(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
2016 年 8 月 18 日(18.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/129629 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0568 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053926

(22) 国際出願日: 2016 年 2 月 10 日(10.02.2016)

(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 2015-025840 2015 年 2 月 12 日(12.02.2015) JP

(71) 出願人: 日立マクセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP]; 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 関谷　智仁(SEKIYA, Tomohito); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 大桃　義智(OMOMO, Yoshitomo); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内 Osaka (JP). 山田　將之(YAMADA, Masayuki); 〒5678567 大阪府茨木市丑寅一丁目１番８８号　日立マクセル株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 三輪　鐵雄，外(MIWA, Tetsuo et al.); 〒5320002 大阪府大阪市淀川区東三国２丁目３４番４号　コーケンビル５０１号室 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

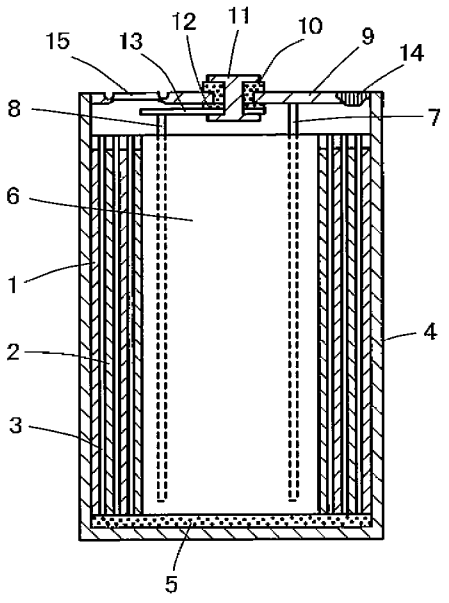
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: NON-AQUEOUS SECONDARY CELL

(54) 発明の名称 : 非水二次電池

［図1］



(57) **Abstract**: Provided is a non-aqueous secondary cell having excellent load characteristics, continuous charging characteristics, and charge/discharge cycle characteristics under high temperatures. This non-aqueous secondary cell is characterized in having a positive electrode, a negative electrode, a separator, and a non-aqueous electrolyte; a positive electrode material in which the surfaces of positive electrode active material particles are coated with an Al-containing oxide being used in the positive electrode; the average coating thickness of the Al-containing oxide being 5-50 nm; the positive electrode material containing at least a positive electrode material (a) having an average particle diameter of 1-40 μm and a positive electrode material (b) that has an average particle diameter of 1-40 μm, the average particle diameter being smaller than that of the positive electrode material (a); the positive electrode material having a specific surface area of 0.1-0.4 ^{2}/g; the positive electrode active material contained in the positive electrode material (a) and the positive electrode active material contained in the positive electrode material (b) both being lithium cobaltate having a specific composition; and the non-aqueous electrolyte containing a fluorine-containing lithium salt.

(57) 要約:　高温下での充放電サイクル特性、負荷特性および連続充電特性が良好な非水二次電池を提供する。　本発明の非水二次電池は、正極、負極、セパレータおよび非水電解液を有しており、前記正極は、正極活の粒子の表面が、ＡＩ含有酸化物で被覆されてなる正極材料を用いており、前記ＡＩ含有酸化物の平均被覆厚みが５～５０ｎｍであり、前記正極材料は、少なくとも、平均粒子径が１～４０μｍである正極材料（ａ）と、平均粒子径が１～４０μｍであり、かつ前記正極材料（ａ）よりも平均粒子径が小さい正極材料（ｂ）とを含んでおり、前記正極材料の比表面積は０．１～０．４ｍ^2／ｇであり、前記正極材料（ａ）が含有する正極活物質および前記正極材料（ｂ）が含有する正極活物質は、それぞれ特定の組成を有するコバルト酸リチウムであり、前記非水電解液は、フッ素を含有するリチウム塩を含んでいることを特徴とするものである。

WO 2016/129629 A1

明　細　書

発明の名称 ： 非水二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、高温下での充放電サイクル特性、負荷特性および連続充電特性が良好な非水二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池などの非水二次電池は、ノートパソコンや携帯電話などの電源として広く用いられており、充放電サイクル特性をはじめとした各種特性を高めるための開発も盛んに行われている。

[0003] 従来から、非水二次電池の充放電サイクル特性を高めるために、正極活物質（正極材料）を改良することが試みられている。例えば、特許文献１には、正極活物質として使用されるリチウムコバルト複酸化物粉末の粒子表面に、特定のアルミナ被覆層を形成することで、これを用いた電池の充放電サイクル安定性を高める技術が提案されている。

[0004] また、特許文献２には、ＬｉとＣｏとを含む複合酸化物からなる粒子であって、ＡｌなどのＡｌ特定元素を粒子内部よりも表層部に多く分布させたものを正極活物質として使用することで、電池の充放電サイクル特性を高める技術が提案されている。

[0005] 更に、特許文献３には、ゼータ電位が負である正極活物質の表面に、アルミナなどのゼータ電位が負である無機微粒子を、ポリカチオン性物質を介して付着させることで、これを用いた電池内での非水電解液の分解を抑えて、その充放電サイクル特性を高める技術が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００５－２７６４５４号公報

特許文献2：特開２００４－４７４３７号公報

特許文献3：特開２０１３－２１１２６０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、近年では、非水二次電池を比較的高温に曝される機器の電源などへ適用することも検討されている。また、最近では、充電時の終止電圧を従来よりも高めて非水二次電池を使用することで、より大きな容量を引き出すことも検討されているが、このような方法で使用した場合には、特に高温下での特性低下が生じやすい。よって、このような方法で使用しても、高温下での充放電サイクル特性が良好な非水二次電池の開発が求められている。

[0008] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、高温下での充放電サイクル特性、負荷特性および連続充電特性が良好な非水二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 前記目的を達成し得た本発明の非水二次電池は、正極、負極、セパレータおよび非水電解液を有しており、前記正極は、正極活物質の粒子の表面がＡｌ含有酸化物で被覆されてなる正極材料を用いており、前記Ａｌ含有酸化物の平均被覆厚みが５～５０ｎｍであり、前記正極材料は、少なくとも、平均粒子径が１～４０μｍである正極材料（ａ）と、平均粒子径が１～４０μｍであり、かつ前記正極材料（ａ）よりも平均粒子径が小さい正極材料（ｂ）とを含んでおり、前記正極材料の比表面積は０．１～０．４m^2／ｇであり、前記正極材料（ａ）が含有する正極活物質は、Ｃｏ、ＭｇおよびＺｒと、Ｎｉ、Ｍｎ、ＴｉおよびＡｌよりなる群から選択される少なくとも１種の元素M^1とを少なくとも含有するコバルト酸リチウム（Ａ）であり、前記正極材料（ｂ）が含有する正極活物質は、ＣｏおよびＭｇと、Ｎｉ、Ｍｎ、ＴｉおよびＡｌよりなる群から選択される少なくとも１種の元素M^2とを少なくとも含有するコバルト酸リチウム（Ｂ）であり、前記非水電解液は、フッ素を含有するリチウム塩を含んでいることを特徴とするものである。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高温下での充放電サイクル特性、負荷特性および連続充電特性が良好な非水二次電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の非水二次電池の一例を模式的に表す部分縦断面図である。

[図2]図１の斜視図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の非水二次電池に係る正極は、特定の組成を有する正極活物質の粒子の表面が、ＡＩ含有酸化物で被覆されてなり、ＡＩ含有酸化物の平均厚みが５～５０ｎｍであって、特定の比表面積と粒度分布とを有する正極材料を用いている。

[0013] 高い電圧で充電された非水二次電池を、４０～９０℃程度の高温下において使用すると、正極材料（正極活物質）と非水電解液との反応が進行して非水電解液成分がより分解やすくなったり、正極活物質であるコバルト酸リチウムからのＣｏイオンの溶出が生じやすくなったりすることから、非水二次電池の充放電サイクル特性や貯蔵特性が低下する。

[0014] そこで、本発明では、高電圧領域でのＣｏの溶出が生じ難い組成のコバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）を正極活物質に使用してその表面をＡＩ含有酸化物で形成し、かつ特定の比表面積とした正極材料を用いることで、正極活物質と非水電解液との反応の抑制を可能として、高電圧で充電しても、高温下での充放電サイクル特性や連続充電特性、貯蔵特性が良好な非水二次電池の提供を可能としている。

[0015] また、本発明では、正極材料を特定の平均粒子径を有する粒子群を組み合わせて構成することによって特定の粒度分布とすることで、正極材料を用いた正極の製造過程において、正極材料粒子が割れることによる非水電解液の分解抑制作用の低下を良好に抑制して、ＡＩ含有酸化物での被覆による作用をより良好に発揮できるようにしている。

[0016] 更に、正極活物質粒子の表面を被覆するＡＩ含有酸化物は、正極活物質でのリチウムイオンの出入りを阻害するため、例えば電池の負荷特性を低下さ

せる作用も有しているが、本発明では、ＡＩ含有酸化物での平均被覆厚みを特定値とすることで、ＡＩ含有酸化物での被覆による電池の特性の低下抑制も可能としている。

[0017] 正極材料におけるコバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）は、本発明の非水二次電池において、正極活物質として作用するものである。このうち、コバルト酸リチウム（Ａ）は、Ｃｏ、Ｍｇ、Ｚｒおよび元素M^1、並びに、更に含有してもよい他の元素を纏めて元素群M_aとしたときに、組成式$Li_{1+x}M_aO_2$（－０．０５≦ｘ≦０．０５）で表されるものである。また、コバルト酸リチウム（Ｂ）は、Ｃｏ、Ｍｇおよび元素M^2、並びに、更に含有してもよい他の元素を纏めて元素群M_bとしたときに、組成式$Li_{1+y}M_bO_2$（－０．０５≦ｙ≦０．０５）で表されるものである。

[0018] コバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）において、Ｍｇ、元素M^1および元素M^2は、コバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）の高電圧領域での安定性を高め、Ｃｏイオンの溶出を抑制する作用を有しており、また、コバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）の熱安定性を高める作用も有している。更に、元素M^1および元素M^2は、電池の連続充電特性（電池の充電を継続しても、微小な短絡が発生する時間が非常に長い特性）を高める作用も有している。

[0019] コバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）において、Ｍｇの量は、前記の作用をより有効に発揮させる観点から、Ｃｏとの原子比Ｍｇ／Ｃｏが、０．００２以上であることが好ましく、０．００５以上であることがより好ましい。また、コバルト酸リチウム（Ａ）において、元素M^1の量は、前記の作用をより有効に発揮させる観点から、Ｃｏとの原子比M^1／Ｃｏが、０．００１以上であることが好ましく、０．００３以上であることがより好ましい。そして、コバルト酸リチウム（Ｂ）において、元素M^2の量は、前記の作用をより有効に発揮させる観点から、Ｃｏとの原子比M^2／Ｃｏが、０．００１以上であることが好ましく、０．００３以上であることがより好ましい。

[0020] ただし、コバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）中のＭｇや元素M^1、元素M^2の量が多すぎると、Ｚｒ〔コバルト酸リチウム（Ａ）の場合〕やＣｏの量が少なくなりすぎて、これらによる作用を十分に確保できない虞がある。よって、コバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）において、Ｍｇの量は、Ｃｏとの原子比Ｍｇ／Ｃｏが、０．０３以下であることが好ましく、０．０１５以下であることがより好ましい。また、コバルト酸リチウム（Ａ）において、元素M^1の量は、Ｃｏとの原子比M^1／Ｃｏが、０．０３以下であることが好ましく、０．０１５以下であることがより好ましい。更に、コバルト酸リチウム（Ｂ）において、元素M^2の量は、Ｃｏとの原子比M^2／Ｃｏが、０．０３以下であることが好ましく、０．０１５以下であることがより好ましい。

[0021] コバルト酸リチウム（Ａ）において、Ｚｒは、非水電解液中に含まれるフッ素を含有するリチウム塩が原因となって発生し得るフッ化水素を吸着し、コバルト酸リチウム（Ａ）の劣化を抑制する作用を有している。

[0022] 非水二次電池に使用される非水電解液中に若干の水分が不可避的に混入していたり、他の電池材料に水分が吸着していたりすると、非水電解液中のフッ素を含有するリチウム塩と反応してフッ化水素が生成する。電池内でフッ化水素が生成すると、その作用で正極活物質の劣化を引き起こしてしまう。

[0023] ところが、Ｚｒも含有するようにコバルト酸リチウム（Ａ）を合成すると、その粒子の表面にＺｒ酸化物が析出し、このＺｒ酸化物がフッ化水素を吸着する。そのため、フッ化水素によるコバルト酸リチウム（Ａ）の劣化を抑制することができる。

[0024] なお、正極活物質にＺｒを含有させると、電池の負荷特性が向上する。正極材料が含有するコバルト酸リチウム（Ａ）は、コバルト酸リチウム（Ｂ）よりも平均粒子径が大きいが、一般に、粒子径が大きい正極活物質を使用すると電池の負荷特性が低下する傾向にある。よって、本発明に係る正極材料を構成する正極活物質のうち、より平均粒子径が大きいコバルト酸リチウム（Ａ）にはＺｒを含有させる。他方、コバルト酸リチウム（Ｂ）は、Ｚｒを

含有していてもよく、含有していなくてもよい。

[0025] コバルト酸リチウム（Ａ）において、Ｚｒの量は、前記の作用をより良好に発揮させる観点から、Ｃｏとの原子比Ｚｒ／Ｃｏが、０．０００２以上であることが好ましく、０．０００３以上であることがより好ましい。ただし、コバルト酸リチウム（Ａ）中のＺｒの量が多すぎると、他の元素の量が少なくなって、これらによる作用を十分に確保できない虞がある。よって、コバルト酸リチウム（Ａ）におけるＺｒの量は、Ｃｏとの原子比Ｚｒ／Ｃｏが、０．００５以下であることが好ましく、０．００１以下であることがより好ましい。

