[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01M 4/36
H01M 10/40

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98109226.8

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121728C

[22] 申请日 1998.5.22 [21] 申请号 98109226.8
[30] 优先权
[32] 1997. 5.22 [33] JP [31] 132298/1997
[71] 专利权人 松下电器产业株式会社
地址 日本国大阪府
[72] 发明人 佐藤俊忠 美藤靖彦 村田年秀
伊藤修二 松田宏梦 丰口吉德
审查员 田 宏

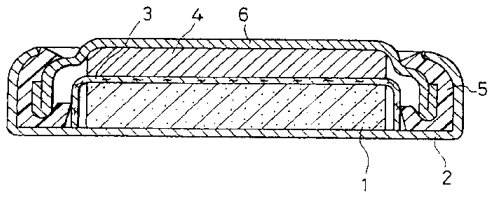
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 刘立平

权利要求书 1 页 说明书 33 页 附图 3 页

[54] 发明名称 非水电解质二次电池

[57] 摘要

本发明公开了一种可形成具优异循环使用寿命的高能量密度非水电解质二次电池的负极活性物质。该负极活性物质由下式表示的化合物组成。$Li_{\kappa}Z_{\varepsilon}X_{\gamma}$（其中，Z 为选自金属及半金属组成的一组元素中的至少二种元素，其至少一种选自由 Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd 及 Pd 组成的 D 组。X 为选自 O、S、Se 及 Te 组成的一组元素中的至少一种元素。$0 < \kappa + \varepsilon + \gamma \leqslant 25$，$0 \leqslant \kappa < 10$，$0 < \varepsilon < 10$，$0 < \gamma \leqslant 8$。）



ISSN1008-4274

1. 一种非水电解质二次电池，其特征在于，所述电池具有可充放电的正极、非水电解质及可充放电的负极，所述负极由以式（1）所表示的化合物组成，

$$Sr_xBa_{1-x}SnO_3 \qquad (1)$$

其中，$0.1 \leqq x \leqq 0.5$。

非水电解质二次电池

本发明涉及一种非水电解质二次电池，特别是，本发明涉及对所述电池负极进行的改善。

为得到一种具有高电压、高能量密度的电池，人们对以锂或锂化合物为负极的非水电解质电池作了广泛的研究。

迄今为止，作为非水电解质电池正极的活性物质，已知有 $LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、V_2O_5、Cr_2O_5、MnO_2、TiS_2、MoS_2等过渡金属的氧化物及硫属化合物。这些化合物具有层状或隧道状构造，并具有可使锂离子出入的晶体结构。另一方面，作为负极活性物质，许多人已研究了金属锂。然而，由于充电时在锂表面析出树枝状锂，所以，其问题是，降低了充放电的效率，或是析出的锂与正极接触，发生内部短路。为解决所述问题，人们研究使用可抑止锂的树枝状生长、并可吸留、放出锂的锂-铝等的锂合金，将该锂合金作为负极。然而，在使用锂合金时，如果反复进行深度的充放电，则导致电极的细微化，所以，其循环使用特性有问题。

因此，有人提出：在铝等金属中，再添加其它元素，作成合金，将该合金作成电极，由此，可以抑止电极的细微化(特开昭 62-119856 号公报，特开平-109562 号公报等)。然而，上述方法仍未能使所述特性得到充分的改善。现在所实用的锂离子电池是采用碳材料作为负极的锂电池，碳材料的容量虽比这些负极活性物质小，但可以可逆地吸留、放出锂、因而，具有优异的循环使用特性及安全性。其中，有许多人建议：为了进一步提高容量，而在负极上使用氧化物。例如，有人提出，晶体性质的 SnO、SnO_2 比起以往的 WO_2 来为具有更高容量的负极材料(特开平 7-122274 号公报，特开平 7-235297 号公报等)，另外，还有人提出，将 $SnSiO_3$ 或 $SnSi_{1-x}P_xO_3$ 等的非晶体氧化物用作负极，可由此改善循环使用特性(特开平 7-288123 号公报)。然而，上述化合物的使用仍未能充分改善特性。

本发明的目的在于，提供一种具有优异的充放电循环特性的非水电解质二次电池用负极。

本发明的其它目的在于，提供一种负极，上述负极可由充电吸留锂，但不发生枝晶现象，其电容量大，且具有优异的充放电循环寿命的负极。

本发明提供了一种非水电解质二次电池，所述电池具有可充放电的正极、非

水电解质及可充放电的负极，所述负极由以式(1)所表示的化合物组成.

$$Li_{\kappa}Z_{\varepsilon}X_{\gamma} \qquad (1)$$

(其中，Z为选自金属及半金属的一组元素中的至少二种元素，其至少一种元素选自由Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag、Zn、Cd及Pd组成的D组。X选自O、S、Se及Te的一组元素中的至少一种元素. $0<\kappa+\varepsilon+\gamma\leq 25$，$0\leq\kappa<10$，$0<\varepsilon<10$，$0<\gamma\leq 8$。)

在本发明的其它较好的方式中，Z由选自上述D组的至少一种元素D和选自由Si、Ge、Sn、Pb、Bi、P、B、Ga、In、Al、As、及Sb组成的A组的至少一种的元素A组成，以式(2)表示之。

$$(A)_{\alpha}(D)_{\beta} \qquad (2)$$

(其中，$0<\alpha$、$0<\beta$、$\alpha+\beta=\varepsilon$)

在本发明的其它较好的方式中，Z由选自上述D组的二种元素D1和D2组成，以式(3)表示之。

$$(D1)_{\delta}(D2)_{\zeta} \qquad (3)$$

(其中，$0<\delta$、$0<\zeta$、$\delta+\zeta=\varepsilon$)

在本发明的其它较好的方式中，Z由选自上述D组的三种元素D1、D2及D3组成，以式(4)表示之.

$$(D1)_{\delta}(D2)_{\zeta}(D3)_{\eta} \qquad (4)$$

(其中，$0<\delta$、$0<\zeta$、$0<\eta$、$\delta+\zeta+\eta=\varepsilon$)

在本发明的其它较好的方式中，Z由选自上述A组的一种元素A和选自前述D组的二种元素D1和D2组成，以式(5)表示之。

$$(A)_{\alpha}(D1)_{\beta-i}(D2)_{i} \qquad (5)$$

(其中，$0<i<\beta$)

再有，式(2)表示的Z由选自上述A组的二种元素A1、A2和选自前述D组的一种元素D组成，以式(6)表示之。

$$(A1)_{\alpha-j}(A2)_{j}(D)_{\beta} \qquad (6)$$

(其中，$0<j<\alpha$)

在上述中，选自前述D组的至少一种元素较好的是碱土类金属元素。

又，选自前述A组的金属较好的是锡。

图1为用于评价本发明的活性物质电极特性的试验电池的纵向剖视示意图.

图2为本发明的实施例使用的圆筒型电池的纵向剖视图.

