

Certification of Accuracy

I, Frank McGee, a translator fluent in the English and Japanese languages, on behalf of Source IP, do solemnly and sincerely declare that the following is, to the best of my knowledge and belief, a true and correct translation of the document(s) listed below in a form that best reflects the intention and meaning of the original text.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

The document is designated as: #89467_JP7-122298-Yasunami

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'F. McGee', with a long horizontal flourish extending to the right.

Frank McGee

May 17, 2023

(19) [Issuing Country] Japan Patent Office (JP)
(12) [Publication Name] Gazette of Unexamined Patent Applications (A)
(11) [Publication Number] H07-122298
(43) [Publication Date] May 12, 1995

(51) [Int.Cl. ⁶]	[ID Codes]	[Internal Ref. Nos.]	[FI]	[Tech. Indicators]
H01M 10/40		Z		
4/58				
10/44		Z		

[Examination Request] Not Yet Received
[Number of Claims] 9
[Application Format] Online (OL)
[Total Number of Pages] 15

(21) [Application Number] H05-263696
(22) [Filing Date] October 21, 1993
(71) [Applicant]
[Identification Number] 000005201
[Name] FUJIFILM Corporation
[Address] 210 Nakanuma, Minamiashigara-shi, Kanagawa-ken
(72) [Inventor]
[Name] Shoichiro YASUNAMI
[Address] FUJIFILM Corporation, 210 Nakanuma, Minamiashigara-shi, Kanagawa-ken

(54) [Title of the Invention]

Method for Charging and Discharging Non-Aqueous Secondary Batteries

(57) [Abstract]

[Purpose]

To provide a non-aqueous secondary battery having a large discharge capacity, a high discharge operating voltage, and good charge/discharge cycle characteristics, and to provide a charging and discharging method.

[Constitution]

A non-aqueous secondary battery having a negative electrode active material that is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_xMO_j (where M represents at least one transition metal selected from Ti, V, Mn, Co, Fe, Ni, Nb, and Mo, x is in the range from 0.17 to 11.25, and j is in the range from 1.6 to 4.1) and a positive electrode active material that is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_yNO_z (where N represents at least one transition metal selected from Co, Mn, Ni, V, and Fe, y is in the range from 0.2 to 1.2, and z is in the range from 1.4 to 3) and that is set to an end-of-charge voltage of 3.5 to 4.7 V, wherein the non-aqueous secondary battery incorporates a method of performing charging after the battery has been discharged to 0.5 to 1.5 V in the charge-discharge cycle.

[Claims]

[Claim 1]

A method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery including a positive electrode active material, a negative electrode active material, and a non-aqueous electrolyte containing a lithium salt, wherein the negative electrode active material is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_xMO_j (where M represents at least one transition metal selected from Ti, V, Mn, Co, Fe, Ni, Nb, and Mo, x is in the range from 0.17 to 11.25, and j is in the range from 1.6 to 4.1), and the positive electrode active material that is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_yNO_z (where N represents at least one transition metal selected from Co, Mn, Ni, V, and Fe, y is in the range from 0.2 to 1.2, and z is in the range from 1.4 to 3), and an end-of-charge voltage set from 3.5 to 4.7 V, the method comprising performing charging after the battery has been discharged to 0.5 to 1.5 V in the charge-discharge cycle.

[Claim 2]

The method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein the end-of-discharge voltage used is 1.5 V or more and 3.0 V or less.

[Claim 3]

The method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein the end-of-discharge voltage used is 0.5 V or more and 1.5 V or less.

[Claim 4]

The method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein the negative electrode active material is a transition metal oxide in which the basic structure of the crystal is changed by inserting lithium ions, and the basic structure of the crystal after the change does not change due to charging and discharging.

[Claim 5]

The non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein the transition metal oxide before lithium ion insertion comprises a transition metal oxide represented by Li_pMO_j (where M represents at least one transition metal selected from Ti, V, Mn, Co, Fe, Ni, Cr, Nb and Mo, p is in the range from 0 to 3.1, and j is in the range from 1.6 to 4.1).

[Claim 6]

The non-aqueous secondary battery according to claim 1 or claim 2, wherein the negative electrode active material is a transition metal oxide with electrochemically inserted lithium ions.

[Claim 7]

The method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein the negative electrode active material is obtained by inserting lithium ions into a transition metal oxide produced by firing.

[Claim 8]

The method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein the negative electrode active material comprises a lithium-containing transition metal oxide represented by $\text{Li}_x\text{M}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_j$ (where M represents a transition metal, p is in a range from 0 to 3.1, x is in a range from 0.17 to 11.25, q is in a range from 0 to 0.7, and j is in a range from 1.3 to 4.1).

[Claim 9]

The method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery according to claim 1, wherein the positive electrode active material comprises of a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_yCoO_2 , Li_yNiO_2 , $\text{Li}_y\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$, $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$, $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ and $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ (where y is in the range from 0.5 to 1.2, a is in the range from 0.1 to 0.9, b is in the range from 0.8 to 0.98, c is in the range from 1.6 to 1.96, and z is in the range from 2.01 to 2.3).

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Applicability]

The present invention relates to a charging and discharging method for a non-aqueous secondary battery that has improved charge/discharge cycle characteristics.

[0002]

[Prior Art]

Lithium metal and lithium alloys are typically used as negative electrode active materials in non-aqueous secondary batteries. When they are used, lithium metal grows in dendrite form during charging and discharging, causing internal short circuits, and because the activity of dendritic metal is high, there is an increased risk of ignition. Meanwhile, fired carbonaceous materials capable of occluding and releasing lithium have recently come into use. These excellent carbonaceous materials have a relatively low risk of ignition and high charge/discharge capacities. However, because carbonaceous materials are conductive, lithium metal may be deposited on carbonaceous materials during overcharge or rapid charging, resulting in the deposition of dendritic metal. In order to avoid this problem, methods have been adopted to prevent overcharging by reconfiguring chargers and reducing the amount of positive electrode active material. The latter method reduces the amount of active material, and so places limits on the discharge capacity. Also, because carbonaceous materials have a relatively low density, the discharge capacity per volume is low. As a result, the discharge capacity is constrained by both the restrictions placed on the amount of active material used and the low capacity per volume.

[0003]

Negative electrode active materials other than lithium metal, lithium alloys, and carbonaceous materials that are known to be used include TiS_2 and LiTiS_2 which can occlude and release lithium ions (US 3983476 A), WO_2 with a rutile structure (US 4198476 A), spinel compounds such as $\text{Li}_x\text{Fe}(\text{Fe}_2)\text{O}_4$ (JP S58-220362 A), electrochemically synthesized lithium compounds of Fe_2O_3 (US 4464447 A), Lithium compounds of Fe_2O_3 (JP H03-112070

A), Nb_2O_5 (JP S62-059412 B2, JP H02-082447 A), iron oxide, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , cobalt oxide, CoO , Co_2O_3 , and Co_3O_4 (JP H03-291862 A).

[0004]

Known combinations of negative electrode active materials and positive electrode active materials that are metal chalcogenides include TiS_2 and LiTiS_2 (US 983476 A), chemically synthesized $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{LiMn}_{1-s}\text{Me}_s\text{O}_2$ (where $0.1 < s < 1$ and Me = transition metal; JP S63-210028 A), chemically synthesized $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_{0.1}$ and $\text{LiCo}_{1-s}\text{Fe}_s\text{O}_2$ (where $s = 0.05$ to 0.3 ; JP S63-211564 A), chemically synthesized $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{LiCo}_{1-s}\text{Ni}_s\text{O}_2$ (where $s = 0.5$ to 0.9 ; JP H01-294364 A), V_2O_5 and Nb_2O_5 + lithium metal (JP H02-082447 A), V_2O_5 , TiS_2 , and electrochemically synthesized $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ (US 4464447 A; Journal of Power Sources, vol. 8, p. 289, 1982), $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ for the positive electrode active material and the negative electrode active material ($0 \leq x < 1$; JP H01-120765 A; the positive electrode active material and the negative electrode active material are mentioned as being the same compound in examples in the specification), LiCoO_2 or LiMn_2O_4 and iron oxide, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , cobalt oxide, CoO , Co_2O_3 or Co_3O_4 (JP H03-291862 A).

[0005]

Among these examples, non-aqueous secondary batteries using a lithium-containing transition metal oxide as the negative electrode active material, which exhibits high safety, high discharge capacity, and a high battery voltage (3-V class), are promising, but these are impractical because of inferior cycle characteristics, so an improvement in cycle characteristics is strongly desired.

[0006]

[Problem to be Solved by the Invention]

It is an object of the present invention to provide a non-aqueous secondary battery having a high battery voltage, high discharge capacity (high energy density), and long charge/discharge cycle life, and to provide a charge/discharge method for this non-aqueous secondary battery.

[0007]

[Means for Solving the Problem]

This object is achieved when a non-aqueous secondary battery whose negative electrode active material is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_xMO_j (where M represents at least one transition metal selected from Ti , V , Mn , Co , Fe , Ni , Nb , and Mo , x is in the range from 0.17 to 11.25 , and j is in the range from 1.6 to 4.1), whose positive electrode active material is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_yNO_z (where N represents at least one transition metal selected from Co , Mn , Ni , V , and Fe , y is in the range from 0.2 to 1.2 , and z is in the range from 1.4 to 3), and whose end-of-charge voltage is from 3.5 to 4.7 V is charged after the battery has been discharged to 0.5 to 1.5 V in the charge-discharge cycle.

[0008]

In the present invention, transition metals range from Sc with an element number of 21 to Zn with an element number of 30 , from Y with an element number of 39 to Cd with an

element number of 48, and from La with an element number of 57 to Hg with an element number of 80.

[0009]

The non-aqueous secondary battery of the present invention has a basic configuration comprising a positive electrode active material, a negative electrode active material, and a non-aqueous electrolyte containing a lithium salt. The negative electrode active material is a transition metal oxide that may contain lithium, or can be obtained by inserting lithium ions into the transition metal oxide, preferably by inserting lithium ions (by electrochemical intercalation) into a lithium-containing transition metal oxide.

[0010]

The transition metal oxide prior to lithium ion insertion (the "negative electrode active material precursor" below) used in the present invention preferably is synthesized by mixing two or more transition metal compounds together at the desired ratio or synthesized by mixing a lithium compound and one or more transition metal compounds together at a lithium compound/total transition metal compound molar ratio of 3.1 or less. However, the transition metal contains at least one of Ti, V, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Nb, and Mo. Preferably, the negative electrode active material precursor is synthesized by mixing a lithium compound and a transition metal compound together at a lithium compound/total transition metal compound molar ratio from 0.2 to 3.1. Here, the transition metal contains at least one of Ti, V, Mn, Co, Ni, and Fe.

[0011]

At least one of the transition metal oxides serving as the negative electrode active material precursor of the present invention is represented by Li_pMO_j (where M represents at least one transition metal, the at least one transition metal is selected from Ti, V, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Nb, and Mo, p is in the range from 0 to 3.1, and j is in the range from 1.6 to 4.1).

[0012]

In addition, the negative electrode active material precursor is preferably $\text{Li}_p\text{M}_1\text{q}_1\text{M}_2\text{q}_2\ldots\text{M}_n\text{qnO}_j$ (where each of $\text{M}_1\text{M}_2\ldots\text{M}_n$ represents a transition metal, at least one of these represents Ti, V, Mn, Co, Ni, or Fe, p is in the range from 0 to 3.1, $\text{q}_1 + \text{q}_2 + \ldots + \text{q}_n = 1$, n is in the range from 1 to 10, and j is in the range 1.6 to 4.1). In this formula, p is preferably in the range from 0.2 to 3.1, n is in the range from 1 to 4, and j is in the range from 1.8 to 4.1. In this formula, p is more preferably in the range from 0.2 to 3.1, n is in the range from 1 to 3, and j is in the range from 1.8 to 4.1.

[0013]

As mentioned above, the negative electrode active material precursor of the present invention contains one or more stable transition metals (for example, V, Cr, Nb, and Mo) having a valence of 5+ to 6+, which is useful for obtaining a high discharge capacity.

[0014]

A negative electrode active material precursor containing V is preferably $\text{Li}_p\text{M}_1\text{q}_1\text{M}_2\text{q}_2\ldots\text{M}_n\text{qnXqvO}_j$ (where M is a transition metal, X is V, Cr, Nb, or Mo, p is in the range from 0 to 3.1, $\text{q}_1 + \text{q}_2 + \ldots + \text{q}_n + \text{qv} = 1$, n is in the range from 1 to 9, and j in the range from 1.3

to 4.1). A negative electrode active material precursor containing at least V is especially preferred from the standpoint of obtaining a high discharge capacity. The negative electrode active material precursor containing V is more preferably $\text{Li}_p\text{M}_{q1}\text{M}_{q2}\text{V}_{1-(q1+q2)}\text{O}_j$ (where M is a transition metal, p is in the range from 0.2 to 3.1, $q1 + q2$ is in the range from 0 to 0.7, and j is in the range from 1.3 to 4.1). The negative electrode active material precursor containing V is even more preferably $\text{Li}_p\text{Co}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_j$ or $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_j$ (where p is in the range from 0.3 to 2.2, q is in the range from 0.02 to 0.7, and j is in the range from 1.5 to 2.5).

[0015]

Li_pCoVO_4 and Li_pNiVO_4 (where p is in the range from 0.3 to 2.2) is an especially preferable negative electrode active material precursor for use in the present invention. The p-value is the value before the start of charging/discharging, and increases or decreases with charging or discharging. The negative electrode active material also has an increased amount of lithium in the precursor composition formula. In a general formula (for example, Li_pMO_j) shown in the present invention, the total number of transition metals M is 1. Therefore, there may be more than one transition metal and they may be multiplied by an integer in the crystallographic composition formula.

