(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 20 2017 007 628 U1** 2023.12.21

(12) # Gebrauchsmusterschrift

(21) Aktenzeichen: **20 2017 007 628.4**
(22) Anmeldetag: **29.06.2017**
(67) aus Patentanmeldung: **11 2017 002 507.9**
(47) Eintragungstag: **13.11.2023**
(45) Bekanntmachungstag im Patentblatt: **21.12.2023**

(51) Int Cl.: ***H01M 4/525*** (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(30) Unionspriorität:

2016-133143	**05.07.2016**	**JP**
2016-133997	**06.07.2016**	**JP**
2017-002831	**11.01.2017**	**JP**
2017-030693	**22.02.2017**	**JP**
2017-084321	**21.04.2017**	**JP**
2017-119272	**19.06.2017**	**JP**

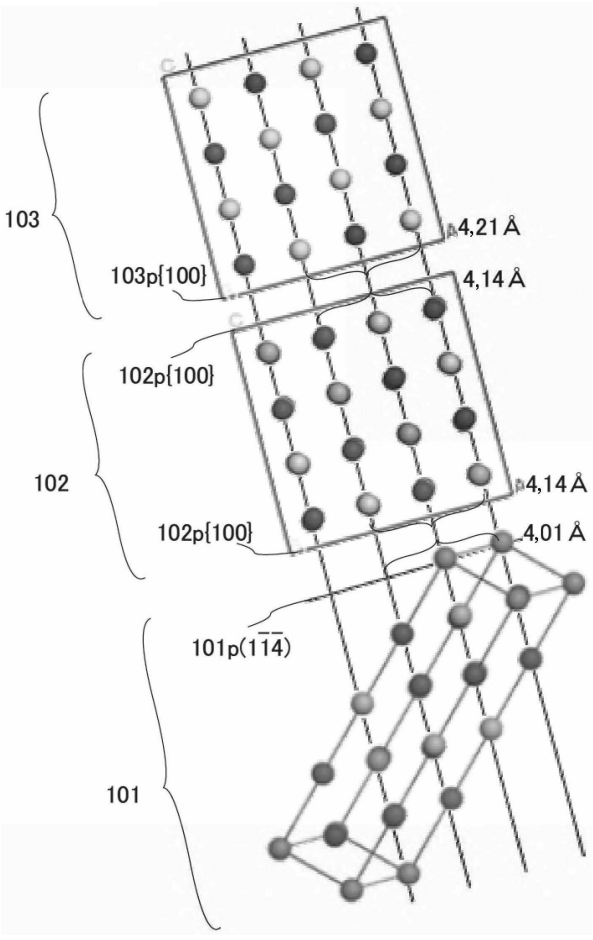
(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:
Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd., Atsugi-shi, Kanagawa-ken, JP

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:
GLAWE DELFS MOLL Partnerschaft mbB von Patent- und Rechtsanwälten, 20148 Hamburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Positivelektrodenaktivmaterial und Sekundärbatterie**

(57) Hauptanspruch: Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Objekt. Die vorliegende Erfindung betrifft eine Maschine, ein Erzeugnis oder eine Zusammensetzung. Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine Halbleitervorrichtung, eine Anzeigevorrichtung, eine Licht emittierende Vorrichtung, eine Energiespeichervorrichtung, eine Beleuchtungsvorrichtung und ein elektrisches Gerät. Im Besonderen betrifft eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Positivelektrodenaktivmaterial, das in einer Sekundärbatterie verwendet werden kann, eine Sekundärbatterie und ein elektrisches Gerät, das eine Sekundärbatterie umfasst.

[0002] Die Energiespeichervorrichtung in dieser Beschreibung ist ein Sammelbegriff, der Elemente und Vorrichtungen mit einer Energiespeicherfunktion beschreibt. Beispielsweise umfasst die Kategorie der Energiespeichervorrichtung eine Sekundärbatterie, wie z. B. eine Lithiumionen-Sekundärbatterie (auch als Sekundärbatterie bezeichnet), einen Lithiumionen-Kondensator und einen elektrischen Doppelschichtkondensator.

[0003] Es sei angemerkt, dass elektrische Geräte in dieser Beschreibung sämtliche Geräte bezeichnen, die Energiespeichervorrichtungen beinhalten, und dass elektrooptische Geräte, die Energiespeichervorrichtungen beinhalten, Informationsendgeräte, die Energiespeichervorrichtungen beinhalten, und dergleichen alle elektrische Geräte sind.

Stand der Technik

[0004] In den letzten Jahren sind verschiedene Energiespeichervorrichtungen, wie z. B. Lithiumionen-Sekundärbatterien, Lithiumionen-Kondensatoren und Luftbatterien, intensiv entwickelt worden. Insbesondere ist im Einklang mit der Entwicklung der Halbleiterindustrie die Nachfrage nach Lithiumionen-Sekundärbatterien mit hoher Ausgabe und hoher Energiedichte für tragbare Informationsendgeräte, wie z. B. Mobiltelefone, Smartphones, Tablets und Laptop-Computer, tragbare Musikabspielgeräte, Digitalkameras, medizinische Geräte, Saubere-Energie-Fahrzeuge der nächsten Generationen, wie z. B. Hybrid-Elektrofahrzeuge (hybrid electric vehicles, HEV), Elektrofahrzeuge (electric vehicles, EV) und Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeuge (plug-in hybrid electric vehicles, PHEV), und dergleichen stark gestiegen. Die Lithiumionen-Sekundärbatterien sind als wiederaufladbare Energieversorgungsquellen für die heutige Informationsgesellschaft essenziell.

[0005] Die für Lithiumionen-Sekundärbatterien erforderliche Leistung (performance) umfasst eine erhöhte Energiedichte, eine verbesserte Zyklusleistung (cycle performance), einen sicheren Betrieb in einer Vielzahl von Umgebungen und eine längerfristige Zuverlässigkeit.

[0006] Somit ist die Verbesserung eines Positivelektrodenaktivmaterials untersucht worden, um die Zyklusleistung und die Kapazität der Lithiumionen-Sekundärbatterie zu erhöhen (Patentdokument 1 und Patentdokument 2).

[Referenz]

[Patentdokumente]

[Patentdokument 1] Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 2012-018914

[Patentdokument 2] Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 2015-201432

Offenbarung der Erfindung

[0007] Die Entwicklung von Lithiumionen-Sekundärbatterien und Positivelektrodenaktivmaterialien, die darin verwendet werden, ist hinsichtlich der Lade- und Entladeeigenschaften, Zykluseigenschaften, Zuverlässigkeit, Sicherheit, Kosten und dergleichen verbesserungsfähig.

[0008] Eine Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, ein Positivelektrodenaktivmaterial bereitzustellen, das eine Verringerung der Kapazität auf Grund von Lade- und Entladezyklen unterdrückt, wenn es in einer Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet wird. Eine weitere Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, eine Sekundärbatterie mit ausgezeichneten

Lade- und Entladeeigenschaften bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, eine hochsichere oder höchst zuverlässige Sekundärbatterie bereitzustellen.

[0009] Eine weitere Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines neuen Materials, eines neuartigen Aktivmaterialteilchens, einer neuartigen Sekundärbatterie.

[0010] Es sei angemerkt, dass die Beschreibungen dieser Aufgaben dem Vorhandensein anderer Aufgaben nicht im Wege stehen. Bei einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung müssen nicht sämtliche Aufgaben erfüllt werden. Weitere Aufgaben können aus der Erläuterung der Beschreibung, der Zeichnungen und der Patentansprüche abgeleitet werden.

[0011] Um die vorstehenden Aufgaben zu lösen, sind in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zwei Arten von Bereichen, die sich von einem Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials unterscheiden, in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials vorgesehen. Es wird bevorzugt, dass der innere Bereich eine nicht-stöchiometrische Verbindung enthält und der äußere Bereich eine stöchiometrische Verbindung enthält.

[0012] Außerdem wird es bevorzugt, dass der innere Bereich Titan enthält und der äußere Bereich Magnesium enthält. Darüber hinaus können sich diese zwei Arten von Bereichen überlappen.

[0013] Außerdem wird es bevorzugt, dass der innere Bereich durch einen Beschichtungsprozess, wie z. B. ein Sol-Gel-Verfahren, ausgebildet wird und der äußere Bereich durch Segregation auf Grund von Erwärmung ausgebildet wird.

[0014] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Positivelektrodenaktivmaterial, das einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich umfasst. Der erste Bereich ist innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials vorhanden. Der zweite Bereich und der dritte Bereich sind in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials vorhanden. Der dritte Bereich ist in einem Bereich vorhanden, der näher an einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials ist als der zweite Bereich. Der erste Bereich enthält ein Oxid aus Lithium und einem ersten Übergangsmetall und weist eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur auf. Der zweite Bereich enthält eine nicht-stöchiometrische Verbindung, die ein Oxid eines zweiten Übergangsmetalls enthält, und die nicht-stöchiometrische Verbindung weist eine Steinsalzkristallstruktur auf. Der dritte Bereich enthält eine Verbindung von repräsentativen Elementen und die Verbindung von repräsentativen Elementen weist eine Steinsalzkristallstruktur auf.

[0015] In der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass das erste Übergangsmetall Kobalt ist, das zweite Übergangsmetall Titan ist und die Verbindung von repräsentativen Elementen Magnesiumoxid ist.

[0016] In der vorstehenden Struktur kann der dritte Bereich Fluor enthalten. Ferner können der zweite Bereich und der dritte Bereich jeweils Kobalt enthalten.

[0017] In der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass Kristallorientierungen des ersten Bereichs und des zweiten Bereichs teilweise miteinander ausgerichtet sind und Kristallorientierungen des zweiten Bereichs und des dritten Bereichs teilweise miteinander ausgerichtet sind.

[0018] In der vorstehenden Struktur ist ein Grad einer Diskordanz (degree of a mismatch) zwischen einer (1-1-4)-Ebene der geschichteten Steinsalzkristallstruktur in dem ersten Bereich oder einer Ebene orthogonal zur (1-1-4)-Ebene und einer {100}-Ebene der Steinsalzkristallstruktur in dem zweiten Bereich vorzugsweise kleiner als oder gleich 0,12 und ein Grad einer Diskordanz zwischen der {100}-Ebene der Steinsalzkristallstruktur in dem zweiten Bereich und einer {100}-Ebene der Steinsalzkristallstruktur in dem dritten Bereich ist vorzugsweise kleiner als oder gleich 0,12.

[0019] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Positivelektrodenaktivmaterial, das Lithium, Titan, Kobalt, Magnesium, Sauerstoff und Fluor enthält. Wenn die Konzentration von Kobalt, die in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials vorhanden ist und durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird, 1 beträgt, ist die Konzentration von Titan größer als oder gleich 0,05 und kleiner als oder gleich 0,4, ist die Konzentration von Magnesium größer als oder gleich 0,4 und kleiner als oder gleich 1,5 und ist die Konzentration von Fluor größer als oder gleich 0,05 und kleiner als oder gleich 1,5.

[0020] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung ist ein Verfahren zum Ausbilden eines Positivelektrodenaktivmaterials, umfassend: einen Schritt zum Mischen einer Lithiumquelle, einer Kobaltquelle, einer Magnesiumquelle und einer Fluorquelle; einen Schritt zum Erwärmen der Mischung aus der Lithiumquelle, der Kobaltquelle, der Magnesiumquelle und der Fluorquelle bei 800 °C oder höher und 1100 °C oder niedriger für 2 Stunden oder länger und 20 Stunden oder kürzer, um Teilchen zu erhalten, die Lithium, Kobalt, Magnesium, Sauerstoff und Fluor enthalten; einen Schritt zum Auflösen von Titanalkoxid in Alkohol; einen Schritt zum Mischen der Teilchen, die Lithium, Kobalt, Magnesium, Sauerstoff und Fluor enthalten, in die Alkohollösung des Titanalkoxids und zum Rühren der gemischten Lösung in einer Atmosphäre, die Wasserdampf enthält; einen Schritt zum Sammeln eines Niederschlags aus der gemischten Lösung; und einen Schritt zum Erwärmen des gesammelten Niederschlags bei 500 °C oder höher und 1200 °C oder niedriger in einer Atmosphäre, die Sauerstoff enthält, unter einer Bedingung, bei der die Verweilzeit (retention time) 50 Stunden oder kürzer ist.

[0021] Bei dem vorstehenden Ausbildungsverfahren ist ein Verhältnis der Anzahl der Lithiumatome in der Lithiumquelle zu der Anzahl der Kobaltatome in der Kobaltquelle vorzugsweise größer als oder gleich 1,00 und kleiner als 1,07.

[0022] Bei dem vorstehenden Ausbildungsverfahren ist ein Verhältnis zwischen der Anzahl der Magnesiumatome in der Magnesiumquelle und der Anzahl der Fluoratome in der Fluorquelle vorzugsweise Mg:F = 1:x ($1{,}5 \leq x \leq 4$).

[0023] Bei dem vorstehenden Ausbildungsverfahren ist die Anzahl der Magnesiumatome in der Magnesiumquelle vorzugsweise größer als oder gleich 0,5 Atom-% und kleiner als oder gleich 1,5 Atom-% der Anzahl der Kobaltatome in der Kobaltquelle.

[0024] Bei dem vorstehenden Ausbildungsverfahren können Lithiumcarbonat, Kobaltoxid, Magnesiumoxid und Lithiumfluorid als Lithiumquelle, Kobaltquelle, Magnesiumquelle bzw. Fluorquelle verwendet werden.

[0025] Wenn die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials mit einem Beschichtungsfilm bedeckt ist, um die vorstehende Kristallstruktur zu schützen, kann eine Abnahme der Kapazität auf Grund von Lade- und Entladezyklen unterdrückt werden. Als Beschichtungsfilm, der die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bedeckt, wird ein Beschichtungsfilm, der Kohlenstoff enthält (ein Film, der eine Graphenverbindung enthält) oder ein Beschichtungsfilm verwendet, der Lithium oder ein Zersetzungsprodukt einer Elektrolytlösung enthält.

[0026] Insbesondere wird vorzugsweise ein Pulver erhalten, bei dem die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials unter Verwendung einer Sprühtrocknungsvorrichtung mit Graphenoxid beschichtet worden ist. Die Sprühtrocknungsvorrichtung ist eine Herstellungsvorrichtung, bei der ein Sprühtrocknungsverfahren zum Einsatz kommt, bei dem ein Dispersionsmedium durch Zuführen eines heißen Luftstroms zu einer Suspension entfernt wird.

[0027] Wenn Lade- und Entladezyklen wiederholt werden, könnte eine Verformung der Teilchen der Positivelektrodenaktivmaterialien, wie z. B. eine Rissbildung oder Schäden, auftreten. Es wird gesagt, dass eine derartige Verformung eine neue Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials freilegt, und die Oberfläche kommt in Kontakt mit einer Elektrolytlösung, wodurch eine Zersetzungsreaktion oder dergleichen herbeigeführt wird, wodurch sich die Zykluseigenschaften und die Lade- und Entladeeigenschaften der Sekundärbatterie verschlechtern.

[0028] Somit wird vorzugsweise ein Beschichtungsfilm bereitgestellt, um die Verformung der Teilchen der Positivelektrodenaktivmaterialien, wie z. B. eine Rissbildung oder Schäden, zu verhindern.

[0029] Wenn jedoch die Suspension durch einen Planetenzentrifugalmischer (rotary and revolutionary mixer) gebildet und gerührt wird, um die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials, dessen Gewicht pro Volumeneinheit groß ist, mit Graphenoxid, dessen Gewicht relativ gering ist, zu beschichten, ist die Beschichtung unzureichend.

[0030] Um die Oberflächen der Teilchen der Positivelektrodenaktivmaterialien mit dem Graphenoxid zu beschichten, wird demzufolge vorzugsweise ein Verfahren verwendet, bei dem das Graphenoxid und ein polares Lösungsmittel (wie Wasser) gemischt werden und eine Ultraschallbehandlung durchgeführt wird, die Teilchen der Positivelektrodenaktivmaterialien darin gemischt werden, um die Suspension herzustellen, und

ein getrocknetes Pulver mit einer Sprühtrocknungsvorrichtung hergestellt wird. Das auf diese Weise hergestellte getrocknete Pulver wird in einigen Fällen als Verbundstoff bezeichnet.

[0031] Die Größe eines Tropfens einer Sprühflüssigkeit, die aus einer Düse der Sprühtrocknungsvorrichtung gesprüht wird, hängt von einem Düsendurchmesser ab.

[0032] Wenn der Teilchendurchmesser kleiner als der Düsendurchmesser ist, gibt es eine Vielzahl von Teilchen in einem Tropfen der Sprühflüssigkeit, die aus der Düse gesprüht wird. Wenn die Oberfläche des Teilchens nach dem Trocknen unter der Bedingung beobachtet wird, bei der die größte Teilchengröße kleiner als der Düsendurchmesser ist, gibt es einige Abschnitte, in denen die Oberfläche mit dem Graphenoxid beschichtet ist; die Beschichtung ist jedoch unzureichend.

[0033] Der Düsendurchmesser der Sprühtrocknungsvorrichtung ist vorzugsweise im Wesentlichen gleich der größten Teilchengröße des Aktivmaterials, da das Abdeckungsvermögen des Aktivmaterials verbessert werden kann. Darüber hinaus wird die größte Teilchengröße des Positivelektrodenaktivmaterials vorzugsweise derart eingestellt, dass sie im Wesentlichen gleich dem Düsendurchmesser beim Ausbilden des Positivelektrodenaktivmaterials ist.

[0034] Da das Graphenoxid gut in Wasser dispergiert ist, kann die Suspension aus Wasser und dem Graphenoxid durch Rühren unter Verwendung von Ultraschallwellen gebildet werden. Das Positivelektrodenaktivmaterial wird zu der Suspension gegeben, und die Suspension wird mit der Sprühtrocknungsvorrichtung gesprüht, wodurch ein Pulver erhalten werden kann, in dem die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials mit dem Graphenoxid beschichtet ist.

[0035] Es sei angemerkt, dass die Suspension saurer wird, wenn die Menge an Graphenoxid erhöht wird. Somit könnte ein Teil der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials (z. B. $LiCoO_2$, das Mg und F enthält) geätzt werden. Dann wird ein Wasserstoffionenexponent (pH) der Suspension vor dem Sprühen vorzugsweise derart eingestellt, dass er ungefähr bei nahe pH 7 liegt, d. h. nahezu neutral ist, oder bei höher als oder gleich pH 8 liegt, d. h. alkalisch ist. Für die pH-Einstellung wird vorzugsweise eine wässrige LiOH-Lösung verwendet. Zum Beispiel kann in dem Fall, in dem $LiCoO_2$ für das Positivelektrodenaktivmaterial verwendet wird und nur reines Wasser als Dispersionsmedium der Suspension verwendet wird, die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials beschädigt werden. Somit wird eine gemischte Lösung aus Ethanol und Wasser als Dispersionsmedium der Suspension verwendet, wodurch eine Beschädigung der Oberfläche des Aktivmaterials verringert werden kann.

[0036] Die Suspension wird auf die vorstehende Weise gebildet, wodurch das Positivelektrodenaktivmaterial, dessen Oberfläche mit dem Graphenoxid beschichtet ist, effizient hergestellt werden kann. Wenn die Oberfläche mit dem Graphenoxid beschichtet wird, kann die Verformung der Teilchen der Positivelektrodenaktivmaterialien, wie zum Beispiel eine Rissbildung oder Schäden, verhindert werden. Selbst wenn das Positivelektrodenaktivmaterial, dessen Oberfläche mit dem Graphenoxid beschichtet ist, ferner nach der Ausbildung der Luft ausgesetzt wird, kann die Veränderung der Eigenschaften oder eine Verschlechterung unterdrückt werden. Hier bezieht sich „nach der Ausbildung“ auf einen Zeitraum von der Beendigung der Ausbildung des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu dem Beginn der Herstellung der Sekundärbatterie, die das Positivelektrodenaktivmaterial enthält, und schließt die Lagerung, den Transport und dergleichen des Positivelektrodenaktivmaterials mit ein. Wenn der Beschichtungsfilm ausgebildet wird, kann außerdem verhindert werden, dass das Positivelektrodenaktivmaterial und die Elektrolytlösung in direktem Kontakt miteinander sind, um zu reagieren; somit weist die Sekundärbatterie, die den Beschichtungsfilm verwendet, eine hohe Zuverlässigkeit auf.

[0037] Für das Sprühtrocknungsverfahren kann eine bekannte Vorrichtung verwendet werden; zum Beispiel können eine Sprühtrocknungsvorrichtung vom Gegenstrom-Düsendruck-Typ (countercurrent pressure-nozzle-type spray dry apparatus) und eine Sprühtrocknungsvorrichtung vom Gegenstrom-Gleichstrom-Düsendruck-Typ (counter-cocurrent pressure-nozzle-type spray dry apparatus) verwendet werden.

[0038] Es sei angemerkt, dass das Graphenoxid, das die Oberfläche des Aktivmaterials beschichtet, reduziert werden kann, wenn es in der Sekundärbatterie verwendet wird. Das reduzierte Graphenoxid wird in einigen Fällen als „RGO“ bezeichnet. In RGO verbleibt in einigen Fällen ein Teil der Sauerstoffatome in einem Zustand von Sauerstoff oder einer Atomgruppe, die Sauerstoff enthält, der an Kohlenstoff gebunden ist. Zum Beispiel schließt RGO eine funktionelle Gruppe, wie z. B. eine Epoxygruppe, eine Carbonylgruppe, wie z. B. eine Carboxylgruppe, oder eine Hydroxylgruppe, mit ein.

[0039] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, die das vorstehend beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial oder das vorstehend beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial, das mit einem Beschichtungsfilm beschichtet ist, enthält, und eine Negativelektrode umfasst.

[0040] Die Sekundärbatterie kann eine Vielzahl von Formen aufweisen, um zu der Form der zu verwendenden Vorrichtung zu passen, beispielsweise eine zylindrische Form, eine rechteckige Form, eine Knopfzellenform und eine laminierte (flache Platten-) Form.

[0041] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Positivelektrodenaktivmaterial bereitgestellt, das eine Verringerung der Kapazität auf Grund von Lade- und Entladezyklen unterdrückt, wenn es in einer Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet wird. Zusätzlich wird eine Sekundärbatterie mit hervorragenden Lade- und Entladeeigenschaften bereitgestellt. Außerdem wird eine hochsichere oder höchst zuverlässige Sekundärbatterie bereitgestellt. Zusätzlich wird ein neuartiges Material, ein neuartiges Aktivmaterialteilchen, eine neuartige Sekundärbatterie.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0042] In den beiliegenden Zeichnungen:

Fig. 1A bis **Fig.** 1C zeigen Beispiele für ein Positivelektrodenaktivmaterial;

Fig. 2A und **Fig.** 2B stellen Kristallstrukturen eines Positivelektrodenaktivmaterials dar;

Fig. 3 stellt Kristallstrukturen eines Positivelektrodenaktivmaterials dar;

Fig. 4A-1, **Fig.** 4A-2, **Fig.** 4A-3, **Fig.** 4B, **Fig.** 4C, **Fig.** 4D-1 und **Fig.** 4D-2 zeigen ein Sol-Gel-Verfahren;

Fig. 5A bis **Fig.** 5C stellen ein Segregationsmodell von Elementen dar, die in einem Positivelektrodenaktivmaterial enthalten sind;

Fig. 6A bis **Fig.** 6D stellen ein Segregationsmodell von Elementen dar, die in einem Positivelektrodenaktivmaterial enthalten sind;

Fig. 7A und **Fig.** 7B sind Querschnittsansichten einer Aktivmaterialschicht, die eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv enthält;

Fig. 8A bis **Fig.** 8C stellen ein Verfahren zum Laden einer Sekundärbatterie dar;

Fig. 9A bis **Fig.** 9D stellen ein Verfahren zum Laden einer Sekundärbatterie dar;

Fig. 10 stellt ein Verfahren zum Entladen einer Sekundärbatterie dar;

Fig. 11A bis **Fig.** 11C stellen eine Knopfzellen-Sekundärbatterie dar;

Fig. 12A bis **Fig.** 12D stellen eine zylindrische Sekundärbatterie dar;

Fig. 13A und **Fig.** 13B stellen ein Beispiel für eine Sekundärbatterie dar;

Fig. 14A-1, **Fig.** 14A-2, **Fig.** 14B-1 und **Fig.** 14B-2 stellen Beispiele für Sekundärbatterien dar;

Fig. 15A und **Fig.** 15B stellen Beispiele für Sekundärbatterien dar;

Fig. 16 stellt ein Beispiel für eine Sekundärbatterie dar;

Fig. 17A bis **Fig.** 17C stellen eine laminierte Sekundärbatterie dar;

Fig. 18A und **Fig.** 18B stellen eine laminierte Sekundärbatterie dar;

Fig. 19 ist eine Außenansicht einer Sekundärbatterie;

Fig. 20 ist eine Außenansicht einer Sekundärbatterie;

Fig. 21 A bis **Fig.** 21C stellen ein Ausbildungsverfahren einer Sekundärbatterie dar;

Fig. 22A, **Fig.** 22B1, **Fig.** 22B2, **Fig.** 22C und **Fig.** 22D stellen eine biegbare Sekundärbatterie dar;

Fig. 23A und **Fig.** 23B stellen eine biegbare Sekundärbatterie dar;

Fig. 24A bis **Fig.** 24H stellen Beispiele für elektrische Geräte dar;

Fig. 25A bis **Fig.** 25C stellen ein Beispiel für ein elektrisches Gerät dar;

Fig. 26 stellt Beispiele für elektrische Geräte dar;

Fig. 27A bis **Fig.** 27C stellen Beispiele für elektrische Geräte dar;

Fig. 28 ist ein Transmissionselektronenmikroskopbild eines Positivelektrodenaktivmaterials des Beispiels 1;

Fig. 29A1, **Fig.** 29A2, **Fig.** 29B1, **Fig.** 29B2, **Fig.** 29C1 und **Fig.** 29C2 sind FFT-Bilder von Transmissionselektronenmikroskopbildern eines Positivelektrodenaktivmaterials des Beispiels 1;

