



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201834307 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：106142108

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 01 日

(51)Int. Cl.：

*H01M10/052 (2010.01)**H01M2/02 (2006.01)**H01M2/16 (2006.01)**H01M4/13 (2010.01)**H01M4/62 (2006.01)**H01M10/056 (2010.01)**H01M10/0585(2010.01)**H01M10/0587(2010.01)*

(30)優先權：2016/12/02 日本

2016-235065

2017/06/16 日本

2017-118395

2017/08/30 日本

2017-165962

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本(72)發明人：佐伯宏之 SAEKI, HIROYUKI (JP)；伊藤暢浩 ITO, NOBUHIRO (JP)；松井久仁
雄 MATSUI, KUNIO (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 89 頁

(54)名稱

非水電解質電池用無機粒子

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種實用上不可或缺之壽命特性及/或安全性優異之非水電解質電池。本發明之非水電解質電池用鹼性無機粒子含有鹼性無機粒子，且上述鹼性無機粒子之親水性參數 A 滿足下式： $0.45 \leq A(\text{BET1}/\text{BET2}) \leq 2.0$ 。式中，BET1 係於 BET 法中，基於使鹼性無機粒子吸附水蒸氣所測得之吸附等溫線而算出之鹼性無機粒子之比表面積。BET2 係於 BET 法中，基於使鹼性無機粒子吸附氮氣所測得之吸附等溫線而算出之鹼性無機粒子之比表面積。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

非水電解質電池用無機粒子

【技術領域】

本發明係關於一種使非水電解質電池之壽命特性與安全性提高之非水電解質電池用之鹼性無機粒子。

【先前技術】

伴隨近年來電子技術之發展或對環境技術之關心之提高，使用各種電化學裝置。尤其，對節能化之要求較多，對可對節能產生貢獻之電化學裝置之期待越來越高。

作為蓄電裝置之代表例並且亦作為非水電解質電池之代表例的鋰離子二次電池，先前主要用作小型機器用電源，但近年來亦著眼於將其用作油電混合車及電動汽車用電源。

關於鋰離子二次電池，伴隨裝置之高性能化，高能量密度化得以進展，確保可靠性變得重要。又，關於車輛用電源等中型或大型之鋰離子二次電池，必須相較於小型機器進一步確保可靠性。進而，作為車輛用電源，必需一種能夠配合製品循環而長期維持充放電電容之鋰離子二次電池。

已知鋰離子二次電池中，藉由使鋰(Li)離子於正極-負極間移動而進行充放電，但若於電池內存在Li離子以外之微量之金屬離子，則析出至負極表面，成為電池壽命下降之原因，或析出之金屬衝破分隔件而到達正極，從而成為短路之原因，或者安全性下降。此種金屬離子係源自電池構成材料之雜質者，除此以外，亦存在因正極活性物質中所含之金屬伴隨電

池內之副反應溶出至非水電解質而產生者。例如，由非水電解質之分解反應等而產生氫氟酸(HF)，正極活物質中所含之金屬因HF而溶出，通過分隔件而於負極析出，故而與上述安全性之下降或電池壽命之下降相關。進而指出，於電池暴露於高溫下之情形時，該金屬溶出變得更顯著。故而，業界開始研究各種用以去除HF之材料(例如參照專利文獻1、2)。

研究用以去除HF之材料時，通常採取將材料置入鋰離子電池內進行檢查之方法(例如參照專利文獻3)。然而，電池之單元組合之作業較為繁雜，材料探索需要時間。另一方面，提出不組合單元而使用鹽酸水溶液評價是否可捕捉酸的方法(例如參照專利文獻4)。然而，該方法係水溶液系統下之評價。又，其係以鹽酸進行評價，故而不確認是否可再現電池內之狀態，因此，關於是否可實際於鋰離子電池內有效地發揮功能，總之，若不組合電池單元則無法獲知。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2008-88284號公報

[專利文獻2]日本專利第4685974號公報

[專利文獻3]日本專利第4625141號公報

[專利文獻4]日本專利特開2014-22329號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

即，已知之HF去除劑無法獲得可耐受實際使用之壽命特性或安全性。又，未確立HF去除劑之有效之評價方法。因此，本發明之目的在於提供一種壽命特性與安全性均優異之非水電解質電池、及HF去除劑之有

效之評價方法。

[解決問題之技術手段]

本發明者等人研究出HF去除劑之有效之評價方法，發現藉由於非水電解質電池中組入將物性控制為適當範圍之特定之鹼性無機粒子，可提供HF去除能力非常優異之非水電解質電池用無機粒子。又，發現使用本發明之非水電解質電池用無機粒子，可實現壽命特性大幅提高、安全性提高、進而可防止電池之鼓出之非水電解質電池，從而完成了發明。

即，本發明係如下所述之內容。

[1]一種非水電解質電池用無機粒子，其係含有鹼性無機粒子者，且上述鹼性無機粒子之親水性參數A滿足下式： $0.45 \leq A(\text{BET1}/\text{BET2}) \leq 2.0$ {式中，BET1係於BET法中，基於使上述鹼性無機粒子吸附水蒸氣所測得之吸附等溫線而算出之上述鹼性無機粒子之比表面積；BET2係於BET法中，基於使上述鹼性無機粒子吸附氮氣所測得之吸附等溫線而算出之上述鹼性無機粒子之比表面積}。

[2]如項目[1]之非水電解質電池用無機粒子，其中於以HF濃度成為10~10,000 ppm之方式製備之含有0.1~6.0 mol/L之LiPF₆之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液100質量份中，以成為[HF濃度(ppm)]/100質量份之方式添加上述鹼性無機粒子，於23℃下經過5分鐘後之上述HF濃度相對於初始之上述HF濃度未達90%。

[3]如項目[1]或[2]之非水電解質電池用無機粒子，其中上述鹼性無機粒子含有Be、Mg及屬於鹼土類金屬之元素。

[4]如項目[1]至[3]中任一項之非水電解質電池用無機粒子，其中上述鹼性無機粒子進而含有屬於典型金屬或過渡金屬之元素。

[5]如項目[1]至[4]中任一項之非水電解質電池用無機粒子，其進而含有非鹼性無機粒子。

[6]如項目[5]之非水電解質電池用無機粒子，其中上述非鹼性無機粒子為陰離子吸附材及/或陽離子吸附材。

[7]如項目[6]之非水電解質電池用無機粒子，其中上述陰離子吸附材為層狀複合氫氧化物(Mg-Al型、Mg-Fe型、Ni-Fe型、Li-Al型)、層狀複合氫氧化物-氧化鋁矽膠複合體、水鋁土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鉛、氧化鐵、氧化氫氧化鐵、赤鐵礦、氧化鈹、氧化錫、氧化鈦及氧化鋯，上述陽離子吸附材為磷酸鋯、磷酸鈦、磷灰石、鈦酸鹽、鈮酸鹽及鈮-鈦酸鹽。

[8]如項目[1]至[7]中任一項之非水電解質電池用無機粒子，其中上述鹼性無機粒子為矽酸鈣。

[9]如項目[8]之非水電解質電池用無機粒子，其中上述矽酸鈣為矽灰石或硬矽鈣石。

[10]一種非水電解質電池，其係具有正極、負極、分隔件、非水電解液及外裝體者，且於上述電池內具有如項目[1]至[9]中任一項之非水電解質電池用無機粒子。

[11]如項目[10]之非水電解質電池，其中含有上述非水電解質電池用無機粒子之無機粒子含有層存在於上述正極與上述負極之間。

[12]一種非水電解質電池用分隔件，其具有如項目[1]至[9]中任一項之非水電解質電池用無機粒子。

[13]一種非水電解質電池用分隔件，其具有含有如項目[1]至[9]中任一項之非水電解質電池用無機粒子之無機粒子含有層。

[14]一種非水電解質電池用分隔件，其至少於單面具有含有如項目[1]至[9]中任一項之非水電解質電池用無機粒子之無機粒子含有層。

[15]如項目[14]之非水電解質電池用分隔件，其中於上述無機粒子含有層中進而含有水溶性聚合物。

[16]一種非水電解質電池用塗料，其含有如項目[1]至[9]中任一項之非水電解質電池用無機粒子。

[17]一種非水電解質電池用樹脂固形物，其含有如項目[1]至[9]中任一項之非水電解質電池用無機粒子與樹脂。

[18]一種鋰離子二次電池，其含有如下積層體或上述積層體之捲繞體及非水電解質，該積層體依序積層有正極、含有如項目[1]至[9]中任一項之非水電解質電池用無機粒子之無機粒子含有層、分隔件及負極。

[19]如項目[12]至[15]中任一項之非水電解質電池用分隔件，其中於以HF濃度成為 $10 \sim 10,000$ ppm之方式製備之含有 $0.1 \sim 6.0$ mol/L之 LiPF_6 之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液100質量份中，以上述非水電解質電池用鹼性無機粒子之量成為 $[\text{HF濃度}(\text{ppm})]/100$ 質量份之方式，添加上述非水電解質電池用分隔件，於 23°C 下經過5分鐘後之上述HF濃度相對於初始之上述HF濃度未達90%。

[20]如項目[12]至[15]中任一項之非水電解質電池用分隔件，其中將以HF濃度成為 $10 \sim 10,000$ ppm之方式製備之含有 $0.1 \sim 6.0$ mol/L之 LiPF_6 之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液作為非水電解液，以相對於上述非水電解液100質量份，上述分隔件中所含之鹼性無機粒子之量成為 $[\text{HF濃度}(\text{ppm})]/100$ 質量份之方式，以 $250,000$ ml/h/m²之速度使10 ml之上述非水電解液通過上述分隔件，此時，上述HF濃度相對於初始之上述HF濃度未

達90%。

[發明之效果]

本發明可提供一種壽命特性與安全性均優異之非水電解質電池及可提供一種HF去除劑之有效之評價方法。

【圖式簡單說明】

圖1之圖1(A)係表示藉由X射線繞射測定而獲得之實施例1中製造之無機粒子之繞射圖案之圖，圖1(B)及(C)分別表示實施例2及3之繞射圖案之圖。

【實施方式】

以下，對用以實施本發明之形態(以下簡稱為「實施形態」)進行詳細說明。以下之實施形態係用以說明本發明之例示，並無將本發明限定於以下內容之意。本發明可於其主旨範圍內進行適宜變化而實施。

[非水電解質電池用無機粒子及含有該粒子之非水電解質電池]

本實施形態之非水電解質電池係具備正極、負極、分隔件、非水電解液及外裝體等電池構成材料者，電池構成構件之至少一個中包含含有可提高非水電解質電池之壽命特性及安全性之鹼性無機粒子之非水電解質電池用無機粒子。

關於該等電極構成構件，例如包裝材料或外裝體中使用鋁等，正極活性物質中使用鎳、鈷、錳、鐵、鋅、銅、鋁等，又集電箔中使用銅、鋁等。如上所述，存在由於電池內之副反應，正極活性物質或集電箔中所含之金屬溶出，產生成為金屬溶出之原因之氫氟酸(HF)之情形。該等金屬藉由與HF接觸而成為金屬離子並溶出。溶出之離子於負極中還原析出，產生含Li之化合物從而導致電容下降，其結果為產生電池之壽命特性顯著下

降之不良情形。

相對於此，藉由含有本實施形態之鹼性無機粒子，可有效去除電池內產生之HF，抑制金屬離子之溶出，提高電池之壽命特性。進而，由於可防止負極中金屬之析出，亦可抑制短路。其結果為可有助於安全性之提高。

[鹼性無機粒子]

本實施形態之無機粒子顯示鹼性。此處所謂之鹼性係指藉由以下所示之兩種測定方法而顯示特定性質者。一種係使無機粒子分散於水中時，pH值顯示鹼性者。另一種係使用哈密特(hammett)指示劑時，以26以上之pKa之指示劑顯示變色者。

鹼性之測定方法之詳細內容於以下敘述，而此處揭示無機粒子之鹼性、非鹼性之判定方法之一例。首先敘述關於使無機粒子分散於水中時之pH值測定。於離子交換水中添加無機粒子10質量%，組合進行攪拌、超音波、球磨使之充分分散。關於分散之狀態，較佳為使用粒度分佈計等進行測定、確認。調整後於25℃之恆溫槽內調整為25℃之恆溫。

使用默克(Merck)pH值測試棒pH值0~14，確認pH值為8以上。其後，於pH計上連接pH值測定用複合電極，啟動電源。作為pH電極內部液，使用飽和氯化鉀水溶液(3.33 mol/L)。其次，分別將100 ml之pH值4.01標準液(鄰苯二甲酸鹽標準液)、pH值6.86標準液(中性磷酸鹽標準液)、pH值9.18標準液(硼酸鹽標準液)填充至燒杯中，於25℃之恆溫槽中浸漬30分鐘。將pH值測定用電極於調整為恆溫之標準液中浸漬3分鐘，以pH值6.86、pH值9.18、pH值4.01之順序進行校正操作。

例如，pH計可較佳使用HORIBA製造之pH值/離子測定計 D-51，pH

值測定用複合電極可較佳使用HORIBA製造之GRT複合電極。

進行校正操作後，將pH值測定用電極浸漬於上述調整為恆溫之無機粒子水分散液中3分鐘，測定pH值。

此時，pH值為7.5以上時，認為無機粒子為鹼性無機粒子。又，於pH值未達7.5時，認為無機粒子為非鹼性無機粒子。

其次敘述關於使用哈密特指示劑之鹼性之判定。作為哈密特試劑，使用pKa明確之一群指示劑。使哈密特試劑吸附於固體表面，觀察其變色之情況。吸附操作係於苯或環己烷中裝入試樣，於其中添加指示劑溶液。亦可於真空中使試樣與指示劑之蒸氣接觸。於固體鹼之情形時，使用酸型指示劑。指示劑之各個pKa值已確定，此處以26以上之pKa之指示劑顯示變色時為鹼性。

於混合有非鹼性粒子，單獨之藉由分散於水中時之pH值之測定或藉由哈密特指示劑之測定變得困難之情形時，可於混合狀態下進行上述鹼性之判斷。又，亦可使用X射線繞射測定等，特定出粒子之組成，綜合利用關於是否為鹼性無機粒子之結果進行判斷。

對本實施形態之鹼性無機粒子而言，以式：親水性參數 $A = \text{BET1}/\text{BET2}$ {式中，BET1係表示基於使無機粒子吸附水蒸氣所測得之吸附等溫線，使用BET法算出之無機粒子之比表面積，BET2係基於使無機粒子吸附氮氣所測得之吸附等溫線，使用BET法算出之無機粒子之比表面積}定義之親水性參數A較佳為0.45以上且2.0以下。更佳為0.5以上且2.0以下，更佳為0.65以上且2.0以下，更佳為1.0以上且2.0以下，進而較佳為1.0以上且1.8以下。若親水性參數A之比為0.45以上且2.0以下，則獲得所期望之HF吸附性能。

BET1係反映水對無機粒子之化學吸附量之值。具體而言，於特定溫度下，一面變更水蒸氣之分壓一面供給水蒸氣至無機粒子，藉此使無機粒子吸附水蒸氣。藉由測定該操作中水蒸氣於無機粒子上之吸附量，可獲得吸附等溫線。認為吸附等溫線反映水對無機粒子之化學吸附量，並認為包含關於無機粒子之親水性之資訊。BET2係無機粒子之比表面積。具體而言，於特定溫度下一面變更氮氣之分壓一面供給氮氣至無機粒子，藉此使無機粒子吸附氮氣。藉由測定該操作中氮氣於無機粒子上之吸附量，可獲得吸附等溫線。藉由將BET1除以BET2，獲得反映無機粒子每單位比表面積之水之化學吸附量之值。親水性參數A之值越大，表示無機粒子表面之親水性越高。

若本實施形態之無機粒子為鹼性粒子且親水性參數 $A(=BET1/BET2)$ 滿足0.45以上且2.0以下，則其材料並無限定。藉由使上述親水性參數 $A(=BET1/BET2)$ 之值為其下限以上，該無機粒子顯示與HF之良好之相互作用，可於粒子表面有效吸附HF。又，藉由使上述A為上限以下，可抑制電池之鼓出。

於如下所述，本實施形態之非水電解質電池用無機粒子除鹼性無機粒子以外亦含有非鹼性無機粒子，鹼性無機粒子單獨之親水性參數之評價變得困難之情形可時，可於混合狀態下算出上述親水性參數。即使算出混合狀態下之親水性參數，亦同樣表現粒子附近之親水性，可無礙地用以判斷金屬離子之吸附性。

可抑制電池鼓出之理由並不明確，但考慮如下：藉由使親水性參數為2.0以下，可將於鹼性無機粒子上吸附或水合之水之量控制為容許範圍以下。

作為如上述之鹼性無機粒子，較佳為原本鹼性者，例如含有選自由氧化鈉、氧化鉀、氧化鎂、氧化鈣、氧化鋇、氧化鏷、氧化鈾、氧化鋇、氧化鋇、氧化鈾、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ (矽酸鎂)、 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ (矽酸鈣)、鋁碳酸鎂(hydrotalcite)、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇、碳酸鏷、碳酸鈾、鹼性鈦酸鹽、鹼性矽鈦酸鹽、鹼性磷灰石、 β -氧化鋁、鹼性鎢酸鹽、鹼性鉬酸鹽、鹼性乙酸銅及鹼性硫酸鉛所組成之群中之至少一種物質，但並不限定於此。

此種鹼性無機粒子中，為有效去除HF，較佳為於金屬元素中含有產生穩定之氟化物之元素，作為具體元素，可列舉：Ti、Zr、Hf、Sc、Y、鏷系元素、Be、Mg、Ca、Sr、Al及Ba。

更具體而言，作為本實施形態中使用之更佳之鹼性無機粒子，可列舉：氧化鎂、氧化鈣、氧化鋇、氧化鏷、氧化鈾、氧化鋇、氧化鋇、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ (矽酸鎂)、 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ (矽酸鈣)、鋁碳酸鎂、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇、碳酸鏷、碳酸鈾、鹼性矽鈦酸鹽、鹼性磷灰石、 β -氧化鋁及鹼性鈦酸鹽。

選自由Ti、Zr、Hf、Sc、Y、鏷系元素、Be、Mg、Ca、Sr、Al及Ba所組成之群中之至少一種元素較佳為相對於鹼性無機粒子1莫耳，作為莫耳比以0.05~0.6之比率含有。其下限較佳為0.075以上，更佳為0.1以上。作為其上限，較佳為0.55以下，更佳為0.5以下。

上述元素中，更佳為自鹼性無機粒子擴散之金屬離子較為穩定。即，上述元素中，更佳為含有鹼金屬或Be、Mg或屬於鹼土類金屬之元素，進而較佳為含有Be、Mg或屬於鹼土類金屬之元素，尤佳為含有選自由Mg、Ca、Sr及Ba所組成之群中之至少一種元素。藉由使金屬離子穩定，可有效去除電解液中擴散之HF。又，不會於負極中再次還原析出，

故而對電池特性等不產生任何影響。又，就粒子之穩定性之觀點而言，含有Be、Mg或屬於鹼土類金屬之元素亦較佳。作為滿足該等必要條件之材料，例如可列舉：氧化鈣、氧化鋇、 $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ (矽酸鎂)、 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ (矽酸鈣)、鋁碳酸鎂、碳酸鎂、碳酸鈣、碳酸鋇、鹼性矽鈦酸鹽、鹼性磷灰石、鹼性鈦酸鹽。