[0016]

Specific examples of the most preferred negative electrode active material precursors in the present invention are listed below, but the present invention is not limited to these compounds. These include $\text{LiVO}_{3.1}$, $\text{LiTiO}_{2.3}$, $\text{CoVO}_{3.7}$, LiCoVO_4 , $\text{LiCo}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiNiVO}_{4.0}$, $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{Li}_{1.75}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.4}$, $\text{LiTi}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.9}$, $\text{LiMn}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.5}$, $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiCo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{2.8}$, $\text{LiNi}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{2.8}$, $\text{LiNi}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$, $\text{LiFe}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$, $\text{LiMn}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.0}$, $\text{LiCa}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.2}$, $\text{LiCo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{1.9}$, $\text{LiMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.25}\text{O}_{2.6}$, $\text{LiCr}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.2}$, $\text{LiNb}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$, $\text{LiMo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.0}$, $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{Li}_{0.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{Li}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiCo}_{0.45}\text{Ga}_{0.05}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.2}\text{In}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$, $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.4}\text{Ti}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$, $\text{Li}_{1.03}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$, $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.25}\text{Pb}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Bi}_{0.05}\text{V}_{0.45}\text{O}_{2.1}$, $\text{Li}_{0.96}\text{Ni}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Ag}_{0.05}\text{V}_{0.45}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiCo}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.0}$, $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.4}\text{La}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiNi}_{0.2}\text{Cd}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiCo}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.2}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, and $\text{Li}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{Co}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{V}_{0.4}\text{O}_{2.1}$. The oxygen number is obtained from the weight of the compound before firing and the weight after firing. Therefore, an error of -10% to 10% from the resulting value for the oxygen number has to be factored in due to the accuracy of the measurement method.

[0017]

A negative electrode active material of the present invention is obtained by inserting lithium ions into the negative electrode active material precursor. Therefore, Li_p in a transition metal oxide that may contain lithium in the precursor of the negative electrode active material becomes Li_x . In other words, x is generally in the range from 0.17 to 11.25 (the increase in lithium x-p due to lithium ion insertion is generally in the range from 0.17 to 8.15). For example, a negative electrode active material used in the present invention obtained by inserting lithium ions into Li_pMO_j , which is the preferred negative electrode active material precursor, contains at least one lithium-containing transition metal oxide represented by Li_xMO_j (where M represents at least one transition metal, the at least one transition metal is selected from Ti, V, Mn, Co, Fe, Ni, Nb, and Mo, p is in the range from 0 to 3.1, x is in the range from 0.17 to 11.25, and j is in the range from 1.6 to 4.1). Here, x is preferably in the range from 0.26 to 10.2, and more preferably in the range from 0.34 to 9.3. A preferred negative electrode active material is composed of at least one transition

metal oxide represented by $\text{Li}_x\text{M}_q\text{V}_1\text{-qO}_j$ (where M represents a transition metal, p is in the range from 0 to 3.1, x is in the range from 0.17 to 8.15, q is in the range from 0 to 0.7, and j is in the range from 1.3 to 4.1). Here, x is preferably in the ranges set forth above.

[0018]

The negative electrode active material of the present invention is preferably obtained by inserting lithium ions into a negative electrode active material precursor of a transition metal oxide and/or a lithium-containing transition metal oxide. Preferred methods include conducting a reaction with lithium metal, a lithium alloy, or butyllithium, or electrochemically inserting lithium ions. In the present invention, electrochemically inserting lithium ions into the transition metal oxide serving as the negative electrode active material precursor is especially preferred. Using a lithium-containing transition metal oxide as the negative electrode active material precursor and electrochemically inserting lithium ions into this metal oxide is most preferred. Lithium ions can be electrochemically inserted by conducting a discharge in a redox system (such as an open system (electrolysis) or a closed system (battery)) using the desired lithium-containing transition metal oxide (the "negative electrode active material precursor" in the present invention) as the positive electrode active material, and a non-aqueous electrolyte containing lithium metal or a lithium salt as the negative electrode active material. Another preferred method is conducting charging in a redox system (such as an open system (electrolysis) or a closed system (battery)) using a lithium-containing transition metal oxide as the positive electrode active material, a negative electrode active material precursor with a composition formula different from that of the positive electrode active material as the negative electrode active material, and a non-aqueous electrolyte containing a lithium salt.

[0019]

There are no particular restrictions on the amount of lithium ions that can be inserted, but is preferably from 27 to 1340 mAh per gram of negative electrode active material precursor (corresponding to 1 to 50 mmol). From 40 to 1070 mAh (equivalent to 1.5 to 40 mmol) is more preferred. From 54 to 938 mAh (equivalent to 2 to 35 mmol) is even more preferred. There are no particular restrictions on the use ratio for the positive electrode active material and the negative electrode active material, but the ratio is preferably set so that the effective equivalents of each are equal (an effective equivalent is the equivalent that can substantially maintain cycle performance). At the time, either the positive electrode active material or the negative electrode active material is preferably increased.

[0020]

In the present invention, a lithium-containing transition metal oxide in which the basic crystal structure of the precursor has been changed is preferably used as the negative electrode active material, and the basic structure after the change preferably does not change further due to charging and discharging. In other words, the X-ray diffraction pattern of the negative electrode active material precursor of the present invention preferably changes due to the insertion of lithium ions, but then does not substantially change even after repeated charging and discharging.

[0021]

The positive electrode active material used in the present invention may be a transition metal oxide capable of reversibly occluding and releasing lithium ions, and is preferably a lithium-containing transition metal oxide. Preferred lithium-containing transition metal oxide

positive electrode active materials include lithium-containing oxides that also contain Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo and/or W. The positive electrode active material and the negative electrode active material preferably have different composition formulas.

[0022]

A lithium-containing transition metal oxide serving as the positive electrode active material of the present invention is preferably obtained by mixing a lithium compound and one or more transition metal compounds together at a lithium compound/total transition metal compound molar ratio from 0.3 to 2.2 (where the transition metal is at least one selected from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, and W). The transition metal is preferably at least one selected from V, Cr, Mn, Fe, Co and Ni.

[0023]

The lithium-containing transition metal oxide serving as the positive electrode active material in the present invention is represented by Li_yMNO_z (where M is a transition metal including at least one selected from Co, Mn, Ni, V, and Fe, y is in the range from 0.3 to 1.2, and z is in the range from 1.4 to 3).

[0024]

Preferred examples of lithium-containing metal oxide positive electrode active materials in the present invention include Li_yCoO_2 , Li_yNiO_2 , $\text{Li}_y\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{CobV}_1\text{-bO}_z$, $\text{Li}_y\text{CobFe}_{1-b}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_y\text{MncCo}_2\text{-cO}_4$, $\text{Li}_y\text{MncNi}_2\text{-cO}_4$, $\text{Li}_y\text{MncV}_2\text{-cO}_4$, and $\text{Li}_y\text{MncFe}_2\text{-cO}_4$, as well as a mixture of $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ and MnO_2 , a mixture of $\text{Li}_2\text{yMn}_2\text{O}_3$ and MnO_2 , and a mixture of $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{yMn}_2\text{O}_3$ and MnO_2 (where y is in the range from 0.5 to 1.2, a is in the range from 0.1 to 0.9, b is in the range from 0.8 to 0.98, c is in the range from 1.6 to 1.96, and O_z is in the range from 2.01 to 5).

[0025]

More preferred examples of lithium-containing metal oxide positive electrode active materials in the present invention include Li_yCoO_2 , Li_yNiO_2 , $\text{Li}_y\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{CobV}_1\text{-bO}_z$, $\text{Li}_y\text{CobFe}_{1-b}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_y\text{MncCo}_2\text{-cO}_4$, $\text{Li}_y\text{MncNi}_2\text{-cO}_4$, $\text{Li}_y\text{MncV}_2\text{-cO}_4$, and $\text{Li}_y\text{MncFe}_2\text{-cO}_4$ (where y is in the range from 0.7 to 1.04, a is in the range from 0.1 to 0.9, b is in the range from 0.8 to 0.98, c is in the range from 1.6 to 1.96, and z is in the range from 2.01 to 2.3).

[0026]

Even more preferred examples of lithium-containing metal oxides in the present invention include Li_yCoO_2 , Li_yNiO_2 , $\text{Li}_y\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$, and $\text{Li}_y\text{CobV}_1\text{-bO}_z$ (where y is in the range from 0.7 to 1.1, a is in the range from 0.1 to 0.9, b is in the range from 0.9 to 0.98, and z is in the range from 2.01 to 2.3). Preferably, y is in the range from 0.7 to 1.04, a is in the range from 0.1 to 0.9, b is in the range from 0.9 to 0.98, and z is in the range from 2.02 to 2.3. Here, the y value is the value before the start of charging and discharging, and increases or decreases due to charging or discharging.

[0027]

Examples of especially preferred compounds for use in the present invention are listed below, but the present invention is not limited to these. These include LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{2.05}$, LiMnO_2 , and LiMn_2O_4 . The oxide in the positive electrode

active material used in the present invention may be crystalline or amorphous, but crystalline compounds are preferred.

[0028]

In the present invention, "the positive electrode active material and the negative electrode active material have different composition formulas" means (1) different combinations of metal elements or (2) the values for y and x, b and q, and z and j are not equal at the same time in examples of positive electrode active material such as $\text{Li}_y\text{Co}_b\text{V}_1\text{-bO}_z$ and in examples of negative electrode active materials such as $\text{Li}_x\text{Co}_q\text{V}_1\text{-qO}_j$. It especially means that b and q and that z and j are not equal at the same time. The positive electrode active material and the negative electrode active material used in the present invention are preferably combinations of compounds with different standard oxidation-reduction potentials.

[0029]

The positive electrode active material in the present invention can be synthesized by chemically inserting lithium ions into a transition metal oxide, electrochemically inserting lithium ions into a transition metal oxide, or mixing a lithium compound and a transition metal compound together and firing the mixture.

[0030]

When synthesizing a positive electrode active material in the present invention, the method of inserting lithium ions into the transition metal oxide is preferably synthesizing a compound by reacting lithium metal, a lithium alloy, or butyllithium with a transition metal oxide. More preferably, the positive electrode active material used in the present invention is synthesized by mixing a lithium compound and a transition metal compound and then firing the mixture.

[0031]

The firing temperature for a negative electrode active material or its precursor used in the present invention may be a temperature at which some of the mixed compounds used in the present invention decompose and melt, and is preferably from 250 to 2,000°C, and more preferably from 300 to 1,500°C. Alternatively, it may be synthesized using a pattern in which the temperature is increased or decreased in two or more stages. There are no particular restrictions on the gas atmosphere for firing used in the present invention, but the positive electrode active material is preferably fired in the air or in a gas containing a large amount of oxygen (for example, 30% or more). The negative electrode active material or its precursor is preferably fired in air, in a gas with a low oxygen content (for example, 10% or less), in a gas with a high oxygen content (for example, 30% or more), or in an inert gas (such as nitrogen gas or argon gas). The negative electrode active material or its precursor used in the present invention may be synthesized by mixing starting materials together at the same time and then firing the mixture, or by mixing the components together and firing the mixtures in two or more stages. For example, when synthesizing LiCoVO_4 to serve as the negative electrode active material precursor, the material may be obtained by mixing together the raw material Li compound, Co compound, and V compound and then firing the mixture in one stage, followed by synthesizing $\text{Co}_2\text{V}_{207}$ from the Co compound and the V compound by firing, and mixing in the Li compound before firing the mixture again.

[0032]

The ratio of the positive electrode active material to the negative electrode active material in a non-aqueous secondary battery of the present invention depends on the types of active materials to be combined.

[0033]

A non-aqueous secondary battery of the present invention is discharged to a battery voltage of 0.5 to 1.5 V during the charge/discharge cycle, and the following two methods can be used.

(1) The end-of-discharge voltage range to be used is set to 1.5 V or more and 3.0 V or less, and the battery is discharged to 0.5 to 1.5 V before charging, followed by the discharge in the next cycle. In this case, the battery may be discharged to this voltage during each charge/discharge cycle, or discharged to 0.5 to 1.5 V after repeating the cycle several times. In the latter case, the battery is preferably discharged to 0.5 to 1.5 V once about every 20 cycles, taking into account the decrease in battery capacity as cycles are repeated.

(2) The range of end-of-discharge voltage to be used is set to 0.5 V or more and 1.5 V or less. For a discharge from 0.5 to 1.5 V, a discharge from 0.7 to 1.5 V is preferred, and a discharge from 0.8 to 1.4 V is more preferred. If the end-of-discharge voltage is lower than 0.5 V, the current collector may dissolve, and if it is higher than 1.5 V, the cycle characteristics may deteriorate.

[0034]

The end-of-charge voltage is preferably in the range from 3.5 to 4.7 V, more preferably from 3.7 to 4.5 V, and even more preferably from 3.8 to 4.4 V to realize a 3-V class battery voltage. If it is lower than 3.5 V, the battery voltage will be low, and if it is higher than 4.7 V, the positive electrode active material and the electrolyte may decompose.

[0035]

The negative electrode active material or its precursor and the positive electrode active material in the present invention are preferably synthesized by firing a mixture of a lithium compound and a transition metal compound listed below. Lithium compounds include oxygen compounds, oxysalts and halides. The transition metal compound can be a monovalent to hexavalent transition metal oxide, transition metal salt, or transition metal complex salt.

[0036]

Lithium compounds that can be used in the present invention include lithium oxide, lithium hydroxide, lithium carbonate, lithium nitrate, lithium sulfate, lithium sulfite, lithium phosphate, lithium tetraborate, lithium chlorate, lithium perchlorate, lithium thiocyanate, lithium formate, lithium acetate, Lithium oxalate, lithium citrate, lithium lactate, lithium tartrate, lithium pyruvate, lithium trifluoromethanesulfonate, lithium tetraborate, lithium hexafluorophosphate, lithium fluoride, lithium chloride, lithium bromide, and lithium iodide.