Fig. 30A1, **Fig.** 30A2, **Fig.** 30B1, **Fig.** 30B2, **Fig.** 30C1 und **Fig.** 30C2 sind Elementverteilungsbilder eines Positivelektrodenaktivmaterials des Beispiels 1;

Fig. 31A1, **Fig.** 31A2, **Fig.** 31B1, **Fig.** 31B2, **Fig.** 31C1 und **Fig.** 31C2 sind Elementverteilungsbilder eines Positivelektrodenaktivmaterials eines Vergleichsbeispiels des Beispiels 1;

Fig. 32 ist ein Graph, der TEM-EDX-Linienanalyseergebnisse eines Positivelektrodenaktivmaterials des Beispiels 1 zeigt;

Fig. 33 ist ein Graph, der die Lade- und Entladeeigenschaften einer Sekundärbatterie des Beispiels 1 zeigt;

Fig. 34 ist ein Graph, der die Lade- und Entladeeigenschaften einer Sekundärbatterie eines Vergleichsbeispiels des Beispiels 1 zeigt;

Fig. 35 ist ein Graph, der die Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie des Beispiels 1 zeigt;

Fig. 36 ist ein Graph, der die Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie des Beispiels 1 zeigt;

Fig. 37A, **Fig.** 37B1, **Fig.** 37B2, **Fig.** 37C1, **Fig.** 37C2, **Fig.** 37D1, **Fig.** 37D2, **Fig.** 37E1 und **Fig.** 37E2 sind TEM-EDX-Ebenen-Analysebilder eines Vergleichsbeispiels des Beispiels 2;

Fig. 38A, **Fig.** 38B1, **Fig.** 38B2, **Fig.** 38C1, **Fig.** 38C2, **Fig.** 38D1, **Fig.** 38D2, **Fig.** 38E1 und **Fig.** 38E2 sind TEM-EDX-Ebenen-Analysebilder eines Positivelektrodenaktivmaterials des Beispiels 2;

Fig. 39A, **Fig.** 39B1, **Fig.** 39B2, **Fig.** 39C1, **Fig.** 39C2, **Fig.** 39D1, **Fig.** 39D2, **Fig.** 39E1 und **Fig.** 39E2 sind TEM-EDX-Ebenen-Analysebilder eines Vergleichsbeispiels des Beispiels 2;

Fig. 40A, **Fig.** 40B1, **Fig.** 40B2, **Fig.** 40C1, **Fig.** 40C2, **Fig.** 40D1, **Fig.** 40D2, **Fig.** 40E1 und **Fig.** 40E2 sind TEM-EDX-Ebenen-Analysebilder eines Positivelektrodenaktivmaterials des Beispiels 2;

Fig. 41A und **Fig.** 41B sind jeweils ein Graph, der EDX-Punktanalyseergebnisse des Beispiels 2 zeigt;

Fig. 42A und **Fig.** 42B sind jeweils ein Graph, der EDX-Punktanalyseergebnisse des Beispiels 2 zeigt;

Fig. 43 ist ein Graph, der die Rateneigenschaften einer Sekundärbatterie des Beispiels 2 zeigt;

Fig. 44 ist ein Graph, der die Temperatureigenschaften einer Sekundärbatterie des Beispiels 2 zeigt;

Fig. 45 ist ein Graph, der die Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie des Beispiels 2 zeigt;

Fig. 46A und **Fig.** 46B sind jeweils ein Graph, der XPS-Analyseergebnisse eines Positivelektrodenaktivmaterials des Beispiels 3 zeigt;

Fig. 47A und **Fig.** 47B sind jeweils ein Graph, der die Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie zeigt, die ein Positivelektrodenaktivmaterial des Beispiels 3 enthält;

Fig. 48 ist ein Graph, der die Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie zeigt, die ein Positivelektrodenaktivmaterial des Beispiels 3 enthält;

Fig. 49 ist ein Graph, der die Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie zeigt, die ein Positivelektrodenaktivmaterial des Beispiels 3 enthält;

Fig. 50A bis **Fig.** 50C sind jeweils ein Graph, der die Lade- und Entladeeigenschaften einer Sekundärbatterie zeigt, die ein Positivelektrodenaktivmaterial des Beispiels 3 enthält;

Fig. 51A bis **Fig.** 51C sind SEM-Bilder eines Positivelektrodenaktivmaterials des Beispiels 4;

Fig. 52A-1, **Fig.** 52A-2, **Fig.** 52B-1, **Fig.** 52B-2, **Fig.** 52C-1 und **Fig.** 52C-2 sind SEM-EDX-Bilder eines Positivelektrodenaktivmaterials des Beispiels 4;

Fig. 53 ist ein Prozessablaufdiagramm des Beispiels 5;

Fig. 54 stellt eine Sprühtrocknungsvorrichtung des Beispiels 5 dar;

Fig. 55 ist ein TEM-Bild, das eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung des Beispiels 5 zeigt;

Fig. 56 ist ein SEM-Bild, das eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung des Beispiels 5 zeigt;

Fig. 57 ist ein SEM-Bild, das ein Vergleichsbeispiel des Beispiels 5 zeigt; und

Fig. 58A und **Fig.** 58B sind Querschnittsansichten einer Aktivmaterialschicht des Beispiels 5, die eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv enthält.

Beste Art zum Ausführen der Erfindung

[0043] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nachstehend detailliert unter Bezugnahme auf die Zeichnungen beschrieben. Es sei angemerkt, dass die vorliegende Erfindung nicht auf die folgende Beschreibung beschränkt ist, und es wird von einem Fachmann leicht verstanden, dass Modi und Details der vorliegenden Erfindung auf verschiedene Weise verändert werden können. Außerdem sollte die vorliegende Erfindung nicht als auf die Beschreibung bei den folgenden Ausführungsformen beschränkt angesehen werden.

[0044] Es sei angemerkt, dass in Zeichnungen, die in dieser Beschreibung verwendet werden, die Größen, die Dicken und dergleichen der Komponenten, wie z. B. einer Positivelektrode, einer Negativelektrode, einer Aktivmaterialschicht, eines Separators und eines Außenteils, in einigen Fällen der Einfachheit halber übertrieben dargestellt sind. Deshalb sind die Größen der Komponenten weder auf die Größen in den Zeichnungen noch auf die Größenverhältnisse zwischen den Komponenten beschränkt.

[0045] Es sei angemerkt, dass bei Strukturen der vorliegenden Erfindung, die in dieser Beschreibung und dergleichen beschrieben werden, gleiche Abschnitte oder Abschnitte mit ähnlichen Funktionen mit gemeinsamen Bezugszeichen in unterschiedlichen Zeichnungen versehen sind, und die Beschreibungen dieser werden nicht wiederholt. Zudem wird dasselbe Schraffurmuster bei Abschnitten mit ähnlichen Funktionen verwendet, und in einigen Fällen werden die Abschnitte nicht eigens mit Bezugszeichen versehen.

[0046] In dieser Beschreibung und dergleichen wird der Miller-Index für die Angabe von Kristallebenen und -orientierungen verwendet. In der Kristallographie wird ein Überstrich über einer Zahl in der Angabe platziert, die den Miller-Index verwendet; in dieser Beschreibung und dergleichen werden auf Grund von Angabebeschränkungen Kristallebenen und -orientierungen jedoch dadurch ausgedrückt, dass ein Minuszeichen (-) vor eine Zahl gestellt wird, anstatt den Überstrich über einer Zahl zu platzieren. Ferner wird eine einzelne Richtung, die eine Orientierung im Kristall zeigt, durch „[ ]“ dargestellt, wird eine gesetzte Richtung, die alle äquivalenten Orientierungen zeigt, durch „< >“ dargestellt, wird eine einzelne Richtung, die eine Kristallebene zeigt, durch „( )“ dargestellt und wird eine gesetzte Ebene, die eine äquivalente Symmetrie aufweist, durch „{ }“ dargestellt. In den Zeichnungen sind die Kristallebenen und -orientierungen durch eine Zahl mit einem Überstrich ausgedrückt, was eine ursprüngliche kristallographische Angabe ist. Es sei angemerkt, dass 1 Å gleich 10^{-10} m ist.

[0047] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich Segregation auf ein Phänomen, bei dem in einem aus mehreren Elementen (z. B. A, B und C) bestehenden Feststoff ein bestimmtes Element (z. B. B) ungleichmäßig verteilt ist.

[0048] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur, die in einem Lithium und ein Übergangsmetall enthaltenden Verbundoxid enthalten ist, auf eine Kristallstruktur, in der eine Steinsalzionenanordnung, in der Kationen und Anionen abwechselnd angeordnet sind, enthalten ist und das Lithium und das Übergangsmetall regelmäßig angeordnet sind, um eine zweidimensionale Ebene zu bilden, so dass Lithium zweidimensional diffundieren kann. Es sei angemerkt, dass ein Defekt, wie z. B. eine Kationen- oder Anionenfehlstelle, existieren kann. In der geschichteten Steinsalzkristallstruktur ist streng genommen ein Gitter eines Steinsalzkristalls in einigen Fällen verzerrt.

[0049] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich eine Steinsalzkristallstruktur auf eine Struktur, in der Kationen und Anionen abwechselnd angeordnet sind. Es sei angemerkt, dass eine Kationen- oder Anionenfehlstelle existieren kann.

[0050] Anionen eines geschichteten Steinsalzkristalls und Anionen eines Steinsalzkristalls bilden jeweils eine kubisch dichtest gepackte Struktur (kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur). Wenn ein geschichteter Steinsalzkristall und ein Steinsalzkristall in Kontakt miteinander sind, gibt es eine Kristallebene, an der die Richtungen der kubisch dichtest gepackten Strukturen, die aus Anionen bestehen, miteinander ausgerichtet

sind. Eine Raumgruppe des geschichteten Steinsalzkristalls ist R-3m, die sich von einer Raumgruppe Fm-3m eines allgemeinen Steinsalzkristalls und einer Raumgruppe Fd-3m eines Steinsalzkristalls mit einfachster Symmetrie unterscheidet; somit unterscheidet sich der Miller-Index der Kristallebene, der die obigen Bedingungen in dem geschichteten Steinsalzkristall erfüllt, von demjenigen in dem Steinsalzkristall. In dieser Beschreibung wird in dem geschichteten Steinsalzkristall und dem Steinsalzkristall ein Zustand, in dem die Richtungen der kubisch am dichtesten gepackten Strukturen, die aus Anionen bestehen, miteinander ausgerichtet sind, als ein Zustand bezeichnet, in dem Kristallorientierungen im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind.

[0051] Ob die Kristallorientierungen in zwei Bereichen miteinander ausgerichtet sind oder nicht, kann durch ein Transmissionselektronenmikroskop- (TEM-) Bild, ein Rastertransmissionselektronenmikroskop- (scanning transmission electron microscope, STEM-) Bild, ein Bild eines Rastertransmissionselektronenmikroskops mit ringförmigem Dunkelfeld bei großem Winkel (high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM), ein Bild eines Rastertransmissionselektronenmikroskops mit ringförmigem Hellfeld (annular brightfield scan transmission electron microscopy, ABF-STEM) und dergleichen beurteilt werden. Röntgenbeugung, Elektronenbeugung, Neutronenbeugung und dergleichen können zur Beurteilung verwendet werden. In dem TEM-Bild und dergleichen kann die Ausrichtung von Kationen und Anionen als Wiederholung von hellen Linien und dunklen Linien beobachtet werden. Wenn die Orientierungen von kubisch dichtest gepackten Strukturen des geschichteten Steinsalzkristalls und des Steinsalzkristalls miteinander ausgerichtet sind, wird ein Zustand, in dem ein Winkel zwischen der Wiederholung von hellen Linien und dunklen Linien in dem geschichteten Steinsalzkristall und der Wiederholung von hellen Linien und dunklen Linien in dem Steinsalzkristall kleiner als oder gleich 5° ist, vorzugsweise kleiner als oder gleich 2,5° ist, beobachtet. Es sei angemerkt, dass in dem TEM-Bild und dergleichen in einigen Fällen ein leichtes Element, wie z. B. Sauerstoff oder Fluor, nicht klar beobachtet wird; in einem solchen Fall kann jedoch die Ausrichtung der Orientierungen durch die Anordnung von Metallelementen beurteilt werden.

[0052] Ferner wird in dieser Beschreibung und dergleichen ein Zustand, in dem Strukturen zweidimensionaler Grenzflächen (interfaces) Ähnlichkeit aufweisen, als „Epitaxie“ bezeichnet. Kristallwachstum, bei dem Strukturen zweidimensionaler Grenzflächen Ähnlichkeit aufweisen, wird als „epitaktisches Wachstum“ bezeichnet. Darüber hinaus wird ein Zustand, in dem dreidimensionale Strukturen Ähnlichkeit aufweisen oder Orientierungen kristallographisch gleichartig sind, als „Topotaxie“ bezeichnet. In dem Fall der Topotaxie sind daher dann, wenn ein Teil eines Querschnitts beobachtet wird, die Orientierungen von Kristallen in zwei Bereichen (z. B. einem Bereich, der als Basis dient, und einem Bereich, der durch Wachstum gebildet wird) im Wesentlichen miteinander ausgerichtet.

(Ausführungsform 1)

[Struktur des Positivelektrodenaktivmaterials]

[0053] Zuerst wird ein Positivelektrodenaktivmaterial 100, das eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, unter Bezugnahme auf **Fig.** 1A bis **Fig.** 1C beschrieben. Das Positivelektrodenaktivmaterial 100 bezieht sich auf eine Substanz, die ein Übergangsmetall enthält, das Lithiumionen elektrochemisch aufnehmen und freisetzen kann. Wie in **Fig.** 1A dargestellt, umfasst das Positivelektrodenaktivmaterial 100 einen sich im Inneren befindenden ersten Bereich 101 und einen zweiten Bereich 102 und einen dritten Bereich 103 in einem Oberflächenabschnitt.

[0054] Wie in **Fig.** 1B dargestellt, bedeckt der zweite Bereich 102 nicht notwendigerweise den gesamten ersten Bereich 101. In ähnlicher Weise bedeckt der dritte Bereich 103 nicht notwendigerweise den gesamten zweiten Bereich 102. Zusätzlich kann der dritte Bereich 103 in Kontakt mit dem ersten Bereich 101 vorliegen.

[0055] Die Dicken des zweiten Bereichs 102 und des dritten Bereichs 103 können sich jeweils in Abhängigkeit von den Positionen unterscheiden.

[0056] Ferner kann der dritte Bereich 103 innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials 100 vorhanden sein. Beispielsweise kann in dem Fall, in dem der erste Bereich 101 ein Polykristall ist, der dritte Bereich 103 in der Nähe einer Korngrenze vorhanden sein. Ferner kann der dritte Bereich 103 in einem Abschnitt vorhanden sein, der Kristalldefekte oder einen Rissabschnitt in dem Positivelektrodenaktivmaterial 100 oder in dessen Nähe aufweist. In **Fig.** 1B sind Teile von Korngrenzen durch gepunktete Linien gezeigt. In dieser Beschreibung und dergleichen beziehen sich Kristalldefekte auf Defekte, die in einem TEM-Bild und dergleichen beobachtet werden können, d. h. auf eine Struktur, in der ein anderes Element in einen Kristall, einen Hohlraum

und dergleichen eintritt. Außerdem bezieht sich ein Rissabschnitt beispielsweise auf einen Riss oder eine Bruchstelle, der/die wie ein Rissabschnitt 106, der in **Fig.** 1C dargestellt wird, in einem Teilchen gebildet wird.

[0057] In ähnlicher Weise kann, wie in **Fig.** 1B dargestellt, der zweite Bereich 102 innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials 100 vorhanden sein. Beispielsweise kann in dem Fall, in dem der erste Bereich 101 ein Polykristall ist, der zweite Bereich 102 in der Nähe einer Korngrenze vorhanden sein. Ferner kann der zweite Bereich 102 in einem Abschnitt vorhanden sein, der Kristalldefekte oder einen Rissabschnitt in dem Positivelektrodenaktivmaterial 100 oder in dessen Nähe aufweist. Darüber hinaus können sich der dritte Bereich 103 und der zweite Bereich 102 innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials 100 überlappen.

<Erster Bereich 101 >

[0058] Der erste Bereich 101 enthält ein Verbundoxid aus Lithium und einem ersten Übergangsmetall. Mit anderen Worten: Der erste Bereich 101 enthält Lithium, ein erstes Übergangsmetall und Sauerstoff.

[0059] Das Verbundoxid aus Lithium und einem ersten Übergangsmetall weist vorzugsweise eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur auf.

[0060] Als erstes Übergangsmetall kann lediglich Kobalt verwendet werden, Kobalt und Mangan können verwendet werden, oder Kobalt, Mangan und Nickel können verwendet werden.

[0061] Das heißt, dass der erste Bereich Lithiumkobaltoxid, Lithiummanganoxid, Lithiumnickeloxid, Lithiumkobaltoxid, in dem ein Teil des Kobalts durch Mangan ersetzt ist, Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid oder dergleichen enthalten kann. Zusätzlich zu dem Übergangsmetall kann der erste Bereich 101 ein anderes Metall als das Übergangsmetall, wie z. B. Aluminium, enthalten.

[0062] Der erste Bereich 101 dient als ein Bereich, der insbesondere zu einer Lade- und Entladereaktion in dem Positivelektrodenaktivmaterial 100 beiträgt. Um die Kapazität einer Sekundärbatterie, die das Positivelektrodenaktivmaterial 100 enthält, zu erhöhen, ist das Volumen des ersten Bereichs 101 vorzugsweise größer als dasjenige des zweiten Bereichs und dasjenige des dritten Bereichs.

[0063] Ein Material mit einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur weist Merkmale wie etwa eine hohe Entladekapazität und einen geringen Widerstand auf Grund von Lithium, das zweidimensional diffundieren kann, auf und wird vorzugsweise für den ersten Bereich 101 verwendet. Zusätzlich neigt in dem Fall, in dem der erste Bereich 101 eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist, eine Segregation eines repräsentativen Elements, wie z. B. Magnesium, die später beschrieben wird, dazu, unerwartet aufzutreten.

[0064] Es sei angemerkt, dass der erste Bereich 101 ein Einkristall oder ein Polykristall sein kann. Zum Beispiel kann der erste Bereich 101 ein Polykristall sein, in dem die durchschnittliche Kristallitgröße größer als oder gleich 280 nm und kleiner als oder gleich 630 nm ist. Im Falle eines Polykristalls kann in einigen Fällen eine Korngrenze mit dem TEM oder dergleichen beobachtet werden. Zusätzlich kann der Durchschnitt der Kristallkorngrößen aus der XRD-Halbwertsbreite berechnet werden.

[0065] Der Polykristall weist eine klare Kristallstruktur auf; somit kann ein zweidimensionaler Diffusionsweg von Lithiumionen ausreichend sichergestellt werden. Zusätzlich wird ein Polykristall im Vergleich zu einem Einkristall leicht hergestellt; daher wird vorzugsweise ein Polykristall für den ersten Bereich 101 verwendet.

[0066] Darüber hinaus weist der gesamte erste Bereich 101 nicht notwendigerweise eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur auf. Zum Beispiel kann ein Teil des ersten Bereichs 101 amorph sein oder eine andere Kristallstruktur aufweisen.

<Zweiter Bereich 102>

[0067] Der zweite Bereich 102 enthält ein Oxid eines zweiten Übergangsmetalls. Mit anderen Worten: Der zweite Bereich 102 enthält ein zweites Übergangsmetall und Sauerstoff.

[0068] Als zweites Übergangsmetall wird vorzugsweise ein nicht-stöchiometrisches Metall verwendet. Mit anderen Worten: Der zweite Bereich 102 umfasst vorzugsweise eine nicht-stöchiometrische Verbindung. Zum Beispiel kann als zweites Übergangsmetall mindestens eines von Titan, Vanadium, Mangan, Eisen, Chrom, Niob, Kobalt, Zink, Zirkonium, Nickel und dergleichen verwendet werden. Es sei angemerkt, dass

das zweite Übergangsmetall vorzugsweise ein Element ist, das sich von dem ersten Übergangsmetall unterscheidet.

[0069] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich ein nicht-stöchiometrisches Metall auf ein Metall, das eine Vielzahl von Valenzen aufweisen kann. Eine nicht-stöchiometrische Verbindung bezieht sich außerdem auf eine Verbindung eines Metalls, die eine Vielzahl von Valenzen und ein anderes Element aufweisen kann.

[0070] Der zweite Bereich 102 weist vorzugsweise eine Steinsalzkristallstruktur auf.

[0071] Der zweite Bereich 102 dient als Pufferbereich, der den ersten Bereich 101 mit dem später beschriebenen dritten Bereich 103 verbindet. In der nicht-stöchiometrischen Verbindung kann ein Atomabstand in Übereinstimmung mit einer Valenzänderung eines in der nicht-stöchiometrischen Verbindung enthaltenen Metalls geändert werden. Zusätzlich werden in der nicht-stöchiometrischen Verbindung häufig eine Kationen- oder Anionenfehlstelle und -versetzung (cation or anion vacancy and dislocation) (auch als Magneli-Phase bezeichnet) gebildet. Somit kann der zweite Bereich 102, der als Pufferbereich dient, eine Spannung absorbieren, die zwischen dem ersten Bereich 101 und dem dritten Bereich 103 erzeugt wird.

[0072] Ferner kann der zweite Bereich 102 zusätzlich zu dem zweiten Übergangsmetall und Sauerstoff Lithium enthalten. Zum Beispiel kann Lithiumtitanat oder Lithiummanganit enthalten sein. Darüber hinaus kann der zweite Bereich 102 ein repräsentatives Element enthalten, das in dem dritten Bereich 103 enthalten ist, der später beschrieben wird. Der zweite Bereich 102, der ein Element, das in dem ersten Bereich 101 enthalten ist, wie z. B. Lithium, und ein Element enthält, das in dem dritten Bereich 103 enthalten ist, ist bevorzugt, da der zweite Bereich 102 als Pufferbereich dient.

[0073] Das heißt, dass der zweite Bereich 102 Lithiumtitanat, Titanoxid, Vanadiumoxid, Manganoxid, Eisenoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Nioboxid, Kobaltoxid, Zinkoxid oder dergleichen enthalten kann.

[0074] Zusätzlich kann der zweite Bereich 102 das erste Übergangsmetall enthalten. Zum Beispiel kann das zweite Übergangsmetall in einem Teil einer ersten Übergangsmetallstelle des Verbundoxids, das das erste Übergangsmetall umfasst, vorhanden sein.

[0075] Zum Beispiel kann in dem Fall, in dem das zweite Übergangsmetall Titan ist, Titan als Titanoxid (TiO_2) oder Lithiumtitanat ($LiTiO_2$) in dem zweiten Bereich 102 vorhanden sein. Alternativ kann in dem zweiten Bereich 102 ein Teil der ersten Übergangsmetallstelle des Verbundoxids aus Lithium und dem ersten Übergangsmetall durch Titan ersetzt sein.

[0076] Darüber hinaus kann der zweite Bereich 102 Fluor enthalten.

[0077] Der zweite Bereich 102 weist vorzugsweise eine Kristallstruktur auf, die dieselbe ist wie diejenige des dritten Bereichs 103, der später beschrieben wird. In diesem Fall sind die Orientierungen von Kristallen des zweiten Bereichs 102 und des dritten Bereichs 103 wahrscheinlich miteinander ausgerichtet.

[0078] Der zweite Bereich 102 weist vorzugsweise eine Steinsalzkristallstruktur auf; der gesamte zweite Bereich 102 weist jedoch nicht notwendigerweise eine Steinsalzkristallstruktur auf. Zum Beispiel kann der zweite Bereich 102 eine andere Kristallstruktur, wie z. B. eine Spinell-Kristallstruktur, eine Olivin-Kristallstruktur, eine Korund-Kristallstruktur oder eine Rutil-Kristallstruktur, aufweisen.

[0079] Ferner kann eine Kristallstruktur eine Spannung aufweisen, solange eine Struktur, in der sechs Sauerstoffatome an Kationen angrenzen, aufrechterhalten wird. Zusätzlich kann eine Kationenfehlstelle in einem Teil des zweiten Bereichs 102 vorhanden sein.

[0080] Darüber hinaus kann ein Teil des zweiten Bereichs 102 amorph sein.

[0081] Wenn die Dicke des zweiten Bereichs 102 zu klein ist, verschlechtert sich dessen Funktion als Pufferbereich; wenn jedoch die Dicke des zweiten Bereichs 102 zu groß ist, könnte sich die Kapazität verringern. Somit ist der zweite Bereich 102 vorzugsweise in einem Bereich von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 bis zu einer Tiefe von 20 nm, vorzugsweise einer Tiefe von 10 nm, in einer Tiefenrichtung vorgesehen. Das zweite Übergangsmetall kann einen Konzentrationsgradienten aufweisen.

<Dritter Bereich 103>

[0082] Der dritte Bereich 103 enthält eine Verbindung von repräsentativen Elementen. Eine Verbindung von repräsentativen Elementen ist eine stöchiometrische Verbindung. Als Verbindung von repräsentativen Elementen wird eine Verbindung bevorzugt, die aus repräsentativen Elementen besteht, die elektrochemisch stabil sind, und mindestens eines von Magnesiumoxid, Calciumoxid, Berylliumoxid, Lithiumfluorid und Natriumfluorid kann beispielsweise verwendet werden.

[0083] Der dritte Bereich 103 ist in Kontakt mit einer Elektrolytlösung, wenn das Positivelektrodenaktivmaterial 100 in einer Sekundärbatterie verwendet wird. Somit wird für den dritten Bereich 103 vorzugsweise ein Material verwendet, das beim Laden und Entladen kaum elektrochemisch verändert wird und nicht leicht durch Kontakt mit der Elektrolytlösung umgewandelt wird. Die Verbindung von repräsentativen Elementen, die eine stöchiometrische Verbindung ist und elektrochemisch stabil ist, wird vorzugsweise für den dritten Bereich 103 verwendet. Das Positivelektrodenaktivmaterial 100 umfasst den dritten Bereich 103 in einem Oberflächenabschnitt, um die Stabilität beim Laden und Entladen der Sekundärbatterie zu verbessern. Hier bezieht sich ein Zustand, in dem die Stabilität einer Sekundärbatterie hoch ist, auf einen Zustand, in dem die Kristallstruktur des Verbundoxids aus Lithium und dem ersten Übergangsmetall, das in dem ersten Bereich 101 enthalten ist, stabiler ist. Alternativ bezieht es sich auf einen Zustand, in dem eine Kapazitätsänderung der Sekundärbatterie klein ist, selbst wenn das Laden und Entladen wiederholt wird, oder auf einen Zustand, in dem eine Valenzänderung eines in dem Positivelektrodenaktivmaterial 100 enthaltenen Metalls selbst nach wiederholtem Laden und Entladen unterdrückt wird.