就使粒子穩定化之觀點而言，較佳為除上述含有之元素外，亦進而含有過渡金屬或典型金屬。過渡金屬或典型金屬較佳為相對於鹼性無機粒子1莫耳以0.01 mol%~40 mol%之比率含有，更佳之下限為0.05 mol%，進而較佳為0.10 mol%。又，更佳之上限為35 mol%，進而較佳為30 mol%。作為典型金屬中包含之元素，可列舉：Al、Zn、Ga、Cd、In、Sn、Hg、Tl、Pb及Bi。又，作為過渡金屬中包含之元素，可列舉：Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt及Au。

過渡金屬或典型金屬中，較佳為Al、Fe、Mn、Nb、Ti、Zr、Hf、Zn，就粒子之穩定性之觀點而言，更佳為Al、Fe、Mn、Nb、Ti及Zn。尤佳為Al及/或Fe。

關於該等金屬元素之比率，較佳為可藉由作為以高頻感應耦合電漿(ICP)為光源之發射光譜分析法的ICP發射光譜分析法等而確認。於粒子被混合而難以進行單獨之組成之分離之情形時，可使用X射線繞射測定、飛行時間型二次離子質譜分析裝置等，綜合評價所含粒子之組成。為了更直接地確認粒子中是否含有特定元素，亦可使用SEM-EDX(掃描式電子顯微鏡-X射線能量色散光譜儀，Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray spectroscopy)。

本實施形態之鹼性磷灰石係指於屬於磷灰石超群(Supergroup)之材料中顯示鹼性者。例如可列舉：矽磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_{1.5}(\text{SO}_4)_{1.5}(\text{OH})$)、羥基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ，亦稱為「氫氧磷灰石」)、氟磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ，亦稱為「fluorapatite」)、氯磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$)等，並無特別限定。其中，例如可使用羥基磷灰石。

磷酸根離子(PO_4^{3-})部位可被置換為硫酸根離子(SO_4^{2-})、碳酸根離子(CO_3^{2-})、磷酸氫根離子(HPO_4^{2-})、砷酸根離子(AsO_4^{3-})、釩酸根離子(VO_4^{3-})、硼酸根離子(BO_3^{3-})、鉻酸根離子(CrO_4^{2-})、矽酸根離子(SiO_4^{4-})、鍺酸根離子(GeO_4^{4-})、硼酸根離子(BO_4^{5-})等元素群。置換元素之量較佳為0.01 mol%以上，更佳為0.01 mol%以上，進而較佳為0.1 mol%以上。

氫氧化物離子(OH^-)部位可被置換為 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 O^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 H_2O 等元素及/或元素群。置換元素之量較佳為0.01 mol%以上，更佳為0.01 mol%以上，進而較佳為0.1 mol%以上。

上述元素及/或元素群可為僅一種，亦可含有兩種以上。藉由置換上述磷酸根離子(PO_4^{3-})部位及/或氫氧化物離子(OH^-)部位之元素，可控制鹼性，故而較佳。

關於鹼性磷灰石是否含有該等各種元素或化學物種，較佳為可藉由以高頻感應耦合電漿(ICP)為光源之發射光譜分析法，即ICP發射光譜分析法等進行確認。關於陰離子，氧等發生脫離，陰離子以分解為元素單元之形態被檢測出。然而，可綜合考慮其檢測量及X射線結構分析或其他各種測定方法，檢測及鑑定鹼性磷灰石之結晶結構中所含之陰離子。例如，儘管根據鹼性磷灰石之X射線結構分析之結果，觀測出單一結晶結構，但藉

由ICP發射光譜分析法觀測出形成陰離子之元素有多種之情形時，可認為該陽離子交換體含有多種陰離子。作為直接觀測陰離子之方法，亦可利用酸或鹼等溶解無機粒子，藉由離子層析法而鑑定。

作為獲得磷灰石之方法，並無特別限定，可使用公知之方法。作為磷灰石之製造方法，例如可列舉乾式法、濕式法。作為乾式法，可列舉：以碳酸鈣、焦磷酸鈣、磷酸氫鈣等為原料，於約1200°C之高溫下進行熱處理之方法；及將牛骨、雞骨等骨於900°C至1200°C之高溫下進行熱處理之方法等。由於乾式法之製程簡便，故而容易實現低成本化。尤其，為了如上所述般將磷灰石之Ca之一部分置換為鹼金屬及/或鹼土類金屬，或磷灰石之 PO_4^{3-} 之一部分置換為 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 SiO_4^{4-} 等，有效的是將牛骨、雞骨等骨作為主成分進行合成。另一方面，濕式法係於水溶液中之反應，於常壓附近或水熱條件下，使鈣鹽與磷酸及/或磷酸鹽於中性至鹼性之條件下反應，藉此獲得磷灰石。與乾式法相比，濕式法中獲得之磷灰石有純度或結晶性優異之傾向。又，藉由濕式法獲得之磷灰石可於200~1300°C下進行煅燒處理。藉由進行煅燒處理，可去除非水電解質電池中成為電池鼓出之原因之吸附水。

本實施形態之電池用無機粒子尤佳為矽酸鈣。作為矽酸鈣，可列舉：CSH(低結晶質矽酸鈣水合物)、矽錳鈣石(Truscottite)、六水矽鈣石(Jennite)、白矽鈣石、雪矽鈣石、矽灰石、C2S、硬矽鈣石。

本實施形態之矽酸鈣中之Ca或Si元素之一部分可置換為其他元素。關於置換元素，並無特別限制，例如可將一部分Si元素置換為Al元素，進而，為進行電荷補償，亦可同時導入Na、K元素等。關於置換為其他元素之置換量，為保持結晶結構，相對於置換前之Si及Al元素之合計量，較佳

為40莫耳%以下。

矽酸鈣只要為本實施形態之範圍之材料，則關於其原料或製造方法並無限定。利用將天然物、矽石與石灰石利用電爐等熔融後冷卻之方法、於不熔融之溫度範圍內藉由旋轉爐進行煅燒之方法、不論Si源與Ca源均藉由加壓水熱合成而獲得之方法，另外，宜在加壓水熱合成後進行煅燒而獲得。

本實施形態之鹼性無機粒子較佳為非金屬性，即半導體或絕緣體。尤其關於其電阻率，較佳為 $10^3 \Omega \cdot m$ 以上。電阻率為 $10^3 \Omega \cdot m$ 以上之半導體或絕緣體不會使電池內之充放電特性或安全性惡化，故而較佳。

又，關於鹼性無機粒子之二次粒徑，其平均粒徑(D50)較佳為 $0.05 \mu m \sim 4.0 \mu m$ 。關於其下限，更佳為 $0.1 \mu m$ 以上，進而較佳為 $0.2 \mu m$ 以上。又，關於其上限，更佳為 $3.5 \mu m$ 以下，進而較佳為 $3.0 \mu m$ 以下。若將平均二次粒徑調整為上述範圍內，則存在非水電解質電池之能量密度提高之傾向。再者，關於一次粒徑，並無特別限制，較佳為 $10 \text{ nm} \sim 2.0 \mu m$ 。

作為將鹼性無機粒子之平均二次粒徑控制為 $0.05 \mu m \sim 4.0 \mu m$ 之範圍內之方法，並無特別限定，可列舉先前公知之方法，例如：軸流型研磨法、環形珠型研磨法、輓磨法、球磨法、噴射研磨法、容器旋轉式壓縮剪切型研磨法、以瓷研鉢粉碎之方法等。

本實施形態之鹼性無機粒子之形狀可為板狀、鱗片狀、針狀、柱狀、球狀、多面體狀及塊狀等，較佳為板狀或針狀，而關於縱橫比，並無要求。

本實施形態之鹼性無機粒子之BET比表面積較佳為 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。藉由使BET比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，可進一步提高非水電解質電池之壽命特性

或安全性。又，BET比表面積更佳為 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。於BET比表面積超過 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 之情形時，存在該無機粒子變得易於凝集，非水電解質電池之能量密度下降的傾向。

上述說明之鹼性無機粒子可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

再者，本實施形態之鹼性無機粒子藉由於非水電解質電池中，存在於正極與負極間之包含外裝體、正極、負極及分隔件之任意構件中，可更有效地減少析出之金屬離子之不良影響。因此，該無機粒子較佳為含有於正極、分隔件或負極中。為實現該形態，可列舉：與正極活性物質混合之方法、或塗佈於正極之向電解液之露出面之方法、混合於分隔件之內部之方法、或塗佈於分隔件之任意之主面之方法、或塗佈於負極之向電解液之露出面之方法、或與負極活性物質混合之方法。又，尤其為有效去除HF，較佳為正極/含有鹼性無機粒子之層/分隔件/負極、或正極/分隔件/含有鹼性無機粒子之層/負極之積層體(再者，正極/分隔件/含有鹼性無機粒子之層/負極之記載係表示以該順序積層各層，正極/分隔件/含有鹼性無機粒子之層/負極之記載係表示以該順序積層各層)。為實現該形態，可列舉：塗佈於正極之向電解液之露出面之方法、塗佈於分隔件之任意之主面之方法、或混合於分隔件之內部之方法、或塗佈於負極之向電解液之露出面之方法。其中，就非水電解質電池之製造步驟之通用性優異之方面而言，更佳為混合於分隔件之內部之方法或塗佈於分隔件之方法。尤佳為塗佈於分隔件。更佳為於與正極對向之面上具有含有鹼性無機粒子之層。

又，本實施形態之鹼性無機粒子如下述所揭示，較佳為如下之鹼性無機粒子：於以HF濃度成為 $10 \sim 10,000 \text{ ppm}$ 之方式製備之含有 $0.1 \sim 6.0 \text{ mol/L}$ 之 LiPF_6 之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液100質量份中，以成為[HF濃度

(ppm)]/100質量份之方式添加上述鹼性無機粒子，於23°C下經過5分鐘後之該HF濃度相對於初始之該HF濃度未達90%。HF濃度更佳為未達85%，進而較佳為未達80%。

作為一例，該鹼性無機粒子較佳為如下者：於以蒸餾水稀釋含有1 mol/L之 LiPF_6 之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液，以HF濃度成為800 ppm之方式製備之非水電解質溶液100質量份中，添加鹼性無機粒子8質量份，於23°C下經過5分鐘後之上述HF濃度未達720 ppm。於該例中，HF濃度更佳為未達680 ppm，進而較佳為未達640 ppm。

於非水電解質電池用無機粒子除鹼性無機粒子以外亦含有非鹼性無機粒子，鹼性無機粒子單獨之HF濃度之變化之評價變得困難之情形時，可於混合狀態下進行評價。可作為非水電解質電池用無機粒子進行評價，故而可評價混合狀態下之HF濃度之變化。

[其他粒子]

又，較佳為於含有本實施形態之鹼性無機粒子之層中進而含有非鹼性無機粒子(以下稱為「其他無機粒子」)。鹼性無機粒子可強力吸附HF，但存在伴隨吸附而變得無法保持其結晶結構，鹼性無機粒子之一部分崩解，難以維持形態之情形。尤其，於成膜為數微米之薄膜狀之情形時，其影響變得顯著。因此，較佳為如本實施形態般於含有鹼性無機粒子之層中進而含有如其他無機粒子之缺乏與HF之反應性之材料。藉由該構成，可防止因鹼性無機粒子之脫落等而導致之電池內之不良情形，進而發揮較高之HF吸附能力。

於含有鹼性無機粒子之層中進而含有本實施形態之非鹼性無機粒子之情形時，親水性參數A最佳為僅對鹼性無機粒子進行評價。然而，於鹼

性無機粒子與非鹼性無機粒子之分離困難之情形時，可於鹼性無機粒子與非鹼性無機粒子混合之狀態下測定。即使為混合狀態，親水性參數 $A(=BET1/BET2)$ 之值亦滿足0.45以上且2.0以下即可。藉由成為其下限以上，鹼性無機粒子顯示與HF之良好之相互作用，可於粒子表面有效吸附HF。又，藉由成為上述A之上限以下，可抑制電池之鼓出。即使加上非鹼性無機粒子，藉由控制為上述範圍亦可使鹼性無機粒子實現與HF之良好之相互作用，抑制電池之鼓出，故而可於鹼性無機粒子與非鹼性無機粒子之混合狀態下進行評價。

本實施形態之其他無機粒子較佳為非金屬性，即半導體或絕緣體。尤其關於其電阻率，較佳為 $10^3 \Omega \cdot m$ 以上。電阻率為 $10^3 \Omega \cdot m$ 以上之半導體或絕緣體不會損害電池內之充放電特性或安全性，故而較佳。

又，關於其他無機粒子之二次粒徑，其平均粒徑(D50)較佳為 $0.05 \mu m \sim 4.0 \mu m$ 。關於其下限，更佳為 $0.1 \mu m$ 以上，進而較佳為 $0.2 \mu m$ 以上。又，關於其上限，更佳為 $3.5 \mu m$ 以下，進而較佳為 $3.0 \mu m$ 以下。若將平均二次粒徑調整為上述範圍內，則存在非水電解質電池之能量密度提高之傾向。再者，關於一次粒徑，並無特別限制，較佳為 $10 \text{ nm} \sim 2.0 \mu m$ 。

作為將其他無機粒子之平均二次粒徑控制為 $0.05 \mu m \sim 4.0 \mu m$ 之範圍內之方法，並無特別限定，可列舉先前公知之方法，例如：軸流型研磨法、環形珠型研磨法、輓磨法、球磨法、噴射研磨法、容器旋轉式壓縮剪切型研磨法、以瓷研鉢粉碎之方法等。

本實施形態之其他無機粒子之形狀可為板狀、鱗片狀、針狀、柱狀、球狀、多面體狀、塊狀等，較佳為板狀或針狀，而關於縱橫比，並無要求。

本實施形態之其他無機粒子之BET比表面積較佳為 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上。藉由使BET比表面積為 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上，可進一步提高非水電解質電池之壽命特性或安全性。又，BET比表面積更佳為 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上且 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下。於BET比表面積超過 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 之情形時，存在其他無機粒子變得易於凝集，非水電解質電池之能量密度下降的傾向。

上述說明之其他無機粒子可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

其他無機粒子較佳為選自由層狀複合氫氧化物(Mg-Al型、Mg-Fe型、Ni-Fe型、Li-Al型)、層狀複合氫氧化物-氧化鋁矽膠複合體、水鋁土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鉛、氧化鐵、氧化氫氧化鐵、赤鐵礦、氧化鈹、氧化錫、氧化鈦、氧化鋯等陰離子吸附材、磷酸鋯、磷酸鈦、磷灰石、非鹼性鈦酸鹽、鈮酸鹽、鈮-鈦酸鹽等陽離子吸附材、沸石、硫酸鈣、硫酸鎂、硫酸鋁、石膏、硫酸鋇等碳酸鹽及硫酸鹽、氧化鋁三水合物(ATH)、煙熏二氧化矽、沈澱二氧化矽、氧化鋯、氧化鈮等氧化物系陶瓷、氮化矽、氮化鈦、氮化硼等氮化物系陶瓷、碳化矽、滑石、狄克石、輝橄無球隕石、多水高嶺土、葉蠟石、蒙脫石、絹雲母、鎂綠泥石、膨潤土等層狀矽酸鹽、石棉、矽藻土、玻璃纖維、合成層狀矽酸鹽例如雲母或氟雲母及硼酸鋅所組成之群中之至少一種無機粒子。

尤佳為上述其他無機粒子為陰離子吸附材及/或陽離子吸附材。如此，藉由使上述其他無機粒子為陰離子吸附材或陽離子吸附材，可進而提高鹼性無機粒子之HF吸附能力。

作為非鹼性陰離子吸附材，並無限定，例如可列舉：層狀複合氫氧化物(Mg-Al型、Mg-Fe型、Ni-Fe型、Li-Al型)、層狀複合氫氧化物-氧化鋁矽膠複合體、水鋁土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鉛、氧化鐵、氧化氫氧化

鐵、赤鐵礦、氧化鈹、氧化錫、氧化鈦及氧化鋯等。就水分量較少，防止電池鼓出之觀點而言，作為陰離子吸附材，較佳為水鋁土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鉛、氧化鐵、氧化氫氧化鐵、赤鐵礦、氧化鏽、氧化鈹、氧化錫、氧化鈦、氧化鈾及氧化鋯。陰離子吸附材可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

作為非鹼性陽離子吸附材，可列舉：磷酸鋯、磷酸鈦、磷灰石、非鹼性鈦酸鹽、鈮酸鹽及鈮-鈦酸鹽等。

[分隔件]

於本實施形態中，分隔件只要為離子之透過性較高且具有電性隔離正極與負極之功能者即可。可使用非水電解質電池所使用之先前公知之分隔件，並無特別限制。

具體而言，可將包含如聚烯烴(例如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等)、聚酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚胺基甲酸酯等之對電池中之非水電解質而言較為穩定且電化學穩定之材料的微多孔膜或不織布等作為分隔件。再者，分隔件較佳為具有於80°C以上(更佳為100°C以上)且180°C以下(更佳為150°C以下)時其孔閉塞之性質(即關閉(shut down)功能)。因此，更佳為分隔件中使用含有熔化溫度，即，依據JIS K 7121之規定，使用示差掃描熱量計(DSC)測定之熔化溫度為80°C以上(更佳為100°C以上)且180°C以下(更佳為150°C以下)之聚烯烴之微多孔膜或不織布。於該情形時，成為分隔件之微多孔膜或不織布例如可僅以PE形成，亦可僅以PP形成，進而亦可含有兩種以上之材料。又，分隔件亦可為PE製之微多孔膜與PP製之微多孔膜之積層體(例如PP/PE/PP三層積層體等)等。

作為構成上述分隔件之聚合物樹脂之黏度平均分子量(M_v)，就表現

出所期望之分隔件之關閉性能之方面而言，較佳為10,000~1,000,000。

再者，作為上述微多孔膜，例如可使用先前已知之具有眾多藉由溶劑萃取法、乾式或濕式延伸法等而形成之孔之離子透過性之多孔質膜(作為非水電解質電池之分隔件而通用之微多孔膜)。

含有上述說明之非水電解質電池用無機粒子之非水電解質電池用分隔件亦為本發明之一態樣。

於分隔件中含有本實施形態之非水電解質電池用無機粒子之情形時，不僅可於上述微多孔膜或不織布中含有非水電解質電池用無機粒子，形成單層結構之分隔件，亦可將上述微多孔膜或不織布用作基材，於其單面或雙面配置含有電池用無機粒子之多孔質層，形成多層結構之分隔件。

又，非水電解質電池用無機粒子亦可含有於非水電解質中或外裝體中。

於上述說明之多層結構之分隔件中，成為基材之微多孔膜或不織布成為具有防止正極與負極之短路並且使離子透過之分隔件本來之功能之層，含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層擔當吸附自正極活性物質溶出至非水電解質中之金屬離子的任務。就此種觀點而言，較佳為將本實施形態之非水電解質電池用無機粒子均質地製膜於基材之至少一面之分隔件。

又，於上述多層結構之分隔件中，為確保關閉功能，上述基材較佳為以具有上述熔化溫度之聚烯烴為主體之微多孔膜或不織布，更佳為以具有上述熔化溫度之聚烯烴為主體之微多孔膜。即，多層結構之分隔件尤佳為具有含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層、及以具有上述熔化溫度之聚烯烴為主體之多孔質層。

再者，於上述多層結構之分隔件中，成為基材之微多孔膜或不織布與含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層可為一體，亦可為分別獨立之膜，於電池內重合而構成分隔件。