[0037]

Preferred examples of transition metal compounds that can be used in the present invention include TiO_2 , lithium titanate, acetylacetonatotitanyl, titanium tetrachloride, titanium

tetraiodide, ammonium titanyl oxalate, VOd (compounds with $d = 2$ to 2.5 ; $d = 2.5$ is vanadium pentoxide), VOd lithium compounds, vanadium hydroxide ammonium metavanadate, ammonium orthovanadate, ammonium pyrovanadate, vanadium oxosulfate, vanadium oxytrichloride, vanadium tetrachloride, lithium chromate, ammonium chromate, cobalt chromate, chromium acetylacetonate, MnO_2 , Mn_2O_3 , manganese hydroxide, manganese carbonate, manganese nitrate, manganese sulfate, manganese ammonium sulfate, manganese sulfite, manganese phosphate, manganese borate, manganese chlorate, manganese perchlorate, manganese thiocyanate, manganese formate, manganese acetate, manganese oxalate, manganese citrate, manganese lactate, manganese tartrate, manganese stearate, manganese fluoride, chloride manganese, manganese bromide, manganese iodide, manganese acetylacetonate, iron oxide (divalent, trivalent), iron oxide tetraoxide, iron hydroxide (divalent, trivalent), iron chloride (divalent, trivalent), iron bromide (divalent, trivalent), iron iodide (divalent, trivalent), iron sulfate (divalent, trivalent), iron ammonium sulfate (divalent, trivalent), iron nitrate (divalent, trivalent), iron phosphate (divalent, trivalent), iron perchlorate, iron chlorate, iron acetate (divalent, trivalent), iron citrate (divalent, trivalent), iron ammonium citrate (divalent, trivalent), iron oxalate (divalent, trivalent), and iron ammonium oxalate (divalent, trivalent).

[0038]

Other preferred examples of transition metal compounds include CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , $LiCoO_2$, cobalt carbonate, basic cobalt carbonate, cobalt hydroxide, cobalt sulfate, cobalt nitrate, cobalt sulfite, cobalt perchlorate, cobalt thiocyanate, cobalt oxalate, cobalt acetate, cobalt fluoride, cobalt chloride, cobalt bromide, cobalt iodide, hexaammine cobalt complex salts (salts of sulfuric acid, nitric acid, perchloric acid, thiocyanic acid, oxalic acid, acetic acid, fluorine, chlorine, bromine, iodine), nickel oxide, nickel hydroxide, nickel carbonate, basic nickel carbonate, nickel sulfate, nickel nitrate, nickel fluoride, nickel chloride, nickel bromide, nickel iodide, nickel formate, nickel acetate, nickel acetyl acetate, copper oxide (monovalent, divalent), copper hydroxide, copper sulfate, copper nitrate, copper phosphate, copper fluoride, copper chloride, copper ammonium chloride, copper bromide, copper iodide, copper formate, copper acetate, copper oxalate, copper citrate, niobium oxychloride, niobium pentachloride, niobium pentafluoride, niobium monoxide, niobium dioxide, niobium trioxide, niobium pentoxide, niobium oxalate, niobium methoxide, niobium ethoxide, niobium propoxide, niobium butoxide, lithium niobate, MoO_3 , MoO_2 , $LiMo_2O_4$, molybdenum pentachloride, ammonium molybdate, lithium molybdate, ammonium molybdophosphate, molybdenum acetyl oxide. Mention may be made of acetate, WO_2 , WO_3 , tungstic acid, ammonium tungstate, and ammonium tungstophosphate.

[0039]

Especially preferred examples of transition metal compounds that can be used in the present invention include TiO_2 , ammonium titanyl oxalate, VOd ($d = 2$ to 2.5), VOd lithium compounds, ammonium metavanadate, MnO_2 , Mn_2O_3 , manganese hydroxide, manganese carbonate, manganese nitrate, manganese ammonium sulfate, manganese acetate, manganese oxalate, manganese citrate, iron oxide (divalent, trivalent), triiron tetroxide, iron hydroxide (divalent, divalent), iron acetate (divalent, trivalent), iron citrate (divalent, trivalent), iron ammonium citrate (divalent, trivalent), iron oxalate (divalent, trivalent), iron ammonium oxalate (divalent, trivalent), CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , $LiCoO_2$, cobalt carbonate, basic cobalt carbonate, cobalt hydroxide, cobalt oxalate, cobalt acetate, nickel oxide, nickel hydroxide, nickel carbonate, basic nickel carbonate, nickel sulfate, nickel nitrate, nickel acetate, copper oxide (monovalent, divalent), copper hydroxide, copper acetate, copper citrate, MoO_3 , MoO_2 , $LiMo_2O_4$, WO_2 , and WO_3 .

[0040]

Especially preferred combinations of lithium compounds and transition metal compounds that can be used in the present invention include lithium oxide, lithium hydroxide, lithium carbonate, or lithium acetate combined with VOd ($d = 2$ to 2.5), VOd lithium compounds, ammonium metavanadate, MnO_2 , Mn_2O_3 , manganese hydroxide, manganese carbonate, manganese nitrate, ferric oxide (divalent, trivalent), triiron tetraoxide, iron hydroxide (divalent, trivalent) iron acetate (divalent, trivalent), iron citrate (divalent, trivalent), iron ammonium citrate (divalent, trivalent), iron oxalate (divalent, trivalent), iron ammonium oxalate (divalent, trivalent), CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , $LiCoO_2$, cobalt carbonate, basic cobalt carbonate, cobalt hydroxide, cobalt sulfate, cobalt nitrate, nickel oxide, nickel hydroxide, nickel carbonate, basic nickel carbonate, nickel sulfate, nickel nitrate, nickel acetate, MoO_3 , MoO_2 , $LiMo_2O_4$, and WO_3 .

[0041]

Compounds that enhance ionic conductivity such as Ca^{2+} (for example, calcium carbonate, calcium chloride, calcium oxide, calcium hydroxide, calcium sulfate, calcium nitrate, calcium acetate, calcium oxalate, calcium citrate, calcium phosphate) or amorphous formers such as those containing P, B, and Si (for example, P_2O_5 , Li_3PO_4 , H_3BO_3 , and SiO_2) may be mixed with the lithium compound and transition metal compound before firing. Alkali metal ions such as Na, K, and Mg and/or compounds containing Sn, Al, Ga, Ge, Ce, In, Bi, etc. (for example, oxides, hydroxides, carbonates, nitrates, etc.) may also be mixed in before firing. Mixing in calcium carbonate or P_2O_5 before firing is preferred. There are no particular limits on the amount to be added, but the amount is preferably from 0.2 to 10 mol%.

[0042]

There are no particular restrictions in the average particle size of the positive electrode active material, the negative electrode active material, or precursor thereof used in the present invention, but the average particle size (D50 particle size) is preferably from 0.03 to 50 μm . Any pulverizer or classifier common in the art can be used to obtain the predetermined particle size. For example, a mortar, ball mill, vibrating ball mill, planetary ball mill, swirling air flow jet mill, or sieve can be used.

[0043]

The chemical formula of the compound obtained after firing can be calculated using inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry, but a simple method is to calculate the difference in weight of the powder before and after firing.

[0044]

Both the positive electrode active materials and the negative electrode active materials described above that are used in the present invention are believed to be compounds in which the valence of the transition metal is changed by occluding and releasing lithium ions during charging and discharging. Therefore, the negative electrode active material in the present invention is a negative electrode active material whose concept is fundamentally different from that of metallic negative electrode active materials, such as lithium metal and lithium alloys, in which lithium is deposited and dissolved during charging and discharging. Similarly, compared with carbonaceous compounds, carbon in a compound clearly does not change its valence, has high conductivity, and easily deposits lithium metal during charging. Therefore, the negative electrode active material of the present invention is a negative

electrode active material whose concept is fundamentally different from lithium metal and carbonaceous materials.

[0045]

Materials that can be used with the negative electrode active material in the present invention include lithium metal, lithium alloys (Al, Al-Mn (US 4820599 A), Al-Mg (JP S57-098977 A), Al-Sn (JP S63-006742 S), Al-In, Al-Cd (JP H01-144573 A), and fired carbonaceous compounds capable of occluding and releasing lithium ions or lithium metal (see, for example, JP S58-209864 A, JP S61-214417 A, JP S62-88269 A, JP S62-216170 A, JP S63-013282 A, JP-A JP S63-024555 A, JP S63-121247 A, JP S63-121257 A, JP S63-155568 A, JP S63-276873 A, JP S63-314821 A, JP H01-204361 A, JP H01-221859 A, and JP H01-274360 A, etc.). Here, lithium metal or lithium alloy is used to insert lithium ions into the battery, and does not utilize the dissolution/precipitation reaction of lithium metal as a battery reaction.

[0046]

A conductive agent, a binder, and a filler can be added to the electrode mixture. The conductive agent can be any electronically conductive material that does not undergo a chemical change in the battery. Usually, one or more of natural graphite (flaky graphite, flake graphite, earthy graphite, etc.), artificial graphite, carbon black, acetylene black, ketjen black, carbon fibers, metal (copper, nickel, aluminum, silver (JP S63-148554 A), metal fibers, or polyphenylene derivatives (JP S59-020971 A) are used. A combination of graphite and acetylene black is especially preferred. There are no particular limits on the amount added but is preferably from 1 to 50 wt%, and more preferably from 2 to 30 wt%. In the case of carbon and graphite, from 2 to 15 wt% is especially preferred.

[0047]

The binder can be a polysaccharide, thermoplastic resin, polymer with rubber elasticity, or a mixture thereof. Preferred examples include starch, polyvinyl alcohol, carboxymethylcellulose, hydroxypropylcellulose, regenerated cellulose, diacetylcellulose, polyvinyl chloride, polyvinylpyrrolidone, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), sulfonated EPDM, styrene-butadiene rubber, polybutadiene, fluororubber, and polyethylene oxide. When a compound with a functional group that reacts with lithium is used, such as a polysaccharide, a compound with, for example, an isocyanate group is preferably added to deactivate the functional group. There are no particular limits on the amount of binder added, but the amount is preferably from 1 to 50 wt%, and more preferably from 2 to 30 wt%. The filler can be any fibrous material that does not undergo any chemical change in the battery. Ordinarily, olefinic polymers, such as polypropylene and polyethylene, and fibers, such as glass and carbon, are used. There are no particular limitations on the amount of filler added, but the amount is preferably from 0 to 30 wt%.

[0048]

The electrolyte generally consists of a solvent and a lithium salt (anion and lithium cation) dissolved in the solvent. Solvents that can be used include propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, γ -butyrolactone, methyl formate, methyl acetate, 1,2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, dimethylsulfoxide, 1,3-dioxolane, formamide, dimethylformamide, dioxolane, acetonitrile, nitromethane, ethylmonoglyme, phosphoric acid triester (JP S60-

023973 A), trimethoxymethane (JP S61-004170 A), dioxolane derivatives (JP S62-015771 A, JP S62-022372 A, JP S62-108474 A), sulfolane (JP S62-031959 A), 3-methyl-2-oxazolidinone (JP S62-044961 A), propylene carbonate derivatives (JP S62-290069 A, JP S62-290071 A), tetrahydrofuran derivatives (JP S63-032872 A), ethyl ether (JP S63-062166 A), 1,3-propanesultone (JP S63-102173), and other aprotic organic solvents. These can be used alone or in mixtures of two or more. The lithium salt cations to be dissolved in these solvents include, for example, ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CF_3CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, and $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ (JP S57-074974 A), $(1,2\text{-dimethoxyethane})_2\text{ClO}_4^-$ (JP S57-074977 A), lower aliphatic carboxylic acid ions (JP S60-041773 A), AlCl_4^- , Cl^- , Br^- , I^- (JP S60-247265 A), anions of chloroborane compounds (JP S61-165957 A), and tetraphenylborate ions (JP S61-214376 A). These can be used alone or in combinations of two or more. Among these, electrolytes containing LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiBF_4 and/or LiPF_6 in a mixture of propylene carbonate or ethylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane and/or diethyl carbonate is preferred. Also preferred are electrolytes containing LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiBF_4 and/or LiPF_6 in a mixture of ethylene carbonate, diethyl carbonate, and butylene carbonate.

[0049]

There is no particular limitation on the amount of these electrolytes to be added to a battery, and the required amount depends on the amount of positive electrode active material used, the amount of negative electrode active material used, and the size of the battery. There is no particular limitation on the volume ratio of the solvent. In the case of a mixture of propylene carbonate or ethylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane and/or diethyl carbonate, a volume ratio from 0.4/0.6 to 0.6/0.4 is preferred (with a mixing ratio from 0.4/0.6 to 0.6/0.4 both 1,2-dimethoxyethane and diethyl carbonate are used). There are no particular restrictions on the concentration of the supporting electrolyte, but the concentration is preferably from 0.2 to 3 mol per liter of electrolytic solution.

[0050]

In addition to an electrolytic solution, the following solid electrolytes can also be used. Solid electrolytes are classified into inorganic solid electrolytes and organic solid electrolytes. Lithium nitrides, halides, and oxyacids are known to be used as inorganic solid electrolytes. Among these, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ (JP S49-081899 A), $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ (JP S59-060866 A), Li_2SiS_3 (JP S60-501731 A), and phosphorus sulfide compounds (JP S62-082665 A) are known to be effective.

[0051]

Effective organic solid electrolytes include polyethylene oxide derivatives or polymers containing these derivatives (JP S63-135447 A), polypropylene oxide derivatives or polymers containing these derivatives, polymers containing ionic dissociation groups (JP S62-254302 A, JP S62-254303 A, JP S63-193954 A), mixtures of polymers containing an ion dissociation group and any of the aprotic electrolytes listed above (US 4792504 A, US 4830939 A, JP S62-022375 A, JP S62-022376 A, JP S63-022375 A, JP S63-022776 A, JP H01-095117 A), phosphate ester polymers (JP S61-256573), and polymer matrix materials containing aprotic polar solvents (US 482270 A, US 4830939 A, JP S63-0239779 A, JP H02-030318 A, JP H02-078531 A). In another method, polyacrylonitrile is added to the electrolytic solution (JP S62-278774 A). In another method, both inorganic and organic solid electrolytes are used (JP S60-001768 A).

[0052]

An insulating thin film with high ion permeability and predetermined mechanical strength is used as the separator. Sheets and non-woven fabrics made of olefinic polymers such as polypropylene, glass fibers, or polyethylene are also used because of their organic solvent resistance and hydrophobicity. The pore size of the separator is in the range commonly used in batteries. For example, 0.01 to 10 μm can be used. The thickness of the separator is generally in the range used in batteries. For example, 5 to 300 μm can be used.