[0084] Der dritte Bereich 103 kann Fluor enthalten. In dem Fall, in dem der dritte Bereich 103 Fluor enthält, kann Fluor einige Anionen in der Verbindung von repräsentativen Elementen ersetzen.

[0085] Fluor ersetzt einige Anionen in der Verbindung von repräsentativen Elementen, wodurch die Diffusionseigenschaften von Lithium verbessert werden können. Somit ist es weniger wahrscheinlich, dass der dritte Bereich 103 das Laden und Entladen verhindert. Wenn Fluor in einem Oberflächenabschnitt eines Positivelektrodenaktivmaterialteilchens vorhanden ist, wird außerdem in einigen Fällen die Korrosionsbeständigkeit gegen Fluorwasserstoffsäure, die durch Zersetzung einer Elektrolytlösung erzeugt wird, erhöht.

[0086] Darüber hinaus kann der dritte Bereich 103 Lithium, das erste Übergangsmetall und das zweite Übergangsmetall umfassen.

[0087] Die Verbindung von repräsentativen Elementen, die in dem dritten Bereich 103 enthalten ist, weist vorzugsweise eine Steinsalzkristallstruktur auf. Wenn der dritte Bereich 103 eine Steinsalzkristallstruktur aufweist, sind die Orientierungen von Kristallen wahrscheinlich mit denen des zweiten Bereichs 102 ausgerichtet. Die Orientierungen von Kristallen des ersten Bereichs 101, des zweiten Bereichs 102 und des dritten Bereichs 103 sind im Wesentlichen miteinander ausgerichtet, wodurch der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 als eine stabilere Beschichtungsschicht dienen können.

[0088] Der gesamte dritte Bereich 103 weist jedoch nicht notwendigerweise eine Steinsalzkristallstruktur auf. Zum Beispiel kann der dritte Bereich 103 eine andere Kristallstruktur, wie z. B. eine Spinell-Kristallstruktur, eine Olivin-Kristallstruktur, eine Korund-Kristallstruktur oder eine Rutil-Kristallstruktur, aufweisen.

[0089] Ferner kann eine Kristallstruktur eine Spannung aufweisen, solange eine Struktur, in der sechs Sauerstoffatome an Kationen angrenzen, aufrechthalten wird. Zusätzlich kann eine Kationenfehlstelle in einem Teil des dritten Bereichs 103 vorhanden sein.

[0090] Darüber hinaus kann ein Teil des dritten Bereichs 103 amorph sein.

[0091] Wenn die Dicke des dritten Bereichs 103 zu klein ist, verschlechtert sich seine Funktion zur Erhöhung der Stabilität beim Laden und Entladen; wenn jedoch die Dicke des dritten Bereichs 103 zu groß ist, könnte sich die Kapazität verringern. Daher ist die Dicke des dritten Bereichs 103 vorzugsweise größer als oder gleich 0,5 nm und kleiner als oder gleich 50 nm, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,5 nm und kleiner als oder gleich 2 nm.

[0092] In dem Fall, in dem der dritte Bereich 103 Fluor enthält, ist Fluor vorzugsweise in einem anderen Bindungszustand als Magnesiumfluorid (MgF_2), Lithiumfluorid (LiF) und Kobaltfluorid (CoF_2) vorhanden. Insbesondere ist dann, wenn eine XPS-Analyse in der Nähe der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials

100 durchgeführt wird, eine Peakposition der Bindungsenergie von Fluor vorzugsweise höher als oder gleich 682 eV und niedriger als oder gleich 685 eV, stärker bevorzugt ungefähr 684,3 eV. Die Bindungsenergie entspricht nicht denjenigen von MgF_2, LiF und CoF_2.

[0093] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich eine Peakposition der Bindungsenergie von einem Element in einer XPS-Analyse auf einen Bindungsenergiewert, bei dem die maximale Intensität eines Energiespektrums in einem Bereich erhalten wird, der der Bindungsenergie des Elements entspricht.

[0094] Im Allgemeinen tritt, wenn das Laden und Entladen wiederholt wird, eine Nebenreaktion in einem Positivelektrodenaktivmaterial auf; zum Beispiel wird ein erstes Übergangsmetall, wie z. B. Mangan, Kobalt oder Nickel, in einer Elektrolytlösung aufgelöst, wird Sauerstoff freigesetzt und wird eine Kristallstruktur instabil, so dass sich das Positivelektrodenaktivmaterial verschlechtert. Das Positivelektrodenaktivmaterial 100 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst jedoch den zweiten Bereich 102, der als Pufferbereich dient, und den dritten Bereich 103, der elektrochemisch stabil ist. Somit kann die Auflösung (dissolution) des ersten Übergangsmetalls wirksam unterdrückt werden, und die Kristallstruktur des Verbundoxids aus Lithium und dem Übergangsmetall, das in dem ersten Bereich 101 enthalten ist, kann stabiler sein. Als ein Ergebnis können die Zykluseigenschaften der Sekundärbatterie, die das Positivelektrodenaktivmaterial 100 enthält, signifikant verbessert werden. In dem Fall, in dem das Laden und Entladen ferner bei einer Spannung von höher als 4,3 V (gegen Li/Li^+), insbesondere bei einer hohen Spannung von 4,5 V (gegen Li/Li^+) oder höher, durchgeführt wird, ist die Struktur einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung signifikant effektiv.

<Heteroepitaktisches Wachstum und Topotaxie>

[0095] Der zweite Bereich 102 wird vorzugsweise durch heteroepitaktisches Wachstum von dem ersten Bereich 101 aus gebildet. Ferner wird der dritte Bereich 103 vorzugsweise durch heteroepitaktisches Wachstum von dem zweiten Bereich 102 aus gebildet. Ein durch heteroepitaktisches Wachstum gebildeter Bereich wird zu einer Topotaxie (ist topotaktisch), die Kristallorientierungen aufweist, die im Wesentlichen dreidimensional mit denen eines Bereichs, der als Basis dient, ausgerichtet sind. Somit können der erste Bereich 101, der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 zu einer Topotaxie werden (topotaktisch sein).

[0096] Wenn die Kristallorientierungen des ersten Bereichs 101, des zweiten Bereichs 102 und des dritten Bereichs 103 im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind, dienen der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 als Beschichtungsschicht, die eine stabile Bindung mit dem ersten Bereich 101 aufweist. Als ein Ergebnis kann das Positivelektrodenaktivmaterial 100, das eine starke Beschichtungsschicht aufweist, bereitgestellt werden.

[0097] Da der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 eine stabile Bindung mit dem ersten Bereich 101 aufweisen, kann dann, wenn das Positivelektrodenaktivmaterial 100 für die Sekundärbatterie verwendet wird, eine Änderung der Kristallstruktur in dem ersten Bereich 101, die durch Laden und Entladen verursacht wird, effektiv unterdrückt werden. Selbst wenn Lithium aus dem ersten Bereich 101 infolge eines Aufladens freigesetzt wird, kann die Beschichtungsschicht mit einer stabilen Bindung die Freisetzung von Kobalt und Sauerstoff aus dem ersten Bereich 101 unterdrücken. Ferner kann ein chemisch stabiles Material für einen Bereich in Kontakt mit der Elektrolytlösung verwendet werden. Somit kann eine Sekundärbatterie mit ausgezeichneten Zykluseigenschaften bereitgestellt werden.

<Grad der Diskordanz zwischen Bereichen>

[0098] Um heteroepitaktisches Wachstum herbeizuführen, ist der Grad einer Diskordanz zwischen Kristallen in einem Bereich, der als Basis dient, und Kristallen, bei denen ein Kristallwachstum herbeigeführt wird, wichtig.

[0099] In dieser Beschreibung und dergleichen ist der Grad einer Diskordanz f durch die folgende Formel 1 definiert. Der Durchschnitt der nächsten Nachbarabstände zwischen Sauerstoff und Kationen der Kristalle in dem Bereich, der als Basis dient, wird durch a dargestellt, und der Durchschnitt der natürlichen nächsten Nachbarabstände zwischen Anionen und Kationen der Kristalle, bei denen ein Kristallwachstum herbeigeführt wird, wird durch b dargestellt.
[Formel 1]

$$f = \left| \frac{b-a}{a} \right| \qquad \text{(Formel 1)}$$

[0100] Um heteroepitaktisches Wachstum herbeizuführen, muss der Grad einer Diskordanz f zwischen Kristallen in einem Bereich, der als Basis dient, und Kristallen, bei denen ein Kristallwachstum herbeigeführt wird, kleiner als oder gleich 0,12 sein. Um ein stabileres heteroepitaktisches Wachstum zur Bildung einer geschichteten Form herbeizuführen, ist der Grad einer Diskordanz f vorzugsweise kleiner als oder gleich 0,08, stärker bevorzugt kleiner als oder gleich 0,04.

[0101] Somit werden Materialien des ersten Bereichs 101 und des zweiten Bereichs 102 vorzugsweise derart ausgewählt, dass der Grad einer Diskordanz f zwischen der geschichteten Steinsalzkristallstruktur in dem ersten Bereich 101 und der Steinsalzkristallstruktur in dem zweiten Bereich 102 kleiner als oder gleich 0,12 ist.

[0102] Ferner werden Materialien des zweiten Bereichs 102 und des dritten Bereichs 103 vorzugsweise derart ausgewählt, dass der Grad einer Diskordanz f zwischen der Steinsalzkristallstruktur in dem zweiten Bereich 102 und der Steinsalzkristallstruktur in dem dritten Bereich 103 kleiner als oder gleich 0,12 ist.

[0103] Beispiele für Materialien und Kristallebenen des ersten Bereichs 101, des zweiten Bereichs 102 und des dritten Bereichs 103, die die vorstehend beschriebenen Bedingungen erfüllen, werden nachstehend gezeigt: Der Grad einer Diskordanz f zwischen der geschichteten Steinsalzkristallstruktur in dem ersten Bereich 101 und der Steinsalzkristallstruktur in dem zweiten Bereich 102 ist kleiner als oder gleich 0,12; und der Grad einer Diskordanz f zwischen der Steinsalzkristallstruktur in dem zweiten Bereich 102 und der Steinsalzkristallstruktur in dem dritten Bereich 103 ist kleiner als oder gleich 0,12.

«Beispiel 1: Lithiumkobaltat, Lithiumtitanat und Magnesiumoxid»

[0104] Zuerst zeigen **Fig.** 2A und **Fig.** 2B sowie **Fig.** 3 ein Beispiel, in dem das erste Übergangsmetall Kobalt ist, der erste Bereich 101 Lithiumkobaltat mit einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur enthält, das zweite Übergangsmetall Titan ist, der zweite Bereich 102 Lithiumtitanat mit einer Steinsalzkristallstruktur enthält und die Verbindung von repräsentativen Elementen in dem dritten Bereich 103 Magnesiumoxid mit einer Steinsalzkristallstruktur ist.

[0105] **Fig.** 2A stellt ein Modell einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur (einer Raumgruppe R-3mH) von Lithiumkobaltat ($LiCoO_2$), ein Modell einer Steinsalzkristallstruktur (einer Raumgruppe Fd-3mZ) von Lithiumtitanat ($LiTiO_2$) und ein Modell einer Steinsalzkristallstruktur (einer Raumgruppe Fd-3mZ) von Magnesiumoxid dar. **Fig.** 2A stellt Modelle dar, von denen jedes von der b-Achsenrichtung aus betrachtet wird.

[0106] Aus **Fig.** 2A ist nicht ersichtlich, dass die geschichteten Steinsalzkristalle und die Steinsalzkristalle zu einer Topotaxie führen. Dann werden hier die geschichteten Steinsalzkristalle von einer anderen Richtung aus betrachtet (z. B. einer Richtung, die durch einen Pfeil in **Fig.** 2A gezeigt wird). **Fig.** 2B stellt ein Modell der geschichteten Steinsalzkristalle, die von der <1-1-4>-Ebenenrichtung aus betrachtet werden, und Modelle der Steinsalzkristalle dar, die von der <100>-Ebenenrichtung aus betrachtet werden.

[0107] Wie in **Fig.** 2B dargestellt, ist dann, wenn die geschichteten Steinsalzkristalle von der <1-1-4>-Ebenenrichtung aus betrachtet werden, die atomare Anordnung der geschichteten Steinsalzkristalle derjenigen der Steinsalzkristalle sehr ähnlich, die von der <100>-Ebenenrichtung aus betrachtet werden. Zusätzlich weisen die nächsten Nachbarabstände zwischen einem Metall und Sauerstoff ähnliche Werte auf. Zum Beispiel beträgt in dem geschichteten Steinsalz-Lithium-Kobaltat ein Abstand zwischen Li und O 2,089 Ä und ein Abstand zwischen Co und O beträgt 1,925 Å. In dem Steinsalz-Lithium-Titanat beträgt ein Abstand zwischen Li und O 2,138 Å und ein Abstand zwischen Ti und O beträgt 2,051 Å. In dem Steinsalz-Magnesiumoxid beträgt ein Abstand zwischen Mg und O 2,106 Å.

[0108] Unter Bezugnahme auf **Fig.** 3 wird anschließend der Grad einer Diskordanz zwischen den Bereichen in dem Fall beschrieben, in dem die (1-1-4)-Kristallebene des geschichteten Steinsalzkristalls und die {100}-Kristallebene des Steinsalzkristalls in Kontakt miteinander sind.

[0109] Wie in **Fig.** 3 dargestellt, beträgt ein Abstand zwischen Metallen über Sauerstoff (Metall-Sauerstoff-Metall-Abstand) in einer (1-1-4)-Kristallebene 101p (1-1-4) von Lithiumkobaltat mit der geschichteten Steinsalzkristallstruktur in dem ersten Bereich 101 4,01 Å. Darüber hinaus beträgt ein Abstand zwischen Metallen

über Sauerstoff in einer {100}-Kristallebene 102p {100} von Lithiumtitanat mit der Steinsalzkristallstruktur in dem zweiten Bereich 102 4,19 Å. Somit beträgt der Grad einer Diskordanz f zwischen der Kristallebene 101p (1-1-4) und der Kristallebene 102p {100} 0,04.

[0110] Zusätzlich beträgt ein Abstand zwischen Metallen über Sauerstoff in einer {100}-Kristallebene 103p {100} von Magnesiumoxid mit der Steinsalzkristallstruktur in dem dritten Bereich 103 4,21 Å. Somit beträgt der Grad einer Diskordanz f zwischen der Kristallebene 102p {100} und der Kristallebene 103p {100} 0,02.

[0111] Auf diese Weise sind der Grad einer Diskordanz zwischen dem ersten Bereich 101 und dem zweiten Bereich 102 und der Grad einer Diskordanz zwischen dem zweiten Bereich 102 und dem dritten Bereich 103 ausreichend klein; somit können der erste Bereich 101, der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 eine Topotaxie sein.

[0112] Obwohl in **Fig.** 3 nicht dargestellt, ist der Grad einer Diskordanz f, wenn die Kristallebene 101p (1-1-4) in dem ersten Bereich 101 und die Kristallebene 103p {100} in dem dritten Bereich 103 miteinander in Kontakt sind, 0,05. Das heißt, auf Grund des zweiten Bereichs 102 kann der Grad einer Diskordanz klein sein. Darüber hinaus können mit dem zweiten Bereich 102, der ein nicht-stöchiometrisches Übergangsmetalloxid ist, der erste Bereich 101, der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 eine stabilere Topotaxie sein (topotaktisch stabiler sein). Somit können der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 als eine Beschichtungsschicht dienen, die eine stabile Bindung mit dem ersten Bereich 101 aufweist.

[0113] Bei dieser Ausführungsform sind die (1-1-4)-Ebene des geschichteten Steinsalzkristalls und die {100}-Ebene des Steinsalzkristalls in Kontakt miteinander; jedoch ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht darauf beschränkt, solange Kristallebenen, die eine Topotaxie sein können, in Kontakt miteinander sind.

«Beispiel 2: Lithiumkobaltat, Manganoxid und Calciumoxid»

[0114] Als Nächstes wird ein Beispiel gezeigt, in dem das erste Übergangsmetall Kobalt ist, der erste Bereich 101 Lithiumkobaltat mit einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur enthält, das zweite Übergangsmetall Mangan ist, der zweite Bereich 102 Manganoxid mit einer Steinsalzkristallstruktur enthält und die Verbindung von repräsentativen Elementen in dem dritten Bereich 103 Calciumoxid mit einer Steinsalzkristallstruktur ist.

[0115] Auch in diesem Fall ist, wie in **Fig.** 2A und **Fig.** 2B sowie **Fig.** 3 gezeigt, dann, wenn die geschichteten Steinsalzkristalle von der <1-1-4>-Ebenenrichtung aus betrachtet werden, die atomare Anordnung der geschichteten Steinsalzkristalle in dem ersten Bereich 101 denjenigen der Steinsalzkristalle in dem zweiten Bereich 102 und dem dritten Bereich 103 sehr ähnlich, die von der <100>-Ebenenrichtung aus betrachtet werden.

[0116] Der Grad einer Diskordanz zwischen den Bereichen wird in dem Fall beschrieben, in dem die (1-1-4)-Kristallebene des geschichteten Steinsalzkristalls und die {100}-Kristallebene des Steinsalzkristalls in Kontakt miteinander sind. Ein Abstand zwischen Metallen über Sauerstoff in einer Kristallebene (1-1-4) von Lithiumkobaltat mit der geschichteten Steinsalzkristallstruktur in dem ersten Bereich 101 beträgt 4,01 Ä. Darüber hinaus beträgt ein Abstand zwischen Metallen über Sauerstoff in einer Kristallebene {100} von Manganoxid mit der Steinsalzkristallstruktur in dem zweiten Bereich 102 4,45 Å. Somit beträgt der Grad einer Diskordanz f zwischen der Kristallebene (1-1-4) in dem ersten Bereich 101 und der Kristallebene {100} in dem zweiten Bereich 102 0,11.

[0117] Zusätzlich beträgt ein Abstand zwischen Metallen über Sauerstoff in einer Kristallebene {100} von Calciumoxid mit der Steinsalzkristallstruktur in dem dritten Bereich 103 4,82 Å. Somit beträgt der Grad einer Diskordanz f zwischen der Kristallebene {100} in dem zweiten Bereich 102 und der Kristallebene {100} in dem dritten Bereich 103 0,08.

[0118] Auf diese Weise sind der Grad einer Diskordanz zwischen dem ersten Bereich 101 und dem zweiten Bereich 102 und der Grad einer Diskordanz zwischen dem zweiten Bereich 102 und dem dritten Bereich 103 ausreichend klein; somit können der erste Bereich 101, der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 eine Topotaxie sein.

[0119] Der Grad einer Diskordanz f, wenn die Kristallebene (1-1-4) in dem ersten Bereich 101 und die Kristallebene {100} in dem dritten Bereich 103 miteinander in Kontakt sind, beträgt 0,20; somit ist es schwierig, das heteroepitaktische Wachstum herbeizuführen. Das heißt, auf Grund des zweiten Bereichs 102 kann das heteroepitaktische Wachstum von dem ersten Bereich zu dem dritten Bereich herbeigeführt werden. Somit können der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 als eine Beschichtungsschicht dienen, die eine stabile Bindung mit dem ersten Bereich 101 aufweist.

«Beispiel 3: Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid, Manganoxid und Calciumoxid»

[0120] Als Nächstes wird ein Beispiel gezeigt, in dem die ersten Übergangsmetalle Nickel, Mangan und Kobalt sind, der erste Bereich 101 Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid ($LiNi_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_2$) mit einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur enthält, das zweite Übergangsmetall Mangan ist, der zweite Bereich 102 Manganoxid mit einer Steinsalzkristallstruktur enthält und die Verbindung von repräsentativen Elementen in dem dritten Bereich 103 Calciumoxid mit einer Steinsalzkristallstruktur ist.

[0121] Auch in diesem Fall ist, wie in **Fig.** 2A und **Fig.** 2B sowie **Fig.** 3 dargestellt, dann, wenn die geschichteten Steinsalzkristalle von der <1-1-4>-Ebenenrichtung aus betrachtet werden, die atomare Anordnung der geschichteten Steinsalzkristalle denjenigen der Steinsalzkristalle sehr ähnlich, die von der <100>-Ebenenrichtung aus betrachtet werden. Der Grad einer Diskordanz zwischen den Bereichen wird in dem Fall beschrieben, in dem die (1-1-4)-Kristallebene des geschichteten Steinsalzkristalls und die {100}-Kristallebene des Steinsalzkristalls in Kontakt miteinander sind.

[0122] Ein Abstand zwischen Metallen über Sauerstoff in einer Kristallebene (1-1-4) von Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid mit der geschichteten Steinsalzkristallstruktur in dem ersten Bereich 101 beträgt 4,07 Å. Darüber hinaus beträgt ein Abstand zwischen Metallen über Sauerstoff in einer Kristallebene {100} von Manganoxid mit der Steinsalzkristallstruktur in dem zweiten Bereich 102 4,45 Å. Somit beträgt der Grad einer Diskordanz f zwischen der Kristallebene (1-1-4) in dem ersten Bereich 101 und der Kristallebene {100} in dem zweiten Bereich 102 0,09.

[0123] Zusätzlich beträgt ein Abstand zwischen Metallen über Sauerstoff in einer Kristallebene {100} von Calciumoxid mit der Steinsalzkristallstruktur in dem dritten Bereich 103 4,82 Å. Somit beträgt der Grad einer Diskordanz f zwischen der Kristallebene {100} in dem zweiten Bereich 102 und der Kristallebene {100} in dem dritten Bereich 103 0,08.

[0124] Auf diese Weise sind der Grad einer Diskordanz zwischen dem ersten Bereich 101 und dem zweiten Bereich 102 und der Grad einer Diskordanz zwischen dem zweiten Bereich 102 und dem dritten Bereich 103 ausreichend klein; somit können der erste Bereich 101, der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 eine Topotaxie sein.

[0125] Der Grad einer Diskordanz f, wenn die Kristallebene (1-1-4) in dem ersten Bereich 101 und die Kristallebene {100} in dem dritten Bereich 103 miteinander in Kontakt sind, beträgt 0,18; somit ist es schwierig, das heteroepitaktische Wachstum herbeizuführen. Das heißt, durch Bereitstellen des zweiten Bereichs 102 kann das heteroepitaktische Wachstum von dem ersten Bereich zu dem dritten Bereich herbeigeführt werden. Somit können der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 als eine Beschichtungsschicht dienen, die eine stabile Bindung mit dem ersten Bereich 101 aufweist.

<Grenzen zwischen Bereichen>

[0126] Wie vorstehend beschrieben, weisen der erste Bereich 101, der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 unterschiedliche Zusammensetzungen auf. Das in jedem Bereich enthaltene Element weist in einigen Fällen einen Konzentrationsgradienten auf. Zum Beispiel kann das zweite Übergangsmetall in dem zweiten Bereich 102 einen Konzentrationsgradienten aufweisen. Zusätzlich kann der dritte Bereich 103 einen Konzentrationsgradienten eines repräsentativen Elements aufweisen, da ein repräsentatives Element vorzugsweise in dem dritten Bereich 103 segregiert ist, wie später beschrieben wird. Daher sind die Grenzen zwischen den Bereichen in einigen Fällen nicht klar.

[0127] Der Unterschied der Zusammensetzungen des ersten Bereichs 101, des zweiten Bereichs 102 und des dritten Bereichs 103 kann unter Verwendung eines TEM-Bildes, eines STEM-Bildes, einer schnellen Fourier-Transformation- (FFT-) Analyse, einer energiedispersiven Röntgenspektrometrie (energy dispersive X-ray spectrometry, EDX), einer Analyse in Tiefenrichtung durch Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie

(time-of-flight secondary ion mass spectrometry, ToF-SIMS), einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), einer Auger-Elektronenspektroskopie, einer thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) oder dergleichen beobachtet werden.

[0128] Zum Beispiel wird in dem TEM-Bild und dem STEM-Bild ein Unterschied zwischen Bestandselementen als Helligkeitsunterschied beobachtet; somit kann ein Unterschied zwischen Bestandselementen des ersten Bereichs 101, des zweiten Bereichs 102 und des dritten Bereichs 103 beobachtet werden. Darüber hinaus kann auch in der EDX-Ebenenanalyse (z. B. Elementverteilung) beobachtet werden, dass der erste Bereich 101, der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 unterschiedliche Elemente enthalten.

[0129] Durch Linienanalyse von EDX und Analyse in der Tiefenrichtung unter Verwendung von ToF-SIMS kann ein Konzentrationspeak jedes Elements, das in dem ersten Bereich 101, dem zweiten Bereich 102 und dem dritten Bereich 103 enthalten ist, erfasst werden.

[0130] Jedoch werden klare Grenzen zwischen dem ersten Bereich 101, dem zweiten Bereich 102 und dem dritten Bereich 103 nicht notwendigerweise durch die Analysen beobachtet.

[0131] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich der dritte Bereich 103, der in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials 100 vorhanden ist, auf einen Bereich von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 bis zu einem Bereich, in dem eine Konzentration eines repräsentativen Elements, wie z. B. Magnesium, das durch eine Analyse in der Tiefenrichtung nachgewiesen wird, 1/5 eines Peaks ist. Als Analyse in der Tiefenrichtung kann die Linienanalyse von EDX, eine Analyse in der Tiefenrichtung unter Verwendung von ToF-SIMS oder dergleichen, die vorstehend beschrieben worden ist, verwendet werden.

[0132] Ferner liegt ein Peak einer Konzentration eines repräsentativen Elements vorzugsweise in einem Bereich von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 bis zu einer Tiefe von 3 nm in Richtung des Zentrums, stärker bevorzugt bis zu einer Tiefe von 1 nm, und noch stärker bevorzugt bis zu einer Tiefe von 0,5 nm.