图 3 为试验电池的第 10 次循环的阴极极化后的负极活性物质的 X 射线衍射图。

本发明的负极活性物质通常在组装入电池之后，可由充电插入锂．若插入锂后的复合化合物的组成以 $Li_\theta Z_\varepsilon X_\gamma$ 表示，则其表示锂的含量 θ 最好是在 $1 \leq \theta < 10$ 的范围。如 $10 \leq \theta$，则循环性能恶化，不实用．如 $\theta < 1$，则其容量减小，也不利。若插入锂，再进而由于充放电，反复进行锂的插入、脱离，则无法完全保持初始的化合物状态．因此，可以认为， Li 、 Z 、及 X 分别以 θ 、 ε 、及 γ 的原子比存在的组合物较为合适。

根据本发明，可以得到高能量密度、无枝晶状导致的短路、具有优异的循环寿命的可靠性高的非水电解质电池。

以下，说明本发明的实施例．但是，本发明并不限于这些实施例．

实施例 1

在本实施例中，就上述式中 X 为氧的化合物、即，氧化物进行研究。

在本实施例中，为研究作为各种氧化物的负极活性物质的电极特性，制作如图 1 所示的试验电池。

将作为导电剂的石墨粉末 3g 及作为粘结剂的聚乙烯粉末 1g 混合于活性物质粉末 6g 中，作成混合剂．将该混合剂 0.1g 加压成型为直径 17.5mm 的圆盘，制得电极 1 。将上述电极 1 置于盒体 2 的中央，其上设置由多孔聚丙烯薄膜组成的隔膜 3 。制得溶解了 1 摩尔/升的过氯酸锂($LiClO_4$)的碳酸乙烯酯和二甲氧基乙烷的体积比 1： 1 的混合溶液。将该混合溶液作为非水电解液，灌注于隔膜上。接着，在电池的内侧贴上直径 17.5mm 的金属锂圆盘 4 、而在外圆周部分装有聚丙烯制密封垫圈 5 的封口板 6 与上述盒体 2 组装起来，封口，作成试验电池。

对该试验电池，以 2mA 的恒定电流，作阴极极化(在将活性物质电极作为负极的场合，则相当于充电)，直至电极相对于锂反电极为 0V 。接着，作阳极极化(相当于放电)，直至电极为 1.5V 。反复进行上述的阴极极化及阳极极化，评价其电极特性。

作为比较例，使用了表 1 所示的以往的金属氧化物及金属硫化物．

在本实施例中，使用了表 2 ~ 7 所示的氧化物．每相当于 1 次循环的 1g 活性物质的放电容量分别示于各个表内。

可以看到，使用了本实施例的氧化物的电池皆进行了充放电．在上述试验电池的第 10 次循环的阴极极化完毕之后，分解该试验电池，未见有任何金属锂的

析出.

从上述结果可以明白，使用本发明的活性物质的电极，因阴极极化而使锂吸留于电极中，因阳极极化而使吸留的锂放出于电极外，所以没有金属锂的析出。

下面，为评价将本发明的活性物质使用于负极的电池的循环特性，制作如图2所示的圆筒型电池。电池的制作顺序如下:

将正极活性物质的 $LiMn_{1.8}Co_{0.2}O_4$ 与 Li_2CO_3、和 Mn_3O_4、 $CoCO_3$ 以一定的摩尔比混合， 900 ℃下加热合成。将分级为 100 目以下的上述合成物作为正极活性物质。对该正极活性物质 100g 添加作为导电剂的碳粉末 10g、作为粘结剂的聚四氟乙烯水性分散液的固体成份 8g、及纯水，作成膏浆状，涂布于钛制心材上，干燥、轧压，得到正极板。

将各种活性物质、作为导电剂的石墨粉末、及作为粘结剂的聚四氟乙烯按重量比 60： 30： 10 的比例混合。使用石油系溶剂，作成膏浆状，涂布于铜制心材上之后， 100 ℃下干燥，制得负极板。隔膜使用多孔性的聚丙烯。

将具有通过点焊连接的、与心材为同一材质的正极引线 14 的正极板 11、具有同样通过点焊连接的、与心材为同一材质的负极引线 15 的负极板 12、及夹于二极板之间的、带状的多孔聚丙烯制的隔膜 13 卷成螺旋状，组成电极组。将该电极组分别在上下二端配以绝缘板 16、 17，插入电槽 18 中。在电槽 18 的上部形成凹槽，制得溶解了 1 摩尔/升的过氯酸锂($LiClO_4$)的碳酸乙烯酯和二甲氧基乙烷的等体积混合溶液，将该混合溶液作为非水电解液，灌注。以装有正极端子 20 的封口板 19 密封，作成电池。

这些电池在温度 30 ℃下，以充放电电流 $1mA/cm^2$、充放电电压 4.3 ~ 2.6V，作充放电的循环试验。

以比较例及实施例的氧化物作为负极的电池第 2 次循环的放电容量为基准，测得第 100 次循环的放电容量保持率，分别示于表 1 ~ 7。

表 1

金属氧化物 金属硫化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
WO2	190	9
Fe_2O_3	185	10
SnO	522	5
$SnSiO_3$	453	20
PbO	453	2
SnS	498	6
PbS	436	3
$SnSi_{0.8}P_{0.2}O_{3.1}$	406	25

表 2

氧化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
Al_2MgO_4	360	90
$MgSnO_3$	550	85
$MgSiO_3$	400	80
$MgPbO_3$	600	90
$MgCdO_2$	350	85
$MgBi_2O_6$	300	80
$MgIn_2O_4$	460	85
$MgZnO_2$	400	90
$MgGa_2O_4$	390	85
Mg_2GeO_4	450	90
Al_2CaO_4	370	90
$CaSnO_3$	570	90
$CaSiO_3$	400	85
$CaPbO_3$	600	90
$CaCdO_2$	390	85
$CaBi_2O_6$	320	80
$CaIn_2O_4$	520	80
$CaZnO_2$	400	90
$CaGa_2O_4$	390	85
Ca_2GeO_4	510	85
Al_2SrO_4	380	85
$SrSnO_3$	630	95
$SrSiO_3$	450	90
$SrPbO_3$	600	85
$SrCdO_2$	400	85
$SrBi_2O_6$	320	90
$SrIn_2O_4$	500	90
$SrZnO_2$	410	85
$SrGa_2O_4$	410	90
Sr_2GeO_4	520	80

表 3

氧化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
Al_2BaO_4	390	85
$BaSnO_3$	400	95
$BaSiO_3$	400	85
$BaPbO_3$	580	90
$BaCdO_2$	390	80
$BaBi_2O_6$	410	80
$BaIn_2O_4$	530	85
$BaZnO_2$	400	85
$BaGa_2O_4$	400	90
Ba_2GeO_4	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SnO_3$	600	95
$Ba_{0.7}Sr_{0.3}SnO_3$	620	95
$Ba_{0.9}Sr_{0.1}SnO_3$	630	95
$Ba_{0.5}Ca_{0.5}SnO_3$	600	90
$Ba_{0.5}Mg_{0.5}SnO_3$	580	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SiO_3$	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}PbO_3$	620	90
$Al_2Na_2O_4$	420	90
Na_2SnO_3	400	90
Na_2SiO_3	400	85
Na_2PbO_3	600	80
Na_2CdO_2	400	85
$Na_2Bi_2O_6$	380	80
$Na_2In_2O_4$	550	85
Na_2ZnO_2	400	85
$Na_2Ga_2O_4$	400	90
Na_4GeO_4	500	85
$Al_2K_2O_4$	430	90
K_2SnO_3	450	90
K_2SiO_3	420	90