[0026] コバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）は、Ｌｉ含有化合物（水酸化リチウム、炭酸リチウムなど）、Ｃｏ含有化合物（酸化コバルト、硫酸コバルトなど）、Ｍｇ含有化合物（硫酸マグネシウムなど）、Ｚｒ含有化合物（酸化ジルコニウムなど）および元素M^1や元素M^2を含有する化合物（酸化物、水酸化物、硫酸塩など）を混合し、この原料混合物を焼成するなどして合成することができる。なお、より高い純度でコバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）を合成するには、Ｃｏ、Ｍｇ、およびＺｒ、更には元素M^1や元素M^2を含む複合化合物（水酸化物、酸化物など）とＬｉ含有化合物などとを混合し、この原料混合物を焼成することが好ましい。

[0027] コバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）を合成するための原料混合物の焼成条件は、例えば、８００～１０５０℃で１～２４時間とすることができるが、一旦焼成温度よりも低い温度（例えば、２５０～８５０℃）まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、その後に焼成温度まで昇温して反応を進行させることが好ましい。予備加熱の時間については特に制限はないが、通常、０．５～３０時間程度とすればよい。また、焼成時の雰囲気は、酸素を含む雰囲気（すなわち、大気中）、不活性ガス（アルゴン、ヘリウム、窒素など）と酸素ガスとの混合雰囲気、酸素ガス雰囲気などとすることができるが、その際の酸素濃度（体積基準）は、

１５％以上であることが好ましく、１８％以上であることが好ましい。

[0028] 本発明に係る正極材料は、コバルト酸リチウム（Ａ）の粒子の表面がＡｌ含有酸化物で被覆されている正極材料（ａ）と、コバルト酸リチウム（Ｂ）の粒子の表面がＡｌ含有酸化物で被覆されている正極材料（ｂ）とを含んでいる〔例えば、コバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）の粒子の表面の全面積中の９０～１００％に、Ａｌ含有酸化物が存在している〕。コバルト酸リチウム（Ａ）およびコバルト酸リチウム（Ｂ）の粒子の表面を被覆するＡｌ含有酸化物としては、Al_2O_3、ＡｌＯＯＨ、$LiAlO_2$、$LiCo_{1-w}Al_wO_2$（ただし、０．５＜ｗ＜１）などが挙げられ、これらのうちの１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なお、例えば後述する方法でコバルト酸リチウム（Ａ）やコバルト酸リチウム（Ｂ）の表面をAl_2O_3で被覆した場合、Al_2O_3中に、コバルト酸リチウム（Ａ）やコバルト酸リチウム（Ｂ）から移行するＣｏやＬｉ、Ａｌなどの元素を含むＡｌ含有酸化物が一部混在する被膜が形成されるが、本発明に係る正極材料を構成する正極材料（ａ）におけるコバルト酸リチウム（Ａ）の表面を覆うＡｌ含有酸化物で形成された被膜や、正極材料（ｂ）におけるコバルト酸リチウム（Ｂ）の表面を覆うＡｌ含有酸化物で形成された被膜は、このような成分を含む被膜であってもよい。

[0029] 本発明に係る正極材料を構成する粒子におけるＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みは、正極材料に係る正極活物質と非水電解液との反応を良好に抑制する観点から、５ｎｍ以上であり、１５ｎｍ以上であることが好ましい。また、電池の充放電時における正極活物質でのリチウムイオンの出入りをＡｌ含有酸化物が阻害することによる電池の負荷特性低下を抑制する観点から、前記正極材料を構成する粒子におけるＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みは、５０ｎｍ以下であり、３５ｎｍ以下であることがより好ましい。

[0030] 本明細書でいう「正極材料を構成する粒子におけるＡｌ含有酸化物の平均被覆厚み」は、集束イオンビーム法により加工して得られた正極材料の断面を、透過型電子顕微鏡を用いて４０万倍の倍率で観察し、５００×５００ｎ

ｍの視野に存在する正極材料粒子のうち、断面の大きさが正極材料の平均粒子径（d_{50}）±５μｍ以内の粒子を１０視野分だけ任意に選択し、各視野ごとに、ＡｌＩ含有酸化物の被膜の厚みを任意の１０か所で測定し、全視野で得られた全ての厚み（１００箇所の厚み）について算出した平均値（数平均値）を意味している。

[0031] 本発明に係る正極材料は、比表面積（正極材料全体の比表面積）が、０．１m^2／ｇ以上、好ましくは０．２m^2／ｇ以上であって、０．４m^2／ｇ以下、好ましくは０．３m^2／ｇ以下である。本発明に係る正極材料は、このように比表面積が小さいことから、非水電解液成分の分解を引き起こす反応面積が小さく、これによっても、電池を高電圧に充電した場合でも、高温下での充放電サイクル特性や貯蔵特性が良好となるようにしている。

[0032] なお、正極材料を構成する正極活物質粒子の表面をＡｌＩ含有酸化物で被覆したり、正極活物質粒子の表面にＺｒ酸化物が析出するようにしたりした場合には、通常、正極材料の表面が粗くなって比表面積が増大するが、本発明に係る正極材料では、比較的大きな粒径とすることに加えて、正極活物質粒子の表面を被覆するＡｌＩ含有酸化物の被膜の性状が良好であるため、前記のような小さな比表面積の実現を可能としている。

[0033] 本発明に係る正極材料は、コバルト酸リチウム（Ａ）の粒子の表面がＡｌＩ含有酸化物で被覆されてなり、平均粒子径が１～４０μｍである正極材料（ａ）と、コバルト酸リチウム（Ｂ）の粒子の表面がＡｌＩ含有酸化物で被覆されてなり、平均粒子径が１～４０μｍであり、かつ前記正極材料（ａ）よりも平均粒子径が小さい正極材料（ｂ）とを少なくとも含んでいる。これにより、前記正極材料は、体積基準の粒度分布において、１～４０μｍの粒径範囲内に、２つ以上のピークを有することになる。本明細書でいう「１～４０μｍの粒径範囲内に、２つ以上のピークを有する」とは、２つ以上のピークのピークトップの粒径が、１～４０μｍの範囲内にあることを意味しており、例えば、２つ以上のピークの裾が完全に分離しているものや、２つ以上のピークの裾が１つ以上に纏まっていてピークトップが２つ以上に分離してい

るものも含まれ、各ピークの裾は１～４０μｍの粒径範囲外に存在していてもよい。

[0034] これは、正極材料の全粒子中に、前記粒度分布において、より大粒径側のピークに属する粒子と、より小粒径側のピークに属する粒子、すなわち、比較的大粒径の粒子群と、これらの粒子群よりも粒径が小さい粒子群とが含まれていることを意味している。

[0035] 正極は、正極活物質（正極材料）を含む正極合剤層を集電体上に形成した後にプレス処理を施す工程を経て製造したり、正極活物質（正極材料）を含む正極合剤をプレス処理してペレット状に成形することで製造したりすることが一般的であるが、前記のプレス処理の際に正極活物質に割れが生じやすい。この場合、正極活物質粒子の表面をＡｌ含有酸化物で被覆していても、粒子が割れてＡｌ含有酸化物で被覆していない新生面が露出するため、Ａｌ含有酸化物の形成による非水電解液の分解抑制作用が十分に発揮されない虞がある。

[0036] しかしながら、前記正極材料は、前記の粒度分布を有しているため、正極合剤層や正極合剤ペレットの形成時に、大粒径の正極材料の隙間に小粒径の正極材料が入り込むことで、その後のプレス処理において、正極合剤層や正極合剤ペレットにかかる応力が全体に分散する。これにより、プレス処理の際に個々の正極材料粒子に過度の応力が付加され難く、正極材料粒子の割れが良好に抑制される。そのため、正極の製造途中において、正極材料粒子が割れることによる新生面の発生（Ａｌ含有酸化物で被覆されていない部分の発生）が抑制されることから、Ａｌ含有酸化物での被覆による作用をより良好に発揮できる。

[0037] 前記正極材料の粒度分布としては、体積基準の粒度分布において、１～１５μｍの粒径範囲内に１つ以上のピークを有し、かつ１５～４０μｍの粒径範囲内に１つ以上のピークを有しており、前記１５～４０μｍの粒径範囲内に存在するピークのうちの少なくとも１つのピークトップの粒径が、前記１～１５μｍの粒径範囲内に存在するピークのうちの少なくとも１つのピーク

トップの粒径よりも大きいことが好ましい。前記正極材料がこのような粒度分布を有する場合には、正極の製造過程での正極材料粒子の割れの抑制効果がより良好となると共に、正極材料の比表面積を前記の値に調整することが容易となる。

[0038] 前記正極材料は、平均粒子径が２４～３０μｍの大粒子〔正極材料（ａ）〕と、平均粒子径が４～８μｍの小粒子〔正極材料（ｂ）〕とで構成されており、正極材料全量中での前記大粒子の割合が、７５～９０質量％であることが好ましい。前記正極材料がこのような構成であれば、正極材料全体の粒度分布を前記のように調整することができる。

[0039] 本明細書でいう正極材料の粒度分布は、日機装株式会社製マイクロトラック粒度分布測定装置「ＨＲＡ９３２０」を用いて、粒度分布の小さい粒子から積分体積を求める方法により得られる粒度分布を意味している。また、本明細書における正極材料や、その他の粒子の平均粒子径は、前記の装置を用いて、粒度分布の小さい粒子から積分体積を求める場合の体積基準の積算分率における５０％径の値（d_{50}）を意味している。

[0040] なお、前記正極材料は、平均粒子径がより大きい正極材料（ａ）と、正極材料（ａ）よりも平均粒子径が小さい正極材料（ｂ）とを含んでいればよいが、例えば、コバルト酸リチウム（Ａ）またはコバルト酸リチウム（Ｂ）と同じ組成の正極活物質の表面がＡｌ含有酸化物で被覆されてなり、平均粒子径が正極材料（ａ）と正極材料（ｂ）との間の値である１種または２種以上の正極材料を含んでいてもよい。

[0041] コバルト酸リチウム（Ａ）やコバルト酸リチウム（Ｂ）といった正極活物質粒子の表面をＡｌ含有酸化物で被覆して前記正極材料とするには、例えば下記の方法が採用できる。ｐＨを９～１１とし、温度を６０～８０℃とした水酸化リチウム水溶液中に、正極活物質粒子を投入し攪拌して分散させ、ここに$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$と、ｐＨの変動を抑えるためのアンモニア水とを滴下して、$Al(OH)_3$共沈物を生成させ、正極活物質粒子の表面に付着させる。その後、この反応液から$Al(OH)_3$共沈物が付着した正極活物質

粒子を取り出し、洗浄してから乾燥させた後に、熱処理して、正極活物質粒子の表面にＡｌ含有酸化物の被膜を形成して、前記正極材料とする。Ａｌ（ＯＨ）$_3$共沈物が付着した正極活物質粒子の熱処理は大気雰囲気中で行うことが好ましく、また、熱処理温度を２００～８００℃とし、熱処理時間を５～１５時間とすることが好ましい。この方法で正極活物質粒子の表面をＡｌ含有酸化物で被覆する場合、前記の熱処理温度の調整によって、被膜を構成する主成分となるＡｌ含有酸化物を、Al_2O_3としたり、ＡｌＯＯＨとしたり、$LiAlO_2$としたり、$LiCo_{1-w}Al_wO_2$（ただし、０．５＜ｗ＜１）としたりすることができる。

[0042] 非水二次電池に係る正極は、例えば、正極活物質（前記正極材料）、導電助剤およびバインダなどを含有する正極合剤層を、集電体の片面または両面に有する構造のものが挙げられる。また、電池の形態によっては、正極活物質（前記正極材料）、導電助剤およびバインダなどを含有する正極合剤を成形したペレット（正極合剤ペレット）を正極として使用することもできる。

[0043] 正極活物質には、前記正極材料のみを用いてもよいが、他の正極活物質を併用してもよい。前記正極材料と併用し得る他の正極活物質としては、リチウムイオン二次電池などの非水二次電池において、従来から使用されているもの（リチウムイオンを吸蔵放出し得るリチウム含有複合酸化物）が挙げられるが、電池の連続充電特性がより向上すると共に、前記正極材料による非水二次電池の高温下での充放電サイクル特性や貯蔵特性を損なわないことから、ＮｉおよびＣｏと、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｂａ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、ＭｏおよびＡｌよりなる群から選択される元素M^3とを含有するニッケル酸リチウム（Ｃ）が好ましい。

[0044] ニッケル酸リチウム（Ｃ）は、Ｎｉ、Ｃｏおよび元素M^3、並びに、更に含有してもよい他の元素を纏めて元素群M_cとしたときに、化学式$Li_{1+z}M_cO_2$（－０．０５≦ｚ≦０．０５）で表されるものであり、元素群M_cの全原子数１００ｍｏｌ％中のＮｉ、Ｃｏおよび元素M^3の量を、それぞれ、ｓ（ｍｏｌ％）、ｔ（ｍｏｌ％）およびｕ（ｍｏｌ％）で表したとき、３０≦ｓ≦９

７、０．５≦ｔ≦４０、０．５≦ｕ≦４０であることが好ましく、７０≦ｓ≦９７、０．５≦ｔ≦３０、０．５≦ｕ≦５であることがより好ましい。

[0045] ニッケル酸リチウム（Ｃ）は、Ｌｉ含有化合物（水酸化リチウム、炭酸リチウムなど）、Ｎｉ含有化合物（硫酸ニッケルなど）、Ｃｏ含有化合物（硫酸コバルト、酸化コバルトなど）、および元素M^3を含有する化合物（酸化物、水酸化物、硫酸塩など）を混合し、この原料混合物を焼成するなどして製造することができる。なお、より高い純度でニッケル酸リチウム（Ｃ）を合成するには、Ｎｉ、Ｃｏおよび元素M^3のうちの複数の元素を含む複合化合物（水酸化物、酸化物など）と、他の原料化合物（Ｌｉ含有化合物など）とを混合し、この原料混合物を焼成することが好ましい。

