



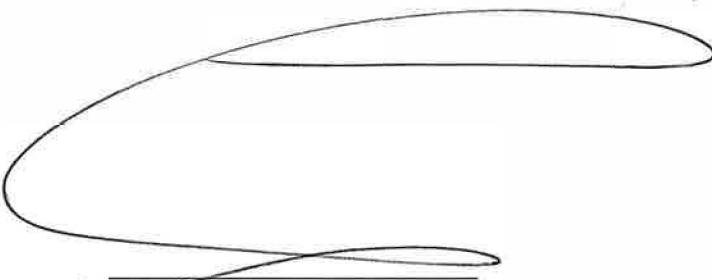
TRANSPERFECT

I, Benjamin Ettinger, hereby certify that I am competent to translate from Japanese to English and that the attached translation is, to the best of my knowledge and belief, a true and accurate translation of the document entitled “**Yasunami**” from Japanese to English.



Benjamin Ettinger

Sworn to before me this
November 27, 2023



Signature, Notary Public

AKASH SABLOK

A Notary Public in and for the
Province of British Columbia
6108 Fraser Street, Vancouver, BC
Canada V5W 3A1 www.sablok.com

No advice sought or given.
Attested to only but not
drawn

Stamp, Notary Public



LANGUAGE AND TECHNOLOGY SOLUTIONS FOR GLOBAL BUSINESS

1250 BROADWAY, 7TH FLOOR, NEW YORK, NY 10001 | T 212.689.5555 | F 212.689.1059 | WWW.TRANSPERFECT.COM

OFFICES IN 92 CITIES WORLDWIDE

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) **Japanese Unexamined Patent
Application Publication (A)**

(11) Japanese Unexamined Patent
Application Publication Number

H7-122298

(43) Publication date: May 12, 1995

(51) Int. Cl. ⁶	Identification codes	JPO file numbers	FI	Technical indications
H01M 10/40		Z		
4/58				
10/44		Z		
Request for examination: Not yet requested Number of claims: 9 OL (Total of 15 pages)				
(21) Application number	Japanese Patent Application H5-263696	(71) Applicant	000005201 FUJIFILM Corporation 210 Nakanuma, Minamiashigara-shi, Kanagawa- ken	
(22) Date of application	October 21, 1993	(72) Inventor	Shoichiro YASUNAMI c/o FUJIFILM Corporation 210 Nakanuma, Minamiashigara-shi, Kanagawa- ken	

(54) (TITLE OF THE INVENTION) METHOD FOR CHARGING AND DISCHARGING A NON-AQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57) (ABSTRACT)

(PROBLEM) Provide a non-aqueous secondary battery having a large discharge capacity, a high discharge operating voltage, and good charge/discharge cycle characteristics, and a method for charging and discharging the same.

(MEANS FOR SOLVING) Non-aqueous secondary battery that adopts a method whereby charging is performed after discharging to 0.5 to 1.5 V during the charge/discharge cycle of a non-aqueous secondary battery in which the negative electrode active material is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_xMO_j (where M represents at least one type of transition metal selected from among Ti, V, Mn, Co, Fe, Ni, Nb, and Mo, x is within the range of 0.17 to 11.25, and j is within the range of 1.6 to 4.1), the positive electrode active material is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_yNO_z (where N represents at least one type of transition metal, and at least one type of these transition metals represents at least one type of transition metal selected from among Co, Mn, Ni, V, and Fe, y is within the range of 0.2 to 1.2, and z is within the range of 1.4 to 3), and the end-of-charge voltage is set to 3.5 to 4.7 V.

(SCOPE OF PATENT CLAIMS)

(CLAIM 1) Method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery comprising non-aqueous electrolyte containing positive electrode active material, negative electrode active material, and lithium chloride, wherein said negative electrode active material is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_xMO_j (where M represents at least one type of transition metal selected from among Ti, V, Mn, Co, Fe, Ni, Nb, and Mo, x is within the range of 0.17 to 11.25, and j is within the range of 1.6 to 4.1), and said positive electrode active material is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_yNO_z (where N represents at least one type of transition metal, and at least one type of these transition metals represents at least one type of transition metal selected from among Co, Mn, Ni, V, and Fe, y is within the range of 0.2 to 1.2, and z is within the range of 1.4 to 3), characterized in that the end-of-charge voltage is 3.5 to 4.7 V, and, during the charge/discharge cycle, charging is performed after discharging to 0.5 to 1.5 V.

(CLAIM 2) Method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery set forth in claim 1, characterized in that the range for the end-of-discharge voltage that is used is 1.5 V or greater and 3.0 V or less.

(CLAIM 3) Method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery set forth in claim 1, characterized in that the range for the end-of-discharge voltage that is used is 0.5 V or greater and less than 1.5 V.

(CLAIM 4) Method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery set forth in claim 1, wherein said negative electrode active material is a transition metal oxide wherein the basic structure of the crystal is changed by insertion of lithium ions, and the changed basic structure of the crystal is not subsequently changed by charging and discharging.

(CLAIM 5) Non-aqueous secondary battery set forth in claim 1, wherein said transition metal oxide prior to insertion of lithium ions is a transition metal oxide represented by Li_pMO_j (where M represents at least one type of transition metal selected from among Ti, V, Mn, Co, Fe, Ni, Cr, Nb, and Mo, p is within the range of 0 to 3.1, and j is within the range of 1.6 to 4.1).

(CLAIM 6) Non-aqueous secondary battery set forth in claim 1 or 2, wherein said negative electrode material is an oxide of transition metal wherein lithium ions have been electrochemically inserted.

(CLAIM 7) Method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery set forth in claim 1, wherein said negative electrode material is obtained by further inserting lithium ions into a lithium-containing transition metal oxide produced by firing.

(CLAIM 8) Method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery set forth in claim 1, wherein said negative electrode material is a lithium-containing 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 within the range of 0 to 3.1, x is within the range of 0.17 to 11.25, q is within the range of 0 to 0.7, and j is within the range of 1.3 to 4.1).

(CLAIM 9) Method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery set forth in claim 1, wherein said positive electrode active material is 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 within the range of 0.5 to 1.2, a is within the range of 0.1 to 0.9, b is within the range of 0.8 to 0.98, c is within the range of 1.6 to 1.96, and z is within the range of 2.01 to 2.3).

(DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION)

(0001)

(FIELD OF INDUSTRIAL APPLICATION) The present invention relates to a method for charging and discharging a non-aqueous secondary battery with improved charge/discharge cycle characteristics.

(0002)

(PRIOR ART) Lithium metal and lithium alloy are representative examples of materials that can be used as the negative electrode material of a non-aqueous secondary battery lithium. However, a problem with the same is that when these are used, the lithium metal grows dendritically during charging and discharging, which poses the risk of internal shorting as well as posing the risk of fire due to the fact that the dendritic metal itself is highly active. To combat this, fired carbonaceous materials have recently been developed that are able to absorb and release lithium. These carbonaceous materials proffer numerous advantages, including relatively low risk of igniting, high charge/discharge capacity, etc. However, a drawback is that, because the material itself is conductive, overcharging or rapid charging can cause lithium metal to precipitate onto the carbonaceous material, again leading to dendritic metal precipitation. A variety of methods have been adopted to avoid this, including modifying the charger or reducing the amount of positive electrode active material so as to prevent overcharging. However, a problem with the latter method is that limiting the amount of *active material* [sic] also winds up limiting the discharge capacity. Furthermore, due to the fact that carbonaceous material has a relatively low density, the latter method also winds up having a low discharge capacity per unit volume. Consequently, discharge capacity ends up being limited in two ways: limited amount of active material and low capacity per unit volume.