[0053]

Other compounds may be added to the electrolyte for the purpose of improving discharge and charge/discharge characteristics. Examples include pyridine (JP S49-108525 A), triethylphosphite (JP S47-004376 A), triethanolamine (JP S52-072425 A), cyclic ether (JP S57-152684 A), ethylenediamine (JP S58-087777 A), n-glyme (JP S58-087778 A), hexaphosphate triamide (JP S58-087779 A), nitrobenzene derivatives (JP S58-214281 A), sulfur (JP S59-008280 A), quinone imine dyes (JP S59-068184 A), N-substituted oxazolidinones and N,N'-substituted imidaridinones (JP S59-154778 A), ethylene glycol dialkyl ethers (JP S59-205167 A), quaternary ammonium salts (JP S60-030065 A), polyethylene glycol (JP S60-041773 A), pyrrole (JP S60-079677 A), 2-methoxyethanol (JP S60-089075 A), AlCl_3 (JP S61-088466 A), conductive polymer electrode active material monomers (JP S61-161673 A), triethylene phosphoramidate (JP S61-208758 A), trialkylphosphine (JP S62-080976 A), morpholine (JP S62-080977 A), aryl compounds with a carbonyl group (JP S62-086673 A), crown ethers such as 12-crown-4 (Physical Review, B, vol. 42, p. 6424 (1990)), hexamethylphosphoric triamide and 4-alkylmorpholines (JP S62-217575 A), bicyclic tertiary amines (JP S62-217578 A), oils (JP S62-287580 A), quaternary phosphonium salts (JP S63-121268 A), and tertiary sulfonium salts (JP S63-121269 A).

[0054]

The electrolytic solution may contain a halogen-containing solvent such as carbon tetrachloride or ethylene trifluorochloride in order to make the electrolytic solution nonflammable (JP S48-036632 A). Carbon dioxide gas may also be included in the electrolytic solution in order to make the electrolytic solution suitable for high-temperature storage (JP S59-134567 A).

[0055]

The positive electrode and the negative electrode mixture can also contain an electrolytic solution or an electrolyte. Methods that include a ion-conductive polymer, nitromethane (JP S48-036633 A), and an electrolytic solution (JP S57-124870 A) are also known.

[0056]

In addition, the surface of the positive electrode active material can be modified. Methods include treating the surface of a metal oxide with an esterifying agent (JP S55-163779 A), a chelating agent (JP S55-163780 A), a conductive polymer (JP S58-163188 A, S 59-014274 A), or a polyethylene oxide (JP S60-097561 A). The surface of the negative electrode active material can also be modified. Methods include providing an ion-conductive polymer or polyacetylene layer (JP S58-111276 S) or performing treatment with LiCl (JP S58-142771 A).

[0057]

The current collectors for the electrode active materials can be any electron conductor that does not undergo a chemical change in the battery. Materials for the positive electrode include stainless steel, nickel, aluminum, titanium, or fired carbon, etc., as well as aluminum or stainless steel surface-treated with carbon, nickel, titanium, or silver. Materials for the negative electrode include stainless steel, nickel, copper, titanium, aluminum, and fired carbon, as well as copper or stainless steel surface-treated with carbon, nickel, titanium, or silver, and Al-Cd alloys. These materials with oxidized surfaces can also be used. In addition to a foil, these current collectors can assume the form of a film, sheet, net, punched material, mesh, porous material, foam, or molded fibers. There is no particular restriction on the thickness, but a thickness from 1 to 500 μm can be used.

[0058]

The battery can be, for example, coin shaped, button shaped, sheet-like, cylindrical, or rectangular. When the battery is coin shaped or button shaped, the positive electrode active material and negative electrode active material mixtures are ordinarily used after being compressed into a pellet. The thickness and diameter of the pellet are determined by the size of the battery. When the battery is a sheet, a cylinder, or rectangular, the positive electrode active material and the negative electrode active material mixtures are ordinarily applied to (coated on) the current collector, dried, and compressed. Any method common in the art can be used for the coating method. Examples include the reverse roll method, direct roll method, blade method, knife method, extrusion method, curtain method, gravure method, bar method, dip method, and squeeze method. The blade, knife, and extrusion methods are preferred. Coating is preferably performed at a speed of 0.1 from 100 m/min. A coating layer with good surface conditions can be obtained by selecting the proper coating method based on the solution properties and the drying properties of the mixture. The thickness, length, and width of the coating layer are determined based on the size of the battery, but the thickness of the coating layer is preferably from 1 to 2000 μm in a compressed state after drying.

[0059]

Any method common in the art can be used to dry or dehydrate the pellets or sheets. The hot air, vacuum, infrared, far infrared, electron beam, or low humidity forced air method is preferably used alone or in combination with another method. The temperature is preferably in the range from 80 to 350°C, and more preferably in the range from 100 to 250°C. The water content is preferably 2,000 ppm or less for the entire battery, and preferably 500 ppm or less for each of the positive electrode mixture, the negative electrode mixture, and the electrolyte from the standpoint of cycle performance. Any method common in the art can be used to press the pellets or sheets, but the die press method and calendar press method are especially preferred. There are no particular restrictions on the pressing pressure, but the pressure is preferably from 0.2 to 3 t/cm². The speed used in the calendar press method is preferably from 0.1 to 50 m/min. The press temperature is preferably from room temperature to 200°C.

[0060]

The mixture sheet is rolled or folded and then inserted into a canister, the canister and the sheet are connected electrically, an electrolytic solution is injected, and a sealing plate is used to complete a battery canister. A safety valve can be used as the sealing plate. In addition to a safety valve, any safety element common in the art may be used. For example, a fuse, bimetal or PTC element can be used as an overcurrent protection element. In addition to the safety valve, a notch may be made in the battery canister, the gasket may

be cracked, or the sealing plate can be cracked to provide a countermeasure against an increase in pressure inside the battery canister. The charger may also be provided with a circuit that incorporates measures against overcharging and overdischarging. A metal or metal alloy having electrical conductivity can be used for the canister and the lead plates. Examples include metals such as iron, nickel, titanium, chromium, molybdenum, copper and aluminum, or alloys thereof. Any method common in the art (such as DC or AC electric welding, laser welding, or ultrasonic welding) can be used to weld the cap, canister, sheet, and lead plates. Any compound or mixture common in the art such as asphalt can be used as the sealing agent for sealing the canister.

[0061]

[Examples]

The present invention will now be described in greater detail with reference to specific examples. However, the present invention is not limited to these examples as long as the scope and spirit of the present invention are not exceeded.

[0062]

Example 1

Lithium-containing transition metal oxide negative electrode active materials (a) to (c) of the present invention were synthesized using the following components and under the following firing conditions.

(a) Li_2CO_3 , CoO and V_2O_5 were mixed together and fired in air at 750°C for 18 hours.

(b) CoO and V_2O_5 were mixed together and fired in air at 800°C for 12 hours, and then Li_2CO_3 and V_2O_5 were mixed with this fired material and fired in air at 650°C for 10 hours.

(c) Li_2CO_3 , NH_4VO_3 , and $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were mixed together and fired in air at 800°C for 6 hours.

[0063]

First, 86 parts by weight of the negative electrode active material was mixed with 3 parts by weight of acetylene black and 6 parts by weight of graphite serving as the conductive agent, and then 4 parts by weight of a styrene/butadiene copolymer (weight ratio = 1/1) and 1 part by weight of carboxymethyl cellulose serving as the binder were added and kneaded in using water as a medium to obtain a slurry. The slurry was applied to both sides of copper foil with a thickness of $18\text{ }\mu\text{m}$ using a doctor blade coater, dried, and then compression-molded using a calender press to prepare a strip-like negative electrode sheet (3). The thickness of the negative electrode sheet after compression molding was $124\text{ }\mu\text{m}$.

[0064]

Next, 87 parts by weight of LiCoO_2 serving as the positive electrode active material and 9 parts by weight of graphite serving as the conductive agent were mixed together, 3 parts by weight of polytetrafluoroethylene and 1 part by weight of sodium polyacrylate serving as the binder were added, and the components were kneaded together using water as a medium to obtain a slurry which was then applied to both sides of a $20\text{ }\mu\text{m}$ -thick aluminum foil (support) current collector. After the coating had dried, the current collector was

compression-molded using a calender press to prepare a strip-like positive electrode sheet (5) (220 μm). After spot-welding lead plates to the ends of the negative electrode sheet (3) and the positive electrode sheet (5), the sheets were heat-treated at 200°C for 2 hours in dry air at a dew point of -40°C or lower. The heat-treated positive electrode sheet (5), a microporous polypropylene film separator (Celgard 2400) (4), the heat-treated negative electrode sheet (3) and a separator (4) were stacked in this order, and the stack was wound into a spiral.

[0065]

This wound assembly was housed in a nickel-plated steel cylindrical battery canister (2) with a bottom that also served as the negative electrode terminal. Next, 1 mol/liter LiPF_6 (an equal volume mixture of ethylene carbonate, butylene carbonate, and diethyl carbonate) serving as the electrolytic solution was injected into the battery canister. A battery lid (8) with a positive electrode terminal was crimped with a gasket (1) interposed to produce a cylindrical battery. The positive electrode terminal (8) had been connected beforehand to the positive electrode sheet (5), and the battery canister (2) had been connected beforehand to the negative electrode sheet (3) by means of lead terminals. Fig. 1 shows a cross section of the cylindrical battery. Here, 7 is a safety valve.

[0066]

Charging/discharging cycle testing was performed on the prepared batteries at a final charge voltage of 3.9 to 4.3 V, a final discharge voltage of 1.8 V, and a current density of 2 mA/cm^2 . The number of cycles before the discharge capacity reached 60% of the initial value was used as the charge/discharge cycle life. In the batteries of the present invention in Example 1, the batteries were discharged once to 0.5 to 1.5 V prior to charging, and then charged. In the comparative examples, no discharge was performed prior to charging, or the final discharge voltage was set lower than 0.5 V or higher than 1.5 V. The results are shown in Table 1.

[0067]

[Table 1]

Table 1

No.		Negative Electrode Active Material	End-of-Charge Voltage	End-of-Discharge Voltage Prior to Charging	Energy Density After Discharge to 1.8 V	Cycles (No.)
1	Invention	a	4.3 V	1.0 V	2450 mWH	220
2	"	a	4.2	1.0	2310	255
3	"	a	4.1	0.8	2250	200
5	"	a	4.0	0.6	2120	280
4	"	a	"	1.0	"	290
5	"	a	"	1.3	"	285
6	"	a	"	1.5	"	195
7	"	a	3.9	0.9	1990	305
8	"	b	4.2	1.0	2290	260
9	"	b	4.0	1.0	2030	275
10	"	c	4.2	1.0	2210	190
11	"	c	4.0	1.0	1950	245
A	C. Ex.	a	4.0 V	1.8 V	2120 mWH	120
B	"	b	"	1.8	2030	95
C	"	c	"	1.8	1950	115
D	"	a	"	1.6	2120	140
E	"	a	4.1	0.4	2250	120

[0068]

Example 2

Cylinder batteries were produced in exactly the same manner as in Example 1. Charging/discharging cycle testing was performed on the prepared batteries at a charge final voltage of 3.9 to 4.3 V, a discharge final voltage of 0.5 to 1.5 V, and a current density of 2 mA/cm². The results are shown in Table 2.

[0069]

[Table 2]

Table 2

No.		Negative Electrode Active Material	End-of-Charge Voltage (V)	End-of- Discharge Voltage (V)	Energy Density After Discharge to 1.8 V	Cycles (No.)
1	Invention	a	4.3	1.2	2300 mWH	225
2	"	a	4.2	1.0	2320	250
3	"	a	4.1	1.0	2200	235
5	"	a	4.1	0.6	2200	220
4	"	a	4.0	0.6	2140	265
5	"	a	"	1.0	"	310
6	"	a	"	1.5	"	205
7	"	a	3.9	1.0	1975	325
8	"	b	4.2	0.9	2265	240
9	"	b	4.0	1.1	2030	295
10	"	c	4.2	1.0	2210	195
11	"	c	4.0	1.1	2120	230
A	C. Ex.	a	4.0	1.8	2140 mWH	105
B	"	b	"	1.7	"	120
C	"	c	"	1.6	"	130
D	"	a	"	0.4	"	115
E	"	a	4.3	1.9	2300	90

[0070]

Example 3

Cylinder batteries were produced in the same manner as in Example 1, except that (d) LiNiO_2 , (e) $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, (f) $\text{LiCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{2.05}$, or (g) LiMn_2O_4 were used instead of LiCoO_2 as the positive electrode active material as shown in Table 3. The results are shown in Table 3.

[0071]

[Table 3]

Table 3

No.		Negative Electrode Active Material	Positive Electrode Active Material	End-of-Charge Voltage	End-of-Discharge Voltage Prior to Charging	Energy Density After Discharge to 1.8 V	Cycles (No.)
1	Invention	a	d	4.2 V	1.0 V	2400 mWH	225
2	"	a	d	4.0	1.3	2150	280
3	"	a	e	4.1	0.9	2020	270
5	"	a	e	3.9	0.6	1850	205
4	"	a	f	4.3	1.5	2320	230
5	"	a	f	4.0	1.1	2050	260
6	"	a	g	4.2	1.0	2100	250
7	"	a	g	4.0	1.4	1900	210
8	"	b	d	4.2	0.8	2350	245
9	"	b	e	4.0	1.1	2100	285
10	"	b	e	4.0	1.1	2100	285
11	"	c	f	4.0	1.2	2000	290
12	"	c	g	3.9	1.0	1950	305
A	C. Ex.	a	d	4.0 V	1.8 V	2150 mWH	115
B	"	a	e	4.1	1.8	2020	100
C	"	a	f	4.0	1.7	2050	125
D	"	a	g	4.2	0.4	2100	120
E	"	b	d	4.2	1.8	2350	95
F	"	b	e	4.0	1.7	2100	135
G	"	c	f	4.0	1.8	2000	120
H	"	c	g	3.9	0.4	1950	140

[0072]

It is clear from a comparison of the present invention in Example 1 to Example 3 to the comparative examples that the charge-discharge method of the present invention, in which charging is performed after the battery has been discharged to 0.5 to 1.5 V in the charge-discharge cycle, produces a longer charge-discharge cycle life than the comparative examples.