[0046] ニッケル酸リチウム（Ｃ）を合成するための原料混合物の焼成条件も、コバルト酸リチウム（Ａ）やコバルト酸リチウム（Ｂ）の場合と同様に、例えば、８００～１０５０℃で１～２４時間とすることができるが、一旦焼成温度よりも低い温度（例えば、２５０～８５０℃）まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、その後に焼成温度まで昇温して反応を進行させることが好ましい。予備加熱の時間については特に制限はないが、通常、０．５～３０時間程度とすればよい。また、焼成時の雰囲気は、酸素を含む雰囲気（すなわち、大気中）、不活性ガス（アルゴン、ヘリウム、窒素など）と酸素ガスとの混合雰囲気、酸素ガス雰囲気などとすることができるが、その際の酸素濃度（体積基準）は、１５％以上であることが好ましく、１８％以上であることが好ましい。

[0047] 非水二次電池において、前記正極材料と他の正極活物質〔例えばニッケル酸リチウム（Ｃ）〕とを使用する場合には、前記正極材料と他の正極活物質との合計１００質量％中の前記正極材料の量が、５０質量％以上であることが好ましく、８０質量％以上であることがより好ましい（すなわち、前記正極材料と共に使用される他の正極活物質の量が、前記正極材料と他の正極活物質との合計１００質量％中、５０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることがより好ましい）。なお、前記の通り、非水二次電池

では、前記正極材料以外の正極活物質を使用せずに前記正極材料のみを用いてもよいため、前記正極材料と他の正極活物質との合計１００質量％中の前記正極材料の量の好適上限値は、１００質量％である。ただし、ニッケル酸リチウム（Ｃ）の使用による電池の連続充電特性向上効果をより良好に確保するためには、前記正極材料とニッケル酸リチウム（Ｃ）との合計１００質量％中のニッケル酸リチウム（Ｃ）の量が、５質量％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましい。

[0048] 非水二次電池に係る正極に使用される導電助剤としては、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などの黒鉛（黒鉛質炭素材料）；アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維；などの炭素材料などが挙げられる。また、本発明の非水二次電池に係る正極に使用されるバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、スチレンブタジエンゴム（ＳＢＲ）、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）などが挙げられる。

[0049] 正極は、例えば、前記正極材料、導電助剤およびバインダなどを、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）などの溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の正極合剤含有組成物を調製し（ただし、バインダは溶剤に溶解していてもよい）、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてカレンダー処理などのプレス処理を施す工程を経て製造される。

[0050] ただし、正極は、前記の製造方法で製造されたものに限定される訳ではなく、他の方法で製造したものであってもよい。例えば、正極を、ペレット状の正極合剤成形体とする場合には、前記正極材料、導電助剤およびバインダなどを含有する正極合剤をプレス処理してペレット状に成形する方法で、正極を製造することができる。

[0051] 正極に集電体を使用する場合、その集電体には、従来から知られているリチウムイオン二次電池などの非水二次電池の正極に使用されているものと同様のものが使用でき、例えば、厚みが１０～３０μｍのアルミニウム箔が好

ましい。

[0052] 正極合剤層や正極合剤成形体の組成としては、正極活物質（前記正極材料を含む）の量が６０～９５質量％であることが好ましく、バインダの量が１～１５質量％であることが好ましく、導電助剤の量が３～２０質量％であることが好ましい。また、正極合剤層と集電体とを有する形態の正極の場合、正極合剤層の厚み（集電体の片面あたりの厚み）は、３０～１５０μｍであることが好ましい。更に、正極合剤成形体からなる正極の場合、その厚みは、０．１５～１ｍｍであることが好ましい。

[0053] 非水二次電池に係る負極としては、負極活物質およびバインダなどを含有する負極合剤層を、集電体の片面または両面に有する構造のものが挙げられる。また、負極活物質が金属や合金の場合には、これらの金属や合金のシートをそのまま負極として用いたり、これらの金属や合金のシートを集電体の片面または両面に貼り付けたりした構造の負極とすることもできる。

[0054] 負極活物質としては、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素材料；リチウムまたはリチウム合金；リチウムと合金化可能な金属（Ｓｉ、Ｓｎなど）またはその合金；$Li_{3/4}Ti_{5/3}O_4$；ＳｉＯ、SiO_2などのシリコン酸化物；などが挙げられる。また、バインダには、正極に使用し得るものとして先に例示したものと同じものが使用できる。

[0055] 負極合剤層には、必要に応じて導電助剤を含有させてもよい。負極合剤層の導電助剤には、正極に使用し得るものとして先に例示したものと同じものが使用できる。

[0056] 負極は、例えば、負極活物質およびバインダ、更には必要に応じて導電助剤などを、水やＮＭＰなどの溶剤に分散させたペースト状やスラリー状の負極合剤含有組成物を調製し（ただし、バインダは溶剤に溶解していてもよい）、これを集電体の片面または両面に塗布し、乾燥した後に、必要に応じてカレンダー処理などのプレス処理を施す工程を経て製造される。

[0057] ただし、負極は、前記の製造方法で製造されたものに限定される訳ではなく、他の方法で製造したものであってもよい。例えば、前記の通り、金属や合金を負極活物質とする負極においては、これらのシートをそのまま負極としたり、これらのシートを集電体の片面または両面に貼り付けて負極としたりすることもできる。

[0058] 負極に集電体を使用する場合、その集電体には、負極の集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタルなどを用い得るが、通常、銅箔が用いられる。この負極集電体は、高エネルギー密度の電池を得るために負極全体の厚みを薄くする場合、厚みの上限は３０μｍであることが好ましく、機械的強度を確保するために下限は５μｍであることが望ましい。

[0059] 負極合剤層を有する負極の場合、負極合剤層の組成は、例えば、負極活物質の量が８０～９５質量％であることが好ましく、バインダの量が１～２０質量％であることが好ましく、導電助剤を使用する場合には、その量が１～１０質量％であることが好ましい。また、負極合剤層の厚み（集電体の片面あたりの厚み）は、１０～１００μｍであることが好ましい。

[0060] 非水二次電池において、前記の正極と前記の負極とは、セパレータを介して重ね合わせた積層体（積層電極体）としたり、この積層体を渦巻状に巻回した巻回体（巻回電極体）としたりして使用する。

[0061] セパレータには、８０℃以上（より好ましくは１００℃以上）１７０℃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く、通常のリチウムイオン二次電池などの非水二次電池で使用されているセパレータ、例えば、ポリエチレン（ＰＥ）やポリプロピレン（ＰＰ）などのポリオレフィン製の微多孔膜を用いることができる。セパレータを構成する微多孔膜は、例えば、ＰＥのみを使用したものやＰＰのみを使用したものであってもよく、また、ＰＥ製の微多孔膜とＰＰ製の微多孔膜との積層体であってもよい。

[0062] なお、非水二次電池に係るセパレータには、融点が１４０℃以下の樹脂を

主体とした多孔質層（I）と、１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂または耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーを主体として含む多孔質層（II）とを有する積層型のセパレータを使用することが好ましい。ここで、「融点」とは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を意味している。また、「１５０℃以下の温度で溶融しない」とは、ＪＩＳ　Ｋ　７１２１の規定に準じて、ＤＳＣを用いて測定される融解温度が１５０℃を超えているなど、前記融解温度測定時に１５０℃以下の温度で融解挙動を示さないことを意味している。更に、「耐熱温度が１５０℃以上」とは、少なくとも１５０℃において軟化などの変形が見られないことを意味している。

[0063] 前記積層型のセパレータに係る多孔質層（I）は、主にシャットダウン機能を確保するためのものであり、非水二次電池が多孔質層（I）の主体となる成分である樹脂の融点以上に達したときには、多孔質層（I）に係る樹脂が溶融してセパレータの空孔を塞ぎ、電気化学反応の進行を抑制するシャットダウンを生じる。

[0064] 多孔質層（I）の主体となる融点が１４０℃以下の樹脂としては、例えばＰＥが挙げられ、その形態としては、前述の非水二次電池に用いられる微多孔膜や、不織布などの基材にＰＥの粒子を含む分散液を塗布し、乾燥するなどして得られるものが挙げられる。ここで、多孔質層（I）の全構成成分中において、主体となる融点が１４０℃以下の樹脂の体積は、５０体積％以上であり、７０体積％以上であることがより好ましい。なお、例えば多孔質層（I）を前記ＰＥの微多孔膜で形成する場合は、融点が１４０℃以下の樹脂の体積が１００体積％となる。

[0065] 前記積層型のセパレータに係る多孔質層（II）は、非水二次電池の内部温度が上昇した際にも正極と負極との直接の接触による短絡を防止する機能を備えたものであり、１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂または耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーによって、その機能を確保している。すなわち、電池が高温となった場合には、喩え多孔質層（I）が収縮しても、収縮し難

い多孔質層（II）によって、セパレータが熱収縮した場合に発生し得る正負極の直接の接触による短絡を防止することがでる。また、この耐熱性の多孔質層（II）がセパレータの骨格として作用するため、多孔質層（I）の熱収縮、すなわちセパレータ全体の熱収縮自体も抑制できる。

[0066] 多孔質層（II）を融点が１５０℃以上の樹脂を主体として形成する場合、例えば、１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂で形成された微多孔膜（例えば前述のＰＰ製の電池用微多孔膜）を多孔質層（I）に積層させる形態、１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂の粒子などを含む分散液を多孔質層（I）に塗布し、乾燥して多孔質層（I）の表面に多孔質層（II）を形成する塗布積層型の形態が挙げられる。

[0067] １５０℃以下の温度で溶融しない樹脂としては、ＰＰ；架橋ポリメタクリル酸メチル、架橋ポリスチレン、架橋ポリジビニルベンゼン、スチレン－ジビニルベンゼン共重合体架橋物、ポリイミド、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ベンゾグアナミン－ホルムアルデヒド縮合物などの各種架橋高分子微粒子；ポリスルフォン；ポリエーテルスルフォン；ポリフェニレンスルフィド；ポリテトラフルオロエチレン；ポリアクリロニトリル；アラミド；ポリアセタール；などが挙げられる。

[0068] １５０℃以下の温度で溶融しない樹脂の粒子を使用する場合、その粒径は、平均粒子径で、例えば、０．０１μｍ以上であることが好ましく、０．１μｍ以上であることがより好ましく、また、１０μｍ以下であることが好ましく、２μｍ以下であることがより好ましい。

[0069] 多孔質層（II）を耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーを主体として形成する場合、例えば、耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーなどを含む分散液を、多孔質層（I）に塗布し、乾燥して多孔質層（II）を形成する塗布積層型の形態が挙げられる。

[0070] 多孔質層（II）に係る無機フィラーは、耐熱温度が１５０℃以上で、電池の有する非水電解液に対して安定であり、更に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ものであればよいが、分散などの点か

ら微粒子であることが好ましく、また、アルミナ、シリカ、ベーマイトが好ましい。アルミナ、シリカ、ベーマイトは、耐酸化性が高く、粒径や形状を所望の数値などに調整することが可能であるため、多孔質層（II）の空孔率を精度よく制御することが容易となる。なお、耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーは、例えば前記例示のものを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、耐熱温度が１５０℃の無機フィラーを、前述の１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂と併用しても差し支えない。

[0071] 多孔質層（II）に係る耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーの形状については特に制限はなく、略球状（真球状を含む）、略楕円体状（楕円体状を含む）、板状などの各種形状のものを使用できる。

[0072] また、多孔質層（II）に係る耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーの平均粒子径は、小さすぎるとイオンの透過性が低下することから、０．３μｍ以上であることが好ましく、０．５μｍ以上であることがより好ましい。また、耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーが大きすぎると、電気特性が劣化しやすくなることから、その平均粒子径は、５μｍ以下であることが好ましく、２μｍ以下であることがより好ましい。

[0073] 多孔質層（II）において、１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂および耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーは、多孔質層（II）に主体として含まれるものであるため、これらの多孔質層（II）における量［多孔質層（II）が１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂および耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーのうちのいずれか一方のみを含有する場合は、その量であり、両者を含有する場合は、それらの合計量。１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂および耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーの多孔質層（II）における量について、以下同じ。］は、多孔質層（II）の構成成分の全体積中、５０体積％以上であり、７０体積％以上であることが好ましく、８０体積％以上であることがより好ましく、９０体積％以上であることが更に好ましい。多孔質層（II）中の無機フィラーを前記のように高含有量とすることで、非水二次電池が高温となった際にも、セパレータ全体の熱収縮を良好に抑制する

ことができ、正極と負極との直接の接触による短絡の発生をより良好に抑制することができる。

[0074] なお、後述するように、多孔質層（II）には有機バインダも含有させることが好ましいため、１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂および耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーの多孔質層（II）における量は、多孔質層（II）の構成成分の全体積中、９９．５体積％以下であることが好ましい。

[0075] 多孔質層（II）には、１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂または耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラー同士を結着したり、多孔質層（II）と多孔質層（I）との一体化したりするなどのために、有機バインダを含有させることが好ましい。有機バインダとしては、エチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ、酢酸ビニル由来の構造単位が２０～３５モル％のもの）、エチレン－エチルアクリレート共重合体などのエチレン－アクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、ＳＢＲ、ＣＭＣ、ヒドロキシエチルセルロース（ＨＥＣ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリビニルブチラール（ＰＶＢ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）、架橋アクリル樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられるが、特に、１５０℃以上の耐熱温度を有する耐熱性のバインダが好ましく用いられる。有機バインダは、前記例示のものを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0076] 前記例示の有機バインダの中でも、ＥＶＡ、エチレン－アクリル酸共重合体、フッ素系ゴム、ＳＢＲなどの柔軟性の高いバインダが好ましい。このような柔軟性の高い有機バインダの具体例としては、三井デュポンポリケミカル社の「エバフレックスシリーズ（ＥＶＡ）」、日本ユニカー社のＥＶＡ、三井デュポンポリケミカル社の「エバフレックス－ＥＥＡシリーズ（エチレン－アクリル酸共重合体）」、日本ユニカー社のＥＥＡ、ダイキン工業社の「ダイエルラテックスシリーズ（フッ素ゴム）」、ＪＳＲ社の「ＴＲＤ－２００１（ＳＢＲ）」、日本ゼオン社の「ＢＭ－４００Ｂ（ＳＢＲ）」などがある。