表 4

氧化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
K_2PbO_3	580	85
K_2CdO_2	400	85
$K_2Bi_2O_6$	390	80
$K_2In_2O_4$	570	85
K_2ZnO_2	400	85
$K_2Ga_2O_4$	400	90
Rb_4GeO_4	510	85
Rb_2SnO_3	450	90
Rb_2SiO_3	420	90
Rb_2PbO_3	580	85
Rb_2CdO_2	400	85
$Rb_2Bi_2O_6$	390	80
$Rb_2In_2O_4$	570	85
Rb_2ZnO_2	400	85
$Rb_2Ga_2O_4$	400	90
Rb_4GeO_4	510	85
$SrAl_2SnO_5$	550	90
$SrAl_2SiO_5$	400	85
$SrAl_2PbO_5$	600	80
$SrAl_2CdO_4$	350	90
$SrAlBiO_4$	300	85
$SrAlInO_3$	460	80
$SrAl_2ZnO_4$	400	85
$SrAlGaO_3$	390	90
$SrAl_2GeO_4$	450	85
$SrSnAl_2O_5$	360	90
$SrSnSiO_4$	400	85
$SrSnPbO_4$	600	80
$SrSnCdO_3$	350	90
$SrSnBi_2O_7$	300	85

表 5

氧化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$SrSnIn_2O_5$	460	80
$SrSnZnO_3$	400	85
$SrSnGa_2O_5$	390	90
$SrSn_2GeO_4$	450	85
$BaSiAl_2O_5$	360	90
$BaSiSnO_4$	550	85
$BaSiPbO_4$	600	80
$BaSiCdO_3$	350	90
$BaSiBi_2O_7$	300	85
$BaSiIn_2O_5$	460	80
$BaSiZnO_3$	400	85
$BaSiGa_2O_5$	390	90
$BaSi_2GeO_4$	450	85
$BaPbAl_2O_5$	360	90
$BaPbSnO_4$	550	85
$BaPbSiO_4$	400	80
$BaPbCdO_3$	350	90
$BaPbBi_2O_7$	300	85
$BaPbIn_2O_5$	460	80
$BaPbZnO_3$	400	85
$BaPbGa_2O_5$	390	90
$BaPb_2GeO_4$	450	85
$CdAl_2O_4$	360	90
$CdSnO_3$	550	85
$CdSiO_3$	400	80
$CdPbO_3$	600	90
$CdBiO_4$	300	85
$CdIn_2O_4$	460	80
$CdZnO_2$	400	85
$CdGa_2O_4$	390	90

表 6

氧化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
Cd_2GeO_4	450	85
$BaBiAlO_4$	360	90
$BaBi_2SnO_7$	550	85
$BaBi_2SiO_7$	400	80
$BaBi_2PbO_7$	600	90
$BaBi_2CdO_6$	350	85
$BaBiInO_4$	460	80
$BaBi_2ZnO_6$	400	85
$BaBiGaO_4$	390	90
$BaBi_2GeO_4$	450	85
$SrInAlO_3$	360	90
$SrIn_2SnO_5$	550	85
$SrIn_2SiO_5$	400	80
$SrIn_2PbO_5$	600	90
$SrIn_2CdO_4$	350	85
$SrInBiO_4$	300	80
$SrIn_2ZnO_4$	400	85
$SrInGaO_3$	390	90
$SrIn_2GeO_4$	450	85
$ZnAl_2O_4$	360	90
$ZnSnO_4$	550	85
$ZnSiO_4$	400	80
$ZnPbO_3$	600	90
$ZnCdO_2$	350	85
$ZnBi_2O_6$	300	80
$ZnIn_2O_4$	460	85
$ZnGa_2O_4$	390	90
Zn_2GeO_4	450	85
$MgGaAlO_3$	360	90
$MgGa_2SnO_5$	550	85

表 7

氧化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$MgGa_2SiO_7$	400	80
$MgGa_2PbO_5$	600	90
$MgGa_2CdO_4$	350	85
$MgGaBiO_4$	300	80
$MgGaInO_3$	460	85
$MgGa_2ZnO_4$	400	90
$MgGa_2GeO_4$	450	85
$MgGeAl_2O_5$	360	90
$MgGeSnO_4$	550	85
$MgGeSiO_4$	400	80
$MgGePbO_4$	600	90
$MgGeCdO_3$	350	85
$MgGeBi_2O_7$	300	80
$MgGeIn_2O_5$	460	85
$MgGeZnO_3$	400	90
$MgGeGa_2O_5$	390	85

将本发明的活性物质用作负极的电池，比起以往的比较例来，其循环特性得到很大提高。

其次，就上述活性物质良好的循环特性的主要原因作一说明。图3为在负极活性物质中使用了$MgSnO_3$的试验电池在第10次循环的阴极极化(对负极活性物质为充电状态)完毕时的负极活性物质的X射线衍射图。图3中也显示了使用SnO_2的比较例。注意观察$2\theta = 38^0$附近处的峰值，则在比较例中，可以明显观察到表示Li-Sn合金存在的尖锐的峰值。另一方面，在实施例中，可以观察到非常平缓、峰值强度也低的峰值。

上述结果显示，比较例的SnO_2基本上是以Sn和Li的合金化反应进行充放电反应的。可以推测，实施例中的$MgSnO_3$也发生了同样的反应。

然而，X射线衍射图的峰值强度比起比较例来很小，且呈平缓状。因此，可以明白，在$MgSnO_3$中充电时生成的Li-Sn合金的结晶性比起比较例的来，非常低。关于更详细的，虽然还有很多部分未明了，但可认为，该结晶性能的低下却是由于上述D组元素的存在(此时为Mg)防止了所述A组元素(此处为Sn)的凝聚使得反应表面积的减少及惰性化的结果，由此提高了循环特性。

这里，是就有关$MgSnO_3$进行了叙述，但对其它活性物质也可得到同样的结果。

实施例2

在本实施例中，为研究示于表8～表13所示的各种硫化物的负极活性物质的电极特性，制作与实施例1相同的试验电池，在同样的条件下进行评价。其结果分别示于各自的表中。

可知，实施例的电池皆可进行充放电。该试验电池的第10次循环的阴极极化完毕后，分解该试验电池，未见有任何金属锂的析出。

从上述结果可以明白，使用本发明的活性物质的电极，因阴极极化而使锂吸留于电极中，因阳极极化而使吸留的锂放出于电极外，所以没有金属锂的析出。

下面，为评价将各种硫化物使用于负极活性物质的电池的循环特性，制作如同实施例1的圆筒型电池。在同样的条件下进行评价。其结果显示于各自的表中。

表 8

硫化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
Al_2MgS_4	360	90
$MgSnS_3$	550	85
$MgSiS_3$	400	80
$MgPbS_3$	600	90
$MgCdS_2$	350	85
$MgBi_2S_6$	300	80
$MgIn_2S_4$	460	85
$MgZnS_2$	400	90
$MgGa_2S_4$	390	85
Mg_2GeS_4	450	90
Al_2CaS_4	370	90
$CaSnS_3$	580	90
$CaSiS_3$	400	85
$CaPbS_3$	620	90
$CaCdS_2$	380	85
$CaBi_2S_6$	320	80
$CaIn_2S_4$	500	80
$CaZnS_2$	400	90
$CaGa_2S_4$	370	85
Ca_2GeS_4	500	85
Al_2SrS_4	380	85
$SrSnS_3$	600	95
$SrSiS_3$	450	90
$SrPbS_3$	620	85
$SrCdS_2$	400	85
$SrBi_2S_6$	330	90
$SrIn_2S_4$	530	90
$SrZnS_2$	400	85
$SrGa_2S_4$	400	90
Sr_2GeS_4	510	80