[0073]

[Effects of the Invention]

A non-aqueous secondary battery with a large charge/discharge capacity and a long charge/discharge cycle life can be obtained by using a negative electrode active material that is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_xMO_j (where M represents at least one transition metal selected from Ti, V, Mn, Co, Fe, Ni, Nb, and Mo, x is in the range from 0.17 to 11.25, and j is in the range from 1.6 to 4.1) and a positive electrode active material that is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_yNO_z (where N represents at least one transition metal selected from Co, Mn, Ni, V, and Fe, y is in the range from 0.2 to 1.2, and z is in the range from 1.4 to 3) and by setting an end-of-charge voltage of 3.5 to 4.7 V, before performing charging after having discharged the battery to 0.5 to 1.5 V in the charge-discharge cycle.

[Brief Description of the Drawings]

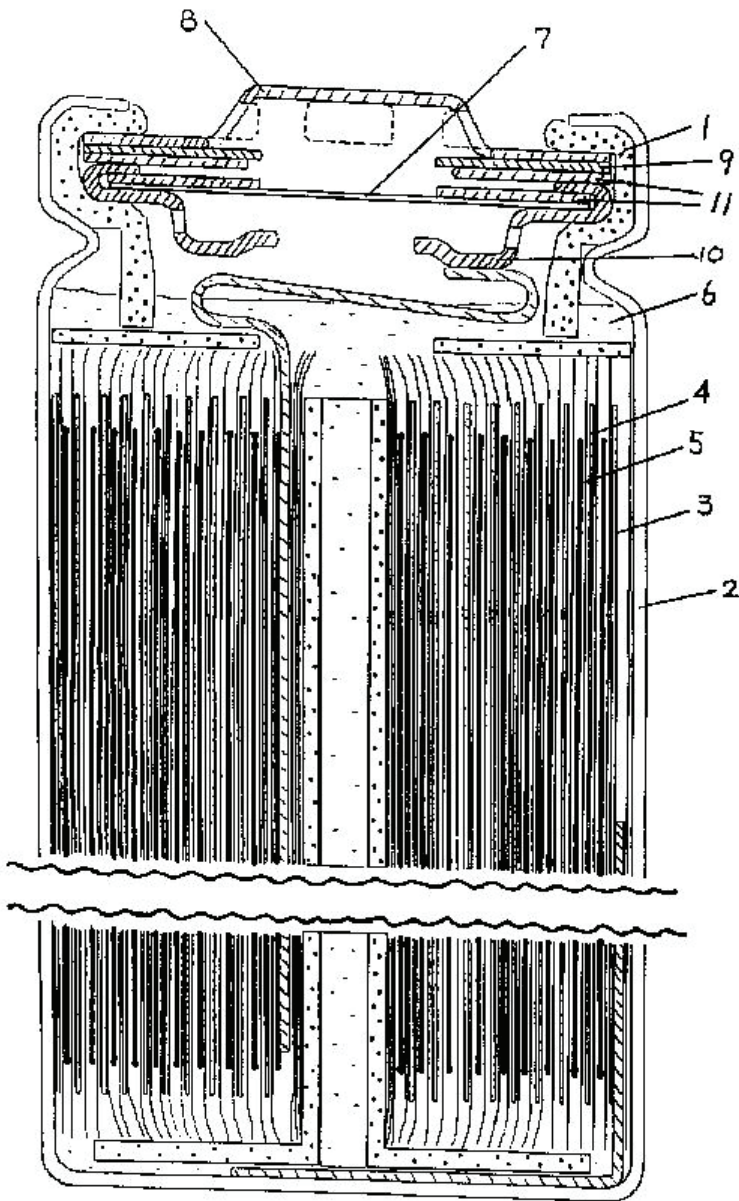
[Fig. 1]

Fig. 1 shows a cross-sectional view of the cylinder battery used in the examples.

[Key to the Drawings]

- 1: Polypropylene insulating seal
- 2: Negative electrode canister (battery canister) also serving as the negative terminal
- 3: Negative electrode sheet
- 4: Separator
- 5: Positive electrode sheet
- 6: Liquid non-aqueous electrolytic solution
- 7: Flexible thin plate valve
- 8: Positive electrode cap also serving as the positive terminal
- 9: PTC element
- 10: Sealing plate
- 11: Ring

[Fig. 1]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平7-122298

(43)公開日 平成7年(1995)5月12日

(51)Int.Cl ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40		Z		
4/58				
10/44		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15数)

(21)出願番号	特願平5-263696	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成5年(1993)10月21日	(72)発明者	安波 昭一郎 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フ イルム株式会社内

(54)【発明の名称】 非水二次電池の充放電方法

(57)【要約】

【目的】大きな放電容量、高い放電作動電圧、良好な充放電サイクル特性をもつ非水二次電池および充放電方法を提供する。

【構成】負極活物質が、 $L i_x M O_j$ (但し、Mは、T i、V、M n、C o、F e、N i、N b及びM oから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、xは0. 1 7～1 1. 2 5の範囲にあり、そしてjは1. 6～4. 1の範囲にある)で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物であり、該正極活物質が、 $L i_y N O_z$ (但し、Nは少なくとも一種の遷移金属を表しかつその遷移金属の少なくとも一種がC o、M n、N i、V及びF eから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表し、yは0. 2～1. 2の範囲にあり、zは1. 4～3の範囲にある)で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、充電終止電圧を3. 5～4. 7 Vに設定した非水二次電池で、充放電サイクルにおいて、0. 5～1. 5 Vまで放電した後に充電を行う方法を取り入れた非水二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる非水二次電池であって、該負極活物質が、 $Li_x MO_j$ （但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Nb及びMoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、xは0.17～11.25の範囲にあり、そしてjは1.6～4.1の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物であり、該正極活物質が、 $Li_y NO_z$ （但し、Nは少なくとも一種の遷移金属を表わしかつその遷移金属の少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V及びFeから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表し、yは0.2～1.2の範囲にあり、zは1.4～3の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物である非水二次電池において、充電終止電圧が3.5～4.7Vであり、かつ充放電サイクルにおいて0.5～1.5Vまで放電した後充電を行うことを特徴とする非水二次電池の充放電方法。

【請求項2】 使用する放電終止電圧の範囲が1.5V以上、3.0V以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池の充放電方法。

【請求項3】 使用する放電終止電圧の範囲が0.5V以上、1.5V未満であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池の充放電方法。

【請求項4】 該負極活物質が、リチウムイオンを挿入することにより結晶の基本構造を変化させた遷移金属酸化物であって、その変化後の結晶の基本構造が充放電により変化しない状態にある請求項1に記載の非水二次電池の充放電方法。

【請求項5】 該リチウムイオン挿入前の遷移金属酸化物が、 $Li_p MO_j$ （但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Cr、Nb及びMoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、pは0～3.1の範囲にあり、そしてjは1.6～4.1の範囲にある）で表わされる遷移金属酸化物からなる請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項6】 該負極活物質が、電気化学的にリチウムイオンが挿入された遷移金属の酸化物である請求項1または2に記載の非水二次電池。

【請求項7】 該負極活物質が、焼成により製造されたリチウム含有遷移金属酸化物に、更にリチウムイオンを挿入することにより得られたものである請求項1に記載の非水二次電池の充放電方法。

【請求項8】 該負極活物質が、 $Li_x M_q V_{1-q} O_j$ （但し、Mは遷移金属を表わし、pは0～3.1の範囲にあり、xは0.17～11.25の範囲にあり、qは0～0.7の範囲にあり、そしてjは1.3～4.1の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項1に記載の非水二次電池の充放電方法。

【請求項9】 該正極活物質が、 $Li_y CoO_2$ 、 Li 50

NiO_2 、 $Li_y Co_a Ni_{1-a} O_2$ 、 $Li_y Co_b V_{1-b} O_2$ 、 $Li_y Co_b Fe_{1-b} O_2$ 、 $Li_y Mn_2 O_4$ 、 $Li_y Mn_c Co_{2-c} O_4$ 、 $Li_y Mn_c Ni_{2-c} O_4$ 、 $Li_y Mn_c V_{2-c} O_4$ 及び $Li_y Mn_c Fe_{2-c} O_4$ （但し、yは0.5～1.2の範囲にあり、aは0.1～0.9の範囲にあり、bは0.8～0.98の範囲にあり、cは1.6～1.96の範囲にあり、zは2.01～2.3の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物からなる請求項1に記載の非水二次電池の充放電方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、充放電サイクル特性が改良された非水二次電池の充放電方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 非水二次電池用負極活物質としては、リチウム金属やリチウム合金が代表的であるが、それらを用いると充放電中にリチウム金属が樹枝状に成長し、内部ショートしたり、その樹枝状金属自体の活性が高く、発火する危険をはらんでいる。これに対して、最近、リチウムを吸蔵・放出することができる焼成炭素質材料が実用化されるようになってきた。この炭素質材料は、発火する危険性が比較的少ない、充放電容量が高い等の点で優れたものである。しかしながら、欠点としては、それ自体が導電性をもつので、過充電や急速充電の際に炭素質材料の上にリチウム金属が析出することがあり、結局、樹枝状金属が析出するとの問題がある。これを避けるために、充電器を工夫したり、正極活物質量を少なくして、過充電を防止する方法を採用したりしているが、後者の方法では、活物質物質の量が制限されるので、放電容量についても制限されてしまう。また、炭素質材料は密度が比較的小さいため、体積当りの放電容量が小さい。このため、活物質量の制限及び体積当りの容量が小さいことの両方の点から放電容量が制限されることになる。

【0003】 一方、リチウム金属やリチウム合金または炭素質材料以外の負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出することができる TiS_2 、 $LiTiS_2$ （米国特許第3,983,476号）、ルチル構造の WO_2 （米国特許第4,198,476号）、 $Li_x Fe(Fe_2)O_4$ などのスピネル化合物（特開昭58-220362号公報）、電気化学的に合成された Fe_2O_3 のリチウム化合物（米国特許第4,464,447号）、 Fe_2O_3 のリチウム化合物（特開平3-112070号公報）、 Nb_2O_5 （特公昭62-59412号公報、特開平2-82447号公報）、酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 CoO 、 Co_2O_3 及び Co_3O_4 （特開平3-291862号公報）が知られている。

【0004】また、金属カルコゲナイドである正極活物質と負極活物質との組合せとして、 TiS_2 と $LiTiS_2$ （米国特許第983, 476号）、化学的に合成された $Li_{0.1}V_2O_5$ と $LiMn_{1-s}Me_sO_2$ （ $0.1 < s < 1$ 、 $Me =$ 遷移金属；特開昭63-210028号公報）、化学的に合成された $Li_{0.1}V_2O_{5.1}$ と $LiCo_{1-s}Fe_sO_2$ （ $s = 0.05 \sim 0.3$ ；特開昭63-211564号公報）、化学的に合成された $Li_{0.1}V_2O_5$ と $LiCo_{1-s}Ni_sO_2$ （ $s = 0.5 \sim 0.9$ ；特開平1-294364号公報）、 V_2O_5 と Nb_2O_5 ＋リチウム金属（特開平2-82447号公報）、 V_2O_5 や TiS_2 と電気化学的に合成された $LixFe_2O_3$ （米国特許第4, 464, 447号；ジャーナル・オブ・パワー・ソースズ、8巻、289頁、1982年）、正極活物質と負極活物質に $LiNixCo_{1-x}O_2$ （ $0 \leq x < 1$ ；特開平1-120765号公報；明細書中では、実施例から正極活物質と負極活物質は同一化合物と記載されている。）、 $LiCoO_2$ あるいは $LiMn_2O_4$ と酸化鉄、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、酸化コバルト、 CoO 、 Co_2O_3 あるいは Co_3O_4 （特開平3-291862号公報）などが知られている。

【0005】これらの中で、負極活物質としてリチウム含有遷移金属酸化物を用いた非水二次電池は、上記の高い安全性、高い放電容量、高い電池電圧（3V級）を発揮する負極活物質として有望であるが、サイクル特性に劣るという実用化するにあたっての極めて大きな問題点を有しており、サイクル特性の改良が強く望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高い電池電圧、高放電容量（高エネルギー密度）、長い充放電サイクル寿命を有する非水二次電池、およびその充放電方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の課題は、負極活物質が、 $LixMO_j$ （但し、 M は、 Ti 、 V 、 Mn 、 Co 、 Fe 、 Ni 、 Nb 及び Mo から選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、 x は $0.17 \sim 11.25$ の範囲にあり、そして j は $1.6 \sim 4.1$ の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物であり、正極活物質が、 Li_yNO_z （但し、 N は少なくとも一種の遷移金属を表わしかつその遷移金属の少なくとも一種が Co 、 Mn 、 Ni 、 V 及び Fe から選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表し、 y は $0.2 \sim 1.2$ の範囲にあり、 z は $1.4 \sim 3$ の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、充電終止電圧を $3.5 \sim 4.7V$ に設定した非水二次電池で、充放電サイクルにおいて $0.5 \sim 1.5V$ まで放電した後に充電を行うことによって達成された。

【0008】本発明でいう遷移金属とは、元素番号が21の Sc から元素番号30の Zn と元素番号39の Y から元素番号48の Cd と元素番号57の La から元素番号80の Hg までを含む。

【0009】本発明の非水二次電池は、正極活物質、負極活物質及びリチウム塩を含む非水電解質からなる基本構成を有する。上記負極活物質は、リチウムを含有していても良い遷移金属酸化物であるか、または、その遷移金属酸化物にリチウムイオンを挿入することにより得られるものであるが、好ましくはリチウム含有の遷移金属酸化物にリチウムイオンを挿入（好ましくは電気化学的に挿入）して得られたものである。