[0077] なお、前記の有機バインダを多孔質層（II）に使用する場合には、後述す

る多孔質層（II）形成用の組成物の溶媒に溶解させるか、または分散させたエマルジョンの形態で用いればよい。

[0078] 前記塗布積層型のセパレータは、例えば、１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂の粒子や耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーなどを含有する多孔質層（II）形成用組成物（スラリーなどの液状組成物など）を、多孔質層（I）を構成するための微多孔膜の表面に塗布し、所定の温度に乾燥して多孔質層（II）を形成することにより製造することができる。

[0079] 多孔質層（II）形成用組成物は、１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂の粒子および／または耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーの他、必要に応じて有機バインダなどを含有し、これらを溶媒（分散媒を含む。以下同じ。）に分散させたものである。なお、有機バインダについては溶媒に溶解させることもできる。多孔質層（II）形成用組成物に用いられる溶媒は、１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂の粒子や無機フィラーなどを均一に分散でき、また、有機バインダを均一に溶解または分散できるものであればよいが、例えば、トルエンなどの芳香族炭化水素、テトラヒドロフランなどのフラン類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類など、一般的な有機溶媒が好適に用いられる。なお、これらの溶媒に、界面張力を制御する目的で、アルコール（エチレングリコール、プロピレングリコールなど）、または、モノメチルアセテートなどの各種プロピレンオキサイド系グリコールエーテルなどを適宜添加してもよい。また、有機バインダが水溶性である場合、有機バインダをエマルジョンとして使用する場合などでは、水を溶媒としてもよく、この際にもアルコール類（メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなど）を適宜加えて界面張力を制御することもできる。

[0080] 多孔質層（II）形成用組成物は、１５０℃以下の温度で溶融しない樹脂の粒子および／または耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラー、更には有機バインダなどを含む固形分含量を、例えば１０～８０質量％とすることが好ましい。

[0081] なお、前記積層型のセパレータにおいて、多孔質層（I）と多孔質層（II）とは、それぞれ１層ずつである必要はなく、複数の層がセパレータ中にあってもよい。例えば、多孔質層（II）の両面に多孔質層（I）を配置した構成としたり、多孔質層（I）の両面に多孔質層（II）を配置した構成としたりしてもよい。ただし、層数を増やすことで、セパレータの厚みを増やして電池の内部抵抗の増加やエネルギー密度の低下を招く虞があるので、層数を多くしすぎるのは好ましくなく、前記積層型のセパレータ中の多孔質層（I）と多孔質層（II）との合計層数は５層以下であることが好ましい。

[0082] セパレータ（ポリオレフィン製の微多孔膜からなるセパレータや、前記積層型のセパレータ）の厚みは、例えば、１０～３０μｍであることが好ましい。

[0083] また、前記積層型のセパレータにおいては、多孔質層（II）の厚み〔セパレータが多孔質層（II）を複数有する場合は、その総厚み〕は、多孔質層（II）による前記の各作用をより有効に発揮させる観点から、３μｍ以上であることが好ましい。ただし、多孔質層（II）が厚すぎると、電池のエネルギー密度の低下を引き起こすなどの虞があることから、多孔質層（II）の厚みは、８μｍ以下であることが好ましい。

[0084] 更に、前記積層型のセパレータにおいては、多孔質層（I）の厚み〔セパレータが多孔質層（I）を複数有する場合は、その総厚み。以下同じ。〕は、多孔質層（I）の使用による前記作用（特にシャットダウン作用）をより有効に発揮させる観点から、６μｍ以上であることが好ましく、１０μｍ以上であることがより好ましい。ただし、多孔質層（I）が厚すぎると、電池のエネルギー密度の低下を引き起こす虞があることに加えて、多孔質層（I）が熱収縮しようとする力が大きくなり、セパレータ全体の熱収縮を抑える作用が小さくなる虞がある。そのため、多孔質層（I）の厚みは、２５μｍ以下であることが好ましく、２０μｍ以下であることがより好ましく、１４μｍ以下であることが更に好ましい。

[0085] セパレータ全体の空孔率としては、電解液の保液量を確保してイオン透過

性を良好にするために、乾燥した状態で、３０％以上であることが好ましい。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、乾燥した状態で、７０％以下であることが好ましい。なお、セパレータの空孔率：Ｐ（％）は、セパレータの厚み、面積あたりの質量、構成成分の密度から、下記（１）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。

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

ここで、前記式中、a_i：全体の質量を１としたときの成分ｉの比率、ρ_i：成分ｉの密度（ｇ／ｃｍ^3）、ｍ：セパレータの単位面積あたりの質量（ｇ／ｃｍ^2）、ｔ：セパレータの厚み（ｃｍ）である。

[0086] また、前記積層型のセパレータの場合、前記（１）式において、ｍを多孔質層（I）の単位面積あたりの質量（ｇ／ｃｍ^2）とし、ｔを多孔質層（I）の厚み（ｃｍ）とすることで、前記（１）式を用いて多孔質層（I）の空孔率：Ｐ（％）を求めることもできる。この方法により求められる多孔質層（I）の空孔率は、３０～７０％であることが好ましい。

[0087] 更に、前記積層型のセパレータの場合、前記（１）式において、ｍを多孔質層（II）の単位面積あたりの質量（ｇ／ｃｍ^2）とし、ｔを多孔質層（II）の厚み（ｃｍ）とすることで、前記（１）式を用いて多孔質層（II）の空孔率：Ｐ（％）を求めることもできる。この方法により求められる多孔質層（II）の空孔率は、２０～６０％であることが好ましい。

[0088] 前記セパレータとしては、機械的な強度の高いものが好ましく、例えば突き刺し強度が３Ｎ以上であることが好ましい。例えば、ＳｉやＳｎの合金や酸化物などは、容量の大きな負極活物質として電池の高容量化に寄与する一方で、充放電に伴う体積変化が大きい。よって、このような負極活物質を使用した場合、充放電を繰り返すことで、負極全体の伸縮によって、対面させたセパレータにも機械的なダメージが加わることになる。セパレータの突き刺し強度が３Ｎ以上であれば、良好な機械的強度が確保され、セパレータの受ける機械的ダメージを緩和することができる。

[0089] 突き刺し強度が３Ｎ以上のセパレータとしては、前述した積層型のセパレータが挙げられ、特に、融点が１４０℃以下の樹脂を主体とした多孔質層（I）に、耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーを主体として含む多孔質層（II）を積層したセパレータが好適である。それは、前記無機フィラーの機械的強度が高いため、多孔質層（I）の機械的強度を補って、セパレータ全体の機械的強度を高めることができるからであると考えられる。

[0090] 前記突き刺し強度は以下の方法で測定できる。直径２インチの穴があいた板上にセパレータをしわやたわみのないように固定し、先端の直径が１．０ｍｍの半円球状の金属ピンを、１２０ｍｍ／ｍｉｎの速度で測定試料に降下させて、セパレータに穴があく時の力を５回測定する。そして、前記５回の測定値のうち最大値と最小値とを除く３回の測定について平均値を求め、これをセパレータの突き刺し強度とする。

[0091] 前記の積層電極体や巻回電極体においては、前記積層型のセパレータ、特に融点が１４０℃以下の樹脂を主体とした多孔質層（I）に、耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーを主体として含む多孔質層（II）を積層したセパレータを使用する場合、多孔質層（II）が少なくとも正極と面するように配置することが好ましい。なお、この場合、耐熱温度が１５０℃以上の無機フィラーを主体として含み、より耐酸化性に優れる多孔質層（II）が正極と面することで、正極によるセパレータの酸化をより良好に抑制できるため、電池の高温時の保存特性や充放電サイクル特性を高めることもできる。また、正極側で皮膜形成するような添加剤を非水電解液中に含有させた場合、これがセパレータの細孔を詰まらせ、電池特性の低下を引き起こす虞もある。そこで比較的ポーラスな多孔質層（II）を正極に対面させることで、細孔の目詰まりを抑制する効果も期待できる。

[0092] 他方、前記積層型セパレータの一方の表面が多孔質層（I）である場合には、多孔質層（I）が負極に面するようにすることが好ましく、これにより、例えば、シャットダウン時に多孔質層（I）から溶融した熱可塑性樹脂が電極の合剤層に吸収されることを抑制して、効率よくセパレータの空孔の閉塞に利

用することができるようになる。

[0093] 非水二次電池に係る非水電解液には、電解質塩であるフッ素を含有するリチウム塩を有機溶媒に溶解させた溶液を使用することができる。溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、γ－ブチロラクトン、１，２－ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、１，３－ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、燐酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、３－メチル－２－オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、１，３－プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒が挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、これらの２種以上を併用してもよい。また、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

[0094] 非水電解液に係るフッ素を含有するリチウム塩としては、$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiC_4F_9SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$Li_2C_2F_4(SO_3)_2$、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiC(CF_3SO_2)_3$、$LiC_nF_{2n+1}SO_3$（n≧2）、$LiN(Rf_3OSO_2)_2$〔ここで、Ｒｆはフルオロアルキル基を表す。〕などが挙げられ、これらのうちの１種のみを使用してもよく、２種以上を使用してもよい。これらのフッ素を含有するリチウム塩の中でも、解離度が大きくてＬｉイオンの輸送率が高く、また、最も汎用性の高いリチウム塩であることから、$LiPF_6$を使用することがより好ましい。

[0095] また、電解質塩には、フッ素を含有するリチウム塩と共に他の電解質塩（$LiClO_4$など）を使用することもできる。

[0096] 電池に使用する非水電解液中のフッ素を含有するリチウム塩の濃度は、特

に電池を高い終止電圧で充電して高温下で使用した場合などに消費されやすいことから、比較的高めに設定することが好ましく、例えば、０．９～１．５ｍｏｌ／ｌとすることが好ましい。非水電解液中のフッ素を含有するリチウム塩の濃度をこのように高くすることで、電池の使用や貯蔵によってフッ素を含有するリチウム塩の消費が進んでも、非水電解液中にある程度の量のフッ素を含有するリチウム塩を残存させ得ることから、電池の充放電サイクル特性や貯蔵特性をより高めることができる。

[0097] また、フッ素を含有するリチウム塩以外の他の電解質塩を、フッ素を含有するリチウム塩と共に使用する場合には、非水電解液中のフッ素を含有するリチウム塩の濃度を前記好適値とした上で、電解質塩の合計濃度を１．５ｍｏｌ／ｌ以下とすることが好ましい。

[0098] 非水電解液には、ニトリル系添加剤や１，３－ジオキサンを含有させることが好ましい。これにより、電池の充放電サイクル特性の更なる向上を図ったり、膨れを抑制したりすることができる。

[0099] ニトリル系添加剤としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、アクリロニトリルなどのモノニトリル；マロノニトリル、スクシノニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、１，４－ジシアノヘプタン、１，５－ジシアノペンタン、１，６－ジシアノヘキサン、１，７－ジシアノヘプタン、２，６－ジシアノヘプタン、１，８－ジシアノオクタン、２，７－ジシアノオクタン、１，９－ジシアノノナン、２，８－ジシアノノナン、１，１０－ジシアノデカン、１，６－ジシアノデカン、２，４－ジメチルグルタロニトリルなどのジニトリル；ベンゾニトリルなどの環状ニトリル；メトキシアセトニトリルなどのアルコキシ置換ニトリル；などが挙げられ、これらのうちの１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、ジニトリルがより好ましい。

[0100] 電池に使用する非水電解液中のニトリル系添加剤の含有量は、その使用による前記の効果を良好に確保する観点から、０．１質量％以上であることが

好ましく、０．３質量％以上であることがより好ましい。ただし、非水電解液中のニトリル系添加剤の量が多すぎると、電池内でのガス発生量が多くなって、却って膨れの抑制効果が小さくなる虞がある。よって、電池に使用する非水電解液中のニトリル系添加剤の含有量は、７質量％以下であることが好ましく、３質量％以下であることがより好ましい。

[0101] 電池に使用する非水電解液中の１，３－ジオキサンの含有量は、その使用による前記の効果を良好に確保する観点から、０．１質量％以上であることが好ましく、０．３質量％以上であることがより好ましい。ただし、非水電解液中の１，３－ジオキサンの量が多すぎると、電池の負荷特性の向上効果や充放電サイクル特性の向上効果が小さくなる虞がある。よって、電池に使用する非水電解液中の１，３－ジオキサンの含有量は、５質量％以下であることが好ましく、３質量％以下であることがより好ましい。

[0102] また、電池の安全性や充放電サイクル性、高温貯蔵性といった特性を向上させる目的で、ビニレンカーボネート類、１，３－プロパンサルトン、ジフェニルジスルフィド、シクロヘキシルベンゼン、ビフェニル、フルオロベンゼン、ｔ－ブチルベンゼンなどの添加剤を、非水電解液に適宜加えることもできる。

[0103] また、非水電解液には、公知のゲル化剤を添加してゲル状としたもの（ゲル状電解質）を用いることもできる。

[0104] 本発明の非水二次電池の形態については、特に制限はない。例えば、コイン形、ボタン形、シート形、積層形、円筒形、扁平形、角形、電気自動車などに用いる大型のものなど、いずれであってもよい。

[0105] 本発明の非水二次電池は、従来の非水二次電池と同様に、充電時の終止電圧を４．２Ｖ程度に設定して使用することも可能であるが、これより高い４．３Ｖ以上を終止電圧とする充電を行う方法で使用してもよく、このような方法で充電し高温下で使用しても、良好な充放電サイクル特性と貯蔵特性とを発揮できる。ただし、非水二次電池の充電時の終止電圧は４．６Ｖ以下であることが好ましい。

