

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3717544号

(P3717544)

(45) 発行日 平成17年11月16日(2005.11.16)

(24) 登録日 平成17年9月9日(2005.9.9)

(51) Int. Cl.⁷

F I

HO 1 M 4/58

HO 1 M 4/58

HO 1 M 4/02

HO 1 M 4/02

C

HO 1 M 10/40

HO 1 M 10/40

Z

請求項の数 7 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平7-78295	(73) 特許権者	000001889
(22) 出願日	平成7年3月8日(1995.3.8)		三洋電機株式会社
(65) 公開番号	特開平8-250119		大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(43) 公開日	平成8年9月27日(1996.9.27)	(74) 代理人	100095762
審査請求日	平成12年3月14日(2000.3.14)		弁理士 松尾 智弘
		(72) 発明者	上原 真弓
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	小路 良浩
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
		(72) 発明者	山崎 幹也
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 $L i_x N i_{0.5} C o_{0.5} O_a A_w$ (式中、AはS、Se及びTeよりなる群から選ばれた少なくとも一種のカルコゲン、 $0.4 < x < 1.3$ (但し、xは充放電前の値であり、充放電により変化する)、 $1.8 < a + w < 2.2$ 、 $0.05 < w < 0.6$ である)で表されるカルコゲン化物を正極活物質とするリチウム二次電池。

【請求項2】

式 $L i_x N i_{0.5} C o_{0.5} O_a S_w$ (式中、 $0.4 < x < 1.3$ (但し、xは充放電前の値であり、充放電により変化する)、 $1.8 < a + w < 2.2$ 、 $0.05 < w < 0.6$ である)で表されるカルコゲン化物を正極活物質とするリチウム二次電池。

10

【請求項3】

式 $L i_x N i_{0.5} C o_{0.5} O_a S_w$ (式中、 $0.4 < x < 1.3$ (但し、xは充放電前の値であり、充放電により変化する)、 $1.8 < a + w < 2.2$ 、 $0.07 < w < 0.5$ である)で表されるカルコゲン化物を正極活物質とするリチウム二次電池。

【請求項4】

式 $L i_x M n_2 O_a A_w$ (式中、AはS、Se及びTeよりなる群から選ばれた少なくとも一種のカルコゲン、 $0.86 < x < 1.3$ (但し、xは充放電前の値であり、充放電により変化する)、 $3.6 < a + w < 4.4$ 、 $0.05 < w < 0.5$ である)で表されるカルコゲン化物を正極活物質とするリチウム二次電池。

【請求項5】

20

式 $Li_x Mn_2 O_a S_w$ (式中、 $0.86 < x < 1.3$ (但し、 x は充放電前の値であり、充放電により変化する)、 $3.6 < a + w < 4.4$ 、 $0.05 < w < 0.5$ である)で表されるカルコゲン化合物を正極活物質とするリチウム二次電池。

【請求項6】

式 $VO_a A_w$ (式中、 A は S 、 Se 及び Te よりなる群から選ばれた少なくとも一種のカルコゲン、 $1.5 < a + w < 3$ 、 $0.05 < w < 0.5$ である)で表されるカルコゲン化合物を正極活物質とするリチウム二次電池。

【請求項7】

式 $VO_a S_w$ (式中、 $1.5 < a + w < 3$ 、 $0.05 < w < 0.5$ である)で表されるカルコゲン化合物を正極活物質とするリチウム二次電池。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、リチウム二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とした、正極活物質の充放電サイクル時の安定性の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、リチウム二次電池が、水の分解電圧を考慮する必要がなく、正極活物質を適宜選定することにより高電圧化を達成することが可能であることから、注目されつつある。

20

【0003】

この種の電池の代表的な正極活物質としては、容易に作製することができるとともに、容量が大きいことから、 $LiNiO_2$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 V_2O_5 などの金属酸化物が主に使用されている。

【0004】

しかしながら、これらの金属酸化物を正極活物質として使用したリチウム二次電池には、充放電サイクル特性が未だ実用上充分満足できる程度のものではないという問題がある。これは、これらの金属酸化物は、その結晶構造が不安定なために、充放電サイクル時のリチウムの吸蔵及び放出の繰り返しに伴い崩壊し易いことによるものである。

【0005】

30

本発明は、この問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、これらの金属酸化物の充放電サイクル時の安定性を改善することにより、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池(本発明電池)は、下式(1)~(3)のいずれかで表されるカルコゲン化合物を正極活物質とするものである。

