲＵＰ社製ＭＩＣＲＯＴＲＡＣＴＭＵＰＡ１５０）を用い、体積平均粒子径（ｎｍ）を測定し、平均粒子径として求めた。

[0186] 次に、上記ポリオレフィン微多孔膜の表面にマイクログラビアコーターを用いて上記多孔質層形成用組成物を塗布し、６０℃で乾燥して水を除去し、ポリオレフィン微多孔膜上に厚さ５μｍの層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層を配置し、ケイ酸カルシウム水和物Ａを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるケイ酸カルシウム水和物Ａの体積割合は、９７体積％であった。

[0187] ＜正極の作製＞

正極活物質として$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$と、導電助剤としてアセチレンブラックの粉末と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン溶液とを固形分比で９３．９：３．３：２．８の質量比で混合した。得られた混合物に、分散溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドンを固形分３５質量％となるように投入して更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ１０μｍのアルミニウム箔の両面に塗布した。この時、アルミニウム箔の一部が露出するようにした。その後、溶剤を乾燥除去し、ロールプレスで圧延した。圧延後の試料を塗布部の大きさが３０ｍｍ×５０ｍｍであり、かつアルミニウム箔の露出部を含むように裁断し、更に、電流を取り出すためのアルミニウム製リード片をアルミニウム箔の露出部に溶接して正極を得た。

[0188] ＜負極の作製＞

負極活物質としてグラファイト粉末と、バインダーとしてスチレンブタジエンゴム及びカルボキシメチルセルロース水溶液とを、９７．５：１．５：１．０の固形分質量比で混合した。得られた混合物を、固形分濃度が４５質量％となるように、分散溶媒としての水に添加して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ１０μｍの銅箔の片面及び両面に塗布した。この時、銅箔の一部が露出するようにした。その後、溶剤を乾燥除去し、ロールプレスで圧延した。圧延後の試料を塗布部の大きさが３２ｍｍ×５２ｍｍであり、かつ銅箔の露出部を含むように裁断し、更に、電流を取り出すためのニッケル製リード片を銅箔の露出部に溶接して負極を得た。

[0189] ＜非水電解質の作製＞

アルゴンガス雰囲気下で、エチレンカーボネート（ＥＣ）とエチルメチルカーボネート（ＥＭＣ）とを体積比１：２で混合した混合溶媒に、$LiPF_6$を１ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解して、非水電解質（非水電解液）を得た。

[0190] ＜非水電解質電池の作製＞

上記正極と上記負極とを、上記セパレータを介在させつつ重ね合わせて積層電極体とした。なお、セパレータは、層状のケイ酸カルシウム水和物含む多孔質層が正極に対向するように配置した。この積層電極体を８０×６０ｃｍのアルミニウムラミネート外装体内に挿入した。次に、上記非水電解質（非水電解液）を外装体内に注入し、その後、外装体の開口部を封止して、積層電極体を内部に有する非水電解質電池（リチウムイオン二次電池）を作製した。得られた非水電解質電池の定格容量は９０ｍＡｈであった。

[0191] ＜金属吸着能力の測定＞

アルゴンガス雰囲気下で、上記非水電解質電池に用いた非水電解質に、トリフルオロメタンスルホン酸マンガン〔$Mn(CF_3SO_3)_2$〕を、Ｍｎの濃度が５ｐｐｍとなるように溶解した。アルゴンガス雰囲気下で、このＭｎを溶解した非水電解質１００質量部と、ケイ酸カルシウム水和物Ａ０．０３５質量部とをポリプロピレン製の密閉容器に入れ、バリアブルミックスロータ

ーＶＭＲ－５Ｒ（アズワン社製）を用いて２３℃の雰囲気下で、１００ｒｐｍで６時間に亘って振とう撹拌した。その後、孔径０．２μｍのＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過した。このろ液中のＭｎの濃度（Ｍｘ）（単位：ｐｐｍ）を測定し、以下の式から、吸着率（Ａｘ）（単位：％）を算出した。

Ａｘ＝〔（５－Ｍｘ）／５〕×１００

[0192] なお、Ｍｎの濃度の測定は、ＩＣＰ発光分光分析（ＩＣＰ発光分光分析装置：Ｏｐｔｉｍａ８３００（パーキンエルマー社製））にて測定した。なお、測定試料の前処理には酸分解（マイクロウェーブ法）を行った。

[0193] ＜ＨＦ吸着能力の評価＞

アルゴンガス雰囲気下で、上記非水電解質電池に用いた非水電解質に、蒸留水を添加後、２３℃で２週間保存し、ＨＦを８００ｐｐｍ含む非水電解質を調製した。この非水電解質１００質量部と、ケイ酸カルシウム水和物Ａ８質量部とをポリプロピレン製の密閉容器に入れ、２３℃で５分振とう撹拌した。その後、孔径０．２μｍのＰＴＦＥ製メンブレンフィルターでろ過した。このろ液中のフッ化物イオン濃度をイオンクロマト分析で定量し、ＨＦ濃度を算出し、ＨＦ濃度が１０ｐｐｍ未満であったものをＨＦ吸着能：「有」、１０ｐｐｍ以上であったものをＨＦ吸着能：「無」とした。