[0106] 本発明の非水二次電池を、前記のように高い終止電圧で使用するに当たっては、本発明の非水二次電池と充電装置とを備えており、前記非水二次電池に対し、前記充電装置により加えられる電圧の上限値が４．３Ｖ以上（好ましくは４．６Ｖ以下）となる条件で充電する非水二次電池のシステムを使用すればよい。前記非水二次電池のシステムに係る充電装置については、終止電圧を４．３Ｖ以上（好ましくは４．６Ｖ以下）とする条件で本発明の非水二次電池の充電を実施可能なものであればよく、従来から知られている非水二次電池用の充電装置、例えば、定電流充電後に定電圧充電を行うことのできる充電装置や、パルス充電を行うことのできる充電装置などを使用することができる。

実施例

[0107] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

[0108] 実施例１

＜正極の作製＞

Ｌｉ含有化合物であるLi_2CO_3と、Ｃｏ含有化合物であるCo_3O_4と、Ｍｇ含有化合物である$Mg(OH)_2$と、Ｚｒ化合物であるZrO_2と、Ａｌ含有化合物である$Al(OH)_3$とを適正な混合割合で乳鉢に入れて混合した後、ペレット状に固め、マッフル炉を用いて、大気雰囲気中（大気圧下）で、９５０℃で２４時間焼成し、ＩＣＰ（Ｉｎｄｕｃｔｉｖｅ Ｃｏｕｐｌｅｄ Ｐｌａｓｍａ）法で求めた組成式が$LiCo_{0.9795}Mg_{0.011}Zr_{0.0005}Al_{0.009}O_2$のコバルト酸リチウム（Ａ１）を合成した。

[0109] 次に、ｐＨを１０とし、温度を７０℃とした水酸化リチウム水溶液：２００ｇ中に、前記コバルト酸リチウム（Ａ１）：１０ｇを投入し、攪拌して分散させた後、ここに$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$：０．０１５４ｇと、ｐＨの変動を抑えるためのアンモニア水とを、５時間かけて滴下して、$Al(OH)_3$共沈物を生成させ、前記コバルト酸リチウム（Ａ１）の表面に付着させた。その後、この反応液から$Al(OH)_3$共沈物が付着した前記コバルト酸リチ

ウム（Ａ１）を取り出し、洗浄後、乾燥させた後に、大気雰囲気中で、４００℃の温度で１０時間熱処理することで、前記コバルト酸リチウム（Ａ１）の表面にＡｌ含有酸化物の被膜を形成して、正極材料（ａ１）を得た。

[0110] 得られた正極材料（ａ１）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0111] Ｌｉ含有化合物であるLi_2CO_3と、Ｃｏ含有化合物であるCo_3O_4と、Ｍｇ含有化合物である$Mg(OH)_2$と、Ａｌ含有化合物である$Al(OH)_3$とを適正な混合割合で乳鉢に入れて混合した後、ペレット状に固め、マッフル炉を用いて、大気雰囲気中（大気圧下）で、９５０℃で４時間焼成し、ＩＣＰ法で求めた組成式が$LiCo_{0.97}Mg_{0.012}Al_{0.009}O_2$のコバルト酸リチウム（Ｂ１）を合成した。

[0112] 次に、ｐＨを１０とし、温度を７０℃とした水酸化リチウム水溶液：２００中ｇに、前記コバルト酸リチウム（Ｂ１）：１０ｇを投入し、攪拌して分散させた後、ここに$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$：０．０７７ｇと、ｐＨの変動を抑えるためのアンモニア水とを、５時間かけて滴下して、$Al(OH)_3$共沈物を生成させ、前記コバルト酸リチウム（Ｂ１）の表面に付着させた。その後、この反応液から$Al(OH)_3$共沈物が付着した前記コバルト酸リチウム（Ｂ１）を取り出し、洗浄後、乾燥させた後に、大気雰囲気中で、４００℃の温度で１０時間熱処理することで、前記コバルト酸リチウム（Ｂ１）の表面にＡｌ含有酸化物の被膜を形成して、正極材料（ｂ１）を得た。

[0113] 得られた正極材料（ｂ１）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、７μｍであった。

[0114] そして、正極材料（ａ１）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（１）を得た。得られた正極材料（１）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（１）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒

子径は２５μｍで、正極材料（ａ１）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（１）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５ｍ^2／ｇであった。

[0115] 正極材料（１）：９６．５質量部と、バインダであるＰＶＤＦを１０質量％の濃度で含むＮＭＰ溶液：２０質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック：１．５質量部とを、二軸混練機を用いて混練し、更にＮＭＰを加えて粘度を調節して、正極合剤含有ペーストを調製した。

[0116] この正極合剤含有ペーストを、厚みが１５μｍのアルミニウム箔（正極集電体）の両面に塗布した後、１２０℃で１２時間の真空乾燥を行って、アルミニウム箔の両面に正極合剤層を形成した。その後、プレス処理を行って正極合剤層の厚みおよび密度を調節し、アルミニウム箔の露出部にニッケル製のリード体を溶接して、長さ：３７５ｍｍ、幅：４３ｍｍの帯状の正極を作製した。得られた正極における正極合剤層は、片面あたりの厚みが５５μｍであった。

[0117] ＜負極の作製＞

平均粒子径d_{50}が２２μｍ、d_{002}が０．３３８ｎｍで、ＢＥＴ法による比表面積が３．８ｍ^2／ｇである黒鉛Ａ（表面を非晶質炭素で被覆していない黒鉛）と、平均粒子径d_{50}が１０μｍ、d_{002}が０．３３６ｎｍで、ＢＥＴ法による比表面積が３．９ｍ^2／ｇである黒鉛Ｂ（黒鉛からなる母粒子の表面を非晶質炭素で被覆した黒鉛）とを、５０：５０の質量比で混合した混合物：９８質量部、ＣＭＣ：１．０質量部、およびＳＢＲ：１．０質量部を、イオン交換水と混合して、水系の負極合剤含有ペーストを調製した。

[0118] 前記の負極合剤含有ペーストを、銅箔からなる厚み：６μｍの集電体の両面に間欠塗布し、乾燥した後、カレンダー処理を行って、合剤層の塗膜密度が１．５８ｇ／ｃｍ^{3}となるように負極合剤層の厚みを調整して負極を得た。また、前記負極を幅：５３ｍｍになるように切断し、更に銅箔の露出部にリード体を溶接した。

[0119] ＜非水電解液の調製＞

ＥＣとＤＥＣとの体積比１：１の混合溶媒に、アジポニトリル、１，３－ジオキサン、およびビニレンカーボネートを、それぞれ、１．０質量％、１．０質量％および３．０質量％となる量で溶解させ、更に$LiPF_6$を１．１ｍｏｌ／ｌの濃度で溶解させて、非水電解液を調製した。

[0120] ＜セパレータの作製＞

平均粒子径d_{50}が１μｍのベーマイト５ｋｇに、イオン交換水５ｋｇと、分散剤（水系ポリカルボン酸アンモニウム塩、固形分濃度４０質量％）０．５ｋｇとを加え、内容積２０Ｌ、転回数４０回／分のボールミルで１０時間解砕処理をして分散液を調製した。処理後の分散液を１２０℃で真空乾燥し、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察したところ、ベーマイトの形状はほぼ板状であった。

[0121] 前記分散液５００ｇに、増粘剤としてキサンタンガムを０．５ｇ、バインダとして樹脂バインダーディスパージョン（変性ポリブチルアクリレート、固形分含量４５質量％）を１７ｇ加え、スリーワンモーターで３時間攪拌して均一なスラリー〔多孔質層（II）形成用スラリー、固形分比率５０質量％〕を調製した。

[0122] 非水二次電池用ＰＥ製微多孔質セパレータ〔多孔質層（I）：厚み１２μｍ、空孔率４０％、平均孔径０．０８μｍ、ＰＥの融点１３５℃〕の片面にコロナ放電処理（放電量４０Ｗ・ｍｉｎ／m^2）を施し、この処理面に多孔質層（II）形成用スラリーをマイクログラビアコーターによって塗布し、乾燥して厚みが４μｍの多孔質層（II）を形成して、積層型のセパレータを得た。このセパレータにおける多孔質層（II）の単位面積あたりの質量は５．５ｇ／m^2で、ベーマイトの体積含有率は９５体積％であり、空孔率は４５％であった。

[0123] ＜電池の組み立て＞

前記帯状の正極と前記帯状正極とを、前記積層型セパレータを、多孔質層（II）が正極側となるように介在させつつ重ね、渦巻状に巻回した後、扁平

状になるように加圧して扁平状巻回構造の巻回電極体とし、この巻回電極体をポリプロピレン製の絶縁テープで固定した。次に、外寸が厚み：４．０ｍｍ、幅：３４ｍｍ、高さ：５０ｍｍのアルミニウム合金製の角形の電池ケースに前記巻回電極体を挿入し、リード体の溶接を行うと共に、アルミニウム合金製の蓋板を電池ケースの開口端部に溶接した。その後、蓋板に設けた注入口から前記非水電解液を注入し、１時間静置した後注入口を封止して、図１に示す構造で、図２に示す外観の角形非水二次電池を作製した。

[0124] 前記の非水二次電池を、図１および図２を用いて説明する。図１はその部分断面図であって、正極１と負極２はセパレータ３を介して渦巻状に巻回した後、扁平状になるように加圧して扁平状巻回電極体６として、角形（角筒形）の電池ケース４に非水電解液と共に収容されている。ただし、図１では、煩雑化を避けるため、正極１や負極２の作製にあたって使用した集電体としての金属箔や非水電解液などは図示していない。

[0125] 電池ケース４はアルミニウム合金製で電池の外装体を構成するものであり、この外装缶４は正極端子を兼ねている。そして、電池ケース４の底部にはＰＥシートからなる絶縁体５が配置され、正極１、負極２およびセパレータ３からなる扁平状巻回電極体６からは、正極１および負極２のそれぞれ一端に接続された正極リード体７と負極リード体８が引き出されている。また、電池ケース４の開口部を封口するアルミニウム合金製の封口用蓋板９にはＰＰ製の絶縁パッキング１０を介してステンレス鋼製の端子１１が取り付けられ、この端子１１には絶縁体１２を介してステンレス鋼製のリード板１３が取り付けられている。

[0126] そして、この蓋板９は電池ケース４の開口部に挿入され、両者の接合部を溶接することによって、電池ケース４の開口部が封口され、電池内部が密閉されている。また、図１の電池では、蓋板９に非水電解液注入口１４が設けられており、この非水電解液注入口１４には、封止部材が挿入された状態で、例えばレーザー溶接などにより溶接封止されて、電池の密閉性が確保されている。更に、蓋板９には、電池の温度が上昇した際に内部のガスを外部に

排出する機構として、開裂ベント１５が設けられている。

[0127] この実施例１の電池では、正極リード体７を蓋板９に直接溶接することによって電池ケース４と蓋板９とが正極端子として機能し、負極リード体８をリード板１３に溶接し、そのリード板１３を介して負極リード体８と端子１１とを導通させることによって端子１１が負極端子として機能するようになっているが、電池ケース４の材質などによっては、その正負が逆になる場合もある。

[0128] 図２は前記図１に示す電池の外観を模式的に示す斜視図であり、この図２は前記電池が角形電池であることを示すことを目的として図示されたものであって、この図１では電池を概略的に示しており、電池の構成部材のうち特定のものしか図示していない。また、図１においても、電極体の内周側の部分は断面にしていない。また、セパレータについても、各層を区別して示していない。

[0129] 実施例２

Ａｌ（ＯＨ）$_3$共沈物が付着したコバルト酸リチウム（Ａ１）を取り出し、洗浄後、乾燥させた後に、大気雰囲気中で熱処理する際の温度を２００℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極材料（ａ２）を作製した。得られた正極材料（ａ２）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0130] また、Ａｌ（ＯＨ）$_3$共沈物が付着したコバルト酸リチウム（Ｂ１）を取り出し、洗浄後、乾燥させた後に、大気雰囲気中で熱処理する際の温度を２００℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極材料（ｂ２）を作製した。得られた正極材料（ｂ２）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、７μｍであった。

[0131] 次に、正極材料（ａ２）と正極材料（ｂ２）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（２）を得た。得られた正極材料（２）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによ

って被膜の組成を確認したところ、主成分がＡｌＯＯＨであった。更に、正極材料（２）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ２）および正極材料（ｂ２）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（２）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５ｍ^2／ｇであった。

[0132] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（２）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0133] 実施例３

Ａｌ（ＯＨ）$_3$共沈物が付着したコバルト酸リチウム（Ａ１）を取り出し、洗浄後、乾燥させた後に、大気雰囲気中で熱処理する際の温度を７００℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極材料（ａ３）を作製した。得られた正極材料（ａ３）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0134] また、Ａｌ（ＯＨ）$_3$共沈物が付着したコバルト酸リチウム（Ｂ１）を取り出し、洗浄後、乾燥させた後に、大気雰囲気中で熱処理する際の温度を７００℃に変更した以外は、実施例１と同様にして正極材料（ｂ３）を作製した。得られた正極材料（ｂ３）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、７μｍであった。

[0135] 次に、正極材料（ａ３）と正極材料（ｂ３）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（３）を得た。得られた正極材料（３）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分が$LiAlO_2$であった。更に、正極材料（３）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ３）および正極材料（ｂ３）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材

料（３）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0136] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（３）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0137] 実施例４

$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$の使用量を０．００２６ｇに変更した以外は、正極材料（ａ１）と同じ方法で正極材料（ａ４）を作製した。得られた正極材料（ａ４）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0138] また、$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$の使用量を０．０１３ｇに変更した以外は、正極材料（ｂ１）と同じ方法で正極材料（ｂ４）を作製した。得られた正極材料（ｂ４）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、７μｍであった。

