

(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
2012 年 6 月 21 日(21.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/081518 A2

- (51) 国際特許分類: 分類無し
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/078556
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 9 日(09.12.2011)
- (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 2010-279840 2010 年 12 月 15 日(15.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社(SANYO Electric Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮崎 晋也(MIYAZAKI Shinya) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号三洋電機株式会社内 Osaka (JP). 白方 宏宜(SHIRAKATA Hironori) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号三洋電機株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大橋 雅昭(OHASHI Masaaki); 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号三洋電機株式会社内 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告なし; 国際調査報告を受け取り次第公開される。(規則 48.2(g))

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池

(57) Abstract: [Problem] To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery exhibiting superior stability characteristics and having charge/discharge characteristics exhibiting a high-rate discharge stroke, even when a lithium-nickel-cobalt manganate and a spinel-type lithium manganate are used as the positive electrode active material. [Solution] A mixture having a specific ratio of a tungsten- and zirconium-modified lithium-nickel-cobalt manganate and a spinel-type lithium manganate is used as the positive electrode active material. Furthermore, a nonaqueous electrolyte having a specific ratio of the content of dimethyl carbonate and the content of a cyclic carbonate is used.

(57) 要約: 【課題】正極活物質としてニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム及びスピネル型マンガン酸リチウムを用いた場合であっても、安全性能に優れかつ、ハイレート放電行程を有する充放電サイクル性能に優れた非水電解質二次電池を提供すること。【解決手段】タングステン及びジルコニウムにより修飾されたニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムと、スピネル型マンガン酸リチウムとを特定の割合で混合させたものを正極活物質として用い、更に、ジメチルカーボネート及び環状カーボネートの含有量を特定の割合とした非水電解質を用いる。

WO 2012/081518 A2

明 細 書

発明の名称：非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、非水電解質二次電池に関し、特に安全性が良好で、高負荷（ハイレート）充放電サイクル性能に優れた高容量の非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 今日の携帯電話機、携帯型パーソナルコンピューター、携帯型音楽プレイヤー等の携帯型電子機器の駆動電源として、更には、電動工具、ハイブリッド電気自動車（HEV）や電気自動車（EV）用の電源として、高エネルギー密度を有し、高容量であるリチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池が、低い負荷から高い負荷がかかる用途まで広く利用されている。

[0003] これらの非水電解質二次電池の正極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出することが可能な LiMO_2 （但し、MはCo、Ni、Mnの少なくとも1種である）で表されるリチウム遷移金属複合酸化物、すなわち、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （ $y=0.01\sim0.99$ ）、 LiMnO_2 、 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ （ $x+y+z=1$ ）や、 LiMn_2O_4 又は LiFePO_4 などが一種単独もしくは複数種を混合して用いられており、中でも各種電池特性が他のものに対して優れていることから、リチウムコバルト複合酸化物や異種金属元素添加リチウムコバルト複合酸化物が多く使用されている。

[0004] しかしながら、コバルトは高価であると共に資源としての存在量が少ないため、コバルトに換えて他の遷移元素を使用することでコバルトを使用した場合と同等、ないしはそれ以上の各種電池特性を達成すべく現在に至るまで多くの試みがなされている。中でも、リチウム含有ニッケル酸化物系活物質は理論容量が大きく高い充放電電位を有する点で、また、リチウム含有マン

ガン酸化物系活物質は、安価で、かつ熱安定性にも優れている点で、それぞれ有望な材料として期待されている。しかしながら、リチウム含有ニッケル酸化物系活物質は熱安定性が低いという課題を有しており、また、リチウム含有マンガン酸化物系活物質は理論容量が小さく、また高温でのサイクル寿命が短い、という課題を有している。

[0005] また、ニッケル酸化物系活物質にスピネル型マンガン酸リチウムを混合することで安全性能については良化傾向となるが、マンガン酸リチウムの多量添加は容量低下となると共に、高温保存・ハイレート充放電サイクル性能の低下を引き起こす。以上のように、従来の方法では、安全性能と良好な（高負荷）サイクル性能の向上と、高容量化を両立することは困難であった。

[0006] これらのリチウム含有ニッケル酸化物系活物質及びリチウム含有マンガン酸化物系活物質がそれぞれが抱えている上記のような課題に対して、例えば下記特許文献1には、正極材料として、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ （式中、 x, y は、 $0.5 < x + y < 1.0$, $0.1 < y < 0.6$ の条件を満たす。）で表されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物にフッ素を添加したものと、 $\text{Li}_{(1+a)}\text{Mn}_{2-a-b}\text{M}_b\text{O}_4$ （式中、 M は Al , Co , Ni , Mg , Fe からなる群から選択される少なくとも1種以上の元素であり、 $0 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.1$ の条件を満たす。）で表されるスピネル構造を有するリチウム・マンガン複合酸化物と、を混合させることで、熱安定性及び放電容量の向上を両立させる技術が開示されている。

[0007] また、下記特許文献2には、非水電解液中に特定の環状炭酸エステルを含有させることで、負極活物質としての炭素材料の表面に被膜を形成させて、充放電サイクル特性の向上を図った非水電解質二次電池において、正極活物質として、スピネル構造を有する組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y_1}\text{M}_{1-y_2}\text{O}_{4+z}$ （式中、 M_1 は Al , Co , Ni , Mg , Fe からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 1.5$, $0 \leq y_1 \leq 1.0$, $0 \leq y_2 \leq 0.5$, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ の条件を満たす。）で表されるリチウム・マンガン系複合酸化物と、組成式 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ （但し、 $0 \leq a \leq 1.2$,

b + c + d = 1 の条件を満たす。) で表されるリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物とを組み合わせることで、出力特性と充放電サイクル寿命が向上された非水電解質二次電池が得られることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2005-267956号公報