(0003) In contrast, other than lithium metal, lithium alloy, and carbonaceous material, other types of negative electrode active materials that are known include: TiS_2 and LiTiS_2 , which are able to absorb and release lithium ions (U.S. Patent No. 3,983,476), WO_2 , which has a rutile structure (U.S. Patent No. 4,198,476), spinel compounds such as $\text{Li}_x\text{Fe}(\text{Fe}_2)\text{O}_4$, etc. (Japanese Unexamined Patent Application Publication S58-220362), electrochemically synthesized lithium compounds of Fe_2O_3 (U.S. Patent No. 4,464,447), lithium compounds of Fe_2O_3 (JUPAP H3-112070), Nb_2O_5 (Japanese Examined Patent Application Publication S62-59412, JUPAP H2-82447), iron oxide, FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , cobalt oxide, CoO , Co_2O_3 , and Co_3O_4 (JUPAP H3-291863).

(0004) Furthermore, examples of known combinations of positive electrode materials and negative electrode materials that are metal chalcogenides include: TiS_2 and LiTiS_2 (U.S. Patent No. 983,476), chemically synthesized $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{LiMn}_{1-s}\text{Me}_s\text{O}_2$ ($0.1 < s < 1$, Me = transition metal; JUPAP S63-210028), chemically synthesized $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_{0.1}$ and $\text{LiCo}_{1-s}\text{Fe}_s\text{O}_2$ ($s = 0.05$ to 0.3 ; JUPAP S63-211564), chemically synthesized $\text{Li}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ and $\text{LiCo}_{1-s}\text{Ni}_s\text{O}_2$ ($s = 0.5$ to 0.9 ; JUPAP H1-294364), V_2O_5 and Nb_2O_5 + lithium metal (JUPAP H2-82447), V_2O_5 or TiS_2 and electrochemically synthesized $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ (U.S. Patent No. 4,464,447; Journal of Power Sources, Vol. 8, p. 289, 1982), $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ for both the positive electrode active material and the negative electrode active material ($0 \leq x < 1$; JUPAP H1-120765; in the specification, the embodiment examples state that the positive electrode active material and the negative electrode active material are the same compound), 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 (JUPAP H3-291863), etc.

(0005) Among these, the best candidate in terms of being the aforesaid negative electrode active material that exhibits high safety, high discharge capacity, and high battery voltage (3 V rating) is a non-aqueous secondary battery using lithium-containing transition metal oxide as the negative electrode active material. However, a major hurdle preventing development of this material is the fact that it exhibits poor cycle characteristics, which has led to strong demand for the improvement of its cycle characteristics.

(0006)

(PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION) The objective of the present invention is to provide a non-aqueous secondary battery having a high battery voltage, a high discharge capacity (high energy density), and a long charge/discharge cycle lifespan, and a method for charging and discharging the same.

(0007)

(MEANS FOR SOLVING THE PROBLEM) The aforesaid objective is achieved by charging after discharging to 0.5 to 1.5 V during the charge/discharge cycle of a non-aqueous secondary battery in which the negative electrode active material is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_xMO_j (where M represents at least one type of transition metal selected from among Ti, V, Mn, Co, Fe, Ni, Nb, and Mo, x is within the range of 0.17 to 11.25, and j is within the range of 1.6 to 4.1), the positive electrode active material is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_yNO_z (where N represents at least one type of transition metal, and at least one type of these transition metals represents at least one type of transition metal selected from among Co, Mn, Ni, V, and Fe, y is within the range of 0.2 to 1.2, and z is within the range of 1.4 to 3), and the end-of-charge voltage is set to 3.5 to 4.7 V.

(0008) For the purposes of the present invention, transition metals include element number 21 (Sc) to element number 30 (Zn), element number 39 (Y) to element number 48 (Cd), and element number 57 (La) to element number 80 (Hg).

(0009) The non-aqueous secondary battery of the present invention has a basic structure comprising positive electrode active material, negative electrode active material, and non-aqueous electrolyte containing lithium salt. The aforesaid negative electrode active material can be either a transition metal oxide that may contain lithium or a material obtained by inserting lithium ions into this transition metal oxide, and is preferably obtained by inserting lithium ions into a transition metal oxide containing lithium (preferably by electrochemical insertion).

(0010) The transition metal oxide used in the present invention prior to insertion of lithium ions (referred to hereafter as the negative electrode active material precursor) is preferably synthesized by mixing two or more types of transition metal compounds in the desired ratio, or by mixing a lithium compound and one or more type of transition metal compound in such a way that the molar ratio of lithium compound to total transition metal compound attains no greater than 3.1. However, transition metal refers to a transition metal including at least one type among Ti, V, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Nb, and Mo. Furthermore, the aforesaid negative electrode active material precursor is preferably synthesized by mixing the lithium compound and the transition metal compound in such a way that the molar ratio of lithium compound to total transition metal compound attains 0.2 to 3.1. For the purposes here, transition metal refers to a transition metal including at least one type among Ti, V, Mn, Co, Ni, and Fe.

(0011) At least one type of transition metal oxide serving as a negative electrode active material precursor in the present invention is represented by Li_pMO_j (where M represents at least one type of transition metal, and at least one type of this transition metal is selected from among Ti, V, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Nb, and Mo, p is within the range of 0 to 3.1, and j is within the range of 1.6 to 4.1).

(0012) The aforesaid negative electrode active material precursor is furthermore preferably $\text{Li}_p\text{M}_1\text{q}_1\text{M}_2\text{q}_2 \dots \text{M}_n\text{q}_n\text{O}_j$ (where $\text{M}_1\text{M}_2 \dots \text{M}_n$ each represent said transition metal, at least one of which represents Ti, V, Mn, Co, Ni, or Fe, p is within the range of 0 to 3.1, $\text{q}_1 + \text{q}_2 + \dots + \text{q}_n = 1$, n is within the range of 1 to 10, and j is within the range of 1.6 to 4.1). Furthermore, in the aforesaid formula, it is even more preferred that p is within the range of 0.2 to 3.1, n is within the range of 1 to 4, and j is within the range of 1.8 to 4.1. It is particularly preferred, in the aforesaid formula, that p is within the range of 0.2 to 3.1, n is within the range of 1 to 3, and j is within the range of 1.8 to 4.1.

(0013) It is advantageous toward the aim of achieving high discharge capacity for the negative electrode active material precursor of the present invention to include at least one or more types of transition metals in which a valence of 5+ to 6+ is stably present, as described above (for example, V, Cr, Nb, or Mo).

(0014) The aforesaid negative electrode active material precursor containing V, etc. is preferably $\text{Li}p\text{M}_1q_1\text{M}_2q_2 \dots \text{M}_nq_n\text{X}_q\text{V}_j\text{O}_j$ (where M is a transition metal, X is V, Cr, Nb, or Mo, p is within the range of 0 to 3.1, $q_1 + q_2 + \dots + q_n + q_v = 1$, n is within the range of 1 to 9, and j is within the range of 1.3 to 4.1). Furthermore, toward the aim of achieving high discharge capacity, it is particularly preferred that these negative electrode active material precursors include at least V. It is even more preferred that the aforesaid negative electrode active material precursor including V is $\text{Li}p\text{M}_1q_1\text{M}_2q_2\text{V}_{1-(q_1+q_2)}\text{O}_j$ (where M is a transition metal, p is within the range of 0.2 to 3.1, $q_1 + q_2$ is within the range of 0 to 0.7, and j is within the range of 1.3 to 4.1). It is most preferred that the aforesaid negative electrode active material precursor including V is $\text{Li}p\text{Co}q\text{V}_1-q\text{O}_j$, $\text{Li}p\text{Ni}q\text{V}_1-q\text{O}_j$ (where p is within the range of 0.3 to 2.2, q is within the range of 0.02 to 0.7, and j is within the range of 1.5 to 2.5).