表 9

硫化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
Al_2BaS_4	370	85
$BaSnS_3$	410	95
$BaSiS_3$	440	85
$BaPbS_3$	450	90
$BaCdS_2$	390	80
$BaBi_2S_6$	400	80
$BaIn_2S_4$	490	85
$BaZnS_2$	400	85
$BaGa_2S_4$	400	90
Ba_2GeS_4	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.6}SnS_3$	620	95
$Ba_{0.7}Sr_{0.3}SnS_3$	630	95
$Ba_{0.9}Sr_{0.1}SnS_3$	630	95
$Ba_{0.5}Ca_{0.5}SnS_3$	580	90
$Ba_{0.5}Mg_{0.5}SnS_3$	570	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SiS_3$	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}PbS_3$	620	90
$Al_2Na_2S_4$	390	90
Na_2SnS_3	470	90
Na_2SiS_3	420	85
Na_2PbS_3	580	80
Na_2CdS_2	400	85
$Na_2Bi_2S_6$	380	80
$Na_2In_2S_4$	520	85
Na_2ZnS_2	370	85
$Na_2Ga_2S_4$	400	90
Na_4GeS_4	500	85
$Al_2K_2S_4$	400	90
K_2SnS_3	450	90
K_2SiS_3	420	90

表 10

硫化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
K_2PbS_3	580	85
K_2CdS_2	400	85
$K_2Bi_2S_6$	390	80
$K_2In_2S_4$	570	85
K_2ZnS_2	400	85
$K_2Ga_2S_4$	420	90
K_4GeS_4	510	85
$Na_2Al_2SnS_5$	550	90
$Na_2Al_2SiS_5$	400	85
$Na_2Al_2PbS_5$	600	80
$Na_2Al_2CdS_4$	350	90
Na_2AlBiS_4	300	85
Na_2AlInS_3	460	80
$Na_2Al_2ZnS_4$	400	85
Na_2AlGaS_3	390	90
$Na_2Al_2GeS_4$	450	85
$SrSnAl_3S_5$	360	90
$SrSnSiS_4$	400	85
$SrSnPbS_4$	600	80
$SrSnCdS_3$	350	90
$SrSnBi_2S_7$	300	85
$SrSnIn_2S_5$	460	80
$SrSnZnS_3$	400	85
$SrSnGa_2S_5$	390	90
$SrSn_2GeS_4$	450	85
$BaSiAl_2S_5$	360	90
$BaSiSnS_4$	550	85
$BaSiPbS_4$	600	80
$BaSiCdS_3$	350	90
$BaSiBi_2S_7$	300	85

表 11

硫化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$BaSiIn_2S_5$	460	80
$BaSiZnS_3$	400	85
$BaSiGa_2S_5$	390	90
$BaSi_2GeS_4$	450	85
$CaPbAl_2S_5$	360	90
$CaPbSnS_4$	550	85
$CaPbSiS_4$	400	80
$CaPbCdS_3$	350	90
$CaPbBi_2S_7$	300	85
$CaPbIn_2S_5$	460	80
$CaPbZnS_3$	400	85
$CaPbGa_2S_5$	390	90
$CaPb_2GeS_4$	450	85
$CaCdAl_2S_4$	360	90
$CaCdSnS_3$	550	85
$CaCdSiS_3$	400	80
$CaCdPbS_3$	600	90
$CaCdBiS_4$	300	85
$CaCdIn_2S_4$	460	80
$CaCdZnS_2$	400	85
$CaCdGa_2S_5$	390	90
$CaCd_2GeS_5$	450	85
$MgBiAlS_5$	360	90
$MgBi_2SnS_8$	550	85
$MgBi_2SiS_8$	400	80
$MgBi_2PbS_8$	600	90
$MgBi_2CdS_7$	350	85
$MgBiInS_5$	460	80
$MgBi_2ZnS_7$	400	85
$MgBiGaS_5$	390	90

表 12

硫化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$MgBi_2GeS_5$	450	85
K_2InAlS_4	360	90
$K_2In_2SnS_6$	550	85
$K_2In_2SiS_6$	400	80
$K_2In_2PbS_6$	600	90
$K_2In_2CdS_5$	350	85
K_2InBiS_5	300	80
$K_2In_2ZnS_5$	400	85
K_2InGaS_4	390	90
$K_2In_2GeS_5$	450	85
$ZnAl_2S_4$	360	90
$ZnSnS_4$	550	85
$ZnSiSn_4$	400	80
$ZnPbS_3$	600	90
$ZnCdS_2$	350	85
$ZnBi_2S_6$	300	80
$ZnIn_2S_4$	460	85
$ZnGa_2S_4$	390	90
Zn_2GeS_4	450	85
$SrGaAlS_4$	360	90
$SrGa_2SnS_6$	550	85
$SrGa_2SiS_8$	400	80
$SrGa_2PbS_6$	600	90
$SrGa_2CdS_5$	350	85
$SrGaBiS_5$	300	80
$SrGaInS_4$	460	85
$SrGa_2ZnS_5$	400	90
$SrGa_2GeS_5$	450	85
$BaGeAl_2S_6$	360	90
$BaGeSnS_5$	550	85

表 13

硫化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$BaGeSiS_5$	400	80
$BaGePbS_5$	600	90
$BaGeCdS_4$	350	85
$BaGeBi_2S_8$	300	80
$BaGeIn_2S_6$	460	85
$BaGeZnS_4$	400	90
$BaGeGa_2S_6$	390	85

将本发明的各种硫化物用作负极活性物质的电池，比起以往的比较例来，其循环特性得到提高。

实施例 3

在本实施例中，为研究示于表 14 ~ 表 19 所示的各种硒化物的负极活性物质的电极特性，制作与实施例 1 相同的试验电池，在同样的条件下进行评价。

可以明白，本实施例的电池皆可进行充放电。该试验电池的第 10 次循环的阴极极化完毕后，分解该试验电池，未见有任何金属锂的析出。

从上述结果可以明白，使用本发明的活性物质的电极，因阴极极化而使锂吸留于电极中，因阳极极化而使吸留的锂放出于电极外，所以没有金属锂的析出。

下面，为评价将各种硒化物用于负极活性物质时的电池的循环特性，制作如同实施例 1 的圆筒型电池。在同样的条件下进行评价。其结果显示于各自的表中。

表 14

硒化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
Al_2MgSe_4	360	90
$MgSnSe_3$	550	85
$MgSiSe_3$	400	80
$MgPbSe_3$	600	90
$MgCdSe_2$	350	85
$MgBi_2Se_6$	300	80
$MgIn_2Se_4$	460	85
$MgZnSe_2$	400	90
$MgGa_2Se_4$	390	85
Mg_2GeSe_4	450	90
Al_2CaSe_4	370	90
$CaSnSe_3$	570	90
$CaSiSe_3$	400	85
$CaPbSe_3$	600	90
$CaCdSe_2$	390	85
$CaBi_2Se_6$	320	80
$CaIn_2Se_4$	520	80
$CaZnSe_2$	400	90
$CaGa_2Se_4$	390	85
Ca_2GeSe_4	510	85
Al_2SrSe_4	380	85
$SrSnSe_3$	630	95
$SrSiSe_3$	450	90
$SrPbSe_3$	600	85
$SrCdSe_2$	400	85
$SrBi_2Se_6$	320	90
$SrIn_2Se4$	500	90
$SrZnSe_2$	410	85
$SrGa_2Se_4$	410	90
Sr_2GeSe_4	520	80