特許文献2：特開2004-146363号公報

特許文献3：特開2006-278322号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、上記特許文献1及び2に開示されているような、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物と、スピネル構造を有するリチウム・マンガン複合酸化物とを混合して、非水電解質二次電池の正極活物質として用いた非水電解質二次電池に対しては、特に高容量化と安全性を両立させるための検討が不足しており、最近の携帯型電子機器の駆動電源用途などで要求される各種条件を十分に満足させることができていない。

[0010] 本発明者等は上記知見を基に鋭意研究を重ね、タングステン及びジルコニウムにより修飾されたニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムと、スピネル型マンガン酸リチウムとを特定の割合で混合させたものを正極活物質として用い、更に、ジメチルカーボネート及び環状カーボネートの含有量を特定の割合とした非水電解質を用いることで、ハイレート充放電サイクル性能及び安全性について優れた非水電解質二次電池が得られることを見出して、本発明を完成させるに至った。

[0011] すなわち、本発明は、正極活物質としてニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム及びスピネル型マンガン酸リチウムを用いた場合であっても、安全性に優れかつ、ハイレート充放電サイクル性能に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

[0012] なお、上記特許文献3には、組成式 $\text{Li}_{(1+\delta)}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y-z)}\text{M}_z\text{O}_2$ (Mは、Ti、Zr、Nb、Mo、W、Al、Si、Ga、GeおよびSnよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $-0.15 < \delta < 0.15$ 、 $0.1 < x \leq 0.5$ 、 $0.6 < x+y+z \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 0.1$ である)で表される層状型リチウム・マンガン・ニッケル・コバルト複合酸化物と、組成式 $\text{Li}_{(1+\eta)}\text{Mn}_{(2-w)}\text{M}'_w\text{O}_4$ (M'は、Mg、Ca、Sr、Al、Ga、Zn、およびCuよりなる群から選ばれる少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq \eta \leq 0.2$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ である)で表されるスピネル型リチウム・マンガン複合酸化物と、を活物質として含有する正極合剤層を有しており、上記正極合剤層では、上記層状型リチウム・マンガン・ニッケル・コバルト複合酸化物と、上記スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物の合計に対し、上記スピネル型リチウム・マンガン複合酸化物の比率が20～60質量%であり、上記正極合剤層の密度が、 $3.0 \sim 3.6 \text{ g/cm}^3$ である正極を有することを特徴とする非水電解質二次電池の発明が開示されているが、 $\text{Li}_{(1+\delta)}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y-z)}\text{M}_z\text{O}_2$ に含まれる元素Mとして、具体的にタングステンやジルコニウムを用いた場合についての検討はなされていない。

課題を解決するための手段

[0013] 上記目的を達成するため、本発明の非水電解質二次電池は、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質を有する正極極板と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質を有する負極極板と、非水溶媒と溶質からなる非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、前記正極活物質は、 $\text{Li}_a(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d)_{(1-x-y)}\text{W}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ (但し、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq b \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $b+c+d=1$ 、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ である)で表されるニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムと、 $\text{Li}_e\text{Mn}_{2-f}\text{M1}_f\text{O}_4$ (但し、M1はB、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Ni、Al、Nb、Mo、W、Y、Rhから選択される、少なくとも一種の元素であり、 $0.9 \leq x$

≤ 1 、 2 、 $0 \leq f \leq 0.1$ である)で表されるスピネル型マンガン酸リチウムと、を $90:10 \sim 60:40$ (質量比)の割合で含有しており、前記非水電解質は、非水溶媒として環状カーボネート及び鎖状カーボネートを含み、前記環状カーボネートの含有割合が前記非水電解質の 10 質量%以上かつ 40 質量%以下であり、かつ、前記鎖状カーボネート中に含まれるジメチルカーボネートの含有割合が 25 質量%以上であること、を特徴とする。

[0014] 本発明に係る非水電解質二次電池によれば、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムを含有しているにもかかわらず安全性が確保されると共に、マンガン酸リチウムを含有しているにもかかわらずハイレート充放電サイクル性能の低下が十分に抑制された非水電解質二次電池が得られる。

[0015] このことは、タングステン及びジルコニウムにより修飾されたニッケル・コバルト・マンガン酸リチウム(正極活物質a)と、スピネル型マンガン酸リチウム(正極活物質b)とを所定の割合で混合させたものを正極活物質として用い、更に、非水電解質中のジメチルカーボネート及び環状カーボネートの含有量を所定の割合とした非水電解質を用いることで、

(1) マンガン溶出等に起因する正極の劣化反応が抑制されるために、ハイレート充放電サイクル特性の向上に寄与し、

(2) また、マンガン酸リチウム自体の熱安定性に加えて、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムに固溶するタングステン及びジルコニウムの存在により急激な構造崩壊が抑制されることが、安全性の向上に寄与している、ものと推測される。