[0194] ＜寿命特性の評価＞

・初期充放電

得られた非水電解質二次電池（以下、単に「電池」ともいう。）を、２５℃に設定した恒温槽（二葉科学社製、恒温槽ＰＬＭ－７３Ｓ）に収容し、充放電装置（アスカ電子（株）製、充放電装置ＡＣＤ－０１）に接続した。次いで、その電池を０．０５Ｃの定電流で充電し、４．３５Ｖに到達した後、４．３５Ｖの定電圧で２時間充電し、０．２Ｃの定電流で３．０Ｖまで放電した。なお、１Ｃとは電池が１時間で放電される電流値である。

[0195] ・サイクル試験

上記初期充電後の電池を、５０℃に設定した恒温槽（二葉科学社製、恒温

槽ＰＬＭ－７３Ｓ）に収容し、充放電装置（アスカ電子（株）製、充放電装置ＡＣＤ－０１）に接続した。次いで、その電池を１Ｃの定電流で４．３５Ｖまで充電し、４．３５Ｖに到達した後、４．３５Ｖの定電圧で１時間充電し、１Ｃの定電流で３．０Ｖまで放電した。この一連の充放電を１サイクルとし、更に９９サイクル充放電を行った。この時、放電容量維持率と微短絡の有無について評価した。

[0196] なお、放電容量維持率（単位：％）は、１サイクル目の放電容量と４０、６０、１００サイクル目の放電容量から、以下の式で算出した。

放電容量維持率＝（４０、６０、１００サイクル目の放電容量／１サイクル目の放電容量）×１００

[0197] また、微短絡の有無については、１サイクル目から１００サイクル目までの間で、充電容量が定格容量の２倍以上となった場合を、微短絡の有無：「有」とし、２倍未満であった場合を、微短絡の有無：「無」として評価した。

[0198] ［実施例２］

二酸化ケイ素と、酸化カルシウムと、γ－アルミナと、水酸化ナトリウムとを、質量比３９．５：４３．３：６．５：１０．７で水に分散させてスラリーを形成した後、オートクレーブを用いて、１９０℃の飽和水蒸気下で２０時間養生した。ここで、Ｃ／Ｓ比は、０．９８であり、かつ二酸化ケイ素と酸化カルシウムとから成る全固形分に対する水の重量割合は２．０であった。養生した試料をボールミルで粉砕し、乾燥して、層状のケイ酸カルシウム水和物Ｂを得た。得られたケイ酸カルシウム水和物ＢのＢＥＴ比表面積は、６８m^2／ｇであった。また、得られたケイ酸カルシウム水和物Ｂの平均粒子径は３００ｎｍであった。また、実施例１と同様の方法でＸ線回折測定を行った。得られた回折パターンを図１に示す。この回折パターンから８°（２θ）付近に（００２）面由来の回折ピークと、２９°（２θ）付近に（２２０）面由来の回折ピークが見られ、層状のトバモライトの構造であることを確認した。また、（００２）面の平均面間隔は、１．１ｎｍであった。

[0199] ケイ酸カルシウム水和物Ｂを用いて実施例１と同様の方法で、ケイ酸カルシウム水和物Ｂを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるケイ酸カルシウム水和物Ｂの体積割合は、９７体積％であった。また、実施例１と同様の方法で、金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。

[0200] ［実施例３］

二酸化ケイ素と、酸化カルシウムとを水に分散させてスラリーを形成した後、８０℃で７２時間養生した。ここで、Ｃ／Ｓ比は、０．６であり、かつ二酸化ケイ素と酸化カルシウムとから成る全固形分に対する水の重量割合は４．０であった。養生した試料をボールミルで粉砕し、乾燥して、層状のケイ酸カルシウム水和物Ｃを得た。得られたケイ酸カルシウム水和物ＣのＢＥＴ比表面積は、２９０m^2／ｇであった。また、得られたケイ酸カルシウム水和物Ｃの平均粒子径は３０ｎｍであった。また、実施例１と同様の方法でＸ線回折測定を行った。得られた回折パターンを図１に示す。この回折パターンから２９°（２θ）付近にブロードな回折ピークが見られ、層状のＣＳＨの構造であることを確認した。また、（００２）面の平均面間隔は、１．１ｎｍであった。

[0201] ケイ酸カルシウム水和物Ｃを用いて実施例１と同様の方法で、ケイ酸カルシウム水和物Ｃを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるケイ酸カルシウム水和物Ｃの体積割合は、９７体積％であった。

また、実施例１と同様の方法で、金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。

[0202] ［実施例４］

二酸化ケイ素と、酸化カルシウムとを水に分散させてスラリーを形成した後、８０℃で７２時間養生した。ここで、Ｃ／Ｓ比は、１．２であり、かつ二酸化ケイ素と酸化カルシウムとから成る全固形分に対する水の重量割合は４．０であった。養生した試料をボールミルを用いて粉砕し、乾燥して、層

状のケイ酸カルシウム水和物Ｄを得た。得られたケイ酸カルシウム水和物ＤのＢＥＴ比表面積は、１５０ｍ^2／ｇであった。また、得られたケイ酸カルシウム水和物Ｄの平均粒子径は４０ｎｍであった。また、実施例１と同様の方法でＸ線回折測定を行った。得られた回折パターンを図１に示す。この回折パターンから２９°（２θ）付近にブロードな回折ピークが見られ、層状のＣＳＨの構造であることを確認した。また、（００２）面の平均面間隔は、１．１ｎｍであった。