於具有含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層及以具有上述熔化溫度之聚烯烴為主體之多孔質層之多層結構之分隔件中，作為以聚烯烴為主體之多孔質層，其構成成分之總體積(除去孔隙部分之總體積)中之聚烯烴之含量較佳為30體積%以上，更佳為50體積%以上，尤佳為100體積%以下。

再者，關於具有含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層及以具有上述熔化溫度之聚烯烴為主體之多孔質層之多層結構之分隔件，以聚烯烴為主體之多孔質層(尤其微多孔膜)易於因電池內變得高溫而引起熱收縮。然而，於上述多層結構之分隔件中，含有難以熱收縮之非水電解質電池用無機粒子之多孔質層作為耐熱層而發揮作用，抑制分隔件整體之熱收縮，故而可實現於更高溫下之安全性優異之非水電解質電池。

於使用上述多層結構之分隔件之情形時，為使無機粒子彼此黏結，或使含有非水電解質電池用無機粒子之層與基材(上述不織布或微多孔膜)黏結，較佳為於含有非水電解質電池用無機粒子之層中含有黏合劑。

作為上述黏合劑，並無特別限定，例如為選自由非導電性聚合物或具有核殼結構之聚合物之粒子所組成之群中之至少一種。

非導電性聚合物或具有核殼結構之聚合物之粒子含有大致分為下述(b1)~(b4)之樹脂：

(b1)腈系樹脂

(b2)丙烯酸系樹脂

(b3)脂肪族共軛二烯系樹脂

(b4)與上述(b1)~(b3)不同之樹脂

(b1)腈系樹脂

腈系樹脂係含有具有腈基之聚合單元作為主成分之樹脂。於本說明書中，所謂含有聚合單元作為主成分，係指相對於聚合時添加之全部單體之合計莫耳為50莫耳%以上。腈系樹脂根據所需，除具有腈基之聚合單元外，亦可含有選自由乙烯性不飽和化合物、碳酸4以上之直鏈伸烷基聚合單元、具有親水性基之聚合單元、具有反應性基之聚合單元、芳香族乙烯基聚合單元、具有熱交聯性基之聚合單元所組成之群中之至少一種。作為熱交聯性基，例如可列舉：環氧基、N-羥甲基醯胺基、噁唑啉基、烯丙基等。於具有熱交聯性基之情形時，腈系樹脂中之具有熱交聯性基之單體單元之存在量相對於(甲基)丙烯酸腈單體單元與(甲基)丙烯酸酯單體單元之合計量100質量份，較佳為0.01質量份以上且4質量份以下。

腈系樹脂之碘值較佳為3~60 mg/100 mg，更佳為3~30 mg/100 mg，尤佳為3~10 mg/100 mg。

腈系樹脂可藉由具有腈基之單體之聚合、或具有腈基之單體與其他單體之共聚而獲得。具有腈基之單體例如為(甲基)丙烯酸腈等。(甲基)丙烯酸腈係指丙烯酸腈或甲基丙烯酸腈。

其他單體可列舉乙烯性不飽和化合物，例如丙烯酸、2-甲基丙烯酸、2-戊烯酸、2,3-二甲基丙烯酸、3,3-二甲基丙烯酸、伊康酸及其等之鹼金屬鹽等(甲基)丙烯酸等。(甲基)丙烯酸酯係指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，於(甲基)丙烯酸酯單體中，可為烷基之氫之一部分或全部被取代為氟等鹵素之鹵烷基。與(甲基)丙烯酸烷基酯之非羰基性氧原子鍵結之烷基之

碳數較佳為1~14，更佳為1~5。

作為與非羰基性氧原子鍵結之烷基之碳數為1~5之(甲基)丙烯酸烷基酯，可列舉：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸己酯及(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等丙烯酸烷基酯；乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三丙烯酸酯等具有兩個以上之碳-碳雙鍵之羧酸酯類。

作為其他(甲基)丙烯酸烷基酯，可列舉：丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸環己酯及丙烯酸異苧酯等與非羰基性氧原子鍵結之烷基之碳數為6~18之丙烯酸烷基酯；甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酯及甲基丙烯酸環己酯等與非羰基性氧原子鍵結之烷基之碳數為6~18之甲基丙烯酸烷基酯；丙烯酸2-(全氟己基)乙酯、丙烯酸2-(全氟辛基)乙酯、丙烯酸2-(全氟壬基)乙酯、丙烯酸2-(全氟癸基)乙酯、丙烯酸2-(全氟十二烷基)乙酯、丙烯酸2-(全氟十四烷基)乙酯及丙烯酸2-(全氟十六烷基)乙酯等與非羰基性氧原子鍵結之烷基之碳數為6~18之丙烯酸2-(全氟烷基)乙酯；甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟辛基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟壬基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟癸基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟十二烷基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟十四烷基)乙酯及甲基丙烯酸2-(全氟十六烷基)乙酯等與非羰基性氧原子鍵結之烷基之碳數為6~18之甲基丙烯酸2-(全氟烷基)乙酯。

碳數4以上之直鏈伸烷基聚合單元例如為丁二烯、異戊二烯、戊二烯等。

所謂親水性基係指於水性溶劑中釋放質子之官能基及質子被置換為陽離子之鹽，具體可列舉：羧酸基、磺酸基、羥基、磷酸基及其等之鹽等。上述親水性基之含有比率較佳為0.05~10質量%之範圍。

於腈系樹脂中之親水性基之導入係使含有羧酸基、磺酸基、羥基、磷酸基及其等之金屬鹽或銨鹽等之單體聚合而進行。

作為具有羧酸基之單體，可列舉：單羧酸及其衍生物或二羧酸及其等之衍生物等。作為單羧酸，可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、3-丁烯酸及丁烯酸等。作為單羧酸衍生物，可列舉：2-乙基丙烯酸、異丁烯酸、 α -乙醯氧基丙烯酸、 β -反式-芳氧基丙烯酸、 α -氯- β -E-甲氧基丙烯酸、 β -二胺基丙烯酸、反式-丁烯二酸及順式-丁烯二酸等。作為二羧酸，可列舉：順丁烯二酸、反丁烯二酸及伊康酸等。作為二羧酸衍生物，可列舉：甲基順丁烯二酸、二甲基順丁烯二酸、苯基順丁烯二酸、氯順丁烯二酸、二氯順丁烯二酸及氟順丁烯二酸等，進而可列舉：順丁烯二酸甲基烯丙酯、順丁烯二酸二苯酯、順丁烯二酸壬酯、順丁烯二酸癸酯、順丁烯二酸十二烷基酯、順丁烯二酸十八烷基酯及順丁烯二酸氟烷基酯等順丁烯二酸酯。又，亦可使用藉由水解而生成羧基之酸酐。作為二羧酸之酸酐，可列舉：順丁烯二酸酐、丙烯酸酐、甲基順丁烯二酸酐及二甲基順丁烯二酸酐等。

作為具有磺酸基之單體，可列舉：乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺酸乙酯、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸及3-烯丙氧基-2-羥基丙磺酸等。

作為具有羥基之單體，可列舉：(甲基)烯丙醇、3-丁烯-1-醇及5-己烯-1-醇等乙烯性不飽和醇；丙烯酸-2-羥基乙酯、丙烯酸-2-羥基丙酯、甲基丙烯酸-2-羥基乙酯、甲基丙烯酸-2-羥基丙酯、順丁烯二酸二(2-羥基乙

基)酯、順丁烯二酸二(4-羥基丁基)酯及伊康酸二(2-羥基丙基)酯等乙烯性不飽和羧酸之烷醇酯類；通式 $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{COO}-((\text{CH}_2)_n\text{O})_m-\text{H}$ (m 表示2至9之整數， n 表示2至4之整數， R_1 表示氫或甲基)所表示之聚伸烷基二醇與(甲基)丙烯酸之酯類；2-羥基乙基-2'-(甲基)丙烯醯氧基鄰苯二甲酸酯、2-羥基乙基-2'-(甲基)丙烯醯氧基丁二酸酯等二羧酸之二羥基酯之單(甲基)丙烯酸酯類；2-羥基乙基乙烯醚、2-羥基丙基乙烯醚等乙烯醚類；(甲基)烯丙基-2-羥基乙基醚、(甲基)烯丙基-2-羥基丙基醚、(甲基)烯丙基-3-羥基丙基醚、(甲基)烯丙基-2-羥基丁基醚、(甲基)烯丙基-3-羥基丁基醚、(甲基)烯丙基-4-羥基丁基醚及(甲基)烯丙基-6-羥基己基醚等伸烷基二醇之單(甲基)烯丙基醚類；二乙二醇單(甲基)烯丙基醚、二丙二醇單(甲基)烯丙基醚等聚氧伸烷基二醇(甲基)單烯丙基醚類或甘油單(甲基)烯丙基醚；(甲基)烯丙基-2-氯-3-羥基丙基醚、(甲基)烯丙基-2-羥基-3-氯丙基醚等(聚)伸烷基二醇之鹵素及羥基取代體之單(甲基)烯丙基醚；丁香酚、異丁香酚等多元酚之單(甲基)烯丙基醚及其鹵素取代體；(甲基)烯丙基-2-羥基乙基硫醚、(甲基)烯丙基-2-羥基丙基硫醚等伸烷基二醇之(甲基)烯丙基硫醚類；等。

作為具有磷酸基之單體，可列舉：磷酸2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯、磷酸甲基-2-(甲基)丙烯醯氧基乙酯及磷酸乙基(甲基)丙烯醯氧基乙酯等。

具有反應性基之聚合單元可以提高與無機粒子之表面官能基之反應性或製造漿料時之無機粒子之分散性為目的而添加。作為具有反應性基之聚合單元，於無機粒子之表面官能基為胺基之情形時，作為脛系樹脂之反應性基，較佳為環氧基、羰基及羧基，更佳為環氧基。

又，於上述無機粒子之表面官能基為環氧基之情形時，作為脛樹脂

之反應性基，較佳為磺酸基、胺基、磷酸基、羥基、巰基及異氰酸基，更佳為磺酸基、胺基。

又，於上述無機粒子之表面官能基為巰基之情形時，作為脲系樹脂之反應性基，較佳為環氧基、巰基。

又，於上述無機粒子之表面官能基為異氰酸基之情形時，作為脲系樹脂之反應性基，較佳為環氧基、羥基。

又，於上述無機粒子之表面官能基為羥基或羧基之情形時，較佳為碳二醯亞胺基、環氧基、嘔唑啉基、醯肼基及異氰酸基。

進而，脲系樹脂除上述重複單元(即，(甲基)丙烯酸脲單體單元、(甲基)丙烯酸酯單體單元及具有熱交聯性基之單體單元)以外，亦可含有其他任意之重複單元。若列舉與上述任意之重複單元對應之單體之例，則可列舉：苯乙烯、氯苯乙烯、乙烯基甲苯、第三丁基苯乙烯、乙烯基苯甲酸、乙烯基苯甲酸甲酯、乙烯基萘、氯甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及二乙烯苯等苯乙烯系單體；乙烯、丙烯等烯烴類；氯乙烯、偏二氯乙烯等含鹵素原子之單體；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及丁酸乙烯酯等乙烯酯類；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚及丁基乙烯醚等乙烯醚類；甲基乙炔基酮、乙基乙炔基酮、丁基乙炔基酮、己基乙炔基酮及異丙炔基乙炔基酮等乙炔基酮類；N-乙炔基吡咯啉酮、乙炔基吡啶及乙炔基咪唑等含雜環之乙炔基化合物；丙烯醯胺等醯胺系單體、丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸等磺酸酯；亞胺基化合物、順丁烯二醯亞胺、不飽和聚伸烷基二醇醚系單體、乙烯官能性含矽之單體、螯合化合物、異噻唑啉類、矽氧烷類、磺基琥珀酸酯及其鹽等。再者，脲系樹脂可僅含有一種上述任意重複單元，亦可以任意比率組合含有兩種以上。其中，就顯著發揮藉由含有如上述之(甲基)丙烯酸脲單體單元及

(甲基)丙烯酸酯單體單元而獲得之優點的觀點而言，上述任意重複單元之量較佳為較少，尤佳為不含上述任意重複單元。

脛系樹脂之重量平均分子量較佳為10,000以上，更佳為20,000以上，且較佳為2,000,000以下，更佳為50,000以下。若脛系樹脂之重量平均分子量為上述範圍，則容易使本發明之多孔膜之強度及非導電性聚合物之分散性變得良好。

脛系樹脂之體積平均粒徑D50較佳為0.01 μm 以上及0.5 μm 以下，更佳為0.2 μm 以下。藉由使脛系樹脂之體積平均粒徑D50為上述範圍之下限值以上，可較高地維持本發明之多孔膜之多孔性，抑制多孔膜之電阻，良好地保持電池物性，又，藉由為上述範圍之上限值以下，可使非導電性粒子與非水溶性粒子狀聚合物之接著點增多而提高黏結性。

脛系樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)較佳為20°C以下，更佳為15°C以下，尤佳為5°C以下。藉由使上述玻璃轉移溫度(Tg)為上述範圍內，本發明之多孔膜之柔軟性提高，電極及分隔件之耐彎曲性提高，可降低本發明之多孔膜破裂而導致之不良率。又，亦可於將本發明之多孔膜、分隔件及電極於輥上捲取時或捲繞時抑制皸裂、缺漏等。再者，非水溶性粒子狀聚合物之玻璃轉移溫度可藉由組合各種單體而調整。脛系樹脂之玻璃轉移溫度之下限並無特別限定，可為-50°C以上。

於脛系樹脂之製造步驟中，聚合法中所使用之分散劑若為通常合成中所使用者即可，作為具體例，可例示：十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基苯醚磺酸鈉等苯磺酸鹽；月桂基硫酸鈉、四(十二烷基)硫酸鈉等烷基硫酸鹽；二辛基磺基琥珀酸鈉、二己基磺基琥珀酸鈉等磺基琥珀酸鹽；月桂酸鈉等脂肪酸鹽；聚氧乙烯月桂醚硫酸鈉鹽、聚氧乙烯壬基苯醚硫酸鈉鹽等

乙氧基硫酸鹽；烷磺酸鹽；烷醚磷酸酯鈉鹽；聚氧乙烯壬基苯醚、聚氧乙烯山梨醇酐月桂酯及聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物等非離子性乳化劑；明膠、順丁烯二酸酐-苯乙烯共聚物、聚乙烯基吡咯啉酮、聚丙烯酸鈉及聚合度700以上且皂化度75%以上之聚乙烯醇等水溶性高分子等，其等可單獨使用，亦可併用兩種以上。其等之中，較佳為十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基苯醚磺酸鈉等苯磺酸鹽；月桂基硫酸鈉、四(十二烷基)硫酸鈉等烷基硫酸鹽，就耐氧化性優異之方面而言，進而較佳為十二烷基苯磺酸鈉、十二烷基苯醚磺酸鈉等苯磺酸鹽。分散劑之添加量可任意設定，相對於單體合計量100質量份，通常為0.01~10質量份左右。

脛系樹脂分散於分散介質時之pH值較佳為5~13，進而較佳為5~12，最佳為10~12。藉由使脛系樹脂之pH值為上述範圍內，脛系樹脂之保存穩定性提高，進而機械穩定性提高。

調整脛系樹脂之pH值之pH值調整劑可例示：氫氧化鋰、氫氧化鈉及氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物、作為第2族元素氧化物之氫氧化鎂、氫氧化鈣及氫氧化鋇等鹼土類金屬氧化物、氫氧化鋁等於長週期表中屬於IIIA屬之金屬之氫氧化物等氫氧化物；碳酸鈉、碳酸鉀等鹼金屬碳酸鹽、碳酸鎂等2族元素碳酸鹽等碳酸鹽；等，作為有機胺，可列舉：乙胺、二乙胺及丙胺等烷基胺類；單甲醇胺、單乙醇胺及單丙醇胺等醇胺類；氨水等氨類；等。其等之中，就黏結性或操作性之觀點而言，較佳為鹼金屬氫氧化物，尤佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀及氫氧化鋰。

脛系樹脂可含有交聯劑。作為交聯劑之例，可列舉：碳二醯亞胺化合物、多官能環氧化合物、嘔啉化合物、多官能醯肼化合物、異氰酸酯化合物、三聚氰胺化合物、脲化合物及其等之混合物。

腈系樹脂具體為：聚丙烯腈、丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯共聚物或其等之氫化物等。

(b2) 丙烯酸系樹脂

丙烯酸系樹脂係將丙烯酸系化合物用作主要單體而獲得之樹脂。所謂用作主要單體，係指相對於聚合時添加之全部單體之合計莫耳為50莫耳%以上。丙烯酸系化合物係具有作為丙烯醯基或甲基丙烯醯基之(甲基)丙烯醯基之單體。

丙烯酸系樹脂根據所需，除具有丙烯醯基之聚合單元，亦可含有選自由含有(甲基)丙烯腈之乙烯性不飽和化合物、碳數4以上之直鏈伸烷基聚合單元、具有親水性基之聚合單元、具有反應性基之聚合單元、芳香族乙烯基聚合單元、具有熱交聯性基之聚合單元所組成之群中之至少一種。作為熱交聯性基，例如可列舉：環氧基、N-羥甲基醯胺基、噁唑啉基及烯丙基等。於具有熱交聯性基之情形時，丙烯酸系樹脂中之具有熱交聯性基之單體單元之存在量相對於(甲基)丙烯腈單體單元與(甲基)丙烯酸酯單體單元之合計量100質量份，較佳為0.01質量份以上且4質量份以下。

丙烯酸系樹脂可藉由丙烯酸系化合物之聚合或丙烯酸系化合物與其他單體之共聚而獲得。

作為丙烯酸系化合物，可使用以下單體：

若列舉(甲基)丙烯酸之例，則例如可列舉：丙烯酸、2-甲基丙烯酸、2-戊烯酸、2,3-二甲基丙烯酸、3,3-二甲基丙烯酸、伊康酸及其等之鹼金屬鹽；等。

若列舉(甲基)丙烯酸酯之例，則例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、

(甲基)丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸己酯及(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯；乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三丙烯酸酯等具有兩個以上之碳-碳雙鍵之二丙烯酸酯化合物；三丙烯酸酯化合物、四丙烯酸酯化合物、二甲基丙烯酸酯化合物及三甲基丙烯酸酯化合物；等。又，亦可列舉：含氟丙烯酸酯、含醯胺基之(甲基)丙烯酸或含醯胺基之(甲基)丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸官能性含矽之單體等。

其他單體可列舉乙烯性不飽和化合物，例如以(甲基)丙烯腈為首，可列舉：作為(甲基)丙烯酸烷基酯之丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸己酯及(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯等丙烯酸烷基酯；乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯及三羥甲基丙烷三丙烯酸酯等具有兩個以上之碳-碳雙鍵之羧酸酯類。

作為其他(甲基)丙烯酸烷基酯，可列舉：丙烯酸正己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸壬酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸硬脂酯、丙烯酸環己酯及丙烯酸異苜酯等與非羰基性氧原子鍵結之烷基之碳數為6~18之丙烯酸烷基酯；甲基丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸異癸酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸十三烷基酯、甲基丙烯酸硬脂酯及甲基丙烯酸環己酯等與非羰基性氧原子鍵結之烷基之碳數為6~18之甲基丙烯酸烷基酯；丙烯酸2-(全氟己基)乙酯、丙烯酸2-(全氟辛基)乙酯、丙烯酸2-(全氟壬基)乙酯、丙烯酸2-(全氟癸基)乙酯、丙烯酸2-(全氟十二烷基)乙酯、丙烯酸2-(全氟十四烷基)乙酯及丙烯酸2-(全氟十六烷