【0007】

式(1): $Li_x Ni_{0.5} Co_{0.5} O_a A_w$ (式中、 A は S 、 Se 及び Te よりなる群から選ばれた少なくとも一種のカルコゲン、 $0.4 < x < 1.3$ (但し、 x は充放電前の値であり、充放電により変化する)、 $1.8 < a + w < 2.2$ 、 $0.05 < w < 0.6$ である)

40

【0009】

式(2): $Li_x Mn_2 O_a A_w$ (式中、 A は S 、 Se 及び Te よりなる群から選ばれた少なくとも一種のカルコゲン、 $0.86 < x < 1.3$ (但し、 x は充放電前の値であり、充放電により変化する)、 $3.6 < a + w < 4.4$ 、 $0.05 < w < 0.5$ である)

【0010】

式(3): $VO_a A_w$ (式中、 A は S 、 Se 及び Te よりなる群から選ばれた少なくとも一種のカルコゲン、 $1.5 < a + w < 3$ 、 $0.05 < w < 0.5$ である)

【0011】

50

各式で表されるカルコゲン化物のうち、式中のAがS（イオウ）であるカルコゲン化物が、充放電サイクル時の安定性に優れており、好ましい。なかでも、式（1）中のAがSであるカルコゲン化物は、充放電サイクル特性に極めて優れる。特に、式（1）中のAがSであり、且つwの値が0.07～0.5の範囲内にあるカルコゲン化物が最も好ましい。

【0012】

本発明の特徴は、充放電サイクル時の安定性に問題があった従来の金属酸化物に代えて、酸素の一部を特定のカルコゲン（S、Se及びTeの少なくとも一種）で所定量置換してなるカルコゲン化物を正極活物質として使用する点にある。それゆえ、負極材料、非水電解質など、電池を構成する他の部材については、従来リチウム二次電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いることが可能である。

10

【0013】

例えば、負極材料としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質又は金属リチウムを使用することができる。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料及びリチウム合金（リチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金）が例示される。

【0014】

また、非水電解質として液体電解質を使用する場合の溶媒としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの高誘電率溶媒や、これらとジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒が、同溶質としては、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ が、それぞれ例示される。また、固体電解質を使用することも可能である。

20

【0015】

【作用】

酸化物中の酸素の一部をS、Se及びTeより選ばれた少なくとも一種のカルコゲンで所定量置換してなる特定のカルコゲン化物が正極活物質として使用されているので、本発明電池は、無置換の酸化物を正極活物質として使用した従来のリチウム二次電池に比べて、充放電サイクル特性に優れる。これは、酸素の一部を酸素よりも共有結合性の高いカルコゲンで置換したことにより、正極活物質の結晶構造が安定化したためと考えられる。

30

【0016】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0017】

（実施例1）

扁平型のリチウム二次電池（本発明電池）を組み立てた。

【0018】

〔正極〕

$LiOH$ と $Ni(OH)_2$ と $Co(OH)_2$ と Li_2Se とをモル比18:10:10:1で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_{1.95}Se_{0.05}$ で表される正極活物質を得た。

40

【0019】

次いで、この正極活物質と導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を2トン/cm²の成型圧で直径20mmの円盤状に加圧成型した後、250°Cで2時間熱処理して正極を作製した。

50

【 0 0 2 0 】

〔 負 極 〕

所定の厚みを有する金属リチウム圧延板を直径 2 0 m m の円盤状に打ち抜いて負極を作製した。

【 0 0 2 1 】

〔 非水系電解液 〕

プロピレンカーボネートと 1 , 2 - ジメトキシエタンとの体積比 1 : 1 の混合溶媒に、過塩素酸リチウムを 1 M (モル / リットル) の割合で溶かして非水電解液を調製した。

【 0 0 2 2 】

〔 電池の組立 〕

以上の正負極及び非水電解液を用いて扁平型の本発明電池 B A 1 を組み立てた (電池寸法 : 直径 2 4 . 0 m m 、厚さ 3 . 0 m m) 。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜を使用し、これに先の非水電解液を含浸させた。

10

【 0 0 2 3 】

図 1 は、作製した本発明電池 B A 1 を模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池 B A 1 は、正極 1 、負極 2 、これら両電極 1 , 2 を互いに離間するセパレータ 3 、正極缶 4 、負極缶 5 、正極集電体 6 、負極集電体 7 及びポリプロピレン製の絶縁パッキング 8 などからなる。

【 0 0 2 4 】

正極 1 及び負極 2 は、非水電解液を含浸したセパレータ 3 を介して対向して正負極缶 4 , 5 が形成する電池ケース内に収納されており、正極 1 は正極集電体 6 を介して正極缶 4 に、又負極 2 は負極集電体 7 を介して負極缶 5 に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶 4 及び負極缶 5 の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