[0203] ケイ酸カルシウム水和物Ｄを用いて実施例１と同様の方法で、ケイ酸カルシウム水和物Ｄを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるケイ酸カルシウム水和物Ｄの体積割合は、９７体積％であった。

また、実施例１と同様の方法で、金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。

[0204] [実施例５]

ハフニウム２％含有オキシ塩化ジルコニウム８水和物を水に溶解後、シュウ酸２水和物を溶解させた。ここで、ハフニウム２％含有オキシ塩化ジルコニウム８水和物とシュウ酸２水和物のモル比は、１：２．９であり、これらに対する水の重量割合は、４．５であった。この溶液を撹拌しながらリン酸を加え、８時間撹拌還流した。ここで、ハフニウム２％含有オキシ塩化ジルコニウム８水和物とリン酸のモル比は、１：２．１となるように添加した。冷却後、得られた沈殿物を水で洗浄した後、乾燥することでリン酸ジルコニウムＡを得た。得られたリン酸ジルコニウムＡのＢＥＴ比表面積は、４ｍ^2／ｇであった。また、得られたリン酸ジルコニウムＡの平均粒子径は３００ｎｍであった。また、実施例１と同様の方法でＸ線回折測定を行った。得られた回折パターンを図１に示す。この回折パターンから１３°（２θ）付近に（００２）面由来の回折ピークが見られ、層状のリン酸ジルコニウムの構造であることを確認した。また、（００２）面の平均面間隔は、０．７ｎｍであった。

リン酸ジルコニウムＡを用いて実施例１と同様の方法で、リン酸ジルコニウムを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のリン酸ジルコニウムＡを含む多孔質層におけるリン酸ジルコニウムＡの体積割合は、９７体積％であった。

また、実施例１と同様の方法で、金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。

[0205] [実施例６]

ハフニウム２％含有オキシ塩化ジルコニウム８水和物を水に溶解後、シュウ酸２水和物を溶解させた。ここで、ハフニウム２％含有オキシ塩化ジルコニウム８水和物とシュウ酸２水和物のモル比は、１：２．９であり、これらに対する水の重量割合は、４．５であった。この溶液を撹拌しながらリン酸を加え、８時間撹拌還流した。ここで、ハフニウム２％含有オキシ塩化ジルコニウム８水和物とリン酸のモル比は、１：２．１となるようにリン酸を添加した。冷却後、得られた沈殿物を水で洗浄した後、０．１ＮのＬｉＯＨ水溶液に８時間浸漬し、乾燥することでリン酸ジルコニウムＢを得た。得られたリン酸ジルコニウムＢのＢＥＴ比表面積は、４m^2／ｇであった。また、得られたリン酸ジルコニウムＢの平均粒子径は２９０ｎｍであった。また、実施例１と同様の方法でＸ線回折測定を行った。この回折パターンから１３°（２θ）付近に（００２）面由来の回折ピークが見られ、層状のリン酸ジルコニウムの構造であることを確認した。また、（００２）面の平均面間隔は、０．７ｎｍであった。

リン酸ジルコニウムＢを用いて実施例１と同様の方法で、リン酸ジルコニウムＢを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のリン酸ジルコニウムを含む多孔質層におけるリン酸ジルコニウムＢの体積割合は、９７体積％であった。

また、実施例１と同様の方法で、金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。

[0206] [実施例７]

実施例１で合成したケイ酸カルシウム水和物Ａと第二の無機粒子としてアルミナを質量比で１：１で混合し、混合無機フィラーＡとした。ケイ酸カルシウム水和物Ａの平均粒子径は１００ｎｍ、アルミナの平均粒子径は１１５０ｎｍであった。混合無機フィラーＡを用いて実施例１と同様の方法で、混合無機フィラーＡを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるケイ酸カルシウム水和物Ａの体積割合は、４６体積％であった。また、実施例１と同様の方法で金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。なお、金属吸着能力およびＨＦ吸着能力評価は、ケイ酸カルシウム水和物Ａと第二の無機粒子を予め混合してから用いた。

[0207] [実施例８]

実施例１で合成したケイ酸カルシウム水和物Ａと第二の無機粒子として硫酸バリウムを質量比で１：１で混合し、混合無機フィラーＢとした。ケイ酸カルシウム水和物Ａの平均粒子径は１００ｎｍ、硫酸バリウムの平均粒子径は１５５０ｎｍであった。混合無機フィラーＢを用いて実施例１と同様の方法で、混合無機フィラーＢを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるケイ酸カルシウム水和物Ａの体積割合は、４８体積％であった。また、実施例１と同様の方法で金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。なお、金属吸着能力およびＨＦ吸着能力評価は、ケイ酸カルシウム水和物Ａと第二の無機粒子を予め混合してから用いた。

[0208] [実施例９]

