

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4569126号
(P4569126)

(45) 発行日 平成22年10月27日 (2010.10.27)

(24) 登録日 平成22年8月20日 (2010.8.20)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/44 (2006.01)

H O 1 M 10/44 A

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38 Z

H O 1 M 4/58 (2010.01)

H O 1 M 4/58

H O 1 M 10/05 (2010.01)

H O 1 M 10/40 Z

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2004-57770 (P2004-57770)
 (22) 出願日 平成16年3月2日 (2004.3.2)
 (65) 公開番号 特開2005-251472 (P2005-251472A)
 (43) 公開日 平成17年9月15日 (2005.9.15)
 審査請求日 平成19年2月21日 (2007.2.21)

(73) 特許権者 594017606
 石原 達己
 福岡県福岡市中央区赤坂 3-4-2 2-1
 102
 (73) 特許権者 000005968
 三菱化学株式会社
 東京都港区芝4丁目14番1号
 (74) 代理人 100086911
 弁理士 重野 剛
 (72) 発明者 石原 達己
 大分県大分市鷺野959番地22号
 審査官 後谷 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池の充電方法及び非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主としてアニオンが挿入・脱離される正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液とから少なくとも構成される非水電解液二次電池に充電する方法において、リチウムを参照電極として正極の充電終止電圧を表した場合に $5.3 \sim 5.6$ V と表される電圧まで充電することを特徴とする非水電解液二次電池の充電方法。

【請求項 2】

正極が、炭素質材料を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液二次電池の充電方法。

【請求項 3】

正極が、Cu K 線を用いた粉末 X 線回折パターンにおいて、 $2\theta = 22.3^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{22.3}$ と、 $2\theta = 26.4^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{26.4}$ の強度比 $I_{22.3} / I_{26.4}$ が 0.4 以下である炭素質材料を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液二次電池の充電方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液二次電池の充電方法と、この方法により充電された非水電解液二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つ非水電解液二次電池の開発が進められている。また、非水電解液二次電池の適用分野が拡大するにつれて、その電池特性の改善が要望されている。

【0003】

非水電解液二次電池は、正極及び負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液とから少なくとも構成され、その負極としては、金属リチウム、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な金属及び金属化合物（酸化物、リチウムとの合金などを含む）、炭素質材料が用いられている。

10

【0004】

特に、炭素質材料について、例えばコークス、人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。このような非水系電解液二次電池では、リチウムが金属状態で存在しないためデンドライトの形成が抑制され、電池寿命と安全性を向上させることができる。特に、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池は、高容量化の要求に応えるものとして注目されている。

【0005】

一方、非水電解液二次電池の正極活物質としては、充放電時の反応の形態により、2種類の正極活物質が知られている。

20

【0006】

その1種類目は、結晶の層間等にリチウムイオンが脱離・挿入されることにより、充放電が行われるものであり、例えば、Fe、Co、Ni、Mn、V、Ti等の遷移金属の酸化物、これらの遷移金属とリチウムとの複合酸化物、硫化物等の無機化合物が知られている。具体的には、 MnO 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 等の遷移金属酸化物、基本組成が $LiNiO_2$ であるリチウムニッケル複合酸化物、 $LiCoO_2$ であるリチウムコバルト複合酸化物、 $LiMnO_2$ 又は $LiMnO_4$ であるリチウムマンガン複合酸化物などのリチウムと遷移金属との複合酸化物、 TiS_2 、 FeS などの遷移金属硫化物が挙げられる。中でも、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物などのリチウムと遷移金属との複合酸化物は、高容量と高サイクル特性とを両立させることができることから好適に用いられている。

30

【0007】

その2種類目は、導電性高分子や炭素質材料のような、正極において、主としてアニオンのみが挿入・脱離されるものであり、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリパラフェニレン、黒鉛等が使用できることが知られている。