基)乙酯等與非羰基性氧原子鍵結之烷基之碳數為6~18之丙烯酸2-(全氟烷基)乙酯；甲基丙烯酸2-(全氟己基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟辛基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟壬基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟癸基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟十二烷基)乙酯、甲基丙烯酸2-(全氟十四烷基)乙酯及甲基丙烯酸2-(全氟十六烷基)乙酯等與非羰基性氧原子鍵結之烷基之碳數為6~18之甲基丙烯酸2-(全氟烷基)乙酯。

進而，丙烯酸系樹脂除上述重複單元(即，(甲基)丙烯酸系單體單元、(甲基)丙烯腈單體單元、(甲基)丙烯酸酯單體單元及具有熱交聯性基之單體單元)外，亦可含有其他任意之重複單元。若列舉與上述任意之重複單元對應之單體之例，則可列舉：碳數4以上之直鏈伸烷基聚合單元、具有羧酸基之單體、具有磺酸基之單體、具有羥基之單體、具有磷酸基之單體、反應性聚合單元、苯乙烯、氯苯乙烯、乙基苯、第三丁基苯乙烯、乙基苯甲酸、乙基苯甲酸甲酯、乙基苯、氯甲基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及二乙烯苯等苯乙烯系單體；乙烯、丙烯等烯烴類；氯乙烯、偏二氯乙烯等含鹵素原子之單體；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯及丁酸乙烯酯等乙烯酯類；甲基乙烯醚、乙基乙烯醚及丁基乙烯醚等乙烯醚類；甲基乙炔基酮、乙基乙炔基酮、丁基乙炔基酮、己基乙炔基酮及異丙基乙炔基酮等乙炔基酮類；N-乙基吡咯啉酮、乙基吡啶及乙基咪唑等含雜環之乙炔基化合物；丙烯醯胺等醯胺系單體、丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸等磺酸酯；亞胺基化合物、順丁烯二醯亞胺、不飽和聚伸烷基二醇醚系單體、乙炔官能性含矽之單體、螯合化合物、異噻唑啉類、矽氧烷類、磺基琥珀酸酯及其鹽等。再者，丙烯酸系樹脂可僅含有一種上述任意重複單元，亦可以任意比率組合含有兩種以上。其中，就顯著發揮藉由含有如上述之(甲

基)丙烯酸腈單體單元及(甲基)丙烯酸酯單體單元而獲得之優點的觀點而言，上述任意重複單元之量較佳為較少，尤佳為不含上述任意重複單元。

丙烯酸系樹脂之重量平均分子量較佳為10,000以上，更佳為20,000以上，且較佳為2,000,000以下，更佳為500,000以下。若丙烯酸系樹脂之重量平均分子量為上述範圍內，則容易使本發明之多孔膜之強度及非導電性聚合物之分散性變得良好。

丙烯酸系樹脂之體積平均粒徑D50較佳為0.01 μm 以上，又較佳為0.5 μm 以下，更佳為0.2 μm 以下。藉由使丙烯酸系樹脂之體積平均粒徑D50為上述範圍之下限值以上，可較高地維持本發明之多孔膜之多孔性，抑制多孔膜之電阻，良好地保持電池物性，又，藉由為上述範圍之上限值以下，可使非導電性聚合物與非水溶性粒子狀聚合物之接著點增多而提高黏結性。

丙烯酸系樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)較佳為20°C以下，更佳為15°C以下，尤佳為5°C以下。藉由使上述玻璃轉移溫度(Tg)為上述範圍內，本發明之多孔膜之柔軟性提高，電極及分隔件之耐彎曲性提高，可降低本發明之多孔膜破裂而導致之不良率。又，亦可於將本發明之多孔膜、分隔件及電極於輥上捲取時或捲繞時抑制皸裂、缺漏等。再者，非水溶性粒子狀聚合物之玻璃轉移溫度可藉由組合各種單體而調整。丙烯酸系樹脂之玻璃轉移溫度之下限並無特別限定，可為-50°C以上。

於丙烯酸系樹脂之製造步驟中，聚合法中所使用之分散劑可使用通常之合成中所使用者。

丙烯酸系樹脂分散於分散介質時之pH值較佳為5~13，進而較佳為5~12，最佳為10~12。藉由使丙烯酸系樹脂之pH值為上述範圍內，丙烯

酸系樹脂之保存穩定性提高，進而機械穩定性提高。

丙烯酸系樹脂之pH值可藉由pH值調整劑而調節。

丙烯酸系樹脂可含有交聯劑。

丙烯酸系樹脂具體為丙烯酸系軟質聚合物、丙烯酸系硬質聚合物、丙烯酸-苯乙烯共聚物、磺化丙烯酸系聚合物或其等之種子聚合物、氫化物或接枝物等。

丙烯酸系樹脂可為非導電性有機粒子之形態。丙烯酸系樹脂包含丙烯酸系化合物與含矽之單體時，可為水溶性。丙烯酸系樹脂可含有羧甲基纖維素作為增黏劑。

(b3)脂肪族共軛二烯系樹脂

脂肪族共軛二烯系樹脂係將具有共軛二烯之脂肪族單體用作主成分而獲得之樹脂。於本說明書中，所謂用作主成分，係指相對於聚合時添加之全部單體之合計莫耳為50莫耳%以上。

具有共軛二烯之脂肪族單體係經取代或未經取代之鏈狀二烯，且可為直鏈或支鏈。具有共軛二烯之脂肪族單體具體為：1,3-丁二烯、1,3-異戊二烯、1,4-二甲基-1,3-丁二烯、1,2-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,2,3-三甲基-1,3-丁二烯、1,3,5-己三烯及別羅勒烯等。

脂肪族共軛二烯系樹脂可藉由具有共軛二烯之脂肪族單體之聚合或具有共軛二烯之脂肪族單體與其他單體之共聚而獲得。

作為其他單體，可使用：乙烯系不飽和羧酸、含磺酸基之單體、含腈基之單體、芳香族乙烯基單體、具有熱交聯性基之單體及芳香族乙烯基化合物等。

脂肪族共軛二烯系樹脂具體可為：1,3-丁二烯聚合物、二烯系橡膠、

熱塑性彈性體或其等之無均共聚物、嵌段共聚物、氫化物或酸改性物。脂肪族共軛二烯系樹脂可根據所需而含有酚系與硫醚系之組合或酚系化合物與亞磷酸酯系化合物之組合等之抗老化劑。

(b4)與樹脂(b1)~(b3)不同之樹脂

與樹脂(b1)~(b3)不同之樹脂(b4)例如為烯烴系樹脂、氟樹脂、含磺酸基之樹脂及纖維素系樹脂等。樹脂(b4)可為有機聚合物之粒子、接枝聚合物、聚合物乳膠及含矽之聚合物等之形態。

烯烴系樹脂具體可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚-1-丁烯、乙烯· α -烯烴共聚物、丙烯· α -烯烴共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)及乙烯-丙烯-苯乙烯共聚物等烯烴化合物之均聚物或與可與其共聚之單體之共聚物等。

作為氟樹脂，可列舉：聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚氟乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物、全氟烷氧基氟樹脂、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物、偏二氟乙烯系橡膠及四氟乙烯-丙烯共聚物等。

作為含磺酸基之樹脂，可列舉：磺化聚合物，例如磺化聚醚磺、磺化聚砜等。

作為纖維素系樹脂，例如可列舉：纖維素系半合成高分子及其鈉鹽或銨鹽等。纖維素系樹脂可具有硫原子、陽離子性基、酸基及炔丙基等。

作為含矽之聚合物，例如可列舉：二甲基聚矽氧烷、二苯基聚矽氧烷及二羥基聚矽氧烷等。

[具有核殼結構之聚合物之粒子]

具有核殼結構之聚合物之粒子具有含有聚合物之核部與含有聚合物

之殼部。又，具有核殼結構之樹脂較佳為具有顯示對非水電解質之相溶性之區段與不顯示對非水電解質之相溶性之區段。作為核部或殼部之聚合物，可使用上述說明之樹脂(b1)~(b4)。

具有核殼結構之聚合物之粒子例如可藉由如下方式製造：使用形成核部之聚合物之單體與形成殼部之聚合物之單體，經時地改變該等單體之比率而階段性地聚合。具體而言，首先，使形成核部之聚合物之單體聚合而製造種子聚合物粒子。該種子聚合物粒子成為粒子之核部。其後，於含有種子聚合物粒子之聚合系統中，使形成殼部之聚合物之單體聚合。藉此，於核部之表面形成殼部，故而可獲得具有核殼結構之聚合物之粒子。此時，視需要，例如可使用反應媒、聚合起始劑、界面活性劑等。

(核部)

粒子之核部通常於175°C以上，較佳為220°C以上，更佳為225°C以上具有軟化起點或分解點。於175°C以上之溫度範圍內具有軟化起點或分解點之核部於二次電池之使用環境及熱壓時難以變形，可抑制微多孔性膜之孔之閉塞。又，可抑制微多孔性膜之剛性下降，故而亦可抑制分隔件之收縮。因此，可穩定地防止高溫環境下之短路。又，核部之軟化起點或分解點之上限並無限制，通常為450°C以下。

軟化起點之測定法於以下說明。

首先，於鋁鍋中量取測定試樣10 mg，藉由示差熱分析測定裝置，使用空之鋁鍋作為參考，於測定溫度範圍-100°C~500°C之間以升溫速度10°C/分、於常溫常濕下測定DSC曲線。將於該升溫過程中微分信號(DDSC)成為0.05 mW/分/mg以上之DSC曲線上即將出現吸熱峰之基準線，與吸熱峰後最初顯示之反曲點處之DSC曲線之切線的交點設為玻璃轉移點(Tg)。

進而，將高於該玻璃轉移點 25°C 之溫度設為軟化起點。

再者，非導電性粒子之核部之分解點低於軟化起點時，存在由於分解而無法觀測軟化起點之情形。

分解點之測定法於以下說明。

於氮氣環境下，藉由示差熱重量同步測定裝置將測定試樣自 30°C 以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 進行加熱。此時，將減量比率達到10質量%之溫度作為分解點。

再者，於觀測到粒子之核部之軟化起點及分解點之兩者時，將更低溫度者視為核部之軟化起點。

作為形成核部之聚合物，例如可列舉樹脂(b1)~(b4)之高度交聯之聚合物。藉由高度交聯，於聚合物之玻璃轉移點以上之溫度下亦可抑制聚合物之分子運動，故而核部可維持形狀。

形成核部之聚合物較佳為藉由使交聯性乙烯基單體聚合而獲得。作為交聯性乙烯基單體，例如可列舉具有通常2個以上，較佳為2個共聚性雙鍵之化合物。又，交聯性乙烯基單體可單獨使用一種，亦可以任意比率組合使用兩種以上。

作為較佳之交聯性乙烯基單體，例如可列舉：非共軛二乙烯基化合物、多元丙烯酸酯化合物等。

作為非共軛二乙烯基化合物之例，可列舉：二乙烯苯等。

作為多元丙烯酸酯之例，可列舉：聚乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、2,2'-雙(4-丙烯醯氧基丙氧基苯基)丙烷及2,2'-雙(4-丙烯醯氧基二乙氧基苯基)丙烷等二丙烯酸酯化合物；三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三

經甲基乙烷三丙烯酸酯及四羥甲基甲烷三丙烯酸酯等三丙烯酸酯化合物；四羥甲基甲烷四丙烯酸酯等四丙烯酸酯化合物；乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、聚丙二醇二甲基丙烯酸酯及2,2'-雙(4-甲基丙烯醯氧基二乙氧基苯基)丙烷等二甲基丙烯酸酯化合物；三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯等三甲基丙烯酸酯化合物；等。

交聯性乙烯基單體之比率相對於形成核部之聚合物之全部單體，較佳為20質量%以上，更佳為25質量%以上，進而較佳為30質量%以上。藉由使交聯性乙烯基單體之比率為20質量%以上，可提高核部之硬度、耐熱性及耐溶劑性。又，上限通常較佳為100質量%以下，更佳為98質量%以下，進而較佳為95質量%以下。此處，交聯性乙烯基單體之量例如係利用除去稀釋劑及雜質等之純品換算。

(殼部)

粒子之殼部之軟化起點較佳為85°C以上，更佳為87°C以上，進而較佳為89°C以上，另一方面，較佳為145°C以下，更佳為125°C以下，進而較佳為115°C以下。藉由使軟化起點為85°C以上，可提高微多孔性膜之耐黏連性。又，於二次電池之使用溫度下殼部難以熔化，故而可抑制分隔件之孔之閉塞，藉此，可提高二次電池之倍率特性。又，藉由使軟化起點為145°C以下，於熱壓時可使殼部容易地熔化，故而可提高分隔件之接著性，藉此提高二次電池之循環特性。

作為形成殼部之聚合物，較佳為使用含有(甲基)丙烯酸酯單元之聚合

物。藉由利用含有(甲基)丙烯酸酯單元之聚合物而形成殼部，可提高多孔膜之電穩定性。作為丙烯酸酯，例如可列舉：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯及丙烯酸2-乙基己基乙酯等。作為甲基丙烯酸酯，例如可列舉：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸2-乙基己酯等。

形成殼部之聚合物中之(甲基)丙烯酸酯單元之比率就電穩定性之觀點而言，較佳為50質量%以上，更佳為60質量%以上，進而較佳為70質量%以上，100質量%以下。

(具有核殼結構之聚合物之粒子之大小)

具有核殼結構之聚合物之粒子之個數平均粒徑較佳為30 nm以上，更佳為50 nm以上，進而較佳為100 nm以上，另一方面，較佳為1,500 nm以下，更佳為1,200 nm以下，進而較佳為1,000 nm以下。藉由使粒子之個數平均粒徑為此種範圍內，粒子彼此具有接觸部並且可以不妨礙離子移動之程度形成粒子彼此之間隙。因此，可提高微多孔性膜之強度且防止電池之短路，且可提高二次電池之循環特性。

粒子之個數平均粒徑可藉由以下方式測定。自藉由場發射型掃描式電子顯微鏡以25,000倍之倍率拍攝之照片，任意選擇200個粒子。將該粒子影像之最長邊設為La，最短邊設為Lb時，將 $(La + Lb)/2$ 作為粒徑。求出200個粒子之粒徑之平均作為平均粒徑。

殼部之厚度相對於粒子之個數平均粒徑，較佳為3%以上，更佳為5%以上，進而較佳為7%以上，又，較佳為18%以下，更佳為16%以下，進而較佳為14%以下。若殼部之厚度相對於個數平均粒徑為3%以上，則可提高分隔件之接著性，提高二次電池之循環特性。又，若殼部之厚度相對於個數平均粒徑為18%以下，則可以不妨礙離子移動之程度增大分隔件之

孔徑，藉此可提高二次電池之倍率特性。又，藉由使殼部變薄，可使核部相對變大，故而可提高粒子之剛性。故而，可提高微多孔性膜之剛性，抑制分隔件之收縮。

殼部之厚度(S)例如可自形成殼部前之種子聚合物粒子之個數平均粒徑(D1)及形成殼部後之非導電性粒子之個數平均粒徑(D2)，藉由下式而算出：

$$(D2 - D1)/2 = S \text{。}$$

(具有核殼結構之聚合物之粒子之量)

多孔膜中之具有核殼結構之聚合物之粒子之含有比率通常較佳為70質量%以上，更佳為75質量%以上，進而較佳為80質量%以上，通常較佳為98質量%以下，更佳為96質量%以下，進而較佳為94質量%以下。若粒子之含有比率為上述範圍內，則粒子彼此具有接觸部並且可以不妨礙離子移動之程度形成粒子彼此之間隙，藉此，可提高分隔件強度，穩定地防止電池之短路。

於分隔件含有非水電解質電池用無機粒子之情形時，作為分隔件中之非水電解質電池用無機粒子之含量，就良好地確保其使用所產生之效果之觀點而言，例如，以分隔件之單位面積之量計，較佳為0.1 g/m²以上，更佳為0.5 g/m²以上。其中，若分隔件中之非水電解質電池用無機粒子之含量過多，則分隔件變厚，易於成為電池之能量密度之下降或內部電阻上升之要因。因此，分隔件中之非水電解質電池用無機粒子之含量例如以分隔件之單位面積之量計，較佳為15 g/m²以下，更佳為10 g/m²以下。

又，於分隔件具有含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層之情形時，作為多孔質層中之非水電解質電池用無機粒子於多孔質層之構成成

分之總體積(除去孔隙部分之總體積)中之含量，就良好地確保其使用所產生之效果之觀點而言，較佳為1體積%以上，更佳為5體積%以上且100體積%以下。

進而，分隔件中亦可含有其他無機粒子或樹脂微粒子。藉由使分隔件含有該等微粒子，例如可進一步提高高溫下之分隔件整體之形狀穩定性。

其他無機粒子較佳為選自由層狀複合氫氧化物(Mg-Al型、Mg-Fe型、Ni-Fe型、Li-Al型)、層狀複合氫氧化物-氧化鋁矽膠複合體、水鋁土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鉛、氧化鐵、氧化氫氧化鐵、赤鐵礦、氧化鈹、氧化錫、氧化鈦、氧化鋯等陰離子吸附材、磷酸鋯、磷酸鈦、磷灰石、非鹼性鈦酸鹽、鈮酸鹽、鈮-鈦酸鹽等陽離子吸附材、沸石、硫酸鈣、硫酸鎂、硫酸鋁、石膏、硫酸鋇等碳酸鹽及硫酸鹽、氧化鋁三水合物(ATH)、煙熏二氧化矽、沈澱二氧化矽、氧化鋯及氧化鈮等氧化物系陶瓷、氮化矽、氮化鈦及氮化硼等氮化物系陶瓷、碳化矽、滑石、狄克石、輝橄無球隕石、多水高嶺土、葉蠟石、蒙脫石、絹雲母、鎂綠泥石、膨潤土等層狀矽酸鹽、石棉、矽藻土、玻璃纖維、合成層狀矽酸鹽例如雲母或氟雲母及硼酸鋅所組成之群中之至少一種無機粒子。

尤佳為上述其他無機粒子為陰離子吸附材及/或陽離子吸附材。如此，藉由使上述其他無機粒子為陰離子吸附材或陽離子吸附材，可進而提高鹼性無機粒子之HF吸附能力。

作為非鹼性陰離子吸附材，並無限定，例如可列舉：層狀複合氫氧化物(Mg-Al型、Mg-Fe型、Ni-Fe型、Li-Al型)、層狀複合氫氧化物-氧化鋁矽膠複合體、水鋁土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鉛、氧化鐵、氧化氫氧化

鐵、赤鐵礦、氧化鉍、氧化錫、氧化鈦及氧化鋯等。就水分量較少，防止電池鼓出之觀點而言，作為陰離子吸附材，較佳為水鋁土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鉛、氧化鐵、氧化氫氧化鐵、赤鐵礦、氧化鏷、氧化鉍、氧化錫、氧化鈦、氧化銻及氧化鋯。陰離子吸附材可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

尤其就水分量較少，防止電池鼓出之觀點而言，較佳為水鋁土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鉛、氧化鐵、氧化氫氧化鐵、赤鐵礦、氧化鏷、氧化鉍、氧化錫、氧化鈦、氧化銻及氧化鋯。