実施例１で合成したケイ酸カルシウム水和物Ａと第二の無機粒子としてベーマイトを質量比で１：１で混合し、混合無機フィラーＣとした。ケイ酸カルシウム水和物Ａの平均粒子径は１００ｎｍ、ベーマイトの平均粒子径は６５０ｎｍであった。混合無機フィラーＣを用いて実施例１と同様の方法で、混合無機フィラーＣを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるケイ酸カル

シウム水和物Ａの体積割合は、４８体積％であった。また、実施例１と同様の方法で金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。なお、金属吸着能力およびＨＦ吸着能力評価は、ケイ酸カルシウム水和物Ａと第二の無機粒子を予め混合してから用いた。

[0209] [実施例１０]

実施例２で合成したケイ酸カルシウム水和物Ｂと第二の無機粒子としてベーマイトを質量比で１：１で混合し、混合無機フィラーＤとした。ケイ酸カルシウム水和物Ｂの平均粒子径は３００ｎｍ、ベーマイトの平均粒子径は６５０ｎｍであった。混合無機フィラーＤを用いて実施例１と同様の方法で、混合無機フィラーＤを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるケイ酸カルシウム水和物Ａの体積割合は、４８体積％であった。また、実施例１と同様の方法で金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。なお、金属吸着能力およびＨＦ吸着能力評価は、ケイ酸カルシウム水和物Ｂと第二の無機粒子を予め混合してから用いた。

[0210] [実施例１１]

実施例３で合成したケイ酸カルシウム水和物Ｃと第二の無機粒子としてベーマイトを質量比で１：１で混合し、混合無機フィラーＥとした。ケイ酸カルシウム水和物Ｃの平均粒子径は３０ｎｍ、ベーマイトの平均粒子径は６５０ｎｍであった。混合無機フィラーＥを用いて実施例１と同様の方法で、混合無機フィラーＥ含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるケイ酸カルシウム水和物Ａの体積割合は、４８体積％であった。また、実施例１と同様の方法で金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。なお、金属吸着能力およびＨＦ吸着能力評価は、ケイ酸カルシウム水和物Ｃと第二の無機粒子を予め混合してから用いた。

[0211] [実施例１２]

実施例４で合成したケイ酸カルシウム水和物Ｄと第二の無機粒子としてベ

ーマイトを質量比で１：１で混合し、混合無機フィラーＦとした。ケイ酸カルシウム水和物Ｄの平均粒子径は４０ｎｍ、ベーマイトの平均粒子径は６５０ｎｍであった。混合無機フィラーＦを用いて実施例１と同様の方法で、混合無機フィラーＦを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるケイ酸カルシウム水和物Ａの体積割合は、４８体積％であった。また、実施例１と同様の方法で金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。なお、金属吸着能力およびＨＦ吸着能力評価は、ケイ酸カルシウム水和物Ｄと第二の無機粒子を予め混合してから用いた。

[0212] [実施例１３]

実施例５で合成したリン酸ジルコニウムＡと第二の無機粒子としてベーマイトを質量比で１：１で混合し、混合無機フィラーＧとした。リン酸ジルコニウムＡの平均粒子径は３００ｎｍ、ベーマイトの平均粒子径は６５０ｎｍであった。混合無機フィラーＧを用いて実施例１と同様の方法で、混合無機フィラーＧを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のリン酸ジルコニウムを含む多孔質層におけるリン酸ジルコニウムＡの体積割合は、４８体積％であった。また、実施例１と同様の方法で金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。なお、金属吸着能力およびＨＦ吸着能力評価は、リン酸ジルコニウムＡと第二の無機粒子を予め混合してから用いた。

[0213] [実施例１４]

実施例６で合成したリン酸ジルコニウムＢと第二の無機粒子としてベーマイトを質量比で１：１で混合し、混合無機フィラーＨとした。リン酸ジルコニウムＢの平均粒子径は２９０ｎｍ、ベーマイトの平均粒子径は６５０ｎｍであった。混合無機フィラーＨを用いて実施例１と同様の方法で、混合無機フィラーＨを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のリン酸ジルコニウムを含む多孔質層におけるリン酸ジルコニウムＢの体積割合は、４８体積％であった。また、実施例１と同様の方法で金属吸着

能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。なお、金属吸着能力およびＨＦ吸着能力評価は、リン酸ジルコニウムＢと第二の無機粒子を予め混合してから用いた。

[0214] [実施例１５]

実施例１で合成したケイ酸カルシウム水和物Ａと第二の無機粒子としてケイ酸カルシウム（ワラストナイト）を質量比で１：１で混合し、混合無機フィラーＩとした。ケイ酸カルシウム水和物Ａの平均粒子径は１００ｎｍ、ケイ酸カルシウムの平均粒子径は８５０ｎｍであった。混合無機フィラーＩを用いて実施例１と同様の方法で、混合無機フィラーＩを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるケイ酸カルシウム水和物Ａの体積割合は、４８体積％であった。また、実施例１と同様の方法で金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。なお、金属吸着能力およびＨＦ吸着能力評価は、ケイ酸カルシウム水和物Ａと第二の無機粒子を予め混合してから用いた。

[0215] ［比較例１］

ケイ酸カルシウム水和物の代わりに、ゼオライト（比表面積：５５０m^2／ｇ）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で、ゼオライトを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、ゼオライトを含む多孔質層におけるゼオライトの体積割合は、９７体積％であった。