(0015) $\text{Li}p\text{CoVO}_4$ and $\text{Li}p\text{NiVO}_4$ (where p is within the range of 0.3 to 2.2) can be cited as particularly preferred examples of the negative electrode active material precursor of the present invention. Here, the aforesaid p value is the value prior to starting charging and discharging, which is increased or decreased by charging and discharging. Furthermore, the negative electrode active material consists of this precursor compositional formula with additional lithium content. Because the total transition metal M in the general formulae indicated in the present invention (for example, $\text{Li}p\text{MO}_j$) is set to 1, in the event that a plurality of transition metals should be included, or if using a crystallographic compositional formula, this number can be multiplied by the appropriate integer.

(0016) Specific examples of the most preferred negative electrode active material precursors will be cited below, but the present invention is not limited to these. For example, $\text{LiVO}_{3.1}$, $\text{LiTiO}_{2.3}$, $\text{CoVO}_{3.7}$, LiCoVO_4 , $\text{LiCo}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiNiVO}_{4.0}$, $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{Li}_{1.75}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.4}$, $\text{LiTi}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.9}$, $\text{LiMn}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.5}$, $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiCo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{2.8}$, $\text{LiNi}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{2.8}$, $\text{LiNi}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$, $\text{LiFe}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$, $\text{LiMn}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.0}$, $\text{LiCa}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.2}$, $\text{LiCo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{1.9}$, $\text{LiMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.25}\text{O}_{2.6}$, $\text{LiCr}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.2}$, $\text{LiNb}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$, $\text{LiMo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.0}$, $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{Li}_{0.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{Li}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiCo}_{0.45}\text{Ga}_{0.05}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.2}\text{In}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$, $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.4}\text{Tl}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$, $\text{Li}_{1.03}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$, $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.25}\text{Pb}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{V}_{0.45}\text{O}_{2.1}$, $\text{Li}_{0.96}\text{Ni}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Ag}_{0.05}\text{V}_{0.45}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiCo}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.0}$, $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.4}\text{La}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$,

$\text{LiNi}_{0.2}\text{Cd}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{LiCo}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$, $\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.25}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$, $\text{Li}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{Co}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{V}_{0.4}\text{O}_{2.1}$. Note that the stoichiometric coefficient for oxygen is obtained from the weight of the compound prior to firing and the weight of the compound after firing. For this reason, it is necessary to factor in an error of -10 to 10% of the aforesaid value for the stoichiometric coefficient for oxygen in order to account for the precision of the measurement method.

(0017) The negative electrode active material of the present invention comprises the aforesaid negative electrode active material precursor into which lithium ions have been inserted. Accordingly, the transition metal oxide of the aforesaid negative electrode active material precursor that may contain lithium, or $\text{Li}p$, becomes $\text{Li}x$. In short, x is generally within the range of 0.17 to 11.25 (the amount of increase of lithium due to insertion of lithium ions, or x-p, is generally within the range of 0.17 to 8.15). For example, the negative electrode active material used in the present invention, which is obtained by inserting lithium ions into $\text{Li}p\text{MO}_j$, which serves as the aforesaid preferred negative electrode active material precursor, comprises at least one type of lithium-containing transition metal oxide represented by $\text{Li}x\text{MO}_j$ (where M represents at least one type of transition metal and at least one type of transition metal is selected from among Ti, V, Mn, Co, Fe, Ni, Nb, and Mo, p is within the range of 0 to 3.1, x is within the range of 0.17 to 11.25, and j is within the range of 1.6 to 4.1). x is preferably within the range of 0.26 to 10.2, and x is even more preferably within the range of 0.34 to 9.3. The preferred negative electrode active material comprises at least one type of transition metal oxide represented by $\text{Li}x\text{M}_1q_1\text{V}_{1-q}\text{O}_j$ (where M represents a transition metal, p is within the range of 0 to 3.1, x is within the range of 0.17 to 8.15, q is within the range of 0 to 0.7, and j is within the range of 1.3 to 4.1). x is preferably within the aforesaid range.

(0018) The negative electrode active material of the present invention is preferably obtained by inserting lithium ions into the transition metal oxide and/or the lithium-containing transition metal oxide serving as the negative electrode active material precursor in the manner described below. For example, the preferred method is to react with lithium metal, lithium alloy, butyl lithium, or the like, or to insert lithium ions electrochemically. In the present invention, it is particularly preferred that lithium ions are inserted electrochemically into the transition metal oxide serving as the negative electrode active material precursor. Among these, the most preferred method is to use a lithium-containing transition metal oxide as the negative electrode active material precursor, and to electrochemically insert lithium ions therein. As a method of electrochemically inserting lithium ions, discharge can be conducted in a redox system (such as an open system (electrolysis) or a closed system (battery)) having the intended lithium-containing transition metal oxide as the positive electrode active material (i.e., the negative electrode active material precursor of the present invention) and a non-aqueous electrolyte containing lithium metal or lithium salt as the negative electrode active material. Preferably, lithium ions

can be inserted by conducting charging in a redox system (such as an open system (electrolysis) or a closed system (battery)) having lithium-containing transition metal oxide as the positive electrode active material and non-aqueous electrolyte containing lithium salt and negative electrode active material precursor with a composition different from that of the positive electrode active material as the negative electrode active material.

(0019) There is no particular restriction on the amount of lithium ions inserted; however, 27 to 1340 mAh per 1 g of negative electrode active material precursor (equivalent to 1 to 50 mmol) is preferred. 40 to 1070 mAh (equivalent to 1.5 to 40 mmol) is particularly preferred. 54 to 938 mAh (equivalent to 2 to 35 mmol) is most preferred. There is no particular restriction on the ratio of the aforesaid positive electrode active material and negative electrode active material that is used; however, it is preferable to set the ratio such that each has a similar effective equivalent (an effective equivalent refers to an equivalent that is substantively able to maintain cyclability). At this time, it is also preferred to increase the amount of either the positive electrode active material or the negative electrode active material.

(0020) In the present invention, it is preferred that lithium-containing transition metal oxide in which the basic crystal structure of the precursor has been altered is used as the negative electrode active material, and this altered basic structure is not subsequently altered by charging and discharging. In short, it is preferred that the X-ray diffraction pattern of the negative electrode active material precursor of the present invention is altered by the insertion of lithium ions, but that subsequently it does not substantially change even after repeated charging and discharging.

(0021) For the positive electrode active material used in the present invention, any transition metal oxide capable of releasably storing and releasing lithium ions is acceptable, but lithium-containing transition metal oxide is preferred. Examples of 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. It is preferred that the positive electrode active material and the negative electrode active material have different compositional formulae.

(0022) The lithium-containing transition metal oxide serving as the positive electrode active material of the present invention is preferably synthesized by mixing a lithium compound and one or more types of transition metal compounds in such a way that the molar ratio of lithium compound to total transition metal compound attains 0.3 to 2.2 (where the transition metal is at least one type selected from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, and W). Furthermore, it is preferred that the transition metal is at least one type chosen from among V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni.

(0023) The aforesaid lithium-containing transition metal oxide serving as the positive electrode active material of the present invention can be represented as Li_yMNO_z (where M is a transition metal including at least one type selected from among Co, Mn, Ni, V, and Fe, y is within the range of 0.3 to 1.2, and z is within the range of 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 , $\text{Li}_y\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$, $\text{Li}_y\text{CobFe}_{1-b}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_y\text{MncCo}_2\text{-cO}_4$, $\text{Li}_y\text{MncNi}_2\text{-cO}_4$, $\text{Li}_y\text{MncV}_2\text{-cO}_4$, 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 within the range of 0.5 to 1.2, a is within the range of 0.1 to 0.9, b is within the range of 0.8 to 0.98, c is within the range of 1.6 to 1.96, and z is within the range of 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 , $\text{Li}_y\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$, $\text{Li}_y\text{CobFe}_{1-b}\text{O}_2$, $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_y\text{MncCo}_2\text{-cO}_4$, $\text{Li}_y\text{MncNi}_2\text{-cO}_4$, $\text{Li}_y\text{MncV}_2\text{-cO}_4$, and $\text{Li}_y\text{MncFe}_2\text{-cO}_4$ (where y is within the range of 0.7 to 1.04, a is within the range of 0.1 to 0.9, b is within the range of 0.8 to 0.98, c is within the range of 1.6 to 1.96, and z is within the range of 2.01 to 2.3).