【0008】

この2種類目の正極活物質を使用する電池においては、電解液中から、正極に例えば PF_6^- 等のアニオンが、負極に Li^+ が挿入されることにより充電が行われ、正極から PF_6^- 等、負極から Li^+ が脱離することにより放電が行われる。このような電池の例として、正極に黒鉛、負極にピッチコークス、電解液にプロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合溶媒に過塩素酸リチウムを溶解させたものを用いたものが、デュアルカーボンセルとして知られている。

40

【0009】

また、非水電解液二次電池の非水電解液の溶媒としては、分解電圧が高い非プロトン性溶媒で高誘電率のものが使用され、例えば、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート等の混合溶媒が用いられる。

【0010】

しかしながら、このような非水電解液二次電池においては、従来、リチウムを参照電極とした場合の正極の電圧として5V以上に電圧を上げると、通常、非水電解液に使用されている溶媒の分解が始まることから、正極への充電が困難であり、二次電池としては容量

50

が低い点が課題であった。

【 0 0 1 1 】

従来知られているもので、正極に対して高電圧まで充電し、かつ放電できた例として、非特許文献 1 に、黒鉛を正極とし、スルホランに LiBF_4 を溶解した電解液を使用し、参照極をリチウムとした場合に 5 . 2 V まで充電できた例が記載されているが、これ以上の電位までの充電は行われていないのが常識であった。

【非特許文献 1】J. Electrochem. Soc., 118(3), 461(1971)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

従って、本発明は、高電圧まで充電することにより、高容量の非水電解液二次電池を実現する非水電解液二次電池の充電方法と、この方法により充電される高容量の非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、高電圧充電による非水電解液二次電池の高容量化について検討した結果、従来、非水電解液二次電池の充電方法において、溶媒分解が起こり、使用不可と考えられていた 5 . 3 ~ 5 . 6 V という高電圧での充電が可能であること、特に炭素正極を組み合わせることで良好な性能が得られることを見出して、本発明を完成させた。

【 0 0 1 4 】

本発明の非水電解液二次電池の充電方法は、主としてアニオンが挿入・脱離される正極と、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵及び放出可能な負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液とから少なくとも構成される非水電解液二次電池に充電する方法において、リチウムを参照電極として正極の充電終止電圧を表した場合に 5 . 3 ~ 5 . 6 V と表される電圧まで充電することを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

本発明において、正極活物質は、炭素質材料よりなることが好ましく（請求項 2）、また、正極は、CuK 線を用いた粉末 X 線回折パターンにおいて、 $2\theta = 22.3^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{2\theta = 22.3}$ と、 $2\theta = 26.4^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{2\theta = 26.4}$ の強度比 $I_{2\theta = 22.3} / I_{2\theta = 26.4}$ が 0 . 4 以下である炭素質材料を含むことが好ましい（請求項 3）。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、従来にない高電圧充電により高容量の非水電解液二次電池が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例（代表例）であり、本発明はその要旨を超えない限り、以下の内容に特定されるものではない。

【 0 0 1 9 】

[非水電解液二次電池の構成]

(1) 正極

正極活物質としては、主としてアニオンが挿入・脱離されるものが用いられる。例えば炭素質材料、導電性高分子等が挙げられ、中でも炭素質材料が、耐電圧が高く、体積当たりのエネルギー密度が高いため好ましい。

【 0 0 2 0 】

正極を構成する炭素質材料としては、例えば、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）や、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物が挙げられる。中でも人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

正極活物質に用いられる炭素質材料は、結晶性が高い炭素質材料であることが好ましい。この結晶性はX線回折、ラマン分析などで評価することができ、例えば、CuK α 線を用いた粉末X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 22.3^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{22.3}$ と、 $2\theta = 26.4^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{26.4}$ の強度比 $I_{22.3} / I_{26.4}$ が0.4以下であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

正極活物質として用いられる黒鉛材料等の炭素質材料のBET法比表面積は、通常 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、レーザー回折・散乱法により求めたメジアン径は、通常 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

10

【 0 0 2 3 】

このような正極活物質を用いて正極を製造する方法については、特に限定されない。例えば、上述の正極活物質に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより製造することができる。また、該正極活物質をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【 0 0 2 4 】