[0133] Obwohl die Tiefe, bei der die Konzentration des repräsentativen Elements 1/5 des Peaks erreicht, je nach Herstellungsverfahren unterschiedlich ist, ist in dem Fall eines später beschriebenen Herstellungsverfahrens die Tiefe ungefähr 2 nm bis 5 nm von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials entfernt.

[0134] Der dritte Bereich 103, der innerhalb des ersten Bereichs 101 in der Nähe einer Korngrenze, eines Kristalldefekts oder dergleichen vorhanden ist, bezieht sich auch auf einen Bereich, in dem eine Konzentration eines repräsentativen Elements, das durch eine Analyse in der Tiefenrichtung nachgewiesen wird, höher als oder gleich 1/5 eines Peaks ist.

[0135] Eine Verteilung von Fluor in dem Positivelektrodenaktivmaterial 100 überlappt sich vorzugsweise mit einer Verteilung des repräsentativen Elements. Somit weist Fluor auch einen Konzentrationsgradienten auf, und ein Peak einer Konzentration von Fluor liegt vorzugsweise in einem Bereich von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 bis zu einer Tiefe von 3 nm in Richtung des Zentrums, stärker bevorzugt bis zu einer Tiefe von 1 nm, und noch stärker bevorzugt bis zu einer Tiefe von 0,5 nm.

[0136] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich der zweite Bereich 102, der in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials 100 vorhanden ist, auf einen Bereich, in dem eine Konzentration des zweiten Übergangsmetalls, das durch eine Analyse in der Tiefenrichtung nachgewiesen wird, höher als oder gleich 1/2 eines Peaks ist. Der zweite Bereich 102, der innerhalb des ersten Bereichs 101 in der Nähe einer Korngrenze, eines Kristalldefekts oder dergleichen vorhanden ist, bezieht sich auch auf einen Bereich, in dem eine Konzentration des zweiten Übergangsmetalls, das durch eine Analyse in der Tiefenrichtung nachgewiesen wird, höher als oder gleich 1/2 eines Peaks ist. Als Analyseverfahren kann die Linienanalyse von EDX, eine Analyse in der Tiefenrichtung unter Verwendung von ToF-SIMS oder dergleichen, die vorstehend beschrieben worden ist, verwendet werden.

[0137] Somit überlappen sich in einigen Fällen der dritte Bereich 103 und der zweite Bereich 102. Es sei angemerkt, dass der dritte Bereich 103 vorzugsweise in einem Bereich vorhanden ist, der näher an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens ist als der zweite Bereich 102. Zusätzlich liegt der Peak der Konzentration des repräsentativen Elements vorzugsweise in einem Bereich, der näher an der Oberflä-

che des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens ist als der Peak der Konzentration des zweiten Übergangsmetalls.

[0138] Der Peak des zweiten Übergangsmetalls liegt vorzugsweise in einem Bereich von einer Tiefe von 0,2 nm oder mehr bis zu einer Tiefe von 10 nm oder weniger von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 in Richtung des Zentrums, stärker bevorzugt in einem Bereich von einer Tiefe von 0,5 nm oder mehr bis zu einer Tiefe von 3 nm oder weniger.

[0139] Der Messbereich bei der XPS reicht von der Oberfläche des Teilchens des Positivelektrodenaktivmaterials 100 bis zu einem Bereich in einer Tiefe von ungefähr 5 nm. Somit kann eine Konzentration eines Elements, das in einer Tiefe von ungefähr 5 nm von der Oberfläche vorhanden ist, quantitativ analysiert werden. Somit kann die Konzentration von Elementen in dem dritten Bereich 103 und dem zweiten Bereich 102, die in einer Tiefe von ungefähr 5 nm von der Oberfläche vorhanden sind, quantitativ analysiert werden.

[0140] Wenn die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 der XPS-Analyse unterzogen wird und die Konzentration des ersten Übergangsmetalls als 1 definiert wird, ist ein relativer Wert der Konzentration des zweiten Übergangsmetalls vorzugsweise größer als oder gleich 0,05 und kleiner als oder gleich 0,4, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,1 und kleiner als oder gleich 0,3. Außerdem ist ein relativer Wert der Konzentration des repräsentativen Elements vorzugsweise größer als oder gleich 0,4 und kleiner als oder gleich 1,5, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,45 und kleiner als oder gleich 1,00. Ferner ist ein relativer Wert der Fluorkonzentration vorzugsweise größer als oder gleich 0,05 und kleiner als oder gleich 1,5, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,3 und kleiner als oder gleich 1,00.

[0141] Es sei angemerkt, dass, wie vorstehend beschrieben, Elemente, die in dem ersten Bereich 101, dem zweiten Bereich 102 und dem dritten Bereich 103 enthalten sind, jeweils einen Konzentrationsgradienten aufweisen können; somit kann der erste Bereich 101 das Element in dem zweiten Bereich 102 oder dem dritten Bereich 103, wie z. B. Fluor, enthalten. In ähnlicher Weise kann der dritte Bereich 103 das Element in dem ersten Bereich 101 oder dem zweiten Bereich 102 enthalten. Zusätzlich können der erste Bereich 101, der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 jeweils ein anderes Element, wie z. B. Kohlenstoff, Schwefel, Silizium, Natrium, Calcium, Chlor oder Zirkonium, enthalten.

[Teilchendurchmesser]

[0142] Wenn der Teilchendurchmesser des Positivelektrodenaktivmaterials 100 zu groß ist, ist die Diffusion von Lithium schwierig, wohingegen es dann, wenn der Teilchendurchmesser zu klein ist, schwierig ist, eine später beschriebene Kristallstruktur aufrechtzuerhalten. Somit beträgt D50 (auch als mittlerer Durchmesser bezeichnet) vorzugsweise 5 μm oder mehr und 100 μm oder weniger, und bevorzugter 10 μm oder mehr und 70 μm oder weniger. In dem Fall, in dem der Beschichtungsfilm auf der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 mit einer Sprühtrocknungsvorrichtung in einem späteren Schritt ausgebildet wird, gleichen sich vorzugsweise im Wesentlichen der Düsendurchmesser und der maximale Teilchendurchmesser des Positivelektrodenaktivmaterials 100. Wenn der Teilchendurchmesser weniger als 5 μm beträgt und eine Sprühtrocknungsvorrichtung mit einem Düsendurchmesser von 20 μm verwendet wird, werden Sekundärteilchen kollektiv bedeckt, was zu einer Verringerung des Abdeckungsvermögens führt.

[0143] Um die Dichte der Positivelektrodenaktivmaterialschicht zu erhöhen, ist es wirksam, große Teilchen (der längste Anschnitt misst ungefähr 20 μm oder mehr und 40 μm oder weniger) und kleine Teilchen (der längste Abschnitt misst ungefähr 1 μm) zu mischen und Räume zwischen den großen Teilchen mit den kleinen Teilchen zu füllen. Daher kann es zwei Peaks der Teilchengrößenverteilung geben.

[0144] Die Teilchengröße des Positivelektrodenaktivmaterials wird nicht nur durch die Teilchengrößen der Ausgangsmaterialien beeinflusst, sondern auch durch ein Verhältnis zwischen Lithium und dem ersten Übergangsmetall (nachstehend als ein Verhältnis von Li zu dem ersten Übergangsmetall ausgedrückt), die in dem Ausgangsmaterial enthalten sind.

[0145] In dem Fall, in dem die Teilchengröße des Ausgangsmaterials klein ist, muss das Kornwachstum zum Zeitpunkt des Backens herbeigeführt werden, so dass die Korngröße des Positivelektrodenaktivmaterials in dem vorstehend beschriebenen bevorzugten Bereich liegt.

[0146] Um das Kornwachstum zum Zeitpunkt des Backens zu fördern, ist es effektiv, das Verhältnis von Li zu dem ersten Übergangsmetall des Ausgangsmaterials auf größer als 1 einzustellen, das heißt, die Lithium-

menge etwas zu erhöhen. Wenn beispielsweise das Verhältnis von Li zu dem ersten Übergangsmetall ungefähr 1,06 ist, wird ein Positivelektrodenaktivmaterial, in dem D50 größer oder gleich 15 μm ist, leicht erhalten. Es sei angemerkt, dass, wie später beschrieben, Lithium bei dem Ausbildungsprozess des Positivelektrodenaktivmaterials zu der Außenseite eines Systems verloren gehen kann; somit stimmt das Verhältnis zwischen Lithium und dem ersten Übergangsmetall des erhaltenen Positivelektrodenaktivmaterials in einigen Fällen nicht mit dem Verhältnis zwischen Lithium und dem ersten Übergangsmetall des Ausgangsmaterials überein.

[0147] Wenn jedoch die Lithiummenge zu groß ist, um die Teilchengröße in dem bevorzugten Bereich zu halten, könnte die Kapazitätsretentionsrate einer Sekundärbatterie, die das Positivelektrodenaktivmaterial enthält, verringert werden.

[0148] Anschließend haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung herausgefunden, dass mit dem zweiten Bereich 102, der das zweite Übergangsmetall in dem Oberflächenabschnitt enthält, die Teilchengröße durch Steuerung des Verhältnisses von Li zu dem ersten Übergangsmetall in dem bevorzugten Bereich liegen kann und ein Positivelektrodenaktivmaterial mit einer hohen Kapazitätsretentionsrate ausgebildet werden kann.

[0149] In dem Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, das einen Bereich umfasst, der das zweite Übergangsmetall in dem Oberflächenabschnitt enthält, ist das Verhältnis von Li zu dem ersten Übergangsmetall in dem Ausgangsmaterial vorzugsweise größer als oder gleich 1,00 und kleiner als oder gleich 1,07, stärker bevorzugt größer als oder gleich 1,03 und kleiner als oder gleich 1,06.

[Ausbildung des zweiten Bereichs]

[0150] Der zweite Bereich 102 kann durch Beschichten von Teilchen des Verbundoxids aus Lithium und dem ersten Übergangsmetall mit einem Material, das das zweite Übergangsmetall enthält, ausgebildet werden.

[0151] Als Beschichtungsverfahren des Materials, das das zweite Übergangsmetall enthält, kann ein Flüssigphasenverfahren, wie z. B. ein Sol-Gel-Verfahren, ein Festphasenverfahren, ein Sputterverfahren, ein Verdampfungsverfahren, ein chemisches Gasphasenabscheidungs- (chemical vapor deposition, CVD-) Verfahren, ein Pulslaserabscheidungs- (pulsed laser deposition, PLD-) Verfahren oder dergleichen verwendet werden. Bei dieser Ausführungsform wird der Fall beschrieben, in dem das Sol-Gel-Verfahren verwendet wird, das mit einer gleichmäßigen Abdeckung unter Atmosphärendruck durchgeführt werden kann.

<Sol-Gel-Verfahren>

[0152] Ein Verfahren zum Ausbilden eines Materials, das das zweite Übergangsmetall enthält, unter Verwendung eines Sol-Gel-Verfahrens wird unter Bezugnahme auf **Fig.** 4A-1, **Fig.** 4A-2, **Fig.** 4A-3, **Fig.** 4B, **Fig.** 4C, **Fig.** 4D-1 und **Fig.** 4D-2 beschrieben.

[0153] Zuerst wird ein Alkoxid des zweiten Übergangsmetalls in Alkohol aufgelöst.

[0154] **Fig.** 4A-1 zeigt eine allgemeine Formel des Alkoxids des zweiten Übergangsmetalls. In der Formel von **Fig.** 4A-1 bezeichnet M2 das Alkoxid des zweiten Übergangsmetalls. R stellt eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder nicht substituierte Arylgruppe mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen dar. Obwohl **Fig.** 4A-1 die allgemeine Formel zeigt, in der das zweite Übergangsmetall eine Valenz (Wertigkeit) von 4 aufweist, ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht darauf beschränkt. Das zweite Übergangsmetall kann eine Valenz von 2, eine Valenz von 3, eine Valenz von 5, eine Valenz von 6 oder eine Valenz von 7 aufweisen. In diesem Fall schließt das Alkoxid des zweiten Übergangsmetalls eine Alkoxygruppe mit ein, die der Valenz des zweiten Übergangsmetalls entspricht.

[0155] **Fig.** 4A-2 zeigt eine allgemeine Formel des Titanalkoxids, das verwendet wird, wenn Titan als zweites Übergangsmetall verwendet wird. R in **Fig.** 4A-2 stellt eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder nicht substituierte Arylgruppe mit 6 bis 13 Kohlenstoffatomen dar.

[0156] Als Titanalkoxid können Tetramethoxytitan, Tetraethoxytitan, Tetra-n-propoxytitan, Tetra-i-propoxytitan (auch als Tetraisopropylorthotitanat, Titan(IV)isopropoxid, Titan(IV)tetraisopropoxid, TTIP und dergleichen bezeichnet), Tetra-n-butoxytitan, Tetra-i-butoxytitan, Tetra-sec-butoxytitan, Tetra-t-butoxytitan oder dergleichen verwendet werden.

[0157] **Fig.** 4A-3 zeigt eine chemische Formel von Titan(IV)isopropoxid (TTIP), das in einem nachstehenden Ausbildungsverfahren beschrieben wird und eine Art von Titanalkoxid ist.

[0158] Als Lösungsmittel, in dem das Alkoxid des zweiten Übergangsmetalls aufgelöst wird, wird vorzugsweise ein Alkohol, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, 2-Propanol, Butanol oder 2-Butanol, verwendet.

[0159] Als Nächstes werden Teilchen eines Verbundoxids aus Lithium, einem Übergangsmetall, Magnesium und Fluor in die Alkohollösung des Alkoxids des zweiten Übergangsmetalls gemischt und in einer Atmosphäre gerührt, die Wasserdampf enthält.

[0160] Wenn die Lösung einer Atmosphäre ausgesetzt wird, die H_2O enthält, erfolgt die Hydrolyse von Wasser und einem Alkoxid des zweiten Übergangsmetalls wie in **Fig.** 4B gezeigt. Dann tritt, wie in **Fig.** 4C gezeigt, eine Dehydratationskondensation bzw. Dehydratisierungskondensation zwischen den Produkten von **Fig.** 4B auf. Wenn die Hydrolyse von **Fig.** 4B und die Kondensationsreaktion von **Fig.** 4C wiederholt auftreten, wird ein Sol eines Oxids des zweiten Übergangsmetalls erzeugt. Diese Reaktion tritt, wie in **Fig.** 4D-1 und **Fig.** 4D-2 gezeigt, auch bei einem Teilchen 110 des Verbundoxids auf, und eine Schicht, die das zweite Übergangsmetall enthält, wird auf der Oberfläche des Teilchens 110 ausgebildet.

[0161] Danach wird das Teilchen 110 gesammelt und der Alkohol wird verdampft. Die Einzelheiten des Ausbildungsverfahrens werden später beschrieben.

[0162] Es sei angemerkt, dass bei dieser Ausführungsform ein Beispiel beschrieben wird, in dem die Teilchen des Verbundoxids aus Lithium, dem ersten Übergangsmetall, dem repräsentativen Element und Fluor mit dem Material, das das zweite Übergangsmetall enthält, beschichtet werden, bevor die Teilchen auf einen Positivelektrodenstromkollektor aufgebracht werden; jedoch ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht darauf beschränkt. Nachdem die Positivelektrodenaktivmaterialschicht, die die Teilchen des Verbundoxids aus Lithium, dem ersten Übergangsmetall, dem repräsentativen Element und Fluor enthält, auf dem Positivelektrodenstromkollektor ausgebildet worden ist, können sowohl der Positivelektrodenstromkollektor als auch die Positivelektrodenaktivmaterialschicht in eine Alkoxidlösung des zweiten Übergangsmetalls eingetaucht werden, um mit dem Material beschichtet zu werden, das das zweite Übergangsmetall enthält.

[Segregation des dritten Bereichs]

[0163] Der dritte Bereich 103 kann durch ein Sputterverfahren, ein Festphasenverfahren, ein Flüssigphasenverfahren, wie z. B. ein Sol-Gel-Verfahren, oder dergleichen ausgebildet werden. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben jedoch herausgefunden, dass dann, wenn eine Quelle eines repräsentativen Elements, wie z. B. Magnesium, und eine Fluorquelle mit einem Material des ersten Bereichs 101 gemischt werden und dann die Mischung erwärmt wird, das repräsentative Element an einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens segregiert ist, um den dritten Bereich 103 auszubilden. Zusätzlich haben sie herausgefunden, dass mit dem auf diese Weise ausgebildeten dritten Bereich 103 das Positivelektrodenaktivmaterial 100 ausgezeichnete Zykluseigenschaften aufweist.

[0164] In dem Fall, in dem der dritte Bereich 103 wie vorstehend beschrieben durch das Erwärmen ausgebildet wird, wird das Erwärmen vorzugsweise durchgeführt, nachdem das Teilchen des Verbundoxids mit dem Material beschichtet worden ist, das das zweite Übergangsmetall enthält. Dies liegt daran, dass, selbst nachdem das Teilchen mit dem Material beschichtet worden ist, das das zweite Übergangsmetall enthält, das repräsentative Element, wie z. B. Magnesium, in unerwarteter Weise an der Oberfläche des Teilchen segregiert ist, wenn das Erwärmen durchgeführt wird.

[0165] Segregationsmodelle des repräsentativen Elements werden unter Bezug auf **Fig.** 5A bis **Fig.** 5C und **Fig.** 6A bis **Fig.** 6D beschrieben. Es ist wahrscheinlich, dass das Segregationsmodell des repräsentativen Elements, wie z. B. Magnesium, in Abhängigkeit von dem Verhältnis zwischen Lithium und dem ersten Übergangsmetall, das in einem Ausgangsmaterial enthalten ist, geringfügig unterschiedlich ist. Dann wird ein Segregationsmodell, in dem das Verhältnis von Li zu dem ersten Übergangsmetall in dem Ausgangsmaterial kleiner als 1,03 ist, d. h. die Lithiummenge klein ist, unter Bezugnahme auf **Fig.** 5A bis **Fig.** 5C beschrieben. Zusätzlich wird ein Segregationsmodell, in dem das Verhältnis von Li zu dem ersten Übergangsmetall in dem Ausgangsmaterial größer als oder gleich 1,03 ist, d. h. die Lithiummenge groß ist, unter Bezugnahme auf **Fig.** 6A bis **Fig.** 6D beschrieben. In diesen Segregationsmodellen in **Fig.** 5A bis **Fig.** 5C und **Fig.** 6A bis **Fig.** 6D ist das erste Übergangsmetall Kobalt, das zweite Übergangsmetall ist Titan und das repräsentative Element ist Magnesium.

[0166] **Fig.** 5A stellt ein Modelldiagramm der Umgebung der Oberfläche des Teilchens 110 des Verbundoxids, das Lithium, Kobalt, Magnesium und Fluor enthält, dar, das in einem Verhältnis von Li zu Co in dem Ausgangsmaterial von weniger als 1,03 gebildet wird. Ein Bereich 111 in den Zeichnungen enthält Lithium, Kobalt, Magnesium und Fluor, und Lithiumkobaltat ($LiCoO_2$) ist eine Hauptkomponente des Bereichs 111. Lithiumkobaltat weist eine geschichtete Steinsalzstruktur auf.

[0167] Es ist allgemein bekannt, dass sich zum Zeitpunkt des Synthetisierens von Teilchen des Verbundoxids, das Lithium, Kobalt, Magnesium und Fluor enthält, Lithium teilweise aus einem System (einem Teilchen, auf dem Lithium ausgebildet wird) bewegt. Dies liegt daran, dass sich Lithium zum Zeitpunkt des Backens verflüchtigt, Lithium zum Zeitpunkt des Mischens des Ausgangsmaterials in einem Lösungsmittel eluiert wird und dergleichen. Somit wird das Verhältnis von Li zu Co in dem Teilchen 110 des Verbundoxids, das Lithium, Kobalt, Magnesium und Fluor enthält, in einigen Fällen kleiner als das Verhältnis von Li zu Co in dem Ausgangsmaterial.

[0168] Wenn das Verhältnis von Li zu Co in dem Ausgangsmaterial kleiner als 1,03 ist, wird auf der Oberfläche des Teilchens 110 Lithium aus dem Lithiumkobaltat freigesetzt und Kobaltoxid wird leicht erzeugt. Somit wird, wie in **Fig.** 5A dargestellt, die Oberfläche des Teilchens 110 des Verbundoxids in einigen Fällen mit einer Kobaltoxid-(CoO-) Schicht 114 bedeckt.

[0169] Das Kobaltoxid weist eine Steinsalzkristallstruktur auf. Somit ist in dem Teilchen 110 in **Fig.** 5A die Kobaltoxidschicht 114 mit einer Steinsalzkristallstruktur in einigen Fällen über und in Kontakt mit dem Bereich 111 vorgesehen, der Lithiumkobaltat enthält, das eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist.

[0170] Das Teilchen 110 wird mit einem Titan enthaltenden Material durch ein Sol-Gel-Verfahren oder dergleichen beschichtet. **Fig.** 5B stellt einen Zustand dar, in dem das Teilchen 110 mit einer Titan enthaltenden Schicht 112 durch ein Sol-Gel-Verfahren beschichtet wird. In dem Stadium von **Fig.** 5B ist die Titan enthaltende Schicht 112 ein Gel aus Titanoxid; somit ist die Kristallinität gering.

[0171] Als Nächstes wird das Teilchen 110, das mit der Titan enthaltenden Schicht 112 beschichtet ist, erwärmt. Obwohl die Details der Erwärmungsbedingungen später beschrieben werden, stellt beispielsweise **Fig.** 5C einen Zustand dar, in dem das Teilchen 110 in einer Sauerstoffatmosphäre bei 800 °C zwei Stunden lang erwärmt wird, um das Positivelektrodenaktivmaterial 100 auszubilden, das eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist. Durch Erwärmen diffundiert Titan in der Titan enthaltenden Schicht 112 in das Innere des Teilchens 110. Gleichzeitig werden Magnesium und Fluor, die in dem Bereich 111 enthalten sind, an die Oberfläche des Teilchens 110 segregiert.

[0172] Wie vorstehend beschrieben, ist auf der Oberfläche des Teilchens 110 Kobaltoxid mit einer Steinsalzstruktur vorhanden. Außerdem weist Magnesiumoxid ebenfalls eine Steinsalzkristallstruktur auf. Somit ist es wahrscheinlich, dass Magnesium in dem Zustand, in dem es als Magnesiumoxid auf der Oberfläche des Teilchens 110 vorhanden ist, stabiler ist als in dem Zustand, in dem es im Inneren des Teilchens 110 vorhanden ist. Dies könnte der Grund sein, warum Magnesium an der Oberfläche des Teilchens 110 segregiert wird, wenn das Teilchen 110 erwärmt wird.

[0173] Darüber hinaus wird angenommen, dass in dem Ausgangsmaterial enthaltenes Fluor die Segregation von Magnesium fördert.

[0174] Fluor weist eine höhere Elektronegativität als Sauerstoff auf. Daher ist es wahrscheinlich, dass sogar in einer stabilen Verbindung, wie z. B. Magnesiumoxid, wenn Fluor hinzugefügt wird, eine ungleiche Ladungsverteilung auftritt und eine Bindung zwischen Magnesium und Sauerstoff geschwächt wird. Ferner ist es wahrscheinlich, dass Sauerstoff durch Fluor in dem Magnesiumoxid ersetzt wird, wodurch sich Magnesium leicht in der Nähe des substituierten Fluors bewegt.

[0175] Darüber hinaus kann dies auch anhand eines Phänomens beschrieben werden, bei dem der Schmelzpunkt einer Mischung abnimmt. Wenn Magnesiumoxid (Schmelzpunkt: 2852 °C) und Lithiumfluorid (Schmelzpunkt: 848 °C) gleichzeitig hinzugefügt werden, sinkt der Schmelzpunkt des Magnesiumoxids. Es wird angenommen, dass die Senkung des Schmelzpunkts dazu führt, dass sich Magnesium zu dem Zeitpunkt des Erwärmens leicht bewegt und die Segregation von Magnesium leicht auftritt.

[0176] Schließlich wird der dritte Bereich 103 zu einer festen Lösung aus Kobaltoxid und Magnesiumoxid, die eine Steinsalzkristallstruktur aufweist. Außerdem ersetzt wahrscheinlich Fluor einen Teil des Sauerstoffs, der in dem Kobaltoxid und dem Magnesiumoxid enthalten ist.

[0177] Kobaltstellen von Lithiumkobaltat ersetzen einen Teil des diffundierten Titans und Lithiumtitanat ersetzt einen anderen Teil des diffundierten Titans. Der zweite Bereich 102 enthält nach dem Erwärmen Lithiumtitanat mit einer Steinsalzkristallstruktur.

[0178] Der erste Bereich 101 enthält nach dem Erwärmen Lithiumkobaltat mit einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur.

[0179] Als Nächstes wird der Fall, in dem das Verhältnis von Li zu Co in dem Ausgangsmaterial größer als oder gleich 1,03 ist, unter Bezugnahme auf **Fig.** 6A bis **Fig.** 6D beschrieben. **Fig.** 6A stellt ein Modelldiagramm der Umgebung der Oberfläche des Teilchens 120 des Verbundoxids, das Lithium, Kobalt, Magnesium und Fluor enthält, dar, das in einem Verhältnis von Li zu Co in dem Ausgangsmaterial von größer als oder gleich 1,03 gebildet wird. Ein Bereich 121 in den Zeichnungen enthält Lithium, Kobalt, Magnesium und Fluor.

[0180] Da das Teilchen 120 in **Fig.** 6A eine ausreichende Lithiummenge enthält, diffundiert selbst dann, wenn Lithium zum Zeitpunkt des Backens des Teilchens 120 des Verbundoxids aus Lithium, Kobalt, Magnesium und Fluor oder dergleichen aus dem Teilchen 120 freigesetzt wird, Lithium von dem Inneren des Teilchens 120 zu dessen Oberfläche, um dies auszugleichen; als ein Ergebnis wird eine Kobaltoxidschicht nicht leicht auf der Oberfläche ausgebildet.

[0181] **Fig.** 6B stellt einen Zustand dar, in dem das Teilchen 120 in **Fig.** 6A mit einer Titan enthaltenden Schicht 122 durch ein Sol-Gel-Verfahren beschichtet wird. In dem Stadium von **Fig.** 6B ist die Titan enthaltende Schicht 122 ein Gel aus Titanoxid; somit ist die Kristallinität gering.