作為非鹼性陽離子吸附材，可列舉：磷酸鋯、磷酸鈦、磷灰石、非鹼性鈦酸鹽、鈮酸鹽及鈮-鈦酸鹽等。

又，作為樹脂微粒子，較佳為包含具有耐熱性及電絕緣性，對電池中之非水電解質而言較為穩定，且於電池之作動電壓範圍內難以氧化還原之電化學穩定之樹脂者。作為用以形成此種樹脂微粒子之樹脂，可例示：選自由苯乙烯樹脂(聚苯乙烯等)、苯乙烯丁二烯橡膠、丙烯酸系樹脂(聚甲基丙烯酸甲酯等)、聚環氧烷(聚環氧乙烷等)、氟樹脂(聚偏二氟乙烯等)及該等之衍生物所組成之群中之至少一種樹脂之交聯體；脲樹脂以及聚胺基甲酸酯等。樹脂微粒子中可單獨使用一種上述例示之樹脂，亦可併用兩種以上。又，樹脂微粒子可視需要而含有可添加於樹脂之公知之添加劑，例如抗氧化劑等。

其他無機粒子或樹脂微粒子之形態可為板狀、鱗片狀、針狀、柱狀、球狀、多面體狀及塊狀等任一種形態。具有上述形態之無機粒子或樹脂微粒子可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。就提高透過性之觀點而言，較佳為包含複數個面之多面體狀。

又，作為其他無機粒子或樹脂微粒子之粒徑，其平均粒徑(D50)較佳為0.1 μm ~4.0 μm ，更佳為0.2 μm ~3.5 μm ，進而較佳為0.4 μm ~3.0 μm 。藉由將平均粒徑調整為此種範圍，存在進一步抑制高溫下之熱收縮之傾向。

於含有其他無機粒子或樹脂微粒子之情形時，該等微粒子例如可含有於(i)含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層、或(ii)與含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層及成為基材之不織布或微多孔膜不同之多孔質層(含有鹼性之非水電解質電池用無機粒子以外之無機粒子或樹脂微粒子作為主體之多孔質層)(以下稱為其他層)。

再者，於其他無機粒子或樹脂微粒子含有於(i)含有非水電解質電池用無機粒子之層之情形時，其他無機粒子或樹脂微粒子之含量較佳為以使非水電解質電池用無機粒子之含量成為上述說明之較佳範圍內之方式進行調整。

又，於其他無機粒子或樹脂微粒子含有於(ii)其他層之情形時，含有該等微粒子之多孔質層例如可以與成為基材之不織布或微多孔膜之單面(與含有非水電解質電池用無機粒子作為主體之多孔質層相接之面之相反側之面)相接之方式進行配置、或配置於含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層與基材之間、或配置於配置於基材表面之含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層之與基材相接之面之相反側之面。

又，其他層可與成為基材之不織布或織布、或含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層一體化，亦可作為獨立之膜而存在，與其他層(獨立膜)於電池內重合而構成分隔件。

又，於其他無機粒子或樹脂微粒子含有於(ii)其他層之情形時，含有

該等微粒子之多孔質層中之該等微粒子之含量於該層之構成成分之總體積(除去孔隙部分之總體積)中較佳為5體積%以上，更佳為10體積%以上，進而較佳為50體積%以上。

再者，於其他無機粒子或樹脂微粒子含有於(ii)其他層之情形時，較佳為於該層中含有黏合劑。黏合劑可使用與作為於含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層中可使用者而於之前例示之各種黏合劑相同者。

其他層中之黏合劑之含量於該層之構成成分之總體積(除去孔隙部分之總體積)中較佳為0.5體積%以上。因此，其他層中之其他粒子或樹脂微粒子之含量為99.5體積%以下。

又，作為本實施形態之非水電解質電池，於分隔件以外之處含有非水電解質電池用無機粒子之情形時，作為該分隔件，可使用以下分隔件：使用上述不織布或微多孔膜作為基材，於其單面或雙面具有含有其他無機粒子或樹脂微粒子作為主體之多孔質層。

再者，其他無機粒子或樹脂微粒子亦可含有於非水電解質中或外裝體中。

作為本實施形態之非水電解質電池之分隔件之孔隙率，為確保非水電解質之保持量並使離子透過性良好，於分隔件之乾燥狀態下較佳為30%以上，更佳為40%以上。另一方面，就確保分隔件強度與防止內部短路之觀點而言，分隔件之孔隙率於分隔件之乾燥狀態下較佳為80%以下，更佳為70%以下。再者，分隔件之孔隙率P(%)可藉由以下方式求得：根據分隔件之厚度、單位面積之質量及構成成分之密度，使用下述式求出關於各成分i之總和而計算：

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

{式中， a_i 為將總體之質量設為1時之成分 i 之比率， ρ_i 為成分 i 之密度(g/cm^3)， m 為分隔件之每單位面積之質量(g/cm^2)，且 t 為分隔件之厚度(cm)}。

作為本實施形態之分隔件之厚度，於單層結構與多層結構之任一種情形時，較佳為 $2\ \mu\text{m}$ 以上且 $200\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $3\ \mu\text{m}$ 以上且 $100\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $4\ \mu\text{m}$ 以上且 $30\ \mu\text{m}$ 以下。藉由使分隔件之厚度成為 $2\ \mu\text{m}$ 以上，存在分隔件之機械強度進一步提高之傾向。又，藉由使分隔件之厚度為 $200\ \mu\text{m}$ 以下，因電池內之分隔件之佔有體積減小，故而存在非水電解質電池更高電容化，離子透過性進一步提高之傾向。

本實施形態之分隔件之透氣度較佳為 $10\ \text{秒}/100\ \text{cc}$ 以上且 $500\ \text{秒}/100\ \text{cc}$ 以下，更佳為 $20\ \text{秒}/100\ \text{cc}$ 以上且 $450\ \text{秒}/100\ \text{cc}$ 以下，進而較佳為 $30\ \text{秒}/100\ \text{cc}$ 以上且 $450\ \text{秒}/100\ \text{cc}$ 以下。藉由使透氣度為 $10\ \text{秒}/100\ \text{cc}$ 以上，存在將分隔件用於非水電解質電池時之自放電變得更少之傾向。又，藉由使透氣度為 $500\ \text{秒}/100\ \text{cc}$ 以下，存在獲得更良好之充放電特性之傾向。

又，於分隔件具有含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層與成為基材之不織布或微多孔膜之情形時，含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層之厚度較佳為 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 。

進而，於分隔件具有含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層與成為基材之不織布或微多孔膜之情形時，或除該等層以外，亦具有其他層(含有其他無機粒子或樹脂微粒子作為主體之多孔質層)之情形時，成為基材之不織布或多孔質膜之厚度較佳為 $5\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$ 。

又，於分隔件具有其他層之情形時，該多孔質層之厚度較佳為 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 。

含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層可藉由如下方式形成：經由將使非水電解質電池用無機粒子、黏合劑等分散或溶解於水或有機溶劑而製備之組合物(例如糊劑、漿料等)塗佈於計劃形成該多孔質層之處並加以乾燥的步驟而形成，或將上述組合物塗佈於樹脂膜等基材並加以乾燥後剝離，作為獨立膜而形成。

又，其他層亦可藉由如下方式形成：經由將使上述粒子、黏合劑等分散或溶解於水或有機溶劑而製備之組合物(例如糊劑、漿料等)塗佈於計劃形成該多孔質層之處並加以乾燥的步驟而形成，或將上述組合物塗佈於樹脂膜等基材並加以乾燥後剝離，作為獨立膜而形成。

較佳為於含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層中進而含有水溶性聚合物。藉由含有水溶性聚合物，HF於該聚合物中擴散，易於與該多孔質層中所含之非水電解質電池用無機粒子接觸，故而非水電解質電池用無機粒子可有效去除HF。水溶性聚合物通常可使用作為水系分散劑或水系增黏劑而已知之公知之通常之水系分散劑或水系增黏劑。

作為水系分散劑，例如可列舉：有機矽氧烷聚合物KP341(信越化學工業(股)製造)、甲基丙烯酸系或丙烯酸系(共)聚合物Polyflow No.75、No.90、No.95(均為共榮社化學(股)製造)、W001(裕商(股))等陽離子系界面活性劑；聚氧乙烯月桂醚、聚氧乙烯硬脂醚、聚氧乙烯油烯醚、聚氧乙烯辛基苯醚、聚氧乙烯壬基苯醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯及山梨醇酐脂肪酸酯等非離子系界面活性劑；W004、W005及W017(均為裕商(股))等陰離子系界面活性劑；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKA POLYMER 100、EFKA POLYMER 400、EFKA POLYMER 401、EFKA POLYMER 450(均為Ciba Specialty Chemicals公

司製造)；Disperse Aid 6、Disperse Aid 8、Disperse Aid 15、Disperse Aid 9100、SN-DISPERSANT 5040、5033、5034、5468、5020(均為Sanopco(股)製造)及Solsperse 3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000及41000等各種Solsperse分散劑(均為Lubrizol公司製造)等高分子分散劑；Adeka Pluronic L31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121及P-123(均為ADEKA(股)製造)、Ionet S-20(三洋化成工業(股)製造)以及DISPERBYK 101、103、106、108、109、110、111、112、116、118、130、140、142、162、163、164、166、167、170、171、174、176、180、182、184、190、191、194N、2000、2001、2010、2015、2050、2055、2150、2152、2155及2164(均為BYK-Chemie公司製造)等分散劑；Demol EP、POIZ 520、POIZ 521、POIZ 530、POIZ 535及Demol P(均為花王公司製造)等分散劑；Aron T-50、-6012、A-6017、AT-40H、A-6001、A-30SL、A-6114、A-210、SD-10、A-6712、A-6330、CMA-101及JURYMER(註冊商標)AC-10NPD(均為東亞合成(股)製造)以及Nuospere FX-605、FX-609、FX-600及FX-504(均為Elementis公司製造)等各種聚羧酸系分散劑。又，作為分散劑，除上述以外，亦可列舉丙烯酸系共聚物等於分子末端或側鏈具有極性基之寡聚物或聚合物。分散劑可單獨使用一種，或併用兩種以上。

作為水系增黏劑，例如可列舉：SEPIGEL 305、NS、EG、FL、SEPIPLUS 265、S、400、SEPINOV EMT10、P88及SEPIMAX ZEN(均為成和化成公司製造)；Aron A-10H、A-20P-X、A-20L、A-30、A-7075、A-7100、A-7185、A-7195、A-7255、B-300K、B-500K、

JURYMER(註冊商標)AC-10LHPK、AC-10SHP、RHEOGIC 260H、845H及JUNLON PW-120(均為東亞合成公司製造)；DISPERBYK 410、411、415、420、425、428、430、431、7410ET、7411ES、7420ES及OPTIFLO-L1400(均為BYK-Chemie公司製造)、Cosquat GA468(大阪有機化學工業公司製造)、纖維素衍生物系材料(羧甲基纖維素、甲基纖維素及羥基纖維素等)、蛋白質系材料(酪蛋白、酪蛋白酸鈉及酪蛋白酸銨等)、海藻酸系材料(海藻酸鈉等)、聚乙烯系材料(聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯啉酮及聚乙烯基苄醚共聚物等)、聚丙烯酸系材料(聚丙烯酸鈉、聚丙烯酸-聚甲基丙烯酸共聚物等)、聚醚系材料(普朗尼克聚醚(Pluronic polyether)、聚醚二烷基酯、聚醚二烷基醚、聚醚胺基甲酸酯改性物及聚醚環氧改性物等)、以及順丁烯二酸酐共聚物系材料(乙烯醚-順丁烯二酸酐共聚物之部分酯、乾性油脂肪酸烯丙醇酯-順丁烯二酸酐之半酯等)。作為增黏劑，除上述以外，亦可列舉聚醯胺蠟鹽、乙炔乙二醇、黃原膠(Xanthan gum)、於分子末端或側鏈具有極性基之寡聚物或聚合物。

增黏劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

製膜而成之含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層之水溶性聚合物之含量相對於非水電解質電池用無機粒子之總固形物成分，較佳為0.1質量%~100質量%之範圍，更佳為0.2質量%~10質量%之範圍。

本實施形態之含有鹼性無機粒子之分隔件如下所述，較佳為含有如下之無機粒子之多孔質層：以HF濃度成為10~10,000 ppm之方式製備之含有0.1~6.0 mol/L之LiPF₆之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液100質量份中，以上述鹼性無機粒子之量成為[HF濃度(ppm)]/100質量份之方式，添加非水電解質電池用分隔件，於23℃下經過5分鐘後之上述HF濃度相對於初始之

上述HF濃度未達90%。HF濃度更佳為未達85%，進而較佳為未達80%。

作為一例，上述鹼性無機粒子較佳為如下者：於以蒸餾水稀釋含有1 mol/L之LiPF₆之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液，以HF濃度成為800 ppm之方式製備之非水電解質溶液100質量份中，以上述鹼性無機粒子成為8質量份之方式添加含有鹼性無機粒子之分隔件，於23°C下經過5分鐘後之上述HF濃度未達720 ppm。HF濃度更佳為未達680 ppm，進而較佳為未達640 ppm。

[正極]

正極較佳為含有正極活性物質、導電材、黏結材、集電體。

作為正極中可含有之正極活性物質，可使用可電化學地吸藏及放出鋰離子之公知者。其中，作為正極活性物質，較佳為含有鋰之材料。作為正極活性物質，例如可列舉：

下述通式(1)所表示之氧化物：

[化1]



{式中，M表示選自由過渡金屬元素所組成之群中之至少一種元素， $0 < x \leq 1.3$ ， $0.2 < y < 0.8$ 且 $3.5 < z < 4.5$ }；

下述通式(2)所表示之層狀氧化物：

[化2]

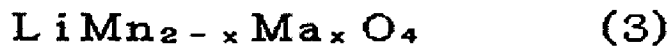


{式中，M表示選自由過渡金屬元素所組成之群中之至少一種元

素， $0 < x \leq 1.3$ ， $0.8 < y < 1.2$ 且 $1.8 < z < 2.2$ ；

下述通式(3)所表示之尖晶石型氧化物：

[化3]



{式中，Ma表示選自由過渡金屬元素所組成之群中之至少一種元素，且 $0.2 \leq x \leq 0.7$ ；

作為下述通式(4)所表示之氧化物與下述通式(5)所表示之氧化物之複合氧化物之下述通式(6)所表示之Li過剩之層狀氧化物正極活性物質：

[化4]



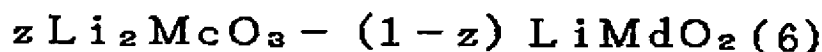
{式中，Mc表示選自由過渡金屬元素所組成之群中之至少一種元素}

[化5]



{式中，Md表示選自由過渡金屬元素所組成之群中之至少一種元素}

[化6]



{式中，Mc及Md分別與上述式(4)及(5)中之Mc及Md含義相同，且 $0.1 \leq z \leq 0.9$ ；

下述通式(7)所表示之橄欖石型正極活性物質：

[化7]



{式中，Mb表示選自由Mn及Co所組成之群中之至少一種元素，且 $0 \leq y \leq 1.0$ }；及

下述通式(8)所表示之化合物：

[化8]



{式中，Me表示選自由過渡金屬元素所組成之群中之至少一種元素}。該等正極活性物質可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

上述說明之正極活性物質中，較佳為於更高電位下作動而提高電池之能量密度者。進而，本實施形態之非水電解質電池可有效吸附作為自正極活性物質溶出並於負極析出從而導致電池特性下降或引起短路之根本原因之HF，藉此可抑制電池性能下降，故而較佳為使用選自由上述通式(3)所表示之尖晶石型鋰錳複合氧化物及上述通式(2)所表示之層狀化合物所組成之群中之至少一種。

再者，為形成本實施形態中使用之正極，可使用本技術領域中已知之導電材、黏結材及集電體。

作為於正極中含有非水電解質電池用無機粒子之方法，並無特別限定，例如可列舉：於包含正極活性物質與黏結材之正極合劑層中含有非水電解質電池用無機粒子之方法、或於正極之表面(正極合劑層中或正極合劑層之表面)形成含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層之方法等。

於前者之方法之情形時，可為與正極活性物質混合之狀態，亦可以塗佈於正極活性物質表面之方式而含有。於後者之方法之情形時，含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層可藉由與關於上述多層結構之分隔件進行說明時之含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層相同之方法而形成，其構成亦可為與該多孔質層相同之構成。

於正極具有非水電解質電池用無機粒子之情形時，作為正極中之非水電解質電池用無機粒子之含量，就良好地確保其使用所產生之效果之觀點而言，例如於除去集電體之正極之構成成分之總體積(除去孔隙部分之總體積)中，較佳為0.5體積%以上，更佳為1體積%以上。另一方面，若正極中之非水電解質電池用無機粒子之含量過多，則易於成為電池之能量密度下降或內部電阻上升之要因。因此，正極中之非水電解質電池用無機粒子之含量例如於除去集電體之正極之構成成分之總體積(除去孔隙部分之總體積)中，較佳為10體積%以下，更佳為6體積%以下。

又，於正極之正極合劑層中，正極合劑層不含非水電解質電池用無機粒子之情形時，較佳為將正極活性物質之含量調整為87質量%~99質量%，將導電助劑之含量調整為0.5質量%~10質量%，且/或將黏合劑之含量調整為0.5質量%~10質量%。

另一方面，於正極合劑層含有非水電解質電池用無機粒子之情形時，將正極合劑層中之非水電解質電池用無機粒子以外之成分之合計量設為100質量%時，較佳為將正極活性物質之含量調整為87質量%~99質量%，將導電助劑之含量調整為0.5質量%~10質量%，且/或將黏合劑之含量調整為0.5質量%~10質量%。

[負極]

本實施形態中所使用之負極較佳為含有負極活性物質、黏結材、集電體。

作為負極中可含有之負極活性物質，可使用可電化學地吸藏及放出鋰離子之公知者。作為此種負極活性物質，並無特別限定，例如較佳為：石墨粉末、中間相碳纖維及中間相小球體等碳材料；以及金屬、合金、氧化物及氮化物。其等可單獨使用一種或併用兩種以上。

作為負極中可含有之黏結材，可使用可將負極活性物質、負極中可含有之導電材及負極中可含有之集電體中之至少兩種黏結之公知者。作為此種黏結材，並無特別限定，例如較佳為：羧甲基纖維素、苯乙烯-丁二烯之交聯橡膠乳膠、丙烯酸系乳膠及聚偏二氟乙烯。其等可單獨使用一種或併用兩種以上。

作為負極中可含有之集電體，並無特別限定，例如可列舉：銅、鎳及不鏽鋼等金屬箔；多孔金屬；穿孔金屬；發泡金屬；碳布；以及碳紙。其等可單獨使用一種或併用兩種以上。

於負極含有非水電解質電池用無機粒子之情形時，並無特別限定，例如可列舉：於包含負極活性物質與黏結材之負極合劑層中含有非水電解質電池用無機粒子之方法、或於負極之表面(負極合劑層或負極合劑層之表面)形成含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層之方法。於前者之方法之情形時，可為與負極活性物質混合之狀態，亦可以塗佈於負極活性物質表面之方式而含有。於後者之方法之情形時，含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層可藉由與關於上述多層結構之分隔件進行說明時之含有非水電解質電池用無機粒子之多孔質層相同之方法而形成，其構成亦可為與該多孔質層相同之構成。