(0026) Most preferred examples of the aforesaid lithium-containing transition 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 $\text{Li}_y\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$ (where y is within the range of 0.7 to 1.1, a is within the range of 0.1 to 0.9, b is within the range of 0.9 to 0.98, and z is within the range of 2.01 to 2.3). Furthermore, it is preferred that y is within the range of 0.7 to 1.04, a is within the range of 0.1 to 0.9, b is within the range of 0.9 to 0.98, and z is within the range of 2.02 to 2.3. Here, the aforesaid y value is the value prior to starting charging and discharging, which is increased or decreased by charging and discharging.

(0027) Particularly preferred examples of compounds used in the present invention will be cited below; however, the present invention is not exclusive thereto. These examples 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 . Although the positive electrode active material oxide used in the present invention may be either crystalline or non-crystalline, a crystalline compound is preferred.

(0028) In the present invention, the aforesaid phrase “the positive electrode active material and the negative electrode active material have different compositional formulae” signifies that:

1. The combination of metal elements differs; and
2. In the case of the example with positive electrode active material $\text{Li}_y\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$ and negative electrode active material $\text{Li}_x\text{CoqV}_{1-q}\text{O}_j$, that y and x, b and q, and z and j do not simultaneously have the same value. In particular, this signifies that b and q and z and j do not simultaneously have the same value.

For the positive electrode active material and the negative electrode active material used in the present invention, it is preferred to combine compounds that each have a different standard oxidation-reduction potential.

(0029) The positive electrode active material of the present

invention can be produced by chemically inserting lithium ions into a transition metal oxide, by electrochemically inserting lithium ions into a transition metal oxide, or by mixing a lithium compound with a transition metal compound and then firing.

(0030) When synthesizing the positive electrode active material of the present invention, an example of how to insert lithium ions into a transition metal oxide is to react either lithium metal, a lithium alloy, or butyl lithium with a transition metal oxide. The particularly preferred method of synthesizing the positive electrode active material used in the present invention is by mixing a lithium compound with a transition metal compound and then firing.

(0031) The firing temperature of the negative electrode active material and its precursor in the present invention need merely be high enough to be able to break apart and melt a portion of the mixed compounds used in this invention; for example, 250 to 2000 °C is preferred, and 300 to 1500 °C is particularly preferred. Synthesis may be performed in a stepped pattern of heating and cooling involving two or more steps. There is no particular restriction on the gas atmosphere used during firing in the present invention; however, in the case of the positive electrode active material, firing should preferably be performed either in the air or in a gas significantly comprised of oxygen (for example, roughly 30% or greater). The negative electrode active material and the precursor thereof may be favorably fired in either the air, a gas not significantly comprised of oxygen (for example, roughly 10% or greater), a gas significantly comprised of oxygen (for example, roughly 30% or greater), or an inert gas (nitrogen gas, argon gas). The negative electrode active material used in the present invention and the precursor thereof may be synthesized by firing after simultaneously mixing the starting materials, or may be synthesized by mixing and firing in a stepped pattern involving two or more steps. For example, synthesizing LiCoVO_4 as the negative electrode active material precursor can be done in one step by mixing together the Li compound, Co compound, and V compound serving as the starting compounds and then firing, or can be done by first synthesizing $\text{Co}_2\text{V}_{207}$ by firing the Co compound and the V compound, and then synthesizing the final product by mixing this with the Li compound and firing again.

(0032) The ratio of the positive electrode active material to the negative electrode active material used in the non-aqueous secondary battery of the present invention can be set arbitrarily according to the type of active materials to be combined.

(0033) The non-aqueous secondary battery of the present invention is discharged during the charge/discharge cycle to a battery voltage of 0.5 to 1.5 V. Two examples of methods for accomplishing this are cited below.

(1) With the usable range for discharge end voltage set to 1.5 V or greater and 3.0 V or less, first discharge to 0.5 to 1.5 V prior to charging, and then perform the next cycle of discharging. In this case, discharging may be performed to this voltage every time during the charge/discharge cycle, or discharging may be performed to 0.5 to 1.5 V after repeating several cycles. In the case of the latter, it is preferred to incorporate an operation for discharging to 0.5

to 1.5 V roughly once every 20 cycles in order to account for decrease in battery capacity due to cycling.

(2) Set the usable range for discharge end voltage to 0.5 V or greater and less than 1.5 V. During the aforesaid discharging to 0.5 to 1.5 V, discharging to 0.7 to 1.5 V is preferred, and discharging to 0.8 to 1.4 V is particularly preferred. There is a risk of melting the current collector, etc. if the discharge end voltage is lower than 0.5 V, and cyclability is impaired if the discharge end voltage is greater than 1.5 V, both of which are undesirable.

(0034) To ensure that the battery voltage performs up to its 3 V rating, the charge end voltage is preferably within a range of 3.5 to 4.7 V, even more preferably 3.7 to 4.5 V, and particularly preferably 3.8 to 4.4 V. Battery voltage decreases if this value is less than 3.5 V, and there is risk of breakdown of the positive electrode active material and electrolyte if this value is greater than 4.7 V, both of which are undesirable.

(0035) The negative electrode active material or precursor thereof and the positive electrode active material of the present invention are preferably synthesized by firing a mixture of the following lithium compounds and transition metal compounds. Examples of lithium compounds include oxygen compounds, oxoacid salts, and halides. Examples of transition metal compounds include monovalent to hexavalent transition metal oxides, transition metal salts of the same, and transition metal complex salts of the same.

(0036) Preferred lithium compounds that can be used in the present invention include lithium oxide, lithium hydroxide, lithium carbonate, 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* [sic], 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, acetylacetonato titanyl, titanium tetrachloride, titanium tetraiodide, ammonium titanyl oxalate, VO_d ($d = 2$ to 2.5 ; the compound with $d = 2.5$ is vanadium pentoxide), VO_d 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, manganese chloride, manganese bromide, manganese iodide, manganese acetylacetonate, iron oxide (divalent, trivalent), triiron tetraoxide, iron hydroxide (divalent, trivalent), iron chloride (divalent, trivalent), iron bromide (divalent, trivalent), iron iodide (divalent, trivalent), iron sulfate (divalent, trivalent), ammonium iron sulfate (divalent, trivalent), iron nitrate (divalent, trivalent), iron phosphate (divalent, trivalent), iron perchlorate, iron

chlorate, iron acetate (divalent, trivalent), iron citrate (divalent, trivalent), ammonium iron citrate (divalent, trivalent), iron oxalate (divalent, trivalent), and ammonium iron oxalate (divalent, trivalent),

(0038) 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 acetonate, 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 oxide acetylacetonate, WO_2 , WO_3 , tungstic acid, ammonium tungstate, and ammonium tungstophosphate.