[0182] **Fig.** 6C stellt den Zustand dar, in dem das mit der Titan enthaltenden Schicht 122 beschichtete Teilchen 120 in **Fig.** 6B beginnt, erwärmt zu werden. Durch Erwärmen diffundiert Titan in der Titan enthaltenden Schicht 122 in das Innere des Teilchens 110. Das diffundierte Titan wird an das in dem Bereich 121 enthaltene Lithium gebunden, um zu Lithiumtitanat zu werden, und eine Schicht 125, die das Lithiumtitanat enthält, wird ausgebildet.

[0183] Da Lithium an Titan gebunden wird, um Lithiumtitanat zu bilden, ist die Lithiummenge an der Oberfläche des Teilchens 120 relativ unzureichend. Daher ist es wahrscheinlich, dass, wie in **Fig.** 6C dargestellt, eine Kobaltoxidschicht 124 vorübergehend auf der Oberfläche des Teilchens 120 gebildet wird.

[0184] **Fig.** 6D stellt den Zustand dar, in dem eine Erwärmung in dem Zustand von **Fig.** 6C ausreicht, um das Positivelektrodenaktivmaterial 100 auszubilden, welches eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist. Da die Kobaltoxidschicht 124 mit einer Steinsalzkristallstruktur auf der Oberfläche vorhanden ist, wird angenommen, dass Magnesium in dem Zustand, in dem es als Magnesiumoxid auf der Oberfläche des Teilchens 120 vorliegt, stabiler ist als in dem Zustand, in dem es im Inneren des Teilchens 120 vorliegt. Wie in dem Fall von **Fig.** 5A bis **Fig.** 5C gezeigt, fördert Fluor die Segregation von Magnesium.

[0185] Wie in **Fig.** 6D dargestellt, werden somit Magnesium und Fluor, die in dem Bereich 121 enthalten sind, zusammen mit dem Kobaltoxid an der Oberfläche segregiert, um den dritten Bereich 103 auszubilden.

[0186] Auf diese Weise wird das Positivelektrodenaktivmaterial 100 ausgebildet, das den dritten Bereich 103, der Magnesiumoxid und Kobaltoxid enthält, den zweiten Bereich 102, der Lithiumtitanat enthält, und den ersten Bereich 101 umfasst, der Lithiumkobaltat enthält.

[0187] Es sei angemerkt, dass in dem Fall, in dem das repräsentative Element durch Erwärmen segregiert wird, wenn das Verbundoxid, das Lithium und das erste Übergangsmetall enthält und in dem ersten Bereich 101 enthalten ist, ein Polykristall ist oder Kristalldefekte aufweist, das repräsentative Element nicht nur im Oberflächenabschnitt segregiert sein kann, sondern auch in der Nähe einer Korngrenze des Verbundoxids, das Lithium und das erste Übergangsmetall enthält, oder in der Nähe von Kristalldefekten davon. Das repräsentative Element, das in der Nähe einer Korngrenze oder in der Nähe von Kristalldefekten segregiert ist, kann zu einer weiteren Verbesserung der Stabilität der Kristallstruktur des Verbundoxids, das Lithium und das erste Übergangsmetall enthält und in dem ersten Bereich 101 enthalten ist, beitragen.

[0188] Wenn das Verbundoxid, das Lithium und das erste Übergangsmetall enthält und in dem ersten Bereich 101 enthalten ist, einen Rissabschnitt aufweist, wird das repräsentative Element ebenfalls in dem Rissabschnitt durch Erwärmen segregiert. Zusätzlich kann nicht nur das repräsentative Element, sondern auch das zweite Übergangsmetall segregiert werden. Der Rissabschnitt ist in Kontakt mit der Elektrolytlösung wie die Oberfläche des Teilchens. Somit werden das repräsentative Element und das zweite Übergangsmetall in dem Rissabschnitt segregiert, und der dritte Bereich 103 und der zweite Bereich 102 werden erzeugt, wodurch ein chemisch stabiles Material für den Bereich in Kontakt mit der Elektrolytlösung verwendet werden kann. Als ein Ergebnis kann eine Sekundärbatterie mit ausgezeichneten Zykluseigenschaften bereitgestellt werden.

[0189] Das Verhältnis zwischen einem repräsentativen Element (T) und Fluor (F) in einem Ausgangsmaterial liegt vorzugsweise in einem Bereich von T:F = 1:x (1,5 ≤ x ≤ 4) (Atomverhältnis), da die Segregation des repräsentativen Elements effektiv auftritt. Das Verhältnis zwischen T und F beträgt stärker bevorzugt ungefähr 1:2 (Atomverhältnis).

[0190] Da der durch Segregation ausgebildete dritte Bereich 103 durch epitaktisches Wachstum gebildet wird, sind die Orientierungen von Kristallen in dem zweiten Bereich 102 und dem dritten Bereich 103 in einigen Fällen teilweise und im Wesentlichen miteinander ausgerichtet. Das heißt, der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 werden in einigen Fällen zu einer Topotaxie. Wenn die Orientierungen von Kristallen in dem zweiten Bereich 102 und dem dritten Bereich 103 im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind, können diese Bereiche als eine vorteilhaftere Beschichtungsschicht dienen.

[0191] Jedoch müssen nicht sämtliche repräsentativen Elemente, wie z. B. Magnesium, das als Ausgangsmaterial hinzugefügt wird, in dem dritten Bereich 103 segregiert sein. Zum Beispiel kann der erste Bereich 101 eine kleine Menge eines repräsentativen Elements, wie z. B. Magnesium, enthalten.

<Vierter Bereich 104>

[0192] Wie in **Fig.** 1C dargestellt, kann das Positivelektrodenaktivmaterial 100 außerdem einen vierten Bereich 104 auf dem dritten Bereich 103 aufweisen. Wenn das Positivelektrodenaktivmaterial 100 ferner einen Defekt, wie z. B. einen Rissabschnitt 106, aufweist, kann der vierte Bereich 104 vorhanden sein, um in den Defekt, wie z. B. den Rissabschnitt 106, eingebettet zu werden.

[0193] Der vierte Bereich 104 enthält einige Elemente, die in dem zweiten Bereich 102 und dem dritten Bereich 103 enthalten sind. Zum Beispiel enthält der vierte Bereich 104 das zweite Übergangsmetall und das repräsentative Element.

[0194] Der vierte Bereich 104 kann einen Vorsprung, eine Streifenform oder eine geschichtete Form aufweisen. Der vierte Bereich 104 wird aus den im Ausgangsmaterial enthaltenen zweiten Übergangsmetallen und repräsentativen Elementen unter Verwendung desjenigen zweiten Übergangsmetalls und desjenigen repräsentativen Elements ausgebildet, welches jeweils nicht in dem zweiten Bereich 102 oder dem dritten Bereich 103 enthalten ist. Das heißt, mit dem vierten Bereich 104 kann die Menge des zweiten Übergangsmetalls und des repräsentativen Elements, die in dem zweiten Bereich 102 und dem dritten Bereich 103 enthalten sind, in einem geeigneten Bereich gehalten werden und die Kristallstrukturen des zweiten Bereichs 102 und des dritten Bereichs 103 können in einigen Fällen stabilisiert werden. Darüber hinaus kann mit dem vierten Bereich 104 der Defekt, wie z. B. der Rissabschnitt 106, der in dem Positivelektrodenaktivmaterial 100 enthalten ist, repariert werden.

[0195] Das Vorhandensein des vierten Bereichs 104 und die Form des vierten Bereichs 104 können durch ein Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope, SEM) oder dergleichen beobachtet werden. Elemente, die in dem vierten Bereich 104 enthalten sind, können durch SEM-EDX oder dergleichen analysiert werden.

[Verfahren zum Ausbilden eines Positivelektrodenaktivmaterials]

[0196] Als Nächstes wird ein Beispiel für ein Verfahren zum Ausbilden des Positivelektrodenaktivmaterials 100 beschrieben, das eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist.

<Schritt 11: Herstellung der Ausgangsmaterialien>

[0197] Zuerst werden Ausgangsmaterialien hergestellt. Aus den in diesem Prozess hergestellten Ausgangsmaterialien werden schließlich der erste Bereich 101 und der dritte Bereich 103 ausgebildet.

[0198] Als Materialien für Lithium und das erste Übergangsmetall, die in dem ersten Bereich 101 enthalten sind, werden eine Lithiumquelle und eine Quelle des ersten Übergangsmetalls hergestellt. Zusätzlich wird für die Materialien der Verbindung von repräsentativen Elementen, die in dem dritten Bereich 103 enthalten sind, eine Quelle des repräsentativen Elements hergestellt.

[0199] Zusätzlich zu diesen Quellen wird vorzugsweise eine Fluorquelle hergestellt. Fluor, das für die Materialien verwendet wird, hat die Wirkung, die in dem dritten Bereich 103 enthaltenen repräsentativen Elemente auf der/an die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 in einem späteren Schritt zu segregieren.

[0200] Als Lithiumquelle können beispielsweise Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid verwendet werden. Als Quelle des ersten Übergangsmetalls kann beispielsweise ein Oxid des ersten Übergangsmetalls verwendet werden. Als Quelle des repräsentativen Elements können zum Beispiel ein Oxid des repräsentativen Elements, das in dem dritten Bereich enthalten ist, und ein Fluorid des repräsentativen Elements, das in dem dritten Bereich enthalten ist, verwendet werden.

[0201] Als Fluorquelle können beispielsweise Lithiumfluorid und ein Fluorid des in dem dritten Bereich enthaltenen repräsentativen Elements verwendet werden. Das heißt, Lithiumfluorid kann entweder als Lithiumquelle oder als Fluorquelle verwendet werden.

[0202] Die Menge an Fluor, die in der Fluorquelle enthalten ist, ist vorzugsweise das 1,0-Fache bis 4-Fache (Atomverhältnis), stärker bevorzugt das 1,5-Fache bis 3-Fache (Atomverhältnis) der Menge des repräsentativen Elements, das in der Quelle des repräsentativen Elements enthalten ist.

<Schritt 12: Mischen der Ausgangsmaterialien>

[0203] Als Nächstes werden die Lithiumquelle, die Quelle des ersten Übergangsmetalls und die Quelle des repräsentativen Elements gemischt. Zusätzlich wird die Fluorquelle vorzugsweise hinzugefügt. Zum Beispiel können eine Kugelmühle und eine Perlmühle für das Mischen verwendet werden.

<Schritt 13: Erstes Erwärmen>

[0204] Als Nächstes werden die in Schritt 12 gemischten Materialien erwärmt. In diesem Schritt wird das Erwärmen in einigen Fällen als Backen oder erstes Erwärmen bezeichnet. Das Erwärmen wird vorzugsweise bei höher als oder gleich 800°C und niedriger als oder gleich 1100 °C, stärker bevorzugt bei höher als oder gleich 900°C und niedriger als oder gleich 1000 °C durchgeführt. Die Erwärmungszeit ist vorzugsweise länger als oder gleich 2 Stunden und kürzer als oder gleich 20 Stunden. Das Backen wird vorzugsweise in einer trockenen Atmosphäre, wie z. B. trockener Luft, durchgeführt. In der trockenen Atmosphäre ist beispielsweise der Taupunkt vorzugsweise niedriger als oder gleich -50°C, stärker bevorzugt niedriger als oder gleich -100 °C. Bei dieser Ausführungsform wird das Erwärmen 10 Stunden lang bei 1000 °C durchgeführt, die Temperaturanstiegsrate beträgt 200 °C/h und trockene Luft, deren Taupunkt bei -109°C liegt, fließt mit 10 l/min. Danach werden die erwärmten Materialien auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0205] Durch das Erwärmen in Schritt 13 kann das Verbundoxid aus Lithium und dem ersten Übergangsmetall mit einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur synthetisiert werden. Zu diesem Zeitpunkt bilden das repräsentative Element und Fluor, die in den Ausgangsmaterialien enthalten sind, eine feste Lösung in dem Verbundoxid. Einige repräsentative Elemente sind jedoch in einigen Fällen bereits auf der Oberfläche des Verbundoxids segregiert worden.

[0206] Zusätzlich können als Ausgangsmaterialien Teilchen des Verbundoxids, die Lithium, Kobalt, Fluor und Magnesium enthalten und im Voraus synthetisiert worden sind, verwendet werden. In diesem Fall können Schritt 12 und Schritt 13 weggelassen werden. Zum Beispiel können Lithiumkobaltoxidteilchen (C-20F, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) als eines der Ausgangsmaterialien verwendet werden. Das Lithiumkobaltoxidteilchen weist einen Durchmesser von ungefähr 20 µm auf und enthält Fluor, Magnesium, Calcium, Natrium, Silizium, Schwefel und Phosphor in einem Bereich, der durch XPS von der Oberfläche aus analysiert werden kann.

<Schritt 14: Beschichten mit dem zweiten Übergangsmetall>

[0207] Als Nächstes wird das Verbundoxid aus Lithium und dem ersten Übergangsmetall auf Raumtemperatur abgekühlt. Dann wird die Oberfläche des Verbundoxidteilchens aus Lithium und dem ersten Übergangsmetall mit einem Material beschichtet, das das zweite Übergangsmetall enthält. In dem Ausbildungsverfahrensbeispiel wird ein Sol-Gel-Verfahren verwendet.

[0208] Zuerst werden das Alkoxid des zweiten Übergangsmetalls, das in Alkohol aufgelöst ist, und die Verbundoxidteilchen aus Lithium und dem ersten Übergangsmetall gemischt.

[0209] Zum Beispiel kann in dem Fall, in dem Titan als zweites Übergangsmetall verwendet wird, TTIP als Alkoxid des zweiten Übergangsmetalls verwendet werden. Als Alkohol kann beispielsweise Isopropanol verwendet werden.

[0210] Als Nächstes wird die vorstehende gemischte Lösung in einer Atmosphäre gerührt, die Wasserdampf enthält. Das Rühren kann beispielsweise mit einem Magnetrührer durchgeführt werden. Die Rührzeit ist nicht begrenzt, solange Wasser und TTIP in einer Atmosphäre eine Hydrolyse- und Polykondensationsreaktion herbeiführen. Zum Beispiel kann das Rühren bei 25 °C und einer Feuchtigkeit von 90 %RH (relative Feuchtigkeit) 4 Stunden lang durchgeführt werden.

[0211] Wie vorstehend beschrieben, kann dann, wenn Wasser und TTIP in einer Atmosphäre miteinander reagieren, eine Sol-Gel-Reaktion im Vergleich zu dem Fall, in dem flüssiges Wasser hinzugefügt wird, langsamer ablaufen. Wenn alternativ Titanalkoxid und Wasser bei Raumtemperatur miteinander reagieren, kann beispielsweise eine Sol-Gel-Reaktion im Vergleich zu dem Fall, in dem das Erwärmen bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunkts des Alkohols, der ein Lösungsmittel ist, durchgeführt wird, langsamer ablaufen. Eine Sol-Gel-Reaktion läuft langsam ab, wodurch eine qualitativ hochwertige Beschichtungsschicht ausgebildet werden kann, die Titan mit einer gleichmäßigen Dicke enthält.

[0212] Nach dem vorstehenden Prozess wird der Niederschlag aus der gemischten Lösung gesammelt. Als Sammelverfahren können Filtration, Zentrifugation, Verdampfung und Trocknung oder dergleichen verwendet werden. Bei dieser Ausführungsform wird eine Filtration verwendet. Für die Filtration wird ein Papierfilter verwendet, und der Rückstand wird mit einem Alkohol gewaschen, der dem Lösungsmittel gleicht, in dem Titanalkoxid aufgelöst worden ist.

[0213] Dann wird der gesammelte Rückstand getrocknet. Bei dieser Ausführungsform wird ein Vakuumtrocknen bei 70 °C für eine Stunde durchgeführt.

<Schritt 15: Zweites Erwärmen>

[0214] Als Nächstes wird das in Schritt 14 ausgebildete Verbundoxidteilchen, das mit dem Material beschichtet ist, das das zweite Übergangsmetall enthält, erwärmt. Dieser Schritt wird in einigen Fällen als zweites Erwärmen bezeichnet. Beim Erwärmen ist die Verweilzeit in einem spezifizierten Temperaturbereich vorzugsweise kürzer als oder gleich 50 Stunden, stärker bevorzugt länger als oder gleich 2 Stunden und kürzer als oder gleich 10 Stunden, noch stärker bevorzugt länger als oder gleich 1 Stunde und kürzer als oder gleich 3 Stunden. Wenn die Erwärmungszeit zu kurz ist, besteht die Gefahr, dass die Segregation der repräsentativen Elemente nicht auftritt; wenn jedoch die Erwärmungszeit zu lang ist, besteht die Gefahr, dass der vorteilhafte zweite Bereich 102 nicht ausgebildet wird, da die Diffusion des zweiten Übergangsmetalls zu stark voranschreitet.

[0215] Die spezifizierte Temperatur ist vorzugsweise höher als oder gleich 500 °C und niedriger als oder gleich 1200 °C, stärker bevorzugt höher als oder gleich 800 °C und niedriger als oder gleich 1000 °C. Wenn die spezifizierte Temperatur zu niedrig ist, besteht die Gefahr, dass die Segregation der repräsentativen Elemente und des zweiten Übergangsmetalls nicht auftritt. Wenn jedoch die spezifizierte Temperatur zu hoch ist, besteht die Gefahr, dass das erste Übergangsmetall in dem Verbundoxidteilchen reduziert wird, wodurch das Verbundoxidteilchen zersetzt wird, dass eine Schichtstruktur aus Lithium und dem ersten Übergangsmetall in dem Verbundoxidteilchen nicht aufrechterhalten werden kann und dergleichen.

[0216] Bei dieser Ausführungsform beträgt die spezifizierte Temperatur 800 °C und wird 2 Stunden lang aufrechterhalten, die Temperaturanstiegsrate beträgt 200 °C/h und die Durchflussrate (Strömungsgeschwindigkeit) von trockener Luft beträgt 10 l/min.

[0217] Durch das Erwärmen in Schritt 15 werden das Verbundoxid aus Lithium und dem ersten Übergangsmetall und das Oxid des zweiten Übergangsmetalls, das das Verbundoxid bedeckt, zu einer Topotaxie. Mit anderen Worten: Der erste Bereich 101 und der zweite Bereich 102 werden zu einer Topotaxie.

[0218] Durch das Erwärmen in Schritt 15 werden die repräsentativen Elemente, die eine feste Lösung innerhalb des Verbundoxidteilchens aus Lithium und dem ersten Übergangsmetall bilden, ungleichmäßig auf der Oberfläche verteilt, um eine feste Lösung zu bilden; d. h., die repräsentativen Elemente werden segregiert, die Verbindung von repräsentativen Elementen wird gebildet, und der dritte Bereich 103 wird ausgebildet. Zu diesem Zeitpunkt wird die Verbindung von repräsentativen Elementen durch heteroepitaktisches Wachstum von dem zweiten Bereich 102 aus gebildet. Das heißt, der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 werden zu einer Topotaxie.

[0219] Da der zweite Bereich 102 und der dritte Bereich 103 Kristalle enthalten, deren Orientierungen im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind, und eine stabile Bindung mit dem ersten Bereich 101 aufweisen, kann eine Änderung der Kristallstruktur in dem ersten Bereich 101, die durch Laden und Entladen verursacht wird, effektiv unterdrückt werden, wenn das Positivelektrodenaktivmaterial 100 für die Sekundärbatterie verwendet wird. Selbst wenn auf Grund des Ladens Lithium aus dem ersten Bereich 101 freigesetzt wird, kann der Oberflächenabschnitt mit einer stabilen Bindung das Freisetzen von Sauerstoff und des ersten Übergangsmetalls, wie z. B. Kobalt, aus dem ersten Bereich 101 unterdrücken. Ferner kann ein chemisch stabiles Material für einen Bereich in Kontakt mit der Elektrolytlösung verwendet werden. Somit kann eine Sekundärbatterie mit ausgezeichneten Zykluseigenschaften bereitgestellt werden.

[0220] Es sei angemerkt, dass der gesamte erste Bereich 101 und der gesamte zweite Bereich 102 nicht zu einer Topotaxie werden müssen, solange ein Teil des ersten Bereichs 101 und ein Teil des zweiten Bereichs 102 zu einer Topotaxie werden. Ferner müssen der gesamte zweite Bereich 102 und der gesamte dritte Bereich 103 nicht zu einer Topotaxie werden, solange ein Teil des zweiten Bereichs 102 und ein Teil des dritten Bereichs 103 zu einer Topotaxie werden.

[0221] Wenn die im dritten Bereich enthaltene Verbindung von repräsentativen Elementen Sauerstoff enthält, wird das Erwärmen in Schritt 15 vorzugsweise in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre durchgeführt. Das Erwärmen in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre fördert das Ausbilden des dritten Bereichs 103.

[0222] Des Weiteren fördert in den Ausgangsmaterialien enthaltenes Fluor die Segregation der repräsentativen Elemente.

[0223] Auf diese Weise wird in dem Verfahren zum Ausbilden des Positivelektrodenaktivmaterials einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, nachdem die den zweiten Bereich 102 bildenden Elemente beschichtet worden sind, ein Erwärmen durchgeführt, um den dritten Bereich 103 auszubilden, und zwei Arten von Bereichen können auf der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 ausgebildet werden. Das heißt, im Allgemeinen sind zwei Beschichtungsschritte erforderlich, um zwei Arten von Bereichen in einem Oberflächenabschnitt bereitzustellen; bei dem Verfahren zum Ausbilden des Positivelektrodenaktivmaterials einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird jedoch nur ein Beschichtungsschritt (Sol-Gel-Prozess) benötigt, bei dem es sich um ein Ausbildungsverfahren mit hoher Produktivität handelt.

<Schritt 16: Kühlen>

[0224] Als Nächstes werden die in Schritt 15 erwärmten Teilchen auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Zeit der Temperaturverringerung ist vorzugsweise lang, da die Topotaxie leicht erzeugt wird. Zum Beispiel ist die Zeit der Temperaturverringerung von der Retentionstemperatur auf Raumtemperatur vorzugsweise gleich der Zeit der Temperaturerhöhung oder länger, insbesondere länger als oder gleich 10 Stunden und kürzer als oder gleich 50 Stunden.

<Schritt 17: Sammeln>

[0225] Als Nächstes werden die abgekühlten Teilchen gesammelt. Darüber hinaus werden die Teilchen vorzugsweise durch ein Sieb geschickt bzw. geleitet. Durch den vorstehenden Prozess kann das Positivelektrodenaktivmaterial 100, das den ersten Bereich 101, den zweiten Bereich 102 und den dritten Bereich 103 umfasst, ausgebildet werden.

[0226] Diese Ausführungsform kann in geeigneter Kombination mit einer beliebigen der anderen Ausführungsformen implementiert werden.

(Ausführungsform 2)

[0227] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für Materialien beschrieben, die für eine Sekundärbatterie verwendet werden können, die das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial 100 enthält. Bei dieser Ausführungsform wird als Beispiel eine Sekundärbatterie beschrieben, bei der eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung in einem Außenteil eingewickelt sind.

[Positivelektrode]

[0228] Die Positivelektrode umfasst eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht und einen Positivelektrodenstromkollektor.

<Positivelektrodenaktivmaterialschicht>

[0229] Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht enthält mindestens ein Positivelektrodenaktivmaterial. Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht kann zusätzlich zu dem Positivelektrodenaktivmaterial weitere Materialien enthalten, wie ungefähr einen Beschichtungsfilm der Aktivmaterialoberfläche, ein leitfähiges Additiv und ein Bindemittel.

[0230] Als Positivelektrodenaktivmaterial kann das Positivelektrodenaktivmaterial 100, das bei der vorstehenden Ausführungsform beschrieben worden ist, verwendet werden. Wenn das vorstehend beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial 100 verwendet wird, kann eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykluseigenschaften erhalten werden.

[0231] Beispiele für das leitfähige Additiv umfassen ein Kohlenstoffmaterial, ein Metallmaterial und ein leitendes Keramikmaterial. Alternativ kann ein Fasermaterial als leitfähiges Additiv verwendet werden. Der Anteil des leitfähigen Additivs ist im Hinblick auf die Gesamtmenge der Aktivmaterialschicht vorzugsweise größer als oder gleich 1 Gew.-% und kleiner als oder gleich 10 Gew.-%, stärker bevorzugt größer als oder gleich 1 Gew.-% und kleiner als oder gleich 5 Gew.-%.

[0232] Ein elektrisches Leitungsnetzwerk kann durch das leitfähige Additiv in der Aktivmaterialschicht gebildet werden. Das leitfähige Additiv ermöglicht auch, einen elektrischen Leitungspfad zwischen den Positivelektrodenaktivmaterialteilchen aufrechtzuerhalten. Die elektrische Leitfähigkeit der Aktivmaterialschicht wird erhöht, indem der Aktivmaterialschicht das leitfähige Additiv hinzugefügt wird.

[0233] Beispiele für das leitfähige Additiv umfassen natürlichen Graphit, künstlichen Graphit, wie z. B. meso-Kohlenstoff-Mikrokügelchen (mesocarbon microbeads), und Kohlenstofffaser. Beispiele für eine Kohlenstofffaser umfassen eine auf Mesophasenpech basierende Kohlenstofffaser (mesophase pitch-based carbon fiber), eine auf isotropem Pech basierende Kohlenstofffaser (isotropic pitch-based carbon fiber), eine Kohlenstoffnanofaser und eine Kohlenstoffnanoröhre. Eine Kohlenstoffnanoröhre kann beispielsweise durch ein Gasphasenabscheidungsverfahren ausgebildet werden. Weitere Beispiele für das leitfähige Additiv umfassen Kohlenstoffmaterialien, wie z. B. Kohlenschwarz (z. B. Acetylenruß, acetylene black (AB)), Graphit- (Reißblei-) Teilchen, Graphen und Fulleren. Als Alternative kann auch ein Metallpulver oder Metallfasern von Kupfer, Nickel, Aluminium, Silber, Gold oder dergleichen, ein leitendes Keramikmaterial oder dergleichen verwendet werden.

[0234] Alternativ kann eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv verwendet werden.