20

【 0 0 2 5 】

(実施例 2)

LiOH と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2Te とをモル比 1 8 : 1 0 : 1 0 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 7 5 0 ° C で 2 0 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{Te}_{0.05}$ で表される正極活物質を得た。

30

【 0 0 2 6 】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 B A 2 を組み立てた。

【 0 0 2 7 】

(実施例 3)

LiOH と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2S とをモル比 1 8 : 1 0 : 1 0 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 7 5 0 ° C で 2 0 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{S}_{0.05}$ で表される正極活物質を得た。

【 0 0 2 8 】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 B A 3 を組み立てた。

40

【 0 0 2 9 】

(比較例 1)

LiOH と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ とをモル比 2 : 1 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 7 5 0 ° C で 2 0 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。

【 0 0 3 0 】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較電池 B C 1 を組み立てた。

50

【0031】

(参考例1)

Li_2CO_3 と Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2Se とをモル比 9 : 5 : 10 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 850°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{Se}_{0.05}$ で表される正極活物質を得た。

【0032】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、参考電池 B A 4 を組み立てた。

【0033】

(参考例2)

Li_2CO_3 と Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2Te とをモル比 9 : 5 : 10 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 850°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{Te}_{0.05}$ で表される正極活物質を得た。

【0034】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、参考電池 B A 5 を組み立てた。

【0035】

(参考例3)

Li_2CO_3 と Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2S とをモル比 9 : 5 : 10 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 850°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{S}_{0.05}$ で表される正極活物質を得た。

【0036】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、参考電池 B A 6 を組み立てた。

【0037】

(参考例4)

Li_2CO_3 と Fe_2O_3 と TiO_2 とをモル比 2 : 1 : 2 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 850°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。

【0038】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、参考電池 B C 2 を組み立てた。

【0039】

(実施例4)

Li_2CO_3 と MnO_2 と Li_2Se とをモル比 9 : 40 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.95}\text{Se}_{0.05}$ で表される正極活物質を得た。

【0040】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 B A 7 を組み立てた。

【0041】

(実施例5)

Li_2CO_3 と MnO_2 と Li_2Te とをモル比 9 : 40 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.95}\text{Te}_{0.05}$ で表される正極活物質を得た。

【0042】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 B A 8 を組み立てた。

【0043】

(実施例6)

10

20

30

40

50

Li_2CO_3 と MnO_2 と Li_2S とをモル比 9 : 40 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750 °C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.95}\text{S}_{0.05}$ で表される正極活物質を得た。

【0044】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 BA 9 を組み立てた。

【0045】

(比較例 2)

Li_2CO_3 と MnO_2 とをモル比 1 : 4 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750 °C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 LiMn_2O_4 で表される正極活物質を得た。

10

【0046】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較電池 BC 3 を組み立てた。

【0047】

(実施例 7)

V_2O_5 と V_2Se_3 とをモル比 29 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 600 °C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{V}_2\text{O}_{4.9}\text{Se}_{0.1}$ で表される正極活物質を得た。

【0048】

20

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 BA 10 を組み立てた。

【0049】

(実施例 8)

V_2O_5 と V_2Te_3 とをモル比 29 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 600 °C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{V}_2\text{O}_{4.9}\text{Te}_{0.1}$ で表される正極活物質を得た。

【0050】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 BA 11 を組み立てた。

30

【0051】

(実施例 9)

V_2O_5 と V_2S_3 とをモル比 29 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 600 °C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{V}_2\text{O}_{4.9}\text{S}_{0.1}$ で表される正極活物質を得た。

【0052】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 BA 12 を組み立てた。

【0053】

(比較例 3)

40

V_2O_5 を正極活物質として用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較電池 BC 4 を組み立てた。

【0054】

〔充放電サイクル試験〕

本発明電池 BA 1 ~ BA 3, BA 7 ~ BA 12、参考電池 BA 4 ~ BA 6, BC 2 及び比較電池 BC 1, BC 3, BC 4 について、充電電流密度 1 mA/cm^2 で 4.3 V まで放電した後、放電電流密度 3 mA/cm^2 で 2.5 V まで放電する工程を 1 サイクルとする充放電サイクル試験を行い、1 サイクル目の放電容量及び 150 サイクル目の放電容量を求めた。結果を表 1 に示す。