[0016] なお、本発明に係る非水電解質二次電池においては、正極活物質aとして、前記ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムに対して、更に異種元素M2として、Ti、Nb、Mo、Zn、Al、Sn、Mg、Ca、Srから選ばれる少なくとも1種の元素を固溶させてもよい。その場合、M2の含有割合は 0.1 モル%以上 5 モル%以下であることが好ましい。このM2の添加により、非水電解質二次電池の短絡試験時に発煙の発生を抑制することができ、より安全性を向上させることができるようになる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本願発明を実施するための形態を実施例及び比較例を用いて詳細に説明する。但し、以下に示す実施例は、本発明の技術思想を具体化するための非水電解質二次電池の一例を示すものであって、本発明をこの実施例に限定することを意図するものではなく、本発明は特許請求の範囲に示した技術思想を逸脱することなく種々の変更を行ったものにも均しく適用し得るものである。

[0018] [実施例 1]

最初に、実施例 1 の非水電解質二次電池の具体的製造方法について説明する。

[正極活物質 a の作製]

正極活物質 a としては、ニッケル：コバルト：マンガンの存在比が 0.3 : 0.4 : 0.3 (モル比)、タングステン含有割合が 5 モル%、ジルコニウム含有割合が 5 モル%であり、かつ、リチウム 1 モルに対する、ニッケル、コバルト、マンガン、タングステン及びジルコニウムの各含有モル量の合計が 1 モルであるタングステン・ジルコニウム含有ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、すなわち $\text{Li}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.9}\text{W}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ ($=\text{LiNi}_{0.27}\text{Co}_{0.36}\text{Mn}_{0.27}\text{W}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$) を用いた。

[0019] 正極活物質 a としての $\text{LiNi}_{0.27}\text{Co}_{0.36}\text{Mn}_{0.27}\text{W}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ は以下のように作製した。すなわち、出発原料としてのリチウム源には炭酸リチウム (Li_2CO_3) を用い、ニッケル・コバルト・マンガン源には、ニッケル・コバルト・マンガン硫酸溶液 (ニッケル：コバルト：マンガン = 0.3 : 0.4 : 0.3 (モル比)) に、炭酸水素ナトリウムを加えることで共沈により生じるニッケルコバルトマンガン複合炭酸塩を、熱分解反応させることで得られる、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を用いた。

[0020] 次いで、リチウム 1 モルに対して、タングステン及びジルコニウムがそれぞれ 0.05 モル、かつ、ニッケル、コバルト、マンガン、タングステン及

びジルコニウムが合計で1モルとなるように、炭酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン複合酸化物、酸化タングステン (WO_3) 及び酸化ジルコニウム (ZrO_2) を混合した。すなわち、炭酸リチウム1モルに対して、上記ニッケルコバルトマンガン複合酸化物を0.9モル、酸化タングステンを0.05モル、酸化ジルコニウムを0.05モルの割合で加えて乳鉢で混合した。

[0021] 次いで、この混合物を空気雰囲気下において850℃で20時間焼成して、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} : \text{W} : \text{Zr}$ の含有割合が1.0 : 0.27 : 0.36 : 0.27 : 0.05 : 0.05 (モル比) であるタングステン・ジルコニウム含有ニッケルコバルトマンガン酸リチウムを得た。なお、ニッケル、コバルト、マンガンの存在比はICP (Inductively Coupled Plasma : 誘導結合プラズマ) 発光分析により確認した。

[0022] [正極活物質bの作製]

正極活物質bとしては、炭酸リチウム (Li_2CO_3) 及びマンガン炭酸塩を熱分解させることで得られるマンガン酸化物を、モル比で1 : 2で混合した後、空気雰囲気下において750℃で20時間焼成することで得られる、スピネル型マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) を用いた。

[0023] [正極活物質の作製]

上記のようにして得られた正極活物質a及びbをそれぞれ平均粒径が15 μm になるまで粉碎した後、混合割合が正極活物質a : 正極活物質b = 80 : 20 (質量比) となるように混合し、実施例1で用いる正極活物質とした。

[0024] [正極極板の作製]

上記のようにして得られた正極活物質が94重量部、導電剤としての炭素粉末が3重量部、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 粉末が3重量部となるよう混合し、これをN-メチルピロリドン (NMP) 溶液と混合して正極合剤スラリーを調製した。このスラリーを厚さ20 μm のアルミニウム製の正極芯体の両面にドクターブレード法により塗布し、その後圧縮ローラーを用いて圧縮することで、実施例1で用いる正極極板を作製した。

。

[0025] [負極極板の作製]

負極活物質としての黒鉛 97.5 質量部と、増粘剤としてのカルボキシメチルセルロース (CMC) 1.0 質量部と、結着剤としてのスチレンブタジエンゴム (SBR) 1.5 質量部と、適量の水とを混合して負極合剤スラリーを調製した。このスラリーを厚さ $12\ \mu\text{m}$ の銅製の負極芯体の両面にドクターブレード法により塗布し、その後、乾燥機中を通過させて乾燥することにより、負極芯体の両面に負極活物質層を形成した。次いで圧縮ローラーを用いて圧縮することで、各実施例及び比較例で用いる負極極板とした。

[0026] なお、黒鉛の電位は Li 基準で約 $0.1\ \text{V}$ である。また、正極極板及び負極極板の活物質塗布量は、設計基準となる正極活物質の電位において、正極極板と負極極板の充電容量比 (負極充電容量 / 正極充電容量) が 1.1 となるように調整した。