(0039) Particularly 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 tetraoxide, iron hydroxide (divalent, trivalent), iron acetate (divalent, trivalent), iron citrate (divalent, trivalent), ammonium iron citrate (divalent, trivalent), iron oxalate (divalent, trivalent), ammonium iron 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) Particularly preferred combinations of lithium compounds and transition metal compounds that can be used in the present invention include lithium oxide, lithium hydroxide, lithium carbonate, lithium acetate and VOd ($d = 2$ to 2.5), VOd lithium compounds, ammonium metavanadate, MnO_2 , Mn_2O_3 , manganese hydroxide, manganese carbonate, manganese nitrate, iron oxide (divalent, trivalent), triiron tetraoxide, iron hydroxide (divalent, trivalent) iron acetate (divalent, trivalent), iron citrate (divalent, trivalent), ammonium iron citrate (divalent, trivalent), iron oxalate (divalent, trivalent), ammonium iron 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) In addition to admixing lithium compounds and transition metal compounds, compounds that enhance ion 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 non-crystalline forming agents containing P, B, or Si (for example, P_2O_5 , Li_3PO_4 , H_3BO_3 , SiO_2 , etc.) may also be admixed before firing. Furthermore, alkali metal ions such as Na, K, Mg, or the like, and/or compounds containing Sn, Al, Ga, Ge, Ce, In, Bi, etc. (for example, oxides, hydroxides, carbonates, nitrates, etc. of the same) may also be admixed before firing. Among these, it is preferable to admix with calcium carbonate or P_2O_5 before firing. There is no particular restriction on the amount to admix, but 0.2 to 10 mol % is preferred.

(0042) There is no particular restriction on the average particle size of the positive electrode active material, the negative electrode active material, or the precursors thereof used in the present invention, but an average particle size (D50 particle size) of 0.03 to 50 μm is preferred. Any pulverizer or classifier commonly known in the art can be used to achieve a designated particle size. For example, a mortar, ball mill, vibrating ball mill, planetary ball mill, spiral air flow jet mill, or sieve can be used.

(0043) The chemical formula of the compound produced by the aforesaid firing can be calculated using inductively coupled plasma (ICP) emission spectrometry, but a simple method is to calculate the difference in weight between the powder before and after firing.

(0044) The positive electrode active material and negative electrode active material used in the present invention obtained in the manner described above are compounds in which the valence of the transition metal is likely to change as lithium ions are absorbed and released during charging and discharging. Accordingly, the negative electrode active material of the present invention is fundamentally different in concept from metallic negative electrode active materials

made of lithium metal and lithium alloy and the like, in which charging and discharging causes lithium to precipitate and dissolve. Furthermore, even in comparison with carbonaceous compounds, carbon in a compound clearly does not change valence, and its high conductivity facilitates the precipitation of lithium metal during charging. Consequently, the negative electrode active material of the present invention is a negative electrode active material that differs fundamentally in concept from lithium metals and carbonaceous materials.

(0045) Examples of other materials that can be used together with the negative electrode active material of the present invention include lithium metal, lithium alloy (Al, Al-Mn (U.S. Patent No. 4,820,599), Al-Mg (JUPAP S57-98977), and Al-In, Al-Cd (JUPAP H1-144573), as well as fired carbonaceous compounds able to store and release lithium ions or lithium metal (for example, JUPAP S58-209864, JUPAP S61-214417, JUPAP S62-88269, JUPAP S62-216170, JUPAP S63-13282, JUPAP S63-24555, JUPAP S63-121247, JUPAP S63-121257, JUPAP S63-155568, JUPAP S63-276873, JUPAP S63-314821, JUPAP H1-204361, JUPAP H1-221859, JUPAP H1-274360, etc.). The purpose of adding these lithium metals and lithium alloys is to insert lithium ions into the battery, and not to use the dissolution/precipitation reaction of lithium metal, etc. as a battery reaction.

(0046) A conductive agent, a binder, or a filler can be added into the electrode mixture. Any conductive agent may be used as long as it is made of an electron-conducting material that does not cause a chemical reaction in the assembled battery. Typically, it is possible to add either one or a mixture of several conductive materials such as natural graphite (vein graphite, flake graphite, amorphous graphite, etc.), artificial graphite, carbon black, acetylene black, Ketjen black, carbon fiber or metal (copper, nickel, aluminum, silver (JUPAP S63-148554), etc.) powder, metal fiber, or polyphenylene derivatives (JUPAP S59-20971), etc. A mixture of graphite and acetylene black is preferred. There is no particular restriction on the amount added, but 1 to 50 % by weight is preferred, and 2 to 30 % by weight is particularly preferred. In the case of carbon and graphite, 2 to 15 % by weight is particularly preferred.

(0047) In the case of binders, it is possible to use one or a mixture of several binders such as polysaccharides, thermoplastic resins, and rubber elastic polymers. Preferred examples include starch, polyvinyl alcohol, carboxymethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, regenerated cellulose, diacetyl cellulose, polyvinyl chloride, polyvinylpyrrolidone, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride,

polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), sulfonated EPDM, styrene butadiene rubber, polybutadiene, fluoro rubber, and polyethylene oxide. If using compounds such as polysaccharides containing a functional group that reacts with lithium, the functional group should preferably be inactivated by adding a compound such as an isocyanate group. There is no particular restriction on the amount of binder to add, but 1 to 50 % by weight is preferred, and 2 to 30 % by weight is particularly preferred. Any filler may be added as long as it is made of a fibrous material that does not cause a chemical reaction in the assembled battery. Typically, olefin polymers such as polypropylene or polyethylene, or glass or carbon fibers are used. There is no particular restriction on the amount of filler to add, but 0 to 30 % by weight is preferred.

(0048) The electrolyte typically comprises a solvent and a lithium salt (anion and lithium cation) dissolved in this solvent. Examples of solvents include aprotic organic solvents such as propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, γ -butyrolactone, methyl formate, methyl acetate, 1,2-dimethoxyethane, tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1,3-dioxolane, formamide, dimethylformamide, dioxolane, acetonitrile, nitromethane, ethyl monoglyme, phosphate triester (JUPAP S60-23973), trimethoxymethane (JUPAP S61-4170), dioxolane derivatives (JUPAP S62-15771, JUPAP S62-22372, JUPAP S62-108474), sulfolane (JUPAP S62-31959), 3-methyl-2-oxazolidinone (JUPAP S62-44961), propylene carbonate derivatives (JUPAP S62-290069, JUPAP S62-290071), tetrahydrofuran derivatives (JUPAP S63-32872), ethyl ether (JUPAP S63-62166), 1,3-propane sultone (JUPAP S63-102173), etc., which can be used alone or in combinations of two or more. Examples of lithium salt cations that can be dissolved in these solvents include ClO_4 , BF_4 , PF_6 , CF_3SO_3 , CF_3CO_2 , AsF_6 , SbF_6 , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{B}_{10}\text{C}_{10}\text{O}_{12}^{2-}$ (JUPAP S57-74974), $(1,2\text{-dimethoxyethane})_2\text{ClO}_4^-$ (JUPAP S57-74977), lower fatty-acid carboxylate ions (JUPAP S60-41773), AlCl_4^- , Cl^- , Br^- , I^- (JUPAP S60-247265), anions of chloroborane compounds (JUPAP S61-165957), and tetraphenylborate ions (JUPAP S61-214376). These may be used alone or in combinations of two or more. Among these, the preferred electrolyte is electrolyte containing LiCF_3SO_3 , LiClO_4 ,

LiBF₄ and/or LiPF₆ in a mixture of propylene carbonate or ethylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane and/or diethyl carbonate, or electrolyte containing LiCF₃SO₃, LiClO₄, LiBF₄ and/or LiPF₆ in a mixture of ethylene carbonate, diethyl carbonate, and butylene carbonate.

(0049) There is no particular restriction on the amount of these electrolytes added into the battery; the appropriate amount may be chosen based on the amount of the positive electrode active material and negative electrode active material and the size of the battery. There is no particular restriction on the volume ratio of the solvent; however, in the case of a mixture of propylene carbonate or ethylene carbonate to 1,2-dimethoxyethane and/or diethyl carbonate, a ratio of 0.4:0.6 to 0.5:0.4 (mixture ratio when using both 1,2-dimethoxyethane and diethyl carbonate is 0.4:0.6 to 0.6:0.4) is preferred. There is no particular restriction on the concentration of the supporting electrolyte; however, 0.2 to 3 mol per 1 liter of electrolyte is preferred.