[0139] 次に、正極材料（ａ４）と正極材料（ｂ４）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（４）を得た。得られた正極材料（４）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、５ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（４）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ４）および正極材料（ｂ４）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（４）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0140] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（４）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0141] 実施例５

Ａｌ（ＮＯ$_3$）$_3$・９Ｈ$_2$Ｏの使用量を０．０２５６ｇに変更した以外は、正極材料（ａ１）と同じ方法で正極材料（ａ５）を作製した。得られた正極材料（ａ５）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0142] また、Ａｌ（ＮＯ$_3$）$_3$・９Ｈ$_2$Ｏの使用量を０．１２８ｇに変更した以外は、正極材料（ｂ１）と同じ方法で正極材料（ｂ５）を作製した。得られた正極材料（ｂ５）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、７μｍであった。

[0143] 次に、正極材料（ａ５）と正極材料（ｂ５）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（５）を得た。得られた正極材料（５）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、５０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がＡｌ$_2$Ｏ$_3$であった。更に、正極材料（５）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ５）および正極材料（ｂ５）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（５）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５ｍ^2／ｇであった。

[0144] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（５）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0145] 実施例６

正極材料（ａ１）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で９５：５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（６）を得た。得られた正極材料（６）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がＡｌ$_2$Ｏ$_3$であった。更に、正極材料（６）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５

μｍで、正極材料（ａ１）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（６）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．１m^2／ｇであった。

[0146] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（６）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0147] 実施例７

正極材料（ａ１）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で７０：３０の割合で混合して、電池作製用の正極材料（７）を得た。得られた正極材料（７）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（７）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ１）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（７）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．４m^2／ｇであった。

[0148] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（７）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0149] 実施例８

ペレット状に固めた原料混合物の焼成時間を４８時間に変更した以外はコバルト酸リチウム（Ａ１）と同じ方法で、コバルト酸リチウム（Ａ２）を合成した。そして、コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ａ２）を用いた以外は正極材料（ａ１）と同じ方法で、正極材料（ａ８）を作製した。得られた正極材料（ａ８）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、４０μｍであった。

[0150] また、ペレット状に固めた原料混合物の焼成時間を２時間に変更した以外はコバルト酸リチウム（Ｂ１）と同じ方法で、コバルト酸リチウム（Ｂ２）を合成した。そして、コバルト酸リチウム（Ｂ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ｂ２）を用いた以外は正極材料（ｂ１）と同じ方法で、正極材料（ｂ８）を作製した。得られた正極材料（ｂ８）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、１μｍであった。

[0151] 次に、正極材料（ａ８）と正極材料（ｂ８）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（８）を得た。得られた正極材料（８）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（８）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ８）および正極材料（ｂ８）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（８）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0152] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（８）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0153] 実施例９

$Al(OH)_3$に代えて$Ni(OH)_2$を用いた以外はコバルト酸リチウム（Ａ１）と同様にして、ＩＣＰ法で求めた組成式が$LiCo_{0.9795}Mg_{0.01}Zr_{0.0005}Ni_{0.009}O_2$のコバルト酸リチウム（Ａ３）を合成した。

[0154] そして、コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ａ３）を用いた以外は正極材料（ａ１）と同じ方法で、正極材料（ａ９）を作製した。得られた正極材料（ａ９）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0155] 次に、正極材料（ａ９）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で８５：１５の

割合で混合して、電池作製用の正極材料（９）を得た。得られた正極材料（９）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（９）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ９）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（９）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0156] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（９）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0157] 実施例１０

$Al(OH)_3$に代えて$Mn(OH)_2$を用いた以外はコバルト酸リチウム（Ａ１）と同様にして、ＩＣＰ法で求めた組成式が$LiCo_{0.9795}Mg_{0.01}Zr_{0.0005}Mn_{0.009}O_2$のコバルト酸リチウム（Ａ４）を合成した。

[0158] そして、コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ａ４）を用いた以外は正極材料（ａ１）と同じ方法で、正極材料（ａ１０）を作製した。得られた正極材料（ａ１０）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0159] 次に、正極材料（ａ１０）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（１０）を得た。得られた正極材料（１０）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（１０）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ１０）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また

、正極材料（１０）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0160] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（１０）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0161] 実施例１１

$Al(OH)_3$に代えて$TiOSO_4 \cdot H_2O$を用いた以外はコバルト酸リチウム（Ａ１）と同様にして、ＩＣＰ法で求めた組成式が$LiCo_{0.9795}Mg_{0.011}Zr_{0.0005}Ti_{0.009}O_2$のコバルト酸リチウム（Ａ５）を合成した。

[0162] そして、コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ａ５）を用いた以外は正極材料（ａ１）と同じ方法で、正極材料（ａ１１）を作製した。得られた正極材料（ａ１１）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0163] 次に、正極材料（ａ１１）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（１１）を得た。得られた正極材料（１１）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（１１）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ１１）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（１１）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0164] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（１１）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0165] 実施例１２

コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えて、ＩＣＰで求めた組成式が$LiCo_0$

$_{.9799}Mg_{0.011}Zr_{0.0001}Al_{0.009}O_2$のコバルト酸リチウム（Ａ６）を用いた以外は、正極材料（ａ１）と同じ方法で正極材料（ａ１２）を作製した。得られた正極材料（ａ１２）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0166] また、コバルト酸リチウム（Ａ６）と同じ組成であり、かつコバルト酸リチウム（Ａ６）よりも平均粒子径が小さいコバルト酸リチウム（Ｂ３）を用いた以外は、正極材料（ａ１２）と同じ方法で正極材料（ｂ１２）を作製した。得られた正極材料（ｂ１２）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、７μｍであった。

[0167] 次に、正極材料（ａ１２）と正極材料（ｂ１２）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（１２）を得た。また、正極材料（１２）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（１２）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ１２）および正極材料（ｂ１２）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（１２）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0168] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（１２）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0169] 実施例１３

コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えて、ＩＣＰにより求めた組成式が$LiCo_{0.9798}Mg_{0.011}Zr_{0.0002}Al_{0.009}O_2$のコバルト酸リチウム（Ａ７）を用いた以外は、正極材料（ａ１）と同じ方法で正極材料（ａ１３）を作製した。得られた正極材料（ａ１３）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0170] 次に、正極材料（ａ１３）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（１３）を得た。また、正極材料（１３）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（１３）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ１３）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（１３）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0171] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（１３）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0172] 実施例１４

コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えて、ＩＣＰにより求めた組成式が$LiCo_{0.9750}Mg_{0.011}Zr_{0.0050}Al_{0.009}O_2$のコバルト酸リチウム（Ａ８）を用いた以外は、正極材料（ａ１）と同じ方法で正極材料（ａ１４）を作製した。

[0173] 次に、正極材料（ａ１４）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（１４）を得た。また、正極材料（１４）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（１４）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ１４）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（１４）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0174] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（１４）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0175] 実施例１５

コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えて、ＩＣＰにより求めた組成式が$LiCo_{0.970}Mg_{0.011}Zr_{0.010}Al_{0.009}O_2$のコバルト酸リチウム（Ａ９）を用いた以外は、正極材料（ａ１）と同じ方法で正極材料（ａ１５）を作製した。

[0176] 次に、正極材料（ａ１５）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（１５）を得た。また、正極材料（１５）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（１５）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ１５）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（１５）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0177] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（１５）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0178] 実施例１６

ペレット状に固めた原料混合物の焼成時間を１３時間に変更した以外はコバルト酸リチウム（Ｂ１）と同じ方法で、コバルト酸リチウム（Ｂ４）を合成した。そして、コバルト酸リチウム（Ｂ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ｂ４）を用いた以外は正極材料（ｂ１）と同じ方法で、正極材料（ｂ１６）を作製した。得られた正極材料（ｂ１６）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、１６μｍであった。

[0179] 次に、正極材料（ａ８）と正極材料（ｂ１６）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（１６）を得た。得られた正極材料（１６）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（１６）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は３２μｍで、正極材料（ａ８）および正極材料（ｂ１６）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（１６）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0180] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（１６）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0181] 実施例１７

ペレット状に固めた原料混合物の焼成時間を１１時間に変更した以外はコバルト酸リチウム（Ａ１）と同じ方法で、コバルト酸リチウム（Ａ１０）を合成した。そして、コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ａ１０）を用いた以外は正極材料（ａ１）と同じ方法で、正極材料（ａ１７）を作製した。得られた正極材料（ａ１７）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、１４μｍであった。

[0182] 次に、正極材料（ａ１７）と正極材料（ｂ８）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（１７）を得た。得られた正極材料（１７）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（１７）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は１１μｍで、正極材料（ａ１７）および正極材料（ｂ８）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また

、正極材料（１７）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．３８m^2／ｇであった。

[0183] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（１７）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0184] 実施例１８

$LiPF_6$の濃度を０．８ｍｏｌ／ｌに変更した以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0185] 実施例１９

$LiPF_6$の濃度を０．９ｍｏｌ／ｌに変更した以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0186] 実施例２０

$LiPF_6$の濃度を１．３ｍｏｌ／ｌに変更した以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0187] 実施例２１

$LiPF_6$の濃度を１．４ｍｏｌ／ｌに変更した以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0188] 実施例２２

アジポニトリルを添加しなかった以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0189] 実施例２３

１，３－ジオキサンを添加しなかった以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして角形非

水二次電池を作製した。

[0190] 実施例２４

正極材料（１）とニッケル酸リチウム（組成式$LiNi_{0.85}Co_{0.120}Mg_{0.01}Al_{0.02}O_2$）との質量比８０：２０の混合物：９６．５質量部と、バインダであるＰＶＤＦを１０質量％の濃度で含むＮＭＰ溶液：２０質量部と、導電助剤であるアセチレンブラック：１．５質量部とを、二軸混練機を用いて混練し、更にＮＭＰを加えて粘度を調節して、正極合剤含有ペーストを調製した。

[0191] 前記の正極合剤含有ペーストを用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0192] 実施例２５

ニッケル酸リチウムを、組成が$LiNi_{0.82}Co_{0.16}Al_{0.02}O_2$のものに変更した以外は実施例２４と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0193] 実施例２６

ＥＣとＤＥＣとの混合溶媒におけるＥＣとＤＥＣとの比率を体積比で１：５に変更した以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0194] 実施例２７

ＥＣとＤＥＣとの混合溶媒におけるＥＣとＤＥＣとの比率を体積比で２：５に変更した以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0195] 実施例２８

ＥＣとＤＥＣとの混合溶媒におけるＥＣとＤＥＣとの比率を体積比で２：１に変更した以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0196] 実施例２９

ＥＣとＤＥＣとの混合溶媒におけるＥＣとＤＥＣとの比率を体積比で５：２に変更した以外は実施例１と同様にして非水電解液を調製し、この非水電解液を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0197] 実施例３０

セパレータを、前記の積層型セパレータに代えてＰＥ製セパレータ（厚み：１６μｍ）に変更した以外は、実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0198] 比較例１

ＡＩ含有酸化物による被覆を行わなかった以外は正極材料（ａ１）と同様にして正極材料（ｃ１）を作製した。また、ＡＩ含有酸化物による被覆を行わなかった以外は正極材料（ｂ１）と同様にして正極材料（ｄ１）を作製した。正極材料（ｃ１）および正極材料（ｄ１）の平均粒子径は、それぞれ、２７μｍ、７μｍであった。

[0199] 次に、正極材料（ｃ１）と正極材料（ｄ１）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（１８）を得た。得られた正極材料（１８）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ｃ１）および正極材料（ｄ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（１８）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0200] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（１８）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0201] 比較例２

ＡＩ（NO_3）$_3$・９H_2Oの使用量を０．０３０８ｇに変更した以外は、正極材料（ａ１）と同じ方法で正極材料（ｃ２）を作製した。得られた正極材料（ｃ２）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0202] また、Ａｌ（ＮＯ$_3$）$_3$・９Ｈ$_2$Ｏの使用量を０．１５４ｇに変更した以外は、正極材料（ｂ１）と同じ方法で正極材料（ｄ２）を作製した。得られた正極材料（ｄ２）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、７μｍであった。

[0203] 次に、正極材料（ｃ２）と正極材料（ｄ２）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（１９）を得た。得られた正極材料（１９）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、６０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がＡｌ$_2$Ｏ$_3$であった。更に、正極材料（１９）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ｃ２）および正極材料（ｄ２）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（１９）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５ｍ^2／ｇであった。

[0204] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（１９）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0205] 比較例３

正極材料（ａ８）と正極材料（ｂ１６）とを、質量比で９５：５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（２０）を得た。得られた正極材料（２０）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がＡｌ$_2$Ｏ$_3$であった。更に、正極材料（２０）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ８）および正極材料（ｂ１６）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（２０）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．０５ｍ^2／ｇであった。

[0206] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（２０）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0207] 比較例４

正極材料（ａ１）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で１５：８５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（２１）を得た。得られた正極材料（２１）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（２１）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ａ１）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（２１）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．５m^2／ｇであった。

[0208] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（２１）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0209] 比較例５

ペレット状に固めた原料混合物の焼成時間を２２時間に変更した以外はコバルト酸リチウム（Ａ１）と同じ方法で、コバルト酸リチウム（Ａ１１）を合成した。そして、コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ａ１１）を用いた以外は正極材料（ａ１）と同じ方法で、正極材料（ｃ５）を作製した。

[0210] 得られた正極材料（ｃ５）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２５μｍであった。また、正極材料（ｃ５）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。更に、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。また、正極材料（ｃ５）の体積基準の

粒度分布を前記の方法で確認したところ、１つのピークのみが認められた。更に、正極材料（ｃ５）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５ｍ^2／ｇであった。

[0211] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（ｃ５）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0212] 比較例６