[0027] [非水電解質の調製]

エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC) 及びビニレンカーボネート (VC) の混合溶媒に、溶質としてのヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6) を溶解させることで、非水電解質を調製した。実施例 1 においては、溶媒及び溶質の混合割合を、 $\text{EC} : \text{DMC} : \text{MEC} : \text{VC} : \text{LiPF}_6 = 20 : 48 : 12 : 2 : 18$ (質量比) とした。なお、VC は一般的な黒鉛負極保護系性能改善添加剤であり、添加の有無により本発明の効果への実質的影響はない。

[0028] [電池の作製]

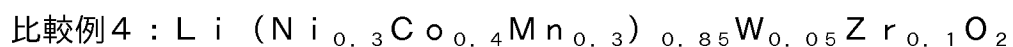
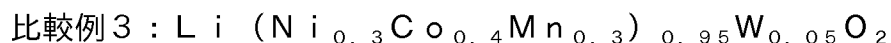
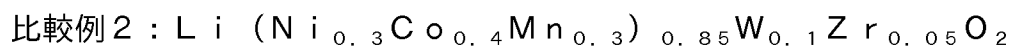
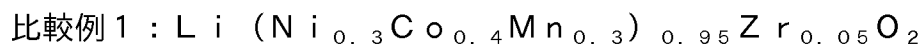
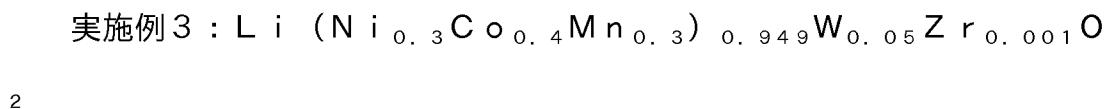
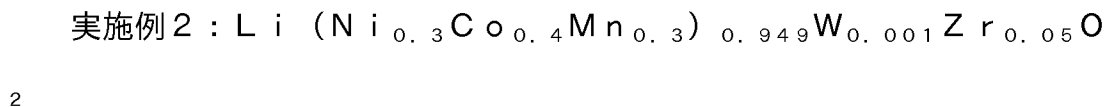
上記のようにして得られた正極極板及び負極極板をポリプロピレン製微多孔膜からなるセパレータを介して巻回して巻回電極体を作製し、円筒形の電池外装缶内に巻回電極体と上記の非水電解質を封入して、実施例 1 にかかる円筒形非水電解質二次電池を作製した。なお、得られた円筒形非水電解質二次電池のサイズは、高さ $65\ \text{mm}$ 、直径 $18\ \text{mm}$ であり、設計容量は $1500\ \text{mAh}$ である。

[0029] [実施例 2、3 及び比較例 1～4]

実施例 2、3 及び比較例 1～4 においては、ニッケル：コバルト：マンガンの存在比は変更せずに、正極活物質 a の組成を変更した以外は、実施例 1 の場合と同様にして電池を作製した。

[0030] すなわち、実施例 2、3 及び比較例 1～4 に係る円筒形非水電解質二次電池の正極活物質 a は、ニッケル：コバルト：マンガンの存在比は実施例 1 と同様に 0.3 : 0.4 : 0.3 (モル比) であるが、タングステン及びジルコニウムの含有割合が実施例 1 と異なるものである。すなわち、タングステン及びジルコニウムの含有割合 (モル%) をそれぞれ、0.1 モル% 及び 5 モル% (実施例 2)、5 モル% 及び 0.1 モル% (実施例 3)、0.0 モル% 及び 5 モル% (比較例 1)、10 モル% 及び 5 モル% (比較例 2)、5 モル% 及び 0 モル% (比較例 3)、5 モル% 及び 10 モル% (比較例 4) としたものである。

[0031] なお、正極活物質 a に含まれるリチウム 1 モルに対して、ニッケル、コバルト、マンガン、タングステン及びジルコニウムの各含有モル量を合計すると 1 モルであることは実施例 1 の場合と同様であるため、実施例 2、3 及び比較例 1～4 の正極活物質 a の組成は以下のとおりとなる。



[0032] [実施例 4～12 及び比較例 5～10]

実施例 4～12 及び比較例 5～10 においては、タングステン及びジルコニウムの含有割合は変更せずに、正極活物質 a の組成を変更した以外は、実

施例 1 と同様にして電池を作製した。

[0033] すなわち、実施例 4 ～ 12 及び比較例 5 ～ 10 に係る円筒形非水電解質二次電池の正極活物質 a は、タングステン及びジルコニウムの含有割合は、実施例 1 と同様にそれぞれ 5 モル%であるが、ニッケル：コバルト：マンガンの存在比が実施例 1 と異なるものである。すなわち、ニッケル：コバルト：マンガンの存在比（モル比）は、0.6 : 0.4 : 0.0（実施例 4）、0.6 : 0.3 : 0.1（実施例 5）、0.6 : 0.1 : 0.3（実施例 6）、0.5 : 0.3 : 0.2（実施例 7）、0.5 : 0.2 : 0.3（実施例 8）、0.4 : 0.3 : 0.3（実施例 9）、0.4 : 0.2 : 0.4（実施例 10）、0.3 : 0.7 : 0.0（実施例 11）、0.3 : 0.5 : 0.2（実施例 12）、0.8 : 0.0 : 0.2（比較例 5）、0.6 : 0.0 : 0.4（比較例 6）、0.4 : 0.1 : 0.5（比較例 7）、0.3 : 0.2 : 0.5（比較例 8）、0.2 : 0.8 : 0.0（比較例 9）、0.2 : 0.7 : 0.1（比較例 10）である。