(0050) Apart from an electrolyte solution, it is also possible to use solid electrolytes such as the following. Solid electrolytes are classified as either inorganic solid electrolytes or organic solid electrolytes. Some examples of well-known inorganic solid electrolytes include Li nitrides, halides, oxoacid salts, etc. Among these, Li₃N, LiI, Li₃Ni₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH (JUPAP S49-81899), xLi₃PO₄-(1-x)Li₄SiO₄ (JUPAP S59-60866), Li₂SiS₃ (JUPAP S60-501731), phosphorus sulfide (JUPAP S62-82665), etc. are effective.

(0051) Among organic solid electrolytes, polyethylene oxide derivatives or polymers containing said derivatives (JUPAP S63-135447), polypropylene oxide derivatives or polymers containing said derivatives and polymers containing ion-dissociable groups (JUPAP S62-254302, JUPAP S62-254303, JUPAP S63-193954), a mixture of polymers containing ion-dissociable groups and the aforesaid aprotic electrolyte solution (U.S. Patent No. 4,792,504, U.S. Patent No. 4,830,939, JUPAP S62-22375, JUPAP S62-22376, JUPAP S63-22375, JUPAP S63-22776, JUPAP H1-95117), phosphate ester polymers (JUPAP S61-256573), and polymer matrix materials containing aprotic polar solvent (U.S. Patent No. 4,822,70, U.S. Patent No. 4,830,939, JUPAP S63-239779, Japanese Patent Application Publication H2-30318, JPAP H2-78531) are effective. Another method is to add polyacrylonitrile to the electrolyte solution (JUPAP S62-278774). Another known method is to combine inorganic and organic solid electrolytes (JUPAP S60-1768).

(0052) As a separator, any insulating thin film having a

high ionic permeability and designated mechanical strength can be used. Sheets or nonwoven fabric made of olefin-based polymers such as polyolefin or the like, or glass fiber, or polyethylene or the like, can be used due to their organic solvent resistance and hydrophobicity. The pore size of the separator can be set according to the pore sizes that are commonly used for batteries. For example, a pore size of 0.01 to 10 μm can be used. The thickness of the separator can be set according to the thicknesses that are commonly used for batteries. For example, a thickness of 5 to 300 μm can be used.

(0053) Other compounds may be added into the electrolyte for the purpose of improving the discharging or charging characteristics. For example, it is possible to add pyridine (JUPAP S49-108525), triethyl phosphite (JUPAP S47-4376), triethanolamine (JUPAP S52-72425), cyclic ether (JUPAP S57-152684), ethylene diamine (JUPAP S58-87777), n-glyme (JUPAP S58-87778), hexaphosphate triamide (JUPAP S58-87779), nitrobenzene derivatives (JUPAP S58-214281), sulfur (JUPAP S59-8280), quinoneimine dye (JUPAP S59-68184), N-substituted oxazolidinone and N,N'-substituted imidalidinone (JUPAP S59-154778), ethylene glycol dialkyl ether (JUPAP S59-205167), quaternary ammonium salt (JUPAP S60-30065), polyethylene glycol (JUPAP S60-41773), pyrrole (JUPAP S60-79677), 2-methoxyethanol (JUPAP S60-89075), AlCl₃ (JUPAP S61-88466), monomer of conductive polymer electrode active material (JUPAP S61-161673), triethylene phosphoramidate (JUPAP S61-208758), trialkyl phosphine (JUPAP S62-80976), morpholine (JUPAP S62-80977), aryl compounds with a carbonyl group (JUPAP S62-86673), crown ethers such as 12-crown-4 (Physical Review B, vol. 42, p. 6424 (1990)), hexamethylphosphoric triamide and 4-alkyl morpholine (JUPAP S62-217575), bicyclic tertiary amine (JUPAP S62-217578), oils (JUPAP S62-287580), quaternary phosphonium salt (JUPAP S63-121268), tertiary sulfonium salt (JUPAP S63-121269), etc.

(0054) Halosolvents such as carbon tetrachloride or chlorotrifluoroethylene may be added into the electrolyte solution in order to make the electrolyte solution non-flammable (JUPAP S48-36,632). Carbon gas may be added into the electrolyte solution in order to impart suitability for

hot holding (JUPAP S59-134567).

(0055) Electrolyte solution or solid electrolyte may also be added into the mixture for the positive electrode or the negative electrode. For example, this can be done by adding the aforesaid ion-conductive polymer or nitromethane (JUPAP S48-36633) or electrolyte solution (JUPAP S57-124870).

(0056) The surface of the positive electrode active material may be improved. For example, this can be done by processing the surface of a metal oxide with esterifying agent (JUPAP S55-163779), or by processing with chelating agent (JUPAP S55-163780), or by processing with conductive polymer (JUPAP S58-163188, JUPAP S59-14274), polyethylene oxide (JUPAP S60-97561), etc. Similarly, the surface of the negative electrode active material can also be improved. For example, this can be done by providing an ion-conductive polymer or polyacetylene layer (JUPAP S58-111276) or by processing with LiCl (JUPAP S58-142771), etc.

(0057) The current collector used for the electrode active material can be any electron conductor that does not undergo chemical changes in the assembled battery. For example, as the material for the positive electrode, it is possible to use stainless steel, nickel, aluminum, titanium, baked carbon, etc., as well as aluminum or stainless steel whose surface has been coated with carbon, nickel, titanium, or silver, and as the material for the negative electrode, it is possible to use stainless steel, nickel, copper, titanium, aluminum, baked carbon, etc., as well as steel or stainless steel whose surface has been coated with carbon, nickel, titanium, or silver, as well as Al-Cd alloy, etc. These materials may also be used after oxidizing their surface. Any of various shapes may be used, including foil, film, sheet, net, punched, lathed, porous, foamed, fibrous compact, etc. There is no particular restriction on the thickness, but a thickness of 1 to 500 μm can be used.

(0058) The battery may be given any of various shapes including coin, button, sheet, cylinder, cube, etc. If the battery has a coin or button shape, the mixtures for the positive electrode active material and the negative electrode active material will primarily be used compressed into pellet form. The thickness and diameter of this pellet will be determined by the size of the battery. If the battery has a sheet, cylinder, or cube shape, the mixture for the positive electrode active material and the negative electrode active material will be primarily be used by being coated onto the current collector, dried, and compressed. Any commonly used coating method may be used. Examples of such methods include reverse rolling, direct rolling, blade coating, knife coating, extrusion coating, curtain coating, gravure coating, bar coating, dip coating, and squeeze coating. Blade, knife, and extrusion coating are preferred. Coating is preferably performed at a speed of 0.1 to 100 m/min. Good quality can be achieved in the surface of the coat by selecting one of the aforesaid coating methods according to the solution properties and dryness of the mixture. The thickness, length, and width of the coating

layer will be determined by the size of the battery, but it is particularly preferable for the thickness of the coating layer to be 1 to 2000 μm after drying and compression.

(0059) Any commonly used method of drying or dehydrating a pellet or sheet may be used. Notably, it is preferred to use hot air, vacuum, infrared, far infrared, electron beam, or low-temperature air, either singly or in combination. The temperature is preferably in the range of 80 to 350 $^{\circ}\text{C}$, particularly preferably within the range of 100 to 250 $^{\circ}\text{C}$. Overall battery moisture content is preferably no greater than 2000 ppm, and it is preferred from the perspective of cyclability that the positive electrode mixture, the negative electrode mixture, and the electrolyte each have a moisture content of no greater than 500 ppm. Any pressing method that is commonly used can be used to press the pellet or sheet, with die pressing and calendar pressing being particularly preferred. There is no particular restriction on the pressing pressure, but 0.2 to 3 t/cm² is preferred. In the case of calendar pressing, a pressing speed of 0.1 to 50 m/min is preferred. A pressing temperature of room temperature to 200 $^{\circ}\text{C}$ is preferred.