[0235] Eine Graphenverbindung weist ausgezeichnete elektrische Eigenschaften, d. h. eine hohe Leitfähigkeit, sowie ausgezeichnete physikalische Eigenschaften, d. h. eine hohe Flexibilität und eine hohe mechanische Festigkeit, auf. Weiterhin weist eine Graphenverbindung eine planare Form auf. Eine Graphenverbindung ermöglicht einen niederohmigen Oberflächenkontakt. Darüber hinaus weist eine Graphenverbindung in manchen Fällen auch bei geringer Dicke eine extrem hohe Leitfähigkeit auf und ermöglicht somit die effiziente Ausbildung eines Leitungspfads in einer Aktivmaterialschicht, selbst bei einer geringen Menge. Aus diesem Grund wird es bevorzugt, eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv zu verwenden, da die Fläche, in der das Aktivmaterial und das leitfähige Additiv miteinander in Kontakt sind, erhöht werden kann. Die Gra-

phenverbindung, die als leitfähiges Additiv dient, wird vorzugsweise als Beschichtungsfilm ausgebildet, um die gesamte Oberfläche des Aktivmaterials mit einer Sprühtrocknungsvorrichtung zu bedecken, wobei in diesem Fall der elektrische Widerstand verringert werden kann. Hierbei wird zum Beispiel insbesondere vorzugsweise Graphen, mehrschichtiges Graphen oder RGO als Graphenverbindung verwendet. Es sei angemerkt, dass sich RGO auf eine Verbindung bezieht, die beispielsweise durch Reduktion von Graphenoxid (GO) erhalten wird.

[0236] In dem Fall, in dem ein Aktivmaterial mit einem kleinen Teilchendurchmesser (z. B. 1 µm oder kleiner) verwendet wird, ist die spezifische Flächenausdehnung des Aktivmaterials groß, und daher werden mehr Leitungspfade für die Aktivmaterialteilchen benötigt. Somit neigt die Menge an leitfähigem Additiv dazu, zuzunehmen, und die unterstützte Menge an Aktivmaterial neigt dazu, in Relation dazu abzunehmen. Wenn die unterstützte Menge an Aktivmaterial abnimmt, nimmt auch die Kapazität der Sekundärbatterie ab. In einem derartigen Fall wird eine Graphenverbindung, die selbst in einer geringen Menge einen Leitungspfad effizient bilden kann, besonders bevorzugt als leitfähiges Additiv verwendet, da dadurch die unterstützte Menge an Aktivmaterial nicht abnimmt.

[0237] Ein Beispiel für die Querschnittsstruktur einer Aktivmaterialschicht 200, die eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv enthält, wird nachstehend beschrieben.

[0238] **Fig.** 7A zeigt eine Querschnittsansicht in Längsrichtung der Aktivmaterialschicht 200. Die Aktivmaterialschicht 200 umfasst Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 100, eine Graphenverbindung 201, die als leitfähiges Additiv dient, und ein Bindemittel (nicht dargestellt). Als Graphenverbindung 201 kann hier beispielsweise Graphen oder mehrschichtiges Graphen verwendet werden. Die Graphenverbindung 201 weist vorzugsweise eine blattartige Form auf. Die Graphenverbindung 201 kann eine blattartige Form aufweisen, die aus mehreren Schichten mehrschichtigem Graphen und/oder mehreren Schichten Graphen gebildet wird, die sich teilweise überlappen.

[0239] Der Querschnitt in Längsrichtung der Aktivmaterialschicht 200 in **Fig.** 7B zeigt eine im Wesentlichen gleichmäßige Dispersion der blattartigen Graphenverbindungen 201 in der Aktivmaterialschicht 200. Die Graphenverbindungen 201 werden zwar schematisch durch dicke Linien in **Fig.** 7B gezeigt, jedoch handelt es sich bei ihnen tatsächlich um dünne Filme, die jeweils eine Dicke aufweisen, die der Dicke einer oder mehrerer Schichten aus Kohlenstoffmolekülen entspricht. Die Vielzahl von Graphenverbindungen 201 wird derart ausgebildet, dass sie teilweise die Oberflächen der Vielzahl von Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 100 bedecken oder daran haften, so dass die Graphenverbindungen 201 in Oberflächenkontakt mit den Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 100 kommen.

[0240] Hier ist die Vielzahl von Graphenverbindungen miteinander verbunden, um eine netzartige Graphenverbindungsschicht (nachstehend als Graphenverbindungsnetz oder Graphennetz bezeichnet) zu bilden. Das Graphennetz, das das Aktivmaterial bedeckt, kann als Bindemittel zum Binden der Aktivmaterialien dienen. Die Menge an einem Bindemittel kann daher verringert werden, oder das Bindemittel muss nicht notwendigerweise verwendet werden. Dies kann den Anteil des Aktivmaterials hinsichtlich des Elektrodenvolumens oder des Gewichts erhöhen. Das heißt, dass die Kapazität der Sekundärbatterie erhöht werden kann.

[0241] Hier wird es bevorzugt, die Reduktion durchzuführen, nachdem eine Schicht, die zur Aktivmaterialschicht 200 wird, derart ausgebildet worden ist, dass Graphenoxid als Graphenverbindung 201 verwendet und mit einem Aktivmaterial gemischt wird. Wenn Graphenoxid mit extrem hoher Dispergierbarkeit in einem polaren Lösungsmittel zur Bildung der Graphenverbindungen 201 verwendet wird, können die Graphenverbindungen 201 im Wesentlichen gleichmäßig in der Aktivmaterialschicht 200 dispergiert werden. Das Lösungsmittel wird durch Verflüchtigung aus einem Dispersionsmittel, in dem Graphenoxid gleichmäßig dispergiert ist, entfernt, und das Graphenoxid wird reduziert; somit überlappen die Graphenverbindungen 201, die in der Aktivmaterialschicht 200 verbleiben, teilweise einander und werden derart dispergiert, dass ein Oberflächenkontakt hergestellt wird, wodurch ein dreidimensionaler Leitungspfad gebildet wird. Es sei angemerkt, dass Graphenoxid beispielsweise entweder durch eine Wärmebehandlung oder unter Verwendung eines Reduktionsmittels reduziert werden kann.

[0242] Im Gegensatz zu einem teilchenförmigen leitfähigen Additiv, wie z. B. Acetylenruß, das in Punktkontakt mit einem Aktivmaterial kommt, kann die Graphenverbindung 201 einen niederohmigen Oberflächenkontakt bilden; demzufolge kann die elektrische Verbindung zwischen den Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 100 und den Graphenverbindungen 201 mit einer geringeren Menge an Graphenverbindung 201 verbessert werden als im Falle eines normalen leitfähigen Additivs. Dies erhöht den Anteil der Positivelektrodenaktivma-

terialteilchen 100 in der Aktivmaterialschicht 200, was zu einer erhöhten Entladekapazität der Sekundärbatterie führt.

[0243] Alternativ kann die Graphenverbindung im Voraus die gesamte Oberfläche des Aktivmaterials mit einer Sprühtrocknungsvorrichtung bedecken. Danach kann zum Zeitpunkt des Ausbildens der Positivelektrodenaktivmaterialschicht eine Graphenverbindung ferner hinzugefügt werden, um den Leitungspfad zwischen den Aktivmaterialien vorteilhafter zu machen.

[0244] Als Bindemittel kann beispielsweise ein Gummimaterial, wie z. B. StyrolButadien-Kautschuk (styrene-butadiene rubber, SBR), Styrol-Isopren-Styrol-Kautschuk, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, Butadien-Kautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer, verwendet werden. Alternativ kann Fluorkautschuk als Bindemittel verwendet werden.

[0245] Für das Bindemittel werden beispielsweise vorzugsweise wasserlösliche Polymere verwendet. Als wasserlösliche Polymere kann ein Polysaccharid und dergleichen verwendet werden. Als Polysaccharid können ein Cellulosederivat, wie z. B. Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Diacetylcellulose oder regenerierte Cellulose, Stärke oder dergleichen verwendet werden. Stärker bevorzugt werden derartige wasserlösliche Polymere in Kombination mit einem der vorstehenden Gummimaterialien verwendet.

[0246] Alternativ wird als Bindemittel vorzugsweise ein Material, wie z. B. Polystyrol, Poly(methylacrylat), Poly(methylmethacrylat) (PMMA), Natriumpolyacrylat, Polyvinylalkohol (PVA), Polyethylenoxid (PEO), Polypropylenoxid, Polyimid, Polyvinylchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polyethylenterephthalat, Nylon, Polyvinylidenfluorid (PVdF), Polyacrylnitril (PAN), Ethylen-Propylen-Dien-Polymer, Polyvinylacetat oder Nitrocellulose, verwendet.

[0247] Eine Vielzahl der vorstehenden Materialien kann in Kombination für das Bindemittel verwendet werden.

[0248] Beispielsweise können ein Material mit einer signifikanten Viskositätsmodifizierungswirkung und ein weiteres Material in Kombination verwendet werden. Beispielsweise weist ein Gummimaterial oder dergleichen eine hohe Adhäsion oder eine hohe Elastizität auf, kann jedoch bei der Viskositätsmodifizierung Schwierigkeiten beim Mischen in einem Lösungsmittel aufweisen. In einem derartigen Fall wird zum Beispiel ein Gummimaterial oder dergleichen vorzugsweise mit einem Material gemischt, das eine signifikante Viskositätsmodifizierungswirkung aufweist. Als Material mit einer signifikanten Viskositätsmodifizierungswirkung wird vorzugsweise beispielsweise ein wasserlösliches Polymer verwendet. Ein Beispiel für ein wasserlösliches Polymer mit einer besonders signifikanten Viskositätsmodifizierungswirkung ist das vorstehend genannte Polysaccharid; beispielsweise kann ein Cellulosederivat, wie z. B. Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Diacetylcellulose oder regenerierte Cellulose, oder Stärke verwendet werden.

[0249] Es sei angemerkt, dass ein Cellulosederivat, wie z. B. Carboxymethylcellulose, eine höhere Löslichkeit erzielt, wenn es in ein Salz, wie z. B. ein Natriumsalz oder ein Ammoniumsalz von Carboxymethylcellulose, umgewandelt wird, und dementsprechend leicht eine Wirkung als Viskositätsmodifizierungsmittel zeigt. Die hohe Löslichkeit kann ebenfalls beim Ausbilden eines Schlamms für eine Elektrode die Dispergierbarkeit eines Aktivmaterials und weiterer Komponenten erhöhen. In dieser Beschreibung umfassen Cellulose und ein Cellulosederivat, welche als Bindemittel einer Elektrode verwendet werden, Salze dieser.

[0250] Die wasserlöslichen Polymere stabilisieren die Viskosität, indem sie im Wasser aufgelöst werden, und ermöglichen eine stabile Dispersion des Aktivmaterials und eines anderen Materials, das als Bindemittel kombiniert wird, wie z. B. Styrol-Butadien-Kautschuk, in einer wässrigen Lösung. Ferner wird erwartet, dass ein wasserlösliches Polymer leicht und stabil an eine Oberfläche des Aktivmaterials adsorbiert wird, da es eine funktionelle Gruppe aufweist. Viele Cellulosederivate, wie z. B. Carboxymethylcellulose, weisen funktionelle Gruppen auf, wie z. B. eine Hydroxylgruppe und eine Carboxylgruppe. Auf Grund funktioneller Gruppen wird erwartet, dass Polymere in Wechselwirkung zueinander stehen und einen großen Bereich einer Oberfläche des Aktivmaterials bedecken.

[0251] In dem Fall, in dem das Bindemittel, das die Oberfläche des Aktivmaterials bedeckt oder in Kontakt mit der Oberfläche des Aktivmaterials ist, einen Film bildet, wird erwartet, dass der Film als Passivierungsfilm dient, um die Zersetzung der Elektrolytlösung zu unterdrücken. Hier bezeichnet der Passivierungsfilm einen

Film ohne elektrische Leitfähigkeit oder einen Film mit einer sehr niedrigen elektrischen Leitfähigkeit, und der Passivierungsfilm kann die Zersetzung einer Elektrolytlösung auf einem Potential verhindern, auf dem eine Batteriereaktion beispielsweise in dem Fall stattfindet, in dem der Passivierungsfilm an der Oberfläche des Aktivmaterials ausgebildet wird. Vorzugsweise kann der Passivierungsfilm Lithiumionen leiten, während er die elektrische Leitfähigkeit unterdrückt.

<Positivelektrodenstromkollektor>

[0252] Der Positivelektrodenstromkollektor kann unter Verwendung eines Materials, das eine hohe Leitfähigkeit aufweist, ausgebildet werden, wie z. B. eines Metalls, wie Edelstahl, Gold, Platin, Aluminium oder Titan, oder einer Legierung davon. Es wird bevorzugt, dass sich ein Material, das für den Positivelektrodenstromkollektor verwendet wird, nicht auf dem Potential der Positivelektrode auflöst. Alternativ kann der Positivelektrodenstromkollektor unter Verwendung einer Aluminiumlegierung ausgebildet werden, der ein Element zur Verbesserung der Wärmebeständigkeit, wie z. B. Silizium, Titan, Neodym, Scandium oder Molybdän, hinzugefügt worden ist. Als weitere Alternative kann ein Metallelement, das durch Reagieren mit Silizium Silizid bildet, verwendet werden. Beispiele für das Metallelement, das durch Reagieren mit Silizium Silizid bildet, schließen Zirkonium, Titan, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Kobalt und Nickel mit ein. Der Stromkollektor kann eine beliebige verschiedener Formen aufweisen, einschließlich einer folienartigen Form, einer plattenartigen Form (blattartigen Form), einer netzartigen Form, einer Stanzmetallform und einer Streckmetallform. Der Stromkollektor weist vorzugsweise eine Dicke von 5 μm bis 30 μm auf.

[Negativelektrode]

[0253] Die Negativelektrode umfasst eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht und einen Negativelektrodenstromkollektor. Die Negativelektrodenaktivmaterialschicht kann ein leitfähiges Additiv und ein Bindemittel enthalten.

3<Negativelektrodenaktivmaterial>

[0254] Als Negativelektrodenaktivmaterial kann beispielsweise ein auf einer Legierung basierendes Material oder ein auf Kohlenstoff basierendes Material verwendet werden.

[0255] Für das Negativelektrodenaktivmaterial kann ein Element, das Lade-/Entladereaktionen durch eine Legierungsreaktion (alloying reaction) und eine Entlegierungsreaktion (dealloying reaction) mit Lithium ermöglicht, verwendet werden. Beispielsweise kann ein Material, das mindestens eines von Silizium, Zinn, Gallium, Aluminium, Germanium, Blei, Antimon, Bismut, Silber, Zink, Cadmium, Indium und dergleichen enthält, verwendet werden. Derartige Elemente weisen eine höhere Kapazität auf als Kohlenstoff. Im Besonderen weist Silizium eine sehr hohe theoretische Kapazität von 4200 mAh/g auf. Deshalb wird Silizium vorzugsweise als Negativelektrodenaktivmaterial verwendet. Alternativ kann eine Verbindung, die eines der vorstehenden Elemente enthält, verwendet werden. Beispiele für die Verbindung umfassen SiO, Mg_2Si, Mg_2Ge, SnO, SnO_2, Mg_2Sn, SnS_2, V_2Sn_3, $FeSn_2$, $CoSn_2$, Ni_3Sn_2, Cu_6Sn_5, Ag_3Sn, Ag_3Sb, Ni_2MnSb, $CeSb_3$, $LaSn_3$, $La_3Co_2Sn_7$, $CoSb_3$, InSb und SbSn. Dabei können ein Element, das Lade-/Entladereaktionen durch eine Legierungsreaktion und eine Entlegierungsreaktion mit Lithium ermöglicht, eine Verbindung, die das Element enthält, und dergleichen als auf einer Legierung basierendes Material bezeichnet werden.

[0256] In dieser Beschreibung und dergleichen bezeichnet SiO beispielsweise Siliziummonoxid. SiO kann alternativ durch SiO_x dargestellt werden. Hier weist x vorzugsweise einen Annäherungswert von 1 auf. Beispielsweise ist x bevorzugt 0,2 oder größer und 1,5 oder kleiner, stärker bevorzugt 0,3 oder größer und 1,2 oder kleiner.

[0257] Als auf Kohlenstoff basierendes Material können Graphit, graphitierter Kohlenstoff (graphitizing carbon) (weicher Kohlenstoff), nicht graphitierter Kohlenstoff (non-graphitizing carbon) (harter Kohlenstoff), eine Kohlenstoffnanoröhre, Graphen, Kohlenschwarz und dergleichen verwendet werden.

[0258] Beispiele für Graphit umfassen künstlichen Graphit und natürlichen Graphit. Beispiele für künstlichen Graphit umfassen meso-Kohlenstoff-Mikrokügelchen (mesocarbon microbeads, MCMB), auf Koks basierenden künstlichen Graphit (coke-based artificial graphite) und auf Pech basierenden künstlichen Graphit (pitch-based aritificial graphite). Als künstlicher Graphit kann sphärischer Graphit mit einer sphärischen Form verwendet werden. Beispielsweise werden MCMB vorzugsweise verwendet, da sie eine sphärische Form aufweisen können. Außerdem können MCMB vorzugsweise verwendet werden, da sie relativ leicht eine kleine

Flächenausdehnung aufweisen können. Beispiele für natürlichen Graphit umfassen Lamellengraphit und sphärischen natürlichen Graphit.

[0259] Graphit weist ein niedriges Potential, das im Wesentlichen gleich demjenigen eines Lithiummetalls ist, (höher als oder gleich 0,05 V und niedriger als oder gleich 0,3 V gegen Li/Li^+) auf, wenn Lithiumionen in den Graphit eingelagert werden (während eine Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindung (intercalation compound) ausgebildet wird). Aus diesem Grund kann eine Lithiumionen-Sekundärbatterie eine hohe Betriebsspannung aufweisen. Zusätzlich wird Graphit beispielsweise hinsichtlich seiner Vorteile, d. h. seiner relativ hohen Kapazität pro Volumeneinheit, seiner relativ geringen Volumenausdehnung, seiner niedrigen Kosten und seines höheren Niveaus der Sicherheit als dasjenige eines Lithiummetalls, bevorzugt.

[0260] Alternativ kann als Negativelektrodenaktivmaterial ein Oxid, wie z. B. Titandioxid (TiO_2), Lithiumtitanat ($Li_4Ti_5O_{12}$), Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindung (lithium-graphite intercalation compound) (Li_xC_6), Niobpentoxid (Nb_2O_5), Wolframoxid (WO_2) oder Molybdänoxid (MoO_2), verwendet werden.

[0261] Als weitere Alternative kann für das Negativelektrodenaktivmaterial $Li_{3-x}M_xN$ (M = Co, Ni oder Cu) mit einer Li_3N-Strukur, welches ein Nitrid ist, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält, verwendet werden. Zum Beispiel wird $Li_{2,6}Co_{0,4}N_3$ infolge seiner hohen Lade- und Entladekapazität (900 mAh/g und 1890 mAh/cm^3) bevorzugt.

[0262] Ein Nitrid, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält, wird vorzugsweise verwendet, wobei in diesem Fall Lithiumionen in dem Negativelektrodenaktivmaterial enthalten sind und deswegen das Negativelektrodenaktivmaterial in Kombination mit einem Material für ein Positivelektrodenaktivmaterial, das keine Lithiumionen enthält, wie z. B. V_2O_5 oder Cr_3O_8, verwendet werden kann. In dem Fall, in dem ein Material, das Lithiumionen enthält, als Positivelektrodenaktivmaterial verwendet wird, kann das Nitrid, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält, als Negativelektrodenaktivmaterial verwendet werden, indem die in dem Positivelektrodenaktivmaterial enthaltenen Lithiumionen im Voraus ausgelagert werden.

[0263] Alternativ kann ein Material, das eine Konversionsreaktion bewirkt, als Negativelektrodenaktivmaterial verwendet werden; beispielsweise kann ein Übergangsmetalloxid, das keine Legierung mit Lithium bildet, wie z. B. Kobaltoxid (CoO), Nickeloxid (NiO) und Eisenoxid (FeO), verwendet werden. Weitere Beispiele für das Material, das eine Konversionsreaktion bewirkt, umfassen Oxide, wie z. B. Fe_2O_3, CuO, Cu_2O, RuO_2 und Cr_2O_3, Sulfide, wie z. B. $CoS_{0,89}$, NiS und CuS, Nitride, wie z. B. Zn_3N_2, Cu_3N und Ge_3N_4, Phosphide, wie z. B. NiP_2, FeP_2 und CoP_3, und Fluoride, wie z. B. FeF_3 und BiF_3.

[0264] Für das leitfähige Additiv und das Bindemittel, die in der Negativelektrodenaktivmaterialschicht enthalten sein können, können Materialien verwendet werden, die denjenigen des leitfähigen Additivs und des Bindemittels ähnlich sind, die in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht enthalten sein können.

<Negativelektrodenstromkollektor>

[0265] Für den Negativelektrodenstromkollektor kann ein Material verwendet werden, das demjenigen des Positivelektrodenstromkollektors ähnlich ist. Es sei angemerkt, dass vorzugsweise ein Material, das nicht mit einem Trägerion wie Lithium legiert wird, für den Negativelektrodenstromkollektor verwendet wird.

[Elektrolytlösung]

[0266] Die Elektrolytlösung enthält ein Lösungsmittel und einen Elektrolyten. Als Lösungsmittel der Elektrolytlösung wird vorzugsweise ein aprotisches organisches Lösungsmittel verwendet. Zum Beispiel kann eines von Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Butylencarbonat, Chlorethylencarbonat, Vinylencarbonat, γ-Butyrolacton, γ-Valerolacton, Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Methylformat, Methylacetat, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Propylpropionat, Methylbutyrat, 1,3-Dioxan, 1,4-Dioxan, Dimethoxyethan (DME), Dimethylsulfoxid, Diethylether, Methyldiglyme, Acetonitril, Benzonitril, Tetrahydrofuran, Sulfolan und Sulton verwendet werden, oder zwei oder mehr von diesen Lösungsmitteln können in einer geeigneten Kombination in einem entsprechenden Verhältnis verwendet werden.

[0267] Alternativ kann die Verwendung einer oder mehrerer Arten von ionischen Flüssigkeiten (bei Raumtemperatur geschmolzene Salze) als Lösungsmittel der Elektrolytlösung, die Eigenschaften von Nicht-Entflammbarkeit und Nicht-Flüchtigkeit aufweisen, verhindern, dass eine Sekundärbatterie explodiert oder

Feuer fängt, selbst wenn die Sekundärbatterie innen kurzgeschlossen wird oder die Innentemperatur wegen eines Überladens oder dergleichen ansteigt. Eine ionische Flüssigkeit enthält ein Kation und ein Anion. Die ionische Flüssigkeit enthält ein organisches Kation und ein Anion. Beispiele für das organische Kation, das für die Elektrolytlösung verwendet wird, umfassen aliphatische Oniumkationen, wie z. B. ein quaternäres Ammoniumkation, ein tertiäres Sulfoniumkation und ein quaternäres Phosphoniumkation, und aromatische Kationen, wie z. B. ein Imidazoliumkation und ein Pyridiniumkation. Beispiele für das Anion, das für die Elektrolytlösung verwendet wird, umfassen ein einwertiges auf Amid basierendes Anion, ein einwertiges auf Methid basierendes Anion, ein Fluorsulfonatanion, ein Perfluoralkylsulfonatanion, ein Tetrafluorboratanion, ein Perfluoralkylboratanion, ein Hexafluorphosphatanion und ein Perfluoralkylphosphatanion.

[0268] Als Elektrolyt, der in dem vorstehend beschriebenen Lösungsmittel aufgelöst wird, kann ein Lithiumsalz, wie z. B. $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiAlCl_4$, LiSCN, LiBr, LiI, Li_2SO_4, $Li_2B_{10}C1_{10}$, $Li_2B_{12}Cl_{12}$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9S.O_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiC(C_2F_5SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiN(C_4F_9SO_2)$ (CF_3SO_2) und $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ verwendet werden, oder zwei oder mehr dieser Lithiumsalze können in geeigneter Kombination in einem geeigneten Verhältnis verwendet werden.

[0269] Die Elektrolytlösung, die für eine Sekundärbatterie verwendet wird, ist vorzugsweise hoch gereinigt und enthält nur eine geringe Menge an Staubpartikeln und anderen Elementen als die Bestandselemente der Elektrolytlösung (nachstehend auch einfach als Verunreinigungen bezeichnet). Insbesondere ist das Gewichtsverhältnis der Verunreinigungen zu der Elektrolytlösung weniger als oder gleich 1 %, bevorzugt weniger als oder gleich 0,1 %, und stärker bevorzugt weniger als oder gleich 0,01 %.

[0270] Ferner kann ein Additivmittel, wie z. B. Vinylencarbonat, Propansulton (PS), tert-Butylbenzol (TBB), Fluorethylencarbonat (FEC), LiBOB oder eine Dinitrilverbindung, wie z. B. Succinonitril oder Adiponitril, der Elektrolytlösung hinzugefügt werden. Die Konzentration eines hinzuzufügenden Materials ist im Hinblick auf das gesamte Lösungsmittel beispielsweise höher als oder gleich 0,1 Gew.% und niedriger als oder gleich 5 Gew.-%.

[0271] Alternativ kann ein gelierter Elektrolyt verwendet werden, der erhalten wird, indem ein Polymer in einer Elektrolytlösung quellen gelassen wird.

[0272] Wenn ein Polymergelelektrolyt verwendet wird, wird die Sicherheit gegen eine Flüssigkeitsleckage und dergleichen verbessert. Darüber hinaus kann eine Sekundärbatterie dünner und leichter sein.

[0273] Als Polymer, das einer Gelierung unterzogen wird, können ein Silikongel, ein Acrylgel, ein Acrylnitrilgel, ein Gel auf Polyethylenoxidbasis, ein Gel auf Polypropylenoxidbasis, ein Polymergel auf Fluorbasis oder dergleichen verwendet werden.

[0274] Beispiele für das Polymer umfassen ein Polymer mit einer Polyalkylenoxid-Struktur, wie z. B. Polyethylenoxid (PEO), PVDF, Polyacrylnitril und ein Copolymer, das eines von ihnen enthält. Beispielsweise kann PVDF-HFP, das ein Copolymer von PVDF und Hexafluorpropylen (HFP) ist, verwendet werden. Das gebildete Polymer kann porös sein.