[0034] [実施例 13、14 及び比較例 11～15]

実施例 13、14 及び比較例 11、15 においては、正極活物質 a と正極活物質 b との混合割合のみを変更した以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

[0035] すなわち、実施例 13、14 及び比較例 11、15 に係る円筒形非水電解質二次電池は、実施例 1 と同様に $\text{Li}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.9}\text{W}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$ を正極活物質 a とし、 LiMn_2O_4 を正極活物質 b として用いたが、実施例 1 においてはその混合比が質量比で正極活物質 a : 正極活物質 b = 80 : 20 であるのに対して、90 : 10（実施例 13）、60 : 40（実施例 14）、50 : 50（比較例 11）、100 : 0（比較例 15）に変更したものである。

[0036] また、比較例 12～14 に係る円筒形非水電解質二次電池の正極活物質 a は、タングステン及びジルコニウムを含有させない点以外は、それぞれ比較例 15、実施例 13 ないし 14 と同様にして作製した。

[0037] [実施例 15～17 及び比較例 16～21]

実施例 15～17 に係る円筒形非水電解質二次電池は、実施例 1 のタングステン・ジルコニウム含有ニッケルコバルトマンガン酸リチウムに、更に異種元素を 5 モル%含有させて正極活物質 a として用いた以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。すなわち、実施例 15～17 に係る円筒形非水電解質二次電池の正極活物質 a は、チタン（実施例 15）、アルミニウム（実施例 16）ないしマグネシウム（実施例 17）をタングステンやジルコニウムと同様に 5 モル%の割合で含有している。

[0038] また、ニッケル：コバルト：マンガンの存在比は実施例 1 と同様 0.3 : 0.4 : 0.3（モル比）であるが、正極活物質 a に含まれるリチウム 1 モルに対して、ニッケル、コバルト、マンガン、タングステン及びジルコニウムの含有モル量に加えて、チタン、アルミニウムないしマグネシウムの含有モル量の合計が 1 モルとなる。

[0039] また、比較例 16～21 円筒形非水電解質二次電池は、正極活物質 a として上記実施例 15 と同様にチタンを含有（比較例 16～18）、もしくは、上記実施例 16 と同様にアルミニウムを含有（比較例 19～21）させたが、タングステン及びジルコニウムのどちらかもしくはその両方を含有しないものを用い、その点以外は実施例 1 と同様にして比較例 16～21 に係る円筒形非水電解質二次電池を作製した。

[0040] [実施例 18～20]

実施例 18～20 においては、実施例 15～17 とは逆に正極活物質 b に異種元素を加えた。すなわち、実施例 1 におけるスピネル型マンガン酸リチウムに対して、マンガンを異種元素としてのホウ素（実施例 18）、アルミニウム（実施例 19）またはマグネシウム（実施例 20）で一部置換して正極活物質 b とした以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。なお、実施例 18～20 に係る正極活物質 b 中の異種元素の含有割合は、5 モル%である。

[0041] [実施例 21～26 及び比較例 22～24]

実施例 2 1 ～ 2 6 及び比較例 2 2 ～ 2 4 においては、実施例 1 の非水電解質二次電池に対して非水電解質の組成のみを変更して電池を作製した。その内、実施例 2 1、2 2 及び比較例 2 2 においては、E C（2 0 質量%）、V C（2 質量%）、L i P F₆（1 8 質量%）の含有割合は実施例 1 と同値に固定して、鎖状カーボネートに占める D M C と M E C の割合を変更した。

[0042] すなわち、非水電解質全量に占める鎖状カーボネートの合計については、実施例 1 と同様に 6 0 質量%とし、鎖状カーボネートに占める D M C 及び M E C の割合を、実施例 1 における 4 8 : 1 2（質量比）、すなわち鎖状カーボネートに占める割合で表現すると D M C 8 0 質量%及び M E C 2 0 質量%に対して、2 5 質量%及び 7 5 質量%（実施例 2 1）、1 0 0 質量%及び質量 0 %（実施例 2 2）、1 0 質量%及び 9 0 質量%（比較例 2 2）とした非水電解質を用いた。

[0043] また、実施例 2 3 ～ 2 6 及び比較例 2 3、2 4 においては、V C 及び L i P F₆の含有割合及び、鎖状カーボネートに占める D M C 及び M E C の割合については、実施例 2 1、2 2 及び比較例 2 2 と同様にし、E C 及び鎖状カーボネートの混合割合を変更した。

[0044] すなわち、実施例 2 3、2 4 及び比較例 2 3 については、非水電解質全量に対する E C の割合を 4 0 質量%（従って、鎖状カーボネートは 4 0 質量%）とし、実施例 2 5、2 6 及び比較例 2 4 については、非水電解質全量に対する E C の割合を 1 0 質量%（よって、鎖状カーボネートは 7 0 質量%）とした上で、D M C 及び M E C の鎖状カーボネートに占める割合を、それぞれ上記実施例 2 1、2 2 及び比較例 2 3 と同様に、2 5 質量%及び 7 5 質量%（実施例 2 3 及び 2 5）、1 0 0 質量%及び 0 質量%（実施例 2 4 及び 2 6）、1 0 質量%及び 9 0 質量%（比較例 2 3 及び 2 4）とした。