(0060) A battery canister is formed by inserting said mixture sheet into a canister by rolling or folding, establishing an electrical connection between the canister and the sheet, injecting electrolyte solution, and closing with a sealing plate. At this time, a safety valve can be used as the sealing plate. Apart from a safety valve, any of various previously known safety elements may be provided. For example, a fuse, bimetal, PTC element, or the like may be used as an overcurrent protector element. Methods other than a safety valve can also be adopted to address increased pressure in the battery canister, such as cutting a notch in the battery canister, allowing the gasket to crack, or allowing the sealing plate to crack. The charger can furthermore be furnished with a circuit equipped with overcharging or over-discharging countermeasures. Electrically conductive metal or alloy can be used for the canister and lead plate. For example, metals such as iron, nickel, titanium, chrome, molybdenum, copper, aluminum, etc., or alloys of the same, can be used. Any known method of welding the cap, canister, sheet, and lead plate can be used (for example, DC or AC electrical welding, laser welding, ultrasonic welding). Any previously known compound or mixture, such as asphalt or the like, can be used as sealant for the seal.

(0061)

(EMBODIMENT EXAMPLES) The present invention will be described in greater detail below with reference to concrete examples. However, as long as the spirit of the invention is not exceeded, the present invention is not restricted to these embodiment examples.

(0062) Embodiment example 1

The lithium-containing transition metal oxide negative electrode active materials (a) through (c) were synthesized according to the following materials and firing conditions.

(a) Li_2CO_3 , CoO , and V_2O_5 were mixed together and then fired in the air for 18 hours at 750 $^{\circ}\text{C}$.

(b) CoO and V_2O_5 were mixed together and then fired in the air for 12 hours at 800 $^{\circ}\text{C}$, after which Li_2CO_3 and V_2O_5 were then further added to and mixed into this fired product before being fired in the air for 10 hours at 650 $^{\circ}\text{C}$.

(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 the air for 6 hours at 800 °C.

(0063) 86 parts by weight of the aforesaid negative electrode active material, 3 parts by weight of acetylene black as conductive agent, and 6 parts by weight of graphite were mixed in those proportions, after which 4 parts by weight of styrene-butadiene copolymer (weight ratio = 1:1) and 1 part by weight of carboxymethyl cellulose were added thereto, and kneaded with water as the medium, yielding a slurry. Said slurry was applied to both sides of a copper foil measuring 18 μm in thickness using a doctor blade coater, and then, after drying, compression molded in a calendar press machine to create band-shaped negative electrode sheets (3). The thickness of the negative electrode sheet after compression molding was 124 μm .

(0064) 87 parts by weight of LiCoO_2 as positive electrode active material and 9 parts by weight of graphite as conductive agent were mixed together in those proportions, after which 3 parts by weight of polytetrafluoroethylene as binder and 1 part by weight of sodium polyacrylate were added, and then kneaded with water as a medium, yielding a slurry that was then applied to both sides of a 20 μm thick aluminum foil (support) current collector. After drying said coating, it was compression-molded in a calendar press to create band-shaped positive electrode sheets (5) (220 μm). After spot-welding a lead plate to the ends of each of the aforesaid negative electrode sheets (3) and positive electrode sheets (5), heat treatment was performed for 2 hours at 200 °C in dry air at a temperature of no greater than dew point – 40 °C. Next, the heat-treated positive electrode sheets (5), separators made of microporous polypropylene film (Celgard 2400) (4), heat-treated

negative electrode sheets (3), and separators (4) were laminated in that sequence, and the result was rolled into a roll shape.

(0065) These rolls were then housed in closed-end cylindrical canisters made of nickel-plated steel (2), which simultaneously served as the negative electrode terminal. Next, 1 mol/liter LiPF_6 (isovolume mixture of ethylene carbonate, butylene carbonate, and diethyl carbonate) was injected into the battery canisters as electrolyte solution. Battery covers with a positive terminal electrode (8) were then crimped with a gasket (1), yielding cylindrical batteries. Note that the positive electrode terminals (8) and the positive electrode sheets (5), and the battery canisters (2) and the negative electrode sheets (3) were connected in advance by way of a lead terminal. A cross-section of the cylindrical battery is shown in FIG. 1. Note that 7 is a safety valve.

(0066) The resultant batteries were then subjected to a charge/discharge cycle test at a charging end voltage of 3.9 to 4.3 V and a discharging end voltage of 1.8 V with a current density of 2 mA/cm^2 . The number of cycles required to attain 60% of the initial discharge capacity was deemed the charge/discharge cycle lifespan. For embodiment example 1 of the present invention, prior to charging, discharging was first performed to 0.5 to 1.5 V, after which charging was performed. In the comparative examples, discharging was either not performed prior to charging, or discharging was performed to a discharging end voltage either less than 0.5 V or greater than 1.5 V. The results are shown in TABLE 1.

(0067)

(TABLE 1)

TABLE 1

No.		Negative electrode active material	Charging end voltage	Discharging end voltage prior to charging	Energy density after discharge to 1.8 V	Cyclability (cycles)
1	Present 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	Comparative 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) Embodiment example 2

Cylindrical batteries were prepared in exactly the same manner as embodiment example 1. The resultant batteries were then subjected to a charge/discharge cycle test at

a charging end voltage of 3.9 to 4.3 V and a discharging end voltage of 0.5 to 1.5 V with a current density of 2 mA/cm². The results are shown in TABLE 2.

(0069)

(TABLE 2)

TABLE 2

No.		Negative electrode active material	Charging end voltage (V)	Discharging end voltage (V)	Energy density after discharge to 1.8 V	Cyclability (cycles)
1	Present 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	Comparative 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) Embodiment example 3

As shown in TABLE 3, cylindrical batteries were produced in exactly the same was as embodiment example 1, with the sole exception that, instead of using LiCoO₂ for the positive electrode active material, (d) LiNiO₂, (e) LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂, (f)

LiCo_{0.95}V_{0.05}O_{2.05}, and (g) LiMn₂O₄ were used, respectively. The resultant batteries were then subjected to the same charge/discharge cycle test as embodiment example 1. The results are shown in TABLE 3.

(0071)

(TABLE 3)

TABLE 3

No.		Negative electrode active material	Positive electrode active material	Charging end voltage	Discharging end voltage prior to charging	Energy density after discharge to 1.8 V	Cyclability (cycles)
1	Present 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
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
a	Comparative 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) Comparing the present invention with the comparative example in embodiment example 1 through embodiment example 3 clearly indicates that the battery of the present invention, in which charging is only performed after first having discharged to 0.5 to 1.5 V during the charge/discharge cycle, has a longer charge/discharge cycle lifespan than the comparative examples.

(0073)

(EFFECT OF THE PRESENT INVENTION) Because charging is performed after discharging to 0.5 to 1.5 V during the charge/discharge cycle of a non-aqueous secondary battery in which the negative electrode active material is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_xMO_j (where M represents at least one type of transition metal selected from among Ti, V, Mn, Co, Fe, Ni, Nb, and Mo, x is within the range of 0.17 to 11.25, and j is within the range of 1.6 to 4.1), the positive electrode active material is a lithium-containing transition metal oxide represented by Li_yNO_z (where N represents at least one type of transition metal, and at least one type of these transition metals represents at least one type of transition metal selected from among Co, Mn, Ni, V, and Fe, y is within the range of 0.2 to 1.2, and z is within the range of 1.4 to 3), and the

end-of-charge voltage is set to 3.5 to 4.7 V, it is possible to obtain a non-aqueous secondary battery with greater charging capacity and longer charge/discharge cycle lifespan.