ペレット状に固めた原料混合物の焼成時間を６０時間に変更した以外はコバルト酸リチウム（Ａ１）と同じ方法で、コバルト酸リチウム（Ａ１２）を合成した。そして、コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ａ１２）を用いた以外は正極材料（ａ１）と同じ方法で、正極材料（ｃ６）を作製した。得られた正極材料（ｃ６）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、５０μｍであった。

[0213] 次に、正極材料（ｃ６）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（２２）を得た。得られた正極材料（２２）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（２２）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は４０μｍで、正極材料（ｃ６）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（２２）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５ｍ^2／ｇであった。

[0214] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（２２）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0215] 比較例７

ペレット状に固めた原料混合物の焼成時間を１時間に変更した以外はコバ

ルト酸リチウム（Ｂ１）と同じ方法で、コバルト酸リチウム（Ｂ５）を合成した。そして、コバルト酸リチウム（Ｂ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ｂ５）を用いた以外は正極材料（ｂ１）と同じ方法で、正極材料（ｄ７）を作製した。得られた正極材料（ｄ７）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、０．５μｍであった。

[0216] 次に、正極材料（ａ１）と正極材料（ｄ７）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（２３）を得た。得られた正極材料（２３）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（２３）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は１９μｍで、正極材料（ａ１）および正極材料（ｄ７）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（２３）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0217] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（２３）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0218] 比較例８

ZrO_2を使用しなかった以外はコバルト酸リチウム（Ａ１）と同じ方法で、ＩＣＰ法で求めた組成式が$LiCo_{0.9881}Mg_{0.011}Al_{0.0009}O_2$のコバルト酸リチウム（Ａ１３）を合成した。

[0219] そして、コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ａ１３）を用いた以外は、正極材料（ａ１）と同じ方法で正極材料（ｃ８）を作製した。得られた正極材料（ｃ８）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0220] 次に、正極材料（ｃ８）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（２４）を得た。得られた正極材料

（２４）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（２４）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ｃ８）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（２４）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を用いて測定したところ、０．２５m^2／ｇであった。

[0221] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（２４）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0222] 比較例９

$Al(OH)_3$を使用しなかった以外はコバルト酸リチウム（Ａ１）と同じ方法で、ＩＣＰ法で求めた組成式が$LiCo_{0.9885}Mg_{0.011}Zr_{0.0005}O_2$のコバルト酸リチウム（Ａ１４）を合成した。

[0223] そして、コバルト酸リチウム（Ａ１）に代えてコバルト酸リチウム（Ａ１４）を用いた以外は、正極材料（ａ１）と同じ方法で正極材料（ｃ９）を作製した。得られた正極材料（ｃ９）について、前記の方法で平均粒子径を測定したところ、２７μｍであった。

[0224] 次に、正極材料（ｃ９）と正極材料（ｂ１）とを、質量比で８５：１５の割合で混合して、電池作製用の正極材料（２５）を得た。得られた正極材料（２５）の表面のＡｌ含有酸化物の平均被覆厚みを前記の方法で測定したところ、３０ｎｍであった。また、平均被覆厚みの測定の際に元素マッピングによって被膜の組成を確認したところ、主成分がAl_2O_3であった。更に、正極材料（２５）の体積基準の粒度分布を前記の方法で確認したところ、平均粒子径は２５μｍで、正極材料（ｃ９）および正極材料（ｂ１）の各平均粒子径の箇所にピークトップを有する２つのピークが認められた。また、正極材料（２５）のＢＥＴ比表面積を、窒素吸着法による比表面積測定装置を

用いて測定したところ、０．２５ｍ^2／ｇであった。

[0225] そして、正極材料（１）に代えて正極材料（２５）を用いた以外は実施例１と同様にして正極を作製し、この正極を用いた以外は実施例１と同様にして角形非水二次電池を作製した。

[0226] 実施例および比較例の各非水二次電池について、下記の各評価を行った。

[0227] ＜正極の負荷特性＞

実施例および比較例の各非水二次電池に用いた正極と同じものを用い、対極にリチウム箔を用い、実施例１の非水二次電池に用いたものと同じ非水電解液を用いて、モデルセルを作製した。そして、各モデルセルについて、２３℃で、０．１Ｃの電流値でリチウムの電位に対して４．５Ｖになるまで定電流充電を行った後、電流値が０．０１Ｃになるまでリチウムの電位に対して４．５Ｖで定電圧充電を行って、充電容量を測定した。充電後の各モデルセルについて、０．１Ｃの電流値でリチウムの電位に対して３．１Ｖになるまで定電流で放電して、放電容量（０．１Ｃ放電容量）を測定した。

[0228] また、前記の各モデルセルについて、定電流充電時および定電流放電時の電流値を０．５Ｃに変更した以外は０．１Ｃ放電容量測定時と同じ条件で定電流充電、定電圧充電および定電流放電を行って、充電容量および放電容量（０．５Ｃ放電容量）を測定した。

[0229] そして、各電極について、０．５Ｃ放電容量を０．１Ｃ放電容量で除した値を百分率で表して、容量維持率を求めた。

[0230] ＜６０℃での充放電サイクル特性＞

実施例および比較例の各非水二次電池を６０℃の恒温槽内に５時間静置し、その後、各電池について、４．３５Ｖまで１．０Ｃの定電流で充電を行い、４．３５Ｖに達した後は、電流が０．０５Ｃに到達するまで４．３５Ｖで定電圧充電を行った。その後の各電池について、１．０Ｃの定電流で、電圧が３．０Ｖに到達するまで放電を行った。これらの充電および放電の一連の操作を１サイクルとして、３００回サイクルの充放電を繰り返した。そして、各電池について、３００サイクル目の放電容量を１サイクル目の放電容量

で除した値を百分率で表して、容量維持率を求めた。

[0231] ＜連続充電試験＞

実施例および比較例の各非水二次電池について、６０℃で、１．０Ｃの電流値で４．４Ｖまで定電流充電を行った後、４．４Ｖで定電圧充電を継続し、電流値の上昇が生じるまでの時間（リーク電流発生時間）を測定した。

[0232] ＜加熱試験＞

実施例および比較例の各非水二次電池を恒温槽内に静置し、２℃／ｍｉｎで恒温槽を１５０℃まで昇温し、１５０℃で６０分間の保持を行った。加熱保持中の各電池の表面温度を熱電対で測定し、その表面温度が１８０℃を超えたものを熱暴走したと評価した。

[0233] 実施例および比較例の各非水二次電池に係る正極材料および正極の構成を表１～表８に、非水電解液の構成およびセパレータの種類を表９～表１２に、前記の各評価結果を表１３～表１６に、それぞれ示す。なお、表２、表４、表６および表８では、コバルト酸リチウム（Ａ１）からコバルト酸リチウム（Ａ１４）を纏めて「コバルト酸リチウム（Ａ）」と記載する〔コバルト酸リチウム（Ａ１１）～コバルト酸リチウム（Ａ１４）は、組成の面でコバルト酸リチウム（Ａ）に該当しないが、便宜上、これらも纏めて「コバルト酸リチウム（Ａ）」とする。〕。また、表２、表４、表６および表８における「電池作製用の正極材料の調製に使用した正極材料」は、電池作製用の正極材料を調製に使用した各正極材料〔正極材料（ａ１）～正極材料（ｄ７）〕であり、その「Ｎｏ．」の欄には、各正極材料の符号を記載する。更に、表９～表１２では、非水電解液におけるＤＥＣの体積を１としたときのＥＣの体積を「ＥＣの体積」と記載する。

[0234]

[表1]

	電池作製用の正極材料			
	No.	Al含有酸化物		比表面積 (m^2／g)
		主成分の種類	被覆厚み (nm)	
実施例1	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例2	2	AlOOH	30	0. 25
実施例3	3	$LiAlO_2$	30	0. 25
実施例4	4	Al_2O_3	5	0. 25
実施例5	5	Al_2O_3	50	0. 25
実施例6	6	Al_2O_3	30	0. 1
実施例7	7	Al_2O_3	30	0. 4
実施例8	8	Al_2O_3	30	0. 25
実施例9	9	Al_2O_3	30	0. 25
実施例10	10	Al_2O_3	30	0. 25

[0235]

[表2]

	電池作製用の正極材料の調製に使用した正極材料					ニッケル酸リチウムの有無
	大粒径のもの			小粒径のもの		
	No.	平均粒子径（μm）	コバルト酸リチウム(A)のZr／Co	No.	平均粒子径（μm）	
実施例1	a1	27	0. 0005	b1	7	なし
実施例2	a2	27	0. 0005	b2	7	なし
実施例3	a3	27	0. 0005	b3	7	なし
実施例4	a4	27	0. 0005	b4	7	なし
実施例5	a5	27	0. 0005	b5	7	なし
実施例6	a1	27	0. 0005	b1	7	なし
実施例7	a1	27	0. 0005	b1	7	なし
実施例8	a8	40	0. 0005	b8	1	なし
実施例9	a9	27	0. 0005	b1	7	なし
実施例10	a10	27	0. 0005	b1	7	なし

[0236]

[表3]

	電池作製用の正極材料			
	No.	Al含有酸化物		比表面積 (m^2／g)
		主成分の種類	被覆厚み (nm)	
実施例11	11	Al_2O_3	30	0. 25
実施例12	12	Al_2O_3	30	0. 25
実施例13	13	Al_2O_3	30	0. 25
実施例14	14	Al_2O_3	30	0. 25
実施例15	15	Al_2O_3	30	0. 25
実施例16	16	Al_2O_3	30	0. 25
実施例17	17	Al_2O_3	30	0. 38
実施例18	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例19	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例20	1	Al_2O_3	30	0. 25

[0237]

[表4]

	電池作製用の正極材料の調製に使用した正極材料					ニッケル酸リチウムの有無
	大粒径のもの			小粒径のもの		
	No.	平均粒子径（μm）	コバルト酸リチウム(A)のZr／Co	No.	平均粒子径（μm）	
実施例11	a11	27	0.0005	b1	7	なし
実施例12	a12	27	0.0001	b12	7	なし
実施例13	a13	27	0.0002	b1	7	なし
実施例14	a14	27	0.0050	b1	7	なし
実施例15	a15	27	0.0100	b1	7	なし
実施例16	a8	40	0.0005	b16	16	なし
実施例17	a17	14	0.0005	b8	1	なし
実施例18	a1	27	0.0005	b1	7	なし
実施例19	a1	27	0.0005	b1	7	なし
実施例20	a1	27	0.0005	b1	7	なし

[0238]

[表5]

	電池作製用の正極材料			
	No.	Al含有酸化物		比表面積 (m^2／g)
		主成分の種類	被覆厚み (nm)	
実施例21	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例22	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例23	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例24	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例25	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例26	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例27	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例28	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例29	1	Al_2O_3	30	0. 25
実施例30	1	Al_2O_3	30	0. 25

[0239]

[表6]

	電池作製用の正極材料の調製に使用した正極材料					ニッケル酸リチウムの有無
	大粒径のもの			小粒径のもの		
	No.	平均粒子径（μm）	コバルト酸リチウム(A)のZr／Co	No.	平均粒子径（μm）	
実施例21	a1	27	0. 0005	b1	7	なし
実施例22	a1	27	0. 0005	b1	7	なし
実施例23	a1	27	0. 0005	b1	7	なし
実施例24	a1	27	0. 0005	b1	7	あり
実施例25	a1	27	0. 0005	b1	7	あり
実施例26	a1	27	0. 0005	b1	7	なし
実施例27	a1	27	0. 0005	b1	7	なし
実施例28	a1	27	0. 0005	b1	7	なし
実施例29	a1	27	0. 0005	b1	7	なし
実施例30	a1	27	0. 0005	b1	7	なし

[0240]

[表7]

	電池作製用の正極材料			
	No.	Al含有酸化物		比表面積（m^2／g）
		主成分の種類	被覆厚み（nm）	
比較例1	18	—	—	0. 25
比較例2	19	Al_2O_3	60	0. 25
比較例3	20	Al_2O_3	30	0. 05
比較例4	21	Al_2O_3	30	0. 5
比較例5	c5	Al_2O_3	30	0. 25
比較例6	22	Al_2O_3	30	0. 25
比較例7	23	Al_2O_3	30	0. 25
比較例8	24	Al_2O_3	30	0. 25
比較例9	25	Al_2O_3	30	0. 25

[0241]

[表8]

	電池作製用の正極材料の調製に使用した正極材料					ニッケル酸リチウムの有無
	大粒径のもの			小粒径のもの		
	No.	平均粒子径（μm）	コバルト酸リチウム(A)のZr／Co	No.	平均粒子径（μm）	
比較例1	c1	27	0. 0005	d1	7	なし
比較例2	c2	27	0. 0005	d2	7	なし
比較例3	a8	40	0. 0005	b16	16	なし
比較例4	a1	27	0. 0005	b1	7	なし
比較例5	c5	22	0. 0005	—	—	なし
比較例6	c6	50	0. 0005	b1	7	なし
比較例7	a1	27	0. 0005	d7	0. 5	なし
比較例8	c8	27	0	b1	7	なし
比較例9	c9	27	0. 0005	b1	7	なし

[0242] [表9]

	非水電解液				セパレータの種類
	$LiPF_6$の濃度（mol／l）	ニトリル系添加物の有無	1，3－ジオキサンの有無	ECの体積	
実施例1	1. 1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例2	1. 1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例3	1. 1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例4	1. 1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例5	1. 1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例6	1. 1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例7	1. 1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例8	1. 1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例9	1. 1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例10	1. 1	あり	あり	1	積層型セパレータ

[0243]

[表10]

	非水電解液				セパレータの種類
	$LiPF_6$の濃度（mol／l）	ニトリル系添加物の有無	1，3－ジオキサンの有無	ECの体積	
実施例11	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例12	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例13	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例14	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例15	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例16	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例17	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例18	0．8	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例19	0．9	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例20	1．3	あり	あり	1	積層型セパレータ

[0244] [表11]