於負極具有非水電解質電池用無機粒子之情形時，作為負極中之非水電解質電池用無機粒子之含量，就良好地確保其使用所產生之效果之觀點而言，例如於除去集電體之負極之構成成分之總體積(除去孔隙部分之總體積)中，較佳為1.5體積%以上，更佳為2體積%以上。然而，若負極中之非水電解質電池用無機粒子之量過多，則易於成為電池之能量密度下降或內部電阻上升之要因。因此，負極中之非水電解質電池用無機粒子之含量於除去集電體之負極之構成成分之總體積(除去孔隙部分之總體積)中，較佳為25體積%以下，更佳為15體積%以下。

又，於負極之負極合劑層中，負極合劑層不含非水電解質電池用無機粒子之情形時，較佳為將負極活性物質之含量調整為88質量%~99質量%，且/或將黏合劑之含量調整為0.5質量%~12質量%，於使用導電助劑之情形時，較佳為將導電助劑之含量調整為0.5質量%~12質量%。

另一方面，於負極合劑層含有非水電解質電池用無機粒子之情形時，將負極合劑層中之非水電解質電池用無機粒子以外之成分之合計量設為100質量%時，較佳為將負極活性物質之含量調整為68質量%~99質量%，且/或將黏合劑之含量調整為0.5質量%~12質量%，於使用導電助劑之情形時，較佳為將導電助劑之含量調整為0.5質量%~12質量%。

[非水電解質]

作為本實施形態中所使用之非水電解質，例如使用將鋰鹽溶解於有機溶劑之溶液(非水電解液)。作為鋰鹽，並無特別限定，可使用先前公知者。作為此種鋰鹽，並無特別限定，例如可列舉： LiPF_6 (六氟化磷酸鋰)、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1}$ [式中k為1~8之整數]、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_2$ [式中k為1~8之整數]、 $\text{LiPF}_n(\text{C}_k\text{F}_{2k+1})_{6-n}$ [式中n

為1~5之整數且k為1~8之整數]、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ 及 $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 。其等之中，較佳為 LiPF_6 。藉由使用 LiPF_6 ，存在即使於高溫時，電池特性及安全性亦更優異之傾向。該等鋰鹽可單獨使用一種或併用兩種以上。

作為本實施形態之非水電解質中所使用之非水溶劑，並無特別限定，可使用先前公知者。作為此種非水溶劑，並無特別限定，例如較佳為非質子性極性溶劑。

作為非質子性極性溶劑，並無特別限定，例如可列舉：碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸1,2-仲丁酯、碳酸2,3-仲丁酯、碳酸1,2-仲戊酯、碳酸2,3-仲戊酯、碳酸三氟甲基仲乙酯、碳酸氟仲乙酯及碳酸4,5-二氟仲乙酯等環狀碳酸酯； γ -丁內酯及 γ -戊內酯等內酯；環丁砜等環狀砜；四氫呋喃及二噁烷等環狀醚；碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸甲基異丙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丁酯、碳酸二丁酯、碳酸乙基丙酯及三氟乙基碳酸甲酯等鏈狀碳酸酯；乙腈等腈；二甲醚等鏈狀醚；丙酸甲酯等鏈狀羧酸酯；以及二甲氧基乙烷等鏈狀醚碳酸酯化合物。其等可單獨使用一種或併用兩種以上。

非水電解質可視需要而含有其他添加劑。作為此種添加劑，並無特別限定，例如可列舉：上述例示以外之鋰鹽、含不飽和鍵之碳酸酯、含鹵素原子之碳酸酯、羧酸酐、含硫原子之化合物(例如硫醚、二硫醚、磺酸酯、亞硫酸酯、硫酸酯、磺酸酐等)、含腈基之化合物等。

其他添加劑之具體例如下所述：

鋰鹽：例如單氟磷酸鋰、二氟磷酸鋰、雙(草酸基)硼酸鋰、二氟(草酸基)硼酸鋰、四氟(草酸基)磷酸鋰、二氟雙(草酸基)磷酸鋰等；

含不飽和鍵之碳酸酯：例如碳酸仲乙烯酯、碳酸乙烯基仲乙酯等；

含鹵素原子之碳酸酯：例如碳酸氟仲乙酯、碳酸三氟甲基仲乙酯等；

羧酸酐：例如乙酸酐、苯甲酸酐、琥珀酸酐、順丁烯二酸酐等；

含硫原子之化合物：例如亞硫酸仲乙酯、1,3-丙烷磺內酯、1,3-丙烯磺內酯、1,4-丁烷磺內酯、硫酸仲乙酯、硫酸仲乙酯等；

含腈基之化合物：例如丁二腈等。

藉由使非水電解質含有此種其他添加劑，存在提高電池之循環特性之傾向。

其中，就進一步提高電池之循環特性之觀點而言，較佳為選自由二氟磷酸鋰及單氟磷酸鋰所組成之群中之至少一種。選自由二氟磷酸鋰及單氟磷酸鋰所組成之群中之至少一種添加劑之含量相對於非水電解質100質量%，較佳為0.001質量%以上，更佳為0.005質量%以上，進而較佳為0.02質量%以上。若該含量為0.001質量%以上，則存在進一步提高鋰離子二次電池之循環壽命之傾向。又，該含量較佳為3質量%以下，更佳為2質量%以下，進而較佳為1質量%以下。若該含量為3質量%以下，則存在進一步提高鋰離子二次電池之離子電導性之傾向。

非水電解質中之其他添加劑之含量例如可藉由³¹P-NMR、¹⁹F-NMR等NMR測定而確認。

非水電解質中之鋰鹽之濃度較佳為0.5 mol/L～6.0 mol/L。於3.0～6.0 mol/l之高濃度電解鹽之非水電解質之情形時，藉由使鋰鹽之濃度為上述範圍內，可有效防止金屬離子之溶出，故而更佳。就非水電解液之低黏度化之觀點而言，非水電解質中之鋰鹽之濃度更佳為0.9 mol/L～1.25 mol/L。鋰鹽於非水電解質中之濃度可根據目的而選擇。

再者，於本實施形態中，非水電解質可為液體電解質，亦可為固體電解質。

於非水電解質中含有非水電解質電池用無機粒子之情形時，作為非水電解質中之非水電解質電池用無機粒子之含量，就良好地確保其使用所產生之效果之觀點而言，相對於非水電解質每1 mL，較佳為5 mg以上，更佳為10 mg以上。

[非水電解質電池用塗料及樹脂固形物]

用於非水電解質電池，且含有上述說明之鹼性無機粒子及其他無機粒子及/或樹脂微粒子之塗料或樹脂固形物亦為本發明之一態樣。

於本實施形態中，塗料可為除作為對電池之壽命特性及/或安全性產生影響之物質之HF之吸附無機材料外，亦含有樹脂、分散劑、水、有機溶劑等追加成分之液體塗料，或除HF吸附無機材料外亦含有樹脂等造膜成分之粉末塗料。作為塗料中所含之樹脂，可使用為形成非水電解質電池之構成要素而於上述說明之各種樹脂。塗料例如可藉由混合、攪拌、分散等已知之方法而形成。

於本實施形態中，作為樹脂固形物，除對電池之壽命特性或安全性產生影響之物質之HF吸附無機材料外，亦含有至少一種樹脂。作為樹脂固形物中所含之樹脂，可使用為形成非水電解質電池之構成要素而於上述說明之各種樹脂。樹脂固形物例如可藉由混練、混合、擠出、成形等已知之方法而形成。

[非水電解質電池之構成、形態及用途]

於本實施形態之非水電解質電池中，正極及負極可以介隔分隔件而積層之積層體之形態、或進而捲繞積層體之電極捲繞體之形態使用。

作為本實施形態之非水電解質電池之形態，可列舉：使用鋼罐、鋁罐等作為外裝罐之筒形(例如方筒形、圓筒形等)等。又，亦可使用蒸鍍有金屬之層壓膜作為外裝體，而形成本實施形態之非水電解質電池。

於本實施形態之非水電解質電池為鋰離子二次電池之情形時，較佳為於鋰離子二次電池中含有依序積層有正極、上述說明之至少含有非水電解質電池用無機粒子之層、分隔件及負極之積層體或其捲繞體、以及非水電解質。藉由以此種順序排列鋰離子二次電池之複數個構成要素，可確保電池內之鋰離子之移動，且使對電池之壽命特性或安全性產生影響之物質之吸附變得顯著。含有無機粒子之層可使用上述說明之非水電解質電池用塗料及樹脂固形物而形成，或作為上述說明之多層結構之分隔件之一部分而形成。

[測定及評價方法]

<鹼性>

無機粒子之鹼性之測定方法如下所述。於離子交換水中添加下述實施例及比較例中使用之無機粒子10質量%，藉由脫泡混練機(日本精機製作所製造；NBK-1)以轉數1500 rpm攪拌5分鐘。其次，於80 ml氧化鋯容器中裝入無機粒子水分散液40 g與 $\phi 3$ mm之球100 g，安置於行星型球磨機(FRISCH製造；P-5)，以轉數100 rpm壓碎30分鐘。關於分散之狀態，使用粒度分佈計(HORIBA；LA-920)進行測定，確認一次粒徑之波峰以粒度分佈之形式出現。製備後於25°C之恆溫槽內調整為25°C之恆溫。

首先，使用默克pH值測試棒 pH值0~14，確認pH值。其後，於pH計(HORIBA製造；pH值/離子測定計 D-51)上連接pH值測定用複合電極(GRT複合電極)，啟動電源。作為pH電極內部液，使用飽和氯化鉀水溶液

(3.33 mol/L)。其次，分別將100 ml之pH值4.01標準液(鄰苯二甲酸鹽標準液)、pH值6.86標準液(中性磷酸鹽標準液)、pH值9.18標準液(硼酸鹽標準液)填充至燒杯中，於25°C之恆溫槽中浸漬30分鐘。將pH值測定用電極於調整為恆溫之標準液中浸漬3分鐘，以pH值6.86、pH值9.18、pH值4.01之順序進行校正操作。

進行校正操作後，將pH值測定用電極於上述製備為恆溫之無機粒子水分散液中浸漬3分鐘，測定pH值。

將藉由以上測定方法而獲得之pH值為7.5以上者作為鹼性無機粒子，其以外設為非鹼性。

< X射線繞射測定 >

無機粒子之X射線繞射測定方法如下所述：使用X射線繞射裝置(Bruker公司製造D2 PHASER)，藉由Cu-K α 射線，於加速電壓30 kV、管電流10 mA、發散狹縫1 mm、索勒狹縫4°、空氣散射屏(Air-scatter-screen)1 mm、K β 過濾器0.5 mm、計數時間0.15秒、0.02°步進及測定範圍5°~40°之條件下進行粉末X射線繞射測定。再者，X射線繞射裝置之修正係使用標準矽粉末。

< 水蒸氣吸附BET比表面積測定 >

關於無機粒子之水蒸氣吸附BET比表面積測定，使用以下裝置，藉由定容法，測定基於水蒸氣之吸附等溫線。於吸附溫度下，一面提高水蒸氣之相對壓力直至水蒸氣之相對壓力成為約0.3，一面向裝有經預處理之無機粒子之玻璃管供給水蒸氣。一面供給水蒸氣，一面測定水蒸氣於無機粒子上之吸附量，獲得吸附等溫線。繼而，一面降低玻璃管內之水蒸氣之相對壓力直至水蒸氣之相對壓力成為約0.1，一面測定水蒸氣於無機粒子

上之吸附量。其次，於測定裝置內，於吸附溫度下對該無機粒子進行2小時脫氣。

基於所獲得之吸附等溫線，藉由BET法(多點法，相對壓力為約0.1~0.3之範圍之7點)，算出無機粒子之比表面積(BET1)。

(裝置)

測定裝置：BELSORP-aquaIII(NIPPON BEL(股)製造)

預處理裝置：BELPREP-vacII(NIPPON BEL(股)製造)

<預處理方法>

於200°C下對裝入玻璃管之無機粒子進行8小時真空脫氣。

<測定條件>

吸附溫度：298.15 K

飽和蒸氣壓：3.169 kPa

吸附質截面面積：0.125 nm²

吸附質：純水

水之分子量：18.020

平衡等待時間：500 sec※

※達到吸附平衡狀態(吸附脫附時之壓力變化成為特定值以下之狀態)

後之等待時間

<氮氣吸附BET比表面積測定>

關於無機粒子之氮氣吸附BET比表面積測定，藉由定容法，測定基於氮氣之吸附等溫線。於吸附溫度下，一面提高氮氣之相對壓力直至氮氣之相對壓力成為約0.5，一面向裝有經預處理之無機粒子之玻璃管供給氮氣。一面供給氮氣，一面測定氮氣於無機粒子上之吸附量。於提高氮氣之

相對壓力之步驟中測定之氮氣於無機粒子上之吸附量與氮氣之相對壓力，獲得吸附等溫線。

基於所獲得之吸附等溫線，藉由BET法(多點法，相對壓力約0.1~0.2之範圍之5點)，算出無機粒子之比表面積(BET2)。

<裝置>

測定裝置：BELSORP-mini(NIPPON BEL(股)製造)

預處理裝置：BELPREP-vacII(NIPPON BEL(股)製造)

<預處理方法>

於200°C下對裝入玻璃管之無機粒子進行8小時真空脫氣。

<測定條件>

吸附溫度：77 K

吸附質：氮氣

飽和蒸氣壓：實測

吸附質截面面積：0.162 nm²

平衡等待時間：500 sec※

※達到吸附平衡狀態(吸附脫附時之壓力變化成為特定值以下之狀態)

後之等待時間

<HF吸附能力之評價>

本實施形態之非水電解質電池用無機粒子之HF吸附能力之評價方法例如可藉由包含以下步驟之非水電解質電池用無機粒子之檢查方法而評價：

於含有0.1~6.0 mol/L之LiPF₆之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液中添加蒸餾水，製備HF濃度為10~10,000 ppm之非水電解液的步驟；

於露點-40°C 以下，製備相對於該非水電解液100質量份添加有鹼性無機粒子0.1~100質量份之非水電解質混合液的步驟；

將該非水電解質混合液於15~45°C 下攪拌10秒~96小時的步驟；

將攪拌後之該非水電解質混合液以孔徑0.1~1.0 μm之過濾器進行過濾的步驟；

對濾液中之氟化物離子濃度進行定量的步驟。

又，本實施形態之分隔件之HF吸附能力之評價方法例如可藉由包含以下步驟之分隔件之檢查方法而評價：

於含有0.1~6.0 mol/L之LiPF₆之環狀及/或鏈狀碳酸酯混合液中添加蒸餾水，製備HF濃度為10~10,000 ppm之非水電解液的步驟；

於露點-40°C 以下，以相對於該非水電解液100質量份，分隔件中所含之鹼性無機粒子之量成為0.1~100質量份之方式，將該分隔件浸漬於100質量份之該非水電解液中的步驟；

將該分隔件於0~45°C 下於該溶液中攪拌10秒~96小時的步驟；

對攪拌後之該非水電解液中之氟化物離子濃度進行定量的步驟。

進而，本實施形態之分隔件之HF吸附能力之評價方法例如可藉由包含以下步驟之分隔件之檢查方法而評價：

於含有0.1~6.0 mol/L之LiPF₆之環狀及/或鏈狀碳酸酯混合液中添加蒸餾水，製備HF濃度為10~10,000 ppm之非水電解液的步驟；

於露點-40°C 以下，以相對於該非水電解液100質量份，分隔件中所含之鹼性無機粒子之量成為0.1~100質量份之方式，以100 ml/h/m²以上且10,000,000 ml/h/m²以下之速度使10 μl~1 l之該非水電解液通過分隔件的步驟；

藉由離子層析分析對通過之該非水電解液中之氟化物離子濃度進行定量的步驟。

再者，作為向分隔件添加鹼性無機粒子之具體方法，於分隔件為單層結構之情形時，如上所述可於微多孔膜或不織布中添加該鹼性無機粒子，又，於分隔件為多層結構之情形時，可將微多孔膜或不織布用作基材，於配置於其單面或雙面之多孔質層中添加鹼性無機粒子。

評價分隔件時，以無機粒子之量成為上述範圍內之方式添加即可。分隔件可為一片，亦可分割。

LiPF_6 若暴露於 H_2O 下則分解，產生 HF ，故而為了對 HF 吸附能力進行定量，較佳為於去除水分之環境下進行評價。作為露點，較佳為 -40°C 以下，更佳為 -45°C 以下，進而較佳為 -50°C 以下。關於氣體成分，並無特別限定，尤其 HF 吸附能力更佳為於惰性氣體環境下進行評價，進而較佳為於氮氣或氬氣中進行評價，最佳為於氬氣環境下進行評價。

LiPF_6 與環狀及/或鏈狀碳酸酯之混合液之組成若為上述電解液所示之組成，則並無特別限定。

於含有 LiPF_6 之環狀及/或鏈狀碳酸酯混合液中添加 H_2O ，使 HF 產生。 H_2O 之添加中，若為減少雜質者，則可使用任意者，並無特別限定。例如可使用蒸餾水、離子交換水等。關於該 H_2O 之添加，可預先於大氣中添加。

若 H_2O 與 LiPF_6 之反應進行，則其保持時間並無特別限定。然而，為使反應確實地進行，較佳為於添加 H_2O 後直接靜置，較佳為放置1日，更佳為放置7日，進而較佳為放置2週。

就定量之精度之觀點而言，上述非水電解液中之 HF 之濃度較佳為高

於一定濃度，較佳為10 ppm以上，更佳為50 ppm以上，進而較佳為100 ppm以上。又，關於其上限，為再現實際電池內之狀態，較佳為10,000 ppm以下，較佳為5,000 ppm以下，進而較佳為1,000 ppm以下。

反應中所使用之容器若為具有化學耐性、尤其耐酸性者，則並無特別限定。

就定量精度之觀點而言，鹼性無機粒子之量較佳為高於一定濃度，相對於該非水電解液100質量份，較佳為多於0.1質量份，較佳為多於1質量份。又，關於其上限，就不損害該非水電解液之流動性之觀點而言，較佳為100質量份以下，更佳為50質量份以下，進而較佳為30質量份以下。

就流動性之觀點而言，反應溫度較佳為0°C以上，更佳為20°C以上，又，關於上限，較佳為該非水電解液難以蒸發之溫度，較佳為45°C以下，更佳為35°C以下，進而較佳為30°C以下。

較佳為以該非水電解液中不形成HF之濃度梯度之方式，藉由螺旋槳攪拌、振盪攪拌、旋轉混合、漩渦攪拌、超音波等不停地攪拌，關於該攪拌方法，並無特別限定。於分散充分之情形時，無需攪拌。就充分吸附之觀點而言，攪拌時間較佳為10秒以上，更佳為30秒以上，進而較佳為1分鐘以上。又，關於其上限，就評價之產能之觀點而言，較佳為96小時以下，更佳為48小時以下，進而較佳為24小時以下。

於該非水電解液中殘留粉體之情形時，較佳為利用過濾器進行過濾。例如可使用薄膜過濾器。就過濾之觀點而言，孔徑較佳為0.1~1.0 μm 。為將粒子確實地過濾，過濾器直徑更佳為0.5 μm 以下，進而較佳為0.2 μm 以下。又，關於其下限，就評價之產能之觀點而言，較佳為0.1 μm 以上。可使用之過濾器之種類若如上所述可實現粉體過濾，則並無特別限