また、実施例１と同様の方法で、金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。

[0216] ［比較例２］

ケイ酸カルシウム水和物の代わりに、ケイ酸アルミニウム（Al_2O_3・２SiO_2）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で、ケイ酸アルミニウムを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、ケイ酸アルミニウムを含む多孔質層におけるケイ酸アルミニウムの体積割合は、９７体積％であった。

また、実施例１と同様の方法で、金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。

[0217] ［比較例３］

ケイ酸カルシウム水和物の代わりに、ベーマイト（ＡＩＯＯＨ）を用いたこと以外は、実施例１と同様の方法で、ベーマイトを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、ベーマイトを含む多孔質層におけるケイ酸アルミニウムの体積割合は、９７体積％であった。

また、実施例１と同様の方法で、金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。

[0218] ［比較例４］

ニッケルコバルトマンガン酸リチウム（$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_4$）と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン溶液とを固形分比で９６．９：３．１の質量比で混合した。得られた混合物に、分散溶媒としてＮ－メチル－２－ピロリドンを固形分３５質量％となるように投入して更に混合して、スラリー状の溶液を調製した。このスラリー状の溶液を厚さ５μｍになるようにポリオレフィン微多孔膜の上に積層した。なお、上記の分散液における$LiMn_2O_4$の平均粒子径は、レーザー式粒度分布測定装置（日機装（株）製マイクロトラックＭＴ３３００ＥＸ）を用いて粒径分布を測定し、体積累積頻度が５０％となる粒径を平均粒子径（μｍ）とした。また、樹脂製ラテックスバインダーの平均粒径は、光散乱法による粒径測定装置（ＬＥＥＤ＆ＮＯＲＴＨＲＵＰ社製ＭＩＣＲＯＴＲＡＣＴＭＵＰＡ１５０）を用い、体積平均粒子径（ｎｍ）を測定し、平均粒子径として求めた。

また、実施例１と同様の方法で、金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。

[0219] ［比較例５］

天然トバモライトをボールミル粉砕して得られたトバモライトＡと第二の無機粒子としてベーマイトを質量比で１：１で混合し、混合無機フィラーＪとした。トバモライトＡの平均粒子径は１２００ｎｍ、ベーマイトの平均粒

子径は６５０ｎｍであった。混合無機フィラーＪを用いて実施例１と同様の方法で、混合無機フィラーＪを含む多層構造のセパレータを得た。なお、このセパレータの、層状のケイ酸カルシウム水和物を含む多孔質層におけるトバモライトＡの体積割合は、４８体積％であった。また、実施例１と同様の方法で金属吸着能力の測定、ＨＦ吸着能力評価及び寿命特性評価を行った。なお、金属吸着能力およびＨＦ吸着能力評価は、トバモライトＡと第二の無機粒子を予め混合してから用いた。

[0220] 実施例１～１５及び比較例１～５の測定及び評価結果を下記表１に示す。

[0221]

[表1]

表1

	粒子種				電気陰性度(Pauling)元素/電気陰性度[対象元素Mn/1.5]	交換性陽イオン	層間距離(nm)	寿命特性				金属吸着能力吸着率(%)	HF吸着能力吸着能力の有無
	第一の無機粒子		第二の無機粒子					容量維持率(%)			微短絡の有無		
	フィラー種	平均粒子径(nm)	フィラー種	平均粒子径(nm)				40サイクル	60サイクル	100サイクル			
実施例1	ケイ酸カルシウム水和物A	100	―	―	Ca/1.0	Caイオン	1.1	94	88	62	無	6	有
実施例2	ケイ酸カルシウム水和物B	300	―	―	Ca/1.0	Caイオン、Naイオン	1.1	97	91	64	無	12	有
実施例3	ケイ酸カルシウム水和物C	30	―	―	Ca/1.0	Caイオン	1.1	96	88	65	無	37	有
実施例4	ケイ酸カルシウム水和物D	40	―	―	Ca/1.0	Caイオン	1.1	96	86	64	無	71	有
実施例5	リン酸ジルコニウムA	300	―	―	Zr/1.4	水素イオン	0.7	93	81	62	無	24	有
実施例6	リン酸ジルコニウムB	290	―	―	Zr/1.4	水素イオン、Liイオン	0.7	93	82	63	無	24	有
実施例7	ケイ酸カルシウム水和物A	100	アルミナ	1150	Ca/1.0	Caイオン	1.1	97	93	70	無	3	有
実施例8	ケイ酸カルシウム水和物A	100	硫酸バリウム	1550	Ca/1.0	Caイオン	1.1	96	93	68	無	3	有
実施例9	ケイ酸カルシウム水和物A	100	ベーマイト	650	Ca/1.0	Caイオン	1.1	97	93	70	無	3	有
実施例10	ケイ酸カルシウム水和物B	300	ベーマイト	650	Ca/1.0	Caイオン、Naイオン	1.1	98	95	72	無	6	有
実施例11	ケイ酸カルシウム水和物C	30	ベーマイト	650	Ca/1.0	Caイオン	1.1	99	96	73	無	17	有
実施例12	ケイ酸カルシウム水和物D	40	ベーマイト	650	Ca/1.0	Caイオン	1.1	98	95	71	無	35	有
実施例13	リン酸ジルコニウムA	300	ベーマイト	650	Zr/1.4	水素イオン	0.7	97	92	67	無	12	有
実施例14	リン酸ジルコニウムB	290	ベーマイト	650	Zr/1.4	水素イオン、Liイオン	0.7	96	93	69	無	12	有
実施例15	ケイ酸カルシウム水和物A	100	ケイ酸カルシウム	850	Ca/1.0	Caイオン	1.1	98	93	70	無	3	有
比較例1	ゼオライト	100	―	―	Al/1.5	―	―	85	23	5	有	0	無
比較例2	ケイ酸アルミニウム	60	―	―	Al/1.5	―	―	83	22	5	有	0	無
比較例3	ベーマイト	650	―	―	Al/1.5	―	―	84	22	4	有	0	無
比較例4	ニッケルコバルトマンガン酸リチウム	500	―	―	Mn/1.5	Liイオン	0.5	80	20	3	有	0	無
比較例5	トバモライトA	1200	ベーマイト	650	Ca/1.0	Caイオン	1.1	91	76	61	有	4	有