[0045] 上述のようにして作製した各実施例及び比較例の非水電解質二次電池について、充放電サイクル特性試験を実施し、その内、実施例 1、1 3 ～ 2 0 及び、比較例 1 1 ～ 2 1 についてはさらに短絡試験を実施した。以下に、各試験の条件を示す。

[0046] [充放電サイクル特性試験]

充放電サイクル特性試験における充放電条件は以下のとおりである。

- ・ 充電：1.0 It (1500 mA) の電流で電池電圧が4.20 Vとなるまで定電流充電を行い、その後4.2 Vの定電圧で電流が0.2 It (30 mA) になるまで充電した。
- ・ 放電：1.0 It (15 A) のハイレート電流で電池電圧が2.7 Vとなるまで定電流放電を行った。
- ・ 環境温度：充放電は25℃で行った。

上記の充放電条件で、充放電サイクルを200回繰り返した。1サイクル目の放電容量及び200サイクル目の放電容量を測定して、下記の計算式から200サイクル後の容量維持率を算出して、充放電サイクル特性として求めた。

容量維持率 (%)

$$= (200 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100$$

[0047] [短絡試験]

実施例1、13～20及び、比較例11～21に係る電池をそれぞれ5個を用意し、1.0 It (1500 mA) の電流で電池電圧が4.40 Vとなるまで定電流充電を行った後、4.4 Vの定電圧で電流が0.2 It (30 mA) になるまで充電した。次いで、3 mm φの鉄製の釘を電池の中心付近に貫通させ、発煙した電池の数を数えた。

[0048] 各試験の結果を、正極活物質の組成や非水電解質の組成と共に表1～6に示す。なお、表1には実施例2、3及び比較例1～4の充放電サイクル特性試験の結果について実施例1と共に示し、表2には実施例4～12及び比較例5～10の充放電サイクル特性試験の結果について実施例1と共に示し、表3には実施例13、14及び比較例11～15の充放電サイクル特性試験及び短絡試験の結果について実施例1と共に示し、表4には、実施例15～17及び比較例16～21の充放電サイクル特性試験及び短絡試験の結果に

ついて実施例1と共に示し、表5には、実施例18～20の充放電サイクル特性試験及び短絡試験の結果について実施例1と共に示し、表6には、実施例21～26及び比較例22～24の充放電サイクル特性試験の結果について実施例1と共に示した。

[表1]

	正極活物質							容量維持率 (%)
	正極活物質a Li(Ni _b Co _c Mn _d) _{1-x-y} W _x Zr _y O ₂					正極活物質b LiMn ₂ O ₄		
	組成					混合割合 (正極活物質総量 に対する質量%)	混合割合 (正極活物質総量 に対する質量%)	
	Ni含有量 (b)	Co含有量 (c)	Mn含有量 (d)	W含有量 (x)	Zr含有量 (y)			
実施例1	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	80	20	85
実施例2	0.3	0.4	0.3	0.001	0.05	80	20	85
実施例3	0.3	0.4	0.3	0.05	0.001	80	20	85
比較例1	0.3	0.4	0.3	—	0.05	80	20	81
比較例2	0.3	0.4	0.3	0.1	0.05	80	20	81
比較例3	0.3	0.4	0.3	0.05	—	80	20	81
比較例4	0.3	0.4	0.3	0.05	0.1	80	20	81

[0049] [表2]

	正極活物質							容量維持率 (%)
	正極活物質a Li(Ni _b Co _c Mn _d) _{1-x-y} W _x Zr _y O ₂					正極活物質b LiMn ₂ O ₄		
	組成					混合割合 (正極活物質総量 に対する質量%)	混合割合 (正極活物質総量 に対する質量%)	
	Ni含有量 (b)	Co含有量 (c)	Mn含有量 (d)	W含有量 (x)	Zr含有量 (y)			
実施例1	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	80	20	85
実施例4	0.6	0.4	0	0.05	0.05	80	20	85
実施例5	0.6	0.3	0.1	0.05	0.05	80	20	85
実施例6	0.6	0.1	0.3	0.05	0.05	80	20	85
実施例7	0.5	0.3	0.2	0.05	0.05	80	20	84
実施例8	0.5	0.2	0.3	0.05	0.05	80	20	85
実施例9	0.4	0.3	0.3	0.05	0.05	80	20	85
実施例10	0.4	0.2	0.4	0.05	0.05	80	20	85
実施例11	0.3	0.7	0	0.05	0.05	80	20	84
実施例12	0.3	0.5	0.2	0.05	0.05	80	20	85
比較例5	0.8	0	0.2	0.05	0.05	80	20	79
比較例6	0.6	0	0.4	0.05	0.05	80	20	77
比較例7	0.4	0.1	0.5	0.05	0.05	80	20	78
比較例8	0.3	0.2	0.5	0.05	0.05	80	20	73
比較例9	0.2	0.8	0	0.05	0.05	80	20	80
比較例10	0.2	0.7	0.1	0.05	0.05	80	20	80

[0050] [表3]