表 15

硒化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
Al_2BaSe_4	390	85
$BaSnSe_3$	400	95
$BaSiSe_3$	400	85
$BaPbSe_3$	580	90
$BaCdSe_2$	390	80
$BaBi_2Se_6$	410	80
$BaIn_2Se_4$	530	85
$BaZnSe_2$	400	85
$BaGa_2Se_4$	400	90
Ba_2GeSe_4	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SnSe_3$	600	95
$Ba_{0.7}Sr_{0.3}SnSe_3$	620	95
$Ba_{0.9}Sr_{0.1}SnSe_3$	630	95
$Ba_{0.5}Ca_{0.5}SnSe_3$	600	90
$Ba_{0.5}Mg_{0.5}SnSe_3$	580	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SiSe_3$	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}PbSe_3$	620	90
$Al_2Na_2Se_4$	420	90
Na_2SnSe_3	400	90
Na_2SiSe_3	400	85
Na_2PbSe_3	600	80
Na_2CdSe_2	400	85
$Na_2Bi_2Se_6$	380	80
$Na_2In_2Se_4$	550	85
Na_2ZnSe_2	400	85
$Na_2Ga_2Se_4$	400	90
Na_4GeSe_4	500	85
$Al_2K_2Se_4$	430	90
K_2SnSe_3	450	90
K_2SiSe_3	420	90

表 16

硒化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
K_2PbSe_3	580	85
K_2CdSe_2	400	85
$K_2Bi_2Se_6$	390	80
$K_2In_2Se_4$	570	85
K_2ZnSe_2	400	85
$K_2Ga_2Se_4$	400	90
K_4GeSe_4	510	85
$SrAl_2SiSe_6$	400	85
$SrAl_2PbSe_6$	600	80
$SrAl_2CdSe_5$	350	90
$SrAlBiSe_5$	300	85
$SrAlInSe_4$	460	80
$SrAl_2ZnSe_5$	400	85
$SrAlGaSe_4$	390	90
$SrAl_2GeSe_5$	450	85
$BaSnAl_2Se_6$	360	90
$BaSnSiSe_5$	400	85
$BaSnPbSe_5$	600	80
$BaSnCdSe_4$	350	90
$BaSnBi_2Se_8$	300	85
$BaSnIn_2Se_6$	460	80
$BaSnZnSe_4$	400	85
$BaSnGa_2Se_6$	390	90
$BaSn_2GeSe_5$	450	85
$K_2SiAl_2Se_6$	360	90
$K_2SiSnSe_5$	550	85
$K_2SiPbSe_5$	600	80
$K_2SiCdSe_4$	350	90
$K_2SiBi_2Se_8$	300	85
$K_2SiIn_2Se_6$	460	80

表 17

硒化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$K_2SiZnSe_4$	400	85
$K_2SiGa_2Se_6$	390	90
$K_2Si_2GeSe_5$	450	85
$MgPbAl_2Se_6$	360	90
$MgPbSnSe_5$	550	85
$MgPbSiSe_5$	400	80
$MgPbCdSe_4$	350	90
$MgPbBi_2Se_8$	300	85
$MgPbIn_2Se_6$	460	80
$MgPbZnSe_4$	400	85
$MgPbGa_2Se_6$	390	90
$MgPb_2GeSe_5$	450	85
$CdAl_2Se_4$	360	90
$CdSnSe_3$	550	85
$CdSiSe_3$	400	80
$CdPbSe_3$	600	90
$CdBiSe_4$	300	85
$CdIn_2Se_4$	460	80
$CdZnSe_2$	400	85
$CdGa_2Se_4$	390	90
Cd_2GeSe_4	450	85
$CaBiAlSe_5$	360	90
$CaBi_2SnSe_8$	550	85
$CaBi_2SiSe_8$	400	80
$CaBi_2PbSe_8$	600	90
$CaBi_2CdSe_7$	350	85
$CaBiInSe_5$	460	80
$CaBi_2ZnSe_7$	400	85
$CaBiGaSe_5$	390	90
$CaBi_2GeSe_5$	450	85

表 18

硒化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$SrInAlSe_4$	360	90
$SrIn_2SnSe_6$	550	85
$SrIn_2SiSe_6$	400	80
$SrIn_2PbSe_6$	600	90
$SrIn_2CdSe_5$	350	85
$SrInBiSe_5$	300	80
$SrIn_2ZnSe_5$	400	85
$SrInGaSe_4$	390	90
$SrIn_2GeSe_5$	450	85
$ZnAl_2Se_4$	360	90
$ZnSnSe_4$	550	85
$ZnSiSe_4$	400	80
$ZnPbSe_3$	600	90
$ZnCdSe_2$	350	85
$ZnBi_2Se_6$	300	80
$ZnIn_2Se_4$	460	85
$ZnGa_2Se_4$	390	90
Zn_2GeSe_4	450	85
$MgGaAlSe_4$	360	90
$MgGa_2SnSe_6$	550	85
$MgGa_2SiSe_8$	400	80
$MgGa_2PbSe_6$	600	90
$MgGa_2CdSe_5$	350	85
$MgGaBiSe_5$	300	80
$MgGaInSe_4$	460	85
$MgGa_2ZnSe_5$	400	90
$MgGa_2GeSe_5$	450	85
$SrGeAl_2Se_6$	360	90
$SrGeSnSe_5$	550	85

表 19

硒化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$SrGeSiSe_5$	400	80
$SrGePbSe_5$	600	90
$SrGeCdSe_4$	350	85
$SrGeBi_2Se_8$	300	80
$SrGeIn_2Se_6$	460	85
$SrGeZnSe_4$	400	90
$SrGeGa_2Se_6$	390	85