【0055】

50

【表1】

	正極活物質	1サイクル目の放電容量 (mAh)	150サイクル目の放電容量 (mAh)	容量減少量 (mAh)
BA1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{Se}_{0.05}$	166	78	88
BA2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{Te}_{0.05}$	166	78	88
BA3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{S}_{0.05}$	166	90	76
BC1	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	170	70	100
BA4	$\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{Se}_{0.05}$	150	65	85
BA5	$\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{Te}_{0.05}$	150	65	85
BA6	$\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{S}_{0.05}$	150	85	65
BC2	$\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$	155	60	95
BA7	$\text{LiMn}_2\text{O}_3.95\text{Se}_{0.05}$	150	65	85
BA8	$\text{LiMn}_2\text{O}_3.95\text{Te}_{0.05}$	150	65	85
BA9	$\text{LiMn}_2\text{O}_3.95\text{S}_{0.05}$	150	85	65
BC3	LiMn_2O_4	160	60	100
BA10	$\text{V}_2\text{O}_4.9\text{Se}_{0.1}$	145	59	86
BA11	$\text{V}_2\text{O}_4.9\text{Te}_{0.1}$	145	58	87
BA12	$\text{V}_2\text{O}_4.9\text{S}_{0.1}$	145	62	83
BC4	V_2O_5	150	52	98

【0056】

表1に示すように、金属酸化物中の酸素の一部を特定のカルコゲン（Se、Te又はS）で置換したカルコゲン化物を正極活物質として使用した本発明電池BA1～BA3、BA7～BA9、BA10～BA12は、各対応する比較電池BC1、BC3、BC4に比べて、150サイクル目の放電容量が大きい。これは、金属酸化物中の酸素の一部を特定のカルコゲンで置換したことにより、結晶構造が安定化し、充放電サイクル時の正極活物質の崩壊が抑制されたためと考えられる。

【0057】

(実施例10)

LiOH と Ni(OH)_2 と Co(OH)_2 と Li_2Se とをモル比8:5:5:1で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい

10

20

30

40

50

乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.9}\text{Se}_{0.1}$ で表される正極活物質を得た。

【0058】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA13を組み立てた。

【0059】

(実施例11)

LiOH と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2Se とをモル比4:5:5:3で乳鉢にて混合した後、この混合物を乾燥空気雰囲気下にて、 750°C で20時間熱処理し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ で表される正極活物質を得た。次いで、石川式らいかい乳鉢中で粉碎して正極活物質を得た。

10

【0060】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA14を組み立てた。

【0061】

(実施例12)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2Se とをモル比1:1:1で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ で表される正極活物質を得た。

【0062】

20

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA15を組み立てた。

【0063】

(実施例13)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2Se とをモル比5:5:6で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ で表される正極活物質を得た。

【0064】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA16を組み立てた。

30

【0065】

(比較例4)

LiOH と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2Se とをモル比94:50:50:3で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.97}\text{Se}_{0.03}$ で表される正極活物質を得た。

【0066】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC5を組み立てた。

【0067】

40

(比較例5)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2Se とをモル比50:50:62で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{Li}_{1.24}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{1.38}\text{Se}_{0.62}$ で表される正極活物質を得た。

【0068】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC6を組み立てた。

【0069】

〔充放電サイクル試験〕

本発明電池BA13~BA16及び比較電池BC5, BC6について先と同じ条件で充放

50

電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び150サイクル目の放電容量を求めた。結果を表2に示す。表2には、本発明電池BA1及び比較電池BC1の1サイクル目の放電容量及び150サイクル目の放電容量も、表1より転記して示してある。

【0070】

【表2】

	式 $\text{Li}_x \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{2-w} \text{Se}_w$ 中のwの値	1サイクル目の放電容量 (mAh)	150サイクル目の放電容量 (mAh)	容量減少量 (mAh)
BC1	0	70	70	0
BC5	0.03	68	70	8
BA1	0.05	66	78	8
BA13	0.1	60	85	7
BA14	0.3	50	85	5
BA15	0.5	40	85	5
BA16	0.6	10	78	2
BC6	0.62	7	65	3

【0071】

表2より、式 $\text{Li}_x \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{2-w} \text{Se}_w$ 中のwの値が0.05未満のカルコゲン化合物は、容量減少量が大きく、サイクル特性に劣ることが分かる。また、式 $\text{Li}_x \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{2-w} \text{Se}_w$ 中のwの値が0.6より大きいカルコゲン化合物は、容量が小さく、正極活物質として適さない。これらのことより、充放電サイクル特性に優れたリチウ

10

20

30

40

50

ム二次電池を得るためには、式 $\text{Li}_x \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{2-w} \text{Se}_w$ 中の w の値が $0.05 \sim 0.6$ の範囲内にあるカルコゲン化物を使用する必要があることが分かる。

【0072】

(実施例14)

LiOH と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2S とをモル比 $86 : 50 : 50 : 7$ で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiNi}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{1.93} \text{S}_{0.07}$ で表される正極活物質を得た。