	正極活物質							容量維持率 (%)	短絡試験 (発煙した電池 の数)
	正極活物質a $\text{Li}(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d)_{1-x-y}\text{W}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$						正極活物質b LiMn_2O_4		
	組成					混合割合 (正極活物質総量 に対する質量%)	混合割合 (正極活物質総量 に対する質量%)		
	Ni含有量 (b)	Co含有量 (c)	Mn含有量 (d)	W含有量 (x)	Zr含有量 (y)				
実施例1	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	80	20	85	0
実施例13	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	90	10	85	3
実施例14	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	60	40	84	0
比較例11	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	50	50	80	0
比較例12	0.3	0.4	0.3	—	—	100	—	83	5
比較例13	0.3	0.4	0.3	—	—	90	10	80	5
比較例14	0.3	0.4	0.3	—	—	60	40	78	2
比較例15	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	100	—	85	5

[0051] [表4]

	正極活物質								容量維持率 (%)	短絡試験 (発煙した電池 の数)	
	正極活物質a Li(Ni _b Co _c Mn _d) _{1-x-y} W _x Zr _y M ₂ O ₂							正極活物質b LiMn ₂ O ₄			
	組成						混合割合 (正極活物質総量 に対する質量%)	混合割合 (正極活物質総量 に対する質量%)			
	Ni含有量 (b)	Co含有量 (c)	Mn含有量 (d)	W含有量 (x)	Zr含有量 (y)	M2					
						元素	含有量(z)				
実施例1	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	—	—	80	20	85	0
実施例15	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	Ti	0.05	80	20	84	0
実施例16	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	Al	0.05	80	20	85	0
実施例17	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	Mg	0.05	80	20	84	0
比較例16	0.3	0.4	0.3	—	—	Ti	0.05	80	20	80	4
比較例17	0.3	0.4	0.3	—	0.05	Ti	0.05	80	20	81	4
比較例18	0.3	0.4	0.3	0.05	—	Ti	0.05	80	20	81	3
比較例19	0.3	0.4	0.3	—	—	Al	0.05	80	20	80	4
比較例20	0.3	0.4	0.3	—	0.05	Al	0.05	80	20	81	4
比較例21	0.3	0.4	0.3	0.05	—	Al	0.05	80	20	80	3

[0052]

[表5]

	正極活物質								容量維持率 (%)	短絡試験 (発煙した電池 の数)	
	正極活物質a Li(Ni _x Co _y Mn _z) _{1-x-y} W _z Zr _y M ₂ O ₂					正極活物質b LiMn ₂ M ₁ O ₄					
	組成					混合割合 (正極活物質総量 に対する質量%)	M1元素				混合割合 (正極活物質総量 に対する質量%)
	Ni含有量 (b)	Co含有量 (c)	Mn含有量 (d)	W含有量 (x)	Zr含有量 (y)		種類	含有量 (f)			
実施例1	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	80	—	0	20	85	0
実施例18	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	80	B	0.05	20	85	0
実施例19	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	80	Al	0.05	20	85	0
実施例20	0.3	0.4	0.3	0.05	0.05	80	Mg	0.05	20	84	0

[0053] [表6]

	EC濃度 (質量%)	DMC及びMECの 合計濃度 (質量%)	DMC及びMECの合計に 占める割合(質量%)		容量維持率 (%)
			DMC	MEC	
実施例1	20	60	80	20	85
実施例21	20	60	25	75	85
実施例22	20	60	100	0	85
実施例23	40	40	25	75	85
実施例24	40	40	100	0	85
実施例25	10	70	25	75	85
実施例26	10	70	100	0	85
比較例22	20	60	10	90	80
比較例23	40	40	10	90	79
比較例24	10	70	10	90	79

正極活物質a: 正極活物質b=8:2

正極活物質a= $\text{Li}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.3})_{0.9}\text{W}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_2$

正極活物質b= LiMn_2O_4

[0054] 表1～6に示される充放電サイクル試験及び短絡試験の結果より、以下のことがわかる。

まず、比較例12～14の結果から、正極活物質bとしてのスピネル型マンガン酸リチウムの混合比を増大させるに従ってサイクル特性の悪化がみられ、また、安全性の向上効果が確認できる程度に正極活物質bの混合比を増

大させる（比較例 1 4）と、サイクル特性が極端に低下してしまうことが示されている。そのため、タングステン及びジルコニウムを含有していないニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムと、スピネル型マンガン酸リチウムとを混合した材料を正極活物質として用いた非水電解質二次電池においては、サイクル特性と安全性の両立が困難であることがわかる。

[0055] 一方、実施例 1 3 及び比較例 1 3 の比較、実施例 1 4 及び比較例 1 4 の比較により、正極活物質 a としてのニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムにタングステン及びジルコニウムを含有させることにより、サイクル特性及び安全性がそれぞれ向上しており、タングステン及びジルコニウム含有ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムとスピネル型マンガン酸リチウムとを混合した材料を正極活物質として用いることで、サイクル特性及び安全性の向上した非水電解質二次電池が得られることがわかる。

[0056] また、比較例 1 1 においては、正極活物質 a としてのニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムにタングステン及びジルコニウムを含有させているにも関わらず、サイクル特性は比較例 1 3、1 4 と同等で向上していない。したがって、サイクル特性の向上及び安全性の向上の両立という効果は、少なくとも、正極活物質 a としてのタングステン及びジルコニウム含有ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムと、正極活物質 b としてのスピネル型マンガン酸リチウムとの混合割合が、正極活物質 a : 正極活物質 b（質量比）＝60 : 40～90 : 10 の場合に奏されており、特に 60 : 40～80 : 20 の場合に顕著に奏されることがわかる。