	非水電解液				セパレータの種類
	$LiPF_6$の濃度（mol／l）	ニトリル系添加物の有無	1，3－ジオキサンの有無	ECの体積	
実施例21	1．4	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例22	1．1	なし	あり	1	積層型セパレータ
実施例23	1．1	あり	なし	1	積層型セパレータ
実施例24	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例25	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
実施例26	1．1	あり	あり	0．2	積層型セパレータ
実施例27	1．1	あり	あり	0．4	積層型セパレータ
実施例28	1．1	あり	あり	2	積層型セパレータ
実施例29	1．1	あり	あり	2．5	積層型セパレータ
実施例30	1．1	あり	あり	1	PE製セパレータ

[0245]

[表12]

	非水電解液				セパレータの種類
	$LiPF_6$の濃度（mol／l）	ニトリル系添加物の有無	1，3－ジオキサンの有無	ECの体積	
比較例1	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
比較例2	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
比較例3	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
比較例4	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
比較例5	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
比較例6	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
比較例7	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
比較例8	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ
比較例9	1．1	あり	あり	1	積層型セパレータ

[0246] [表13]

	正極の負荷特性（%）	60℃での充放電サイクル特性容量維持率（%）	連続充電試験リーク電流発生時間（時間）	加熱試験熱暴走の有無
実施例1	97	85	300	なし
実施例2	97	80	300	なし
実施例3	97	80	300	なし
実施例4	99	80	300	なし
実施例5	95	90	300	なし
実施例6	95	90	300	なし
実施例7	99	80	300	なし
実施例8	99	80	300	なし
実施例9	95	84	350	なし
実施例10	95	84	350	なし

[0247]

[表14]

	正極の負荷特性（%）	60℃での充放電サイクル特性容量維持率（%）	連続充電試験リーク電流発生時間（時間）	加熱試験熱暴走の有無
実施例11	99	83	250	なし
実施例12	95	80	300	なし
実施例13	96	83	300	なし
実施例14	98	83	250	なし
実施例15	99	80	200	なし
実施例16	95	80	300	なし
実施例17	99	80	300	なし
実施例18	95	80	300	なし
実施例19	96	81	300	なし
実施例20	96	90	300	なし

[0248] [表15]

	正極の負荷特性（%）	60℃での充放電サイクル特性容量維持率（%）	連続充電試験リーク電流発生時間（時間）	加熱試験熱暴走の有無
実施例21	95	91	300	なし
実施例22	98	80	200	なし
実施例23	98	80	300	なし
実施例24	96	87	400	なし
実施例25	97	87	350	なし
実施例26	99	80	300	なし
実施例27	98	82	300	なし
実施例28	96	87	300	なし
実施例29	95	89	300	なし
実施例30	97	85	300	あり

[0249]

[表16]

	正極の負荷特性（%）	60℃での充放電サイクル特性容量維持率（%）	連続充電試験リーク電流発生時間（時間）	加熱試験熱暴走の有無
比較例1	99	62	200	なし
比較例2	92	95	300	なし
比較例3	92	86	300	なし
比較例4	99	75	300	なし
比較例5	97	65	250	なし
比較例6	92	86	300	なし
比較例7	98	70	300	なし
比較例8	95	75	350	なし
比較例9	98	81	150	なし

[0250] 表１～表１６に示す通り、適正な組成のコバルト酸リチウムの表面を適正な厚みのＡｌ含有酸化物で被覆し、かつ適正な比表面積と粒度とを有する正極材料を使用した実施例１～３０の非水二次電池は、正極の負荷特性評価時の容量維持率および６０℃での充放電サイクル特性評価時の容量維持率が高く、負荷特性および高温下での充放電サイクル特性が良好であった。また、実施例１～３０の非水二次電池は、連続充電試験時にリーク電流が発生するまでの時間が長く、連続充電特性も良好であった。更に、耐熱性に優れた積層型のセパレータを用いた実施例１～２９の非水二次電池は、加熱試験時の熱暴走も抑制されており、安全性が良好であった。

[0251] これに対し、Ａｌ含有酸化物による被覆を行っていない正極活物質を使用した比較例１の電池、比表面積が大きすぎる正極材料を使用した比較例４の電池、平均粒子径の異なる２種以上の正極材料を使用していない比較例５の電池、平均粒子径が小さすぎる正極材料を小粒子径側の正極材料として使用した比較例７の電池、およびＺｒを含有しないコバルト酸リチウムを用いた正極材料を大粒子径側の正極材料として使用した比較例８の電池は、６０℃での充放電サイクル特性評価時の容量維持率が低く、高温下での充放電サイ

クル特性が劣っていた。また、ＡＩ含有酸化物の被覆厚みが大きすぎる正極材料を用いた比較例２の電池、比表面積が小さすぎる正極材料を使用した比較例３の電池、および平均粒子径が大きすぎる正極材料を大粒子径側の正極材料として使用した比較例６の電池は、正極の負荷特性評価時の容量維持率が低く、負荷特性が劣っていた。更に、元素M^1を含有していないコバルト酸リチウムを用いた正極材料を大粒子径側の正極材料として使用した比較例９の電池は、連続充電試験時にリーク電流が発生するまでの時間が短く、連続充電特性が劣っていた。

[0252] 本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、前記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、本発明は、これらの実施形態には限定されない。本発明の範囲は、前記の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0253] 本発明の非水二次電池は、高い終止電圧で充電しても、高温下における優れた充放電サイクル特性を発揮でき、また、優れた負荷特性および連続充電特性を発揮し得るものであることから、こうした特性が要求される用途をはじめとして、従来の非水二次電池が適用されている各種用途に好ましく使用することができる。

符号の説明

[0254] １ 正極

２ 負極

３ セパレータ

請求の範囲

[請求項1] 正極、負極、セパレータおよび非水電解液を有する非水二次電池であって、

前記正極は、正極活物質の粒子の表面がＡｌ含有酸化物で被覆されてなる正極材料を用いており、

前記Ａｌ含有酸化物の平均被覆厚みが５～５０ｎｍであり、

前記正極材料は、少なくとも、平均粒子径が１～４０μｍである正極材料（ａ）と、平均粒子径が１～４０μｍであり、かつ前記正極材料（ａ）よりも平均粒子径が小さい正極材料（ｂ）とを含んでおり、

前記正極材料の比表面積は０．１～０．４m^2／ｇであり、

前記正極材料（ａ）が含有する正極活物質は、Ｃｏ、ＭｇおよびＺｒと、Ｎｉ、Ｍｎ、ＴｉおよびＡｌよりなる群から選択される少なくとも１種の元素M^1とを少なくとも含有するコバルト酸リチウム（Ａ）であり、

前記正極材料（ｂ）が含有する正極活物質は、ＣｏおよびＭｇと、Ｎｉ、Ｍｎ、ＴｉおよびＡｌよりなる群から選択される少なくとも１種の元素M^2とを少なくとも含有するコバルト酸リチウム（Ｂ）であり、

前記非水電解液は、フッ素を含有するリチウム塩を含んでいることを特徴とする非水二次電池。

[請求項2] 前記コバルト酸リチウム（Ａ）におけるＺｒとＣｏとの原子比Ｚｒ／Ｃｏが、０．０００２～０．００５である請求項１に記載の非水二次電池。

[請求項3] 前記正極材料は、体積基準の粒度分布において、１～１５μｍの粒径範囲内に１つ以上のピークを有し、かつ１５～４０μｍの粒径範囲内に１つ以上のピークを有しており、

前記１５～４０μｍの粒径範囲内に存在するピークのうちの少なくとも１つのピークトップの粒径が、前記１～１５μｍの粒径範囲内に

存在するピークのうちの少なくとも１つのピークトップの粒径よりも大きい請求項１または２に記載の非水二次電池。

[請求項4] 前記非水電解液における前記フッ素を含有するリチウム塩の濃度が、０．９～１．５ｍｏｌ／ｌである請求項１～３のいずれかに記載の非水二次電池。

[請求項5] 前記非水電解液は、ニトリル系添加剤を含有している請求項１～４のいずれかに記載の非水二次電池。

[請求項6] 前記非水電解液は、１，３－ジオキサンを含有している請求項１～５のいずれかに記載の非水二次電池。

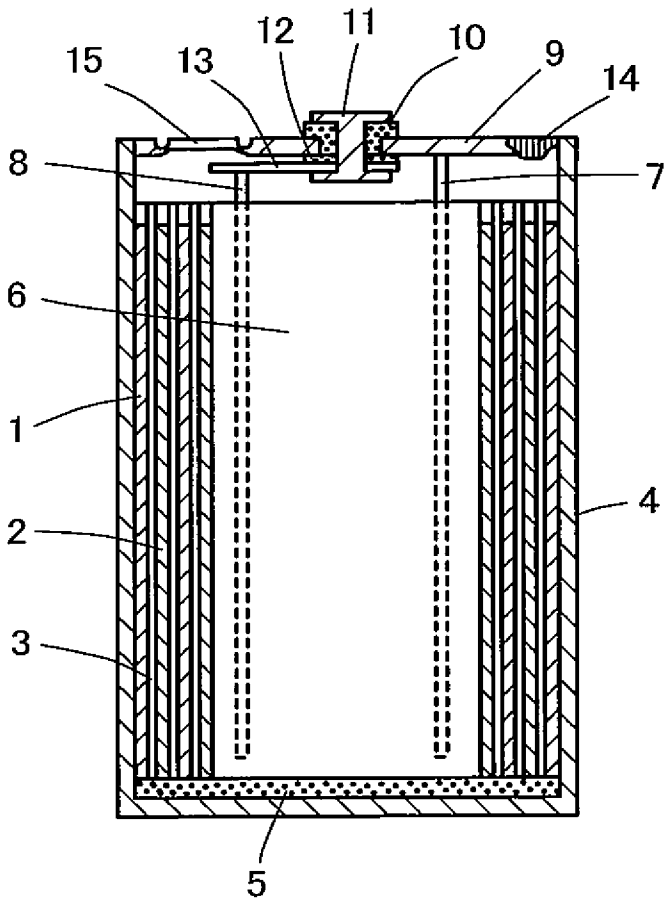
[請求項7] 前記非水電解液は、前記フッ素を含有するリチウム塩としてＬｉＰＦ$_6$を含んでいる請求項１～６のいずれかに記載の非水二次電池。

[請求項8] 前記正極は、ＮｉおよびＣｏと、Ｍｇ、Ｍｎ、Ｂａ、Ｗ、Ｔｉ、Ｚｒ、ＭｏおよびＡｌよりなる群から選択される元素M^3とを含有するニッケル酸リチウム（Ｃ）を、前記正極材料と共に用いたものである請求項１～７のいずれかに記載の非水二次電池。

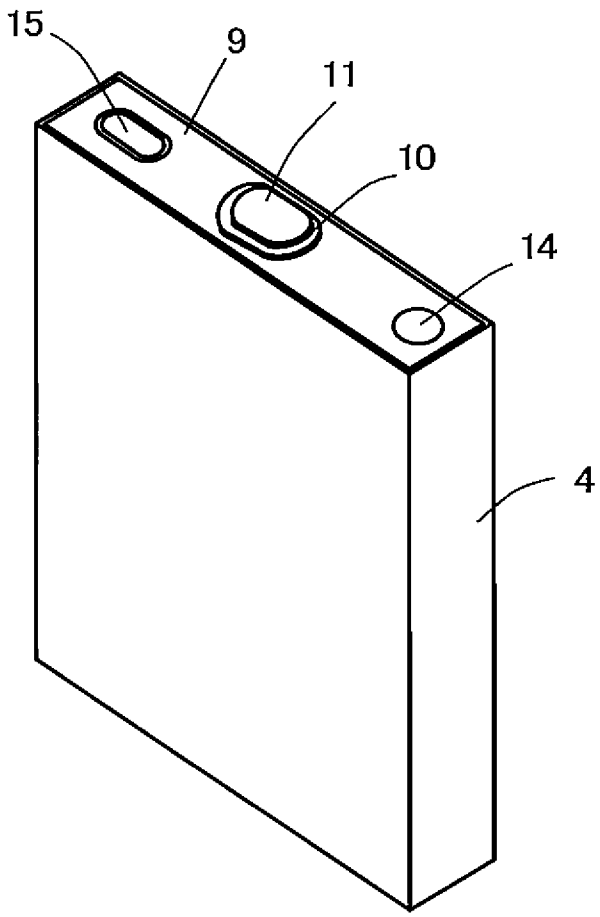
[請求項9] 前記非水電解液は、環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを含有しており、鎖状カーボネートの体積を１としたときの環状カーボネートの体積が０．４～２である請求項１～８のいずれかに記載の非水二次電池。

[請求項10] ４．３Ｖ以上の電圧で充電されて使用される請求項１～９のいずれかに記載の非水二次電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/053926

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M10/0568(2010.01)i, *H01M4/36*(2006.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i, *H01M10/0567*(2010.01)i, *H01M10/0569*(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)
H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39, H01M4/00-4/62

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	JP 2007-165299 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 June 2007 (28.06.2007), paragraphs [0010] to [0191] & US 2010/0015514 A1 paragraphs [0006] to [1300] & EP 1939971 A1	1-10
A	JP 2010-129471 A (Sony Corp.), 10 June 2010 (10.06.2010), paragraphs [0009] to [0163] (Family: none)	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
20 April 2016 (20.04.16)	10 May 2016 (10.05.16)

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

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５３９２６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M10/0568(2010.01)i, H01M4/36(2006.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M10/0567(2010.01)i, H01M10/0569(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.　H01M10/05-10/0587, H01M10/36-10/39, H01M4/00-4/62

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　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６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
X	JP 2007-165299 A（三菱化学株式会社）2007.06.28, 段落[0010]－[0191] & US 2010/0015514 A1, 段落[0006]-[1300] & EP 1939971 A1	1-10
A	JP 2010-129471 A（ソニー株式会社）2010.06.10, 段落[0009]－[0163]（ファミリーなし）	1-10

☐　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
２０．０４．２０１６	１０．０５．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
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

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３８４１
太田　一平
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７