【0073】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA17 10を組み立てた。

【0074】

(実施例15)

LiOH と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2S とをモル比 $8 : 5 : 5 : 1$ で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiNi}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{1.9} \text{S}_{0.1}$ で表される正極活物質を得た。

【0075】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA18 20を組み立てた。

【0076】

(実施例16)

LiOH と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2S とをモル比 $4 : 5 : 5 : 3$ で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiNi}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{1.7} \text{S}_{0.3}$ で表される正極活物質を得た。

【0077】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA19 20を組み立てた。

【0078】

(実施例17)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2S とをモル比 $1 : 1 : 1$ で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiNi}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{1.5} \text{S}_{0.5}$ で表される正極活物質を得た。 30

【0079】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA20 30を組み立てた。

【0080】

(実施例18)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2S とをモル比 $10 : 10 : 11$ で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{Li}_{1.1} \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{1.45} \text{S}_{0.55}$ で表される正極活物質を得た。 40

【0081】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA21 40を組み立てた。

【0082】

(実施例19)

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Li_2S とをモル比 $5 : 5 : 6$ で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 750°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{Li}_{1.2} \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{1.4} \text{S}_{0.6}$ で表される正極活物質を得た。

【0083】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA22 50

を組み立てた。

【0084】

(比較例6)

LiOHとNi(OH)₂とCo(OH)₂とLi₂Sとをモル比94:50:50:3で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_{1.97}S_{0.03}で表される正極活物質を得た。

【0085】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC7を組み立てた。

【0086】

(比較例7)

Ni(OH)₂とCo(OH)₂とLi₂Sとをモル比50:50:62で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式Li_{1.24}Ni_{0.5}Co_{0.5}O_{1.38}S_{0.62}で表される正極活物質を得た。

【0087】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC8を組み立てた。

【0088】

〔充放電サイクル試験〕

本発明電池BA17~BA22及び比較電池BC7, BC8について先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び150サイクル目の放電容量を求めた。結果を表3に示す。表3には、本発明電池BA3及び比較電池BC1の1サイクル目の放電容量及び150サイクル目の放電容量も、表1より転記して示してある。

【0089】

【表3】

10

20

	式 $\text{Li}_x \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{2-w} \text{S}_w$ 中のwの値	1サイクル目の放電 容量 (mAh)	150サイクル目の 放電容量 (mAh)	容量減少量 (mAh)
BC1	0	170	70	100
BC7	0.03	168	70	98
BA3	0.05	166	90	76
BA17	0.07	162	120	42
BA18	0.1	160	140	20
BA19	0.3	150	130	20
BA20	0.5	140	120	20
BA21	0.55	130	110	20
BA22	0.6	110	90	20
BC8	0.62	75	65	10

10

20

30

40

【0090】

表3より、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を得るためには、式 $\text{Li}_x \text{Ni}_{0.5} \text{Co}_{0.5} \text{O}_{2-w} \text{S}_w$ 中のwの値が0.05~0.6、好ましくは0.07~0.5の範囲内にあるカルコゲン化物を使用する必要があることが分かる。

【0091】

(参考例5)

$\text{Li}_2 \text{CO}_3$ と $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ と TiO_2 と $\text{Li}_2 \text{Se}$ とをモル比8:5:10:2で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて850°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5} \text{Ti}_{0.5} \text{O}_{1.9} \text{Se}_{0.1}$ で表される正極活物質を得た。

【0092】

50

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、参考電池 B A 2 3 を組み立てた。

【0093】

(参考例 6)

Li_2CO_3 と Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2Se とをモル比 4 : 5 : 10 : 6 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 850°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.7}\text{Se}_{0.3}$ で表される正極活物質を得た。

【0094】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、参考電池 B A 2 4 を組み立てた。

【0095】

(参考例 7)

Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2Se とをモル比 1 : 2 : 2 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 850°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.5}\text{Se}_{0.5}$ で表される正極活物質を得た。

【0096】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、参考電池 B A 2 5 を組み立てた。

【0097】

(参考例 8)

Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2Se とをモル比 5 : 10 : 12 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 850°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.4}\text{Se}_{0.6}$ で表される正極活物質を得た。

【0098】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、参考電池 B A 2 6 を組み立てた。

【0099】

(参考例 9)

Li_2CO_3 と Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2Se とをモル比 47 : 25 : 50 : 3 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 850°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.97}\text{Se}_{0.03}$ で表される正極活物質を得た。

【0100】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、参考電池 B C 9 を組み立てた。

【0101】

(参考例 10)

Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2Se とをモル比 25 : 50 : 62 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 850°C で 20 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{Li}_{1.24}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.38}\text{Se}_{0.62}$ で表される正極活物質を得た。

【0102】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、参考電池 B C 10 を組み立てた。

【0103】

[充放電サイクル試験]

参考電池 B A 2 3 ~ B A 2 6 , B C 9 , B C 10 について先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の 1 サイクル目の放電容量及び 150 サイクル目の放電容量を求めた。結果を表 4 に示す。表 4 には、参考電池 B A 4 , B C 2 の 1 サイクル目の放電容量及び 150 サイクル目の放電容量も、表 1 より転記して示してある。

【0104】

10

20

30

40

50

【表 4】

式 $\text{Li}_x \text{Fe}_{0.5} \text{Ti}_{0.5} \text{O}_{2-w} \text{Se}_w$ 中のwの値	1サイクル目の放電 容量 (mAh)	150サイクル目の 放電容量 (mAh)	容量減少量 (mAh)
BC2	155	60	95
BC9	152	60	92
BA4	150	65	85
BA23	138	73	65
BA24	118	70	48
BA25	115	70	45
BA26	110	65	45
BC10	75	58	17

10

20

30

40

【0105】

表4より、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を得るためには、式 $\text{Li}_x \text{Fe}_{0.5} \text{Ti}_{0.5} \text{O}_{2-w} \text{Se}_w$ 中のwの値が0.05~0.6の範囲内にあるカルコゲン化物を使用する必要があることが分かる。

【0106】

(参考例11)

$\text{Li}_2 \text{CO}_3$ と $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ と TiO_2 と $\text{Li}_2 \text{S}$ とをモル比8:5:10:2で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて850°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5} \text{Ti}_{0.5} \text{O}_{1.9} \text{S}_{0.1}$ で表される正極活物質を得た。

50

【0107】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、参考電池BA27を組み立てた。

【0108】

(参考例12)

Li_2CO_3 と Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2S とをモル比4:5:10:6で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて850°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.7}\text{S}_{0.3}$ で表される正極活物質を得た。

【0109】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、参考電池BA28を組み立てた。 10

【0110】

(参考例13)

Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2S とをモル比1:2:2で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて850°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.5}\text{S}_{0.5}$ で表される正極活物質を得た。

【0111】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、参考電池BA29を組み立てた。

【0112】

(参考例14)

Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2S とをモル比5:10:12で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて850°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.4}\text{S}_{0.6}$ で表される正極活物質を得た。

【0113】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、参考電池BA30を組み立てた。

【0114】

(参考例15)

Li_2CO_3 と Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2S とをモル比47:25:50:3で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて850°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.97}\text{S}_{0.03}$ で表される正極活物質を得た。 30

【0115】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、参考電池BC11を組み立てた。

【0116】

(参考例16)

Fe_2O_3 と TiO_2 と Li_2S とをモル比25:50:62で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて850°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{Li}_{1.24}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{1.38}\text{S}_{0.62}$ で表される正極活物質を得た。 40

【0117】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、参考電池BC12を組み立てた。

【0118】

〔充放電サイクル試験〕

参考電池BA27~BA30, BC11, BC12について先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び150サイクル目の放電容量を求めた。結果を表5に示す。表5には、参考電池BA6, BC2の1サイクル目の放電容量及び150サイクル目の放電容量も、表1より転記して示してある。

【0119】

【表5】

	式 $\text{Li}_x \text{Fe}_{0.5} \text{Ti}_{0.5} \text{O}_{2-w} \text{S}_w$ 中のwの値	1サイクル目の放電 容量 (mAh)	150サイクル目の 放電容量 (mAh)	容量減少量 (mAh)
BC211	0	155	60	95
BC16	0.03	152	60	92
BA27	0.05	150	85	65
BA28	0.1	138	93	45
BA29	0.3	118	88	30
BA30	0.5	115	85	30
BC12	0.62	75	60	15

10

20

30

40

【0120】

表5より、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を得るためには、式 $\text{Li}_x \text{Fe}_{0.5} \text{Ti}_{0.5} \text{O}_{2-w} \text{S}_w$ 中のwの値が0.05~0.6の範囲内にあるカルコゲン化物を使用する必要があることが分かる。

【0121】

(実施例20)

$\text{Li}_2 \text{CO}_3$ と MnO_2 と $\text{Li}_2 \text{Se}$ とをモル比3:20:1で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiMn}_2 \text{O}_{3.9} \text{Se}_{0.1}$ で表される正極活物質を得た。

50

【0122】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA31を組み立てた。

【0123】

(実施例21)