[0222] 表1から、ケイ酸カルシウム水和物又はリン酸ジルコニウムを用いた実施例1～15は、電解塩の存在下においても、金属吸着能力を有しており、寿

命特性における放電容量維持率が９４％以上と高く、且つ、微短絡も発生せず、安全性に優れることが分かる。特にケイ酸カルシウムＡ～Ｄを用いた場合の寿命特性において、高い放電容量維持率を示すことが分かる。特に実施例７～１５のように第二の無機粒子を混合した場合に、各々の無機フィラーを単独で用いるよりも、高い放電容量維持率を示すことが分かる。電解液中での金属吸着特性が混合によって低下することを鑑みると、この高い放電容量維持率は驚くべき結果である。この点については、おそらく吸着剤の凝集が第二の無機粒子によって阻害され、良好な金属吸着とＨＦ吸着を達成したためであると推察される。特に放電容量維持率の上昇率は、実施例１１および実施例１２で示したケイ酸カルシウムＣとケイ酸カルシウムＤにおいて顕著である。ケイ酸カルシウムＣおよびケイ酸カルシウムＤは粒子径が小さいことから、凝集し易い。この容易に凝集するケイ酸カルシウムＣおよびケイ酸カルシウムＤの凝集を阻害することで、実施例９および実施例１０をも凌ぐ放電容量維持率を達成できたと推察される。一方、比較例１～４では、電解塩の存在下における金属イオンの吸着能力を示さず、寿命特性における、放電容量維持率が劣っており、且つ、微短絡も発生し易いことが分かる。また、比較例５では、金属吸着能力とＨＦ吸着能力を示すトバモライトＡを用いているが、放電容量維持率は９１％に留まり、いずれの実施例にも劣っており、且つ、微短絡も発生し易いことが分かる。

産業上の利用可能性

[0223] 本実施形態に係る非水電解質二次電池は、各種民生用機器用電源、自動車用電源等に利用されることができる。

請求の範囲

[請求項1] 結晶構造中に、マンガンより小さい電気陰性度を有する金属元素を含み、かつ層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であり、かつ層間に水素イオン以外の交換性陽イオンを有する層状化合物を含む、非水電解質電池用無機粒子。

[請求項2] 前記交換性陽イオンは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、有機陽イオン、及びこれらの任意の混合物から成る群から選択される、請求項１に記載の非水電解質電池用無機粒子。

[請求項3] 前記無機粒子は、５ｐｐｍのMn^{2+}イオンと、１ｍｏｌ／ＬのＬｉPF_6と、環状及び／又は鎖状カーボネートとの混合液１００質量部に対し、０．０３５質量部を２３℃の雰囲気下で６時間浸漬されたときの前記Mn^{2+}イオンの吸着率が５％以上である、請求項１又は２に記載の非水電解質電池用無機粒子。

[請求項4] 前記無機粒子は、８００ｐｐｍのＨＦと、１ｍｏｌ／ＬのＬｉPF_6と、環状及び／又は鎖状カーボネートとの混合液１００質量部に対し、８質量部を２３℃の雰囲気下で５分間浸漬されたときの前記ＨＦ濃度が１０ｐｐｍ未満である、請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子。

[請求項5] 前記無機粒子のＢＥＴ比表面積は、３m^2／ｇ以上である、請求項１～４のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子。

[請求項6] 前記無機粒子を構成する前記マンガンより小さい電気陰性度を有する金属元素は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の元素である、請求項１～５のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子。

[請求項7] 前記無機粒子は、ケイ酸カルシウム水和物である、請求項６に記載の非水電解質電池用無機粒子。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子を含む、電池構成材料。

[請求項9] 請求項１～７のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子で構成された吸着層を備える、非水電解質電池。

[請求項10] 前記非水電解質電池は、電池構成材料として正極、負極及びセパレータを含み、前記吸着層は、少なくとも、前記セパレータ内部、前記正極と前記セパレータの対向面、及び前記負極と前記セパレータの対向面のいずれかに形成され、かつその形成された前記吸着層は、前記セパレータ内部の全体若しくはその一部、又は各対向面の全面若しくはその一部に形成されている、請求項９に記載の非水電解質電池。