[0275] Anstatt der Elektrolytlösung kann ein Festelektrolyt, der ein anorganisches Material, wie z. B. ein auf Sulfid basierendes anorganisches Material oder ein auf einem Oxid basierendes anorganisches Material, enthält, oder ein Festelektrolyt, der ein hochmolekulares Material, wie z. B. ein auf Polyethylenoxid (PEO) basierendes hochmolekulares Material, enthält, als Alternative verwendet werden. Wenn der Festelektrolyt verwendet wird, sind ein Separator und ein Abstandhalter unnötig. Da die Batterie ferner vollständig verfestigt werden kann, besteht keine Möglichkeit einer Flüssigkeitsleckage, wodurch die Sicherheit der Batterie dramatisch erhöht wird.

[Separator]

[0276] Die Sekundärbatterie umfasst vorzugsweise einen Separator. Als Separator kann beispielsweise Papier, Vliesstoff, Glasfasern, Keramik oder Kunstfasern, welche Nylon (Polyamid), Vinylon (auf Polyvinylalkohol basierende Fasern), Polyester, Acryl, Polyolefin oder Polyurethan enthalten, verwendet werden. Der Separator wird vorzugsweise derart ausgebildet, dass er die Form einer Tasche aufweist, um entweder die Positivelektrode oder die Negativelektrode zu umschließen.

[0277] Der Separator kann eine mehrschichtige Struktur aufweisen. Zum Beispiel kann ein organischer Materialfilm, wie z. B. Polypropylen oder Polyethylen, mit einem Material auf Keramikbasis, einem Material auf Fluorbasis, einem Material auf Polyamidbasis, einer Mischung davon oder dergleichen beschichtet werden. Beispiele für das Material auf Keramikbasis umfassen Aluminiumoxidteilchen und Siliziumoxidteilchen. Beispiele für das Material auf Fluorbasis schließen PVDF und Polytetrafluorethylen mit ein. Beispiele für das Material auf Polyamidbasis umfassen Nylon und Aramid (Aramid auf Meta-Basis und Aramid auf Para-Basis).

[0278] Eine Verschlechterung des Separators beim Laden und Entladen bei einer hohen Spannung kann unterdrückt werden, und somit kann die Zuverlässigkeit der Sekundärbatterie verbessert werden, da die Oxidationsbeständigkeit verbessert wird, wenn der Separator mit dem Material auf Keramikbasis beschichtet wird. Wenn der Separator mit dem Material auf Fluorbasis beschichtet wird, kommt der Separator außerdem leicht in engen Kontakt mit einer Elektrode, was zu hohen Ausgabeeigenschaften führt. Wenn der Separator mit dem Material auf Polyamidbasis, insbesondere Aramid, beschichtet wird, wird die Sicherheit der Sekundärbatterie verbessert, da die Wärmebeständigkeit verbessert wird.

[0279] Zum Beispiel können beide Oberflächen eines Polypropylenfilms mit einem gemischten Material aus Aluminiumoxid und Aramid beschichtet werden. Alternativ kann eine Oberfläche des Polypropylenfilms, die mit der Positivelektrode in Kontakt ist, mit dem gemischten Material aus Aluminiumoxid und Aramid beschichtet werden, und eine Oberfläche des Polypropylenfilms, die mit der Negativelektrode in Kontakt ist, kann mit dem Material auf Fluorbasis beschichtet sein.

[0280] Durch die Verwendung eines Separators mit einer mehrschichtigen Struktur kann die Kapazität der Sekundärbatterie pro Volumen erhöht werden, da die Sicherheit der Sekundärbatterie auch dann aufrechterhalten werden kann, wenn die Gesamtdicke des Separators klein ist.

[Außenteil]

[0281] Für einen Außenteil, das in der Sekundärbatterie enthalten ist, können zum Beispiel ein Metallmaterial, wie z. B. Aluminium, und ein Harzmaterial verwendet werden. Es kann auch ein Außenteil in Form eines Films verwendet werden. Als Film kann beispielsweise ein Film verwendet werden, der eine dreischichtige Struktur aufweist, in der ein hochflexibler dünner Metallfilm aus Aluminium, Edelstahl, Kupfer, Nickel oder dergleichen über einem Film aus einem Material, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Ionomer oder Polyamid, angeordnet ist und ein isolierender synthetischer Harzfilm bzw. Kunstharzfilm aus einem auf Polyamid basierenden Harz, einem auf Polyester basierenden Harz oder dergleichen als Außenfläche des Außenteils über dem dünnen Metallfilm angeordnet ist.

[Lade- und Entladeverfahren]

[0282] Die Sekundärbatterie kann zum Beispiel auf die folgende Weise aufgeladen und entladen werden.

«CC-Ladung»

[0283] Zuerst wird eine CC-Ladung, bei der es sich um eines der Ladeverfahren handelt, beschrieben. Die CC-Ladung ist ein Ladeverfahren, bei dem ein konstanter Strom während der gesamten Ladeperiode zu einer Sekundärbatterie fließt und das Laden beendet wird, wenn die Spannung eine vorbestimmte Spannung erreicht. Es wird angenommen, dass die Sekundärbatterie eine äquivalente Schaltung mit einem Innenwiderstand R und einer Sekundärbatteriekapazität bzw. einem Sekundärbatteriekondensator C ist, wie in **Fig.** 8A dargestellt. In diesem Fall ist eine Sekundärbatteriespannung V_B die Summe einer an den Innenwiderstand R angelegten Spannung V_R und einer an die Sekundärbatteriekapazität C angelegten Spannung V_C.

[0284] Während die CC-Ladung durchgeführt wird, ist ein Schalter eingeschaltet, wie in **Fig.** 8A dargestellt, so dass ein konstanter Strom I zur Sekundärbatterie fließt. Während der Periode ist der Strom I konstant; entsprechend dem Ohm'schen Gesetz ($V_R = R \times I$) ist die an den Innenwiderstand R angelegte Spannung V_R somit ebenfalls konstant. Im Gegensatz dazu steigt die an die Sekundärbatteriekapazität C angelegte Spannung V_C mit der Zeit an. Dementsprechend steigt die Sekundärbatteriespannung V_B mit der Zeit an.

[0285] Wenn die Sekundärbatteriespannung V_B eine vorbestimmte Spannung erreicht, z. B. 4,3 V, wird die Ladung beendet. Wenn die CC-Ladung beendet wird, wird der Schalter ausgeschaltet, wie in **Fig.** 8B dargestellt, und der Strom I wird 0. Somit wird die an den Innenwiderstand R angelegte Spannung V_R 0 V. Folglich

wird die Sekundärbatteriespannung V_B durch den verlorenen Spannungsabfall im Innenwiderstand R verringert.

[0286] Fig. 8C zeigt ein Beispiel für die Sekundärbatteriespannung V_B und den Ladestrom während einer Periode, in der die CC-Ladung durchgeführt wird, und nach Beendigung der CC-Ladung. Die Sekundärbatteriespannung V_B steigt an, während die CC-Ladung durchgeführt wird, und nimmt nach Beendigung der CC-Ladung leicht ab.

«CCCV-Ladung»

[0287] Als Nächstes wird eine CCCV-Ladung beschrieben, bei der es sich um ein Ladeverfahren handelt, das sich von dem vorstehend beschriebenen Verfahren unterscheidet. Die CCCV-Ladung ist ein Ladeverfahren, bei dem eine CC-Ladung durchgeführt wird, bis die Spannung eine vorbestimmte Spannung erreicht, und dann eine Ladung mit konstanter Spannung (constant voltage charge, CV-Ladung) durchgeführt wird, bis der Betrag des Stromflusses klein wird, insbesondere ein Abschlussstromwert.

[0288] Während die CC-Ladung durchgeführt wird, ist ein Schalter einer Konstantstromquelle eingeschaltet und ist ein Schalter einer Konstantspannungsquelle ausgeschaltet, wie in **Fig.** 9A dargestellt, so dass der konstante Strom 1 zur Sekundärbatterie fließt. Während der Periode ist der Strom 1 konstant; entsprechend dem Ohm'schen Gesetz ($V_R = R \times I$) ist die an den Innenwiderstand R angelegte Spannung V_R somit ebenfalls konstant. Im Gegensatz dazu steigt die an die Sekundärbatteriekapazität C angelegte Spannung V_C mit der Zeit an. Dementsprechend steigt die Sekundärbatteriespannung V_B mit der Zeit an.

[0289] Wenn die Sekundärbatteriespannung V_B eine vorbestimmte Spannung erreicht, z. B. 4,3 V, wird das Umschalten von der CC-Ladung auf die CV-Ladung durchgeführt. Während die CV-Ladung durchgeführt wird, ist der Schalter der Konstantspannungsquelle eingeschaltet und der Schalter der Konstantstromquelle ist ausgeschaltet, wie in **Fig.** 9B dargestellt; somit ist die Sekundärbatteriespannung V_B konstant. Im Gegensatz dazu steigt die an die Sekundärbatteriekapazität C angelegte Spannung V_C mit der Zeit an. Da $V_B = V_R + V_C$ erfüllt ist, nimmt die an den Innenwiderstand R angelegte Spannung V_R mit der Zeit ab. Wenn die an den Innenwiderstand R angelegte Spannung V_R abnimmt, nimmt auch der zur Sekundärbatterie fließende Strom I gemäß dem Ohm'schen Gesetz ($V_R = R \times I$) ab.

[0290] Wenn der zur Sekundärbatterie fließende Strom 1 einen vorbestimmten Strom annimmt, z. B. ungefähr 0,01 C, wird das Laden beendet. Wenn die CCCV-Ladung beendet wird, werden alle Schalter ausgeschaltet, wie in **Fig.** 9C dargestellt, so dass der Strom 1 zu 0 wird. Somit wird die an den Innenwiderstand R angelegte Spannung V_R zu 0 V. Jedoch wird die an den Innenwiderstand R angelegte Spannung V_R durch die CV-Ladung ausreichend klein; selbst wenn also kein Spannungsabfall mehr im Innenwiderstand R auftritt, nimmt die Sekundärbatteriespannung V_B kaum ab.

[0291] Fig. 9D zeigt ein Beispiel für die Sekundärbatteriespannung V_B und den Ladestrom während einer Periode, in der die CCCV-Ladung durchgeführt wird, und nach Beendigung der CCCV-Ladung. Sogar nachdem die CCCV-Ladung beendet worden ist, nimmt die Sekundärbatteriespannung V_B kaum ab.

«CC-Entladung»

[0292] Als Nächstes wird eine CC-Entladung beschrieben, bei der es sich um eines der Entladeverfahren handelt. Die CC-Entladung ist ein Entladeverfahren, bei dem ein konstanter Strom während der gesamten Entladeperiode von der Sekundärbatterie fließt und das Entladen beendet wird, wenn die Sekundärbatteriespannung V_B eine vorbestimmte Spannung, z. B. 2,5 V, erreicht.

[0293] Fig. 10 zeigt ein Beispiel für die Sekundärbatteriespannung V_B und den Entladestrom, während die CC-Entladung durchgeführt wird. Mit fortschreitendem Entladen nimmt die Sekundärbatteriespannung V_B ab.

[0294] Als Nächstes werden eine Entladungsrate und eine Laderate beschrieben. Die Entladungsrate bezieht sich auf das relative Verhältnis des Entladestroms zur Batteriekapazität und wird in einer Einheit C ausgedrückt. Ein Strom von ungefähr 1 C in einer Batterie mit einer Nennkapazität X (Ah) beträgt X A. Der Fall, in dem das Entladen bei einem Strom von 2XA durchgeführt wird, wird wie folgt umformuliert: Das Entladen wird bei 2 C durchgeführt. Der Fall, in dem das Entladen bei einem Strom von X/5 A durchgeführt wird, wird wie folgt umformuliert: Das Entladen wird bei 0,2 C durchgeführt. Der Fall, in dem das Laden bei einem Strom von 2XA durchgeführt wird, wird auf ähnliche Weise wie folgt umformuliert: Das Laden wird bei 2 C

durchgeführt, und der Fall, in dem das Laden bei einem Strom von X/5 A durchgeführt wird, wird wie folgt umformuliert: Das Laden wird bei 0,2 C durchgeführt.

(Ausführungsform 3)

[0295] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für eine Form einer Sekundärbatterie beschrieben, die das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial 100 enthält. Für die Materialien, die für die bei dieser Ausführungsform beschriebene Sekundärbatterie verwendet werden, kann auf die Beschreibung der vorstehenden Ausführungsform verwiesen werden.

[Knopfzellen-Sekundärbatterie]

[0296] Zuerst wird ein Beispiel für eine Knopfzellen-Sekundärbatterie beschrieben. **Fig.** 11A ist eine Außenansicht einer Knopfzellen- (einschichtigen flachen) Sekundärbatterie, und **Fig.** 11B ist eine Querschnittsansicht davon.

[0297] Bei einer Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 sind eine Positivelektrodendose 301, die auch als Positivelektroden-Anschluss dient, und eine Negativelektrodendose 302, die auch als Negativelektroden-Anschluss dient, durch eine Dichtung 303, die aus Polypropylen oder dergleichen besteht, voneinander isoliert und abgedichtet. Eine Positivelektrode 304 beinhaltet einen Positivelektrodenstromkollektor 305 und eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht 306, die in Kontakt mit dem Positivelektrodenstromkollektor 305 bereitgestellt ist. Eine Negativelektrode 307 beinhaltet einen Negativelektrodenstromkollektor 308 und eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht 309, die in Kontakt mit dem Negativelektrodenstromkollektor 308 bereitgestellt ist.

[0298] Es sei angemerkt, dass nur eine Oberfläche von jeder der Positivelektrode 304 und der Negativelektrode 307, die für die Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 verwendet werden, mit einer Aktivmaterialschicht versehen wird.

[0299] Für die Positivelektrodendose 301 und die Negativelektrodendose 302 kann ein Metall mit einem Korrosionsbeständigkeitsvermögen gegenüber einer Elektrolytlösung, wie Nickel, Aluminium oder Titan, eine Legierung eines solchen Metalls oder eine Legierung eines solchen Metalls und eines anderen Metalls (z. B. Edelstahl) verwendet werden. Alternativ sind die Positivelektrodendose 301 und die Negativelektrodendose 302 vorzugsweise mit Nickel, Aluminium oder dergleichen beschichtet, um eine Korrosion auf Grund der Elektrolytlösung zu verhindern. Die Positivelektrodendose 301 und die Negativelektrodendose 302 sind elektrisch mit der Positivelektrode 304 bzw. der Negativelektrode 307 verbunden.

[0300] Die Negativelektrode 307, die Positivelektrode 304 und der Separator 310 werden in die Elektrolytlösung eingetaucht. Wie in **Fig.** 11B dargestellt, werden dann die Positivelektrode 304, der Separator 310, die Negativelektrode 307 und die Negativelektrodendose 302 in dieser Reihenfolge übereinander angeordnet, wobei die Positivelektrodendose 301 am unteren Ende liegt, und die Positivelektrodendose 301 und die Negativelektrodendose 302 werden unter Druck verbunden, wobei die Dichtung 303 dazwischen liegt. Auf diese Weise kann die Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 hergestellt werden.

[0301] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial in der Positivelektrode 304 verwendet wird, kann die Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykluseigenschaften erhalten werden.

[0302] Hier wird ein Stromfluss beim Aufladen einer Sekundärbatterie unter Bezugnahme auf **Fig.** 11C beschrieben. Wenn eine Sekundärbatterie, bei der Lithium eingesetzt wird, als geschlossene Schaltung angesehen wird, bewegen sich Lithiumionen in die gleiche Richtung fort, in die ein Strom fließt. Es sei angemerkt, dass bei der Sekundärbatterie, bei der Lithium eingesetzt wird, eine Anode und eine Kathode beim Laden und Entladen ihre Rollen tauschen, und eine Oxidationsreaktion und eine Reduktionsreaktion an den entsprechenden Seiten stattfinden; daher wird eine Elektrode mit einem hohen Reaktionspotential eine Positivelektrode genannt, und eine Elektrode mit einem niedrigen Reaktionspotential wird eine Negativelektrode genannt. Aus diesem Grund wird in dieser Beschreibung die Positivelektrode als „Positivelektrode“ oder „Pluselektrode“ und die Negativelektrode als „Negativelektrode“ oder „Minuselektrode“ in allen Fällen bezeichnet, in denen ein Aufladen durchgeführt wird, ein Entladen durchgeführt wird, ein Rückimpulsstrom zugeführt wird und ein Ladestrom zugeführt wird. Die Verwendung der Begriffe „Anode“ und „Kathode“, welche sich auf eine Oxidationsreaktion und eine Reduktionsreaktion beziehen, könnte zu einer Verwechselung führen, da die

Anode und die Kathode ihre Rollen beim Laden und Entladen tauschen. Deshalb werden die Begriffe „Anode“ und „Kathode“ in dieser Beschreibung nicht verwendet. Wenn der Begriff „Anode“ oder „Kathode“ verwendet werden sollte, sollte immer auch erwähnt werden, ob es sich beim Aufladen bzw. beim Entladen um die Anode oder die Kathode handelt und welcher Elektrode von einer Positiv- (Plus-) Elektrode oder einer Negativ-(Minus-) Elektrode diese entsprechen.

[0303] Zwei Anschlüsse in **Fig.** 11C sind mit einem Ladegerät verbunden und die Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 wird aufgeladen. Je weiter das Aufladen der Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 fortschreitet, desto größer wird eine Potentialdifferenz zwischen Elektroden.

[Zylindrische Sekundärbatterie]

[0304] Als Nächstes wird ein Beispiel für eine zylindrische Sekundärbatterie unter Bezugnahme auf **Fig.** 12A bis **Fig.** 12D beschrieben. Eine zylindrische Sekundärbatterie 600 beinhaltet, wie in **Fig.** 12A dargestellt, eine Positivelektrodenkappe (Batteriedeckel) 601 an der obersten Oberfläche und eine Batteriedose (Außendose) 602 an der seitlichen Oberfläche und der nach unten weisenden Oberfläche. Die Positivelektrodenkappe und die Batteriedose (Außendose) 602 sind durch eine Dichtung (Isolierdichtung) 610 voneinander isoliert.

[0305] **Fig.** 12B ist eine schematische Querschnittsansicht der zylindrischen Sekundärbatterie. Innerhalb der Batteriedose 602, die eine hohle zylindrische Form aufweist, ist ein Batterieelement bereitgestellt, bei dem eine streifenförmige Positivelektrode 604 und eine streifenförmige Negativelektrode 606 gewickelt sind, wobei ein streifenförmiger Separator 605 dazwischen liegt. Obwohl nicht dargestellt, ist das Batterieelement um einen zentralen Stift gewickelt. Ein Ende der Batteriedose 602 ist geschlossen, und ihr anderes Ende ist geöffnet. Für die Batteriedose 602 kann ein Metall, das ein Korrosionsbeständigkeitsvermögen gegenüber einer Elektrolytlösung aufweist, wie z. B. Nickel, Aluminium oder Titan, eine Legierung eines derartigen Metalls oder eine Legierung aus einem derartigen Metall und einem weiteren Metall (z. B. Edelstahl) verwendet werden. Alternativ ist die Batteriedose 602 vorzugsweise mit Nickel, Aluminium oder dergleichen beschichtet, um eine Korrosion auf Grund der Elektrolytlösung zu verhindern. Innerhalb der Batteriedose 602 ist das Batterieelement, bei dem die Positivelektrode, die Negativelektrode und der Separator gewickelt sind, zwischen einem Paar von Isolierplatten 608 und 609 angeordnet, die einander gegenüber liegen. Ferner wird eine nicht-wässrige Elektrolytlösung (nicht dargestellt) in die Batteriedose 602 injiziert, die mit dem Batterieelement versehen ist. Als nicht-wässrige Elektrolytlösung kann eine nicht-wässrige Elektrolytlösung, die derjenigen der Knopfzellen-Sekundärbatterie ähnlich ist, verwendet werden.

[0306] Da die Positivelektrode und die Negativelektrode der zylindrischen Sekundärbatterie gewickelt sind, werden vorzugsweise Aktivmaterialien an beiden Seiten der Stromkollektoren ausgebildet. Ein Positivelektroden-Anschluss (Positivelektroden-Stromsammelleitung) 603 ist mit der Positivelektrode 604 verbunden, und ein Negativelektroden-Anschluss (Negativelektroden-Stromsammelleitung) 607 ist mit der Negativelektrode 606 verbunden. Sowohl der Positivelektroden-Anschluss 603 als auch der Negativelektroden-Anschluss 607 können unter Verwendung eines Metallmaterials, wie z. B. Aluminium, ausgebildet werden. Der Positivelektroden-Anschluss 603 und der Negativelektroden-Anschluss 607 sind an einem Sicherheitsventil-Mechanismus 612 bzw. am Boden der Batteriedose 602 widerstandsgeschweißt. Der Sicherheitsventil-Mechanismus 612 ist über ein positives Temperaturkoeffizienten- (positive temperature coefficient, PTC-) Element 611 mit der Positivelektrodenkappe 601 elektrisch verbunden. Der Sicherheitsventil-Mechanismus 612 trennt die elektrische Verbindung zwischen der Positivelektrodenkappe 601 und der Positivelektrode 604, wenn der Innendruck der Batterie einen vorbestimmten Schwellenwert überschreitet. Um abnormale Wärmeerzeugung zu verhindern, schränkt das PTC-Element 611, das als wärmeempfindlicher Widerstand dient, dessen Widerstand sich mit dem Temperaturanstieg erhöht, die Strommenge durch Erhöhung des Widerstandes ein. Eine auf Bariumtitanat ($BaTiO_3$) basierende Halbleiterkeramik kann für das PTC-Element verwendet werden.

[0307] Alternativ kann, wie in **Fig.** 12C dargestellt, eine Vielzahl von zylindrischen Sekundärbatterien 600 zwischen einer leitfähigen Platte 613 und einer leitfähigen Platte 614 angeordnet sein, um ein Modul 615 zu bilden. Die Vielzahl von zylindrischen Sekundärbatterien 600 kann parallel, in Reihe oder in Reihe geschaltet sein, nachdem sie parallel geschaltet wurde. Mit dem Modul 615, das die Vielzahl von zylindrischen Sekundärbatterien 600 umfasst, kann eine große Menge elektrischer Energie entnommen werden.

[0308] **Fig.** 12D ist eine Draufsicht auf das Modul 615. Die leitfähige Platte 613 ist zur Verdeutlichung der Zeichnung durch eine gestrichelte Linie gezeigt. Wie in **Fig.** 12D dargestellt, kann das Modul 615 eine Leitung 616 umfassen, die die Vielzahl von zylindrischen Sekundärbatterien 600 elektrisch miteinander verbindet. Es ist möglich, die leitfähige Platte 613 über der Leitung 616 bereitzustellen, so dass sie sich überlappen.

Zusätzlich kann eine Temperatursteuervorrichtung 617 zwischen der Vielzahl von zylindrischen Sekundärbatterien 600 bereitgestellt sein. Wenn die zylindrischen Sekundärbatterien 600 überwärmt werden, kann die Temperatursteuervorrichtung 617 diese kühlen und wenn die zylindrischen Sekundärbatterien 600 zu stark gekühlt werden, kann die Temperatursteuervorrichtung 617 diese erwärmen. Somit wird die Leistung des Moduls 615 nicht so einfach durch die Außenlufttemperatur beeinflusst.

[0309] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial in der Positivelektrode 604 verwendet wird, kann die zylindrische Sekundärbatterie 600 mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykluseigenschaften erhalten werden.

[Strukturbeispiele einer Sekundärbatterie]

[0310] Weitere Strukturbeispiele für Sekundärbatterien werden unter Bezugnahme auf **Fig.** 13Aund **Fig.** 13B, **Fig.** 14A-1, **Fig.** 14A-2, **Fig.** 14B-1 und **Fig.** 14B-2, **Fig.** 15A und **Fig.** 15B sowie **Fig.** 16 beschrieben.

[0311] **Fig.** 13A und **Fig.** 13B sind Außenansichten einer Sekundärbatterie. Die Sekundärbatterie beinhaltet eine Leiterplatte 900 und eine Sekundärbatterie 913. Ein Etikett 910 haftet an der Sekundärbatterie 913. Wie in **Fig.** 13B gezeigt, umfasst die Sekundärbatterie ferner einen Anschluss 951, einen Anschluss 952, eine Antenne 914 und eine Antenne 915.

[0312] Die Leiterplatte 900 umfasst Anschlüsse 911 und eine Schaltung 912. Die Anschlüsse 911 sind mit den Anschlüssen 951 und 952, den Antennen 914 und 915 und der Schaltung 912 verbunden. Es sei angemerkt, dass eine Vielzahl von Anschlüssen 911, die als Steuersignal-Eingangsanschluss, Energieversorgungsanschluss und dergleichen dienen, bereitgestellt sein kann.

[0313] Die Schaltung 912 kann auf der Rückseite der Leiterplatte 900 angeordnet sein. Die Form der Antennen 914 und 915 ist nicht auf die Form einer Spule beschränkt und kann eine lineare Form oder eine Plattenform sein. Darüber hinaus kann eine planare Antenne, eine Aperturantenne, eine Wanderwellenantenne (traveling-wave antenna), eine EH-Antenne, eine magnetische Feld-Antenne (magnetic-field antenna), eine dielektrische Antenne oder dergleichen verwendet werden. Alternativ kann die Antenne 914 oder die Antenne 915 ein flacher Leiter sein. Der flache Leiter kann als ein Leiter für elektrische Feldkopplung dienen. Das heißt, dass die Antenne 914 oder die Antenne 915 als einer von zwei Leitern eines Kondensators dienen kann. Elektrische Energie kann daher nicht nur durch ein elektromagnetisches Feld oder ein magnetisches Feld, sondern auch durch ein elektrisches Feld übertragen und empfangen werden.

[0314] Die Linienbreite der Antenne 914 ist vorzugsweise größer als diejenige der Antenne 915. Dies kann die Menge an elektrischer Energie, welche von der Antenne 914 empfangen wird, erhöhen.