Li_2CO_3 と MnO_2 と Li_2Se とをモル比2:20:3で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.7}\text{Se}_{0.3}$ で表される正極活物質を得た。

【0124】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA32 10を組み立てた。

【0125】

(実施例22)

MnO_2 と Li_2Se とをモル比4:1で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.5}\text{Se}_{0.5}$ で表される正極活物質を得た。

【0126】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA33を組み立てた。

【0127】

(比較例8)

Li_2CO_3 と MnO_2 と Li_2Se とをモル比47:200:3で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.97}\text{Se}_{0.03}$ で表される正極活物質を得た。

【0128】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC13を組み立てた。

【0129】

(比較例9)

MnO_2 と Li_2Se とをモル比50:13で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 30 750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_2\text{O}_{3.48}\text{Se}_{0.52}$ で表される正極活物質を得た。

【0130】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較電池BC14を組み立てた。

【0131】

〔充放電サイクル試験〕

本発明電池BA31~BA33及び比較電池BC13, BC14について先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の1サイクル目の放電容量及び150サイクル目の放電容量を求めた。結果を表6に示す。表6には、本発明電池BA7及び比較電池BC3の 40 1サイクル目の放電容量及び150サイクル目の放電容量も、表1より転記して示してある。

【0132】

【表6】

	式 $\text{Li}_x \text{Mn}_2\text{O}_{4-w} \text{Se}_w$ 中のwの値	1サイクル目の放電 容量 (mA h)	150サイクル目の 放電容量 (mA h)	容量減少量 (mA h)
BC3	0	160	60	100
BC13	0.03	155	60	95
BA7	0.05	150	65	85
BA31	0.1	140	70	70
BA32	0.3	120	72	48
BA33	0.5	110	65	45
BC14	0.52	75	55	20

10

20

30

40

【0133】

表6より、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を得るためには、式 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_{4-w} \text{Se}_w$ 中のwの値が0.05~0.5の範囲内にあるカルコゲン化物を使用する必要があることが分かる。

【0134】

(実施例23)

$\text{Li}_2 \text{CO}_3$ と MnO_2 と $\text{Li}_2 \text{S}$ とをモル比3:20:1で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて750°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiMn}_2 \text{O}_{3.9} \text{S}_{0.1}$ で表される正極活物質を得た。

【0135】

50

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 B A 3 4 を組み立てた。

【 0 1 3 6 】

(実施例 2 4)

Li_2CO_3 と MnO_2 と Li_2S とをモル比 2 : 2 0 : 3 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 7 5 0 ° C で 2 0 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.7}\text{S}_{0.3}$ で表される正極活物質を得た。

【 0 1 3 7 】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 B A 3 5 を組み立てた。

【 0 1 3 8 】

(実施例 2 5)

MnO_2 と Li_2S とをモル比 4 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 7 5 0 ° C で 2 0 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.5}\text{S}_{0.5}$ で表される正極活物質を得た。

【 0 1 3 9 】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 B A 3 6 を組み立てた。

【 0 1 4 0 】

(比較例 1 0)

Li_2CO_3 と MnO_2 と Li_2S とをモル比 4 7 : 2 0 0 : 3 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 7 5 0 ° C で 2 0 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{LiMn}_2\text{O}_{3.97}\text{S}_{0.03}$ で表される正極活物質を得た。

【 0 1 4 1 】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較電池 B C 1 5 を組み立てた。

【 0 1 4 2 】

(比較例 1 1)

MnO_2 と Li_2S とをモル比 5 0 : 1 3 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 7 5 0 ° C で 2 0 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_2\text{O}_{3.48}\text{S}_{0.52}$ で表される正極活物質を得た。

【 0 1 4 3 】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較電池 B C 1 6 を組み立てた。

【 0 1 4 4 】

[充放電サイクル試験]

本発明電池 B A 3 4 ~ B A 3 6 及び比較電池 B C 1 5 , B C 1 6 について先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の 1 サイクル目の放電容量及び 1 5 0 サイクル目の放電容量を求めた。結果を表 7 に示す。表 7 には、本発明電池 B A 9 及び比較電池 B C 3 の 1 サイクル目の放電容量及び 1 5 0 サイクル目の放電容量も、表 1 より転記して示してある。

【 0 1 4 5 】

【 表 7 】

10

20

30

40

	式 $\text{Li}_x \text{Mn}_2\text{O}_{4-w} \text{S}_w$ 中のwの値	1サイクル目の放電 容量 (mA h)	150サイクル目の 放電容量 (mA h)	容量減少量 (mA h)
BC3	0	160	60	100
BC15	0.03	155	60	95
BA9	0.05	150	85	65
BA34	0.1	140	95	45
BA35	0.3	120	95	25
BA36	0.5	110	85	25
BC16	0.52	75	60	15