結着剤については、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、特に限定されず、具体例として、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。

20

【 0 0 2 5 】

増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

導電材としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素質材料が挙げられる。特に正極については導電材を含有させるのが好ましい。

【 0 0 2 7 】

正極の製造に用いる溶媒としては、水系でも有機系でも良い。水系溶媒としては、水、アルコール等が挙げられ、有機系溶媒としては、N-メチルピロリドン(NMP)、トルエン等が挙げられる。

30

【 0 0 2 8 】

正極用集電体の材質としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点からアルミニウム箔が好ましい。

【 0 0 2 9 】

(2) 負極

負極材料(負極活物質)としては、金属リチウム又はリチウムイオンを吸蔵及び放出可能なものが用いられる。例えば、

(1) 金属リチウム

(2) 炭素質材料

40

(3) リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な金属及び金属化合物

が挙げられる。このうち、リチウムイオンを吸蔵及び放出可能な金属及び金属化合物としては、より具体的には次のようなものが挙げられる。

(3)-1 酸化錫、酸化アンチモン錫、一酸化珪素、酸化バナジウム等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物

(3)-2 アルミニウム、珪素、錫、アンチモン、鉛、ヒ素、亜鉛、ビスマス、銅、カドミウム、銀、金、白金、パラジウム、マグネシウム、ナトリウム、カリウム等のリチウムと合金化可能な金属

(3)-3 前記金属を含む合金(金属間化合物を含む)

(3)-4 リチウムと合金化可能な金属及び該金属を含む合金とリチウムとの複合金化

50

合物

(3)-5 窒化コバルトリチウム等の窒化金属リチウム

これらの負極材料は1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

【0030】

負極材料としては、中でも炭素質材料が、安全性、コストの点で好ましい。

【0031】

炭素質材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）や、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物などを用いることができる。

【0032】

負極材料として用いられる黒鉛材料等の炭素質材料のBET法比表面積は、通常0.5 m^2/g 以上、25.0 m^2/g 以下であり、レーザー回折・散乱法により求めたメジアン径は、通常1 μm 以上、100 μm 以下であることが好ましい。

【0033】

このような負極材料を用いて負極を製造する方法は特に限定されない。例えば、上記負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができる。この場合には、上述するような正極の製造方法と同様に製造することができる。

【0034】

また、該負極材料に結着剤や導電材などを加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、蒸着・スパッタ・メッキ等の手法で集電体上に負極材料の薄膜を形成することもできる。

【0035】

負極用集電体の材質としては、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

【0036】

(3) 非水電解液

非水電解液の溶媒としては、非プロトン性有機溶媒が使用され、例えばカーボネート類、エーテル類、ケトン類、スルホラン系化合物、ラクトン類、ニトリル類、塩素化炭化水素類、エーテル類、アミン類、エステル類、アミド類、リン酸エステル化合物等を使用することができる。これらの代表的なものを列举すると、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、メチルホルメート、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、 γ - ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、エチルメチルカーボネート、1, 4 - ジオキサン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、1, 3 - ジオキソラン、4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、ブチロニトリル、バレロニトリル、1, 2 - ジクロロエタン、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等が挙げられる。これらの溶媒は1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良いが、比誘電率が20以上である高誘電率溶媒を含むことが好ましい。

【0037】

溶媒としては、特に、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを混合したもの等を用いることが好ましく、通常その混合割合はエチレンカーボネート：ジメチルカーボネート = 1 : 1 ~ 1 : 10（容量比）である。

【0038】

溶質としてのリチウム塩としては、 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 CH_3SO_3Li 、 CF_3SO_3Li 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $LiN(SO_3CF_3)_2$ 等を使用することができ、これらの電解質も1種を単独で用いても良く、2種以上を混