[請求項11] 第一の無機粒子と第二の無機粒子を含む非水電解質電池用無機粒子混合物であって、

第一の無機粒子は、結晶構造中に、マンガンより小さい電気陰性度を有する金属元素を含み、かつ層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であり、かつ層間に交換性陽イオンを有する層状化合物であり、かつ

第二の無機粒子は、その平均粒子径が第一の無機粒子の平均粒子径よりも大きい、

非水電解質電池用無機粒子混合物。

[請求項12] 第一の無機粒子の平均粒子径は、０．０１μｍ以上２μｍ以下であり、かつ第二の無機粒子の平均粒子径は、０．１μｍ以上３μｍ以下である、請求項１１に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物。

[請求項13] 第二の無機粒子の形状は板状である、請求項１１又は１２に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物。

[請求項14] 第一の無機粒子は、５ｐｐｍのMn^{2+}イオンと、１ｍｏｌ／Ｌの$LiPF_6$と、環状及び／又は鎖状カーボネートとの混合液１００質量部に対し、０．０３５質量部を２３℃の雰囲気下で６時間浸漬されたときの前記Mn^{2+}イオンの吸着率が５％以上である、請求項１１～１３のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物。

[請求項15] 第一の無機粒子は、８００ｐｐｍのＨＦと、１ｍｏｌ／ＬのＬｉＰ

Ｆ$_6$と、環状及び／又は鎖状カーボネートとの混合液１００質量部に対し、８質量部を２３℃の雰囲気下で５分間浸漬されたときの前記ＨＦ濃度が１０ｐｐｍ未満である、請求項１１～１４のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物。

[請求項16] 請求項１１～１５のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物を含む、電池構成材料。

[請求項17] 請求項１１～１５のいずれか１項に記載の非水電解質電池用無機粒子混合物で構成された吸着層を備える、非水電解質電池。

[請求項18] 前記非水電解質電池は、電池構成材料として正極、負極及びセパレータを含み、前記吸着層は、少なくとも、前記セパレータ内部、前記正極と前記セパレータの対向面、及び前記負極と前記セパレータの対向面のいずれかに形成され、かつその形成された前記吸着層は、前記セパレータ内部の全体若しくはその一部、又は各対向面の全面若しくはその一部に形成されている、請求項１７に記載の非水電解質電池。

[請求項19] 層状化合物を含み、３．０Ｖ以上４．３５Ｖ以下の電圧かつ５０℃以上の温度で充放電を４０サイクル繰り返したときの放電容量維持率が９０％以上である、非水電解質電池。

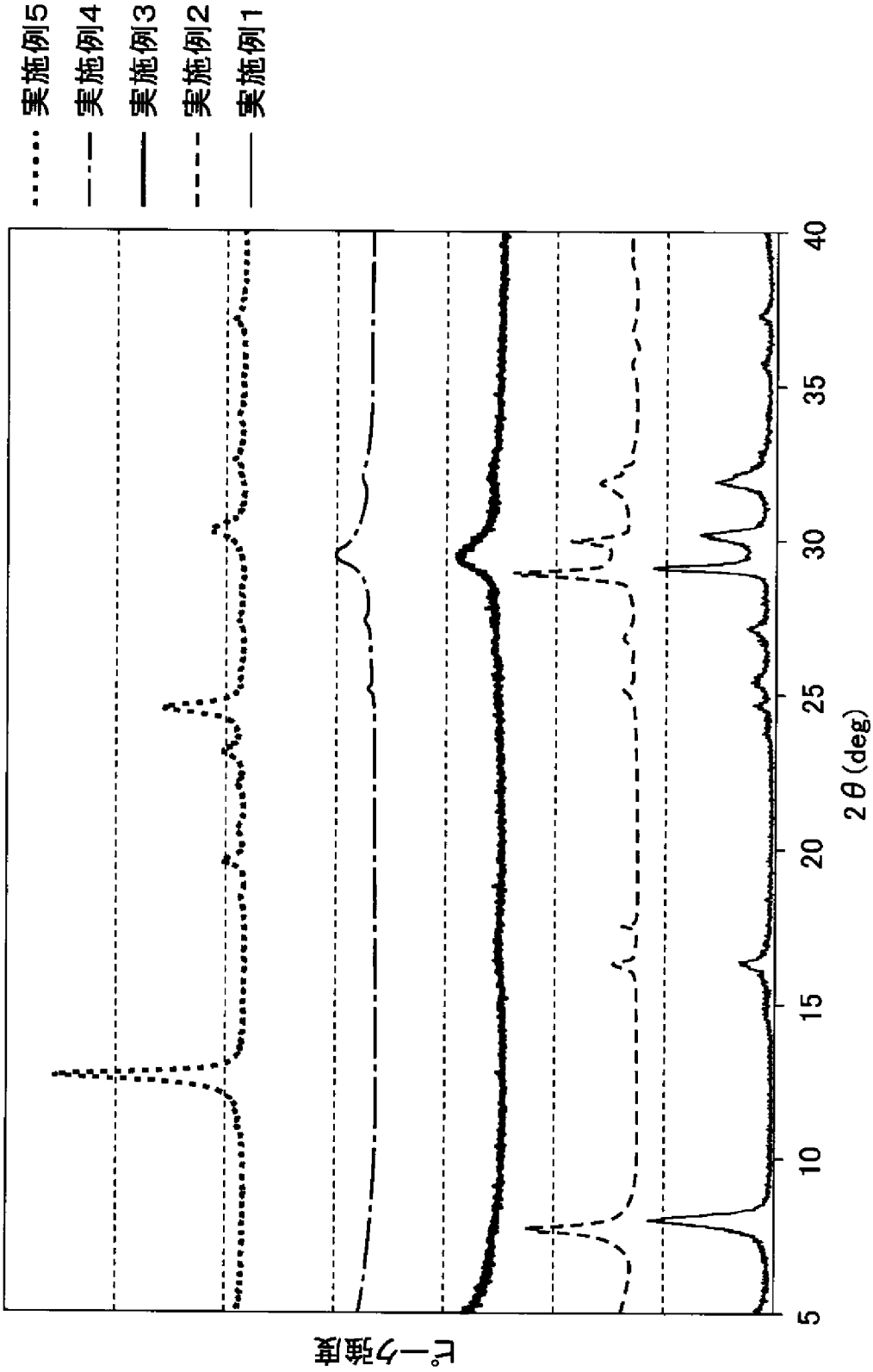
[請求項20] 前記充放電を６０サイクル繰り返したときの放電容量維持率が７５％以上である、請求項１９に記載の非水電解質電池。