定。例如可使用PP(polypropylene, 聚丙烯)、PTFE(Poly tetra fluoroethylene, 聚四氟乙烯)製之薄膜過濾器。

濾液中之氟化物離子濃度之測定若可定量氟化物離子，則並無特別限定。例如可使用中和滴定、離子層析分析等。就微小量之定量性之觀點而言，較佳為離子層析分析。

於不會自分隔件落粉之情形時，過濾之步驟並非必需。另一方面，於擔心落粉之情形時，較佳為包含過濾之步驟。

評價分隔件之HF吸附能力時，可將分隔件作為隔膜，使電解液通過，測定電解液中之HF濃度。例如，將分隔件載置於可換膜針頭式過濾器(Swinnex filter holder)，藉由注射器而壓送電解液，測定通過分隔件之電解液之HF濃度，藉此可評價如上述之無機粒子之HF吸附能力。

作為通過每單位面積之分隔件之電解液之每單位時間之量，就產能之觀點而言，較佳為100 ml/h/m²以上，較佳為500 ml/h/m²以上，更佳為1,000 ml/h/m²以上。就使分隔件吸附HF之觀點而言，其上限較佳為10,000,000 ml/h/m²以下，更佳為5,000,000 ml/h/m²以下，更佳為1,000,000 ml/h/m²以下。

就定量性之觀點而言，所通過之電解液較佳為測定10 μl以上之量之平均值，更佳為100 μl以上，進而較佳為500 μl以上。又，就產能及鹼性無機粒子之HF之中和量之觀點而言，其上限較佳為1 l以下，更佳為500 ml以下，進而較佳為250 ml以下。

於使用上述方法評價分隔件之情形時，較佳為將以HF濃度成為10～10,000 ppm之方式製備之含有0.1～6.0 mol/L之LiPF₆之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液作為非水電解液，以相對於上述非水電解液100質量份，上述分

隔件中所含之鹼性無機粒子之量成為[HF濃度(ppm)]/100質量份之方式，以250,000 ml/h/m²之速度使10 ml之該非水電解液通過分隔件時，該HF濃度相對於初始之該HF濃度成為未達90%的非水電解質電池用分隔件。HF濃度更佳為未達85%，進而較佳為未達80%。

<HF吸附能力之測定>

於本實施形態中，藉由以下順序評價HF吸附能力。於氫氣環境下，於上述非水電解質電池中所使用之非水電解質(液)中添加蒸餾水後，於23℃下保持2週，製備含有HF 800 ppm之非水電解質。將該非水電解質100質量份與實施例及比較例中所使用之無機粒子8質量份裝入聚丙烯製之密閉容器中，於23℃下振盪攪拌5分鐘。其後，藉由孔徑0.2 μm之PTFE製之薄膜過濾器進行過濾。對該濾液中之氟化物離子濃度藉由離子層析分析進行定量，算出HF濃度，將HF濃度未達720 ppm者作為HF吸附能力：「有」，將720 ppm以上者作為HF吸附能力：「無」。

<非水電解質二次電池之壽命特性之評價>

(初始充放電)

將所得非水電解質二次電池(以下亦簡稱為「電池」)收容於設定為25℃之恆溫槽(二葉科學公司製造，恆溫槽PLM-73S)，連接於充放電裝置(ASKA ELECTRONIC(股)製造，充放電裝置ACD-01)。繼而，將該電池以0.05 C之定電流充電，達到4.35 V後，以4.35 V之定電壓充電2小時，以0.2 C之定電流放電至3.0 V。再者，所謂1 C係指電池放電1小時之電流值。

(循環試驗)

將上述初始充放電後之電池收容於設定為50℃之恆溫槽(二葉科學公

司製造，恆溫槽PLM-73S)，連接於充放電裝置(ASKA ELECTRONIC(股)製造，充放電裝置ACD-01)。繼而，將該電池以1 C之定電流充電至4.35 V，達到4.35 V後，以4.35 V之定電壓充電1小時，以1 C之定電流放電至3.0 V。將該一連串之充放電設為1個循環，進而進行99個循環充放電。此時，對放電電容維持率與微短路之有無進行評價。

再者，放電電容維持率(單位：%)係自第1個循環之放電電容與第40個循環之放電電容，藉由下式而算出。

放電電容維持率 = (第40個循環之放電電容 / 第1個循環之放電電容) × 100

又，關於微短路之有無，將自第1個循環至第100個循環之間，充電電容成為額定電容之2倍以上之情形評價為，微短路之有無：「有」而設為「×」。又，將未達2倍之情形評價為，微短路之有無：「無」而設為「○」。進而，即使超過125個循環亦未達2倍之情形評價為，微短路之有無：「無」而設為「◎」。

<電池鼓出之評價>

又，關於電池之鼓出，將循環試驗後之電池之體積相對於初始充放電前之體積增加10%以上之情形評價為，電池之鼓出：「有」，將未達10%之情形評價為，電池之鼓出：「無」。

[實施例]

以下，藉由實施例進而詳細說明本發明，但本發明不受該等實施例之限定。再者，若無特別記載，則各種測定及評價係於室溫23℃、1個大氣壓及相對濕度50%之條件下進行。

[實施例1]

<矽酸鈣之製作>

使二氧化矽、氧化鈣熔融並冷卻。此處，C/S(CaO/SiO₂莫耳比)比為1.0。藉由球磨機粉碎試樣，加以乾燥，獲得矽酸鈣A。

進行所得矽酸鈣A之X射線繞射測定，自所得繞射圖案，於23.2°(2θ)附近、26.9°(2θ)附近、28.9°(2θ)附近可見繞射波峰，確認為矽灰石之結構。圖1(A)表示所得繞射圖案。

將矽酸鈣A以特定濃度，經由脫泡混練、球磨而製備漿料。關於分散之狀態，使用粒度分佈計(HORIBA；LA-920)進行測定，確認一次粒徑之波峰以粒度分佈之形式出現。製備後於25°C之恆溫槽內調整為25°C之恆溫。首先，使用默克pH值測試棒pH值0~14，確認pH值為10。其後，以pH計測定pH值，結果測量為10.48，確認為鹼性粒子。

自矽酸鈣A之吸附等溫線，藉由BET法(多點法，相對壓力為約0.1~0.3之範圍之7點)，算出無機粒子之比表面積(BET1)。BET1算出為1.75 m²/g。

又，自藉由氮氣之吸附等溫線，藉由BET法(多點法，相對壓力為約0.1~0.2之範圍之5點)，算出無機粒子之比表面積(BET2)。BET2算出為1.21 m²/g。因此，BET1/BET2之值算出為1.45。

上述記載之HF吸附能力之評價結果為，HF吸附能力為80 ppm以上，判定HF吸附能力為「有」。

為對以由莫耳比計為0.01%以上之比率含有之鹼金屬或Mg、Be、鹼土類金屬以外之金屬種類進行鑑定及定量，使用ICP發光分析法。矽灰石A分別以0.05%、0.03%含有Fe與Al。

<分隔件之製作>

使用滾筒攪拌機，乾摻Mv(黏度平均分子量)700,000之聚乙烯均聚物47.5質量份、Mv 250,000之聚乙烯均聚物47.5質量份及Mv 400,000之聚丙烯均聚物5質量份，獲得聚烯烴樹脂混合物。相對於所得聚烯烴樹脂混合物99質量%，添加1質量%之作為抗氧化劑之四-[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸]季戊四醇酯，再次使用滾筒攪拌機進行乾摻，藉此獲得聚烯烴樹脂組合物。

將所得聚烯烴樹脂組合物以氮氣進行置換後，於氮氣環境下藉由送料機供給至雙軸擠出機。又藉由柱塞泵將液態石蠟(37.78°C下之動黏度： $7.59 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)注入擠出機料筒。以雙軸擠出機進行熔融混練，以液態石蠟於擠出之全部混合物中所占之量比成為66質量%(樹脂組合物濃度為34%)之方式調整送料機及泵。熔融混練條件為：設定溫度200°C，螺桿旋轉數100 rpm及噴出量12 kg/h。

繼而，將熔融混練物經由T字模擠出澆鑄於表面溫度控制為25°C之冷卻輥上，藉此獲得厚1600 μm 之凝膠片材。其次，將所得凝膠片材導入同時雙軸拉幅延伸機，進行雙軸延伸。設定延伸條件為：MD倍率7.0倍，TD倍率6.1倍及設定溫度123°C。其次，將雙軸延伸後之凝膠片材導入甲基乙基酮槽中，於甲基乙基酮中充分浸漬而萃取去除液態石蠟，其後乾燥去除甲基乙基酮。最後，將乾燥後之凝膠片材導入TD拉幅機，進行延伸及熱鬆弛，獲得聚烯烴微多孔膜。延伸溫度為125°C，熱鬆弛溫度為133°C，TD最大倍率為1.65倍，且鬆弛率為0.9。所得聚烯烴微多孔膜之厚度為12 μm ，且孔隙率為40%。

又，於離子交換水100質量份中混合矽酸鈣A 29質量份與聚羧酸銨水溶液(San Nopco公司製造 SN DISPERSANT 5468)0.29質量份。混合後，

進行珠磨處理，將平均粒徑(D50)調整為1.5 μm ，獲得分散液。進而，相對於所得分散液100質量份，混合作為黏合劑之丙烯酸系乳膠懸浮液(固形物成分濃度40%，平均粒徑150 nm)2.2質量份，製備均勻之多孔質層形成用組合物。再者，作為上述分散液中之層狀之矽酸鈣A之平均粒徑，使用雷射式粒度分佈測定裝置(日機裝(股)製 Microtrac MT3300EX)測定粒徑分佈，將體積累積頻度成為50%之粒徑作為平均粒徑(μm)。又，作為樹脂製乳膠黏合劑之平均粒徑，使用藉由光散射法之粒徑測定裝置(LEED & NORTHRUP公司製造 MICROTRACTMUPA150)，測定體積平均粒徑(nm)，作為平均粒徑而求得。

其次，使用微型凹版塗佈機將上述多孔質層形成用組合物塗佈於上述聚烯烴微多孔膜之表面，於60°C下乾燥去除離子交換水，於聚烯烴微多孔膜上配置厚3 μm 之含有矽酸鈣A之多孔質層，獲得具有含有矽酸鈣A之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有矽酸鈣A之多孔質層中之矽酸鈣A之體積比率為97體積%。

<正極之製作>

將作為正極活性物質之 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 與作為導電助劑之乙炔黑之粉末與作為黏合劑之聚偏二氟乙烯溶液以固形物成分比計為93.9：3.3：2.8之質量比混合。於所得混合物中，以固形物成分成為35質量%之方式投入作為分散溶劑之N-甲基-2-吡咯啉酮進而混合，製備漿料狀之溶液。將該漿料狀之溶液塗佈於厚10 μm 之鋁箔之雙面。此時，使鋁箔之一部分露出。其後，乾燥去除溶劑，以滾筒壓機進行壓延。以塗佈部之大小為30 mm×50 mm且包含鋁箔之露出部之方式剪裁壓延後之試樣，進而，將用以取出電流之鋁製引出片焊接於鋁箔之露出部，獲得正極。

<負極之製作>

將作為負極活性物質之石墨粉末與作為黏合劑之苯乙烯丁二烯橡膠及羧甲基纖維素水溶液以97.5：1.5：1.0之固形物成分質量比混合。以固形物成分濃度成為45質量%之方式將所得混合物添加至作為分散溶劑之水中，製備漿料狀之溶液。將該漿料狀之溶液塗佈於厚10 μm 之銅箔之單面及雙面。此時，使銅箔之一部分露出。其後，乾燥去除溶劑，以滾筒壓機進行壓延。以塗佈部之大小為32 mm \times 52 mm且包含銅箔之露出部之方式剪裁壓延後之試樣，進而，將用以取出電流之鎳製引出片焊接於銅箔之露出部，獲得負極。

<非水電解質之製作>

於氬氣環境下，於以體積比1：2混合碳酸伸乙酯(EC)與碳酸甲乙酯(EMC)而成之混合溶劑中，以成為1 mol/L之方式溶解 LiPF_6 ，獲得非水電解質(非水電解液)。

<非水電解質電池之製作>

將上述正極與上述負極介隔上述分隔件並重合而製為積層電極體。再者，分隔件係以含有矽酸鈣A之多孔質層與正極對向之方式配置。將該積層電極體插入80 \times 60 cm之鋁層壓外裝體內。其次，將上述非水電解質(非水電解液)注入外裝體內，其後，將外裝體之開口部密封，製作於內部具有積層電極體之非水電解質電池(鋰離子二次電池)(以下亦簡稱為「電池」)。所得非水電解質電池之額定電容為90 mAh。上述記載之壽命特性之評價結果為，藉由電池之循環試驗之放電電容維持率為94%，微短路為「◎」。又，電池鼓出為「無」。

[實施例2]

使二氧化矽與氧化鈣分散於水中而形成漿料後，使用高壓釜，於220℃之飽和水蒸氣下熟化40小時，其後，於900℃下煨燒。此處，C/S比為0.98。藉由球磨機粉碎試樣，加以乾燥，獲得矽酸鈣B。所得矽酸鈣B之BET1為19.3 m²/g，BET2為29.9 m²/g。因此BET1/BET2之值算出為0.57。又，藉由與實施例1相同之方法進行X射線繞射測定，自所得繞射圖案，於23.2°(2θ)附近、26.9°(2θ)附近、28.9°(2θ)附近可見繞射波峰，確認為矽灰石之結構。圖1(B)表示所得繞射圖案。

使用矽酸鈣B藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽酸鈣B之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有矽酸鈣B之多孔質層中之矽酸鈣B之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[實施例3]

使二氧化矽與氧化鈣分散於水中而形成漿料後，使用高壓釜，於180℃之飽和水蒸氣下熟化40小時，其後，於900℃下煨燒。此處，C/S比為0.83。藉由球磨機粉碎試樣，加以乾燥，獲得矽酸鈣C。所得矽酸鈣C之BET1為23.3 m²/g，BET2為22.8 m²/g。因此BET1/BET2之值算出為1.02。自所得繞射圖案，於11.5°(2θ)附近及30.1°(2θ)附近可見繞射波峰，確認為矽灰石之結構。圖1(C)表示所得繞射圖案。

使用矽酸鈣C藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽酸鈣C之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有矽酸鈣C之多孔質層中之矽酸鈣C之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、

壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[實施例4]

藉由球磨機粉碎矽灰石(Kansaimatec製造；KAP-150)，加以乾燥，獲得矽酸鈣D。所得矽酸鈣D之BET1為 $1.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ，BET2為 $1.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因此，BET1/BET2之值算出為1.70。

使用矽酸鈣D藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽酸鈣D之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有矽酸鈣D之多孔質層中之矽酸鈣D之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[實施例5]

除使矽酸鈣A與作為其他無機粒子之水鋁土以前者與後者之質量比為1：9之方式混合以外，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽酸鈣A與水鋁土之多孔質層之多層結構之分隔件。關於水鋁土，藉由上述方法進行鹼性之測定，確認為非鹼性。再者，該分隔件之無機粒子含有層中之無機粒子之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。水蒸氣吸附BET比表面積、氮氣吸附BET比表面積、HF吸附能力評價及含有金屬種類之鑑定及定量係對混合矽酸鈣A與水鋁土之粉末進行測定。水蒸氣吸附BET比表面積、氮氣吸附BET比表面積、HF吸附能力評價係藉由與實施例1相同之方法，於混合粒子之狀態下進行評價。鹼性無機粒子中之含有金屬種類之鑑定及定量係使用SEM/EDX進行評價。

[實施例6]

使用以5：5(質量比)混合矽酸鈣A與作為其他無機粒子之氧化鋁之混合物，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽酸鈣A與氧化鋁之多孔質層之多層結構之分隔件及電池。關於氧化鋁，藉由上述方法進行鹼性之測定，確認為非鹼性。再者，該分隔件之無機粒子含有層中之無機粒子之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。水蒸氣吸附BET比表面積及氮氣吸附BET比表面積係對混合矽酸鈣A與氧化鋁之粉末進行測定。水蒸氣吸附BET比表面積、氮氣吸附BET比表面積、HF吸附能力評價係藉由與實施例1相同之方法，於混合粒子之狀態下進行評價。鹼性無機粒子中之含有金屬種類之鑑定及定量係使用SEM/EDX進行評價。

[實施例7]

使二氧化矽與氧化鈣分散於水中而形成漿料後，使用高壓釜，於180℃之飽和水蒸氣下熟化40小時，其後，於700℃下煅燒。此處，C/S比為0.83。藉由球磨機粉碎試樣，加以乾燥，獲得硬矽鈣石(矽酸鈣E)。所得矽酸鈣E之BET1為75.2 m²/g，BET2為40.1 m²/g。因此，BET1/BET2之值算出為1.87。

使用矽酸鈣E，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽酸鈣E之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有矽酸鈣E之多孔質層中之矽酸鈣E之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積

測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[實施例8]

使二氧化矽與氧化鈣分散於水中而形成漿料後，使用高壓釜，於180℃之飽和水蒸氣下熟化40小時，其後，於850℃下煨燒。此處，C/S比為0.95。藉由球磨機粉碎試樣，加以乾燥，獲得矽灰石(矽酸鈣F)。所得矽酸鈣F之BET1為15.2 m²/g，BET2為19.0 m²/g。因此，BET1/BET2之值算出為0.80。

使用矽酸鈣F，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽酸鈣F之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有矽酸鈣F之多孔質層中之矽酸鈣F之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[實施例9]

使精製二氧化矽與精製氧化鈣分散於水中而形成漿料後，使用高壓釜，於180℃之飽和水蒸氣下熟化40小時，其後，於850℃下煨燒。此處C/S比為0.95。藉由球磨機粉碎試樣，加以乾燥，獲得矽灰石(矽酸鈣G)。所得矽酸鈣G之BET1為3.2 m²/g，BET2為2.4 m²/g。因此，BET1/BET2之值算出為1.33。

使用矽酸鈣G，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽酸鈣G之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有矽酸鈣G之多孔質層中之矽酸鈣G之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、

壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[實施例10]

將含鉛2%之八水合氧氯化鋯溶解於水後，溶解二水合草酸。此處，含鉛2%之八水合氧氯化鋯與二水合草酸之莫耳比為1：2.9，將其等之總質量設為1時，水之質量比率為4.5。一面攪拌該溶液一面添加磷酸，攪拌回流8小時。此處，以含鉛2%之八水合氧氯化鋯與磷酸之莫耳比成為1：2.1之方式添加磷酸。冷卻後，以水清洗所得沈澱物後，於0.1 N之LiOH水溶液中浸漬8小時，於700°C下煅燒12小時，藉此獲得鹼性磷酸鋯。所得鹼性磷酸鋯之BET1為7.7 m²/g，BET2為4.0 m²/g。因此，BET1/BET2之值算出為1.93。

[實施例11]

使二氧化矽與氧化鈣與 γ -氧化鋁與氫氧化鈉以質量比39.5：43.3：6.5：10.7分散於水中形成漿料後，使用高壓釜，於190°C之飽和水蒸氣下熟化20小時，其後，於850°C下煅燒。此處，C/S比為0.99。藉由球磨機粉碎試樣，加以乾燥，獲得矽灰石(矽酸鈣H)。所得矽酸鈣H之BET1為30.8 m²/g，BET2為26.8 m²/g。因此，BET1/BET2之值算出為1.15。

使用矽酸鈣H，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽酸鈣H之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有矽酸鈣H之多孔質層中之矽酸鈣H之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[實施例12]

藉由球磨機粉碎矽灰石(NYCO製造；M-9000)，加以乾燥，獲得矽

酸鈣I。所得矽酸鈣I之BET1為 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ，BET2為 $2.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因此，BET1/BET2之值算出為1.18。