[0057] また、表 1 に示される実施例 1～3 及び比較例 1～4 の結果より、タングステン及びジルコニウム含有ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムに含まれるタングステン及びジルコニウムの含有量については、タングステンは 0.1 モル%以上 5 モル%以下、かつ、ジルコニウムが 0.1 モル%以上 5 モル%以下であることが好ましいことがわかる。

[0058] また、表 2 に示される実施例 1、4～12 及び比較例 5～10 の結果より、タングステン及びジルコニウム含有ニッケル・コバルト・マンガン酸リチ

ウムに含まれるNi、Co、Mnの含有比を順に $b : c : d$ （但し、 $b + c + d = 1$ ）とした場合、 $0.6 \geq b \geq 0.3$ かつ $0.7 \geq c \geq 0.1$ かつ $d \leq 0.4$ を満たすタングステン及びジルコニウム含有ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムを用いることが好ましいことがわかる。なお、正極活物質aにおけるリチウムは、タングステン及びジルコニウム含有ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムに対して、 $0.9 \sim 1.2$ のモル比であることが好ましい。Liの含有割合をこの範囲内とすると、電池容量が大きく、かつガス発生を抑制することができるので好ましい。

[0059] また、表4に示される、実施例1、15～17の結果より、正極活物質aとしてのタングステン及びジルコニウム含有ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムには、更に異種元素としてチタン、アルミニウムまたはマグネシウムを含有していても、上記効果が奏されることがわかる。しかし、比較例16～21の結果から、ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムにタングステン及びジルコニウムの両方が含まれていない場合、つまりタングステン及びジルコニウムのどちらかのみと異種元素を含有している場合、あるいはタングステン及びジルコニウム以外の異種元素のみを含有している場合には上記効果を奏しないことがわかる。

[0060] また、表5に示される、実施例1及び18～20の結果より、正極活物質bとしてのスピネル型マンガン酸リチウムには、異種元素としてホウ素、アルミニウム、マグネシウムを含有していても、上記効果が奏されることがわかる。なお、正極活物質bにおけるリチウムは、スピネル型マンガン酸リチウムに対して、 $0.9 \sim 1.2$ のモル比であることが好ましい。Liの含有割合をこの範囲内とすると、電池容量とサイクル特性のバランスを取ることができるので好ましい。

[0061] また、表6に示される、実施例1、21～26及び比較例22～24の結果より、非水電解質中に占めるエチレンカーボネートの濃度を10質量%以上40質量%以下とした場合、ジメチルカーボネート及びメチルエチルカーボネートの合計に占めるジメチルカーボネートの割合は、25質量%以上が

好ましいことがわかる。

[0062] なお、上記実施例においては、負極活物質として黒鉛を用いたが、リチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出することが可能な天然黒鉛、人造黒鉛、コークスなどの炭素質物質、ケイ素、スズなどを含む合金や酸化物、これらの混合物などを用いることができる。

[0063] また、本発明の非水電解質二次電池で使用する非水電解質の溶質としては、非水電解質二次電池において一般に溶質として用いられるリチウム塩を用いることができる。このようなりチウム塩としては、実施例で用いた LiPF_6 の他に、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ など及びそれらの混合物が例示される。前記非水溶媒に対する溶質の溶解量は、 $0.5 \sim 2.0 \text{ mol/L}$ とするのが好ましい。

請求の範囲

[請求項1]

リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極活物質を有する正極極板と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極活物質を有する負極極板と、非水溶媒と溶質からなる非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、

前記正極活物質は、

$\text{Li}_a(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d)_{(1-x-y)}\text{W}_x\text{Zr}_y\text{O}_2$ (但し、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq b \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、 $b+c+d=1$ 、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ である) で表されるニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムと、

$\text{Li}_x\text{Mn}_{2-f}\text{M1}_f\text{O}_4$ (但し、M1はB、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、Ni、Al、Nb、Mo、W、Y、Rhから選択される、少なくとも一種の元素であり、 $0.9 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq f \leq 0.1$ である) で表されるスピネル型マンガン酸リチウムと、

を60:40~90:10(質量比)の割合で含有しており、

前記非水電解質は、非水溶媒として環状カーボネート及び鎖状カーボネートを含み、

前記環状カーボネートの含有割合が前記非水電解質の10質量%以上かつ40質量%以下であり、かつ、

前記鎖状カーボネート中に含まれるジメチルカーボネートの含有割合が25質量%以上であること、

を特徴とする非水電解質二次電池。

[請求項2]

前記ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムは、

$\text{Li}_a(\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d)_{(1-x-y-z)}\text{W}_x\text{Zr}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ (但し、M2はTi、Nb、Mo、Zn、Al、Sn、Mg、Ca、Srからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.9 \leq a \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq b \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.7$ 、 $0 \leq d \leq 0.4$ 、

$b + c + d = 1$ 、 $0.001 \leq x \leq 0.05$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.05$ 及び $0.001 \leq z \leq 0.05$ である) で表されるニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムであることを特徴とする、請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記正極活物質は、前記ニッケル・コバルト・マンガン酸リチウムと、前記スピネル型マンガン酸リチウムとを、 $60 : 40 \sim 80 : 20$ (質量比) の割合で含有していることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。