将本发明的各种硒化物用作负极活性物质的电池，比起以往的比较例来，其循环特性得到提高。

实施例 4

在本实施例中，为研究表 20 ~ 表 25 所示的各种碲化物的负极活性物质的电极特性，制作与实施例 1 相同的试验电池，在同样的条件下进行评价。

可以明白，本实施例的电池皆可进行充放电。该试验电池的第 10 次循环的阴极极化完毕后，分解该试验电池，未见有任何金属锂的析出。

从上述结果可以明白，使用本发明的活性物质的电极，因阴极极化而使锂吸留于电极中，因阳极极化而使吸留的锂放出于电极外，所以没有金属锂的析出。

下面，为评价将本发明的碲化物用作负极活性物质的电池的循环特性，制作如同实施例 1 的圆筒型电池。在同样的条件下进行评价。其结果显示于各自的表中。

表 20

碲化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
Al_2MgTe_4	360	90
$MgSnTe_3$	550	85
$MgSiTe_3$	400	80
$MgPbTe_3$	600	90
$MgCdTe_2$	350	85
$MgBi_2Te_6$	300	80
$MgIn_2Te_4$	460	85
$MgZnTe_2$	400	90
$MgGa_2Te_4$	390	85
Mg_2GeTe_4	450	90
Al_2CaTe_4	370	90
$CaSnTe_3$	570	90
$CaSiTe_3$	400	85
$CaPbTe_3$	600	90
$CaCdTe_2$	390	85
$CaBi_2Te_6$	320	80
$CaIn_2Te_4$	520	80
$CaZnTe_2$	400	90
$CaGa_2Te_4$	390	85
Ca_2GeTe_4	510	85
Al_2SrTe_4	380	85
$SrSnTe_3$	630	95
$SrSiTe_3$	450	90
$SrPbTe_3$	600	85
$SrCdTe_2$	400	85
$SrBi_2Te_6$	320	90
$SrIn_2Te_4$	500	90
$SrZnTe_2$	410	85
$SrGa_2Te_4$	410	90
Sr_2GeTe_4	520	80

表 21

碲化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
Al_2BaTe_4	390	85
$BaSnTe_3$	400	95
$BaSiTe_3$	400	85
$BaPbTe_3$	580	90
$BaCdTe_2$	390	80
$BaBi_2Te_6$	410	80
$BaIn_2Te_4$	530	85
$BaZnTe_2$	400	85
$BaGa_2Te_4$	400	90
Ba_2GeTe_4	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SnTe_3$	600	95
$Ba_{0.7}Sr_{0.3}SnTe_3$	620	95
$Ba_{0.9}Sr_{0.1}SnTe_3$	630	95
$Ba_{0.5}Ca_{0.5}SnTe_3$	600	90
$Ba_{0.5}Mg_{0.5}SnTe_3$	580	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}SiTe_3$	500	90
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}PbTe_3$	620	90
$Al_2Na_2Te_4$	420	90
Na_2SnTe_3	400	90
Na_2SiTe_3	400	85
Na_2PbTe_3	600	80
Na_2CdTe_2	400	85
Na_2Bi2Te_6	380	80
$Na_2In_2Te_4$	550	85
Na_2ZnTe_2	400	85
$Na_2Ga_2Te_4$	400	90
Na_4GeTe_4	500	85
$Al_2K_2Te_4$	430	90
K_2SnTe_3	450	90
K_2SiTe_3	420	90

表 22

碲化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
K_2PbTe_3	580	85
K_2CdTe_2	400	85
$K_2Bi_2Te_6$	390	80
$K_2In_2Te_4$	570	85
K_2ZnTe_2	400	85
$K_2Ga_2Te_4$	400	90
K_4GeSe_4	510	85
$SrAl_2SnTe_6$	550	90
$SrAl_2SiTe_6$	400	85
$SrAl_2PbTe_6$	600	80
$SrAl_2CdTe_5$	350	90
$SrAlBiTe_5$	300	85
$SrAlInTe_4$	460	80
$SrAl_2ZnTe_5$	400	85
$SrAlGaTe_4$	390	90
$SrAl_2GeTe_5$	450	85
$BaSnAl_2Te_6$	360	90
$BaSnSiTe_5$	400	85
$BaSnPbTe_5$	600	80
$BaSnCdTe_4$	350	90
$BaSnBi_2Te_8$	300	85
$BaSnIn_2Te_5$	460	80
$BaSnZnTe_4$	400	85
$BaSnGa_2Te_6$	390	90
$BaSn_2GeTe_5$	450	85
$K_2SiAl_2Te_6$	360	90
$K_2SiSnTe_5$	550	85
$K_2SiPbTe_5$	600	80
$K_2SiCdTe_4$	350	90
$K_2SiBi_2Te_8$	300	85

表 23

碲化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$K_2SiIn_2Te_6$	460	80
$K_2SiZnTe_4$	400	85
$K_2SiGa_2Te_6$	390	90
$K_2Si_2GeTe_5$	450	85
$MgPbAl_2Te_6$	360	90
$MgPbSnTe_5$	550	85
$MgPbSiTe_5$	400	80
$MgPbCdTe_4$	350	90
$MgPbBi_2Te_8$	300	85
$MgPbIn_2Te_6$	460	80
$MgPbZnTe_4$	400	85
$MgPbGa_2Te_6$	390	90
$MgPb_2GeTe_5$	450	85
$CdAl_2Te_4$	360	90
$CdSnTe_3$	550	85
$CdSiTe_3$	400	80
$CdPbTe_3$	600	90
$CdBiTe_4$	300	85
$CdIn_2Te_4$	460	80
$CdZnTe_2$	400	85
$CdGa_2Te_4$	390	90
Cd_2GeTe_4	450	85
$SrBiAlTe_5$	360	90
$SrBi_2SnTe_8$	550	85
$SrBi_2SiTe_8$	400	80
$SrBi_2PbTe_8$	600	90
$SrBi_2CdTe_7$	350	85
$SrBiInTe_5$	460	80
$SrBi_2ZnTe_7$	400	85
$SrBiGaTe_5$	390	90

表 24

碲化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$SrBi_2GeTe_5$	450	85
$BaInAlTe_4$	360	90
$BaIn_2SnTe_6$	550	85
$BaIn_2SiTe_6$	400	80
$BaIn_2PbTe_6$	600	90
$BaIn_2CdTe_5$	350	85
$BaInBiTe_5$	300	80
$BaIn_2ZnTe_5$	400	85
$BaInGaTe_4$	390	90
$BaIn_2GeTe_5$	450	85
$ZnAl_2Te_4$	360	90
$ZnSnTe_4$	550	85
$ZnSiTe_4$	400	80
$ZnPbTe_3$	600	90
$ZnCdTe_2$	350	85
$ZnBi_2Te_6$	300	80
$ZnIn_2Te_4$	460	85
$ZnGa_2Te_4$	390	90
Zn_2GeTe_4	450	85
$MgGaAlTe_4$	360	90
$MgGa_2SnTe_6$	550	85
$MgGa_2SiTe_8$	400	80
$MgGa_2PbTe_6$	600	90
$MgGa_2CdTe_5$	350	85
$MgGaBiTe_5$	300	80
$MgGaInTe_4$	460	85
$MgGa_2ZnTe_5$	400	90
$MgGa_2GeTe_5$	450	85
$CaGeAl_2Te_6$	360	90
$CaGeSnTe_5$	550	85

表 25

磅化物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$CaGeSiTe_5$	400	80
$CaGePbTe_5$	600	90
$CaGeCdTe_4$	350	85
$CaGeBi_2Te_8$	300	80
$CaGeIn_2Te_6$	460	85
$CaGeZnTe_4$	400	90
$CaGeGa_2Te_6$	390	85

将本发明的各种碲化物用作负极活性物质的电池，比起以往的比较例来，其循环特性得到提高。

实施例 5

在本实施例中，在本发明的有代表性的负极活性物质 $MgSnO_3$、$SnSrBaO_3$、$CaSnS_3$、$SrSnSe_3$、$BaSnTe_3$ 中插入规定量的锂，得到锂复合化合物，评价该复合化合物的电极特性。

首先，使用上述各种活性物质，配制电极，制作如同实施例 1 所示的试验电池。然后，规定阴极极化及阳极极化的电量，由此估计锂的插入量。试验后，分解电池，由 ICP 光谱分析法定量测试锂复合化合物。由此，确认各个组合物的组成与估计值一致。

其次，为了评价将各种锂复合化合物用作负极的电池的循环特性，制作如同实施例 1 的圆筒型电池，在同样的条件下进行评价。但锂对负极活性物质的插入量根据活性物质的量而调节。

此时，在评价电池之后，极化电池，由 ICP 光谱分析法定量测试取出的负极的锂复合化合物。由此，确认各个组合物的组成。其结果分别示于表 26 ~ 表 28 .