使用矽酸鈣I，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽酸鈣I之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有矽酸鈣I之多孔質層中之矽酸鈣I之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[實施例13]

將牛骨破碎為適度之大小，切割為易於煅燒之大小，投入壓縮釜(壓力釜)，於 300°C 下煮沸約90分鐘。繼而，將煮沸之牛骨投入煅燒爐，於 1100°C 下煅燒80分鐘後，直接於爐內自然冷卻60分鐘，使之回到室溫。將煅燒之牛骨製為粒徑 $1\sim 5 \text{ mm}$ 之大小之細片，以粉末機製為約1微米之大小之粉狀體，從而製備鹼性磷灰石。所得鹼性磷灰石之BET1為 $10.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，BET2為 $6.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因此，BET1/BET2之值算出為1.67。

使用鹼性磷灰石，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有鹼性磷灰石之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有鹼性磷灰石之多孔質層中之鹼性磷灰石之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[實施例14]

藉由球磨機粉碎矽鈦酸鈉(UOP製造；IE-911)，加以乾燥，獲得矽鈦酸鈉。所得矽鈦酸鈉之BET1為 $5.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，BET2為 $5.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。因此，BET1/BET2之值算出為1.02。

使用矽鈦酸鈉，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽鈦酸鈉之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有矽鈦酸鈉之多孔質層中之矽鈦酸鈉之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[實施例15]

將Katakura & Co-op Agri公司製造之ME-100加以乾燥，獲得鹼性雲母。所得鹼性雲母之BET1為25.2 m²/g，BET2為12.9 m²/g。因此，BET1/BET2之值算出為1.95。

使用鹼性雲母，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有鹼性雲母之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有鹼性雲母之多孔質層中之鹼性雲母之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[實施例16~22]

使用以5：5(質量比)分別混合實施例9至實施例15中記載之粒子與作為其他無機粒子之氧化鋁、水鋁土之混合物，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有各種鹼性無機粒子與各種其他無機粒子之多孔質層之多層結構之分隔件及電池。再者，該分隔件之無機粒子含有層中之無機粒子之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。水蒸氣吸附BET比表面積及氮氣吸附BET比表面積係對混合各種鹼性無機粒子與各

種其他無機粒子之粉末進行測定。HF吸附能力評價係藉由與實施例1相同之方法，於混合粒子之狀態下進行評價。鹼性無機粒子中之含有金屬種類之鑑定及定量係使用SEM/EDX進行評價。

[實施例23～25]

除使實施例5、18及20中使用之分隔件之多孔質層朝向負極側以外，藉由與實施例1相同之方法，製作實施例23、24及25之非水電解質電池，進行壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[比較例1]

除使用沸石(比表面積： $550 \text{ m}^2/\text{g}$)代替矽酸鈣A以外，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有沸石之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有沸石之多孔質層中之沸石之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[比較例2]

除使用矽酸鋁($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)代替矽酸鈣A以外，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有矽酸鋁之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有矽酸鋁之多孔質層中之矽酸鋁A之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[比較例3]

除使用水鋁土($\text{AlO}(\text{OH})$)代替矽酸鈣A以外，藉由與實施例1相同之

方法，獲得具有含有水鋁土之多孔質層之多層結構之分隔件及電池。再者，該分隔件之含有水鋁土之多孔質層中之水鋁土之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[比較例4]

除使用雪矽鈣石代替矽酸鈣A以外，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有雪矽鈣石之多孔質層之多層結構之分隔件及電池。再者，該分隔件之含有雪矽鈣石之多孔質層中之雪矽鈣石之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[比較例5]

除使用於500°C下煨燒之雪矽鈣石代替矽酸鈣A以外，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有雪矽鈣石之多孔質層之多層結構之分隔件及電池。再者，該分隔件之含有雪矽鈣石之多孔質層中之雪矽鈣石之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[比較例6]

除使用於500°C下煨燒之MgO代替矽酸鈣A以外，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有MgO之多孔質層之多層結構之分隔件及電池。再者，該分隔件之含有MgO之多孔質層中之MgO之體積比率為97體積

%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[比較例7]

除使用磷酸鋰(比表面積： $15 \text{ m}^2/\text{g}$)代替矽酸鈣A以外，藉由與實施例1相同之方法，獲得具有含有磷酸鋰之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有磷酸鋰之多孔質層中之磷酸鋰之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

[比較例8]

除使用鋁碳酸鎂代替矽酸鈣A以外，藉由與實施例1相同之方法，鋁獲得具有含有碳酸鎂之多孔質層之多層結構之分隔件。再者，該分隔件之含有鋁碳酸鎂之多孔質層中之鋁碳酸鎂之體積比率為97體積%。又，藉由與實施例1相同之方法，進行鹼性之測定、水蒸氣吸附BET比表面積測定、氮氣吸附BET比表面積測定、HF吸附能力評價、含有金屬種類之鑑定及定量、壽命特性評價及電池鼓出之評價。

實施例1~7及比較例1~8之測定及評價結果示於下述表1。

[表1]

	無機粒子														其他無機粒子		
	HF去除無機粒子				所含鹼金屬、Be、Mg或鹼土類金屬				所含過渡金屬或典型金屬								
實施例1	矽酸鈣A	Ca	20 mol%	-	-	-	-	Fe	0.05 mol%	Al	0.03 mol%	-	-	-	-	-	-
實施例2	矽酸鈣B	Ca	19 mol%	-	-	-	-	Fe	0.02 mol%	Al	0.01 mol%	-	-	-	-	-	-
實施例3	矽酸鈣C	Ca	17 mol%	-	-	-	-	Fe	0.30 mol%	Al	0.05 mol%	-	-	-	-	-	-
實施例4	矽酸鈣D	Ca	19 mol%	-	-	-	-	Fe	0.13 mol%	Al	0.47 mol%	-	-	-	-	-	-
實施例5	矽酸鈣A	Ca	20 mol%	-	-	-	-	Fe	0.10 mol%	Al	0.10 mol%	-	-	-	-	-	水鋁土
實施例6	矽酸鈣A	Ca	20 mol%	-	-	-	-	Fe	0.10 mol%	Al	0.10 mol%	-	-	-	-	-	氧化鋁
實施例7	矽酸鈣E	Ca	17 mol%	-	-	-	-	Fe	0.30 mol%	Al	0.05 mol%	-	-	-	-	-	-
實施例8	矽酸鈣F	Ca	20 mol%	-	-	-	-	Fe	0.02 mol%	Al	0.01 mol%	-	-	-	-	-	-
實施例9	矽酸鈣G	Ca	19 mol%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
實施例10	鹼性磷酸鈣	Li	2.0 mol%	-	-	-	-	Zr	34.1 mol%	Hf	0.01 mol%	-	-	-	-	-	-
實施例11	矽酸鈣H	Ca	16 mol%	-	Na	3.1 mol%	-	Fe	0.02 mol%	Al	5.2 mol%	-	-	-	-	-	-
實施例12	矽酸鈣I	Ca	20 mol%	-	K	0.23 mol%	Mg	0.75 mol%	Fe	0.28 mol%	Al	0.30 mol%	Mn	0.04 mol%	Ti	0.05 mol%	-
實施例13	鹼性磷灰石	Ca	38 mol%	-	Sr	0.05 mol%	K	0.05 mol%	Fe	0.02 mol%	Al	0.02 mol%	Zn	0.03 mol%	-	-	-
實施例14	矽鈦酸鈉	Na	2.8 mol%	-	-	-	-	Ti	12 mol%	Nb	13 mol%	Zr	10 mol%	-	-	-	-
實施例15	鹼性雲母	Na	8.2 mol%	-	Mg	17 mol%	-	Fe	0.05 mol%	Al	0.02 mol%	-	-	-	-	-	-
實施例16	矽酸鈣G	Ca	19 mol%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	水鋁土
實施例17	鹼性磷酸鈣	Li	2.0 mol%	-	-	-	-	Zr	34.1 mol%	Hf	0.01 mol%	-	-	-	-	-	氧化鋁
實施例18	矽酸鈣H	Ca	16 mol%	-	Na	3.1 mol%	-	Fe	0.02 mol%	Al	5.2 mol%	-	-	-	-	-	水鋁土
實施例19	矽酸鈣I	Ca	20 mol%	-	K	0.23 mol%	Mg	0.75 mol%	Fe	0.28 mol%	Al	0.30 mol%	Mn	0.04 mol%	Ti	0.05 mol%	氧化鋁
實施例20	鹼性磷灰石	Ca	38 mol%	-	Sr	0.05 mol%	K	0.05 mol%	Fe	0.02 mol%	Al	0.02 mol%	Zn	0.03 mol%	-	-	水鋁土
實施例21	矽鈦酸鉀	Na	2.8 mol%	-	-	-	-	Ti	12 mol%	Nb	13 mol%	Zr	10 mol%	-	-	-	氧化鋁
實施例22	鹼性雲母	Na	8.2 mol%	-	Mg	17 mol%	-	Fe	0.05 mol%	Al	0.02 mol%	-	-	-	-	-	水鋁土
實施例23	矽酸鈣A	Ca	20 mol%	-	-	-	-	Fe	0.10 mol%	Al	0.10 mol%	-	-	-	-	-	水鋁土
實施例24	矽酸鈣H	Ca	16 mol%	-	Na	3.1 mol%	-	Fe	0.02 mol%	Al	5.2 mol%	-	-	-	-	-	水鋁土
實施例25	鹼性磷灰石	Ca	38 mol%	-	Sr	0.05 mol%	K	0.05 mol%	Fe	0.02 mol%	Al	0.02 mol%	Zn	0.03 mol%	-	-	水鋁土
比較例1	沸石	Na	0.01 mol%	-	-	-	-	Al	9.2 mol%	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例2	矽酸鋁	Na	0.01 mol%	-	-	-	-	Al	24.2 mol%	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例3	水鋁土	Na	0.01 mol%	-	-	-	-	Al	26.2 mol%	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例4	雪矽鈣石	Ca	12 mol%	-	-	-	-	Fe	0.02 mol%	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例5	雪矽鈣石	Ca	12 mol%	-	-	-	-	Fe	0.02 mol%	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例6	MgO	Mg	50 mol%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例7	Li ₃ PO ₄	Li	37 mol%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例8	鋁碳酸鎂	Mg	10 mol%	-	-	-	-	Al	0.035 mol%	-	-	-	-	-	-	-	-

[表2]

表2

	無機粒子			分隔件 厚度 (μm)	非水電解質電池 循環試驗		
	鹼性/ 非鹼性	BET1/ BET2	HF 吸附能力 (有無)		放電電容維 持率(%)	微短路 (◎○×)	電池 鼓出 (有無)
實施例1	鹼性	1.45	有	15	94	◎	無
實施例2	鹼性	0.57	有	15	94	◎	無
實施例3	鹼性	1.02	有	15	94	◎	無
實施例4	鹼性	1.70	有	15	95	◎	無
實施例5	鹼性	1.25	有	15	98	◎	無
實施例6	鹼性	1.15	有	15	98	◎	無
實施例7	鹼性	1.87	有	15	94	◎	無
實施例8	鹼性	0.80	有	15	93	◎	無
實施例9	鹼性	1.33	有	15	91	◎	無
實施例10	鹼性	1.93	有	15	90	◎	無
實施例11	鹼性	1.15	有	15	93	◎	無
實施例12	鹼性	1.18	有	15	93	◎	無
實施例13	鹼性	1.67	有	15	94	◎	無
實施例14	鹼性	1.02	有	15	93	◎	無
實施例15	鹼性	1.95	有	15	95	◎	無
實施例16	鹼性	1.22	有	15	92	◎	無
實施例17	鹼性	1.65	有	15	92	◎	無
實施例18	鹼性	1.23	有	15	97	◎	無
實施例19	鹼性	1.26	有	15	93	◎	無
實施例20	鹼性	1.56	有	15	96	◎	無
實施例21	鹼性	1.05	有	15	98	◎	無
實施例22	鹼性	1.78	有	15	98	◎	無
實施例23	鹼性	1.25	有	15	96	◎	無
實施例24	鹼性	1.23	有	15	95	◎	無
實施例25	鹼性	1.56	有	15	93	◎	無
比較例1	非鹼性	6.00	無	15	62	×	有
比較例2	非鹼性	0.24	無	15	66	×	無
比較例3	非鹼性	1.20	無	15	57	×	無
比較例4	鹼性	4.30	有	15	80	○	有
比較例5	鹼性	2.30	有	15	88	○	有
比較例6	鹼性	0.25	無	15	74	×	無
比較例7	鹼性	0.42	有	15	76	×	無
比較例8	鹼性	2.56	有	15	68	×	有

自表1可知，使用含有鹼性無機粒子之混合物之實施例1~22即使於電解鹽之存在下，亦具有HF吸附能力，壽命特性之放電電容維持率高達

94%以上，且亦未產生微短路。進而可知，可製作亦難以產生氣體之單元，實現電池特性與形狀保持之兼顧。結果可知壽命特性與安全性優異且可兩者兼顧。尤其與含有Mg或Ca等「Be、Mg或鹼土類金屬」中包含之元素之情形時，尤其放電電容維持率可保持為較高。認為其原因在於可更有效地吸附電池中之HF。又，較之不含過渡金屬或典型金屬之實施例，含有之實施例存在放電電容維持率微增之傾向。又，於混合其他無機粒子之情形時，可知放電電容維持率均上升，有效吸附HF。另一方面，於比較例1~8中，可知於電解鹽之存在下之壽命特性、放電電容維持率劣化，且亦易於產生微短路。即使使用鹼性無機粒子，若親水性參數A之值存在於不適當之範圍，則難以維持放電電容，或電池鼓出。尤其於比較例7中，分解電池觀測分隔件時，可知粒子部分消失。故而認為對微短路之耐受性下降，難以維持放電電容。

[產業上之可利用性]

本實施形態之非水電解質二次電池可用於各種民生用機器用電源、汽車用電源等。



201834307

【發明摘要】

【中文發明名稱】

非水電解質電池用無機粒子

【中文】

本發明之目的在於提供一種實用上不可或缺之壽命特性及/或安全性優異之非水電解質電池。本發明之非水電解質電池用鹼性無機粒子含有鹼性無機粒子，且上述鹼性無機粒子之親水性參數A滿足下式： $0.45 \leq A(BET1/BET2) \leq 2.0$ 。式中，BET1係於BET法中，基於使鹼性無機粒子吸附水蒸氣所測得之吸附等溫線而算出之鹼性無機粒子之比表面積。BET2係於BET法中，基於使鹼性無機粒子吸附氮氣所測得之吸附等溫線而算出之鹼性無機粒子之比表面積。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種非水電解質電池用無機粒子，其係含有鹼性無機粒子者，且上述鹼性無機粒子之親水性參數A滿足下式： $0.45 \leq A(\text{BET1}/\text{BET2}) \leq 2.0$ {式中，BET1係於BET法中，基於使上述鹼性無機粒子吸附水蒸氣所測得之吸附等溫線而算出之上述鹼性無機粒子之比表面積；BET2係於BET法中，基於使上述鹼性無機粒子吸附氮氣所測得之吸附等溫線而算出之上述鹼性無機粒子之比表面積}。

【第2項】

如請求項1之非水電解質電池用無機粒子，其中於以HF濃度成為10~10,000 ppm之方式製備之含有0.1~6.0 mol/L之 LiPF_6 之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液100質量份中，以成為[HF濃度(ppm)]/100質量份之方式添加上述鹼性無機粒子，於23°C下經過5分鐘後之上述HF濃度相對於初始之上述HF濃度未達90%。

【第3項】

如請求項1或2之非水電解質電池用無機粒子，其中上述鹼性無機粒子含有Be、Mg及屬於鹼土類金屬之元素。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之非水電解質電池用無機粒子，其中上述鹼性無機粒子進而含有屬於典型金屬或過渡金屬之元素。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之非水電解質電池用無機粒子，其進而含有非鹼性無機粒子。

【第6項】

如請求項5之非水電解質電池用無機粒子，其中上述非鹼性無機粒子為陰離子吸附材及/或陽離子吸附材。

【第7項】

如請求項6之非水電解質電池用無機粒子，其中上述陰離子吸附材為層狀複合氫氧化物(Mg-Al型、Mg-Fe型、Ni-Fe型、Li-Al型)、層狀複合氫氧化物-氧化鋁矽膠複合體、水鋁土、氧化鋁、氧化鋅、氧化鉛、氧化鐵、氧化氫氧化鐵、赤鐵礦、氧化鉍、氧化錫、氧化鈦及氧化鋯，上述陽離子吸附材為磷酸鋯、磷酸鈦、磷灰石、鈦酸鹽、鈮酸鹽及鈮-鈦酸鹽。

【第8項】

如請求項1至7中任一項之非水電解質電池用無機粒子，其中上述鹼性無機粒子為矽酸鈣。

【第9項】

如請求項8之非水電解質電池用無機粒子，其中上述矽酸鈣為矽灰石或硬矽鈣石。

【第10項】

一種非水電解質電池，其係具有正極、負極、分隔件、非水電解液及外裝體者，且於上述電池內具有如請求項1至9中任一項之非水電解質電池用無機粒子。

【第11項】

如請求項10之非水電解質電池，其中含有上述非水電解質電池用無機粒子之無機粒子含有層存在於上述正極與上述負極之間。

【第12項】

一種非水電解質電池用分隔件，其具有如請求項1至9中任一項之非水電解質電池用無機粒子。

【第13項】

一種非水電解質電池用分隔件，其具有含有如請求項1至9中任一項之非水電解質電池用無機粒子之無機粒子含有層。

【第14項】

一種非水電解質電池用分隔件，其至少於單面具有含有如請求項1至9中任一項之非水電解質電池用無機粒子之無機粒子含有層。

【第15項】

如請求項14之非水電解質電池用分隔件，其中於上述無機粒子含有層中進而含有水溶性聚合物。

【第16項】

一種非水電解質電池用塗料，其含有如請求項1至9中任一項之非水電解質電池用無機粒子。

【第17項】

一種非水電解質電池用樹脂固形物，其含有如請求項1至9中任一項之非水電解質電池用無機粒子與樹脂。

【第18項】

一種鋰離子二次電池，其含有如下積層體或積層體之捲繞體及非水電解質，該積層體依序積層有正極、含有如請求項1至9中任一項之非水電解質電池用無機粒子之無機粒子含有層、分隔件及負極。

【第19項】

如請求項12至15中任一項之非水電解質電池用分隔件，其中於以HF

濃度成為10~10,000 ppm之方式製備之含有0.1~6.0 mol/L之LiPF₆之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液100質量份中，以上述非水電解質電池用鹼性無機粒子之量成為[HF濃度(ppm)]/100質量份之方式，放入上述非水電解質電池用分隔件，於23°C下經過5分鐘後之上述HF濃度相對於初始之上述HF濃度未達90%。

【第20項】

如請求項12至15中任一項之非水電解質電池用分隔件，其中將以HF濃度成為10~10,000 ppm之方式製備之含有0.1~6.0 mol/L之LiPF₆之環狀及/或鏈狀碳酸酯溶液作為非水電解液，以相對於上述非水電解液100質量份，上述分隔件中所含之上述鹼性無機粒子之量成為[HF濃度(ppm)]/100質量份之方式，以250,000 ml/h/m²之速度使10 ml之上述非水電解液通過上述分隔件，此時，上述HF濃度相對於初始之上述HF濃度未達90%。