10

20

30

40

【0146】

表7より、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を得るためには、式 $\text{Li}_x \text{Mn}_2 \text{O}_{4-w} \text{S}_w$ 中のwの値が0.05~0.5の範囲内にあるカルコゲン化物を使用する必要があることが分かる。

【0147】

(実施例26)

$\text{V}_2 \text{O}_5$ と $\text{V}_2 \text{Se}_3$ とをモル比14:1で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて600°Cで20時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $\text{VO}_{2.4} \text{Se}_{0.1}$ で表される正極活物質を得た。

【0148】

50

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 B A 3 7 を組み立てた。

【 0 1 4 9 】

(実施例 2 7)

$V_2 O_5$ と $V_2 S e_3$ とをモル比 4 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 6 0 0 ° C で 2 0 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $V O_{2.2} S e_{0.3}$ で表される正極活物質を得た。

【 0 1 5 0 】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 B A 3 8 を組み立てた。

【 0 1 5 1 】

(実施例 2 8)

$V_2 O_5$ と $V_2 S e_3$ とをモル比 2 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 6 0 0 ° C で 2 0 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $V O_{2.0} S e_{0.5}$ で表される正極活物質を得た。

【 0 1 5 2 】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、本発明電池 B A 3 9 を組み立てた。

【 0 1 5 3 】

(比較例 1 2)

$V_2 O_5$ と $V_2 S e_3$ とをモル比 4 9 : 1 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 6 0 0 ° C で 2 0 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $V O_{2.47} S e_{0.03}$ で表される正極活物質を得た。

【 0 1 5 4 】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較電池 B C 1 7 を組み立てた。

【 0 1 5 5 】

(比較例 1 3)

$V_2 O_5$ と $V_2 S e_3$ とをモル比 4 9 : 2 6 で乳鉢にて混合し、乾燥空気雰囲気下にて 6 0 0 ° C で 2 0 時間熱処理し、石川式らいかい乳鉢にて粉碎して、式 $V O_{1.98} S e_{0.52}$ で表される正極活物質を得た。

【 0 1 5 6 】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、比較電池 B C 1 8 を組み立てた。

【 0 1 5 7 】

〔 充放電サイクル試験 〕

本発明電池 B A 3 7 ~ B A 3 9 及び比較電池 B C 1 7 , B C 1 8 について先と同じ条件で充放電サイクル試験を行い、各電池の 1 サイクル目の放電容量及び 1 5 0 サイクル目の放電容量を求めた。結果を表 8 に示す。表 8 には、本発明電池 B A 1 0 及び比較電池 B C 4 の 1 サイクル目の放電容量及び 1 5 0 サイクル目の放電容量も、表 1 より転記して示して

【 0 1 5 8 】

【 表 8 】

10

20

30

40

	式 $VO_{2.5-w}Se_w$ 中の w の値	1 サイクル目の放電容量 (mA h)	150 サイクル目の放電容量 (mA h)	容量減少量 (mA h)
BC47	0	150	52	98
BC17	0.03	150	52	98
BA10	0.05	145	59	86
BA37	0.1	138	63	75
BA38	0.3	130	63	67
BA39	0.5	120	60	60
BC18	0.52	80	50	30

10

20

30

40

【0159】

表8より、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池を得るためには、式 $VO_{2.5-w}S_w$ 中の w の値が $0.05 \sim 0.5$ の範囲内にあるカルコゲン化物を使用する必要があることが分かる。

【0160】

【発明の効果】

充放電サイクルに対して結晶構造が安定な特定のカルコゲン化物が正極活物質として使用されているので、本発明電池は充放電サイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で組み立てた扁平型のリチウム二次電池の断面図である。

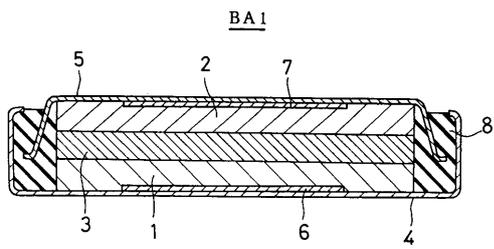
50

【符号の説明】

B A 1 扁平型のリチウム二次電池（本発明電池）

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内
- (72)発明者 斎藤 俊彦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

審査官 天野 斉

- (56)参考文献 特表平04-502228(JP,A)
特開昭62-264559(JP,A)
特開平02-126555(JP,A)
特開平08-171900(JP,A)
特開平07-220719(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01M 4/36-62
H01M 10/40