10

20

30

40

50

合して用いても良い。

【0039】

充電により電解液中の溶質濃度が低下し、溶質濃度が0になると、それ以上充電ができなくなるため、正極、負極の容量に見合う量の溶質を電解液中に含有させておく必要がある。溶質濃度が低い場合、電池中に多量の電解液が必要となるため、電解液中の溶質濃度は高い方が好ましい。場合によっては、放電状態において溶質が溶媒中に析出した状態とすることも可能である。このような点から、非水電解液中のリチウム塩の濃度の下限は通常0.05 mol/L以上、好ましくは0.5 mol/L以上、特に好ましくは1 mol/L以上で、上限は通常5 mol/L以下、好ましくは4 mol/L以下、特に好ましくは3 mol/L以下である。この下限を下回ると、伝導度が低下したり、正極、負極の容量に見合う溶質を確保するために多量の電解液を必要とするため、電池の重量当たり又は体積当たりのエネルギー密度が低下しやすい。また、上限を上回ると、溶質が析出したり、伝導度が低下する可能性がある。

10

【0040】

(4) セパレータ

本発明の非水電解液二次電池においては、通常、電極同士の短絡を防止するために、正極と負極との間にセパレータが介装される。本発明の非水電解液二次電池に使用するセパレータの材質や形状は特に限定されないが、上述した非水電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン原料とする多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。

20

【0041】

(5) 電池の製造法

本発明の非水電解液二次電池は、上述した正極、負極及び非水電解液と、必要に応じて用いられるセパレータとを、適切な形状に組み立てることにより製造される。更に、必要に応じて外装ケース等の他の構成要素を用いることも可能である。電池を組み立てる方法は特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択すれば良い。

【0042】

本発明の非水電解液二次電池の形状は特に限定されず、一般的に採用されている各種形状の中から、その用途に応じて適宜選択することができる。形状としては、例えば、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータ입、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータ입、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が挙げられる。非水電解液二次電池は、目的とする電池の形状に合わせ公知の方法により組み立てれば良い。

30

【0043】

[二次電池の充電方法]

本発明においては、リチウムを参照電極として正極の充電終止電圧を表した場合に5.3~5.6Vと表される電圧まで充電することにより高容量の二次電池を実現する。

【0044】

この充電終止電圧の下限は通常5.3V以上、好ましくは5.35V以上、特に好ましくは5.4V以上で、上限は通常5.6V以下、好ましくは5.55V以下、特に好ましくは5.5V以下である。この下限を下回ると、高容量が得ることができず、上限を上回ると、非水電解液の溶媒が分解しやすくなり、好ましくない。

40

【0045】

本発明において、充電は、正極に対し、リチウムを参照電極として上記の状態まで行うことが重要である。負極に黒鉛やシリコン等を使用した場合の電池の充電終止電圧は上記より0.1V程度低い値とする。これは、以下の理由による。即ち、黒鉛やシリコン等は充電端において、リチウムに対し0.1V程度の電圧を有する。従って、正極と、黒鉛やシリコン等の負極を使用した電池の充電終止電圧は、上記の正極に対し、リチウムを参照電極として充電した場合より0.1V程度低くすることにより、正極の充電状態をリチウムを参照電極とした場合と同等とすることができる。

50

【0046】

本発明は、正極への充電方法を規定するものであるが、正極、負極からなる電池への充電の場合には、負極の種類によって充電終止電圧を変え、正極へのリチウムを参照電極とした場合の充電終止電圧を所定の電圧とし、充電端における正極の充電状態を所定の状態とするための充電方法を規定することにより、同様な効果が得られる。

【0047】

充電速度（レート）は速すぎると、正極、負極に十分に充電される前に充電終止電圧に到達するため、十分な容量が得られない。このため、定電流で充電する場合は、通常1C（1Cは、1時間率の放電容量による定格容量を1時間で放電する電流値である。）以下の充電速度で充電を行うことが好ましい。ただし、充電速度は過度に遅いと充電に長時間を要するため、定電流充電の場合0.01C以上とすることが好ましい。なお、充電終止電圧到達後、定電圧で保持しながら充電することも可能である。