表 26

锂复合组成物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$Li_{0.1}MgSnO_3$	200	75
$Li_{0.5}MgSnO_3$	400	80
$LiMgSnO_3$	550	80
Li_2MgSnO_3	600	90
Li_3MgSnO_3	620	90
Li_4MgSnO_3	650	95
Li_5MgSnO_3	650	90
Li_6MgSnO_3	670	95
Li_7MgSnO_3	680	95
Li_8MgSnO_3	670	90
Li_9MgSnO_3	640	90
$Li_{10}MgSnO_3$	580	85
$Li_{11}MgSnO_3$	200	23
$Li_{12}MgSnO_3$	125	15
$Li_{0.1}SnSbO_3$	200	75
$Li_{0.5}SnSbO_3$	420	80
$LiSnSrBaO_3$	550	85
$Li_2SnSrBaO_3$	580	90
$Li_3SnSrBaO_3$	600	90
$Li_4SnSrBaO_3$	630	90
$Li_5SnSrBaO_3$	650	85
$Li_6SnSrBaO_3$	670	85
$Li_7SnSrBaO_3$	680	85
$Li_8SnSrBaO_3$	670	85
$Li_9SnSrBaO_3$	640	85
$Li_{10}SnSrBaO_3$	580	75
$Li_{11}SnSrBaO_3$	200	30
$Li_{12}SnSrBaO_3$	125	10
$Li_{0.1}CaSnS_3$	200	75
$Li_{0.5}CaSnS_3$	400	80

表 27

锂复合组成物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$LiCaSnS_3$	500	80
Li_2CaSnS_3	580	90
Li_3CaSnS_3	580	90
Li_4CaSnS_3	590	95
Li_5CaSnS_3	600	90
Li_6CaSnS_3	600	95
Li_7CaSnS_3	640	95
Li_8CaSnS_3	620	90
Li_9CaSnS_3	600	85
$Li_{10}CaSnS_3$	550	85
$Li_{11}CaSnS_3$	200	23
$Li_{12}CaSnS_3$	125	15
$Li_{0.1}SrSnSe_3$	200	75
$Li_{0.5}SrSnSe_3$	400	80
$LiSrSnSe_3$	550	80
$Li_2CaSnSe_3$	600	90
$Li_3CaSnSe_3$	620	90
$Li_4CaSnSe_3$	630	90
$Li_5CaSnSe_3$	650	90
$Li_6CaSnSe_3$	650	95
$Li_7CaSnSe_3$	650	95
$Li_8CaSnSe_3$	670	85
$Li_9CaSnSe_3$	640	80
$Li_{10}CaSnSe_3$	580	85
$Li_{11}CaSnSe_3$	190	32
$Li_{12}CaSnSe_3$	125	10
$Li_{0.1}BaSnTe_3$	200	75
$Li_{0.5}BaSnTe_3$	320	80
$LiBaSnTe_3$	450	80
$Li_2BaSnTe_3$	600	90

表 28

锂复合组成物	放电容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
$Li_3BaSnTe_3$	620	90
$Li_4BaSnTe_3$	650	95
$Li_5BaSnTe_3$	650	90
$Li_6BaSnTe_3$	670	95
$Li_7BaSnTe_3$	690	95
$Li_8BaSnTe_3$	670	90
$Li_9BaSnTe_3$	640	90
$Li_{10}BaSnTe_3$	600	80
$Li_{11}BaSnTe_3$	210	23
$Li_{12}BaSnTe_3$	135	15

可以明白，若该锂插入后的复合化合物的组成以 $Li_\theta Z_\varepsilon X_\gamma$ 表示，则表示锂的含量 θ 在 $1 \leq \theta < 10$ 的范围之内时，显示出良好的电极特性。即，没有金属锂的析出，且在显示良好的可逆性的同时，显示了高的放电容量保持率。

如 $10 \leq \theta$ 时，则可确认其循环性能皆恶化。可以认为，由于插入锂的量多，易生成惰性的锂。为此，导致循环特性恶化。在将锂的插入量 θ 规定在 $0 < \theta < 1$ 的范围之内，使电池工作的场合，则由于所利用的锂的量少，因此不能取出足够的容量。

另外，在上述实施例中，是就氧化物、硫化物、硒化物、及碲化物作了说明。但是，就如下所述的化合物，例如，就氧化物中的氧的一部分被硫取代的化合物，硫化物中的硫的一部分被硒取代的化合物等，选自氧、硫、硒、及碲组成的一组元素中的二种以上的元素和前述金属或半金属的化合物，也可得到同样的结果。

在实施例中，在氧化物、硫化物、硒化物、碲化物的各个化合物中，作为 D 组元素举的是碱金属或碱土类金属元素的例子，但是，就这些元素的一部分被选自前述 D 组的其它元素取代的化合物而言，也可得到同样的结果。

又，在上述实施例中，是使用圆筒型电池举例说明，但是，本发明并不限于该结构。不言而喻的是，本发明在硬币型、方形、扁平形状等形状的二次电池中

也可获得完全同样的发明效果。

在实施例中，作为正极，是使用了 $LiMn_{1.8}Co_{0.2}O_4$ 举例说明，但是，不言而喻，在使用包括如 $LiMn_2O_4$、$LiCoO_2$、和 $LiNiO_2$ 等的、对充放电具有可逆性的正极活性物质时，也可获得同样的效果。