【0010】本発明で用いられるリチウムイオン挿入前の遷移金属酸化物（以後は負極活物質前駆体という）は、二種以上の遷移金属化合物を所望の割合で混合して合成、あるいはリチウム化合物と一種又は二種以上の遷移金属化合物を、リチウム化合物／総遷移金属化合物のモル比が3.1以下になるように混合して合成することが好ましい。但し、遷移金属とは、 Ti 、 V 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Nb 及び Mo を少なくとも一種含む該遷移金属である。さらに上記負極活物質前駆体は、リチウム化合物と遷移金属化合物を、リチウム化合物／総遷移金属化合物のモル比が $0.2 \sim 3.1$ になるように混合して合成することが好ましい。ここで遷移金属とは、 Ti 、 V 、 Mn 、 Co 、 Ni 及び Fe を少なくとも一種含む該遷移金属である。

【0011】本発明の負極活物質前駆体である遷移金属酸化物の少なくとも1種は、 $LipMO_j$ （但し、 M は、少なくとも一種の遷移金属を表わし且つその遷移金属の少なくとも一種が Ti 、 V 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Nb 及び Mo から選ばれるものであり、 p は $0 \sim 3.1$ の範囲にあり、そして j は $1.6 \sim 4.1$ の範囲にある）で表される。

【0012】上記負極活物質前駆体は、さらに、 $LipM_1q_1M_2q_2 \cdots Mnq_nO_j$ （但し、 $M_1M_2 \cdots Mn$ のそれぞれは、該遷移金属を表わし、その少なくとも一つは Ti 、 V 、 Mn 、 Co 、 Ni または Fe を表わし、そして、 p は $0 \sim 3.1$ の範囲にあり、 $q_1 + q_2 + \cdots + q_n = 1$ であり、 n は $1 \sim 10$ の範囲にあり、そして j は $1.6 \sim 4.1$ の範囲にある）であることが好ましい。さらに、上式において、 p は $0.2 \sim 3.1$ の範囲にあり、 n は $1 \sim 4$ の範囲にあり、そして j は $1.8 \sim 4.1$ の範囲にあることがさらに好ましい。特に、上式において、 p は $0.2 \sim 3.1$ の範囲にあり、 n は $1 \sim 3$ の範囲にあり、そして j は $1.8 \sim 4.1$ の範囲にあることが好ましい。

【0013】本発明の負極活物質前駆体は、上記のように原子価が $5+ \sim 6+$ が安定に存在する遷移金属（例、 V 、 Cr 、 Nb 、 Mo ）を少なくとも1種以上含んでいることが高い放電容量を得る上で有利である。

【0014】上記V等を含む負極活物質前駆体としては、 $\text{Li}_p \text{M}_1 q_1 \text{M}_2 q_2 \cdots \text{M}_n q_n \text{X}_q \text{V}_j \text{O}_j$ （但し、Mは遷移金属であり、XはV、Cr、Nb、Moであり、pは0～3.1の範囲にあり、 $q_1 + q_2 + \cdots + q_n + q_v = 1$ であり、nは1～9の範囲にあり、そしてjは1.3～4.1の範囲にある）であることが好ましい。また、高い放電容量を得る上からこれら負極活物質前駆体として、少なくともVを含んでいることが特に好ましい。また上記Vを含む負極活物質前駆体は、 $\text{Li}_p \text{M}_1 q_1 \text{M}_2 q_2 \text{V}_{1-(q_1+q_2)} \text{O}_j$ （但し、Mは遷移金属であり、pは0.2～3.1の範囲にあり、 $q_1 + q_2$ は0～0.7の範囲にあり、そしてjは1.3～4.1の範囲にある）であることがさらに好ましい。さらに上記Vを含む負極活物質前駆体は、 $\text{Li}_p \text{Co}_q \text{V}_{1-q} \text{O}_j$ 、 $\text{Li}_p \text{Ni}_q \text{V}_{1-q} \text{O}_j$ （但し、pは0.3～2.2の範囲にあり、qは0.02～0.7の範囲にあり、そしてjは1.5～2.5の範囲にある）であることが最も好ましい。

【0015】本発明で特に好ましい負極活物質前駆体の例として、 $\text{Li}_p \text{CoVO}_4$ や $\text{Li}_p \text{NiVO}_4$ （ここ
20 でpは0.3～2.2の範囲にある）をあげることができる。ここで、上記のp値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。また、負極活物質は、同前駆体組成式にリチウムの含量が増えたものである。本発明で示す一般式（例、 $\text{Li}_p \text{MO}_j$ ）では、遷移金属Mの合計を1としているので、遷移金属が複数の場合や結晶学的な組成式では整数倍させてもよい。

【0016】本発明で最も好ましい負極活物質前駆体の具体例を以下に上げるが、これらの化合物に限定されるものではない。例えば、 $\text{LiVO}_{3.1}$ 、 LiTi
30 $\text{O}_{2.3}$ 、 $\text{CoVO}_{3.7}$ 、 LiCoVO_4 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiNiVO}_{4.0}$ 、 $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{Li}_{1.75}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.4}$ 、 $\text{LiTi}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiCo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{LiNi}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{LiNi}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{LiFe}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{LiMn}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.0}$ 、 $\text{LiCa}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{LiCo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{1.9}$ 、 $\text{LiMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.25}\text{O}_{2.6}$ 、 $\text{LiCr}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{LiNb}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{LiMo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.0}$ 、 $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{Li}_{0.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{A}_{10.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiCo}_{0.45}\text{Ga}_{0.05}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.2}\text{In}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.4}\text{T}_{10.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$ 、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$ 、 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.25}\text{Pb}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Bi}_{0.05}\text{V}_{0.45}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{Li}_{0.96}\text{Ni}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Ag}_{0.05}\text{V}_{0.45}\text{O}$
40

2.1 、 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.0}$ 、 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.4}\text{La}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Cd}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiCo}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.2}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{Li}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{Co}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{V}_{0.4}\text{O}_{2.1}$ を挙げることができる。なお、酸素数は焼成前の化合物の重量と焼成後の重量から求めた値である。そのため、酸素数は測定法の精度から上記値の-10～10%の誤差を加味する必要がある。

【0017】本発明の負極活物質は、上記負極活物質前駆体にリチウムイオンを挿入したものである。従って、上記負極活物質前駆体のリチウムを含有しても良い遷移金属酸化物の Li_p が Li_x となったものである。即ち、xは一般に0.17～11.25の範囲（リチウムイオン挿入によりリチウムの増加分 $x-p$ は一般に0.17～8.15の範囲）にある。例えば、上記好ましい負極活物質前駆体の $\text{Li}_p \text{MO}_j$ にリチウムイオンを挿入することにより得られる本発明に用いられる負極活物質は、 $\text{Li}_x \text{MO}_j$ （但し、Mは少なくとも一種の遷移金属を表わし且つ遷移金属の少なくとも一種がTi、V、Mn、Co、Fe、Ni、Nb及びMoから選ばれるものであり、pは0～3.1の範囲にあり、xは0.17～11.25の範囲にあり、そしてjは1.6～4.1の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物の少なくとも一種からなるものである。xは0.26～10.2の範囲が好ましく、更にxは0.34～9.3の範囲が好ましい。更に、好ましい負極活物質は、 $\text{Li}_x \text{M}_q \text{V}_{1-q} \text{O}_j$ （但し、Mは遷移金属を表わし、pは0～3.1の範囲にあり、xは0.17～8.15の範囲にあり、qは0～0.7の範囲にあり、そしてjは1.3～4.1の範囲にある）で表わされる遷移金属酸化物の少なくとも一種からなるものである。xは上記範囲が好ましい。

【0018】本発明の負極活物質は、遷移金属酸化物および／またはリチウム含有遷移金属酸化物の負極活物質前駆体にリチウムイオンを、次のように挿入することにより得ることが好ましい。例えば、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムなどと反応させる方法や電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法が好ましい。本発明では、負極活物質前駆体である遷移金属酸化物に電気化学的にリチウムイオンを挿入することが特に好ましい。なかでも、負極活物質前駆体としてリチウム含有遷移金属酸化物を用いて、これに電気化学的にリチウムイオンを挿入することが最も好ましい。電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法として、正極活物質として目的のリチウム含有遷移金属酸化物（本発明で言う負極活物質前駆体のこと）、負極活物質として、リチウム金属、リチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系（例えば開放系（電解）または密閉系（電池））を放電することにより得ることができる。さらに、正極活物質

としてリチウム含有遷移金属酸化物、負極活物質として正極活物質と異なる組成式を持つ負極活物質前駆体、及びリチウム塩を含む非水電解質からなる酸化還元系（例えば開放系（電解）または密閉系（電池））を充電することにより得る方法が好ましい。

【0019】リチウムイオンの挿入量は、特に限定されないが、負極活物質前駆体1g当り27～1340mAh（1～50mモル相当）が好ましい。特に、40～1070mAh（1.5～40mモル相当）が好ましい。そして、54～938mAh（2～35mモル相当）が最も好ましい。上記正極活物質と負極活物質の使用比率は、特に限定されないが、それぞれ有効当量が等しくなる様に設定することが好ましい（有効当量とは、サイクル性を実質的に維持できる当量のことである）。その際、正極活物質あるいは負極活物質のどちらかを多くすることも好ましい。

【0020】本発明では、負極活物質としてその前駆体の結晶の基本構造が変化したリチウム含有遷移金属酸化物を用い、その変化後の基本構造が充放電により変化しないことが好ましい。すなわち、本発明の負極活物質前駆体のX線回折パターンは、リチウムイオンの挿入により変化し、その後は、充放電を繰り返しても実質的には変化しないことが好ましい。

【0021】本発明で用いられる正極活物質は可逆的にリチウムイオンを吸蔵・放出できる遷移金属酸化物で良いが、リチウム含有遷移金属酸化物が好ましい。好ましいリチウム含有遷移金属酸化物正極活物質としては、リチウムを含有するTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo及び／又はWを含む酸化物をあげることができる。正極活物質と負極活物質とは異なる組成式をもつことが好ましい。

【0022】本発明の正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物は、リチウム化合物と一種又は二種以上の遷移金属化合物とを、リチウム化合物／総遷移金属化合物のモル比が0.3～2.2になるように混合して合成されることが好ましい（但し、遷移金属とは、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo及びWから選ばれる少なくとも一種）。さらに、遷移金属としては、V、Cr、Mn、Fe、Co及びNiから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

【0023】本発明の正極活物質である上記リチウム含有遷移金属酸化物は、 Li_yNO_z （ここでMはCo、Mn、Ni、V及びFeから選ばれる少なくとも一種を含む遷移金属、yは0.3～1.2の範囲にあり、そしてzは1.4～3の範囲にある）で表わされる。

【0024】本発明の好ましいリチウム含有金属酸化物の正極活物質としては、 Li_yCoO_2 、 Li_yNiO_2 、 $\text{Li}_y\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{CobFe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncCo}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncNi}_{2-c}\text{O}_4$ 、

$\text{Li}_y\text{MncV}_{2-c}\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_y\text{MncFe}_{2-c}\text{O}_4$ 、そして $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ と MnO_2 との混合物、 $\text{Li}_{1-y}\text{Mn}_2\text{O}_3$ と MnO_2 との混合物、及び $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-y}\text{Mn}_2\text{O}_3$ と MnO_2 との混合物（但し、yは0.5～1.2の範囲にあり、aは0.1～0.9の範囲にあり、bは0.8～0.98の範囲にあり、cは1.6～1.96の範囲にあり、そしてzは2.01～5の範囲にある）を挙げることができる。

【0025】本発明の更に好ましいリチウム含有金属酸化物の正極活物質としては、 Li_yCoO_2 、 Li_yNiO_2 、 $\text{Li}_y\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{CobFe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncCo}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncNi}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncV}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncFe}_{2-c}\text{O}_4$ （但し、yは0.7～1.04の範囲にあり、aは0.1～0.9の範囲にあり、bは0.8～0.98の範囲にあり、cは1.6～1.96の範囲にあり、そしてzは2.01～2.3の範囲にある）を挙げることができる。

【0026】本発明の最も好ましい上記リチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_yCoO_2 、 Li_yNiO_2 、 $\text{Li}_y\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$ （但し、yは0.7～1.1の範囲にあり、aは0.1～0.9の範囲にあり、bは0.9～0.98の範囲にあり、そしてzは2.01～2.3の範囲にある）を挙げることができる。さらに、yは0.7～1.04の範囲にあり、aは0.1～0.9の範囲にあり、bは0.9～0.98の範囲にあり、そしてzは2.02～2.3の範囲にあることが好ましい。ここで、上記のy値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0027】本発明に用いられる特に好ましい化合物例を以下に挙げるが、これらに限定されるわけではない。例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{2.05}$ 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 を挙げることができる。本発明で用いられる正極活物質の酸化物は結晶性でも非晶質でも良いが、結晶性化合物のほうが好ましい。

【0028】本発明において上記「正極活物質と負極活物質の組成式が異なる」とは、

1. 金属元素の組み合わせが異なる、また
2. 正極活物質 $\text{Li}_y\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$ と負極活物質 $\text{Li}_x\text{CoqV}_{1-q}\text{O}_j$ の例では、yとx、bとqおよびzとjの値が同時に等しくないことを意味している。特に、bとq、zとjが同時に等しくない、ことを意味している。

本発明で用いる正極活物質と負極活物質はそれぞれの標準酸化還元電位が異なる化合物を組み合わせることが好ましい。

【0029】本発明の正極活物質は、遷移金属酸化物に

化学的にリチウムイオンを挿入する方法、遷移金属酸化物に電気化学的にリチウムイオンを挿入する方法やリチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成することにより合成することができる。

【0030】本発明の正極活物質の合成に際し、遷移金属酸化物にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法が好ましい。本発明で使用される正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成により合成することが特に好ましい。