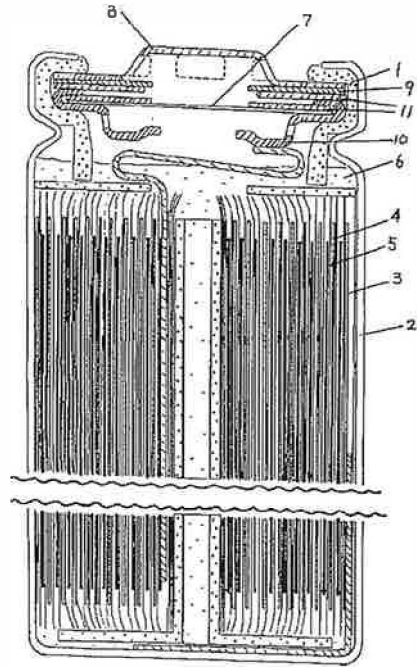
(BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS)

(FIG. 1) Cross-section of the cylindrical battery used in the embodiment examples.

(DESCRIPTION OF THE SYMBOLS)

- 1 Polypropylene insulated sealant
- 2 Negative electrode canister also serving as negative electrode terminal (battery canister)
- 3 Negative electrode sheet
- 4 Separator
- 5 Positive electrode sheet
- 6 Liquid non-aqueous electrolyte solution
- 7 Valve made of pliable thin plate
- 8 Positive electrode cap also serving as positive electrode 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 90 L (全 15数)

(21)出願番号 特願平5-263696

(22)出願日 平成5年(1993)10月21日

(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

(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、 $LixMO_j$ (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、該正極活物質が、 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まで放電した後充電を行う方法を取り入れた非水二次電池

1

2

【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_xMO_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_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0.2～1.2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まで放電した後には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_pMO_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、 $\text{Li}_x\text{MqV}_{1-q}\text{O}_j$ （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0.17～11.25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_yCoO_2 、 Li 50

NiO_2 、 $\text{Li}_y\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Co}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Ni}_{2-c}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{V}_{2-c}\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_y\text{Mn}_c\text{Fe}_{2-c}\text{O}_4$ （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）、 $\text{Li}_x\text{Fe}(\text{Fe}_2)_4\text{O}_4$ 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。

5

【0014】上記V等を含む負極活物質前駆体としては、 $\text{Li}_p\text{M}_1\text{q}_1\text{M}_2\text{q}_2 \cdots \text{M}_n\text{q}_n\text{Xq}_v\text{O}_j$ （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、 $\text{Li}_p\text{Mq}_1\text{Mq}_2\text{V}_{1-(q_1+q_2)}\text{O}_j$ （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、 $\text{Li}_p\text{CoqV}_{1-q}\text{O}_j$ 、 $\text{Li}_p\text{Ni}_q\text{V}_{1-q}\text{O}_j$ （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、 Li_pCoVO_4 や Li_pNiVO_4 （ここで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、 Li_pMO_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、 $\text{LiVO}_{3.1}$ 、 $\text{LiTiO}_{2.3}$ 、 $\text{CoVO}_{3.7}$ 、 LiCoVO_4 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiNiVO}_{4.0}$ 、 $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{Li}_{1.75}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.4}$ 、 $\text{LiTi}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.9}$ 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.5}$ 、 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiCo}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{LiNi}_{0.25}\text{V}_{0.75}\text{O}_{2.8}$ 、 $\text{LiNi}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{LiFe}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{LiMn}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.0}$ 、 $\text{LiCa}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{LiCo}_{0.75}\text{V}_{0.25}\text{O}_{1.9}$ 、 $\text{LiMn}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.25}\text{O}_{2.6}$ 、 $\text{LiCr}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.2}$ 、 $\text{LiNb}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.1}$ 、 $\text{LiMo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{O}_{3.0}$ 、 $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{Li}_{0.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{0.9}\text{K}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}\text{Ni}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiCo}_{0.45}\text{Ga}_{0.05}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{0.9}\text{Ni}_{0.2}\text{In}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Co}_{0.4}\text{Ta}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$ 、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ge}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.3}$ 、 $\text{Li}_{0.98}\text{Co}_{0.25}\text{Pb}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Bi}_{0.05}\text{V}_{0.45}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{Li}_{0.96}\text{Ni}_{0.25}\text{Zr}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Ag}_{0.05}\text{V}_{0.45}\text{O}$

6

$_{2.1}$ 、 $\text{LiCo}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.0}$ 、 $\text{Li}_{1.01}\text{Co}_{0.4}\text{La}_{0.1}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Cd}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{LiCo}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_{1.03}\text{Co}_{0.2}\text{Sm}_{0.3}\text{V}_{0.5}\text{O}_{2.1}$ 、 $\text{Li}_{0.85}\text{Na}_{0.15}\text{Co}_{0.4}\text{Ge}_{0.2}\text{V}_{0.4}\text{O}_{2.1}$ 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 Li_pMO_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、 Li_xMO_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、 $\text{Li}_x\text{MqV}_{1-q}\text{O}_j$ （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 、 $\text{Li}_y\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{CobFe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncCo}_2\text{-cO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncNi}_2\text{-cO}_4$ 、

$\text{Li}_y\text{MncV}_2\text{-cO}_4$ 及び $\text{Li}_y\text{MncFe}_2\text{-cO}_4$ 、そして $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ と MnO_2 との混合物、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_3$ と MnO_2 との混合物、及び $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_3$ 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 、 $\text{Li}_y\text{CoaNi}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{CobV}_{1-b}\text{O}_z$ 、 $\text{Li}_y\text{CobFe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncCo}_2\text{-cO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncNi}_2\text{-cO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncV}_2\text{-cO}_4$ 、 $\text{Li}_y\text{MncFe}_2\text{-cO}_4$ （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。本発明で使用する正極活物質は、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Co₂V₂O₇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せら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 사용할 ことができ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、燐酸リチウム、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、蓚酸リチウム、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、六弗化燐酸リチウム、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 ことができる好ましい遷移金属化合物としては、TiO₂、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、蓚酸チタニルアンモニウム、VO_d (d=2～2.5 d=2.5の化合物は五酸化バナジウム)、VO_d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、オキソ硫酸バナジウム、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、MnO₂、Mn₂O₃、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、燐酸マンガン、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、蓚酸マンガン、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】 Co_2O_3 、 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、蓚酸コバルト、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、蓚酸、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、蓚酸銅、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、蓚酸ニオブ、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 、 LiMoO_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】本発明で使用する事ができる特に好ましい遷移金属化合物としては、 TiO_2 、稼酸チタニルアンモニウム、 VOd ($d=2\sim 5$)、 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、稼酸マンガン、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)、稼酸鉄 (2、3 価)、稼酸鉄アンモニウム (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、稼酸コバルト、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 、 $LiMoO_4$ 、 WO_2 、 WO_3 を挙げる事ができる。

【0040】本発明で使用する事ができ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=2~2.5)、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)、蓚酸鉄(2,3価)、蓚酸鉄アンモニウム(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 、 $LiMoO_4$ 、 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、蓚酸カルシウム、クエン酸カルシウム、リン酸カルシウム）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などを含む化合物（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、遷移金属の価数が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1-2221859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】電極合剤には、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、ポリビニルグロリド、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^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^{2-}$ （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 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ （特開昭49-81899号公報）、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ （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レ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ルアミド（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公報)、あるいはLiCl(特開昭58-142771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、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、1~500 μ m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

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、1~2000 μ m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 $^{\circ}$ Cの範囲が好ましく、特に100~250 $^{\circ}$ C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 $^{\circ}$ C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) Li₂CO₃、CoO及びV₂O₅を混合し、空气中、750 $^{\circ}$ Cで18時間焼成した。

(b) CoO及びV₂O₅を混合し、空气中、800 $^{\circ}$ Cで12時間焼成後、さらにこの焼成物にLi₂CO₃及びV₂O₅を加え混合した後650 $^{\circ}$ C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、空气中 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 以下の乾燥空气中で 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 1mol/l リットル・ 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asket（1）を介してかし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 2mA/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
に示した。

【0069】

【表2】

表 2

23

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 mAh	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 mAh	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、 Li_xMO_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1.610～4.1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0.2～1.2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】