[請求項21] 前記充放電を１００サイクル繰り返したときの放電容量維持率が６０％以上である、請求項１９に記載の非水電解質電池。

[請求項22] 前記層状化合物は、結晶構造中に、マンガンより小さい電気陰性度を有する金属元素を含み、かつ層間距離が０．４０ｎｍ以上２．０ｎｍ以下であり、かつ層間に交換性陽イオンを有する、請求項１９～２１のいずれか１項に記載の非水電解質電池。

[図1]

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/007221

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/052(2010.01)i, *H01M2/02*(2006.01)i, *H01M2/16*(2006.01)i, *H01M4/13*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i, *H01M10/056*(2010.01)i, *H01M10/0585*(2010.01)i, *H01M10/0587*(2010.01)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)
H01M10/052, H01M2/02, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/056, H01M10/0585, H01M10/0587

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 2015/072111 A1 (Toyota Industries Corp.), 21 May 2015 (21.05.2015), & JP 2015-118905 A	1-22
A	JP 2008-103344 A (Ube Industries, Ltd.), 01 May 2008 (01.05.2008), & US 6365299 B1 & WO 1997/001870 A1 & EP 836238 A1 & CN 1189247 A	1-22
A	WO 2014/073189 A1 (Toyota Industries Corp.), 15 May 2014 (15.05.2014), & JP 2014-112505 A & US 2015/0295239 A1	1-22
A	JP 2014-75183 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 April 2014 (24.04.2014), (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ 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
"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 24 March 2017 (24.03.17)	Date of mailing of the international search report 04 April 2017 (04.04.17)
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/JP2017/007221

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 2014-22329 A (Toyota Motor Corp.), 03 February 2014 (03.02.2014), (Family: none)	1-22
A	JP 2008-100862 A (Asahi Kasei Corp.), 01 May 2008 (01.05.2008), (Family: none)	1-22
A	JP 1-103914 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 April 1989 (21.04.1989), (Family: none)	1-22
P,X	WO 2016/194995 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 08 December 2016 (08.12.2016),	1-3,6,8-10, 19-22
P,A	paragraphs [0013] to [0022], [0025] to [0029], [0052] to [0054], [0066], [0075] to [0085] (Family: none)	4,5,7,11-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００７２２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/052(2010.01)i, H01M2/02(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/056(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i, H01M10/0587(2010.01)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.　H01M10/052, H01M2/02, H01M2/16, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/056, H01M10/0585, H01M10/0587

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 2015/072111 A1 (株式会社豊田自動織機) 2015.05.21, & JP 2015-118905 A	1-22
A	JP 2008-103344 A (宇部興産株式会社) 2008.05.01, & US 6365299 B1 & WO 1997/001870 A1 & EP 836238 A1 & CN 1189247 A	1-22
A	WO 2014/073189 A1 (株式会社豊田自動織機) 2014.05.15, & JP 2014-112505 A & US 2015/0295239 A1	1-22

☑　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
「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
「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
「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２４．０３．２０１７	０４．０４．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｘ	４４９０
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	▲高▼橋　真由 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 2014-75183 A (日立化成株式会社) 2014.04.24, (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2014-22329 A (トヨタ自動車株式会社) 2014.02.03, (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2008-100862 A (旭化成株式会社) 2008.05.01, (ファミリーなし)	1-22
A	JP 1-103914 A (電気化学工業株式会社) 1989.04.21, (ファミリーなし)	1-22
P,X	WO 2016/194995 A1 (東亜合成株式会社) 2016.12.08, [0013]-[0022],[0025]-[0029],[0052]-[0054],[0066],[0075]-	1-3,6,8-10, 19-22
P,A	[0085] (ファミリーなし)	4,5,7,11-18