【0031】また、本発明の負極活物質またはその前駆体の焼成温度は、本発明で用いられる混合された化合物の一部が分解、溶融する温度であればよく、例えば250～2000℃が好ましく、特に300～1500℃が好ましい。また、2段階以上の段階的な昇温・降温のパターンで合成してもよい。本発明で用いられる焼成のガス雰囲気は、特に限定しないが、正極活物質では空気中あるいは酸素の割合が多いガス中（例えば、約30%以上）が好ましい。負極活物質またはその前駆体では空気中、酸素の割合が少ないガス中（例えば、約10%以下）、酸素の割合が多いガス中（例えば、約30%以上）あるいは不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス）中のいずれでも好ましく焼成することができる。また、本発明で用いられる負極活物質またはその前駆体は、出発原料を同時に混合後、焼成して合成してもよいし、2段階以上の段階的に混合・焼成することによって合成してもよい。たとえば、負極活物質前駆体としてLiCoV04を合成する場合、原料化合物であるLi化合物、Co化合物、V化合物をともに混合して1段階で焼成してもよいし、Co化合物とV化合物から $\text{Co}_2\text{V}_{207}$ を焼成により合成後、Li化合物と混合してさらに焼成して得ることができる。

【0032】本発明の非水二次電池に用いられる正極活物質と負極活物質の比率は組み合わされる活物質の種類によって任意に設定することができる。

【0033】本発明の非水二次電池は、充放電サイクル中に電池電圧0.5～1.5Vまで放電されるが、この方法としては次に示す2つの方法を挙げることができる。

(1) 使用する放電終止電圧の範囲を1.5V以上、3.0V以下に設定し、充電前に0.5～1.5Vまで一旦放電した後、次サイクルの放電を行う方法。この場合、充放電サイクル中に毎回この電圧まで放電してもよいし、何回かサイクルを繰り返した後、0.5～1.5Vまで放電してもよい。後者の場合はサイクルに伴う電池容量低下を考慮して、サイクル20回以内に1回程度は0.5～1.5Vまで放電する操作を組み入れることが好ましい。

(2) 使用する放電終止電圧の範囲を0.5V以上、

1.5V未満に設定する方法。上記の0.5～1.5Vまでの放電においては、0.7～1.5Vまでの放電が好ましく、0.8～1.4Vまでの放電が特に好ましい。放電終止電圧が0.5Vよりも低い場合は集電体等の溶解の恐れがあり、また1.5Vよりも高い場合はサイクル性の悪化を引き起こし、ともに好ましくない。

【0034】充電終止電圧としては、3V級の電池電圧を発揮するよう3.5～4.7Vの範囲が好ましく、3.7～4.5Vがさらに好ましく、3.8～4.4Vが特に好ましい。3.5Vよりも低い場合は電池電圧が低くなり、また4.7Vよりも高い場合は正極活物質や電解液の分解の恐れがあり、ともに好ましくない。

【0035】本発明の負極活物質またはその前駆体や正極活物質は、以下に記載されるリチウム化合物、遷移金属化合物の混合物を焼成することにより合成することが好ましい。例えば、リチウム化合物としては、酸素化合物、酸素酸塩やハロゲン化合物があげられる。遷移金属化合物としては、1価～6価の遷移金属酸化物、同遷移金属塩、同遷移金属錯塩が用いられる。

【0036】本発明で使用する好ましいリチウム化合物としては、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、亜硫酸リチウム、リン酸リチウム、四ほう酸リチウム、塩素酸リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸リチウム、蟻酸リチウム、酢酸リチウム、蔞酸リチウム、クエン酸リチウム、乳酸リチウム、酒石酸リチウム、ピルビン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四ほう素酸リチウム、六弗化リン酸リチウム、弗化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、沃化リチウムを挙げることができる。

【0037】本発明で使用する好ましい遷移金属化合物としては、 TiO_2 、チタン酸リチウム、アセチルアセトナトチタニル、四塩化チタン、四沃化チタン、蔞酸チタニルアンモニウム、 VOd ($d=2\sim 2.5$ $d=2.5$ の化合物は五酸化バナジウム)、 VOd のリチウム化合物、水酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、オルトバナジン酸アンモニウム、ピロバナジン酸アンモニウム、オキシ硫酸バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、四塩化バナジウム、クロム酸リチウム、クロム酸アンモニウム、クロム酸コバルト、クロムアセチルアセトナート、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガン、硫酸マンガンアンモニウム、亜硫酸マンガン、リン酸マンガン、ほう酸マンガン、塩素酸マンガン、過塩素酸マンガン、チオシアン酸マンガン、蟻酸マンガン、酢酸マンガン、蔞酸マンガン、クエン酸マンガン、乳酸マンガン、酒石酸マンガン、ステアリン酸マンガン、弗化マンガン、塩化マンガン、臭化マンガン、沃化マンガン、マンガンアセチルアセトナート、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)、塩化鉄

(2、3価)、臭化鉄(2、3価)、沃化鉄(2、3価)、硫酸鉄(2、3価)、硫酸鉄アンモニウム(2、3価)、硝酸鉄(2、3価) 磷酸鉄(2、3価)、過塩素酸鉄、塩素酸鉄、酢酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、

【0038】 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 LiCoO_2 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、亜硫酸コバルト、過塩素酸コバルト、チオシアン酸コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、弗化コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト、沃化コバルト、ヘキサアンミンコバルト錯塩(塩として、硫酸、硝酸、過塩素酸、チオシアン酸、蔞酸、酢酸、弗素、塩素、臭素、沃素)、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、弗化ニッケル、塩化ニッケル、臭化ニッケル、沃化ニッケル、蟻酸ニッケル、酢酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトナート、酸化銅(1、2価)、水酸化銅、硫酸銅、硝酸銅、磷酸銅、弗化銅、塩化銅、塩化アンモニウム銅、臭化銅、沃化銅、蟻酸銅、酢酸銅、蔞酸銅、くえん酸銅、オキシ塩化ニオブ、五塩化ニオブ、五沃化ニオブ、一酸化ニオブ、二酸化ニオブ、三酸化ニオブ、五酸化ニオブ、蔞酸ニオブ、ニオブメトキシド、ニオブエトキシド、ニオブプロポキシド、ニオブブトキシド、ニオブ酸リチウム、 MoO_3 、 MoO_2 、 LiMo_2O_4 、五塩化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、モリブデン酸リチウム、モリブド磷酸アンモニウム、酸化モリブデンアセチルアセトナート、 WO_2 、 WO_3 、タングステン酸、タングステン酸アンモニウム、タングスト磷酸アンモニウムを挙げることができる。

【0039】本発明で使用する特に好ましい遷移金属化合物としては、 TiO_2 、蔞酸チタニルアンモニウム、 VOd ($d=2\sim 2.5$)、 VOd のリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、硫酸マンガンアンモニウム、酢酸マンガン、蔞酸マンガン、クエン酸マンガン、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価)、酢酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 LiCoO_2 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、蔞酸コバルト、酢酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、酸化銅(1、2価)、水酸化銅、酢酸銅、クエン酸銅、 MoO_3 、 MoO_2 、 LiMo_2O_4 、 WO_2 、 WO_3 を挙げることができる。

【0040】本発明で使用する特に好ましいリチウム化合物と遷移金属化合物の組合せとして、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウムと VOd ($d=2\sim 2.5$)、 VOd のリチウム化合物、メタバナジン酸アンモニウム、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、水酸化マンガン、炭酸マンガン、硝酸マンガン、酸化鉄(2、3価)、四三酸化鉄、水酸化鉄(2、3価) 酢酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄(2、3価)、クエン酸鉄アンモニウム(2、3価)、蔞酸鉄(2、3価)、蔞酸鉄アンモニウム(2、3価)、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 LiCoO_2 、炭酸コバルト、塩基性炭酸コバルト、水酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト、酸化ニッケル、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、塩基性炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、酢酸ニッケル、 MoO_3 、 MoO_2 、 LiMo_2O_4 、 WO_3 を挙げることができる。

【0041】リチウム化合物や遷移金属化合物の他に、一般に、 Ca^{2+} のようにイオン伝導性を高める化合物、(例えば、炭酸カルシウム、塩化カルシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸カルシウム、硝酸カルシウム、酢酸カルシウム、蔞酸カルシウム、クエン酸カルシウム、磷酸カルシウム)あるいは、P、B、Siを含むような非晶質形成剤(例えば、 P_2O_5 、 Li_3PO_4 、 H_3BO_3 、 SiO_2 など)と混合して焼成しても良い。また、Na、K、Mgなどのアルカリ金属イオンおよび/またはSn、Al、Ga、Ge、Ce、In、Biなどを含有化合物(例えば、それぞれの酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩など)と混合して焼成しても良い。なかでも、炭酸カルシウムあるいは P_2O_5 と混合して焼成することが好ましい。添加量は特に限定されないが、0.2～10モル%が好ましい。

【0042】本発明で用いる正極活物質や負極活物質またはその前駆体の平均粒子サイズは特に限定されないが、平均粒径(累積分布50%粒径)として0.03～50 μm が好ましい。所定の粒子サイズにするには、公知の粉碎機や分級機を使用することができる。例えば、乳鉢、ボールミル、振動ボールミル、衛星ボールミル、旋回気流型ジェットミルや篩などを挙げることができる。

【0043】上記焼成されて得られた化合物の化学式は、測定方法として誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法、簡便法として、焼成前後の粉体の重量差から算出することができる。

【0044】上記のようにして得られる、本発明で用いられる正極活物質や負極活物質はいずれも充放電により、リチウムイオンを吸蔵・放出し、遷移金属の価数に変化する化合物と考えられる。従って、本発明の負極活物質は、リチウム金属やリチウム合金などの金属負極活物質のように充放電によりリチウムの析出、溶解する方式とは根本的に異なる概念の負極活物質である。また、

同様に、炭素質化合物と比較しても、炭素は明確に価数を変える化合物ではなく、また、高い導電性を有して、充電時にリチウム金属を析出し易い化合物である。従って、本発明の負極活物質は、リチウム金属や炭素質材料とは根本的に異なる概念の負極活物質である。

【0045】本発明の負極活物質と共に使用できる材料としては、リチウム金属、リチウム合金（Al、Al-Mn（米国特許第4,820,599号）、Al-Mg（特開昭57-98977号公報）、Al-Sn（特開昭63-6742号公報）、Al-In、Al-Cd（特開平1-144573号公報）など）やリチウムイオンまたはリチウム金属を吸蔵・放出できる焼成炭素質化合物（例えば、特開昭58-209864号公報、特開昭61-214417号公報、特開昭62-88269号公報、特開昭62-216170号公報、特開昭63-13282号公報、特開昭63-24555号公報、特開昭63-121247号公報、特開昭63-121257号公報、特開昭63-155568号公報、特開昭63-276873号公報、特開昭63-314821号公報、特開平1-204361号公報、特開平1-221859号公報、特開平1-274360号公報など）があげられる。上記リチウム金属やリチウム合金の併用目的は、リチウムイオンを電池内で挿入させるためのものであり、電池反応として、リチウム金属などの溶解・析出反応を利用するものではない。

【0046】電極充剤には、導電剤や結着剤やフィラーなどを添加することができる。導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛など）、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維や金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀（特開昭63-148554号公報）など）粉、金属繊維あるいはポリフェニレン誘導体（特開昭59-20971号公報）などの導電性材料を1種またはこれらの混合物として含ませることができる。黒鉛とアセチレンブラックの併用がとくに好ましい。その添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。カーボンや黒鉛では、2～15重量%が特に好ましい。

【0047】結着剤としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマーを一種またはこれらの混合物を用いることができる。好ましい例としては、でんぷん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルクロリド、ポリビニルピロリドン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジ

エン、フッ素ゴム及びポリエチレンオキシドを挙げることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応するような官能基を含む化合物を用いるときは、例えば、イソシアネート基のような化合物を添加してその官能基を失活させることが好ましい。その結着剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。フィラーは、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0～30重量%が好ましい。

【0048】電解質は、一般に、溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩（アニオンとリチウムカチオン）とから構成されている。溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、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、ジメチルスルホキシド、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、エチルモノグリム、リン酸トリエステル（特開昭60-23973号公報）、トリメトキシメタン（特開昭61-4170号公報）、ジオキソラン誘導体（特開昭62-15771号公報、特開昭62-22372号公報、特開昭62-108474号公報）、スルホラン（特開昭62-31959号公報）、3-メチル-2-オキサゾリジノン（特開昭62-44961号公報）、プロピレンカーボネート誘導体（特開昭62-290069号公報、同62-290071号公報）、テトラヒドロフラン誘導体（特開昭63-32872号公報）、エチルエーテル（特開昭63-62166号公報）、1,3-プロパンサルトン（特開昭63-102173号公報）などの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一種または二種以上を混合して使用する。これらの溶媒に溶解するリチウム塩のカチオンとしては、例えば、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{C}_{11}\text{O}_{10}^{2-}$ （特開昭57-74974号公報）、 $(1,2\text{-ジメトキシエタン})_2\text{ClO}_4^-$ （特開昭57-74977号公報）、低級脂肪族カルボン酸イオン（特開昭60-41773号公報）、 AlCl_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- （特開昭60-247265号公報）、クロロボラン化合物のアニオン（特開昭61-165957号公報）、四フェニルホウ酸イオン（特開昭61-214376号公報）を挙げることができ、これらの一種または二種以上を使用することができる。なかでも、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンおよび/あるいはジ

エチルカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および／あるいは LiPF_6 を含む電解質、さらにはエチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ブチレンカーボネートの混合液に LiCF_3SO_3 、 LiClO_4 、 LiBF_4 および／あるいは LiPF_6 を含む電解質が好ましい。

【0049】これら電解質を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極活物質の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。溶媒の体積比率は、特に限定されないが、プロピレンカーボネートあるいはエチレンカーボネート対1、2-ジメトキシエタンおよび／あるいはジエチルカーボネートの混合液の場合、0.4/0.6~0.6/0.4 (1, 2-ジメトキシエタンとジエチルカーボネートを両用するときの混合比率は0.4/0.6~0.6/0.4) が好ましい。支持電解質の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2~3モルが好ましい。

【0050】また、電解液の他に次の様な固体電解質も用いることができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、 Li の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ (特開昭49-81899号公報)、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4-(1-x)\text{Li}_4\text{SiO}_4$ (特開昭59-60866号公報)、 Li_2SiS_3 (特開昭60-501731号公報)、硫化リン化合物 (特開昭62-82665号公報) などが有効である。