10

【0048】

充電時に、電池の温度が過度に高温であると非水電解液の分解が起こりやすくなり、低温であると正極、負極への充電が不十分となりやすいため、通常、充電は室温近辺で行なわれる。

【0049】

このようにして充電して得られる本発明の二次電池の放電方法は、放電速度、使用する負極によっても変わるが、通常、充電状態から1C以下の放電速度で、2～3V程度の値を放電終止電圧として使用することにより、ほぼ定格の放電容量が得られ、例えば、正極活物質当たりの放電容量で60mAh/g以上、特に80～120mAh/g程度の高放電容量を得ることができる。

20

【実施例】

【0050】

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0051】

なお、以下において、リチウムを参照電極とする正極の充電終止電圧を「充電終止電圧（ v_{s-Li} ）」と称す。

【0052】

30

実施例1

正極活物質として、以下の物性の市販の黒鉛粉末を使用した。この黒鉛粉末のCuK線を使用した粉末X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 22.3^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{22.3}$ と、 $2\theta = 26.4^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{26.4}$ の強度比 $I_{22.3}/I_{26.4}$ は0.017であった。また、カタログ値によると、窒素吸着により測定したBET比表面積は $20\text{ m}^2/\text{g}$ 、レーザー回折粒度分布計により測定したメジアン径は $3.4\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0053】

この黒鉛粉末70重量部と、アセチレンブラック95重量%、ポリテトラフルオロエチレン5重量%からなる導電材30重量部とをエタノールを加えて混合したものをステンレスメッシュに圧着して正極とした。ステンレスメッシュ上に圧着された混合物は20mg、黒鉛粉末は14mgであった。このものは電池の組み立て前に、200℃で4時間乾燥した。

40

【0054】

負極として金属リチウム、電解液としてEC（エチレンカーボネート）：DMC（ジメチルカーボネート）＝1：1（容量比）の混合溶媒に LiPF_6 を 1 mol/L で溶解した溶液を用い、ポリプロピレン製多孔質シートをセパレータとして、アルゴンドライボックス中にて半開放型セル型電池を作製した。

【0055】

室温において、この電池に対して1mA（約0.6C）の定電流で充電終止電圧（ v_{s-Li} ）

50

・Li) 5.5 Vまで充電したところ、正極活物質当たりの1回目の充電容量は146 mAh/gであった。1回目の充電の後、1 mAの定電流で2.0 Vまで放電した場合の正極活物質当たりの放電容量は113 mAh/gであった。

【0056】

実施例2

実施例1において、負極として、金属リチウムの代わりに黒鉛系負極を使用した以外は同様に半開放型セルを作製した。

【0057】

この電池に対して1 mA (約0.7 C)の定電流で充電終止電圧(v s . Li) 5.4 Vまで充電したところ、正極活物質当たりの1回目の充電容量は141 mAh/gであつた。1回目の充電の後、1 mAの定電流で2.0 Vまで放電した場合の正極活物質当たりの放電容量は104 mAh/gであった。

10

【0058】

比較例1

実施例1と同様の半開放型セルを作製し、1 mA (約1.8 C)の定電流で充電終止電圧(v s . Li) 4.9 Vまで充電したところ、正極活物質当たりの1回目の充電容量は59 mAh/gであった。1回目の充電の後、1 mAの定電流で3.5 Vまで放電した場合の正極活物質当たりの放電容量は40 mAh/gであった。

【0059】

上記実施例及び比較例の結果から、充電終止電圧(v s . Li)を従来よりも高めることにより、著しく高容量の二次電池を得ることができることが分かる。

20

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明の非水電解液二次電池の用途は特に限定されず、公知の各種の用途に用いることが可能である。具体例としては、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドフォンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、バックアップ電源、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ等を挙げることができる。特に、高電圧充填された本発明のリチウムイオン二次電池は、高容量である。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第01/067536(WO,A1)

特開2001-256966(JP,A)

特表2005-505117(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01M 10/44