如上所述，根据本发明，藉由使用高容量、循环寿命极为优异的负极，可以得到更高的能量密度、没有因枝晶而造成的短路、可靠性高的非水电解质二次电池。

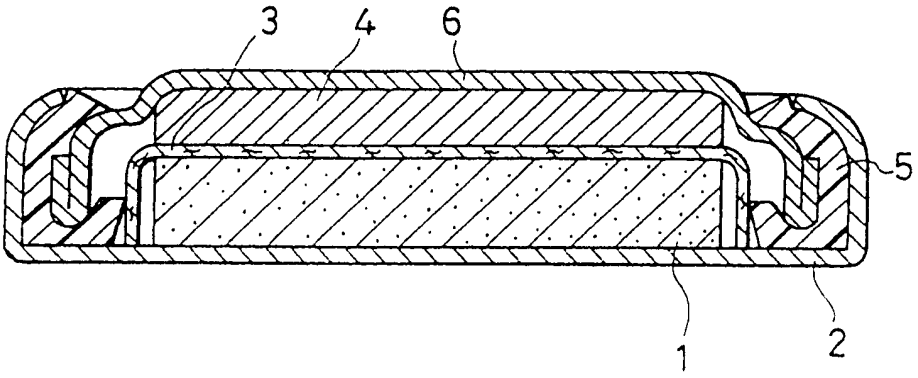


图 1

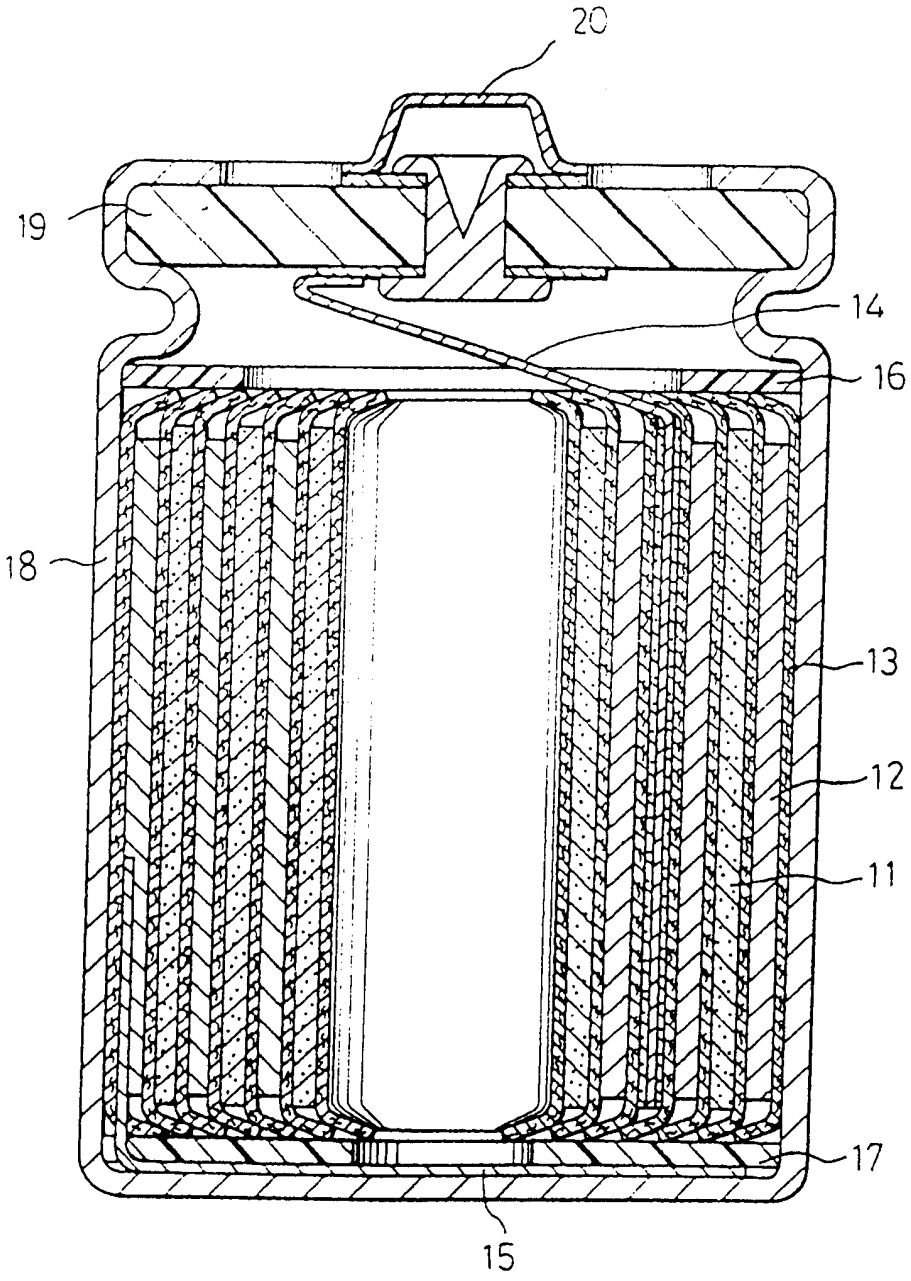


图 2

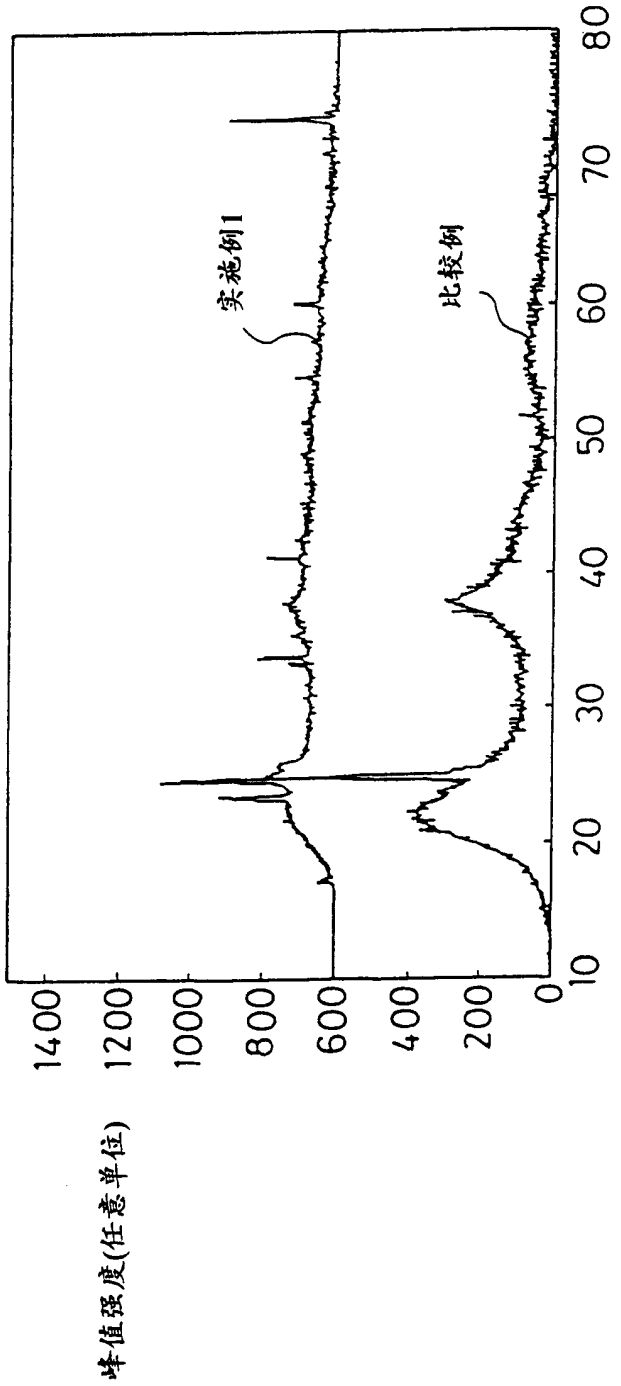

峰值强度(任意单位)
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (度)
实施例1
比较例

图 3