【0051】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー (特開昭63-135447号公報)、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー (特開昭62-254302号公報、特開昭62-254303号公報、特開昭63-193954号公報)、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物 (米国特許番号4,792,504、米国特許番号4,830,939、特開昭62-22375号公報、特開昭62-22376号公報、特開昭63-22375号公報、特開昭63-22776号公報、特開平1-95117号公報)、リン酸エステルポリマー (特開昭61-256573号公報)、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料 (米国特許番号4,822,70号、米国特許番号4,830,939号、特開昭63-239779号公報、特願平2-30318号公報、特願平2-78531号公報) が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある (特開昭62-278774号公報)。また、無機と有機固体電解質を併用する方法 (特開昭60-1768号公報) も知られている。

【0052】セパレーターとしては、大きなイオン透過

度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径は、一般に電池用として用いられる範囲が用いられる。例えば、0.01~10 μm が用いられる。セパレーターの厚みは、一般に電池用の範囲で用いられる。例えば、5~300 μm が用いられる。

【0053】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ピリジン (特開昭49-108525号公報)、トリエチルフォスファイト (特開昭47-4376号公報)、トリエタノールアミン (特開昭52-72425号公報)、環状エーテル (特開昭57-152684号公報)、エチレンジアミン (特開昭58-87777号公報)、 n -グライム (特開昭58-87778号公報)、ヘキサリン酸トリアミド (特開昭58-87779号公報)、ニトロベンゼン誘導体 (特開昭58-214281号公報)、硫黄 (特開昭59-8280号公報)、キノンイミン染料 (特開昭59-68184号公報)、 N -置換オキサゾリジノンと N,N' -置換イミダリジノン (特開昭59-154778号公報)、エチレングリコールジアルキルエーテル (特開昭59-205167号公報)、第四級アンモニウム塩 (特開昭60-30065号公報)、ポリエチレングリコール (特開昭60-41773号公報)、ピロール (特開昭60-79677)、2-メトキシエタノール (特開昭60-89075号公報)、 AlCl_3 (特開昭61-88466号公報)、導電性ポリマー電極活物質のモノマー (特開昭61-161673号公報)、トリエチレンホスホリアミド (特開昭61-208758号公報)、トリアルキルホスフィン (特開昭62-80976号公報)、モルホリン (特開昭62-80977号公報)、カルボニル基を持つアリアル化合物 (特開昭62-86673号公報)、12-クラウン-4のようなクラウンエーテル類 (フィジカルレビュー (Physical Review) B、42巻、6424頁 (1990年))、ヘキサメチルホスホリクトリアミドと4-アルキルモルホリン (特開昭62-217575号公報)、二環性の三級アミン (特開昭62-217578号公報)、オイル (特開昭62-287580号公報)、四級ホスホニウム塩 (特開昭63-121268号公報)、三級スルホニウム塩 (特開昭63-121269号公報) などを挙げることができる。

【0054】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる (特開昭48-36,632)。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる (特開昭59-13

4567号公報)。

【0055】また、正極や負極の合剤には電解液あるいは電解質を含ませることができる。例えば、前記イオン導電性ポリマーやニトロメタン(特開昭48-36633号公報)、電解液(特開昭57-124870号公報)を含ませる方法が知られている。

【0056】また、正極活物質の表面を改質することができる。例えば、金属酸化物の表面をエステル化剤により処理(特開昭55-163779号公報)したり、キレート化剤で処理(特開昭55-163780号公報)、導電性高分子(特開昭58-163188号公報、同59-14274号公報)、ポリエチレンオキサイドなど(特開昭60-97561号公報)により処理することが挙げられる。また、負極活物質の表面を改質することもできる。例えば、イオン導電性ポリマーやポリアセチレン層を設ける(特開昭58-111276号公報)、あるいはLiCl(特開昭58-142771号公報)などにより処理することが挙げられる。

【0057】電極活物質の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、負極には、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの)、Al-Cd合金などが用いられる。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。形状は、30 フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1~500μmのものが用いられる。

【0058】電池の形状はコイン、ボタン、シート、シリンダー、角などいずれにも適用できる。電池の形状がコインやボタンのときは、正極活物質や負極活物質の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート、シリンダー、角のとき、正極活物質や負極活物質の合剤は、集電体の上に塗40 布(コート)、乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイズ法を挙げることができる。ブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1~100m/分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができ50

る。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、1~2000μmが特に好ましい。

【0059】ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせる用いることが好ましい。温度は80~350℃の範囲が好ましく、特に100~250℃の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で2000ppm以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ500ppm以下にすることがサイクル性の点で好ましい。ペレットやシートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、0.2~3t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1~50m/分が好ましい。プレス温度は、室温~200℃が好ましい。

【0060】該合剤シートは、巻いたり、折ったりして缶に挿入し、缶とシートを電気的に接続し、電解液を注入し、封口板を用いて電池缶を形成する。このとき、安全弁を封口板として用いることができる。安全弁の他、従来から知られている種々の安全素子を備えつけても良い。例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子などが用いられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、電池缶に切込を入れる方法、ガスケット亀裂方法あるいは封口板亀裂方法を利用することができる。また、充電機に過充電や過放電対策を組み込んだ回路を具備させても良い。缶やリード板は、電気伝導性をもつ金属や合金を用いることができる。例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウムなどの金属あるいはそれらの合金が用いられる。キャップ、缶、シート、リード板の溶接法は、公知の方法(例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接)を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルトなどの従来から知られている化合物や混合物を用いることができる。

【0061】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0062】実施例1

下記の原料と焼成条件により本発明のリチウム含有遷移金属酸化物負極活物質(a)~(c)を合成した。

(a) Li_2CO_3 、 CoO 及び V_2O_5 を混合し、空气中、750℃で18時間焼成した。

(b) CoO 及び V_2O_5 を混合し、空气中、800℃で12時間焼成後、さらにこの焼成物に Li_2CO_3 及び V_2O_5 を加え混合した後650℃で10時間空气中で焼成した。

(c) Li_2CO_3 、 NH_4VO_3 及び $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を混合し、空気中 800°C で 6 時間焼成した。

【0063】上記負極活物質 8 重量部、導電剤としてアセチレンブラック 3 重量部とグラファイト 6 重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてスチレン・ブタジエン共重合体（重量比＝1／1）を 4 重量部及びカルボキシメチルセルロース 1 重量部を加え、水を媒体として混練してスラリーを得た。該スラリーを厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔の両面に、ドクターブレードコーターを使って塗布し、乾燥後カレンダープレス機により圧縮成形して帯状の負極シート（3）を作成した。負極シートの圧縮成形後の厚さは $124\mu\text{m}$ であった。

【0064】正極活物質として LiCoO_2 を 8 重量部、導電剤としてグラファイト 9 重量部の割合で混合し、さらに結着剤としてポリテトラフルオロエチレン 3 重量部とポリアクリル酸ナトリウム 1 重量部を加え、水を媒体として混練して得られたスラリーを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（支持体）集電体の両面に塗布した。該塗布物を乾燥後、カレンダープレス機により圧縮成形して帯状の正極シート（5）（ $220\mu\text{m}$ ）を作成した。上記負極シート（3）及び正極シート（5）のそれぞれの端部にリード板をスポット溶接した後、露点 -40°C 以下の乾燥空気中で 200°C で 2 時間熱処理した。さらに、熱処理済の正極シート（5）、微多孔性ポリプ

ロピレンフィルム製セパレーター（セルガード 2400）（4）、熱処理済の負極シート（3）及びセパレーター（4）の順で積層し、これを渦巻き状に巻回した。

【0065】この巻回体を負極端子を兼ねる、ニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶（2）に収納した。さらに、電解液として $1\text{mol}/\text{リットル} \cdot \text{LiPF}_6$ （エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びジエチルカーボネートの等容量混合液）を電池缶内に注入した。正極端子を有する電池蓋（8）をガスケット（1）を介してかしめて円筒型電池を作成した。なお、正極端子（8）は正極シート（5）と、電池缶（2）は負極シート（3）と予めリード端子により接続した。図 1 に円筒型電池の断面を示した。なお、7 は安全弁である。

【0066】作成した電池について、充電終止電圧 $3.9 \sim 4.3\text{V}$ 、放電終止電圧 1.8V にて、電流密度 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ で充放電サイクル試験を行った。放電容量が初期の 60% になるまでのサイクル数を充放電サイクル寿命とした。本発明の実施例 1 では充電前に一旦 $0.5 \sim 1.5\text{V}$ まで放電した後に充電を行った。比較例では充電前の放電は行わないか、または 0.5V よりも低いか 1.5V よりも高い放電終止電圧設定とした。結果を表 1 に示した。

【0067】

【表 1】

表1

No.		負 極 活物質	充電終止 電 圧	充電前の放 電終止電圧	放電1.8Vまで のエネルギー密度	サイクル性 (回)
1	本発明	a	4.3 V	1.0 V	2450 mWh	220
2	"	a	4.2	1.0	2310	255
3	"	a	4.1	0.8	2250	200
5	"	a	4.0	0.6	2120	280
4	"	a	"	1.0	"	290
5	"	a	"	1.3	"	285
6	"	a	"	1.5	"	195
7	"	a	3.9	0.9	1990	305
8	"	b	4.2	1.0	2290	260
9	"	b	4.0	1.0	2030	275
10	"	c	4.2	1.0	2210	190
11	"	c	4.0	1.0	1950	245
イ	比較例	a	4.0 V	1.8 V	2120 mWh	120
ロ	"	b	"	1.8	2030	95
ハ	"	c	"	1.8	1950	115
ニ	"	a	"	1.6	2120	140
ホ	"	a	4.1	0.4	2250	120

【0068】実施例2

実施例1と全く同様にしてシリンダー電池を作成した。

作成した電池について、充電終止電圧3.9～4.3

V、放電終止電圧0.5～1.5 Vにて、電流密度2 m

A/cm² で充放電サイクル試験を行った。結果を表2

【0069】

【表2】

表2

No.		負極 活物質	充電終止 電圧 (V)	放電終止 電圧 (V)	放電1.8Vまで のエネルギー密度	サイクル性 (回)
1	本発明	a	4.3	1.2	2300 mWh	225
2	"	a	4.2	1.0	2320	250
3	"	a	4.1	1.0	2200	235
5	"	a	4.1	0.6	2200	220
4	"	a	4.0	0.6	2140	265
5	"	a	"	1.0	"	310
6	"	a	"	1.5	"	205
7	"	a	3.9	1.0	1975	325
8	"	b	4.2	0.9	2265	240
9	"	b	4.0	1.1	2030	295
10	"	c	4.2	1.0	2210	195
11	"	c	4.0	1.1	2120	230
イ	比較例	a	4.0	1.8	2140 mWh	105
ロ	"	b	"	1.7	"	120
ハ	"	c	"	1.6	"	130
ニ	"	a	"	0.4	"	115
ホ	"	a	4.3	1.9	2300	90

【0070】実施例3

表3に示したように、正極活物質として LiCoO_2 に変えて、(d) LiNiO_2 、(e) $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、(f) $\text{LiCo}_{0.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{2.05}$ 、(g) LiMn_2O_4 をそれぞれ用いた以外は実施例1と全く同様にして

シリンダー電池を作成した。作成した電池について、実施例1と同様にして充放電サイクル試験を行った。結果を表3に示した。

【0071】

【表3】

表 3

No.		負 極 活物質	正 極 活物質	充電終止 電 圧	充電前の放 電終止電圧	放電エネルギー 密度1.8Vカット	サイクル性 (回)
1	本発明	a	d	4.2 V	1.0 V	2400 mWh	225
2	"	a	d	4.0	1.3	2150	280
3	"	a	e	4.1	0.9	2020	270
4	"	a	e	3.9	0.6	1850	205
5	"	a	f	4.3	1.5	2320	230
6	"	a	f	4.0	1.1	2050	260
7	"	a	g	4.2	1.0	2100	250
8	"	a	g	4.0	1.4	1900	210
9	"	b	d	4.2	0.8	2350	245
10	"	b	e	4.0	1.1	2100	285
11	"	c	f	4.0	1.2	2000	290
12	"	c	g	3.9	1.0	1950	305
イ	比較例	a	d	4.0 V	1.8 V	2150 mWh	115
ロ	"	a	e	4.1	1.8	2020	100
ハ	"	a	f	4.0	1.7	2050	125
ニ	"	a	g	4.2	0.4	2100	120
ホ	"	b	d	4.2	1.8	2350	95
ヘ	"	b	e	4.0	1.7	2100	135
ト	"	c	f	4.0	1.8	2000	120
チ	"	c	g	3.9	0.4	1950	140

【0072】実施例1～実施例3の本発明と比較例との比較から明らかなように、本発明の、充放電サイクルにおいて0.5～1.5Vまで放電した後に充電を行う充放電方法を用いたものは比較例に比べて充放電サイクル寿命が長いことが示された。

【0073】

【発明の効果】負極活物質が、 $LixMO_j$ （但し、Mは、Ti、V、Mn、Co、Fe、Ni、Nb及びMoから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表わし、xは0.17～11.25の範囲にあり、そしてjは1.6～4.1の範囲にある）で表わされるリチウム含有遷移金属酸化物であり、正極活物質が、 Li_yNO_z （但し、Nは少なくとも一種の遷移金属を表しかつその遷移金属の少なくとも一種がCo、Mn、Ni、V及びFeから選ばれる少なくとも一種の遷移金属を表し、yは0.2～1.2の範囲にあり、zは1.4～3の範囲にある）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物であり、充電終止電圧を3.5～4.7Vに設定した非水二次電池で、充放電サイクルにおいて、0.5～1.5Vまで

放電した後に充電を行うことにより、大きな充放電容量、長い充放電サイクル寿命を有する非水二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシリンダー電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 1 ポロプロピレン製絶縁封口体
- 2 負極端子を兼ねる負極缶（電池缶）
- 3 負極シート
- 4 セパレーター
- 5 正極シート
- 6 液体非水電解液
- 7 可撓性薄板の弁体
- 8 正極端子を兼ねる正極キャップ
- 9 PTC素子
- 10 封口板
- 11 リング

【図1】