[0315] Die Sekundärbatterie beinhaltet eine Schicht 916 zwischen der Sekundärbatterie 913 und den Antennen 914 und 915. Die Schicht 916 weist beispielsweise eine Funktion auf, ein elektromagnetisches Feld von der Sekundärbatterie 913 zu blockieren. Als Schicht 916 kann beispielsweise ein Magnetkörper verwendet werden.

[0316] Es sei angemerkt, dass die Struktur der Sekundärbatterie nicht auf die in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B gezeigte beschränkt ist.

[0317] Beispielsweise können, wie in **Fig.** 14A-1 und **Fig.** 14A-2 gezeigt, zwei entgegengesetzte Oberflächen der Sekundärbatterie 913 in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B mit jeweiligen Antennen versehen sein. **Fig.** 14A-1 ist eine Außenansicht, die eine Seite der entgegengesetzten Oberflächen zeigt, und **Fig.** 14A-2 ist eine Außenansicht, die die andere Seite der entgegengesetzten Oberflächen zeigt. Für Abschnitte, die denjenigen in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B ähnlich sind, kann in angemessener Weise auf eine Beschreibung der in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B dargestellten Sekundärbatterie verwiesen werden.

[0318] Wie in **Fig.** 14A-1 dargestellt, ist die Antenne 914 auf einer der entgegengesetzten Oberflächen der Sekundärbatterie 913 angeordnet, wobei die Schicht 916 dazwischen liegt, und wie in **Fig.** 14A-2 dargestellt, ist eine Antenne 918 auf der anderen der entgegengesetzten Oberflächen der Sekundärbatterie 913 bereitgestellt, wobei die Schicht 917 dazwischen liegt. Die Schicht 917 weist beispielsweise eine Funktion auf, ein elektromagnetisches Feld von der Sekundärbatterie 913 zu blockieren. Als Schicht 917 kann beispielsweise ein Magnetkörper verwendet werden.

[0319] Mit der vorstehenden Struktur können sowohl die Antenne 914 als auch die Antenne 918 vergrößert werden. Die Antenne 918 weist beispielsweise eine Funktion zur Datenkommunikation mit einem externen Gerät auf. Eine Antenne mit einer Form, die auf die Antenne 914 angewendet werden kann, kann beispielsweise als Antenne 918 verwendet werden. Als System zur Kommunikation unter Verwendung der Antenne 918 zwischen der Sekundärbatterie und einem anderen Gerät kann ein Antwortverfahren, das zwischen der Sekundärbatterie und einem anderen Gerät verwendet werden kann, wie z. B. NFC, zum Einsatz kommen.

[0320] Alternativ kann, wie in **Fig.** 14B-1 dargestellt, die Sekundärbatterie 913 in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B mit einer Anzeigevorrichtung 920 versehen sein. Die Anzeigevorrichtung 920 ist elektrisch mit dem Anschluss 911 verbunden. Es ist möglich, dass das Etikett 910 nicht in einem Abschnitt, in dem die Anzeigevorrichtung 920 angeordnet ist, bereitgestellt ist. Für Abschnitte, die denjenigen in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B ähnlich sind, kann in angemessener Weise auf eine Beschreibung der in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B dargestellten Sekundärbatterie verwiesen werden.

[0321] Die Anzeigevorrichtung 920 kann beispielsweise ein Bild, das zeigt, ob ein Aufladen gegenwärtig durchgeführt wird oder nicht, ein Bild, das die Menge an gespeicherter Energie zeigt, oder dergleichen anzeigen. Als Anzeigevorrichtung 920 kann elektrisches Papier, eine Flüssigkristallanzeigevorrichtung, eine Elektrolumineszenz- (EL-) Anzeigevorrichtung oder dergleichen verwendet werden. Beispielsweise kann die Verwendung von elektrischem Papier den Stromverbrauch der Anzeigevorrichtung 920 verringern.

[0322] Alternativ kann, wie in **Fig.** 14B-2 dargestellt, die Sekundärbatterie 913 in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B mit einem Sensor 921 versehen sein. Der Sensor 921 ist über einen Anschluss 922 elektrisch mit dem Anschluss 911 verbunden. Für Abschnitte, die denjenigen in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B ähnlich sind, kann in angemessener Weise auf eine Beschreibung der in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B dargestellten Sekundärbatterie verwiesen werden.

[0323] Der Sensor 921 weist beispielsweise eine Funktion zum Messen von Verschiebung, Position, Geschwindigkeit, Beschleunigung, Winkelgeschwindigkeit, Drehzahl, Abstand, Licht, Flüssigkeit, Magnetismus, Temperatur, chemischer Substanz, Ton, Zeit, Härte, elektrischem Feld, Strom, Spannung, elektrischer Energie, Strahlung, Durchflussrate, Feuchtigkeit, Steigungsgrad, Schwingung, Geruch oder Infrarotstrahlen auf. Mit dem Sensor 921 können beispielsweise Daten über eine Umgebung (z. B. Temperatur), in der sich die Sekundärbatterie befindet, bestimmt und in einem Speicher innerhalb der Schaltung 912 gespeichert werden.

[0324] Ferner werden Strukturbeispiele für die Sekundärbatterie 913 unter Bezugnahme auf **Fig.** 15A und **Fig.** 15B sowie **Fig.** 16 beschrieben.

[0325] Die in **Fig.** 15A dargestellte Sekundärbatterie 913 umfasst ein gewickeltes Teil 950, das mit den Anschlüssen 951 und 952 in einem Gehäuse 930 bereitgestellt ist. Das gewickelte Teil 950 wird in eine Elektrolytlösung innerhalb des Gehäuses 930 getaucht. Der Anschluss 952 ist in Kontakt mit dem Gehäuse 930. Ein Isolator oder dergleichen verhindert den Kontakt zwischen dem Anschluss 951 und dem Gehäuse 930. Es sei angemerkt, dass **Fig.** 15A das Gehäuse 930, das der Einfachheit halber in zwei Stücke geteilt ist, darstellt; bei der realen Struktur ist jedoch das gewickelte Teil 950 mit dem Gehäuse 930 bedeckt und die Anschlüsse 951 und 952 erstrecken sich bis außerhalb des Gehäuses 930. Für das Gehäuse 930 kann ein Metallmaterial (z. B. Aluminium) oder ein Harzmaterial verwendet werden.

[0326] Es sei angemerkt, dass, wie in **Fig.** 15B gezeigt, das Gehäuse 930 in **Fig.** 15A unter Verwendung einer Vielzahl von Materialien ausgebildet sein kann. Bei der Sekundärbatterie 913 in **Fig.** 15B sind beispielsweise ein Gehäuse 930a und ein Gehäuse 930b aneinander befestigt, und das gewickelte Teil 950 ist in einem Bereich, der von dem Gehäuse 930a und dem Gehäuse 930b umschlossen ist, angeordnet.

[0327] Für das Gehäuse 930a kann ein isolierendes Material, wie z. B. ein organisches Harz, verwendet werden. Wenn im Besonderen ein Material, wie z. B. ein organisches Harz, für die Seite, auf der eine Antenne ausgebildet ist, verwendet wird, kann verhindert werden, dass ein elektrisches Feld von der Sekundärbatterie 913 blockiert wird. Wenn ein elektrisches Feld von dem Gehäuse 930a nur unwesentlich blockiert wird, kann eine Antenne, wie z. B. die Antenne 914 oder die Antenne 915, innerhalb des Gehäuses 930 angeordnet sein. Für das Gehäuse 930b kann beispielsweise ein Metallmaterial verwendet werden.

[0328] **Fig.** 16 stellt die Struktur des gewickelten Teils 950 dar. Das gewickelte Teil 950 beinhaltet eine Negativelektrode 931, eine Positivelektrode 932 und Separatoren 933. Das gewickelte Teil 950 wird durch Aufwickeln einer Folienbahn eines Stapels erhalten, in dem sich die Negativelektrode 931 mit der Positivelektrode

932 überlappt, wobei der Separator 933 dazwischen liegt. Es sei angemerkt, dass eine Vielzahl von Folienbahnen, die jeweils die Negativelektrode 931, die Positivelektrode 932 und den Separator 933 beinhalten, übereinander angeordnet werden kann.

[0329] Die Negativelektrode 931 ist über einen der Anschlüsse 951 und 952 mit dem Anschluss 911 in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B verbunden. Die Positivelektrode 932 ist über den anderen der Anschlüsse 951 und 952 mit dem Anschluss 911 in **Fig.** 13A und **Fig.** 13B verbunden.

[0330] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial in der Positivelektrode 932 verwendet wird, kann die Sekundärbatterie 913 mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykluseigenschaften erhalten werden.

[laminierte Sekundärbatterie]

[0331] Als Nächstes wird ein Beispiel für eine laminierte Sekundärbatterie unter Bezugnahme auf **Fig.** 17A bis **Fig.** 17C, **Fig.** 18A und **Fig.** 18B, **Fig.** 19, **Fig.** 20, **Fig.** 21Abis **Fig.** 21C, **Fig.** 22A, **Fig.** 22B1, **Fig.** 22B2, **Fig.** 22C und **Fig.** 22D sowie **Fig.** 23A und **Fig.** 23B beschrieben. Wenn die laminierte Sekundärbatterie Flexibilität aufweist und in einem elektrischen Gerät verwendet wird, bei dem mindestens ein Teil flexibel ist, kann die Sekundärbatterie zusammen mit dem elektrischen Gerät gebogen werden.

[0332] Eine laminierte Sekundärbatterie 980 wird unter Bezugnahme auf **Fig.** 17A bis **Fig.** 17C beschrieben. Die laminierte Sekundärbatterie 980 umfasst ein in **Fig.** 17A dargestelltes gewickeltes Teil 993. Das gewickelte Teil 993 umfasst eine Negativelektrode 994, eine Positivelektrode 995 und einen Separator 996. Das gewickelte Teil 993 wird, genauso wie das in **Fig.** 16 dargestellte gewickelte Teil 950, durch Aufwickeln einer Folienbahn eines Stapels erhalten, in dem sich die Negativelektrode 994 mit der Positivelektrode 995 überlappt, wobei der Separator 996 dazwischen liegt.

[0333] Es sei angemerkt, dass die Anzahl von Folienbahnen, die jeweils die Negativelektrode 994, die Positivelektrode 995 und den Separator 996 umfassen, je nach der Kapazität und dem Volumen eines Elements, die nötig sind, angemessen bestimmt wird. Die Negativelektrode 994 wird über eine Anschlusselektrode 997 oder eine Anschlusselektrode 998 mit einem Negativelektrodenstromkollektor (nicht dargestellt) verbunden. Die Positivelektrode 995 wird über die andere von der Anschlusselektrode 997 und der Anschlusselektrode 998 mit einem Positivelektrodenstromkollektor (nicht dargestellt) verbunden.

[0334] Wie in **Fig.** 17B dargestellt, wird das gewickelte Teil 993 in einen Raum gepackt, der durch Verbinden eines Films 981 und eines Films 982 mit einem vertieften Teil durch Thermokompressionsbonden oder dergleichen gebildet wird, die als Außenteil dienen, wodurch, wie in **Fig.** 17C dargestellt, die laminierte Sekundärbatterie 980 ausgebildet werden kann. Das gewickelte Teil 993 umfasst die Anschlusselektrode 997 und die Anschlusselektrode 998 und wird in eine Elektrolytlösung innerhalb eines Raums eingetaucht, der von dem Film 981 und dem Film 982 mit einem vertieften Teil umschlossen ist.

[0335] Für den Film 981 und den Film 982 mit einem vertieften Teil kann beispielsweise ein Metallmaterial, wie z. B. Aluminium, oder ein Harzmaterial verwendet werden. Unter Verwendung eines Harzmaterials für den Film 981 und den Film 982 mit einem vertieften Teil können die Formen des Films 981 und des Films 982 mit einem vertieften Teil geändert werden, wenn eine äußere Kraft ausgeübt wird; auf diese Weise kann eine flexible Sekundärbatterie hergestellt werden.

[0336] Obwohl **Fig.** 17B und **Fig.** 17C ein Beispiel darstellen, in dem ein Raum von zwei Filmen gebildet wird, kann sich das gewickelte Teil 993 in einem Raum befinden, der durch Biegen eines Films gebildet wird.

[0337] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial in der Positivelektrode 932 verwendet wird, kann die laminierte Sekundärbatterie 980 mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykluseigenschaften erhalten werden.

[0338] In **Fig.** 17A bis **Fig.** 17C wird ein Beispiel beschrieben, in dem die laminierte Sekundärbatterie 980 ein gewickeltes Teil in einem Raum umfasst, der durch Filme gebildet wird, die als Außenteil dienen; wie in **Fig.** 18A und **Fig.** 18B dargestellt, kann eine Sekundärbatterie jedoch eine Vielzahl von streifenförmigen Positivelektroden, eine Vielzahl von streifenförmigen Separatoren und eine Vielzahl von streifenförmigen Negativelektroden in einem Raum umfassen, der durch Filme gebildet wird, die zum Beispiel als Außenteil dienen.

[0339] Eine laminierte Sekundärbatterie 500, die in **Fig.** 18A dargestellt wird, umfasst eine Positivelektrode 503, die einen Positivelektrodenstromkollektor 501 und eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht 502 beinhaltet, eine Negativelektrode 506, die einen Negativelektrodenstromkollektor 504 und eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht 505 beinhaltet, einen Separator 507, eine Elektrolytlösung 508 und ein Außenteil 509. Der Separator 507 ist zwischen der Positivelektrode 503 und der Negativelektrode 506 in dem Außenteil 509 angeordnet. Das Außenteil 509 ist mit der Elektrolytlösung 508 gefüllt. Die bei der Ausführungsform 2 beschriebene Elektrolytlösung kann für die Elektrolytlösung 508 verwendet werden.

[0340] Bei der laminierten Sekundärbatterie 500, die in **Fig.** 18A dargestellt wird, dienen der Positivelektrodenstromkollektor 501 und der Negativelektrodenstromkollektor 504 auch als Anschlüsse für einen elektrischen Kontakt mit einem äußeren Abschnitt. Aus diesem Grund können der Positivelektrodenstromkollektor 501 und der Negativelektrodenstromkollektor 504 derart angeordnet sein, dass ein Teil des Positivelektrodenstromkollektors 501 und ein Teil des Negativelektrodenstromkollektors 504 an der Außenseite des Außenteils 509 freiliegen. Alternativ kann eine Anschlusselektrode (lead electrode) durch Ultraschallschweißen an dem Positivelektrodenstromkollektor 501 oder dem Negativelektrodenstromkollektor 504 befestigt werden, so dass anstatt des Positivelektrodenstromkollektors 501 und des Negativelektrodenstromkollektors 504 die Anschlusselektrode an der Außenseite des Außenteils 509 freiliegt.

[0341] Als Außenteil 509 der laminierten Sekundärbatterie 500 kann beispielsweise ein laminierter Film verwendet werden, der eine dreischichtige Struktur aufweist, in der ein hochflexibler dünner Metallfilm aus Aluminium, Edelstahl, Kupfer, Nickel oder dergleichen über einem Film aus einem Material, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Ionomer oder Polyamid, angeordnet ist und ein isolierender synthetischer Harzfilm aus einem Harz auf Polyamidbasis, einem Harz auf Polyesterbasis oder dergleichen als Außenfläche des Außenteils über dem dünnen Metallfilm angeordnet ist.

[0342] **Fig.** 18B stellt ein Beispiel für eine Querschnittsstruktur der laminierten Sekundärbatterie 500 dar. Obwohl der Einfachheit halber nur zwei Stromkollektoren in **Fig.** 18A dargestellt werden, umfasst eine reale Batterie eine Vielzahl von Elektrodenschichten.

[0343] Das Beispiel in **Fig.** 18B umfasst 16 Elektrodenschichten. Die laminierte Sekundärbatterie 500 weist Flexibilität auf, obwohl sie die 16 Elektrodenschichten umfasst. **Fig.** 18B stellt eine Struktur dar, die 8 Schichten Negativelektrodenstromkollektoren 504 und 8 Schichten Positivelektrodenstromkollektoren 501, d. h. insgesamt 16 Schichten umfasst. Es sei angemerkt, dass **Fig.** 18B einen Querschnitt des Anschlussabschnitts der Negativelektrode darstellt, und die 8 Negativelektrodenstromkollektoren 504 sind durch Ultraschallschweißen miteinander verbunden. Es ist unnötig zu erwähnen, dass die Anzahl der Elektrodenschichten nicht auf 16 beschränkt ist und diese größer als 16 oder kleiner als 16 sein kann. Mit einer großen Anzahl von Elektrodenschichten kann die Sekundärbatterie eine hohe Kapazität aufweisen. Im Gegensatz dazu kann mit einer kleinen Anzahl von Elektrodenschichten die Sekundärbatterie eine kleine Dicke und hohe Flexibilität aufweisen.

[0344] **Fig.** 19 und **Fig.** 20 stellen jeweils ein Beispiel für die Außenansicht der laminierten Sekundärbatterie 500 dar. In **Fig.** 19 und **Fig.** 20 sind die Positivelektrode 503, die Negativelektrode 506, der Separator 507, das Außenteil 509, eine Positivelektrodenanschlusselektrode 510 und eine Negativelektrodenanschlusselektrode 511 enthalten.

[0345] **Fig.** 21A stellt Außenansichten der Positivelektrode 503 und der Negativelektrode 506 dar. Die Positivelektrode 503 beinhaltet den Positivelektrodenstromkollektor 501, und die Positivelektrodenaktivmaterialschicht 502 ist an einer Oberfläche des Positivelektrodenstromkollektors 501 ausgebildet. Die Positivelektrode 503 umfasst auch einen Bereich, in dem ein Teil des Positivelektrodenstromkollektors 501 freiliegt (nachstehend als Etikettbereich (tab region) bezeichnet). Die Negativelektrode 506 beinhaltet den Negativelektrodenstromkollektor 504, und die Negativelektrodenaktivmaterialschicht 505 ist an einer Oberfläche des Negativelektrodenstromkollektors 504 ausgebildet. Die Negativelektrode 506 umfasst auch einen Bereich, in dem ein Teil des Negativelektrodenstromkollektors 504 freiliegt, d. h. einen Etikettbereich. Die Flächen und die Formen der Etikettbereiche in der Positivelektrode und der Negativelektrode sind nicht auf diejenigen, die in **Fig.** 21A dargestellt werden, beschränkt.

[Verfahren zum Herstellen der laminierten Sekundärbatterie]

[0346] Ein Beispiel für ein Verfahren zum Herstellen der laminierten Sekundärbatterie, deren Außenansicht in **Fig.** 19 dargestellt wird, wird unter Bezugnahme auf **Fig.** 21 B und **Fig.** 21C beschrieben.

[0347] Zuerst werden die Negativelektrode 506, der Separator 507 und die Positivelektrode 503 übereinander angeordnet. **Fig.** 21B stellt die Schichtanordnung dar, die die Negativelektrode 506, den Separator 507 und die Positivelektrode 503 umfasst. Die hier als Beispiel beschriebene Sekundärbatterie umfasst 5 Negativelektroden und 4 Positivelektroden. Die Etikettbereiche der Positivelektroden 503 werden dann miteinander verbunden, und die Positivelektrodenanschlusselektrode 510 wird an dem Etikettbereich der auf der äußersten Oberfläche liegenden Positivelektrode befestigt. Das Verbinden bzw. Bonden kann beispielsweise durch Ultraschallschweißen durchgeführt werden. Auf ähnliche Weise werden die Etikettbereiche der Negativelektroden 506 miteinander verbunden, und die Negativelektrodenanschlusselektrode 511 wird an dem Etikettbereich der auf der äußersten Oberfläche liegenden Negativelektrode befestigt.

[0348] Danach werden die Negativelektrode 506, der Separator 507 und die Positivelektrode 503 über dem Außenteil 509 angeordnet.

[0349] Das Außenteil 509 wird dann entlang einer gestrichelten Linie zugeklappt, wie in **Fig.** 21C gezeigt. Danach werden Außenkanten des Außenteils 509 miteinander verbunden. Das Verbinden kann beispielsweise durch Thermokompressionsbonden durchgeführt werden. Dabei bleibt ein Teil (oder eine Seite) des Außenteils 509 unverbunden (um einen Einlass bereitzustellen), so dass die Elektrolytlösung 508 später eingeleitet werden kann.

[0350] Als Nächstes wird die Elektrolytlösung 508 durch den Einlass des Außenteils 509 in das Außenteil 509 eingeleitet. Die Elektrolytlösung 508 wird vorzugsweise in einer Atmosphäre mit verringertem Druck oder in einer Inertgasatmosphäre eingeleitet. Schließlich wird der Einlass durch Verbinden geschlossen. Auf die vorstehende Weise kann die laminierte Sekundärbatterie 500 hergestellt werden.

[0351] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial in der Positivelektrode 503 verwendet wird, kann die laminierte Sekundärbatterie 500 mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykluseigenschaften erhalten werden.

[Biegbare Sekundärbatterie]

[0352] Als Nächstes wird ein Beispiel für eine biegbare Sekundärbatterie unter Bezugnahme auf **Fig.** 22A, **Fig.** 22B1, **Fig.** 22B2, **Fig.** 22C und **Fig.** 22D sowie **Fig.** 23A und **Fig.** 23B beschrieben.

[0353] **Fig.** 22A ist eine schematische Draufsicht auf eine biegbare Sekundärbatterie 50. **Fig.** 22B1, **Fig.** 22B2 und **Fig.** 22C sind schematische Querschnittsansichten entlang der Schnittlinie C1-C2, der Schnittlinie C3-C4 bzw. der Schnittlinie A1-A2 in **Fig.** 22A. Die Batterie 50 umfasst einen Außenteil 51 und eine Positivelektrode 11a sowie eine im Außenteil 51 gehaltene Negativelektrode 11 b. Eine Leitung 12a, die elektrisch mit der Positivelektrode 11a verbunden ist, und eine Leitung 12b, die elektrisch mit der Negativelektrode 11b verbunden ist, erstrecken sich bis zu der Außenseite des Außenteils 51. Zusätzlich zu der Positivelektrode 11a und der Negativelektrode 11b ist eine Elektrolytlösung (nicht dargestellt) in einem Bereich eingeschlossen, der von dem Außenteil 51 umgeben ist.

[0354] **Fig.** 23A und **Fig.** 23B stellen die Positivelektrode 11a und die Negativelektrode 11b dar, die in der Batterie 50 enthalten sind. **Fig.** 23A ist eine perspektivische Ansicht, die die Anordnungsreihenfolge der Positivelektrode 11a, der Negativelektrode 11 b und des Separators 14 darstellt. **Fig.** 23B ist eine perspektivische Ansicht, die die Leitung 12a und die Leitung 12b zusätzlich zu der Positivelektrode 11a und der Negativelektrode 11b darstellt.

[0355] Wie in **Fig.** 23A dargestellt, umfasst die Batterie 50 eine Vielzahl von streifenförmigen Positivelektroden 11a, eine Vielzahl von streifenförmigen Negativelektroden 11b und eine Vielzahl von Separatoren 14. Die Positivelektrode 11a und die Negativelektrode 11b umfassen jeweils einen vorstehenden Etikettabschnitt und einen anderen Abschnitt als das Etikett. Eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht ist auf einer anderen Oberfläche der Positivelektrode 11a als dem Etikettabschnitt ausgebildet, und eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht ist auf einer anderen Oberfläche der Negativelektrode 11b als dem Etikettabschnitt ausgebildet.

[0356] Die Positivelektroden 11a und die Negativelektroden 11b sind derart übereinander angeordnet, dass die Oberflächen der Positivelektroden 11a, auf denen jeweils die Positivelektrodenaktivmaterialschicht nicht ausgebildet ist, miteinander in Kontakt sind und dass die Oberflächen der Negativelektroden 11b, auf denen jeweils die Negativelektrodenaktivmaterialschicht nicht ausgebildet ist, miteinander in Kontakt sind.

[0357] Ferner ist der Separator 14 zwischen der Oberfläche der Positivelektrode 11a, auf der das Positivelektrodenaktivmaterial ausgebildet ist, und der Oberfläche der Negativelektrode 11b, auf der das Negativelektrodenaktivmaterial ausgebildet ist, vorgesehen. In **Fig.** 23A ist der Separator 14 zur leichteren Betrachtung durch eine gestrichelte Linie gezeigt.

[0358] Wie in **Fig.** 23B dargestellt, ist die Vielzahl von Positivelektroden 11a außerdem elektrisch mit der Leitung 12a in einem Verbindungsabschnitt 15a verbunden. Die Vielzahl von Negativelektroden 11b ist elektrisch mit der Leitung 12b in einem Verbindungsabschnitt 15b verbunden.

[0359] Als Nächstes wird das Außenteil 51 unter Bezugnahme auf **Fig.** 22B1, **Fig.** 22B2, **Fig.** 22C und **Fig.** 22D beschrieben.

[0360] Das Außenteil 51 weist eine filmartige Form auf und ist mit den Positivelektroden 11a und den Negativelektroden 11b zwischen den einander zugewandten Abschnitten des Außenteils 51 zur Hälfte gefaltet. Das Außenteil 51 umfasst einen Biegeabschnitt 61, ein Paar von Dichtungsabschnitten 62 und einen Dichtungsabschnitt 63. Das Paar von Dichtungsabschnitten 62 ist mit den Positivelektroden 11a und den Negativelektroden 11b versehen, die dazwischen positioniert sind, und kann daher auch als seitliche Dichtungen bezeichnet werden. Der Dichtungsabschnitt 63 weist Abschnitte auf, die sich mit der Leitung 12a und der Leitung 12b überlappen, und kann auch als obere Dichtung bezeichnet werden.

[0361] Ein Teil des Außenteils 51, der sich mit den Positivelektroden 11a und den Negativelektroden 11b überlappt, weist vorzugsweise eine Wellenform auf, bei der Kammlinien 71 und Tallinien 72 abwechselnd angeordnet sind. Die Dichtungsabschnitte 62 und der Dichtungsabschnitt 63 des Außenteils 51 sind vorzugsweise flach.

[0362] **Fig.** 22B1 zeigt einen Querschnitt entlang dem Teil, der sich mit der Kammlinie 71 überlappt. **Fig.** 22B2 zeigt einen Querschnitt entlang dem Teil, der sich mit der Tallinie 72 überlappt. **Fig.** 22B1 und **Fig.** 22B2 entsprechen Querschnitten der Batterie 50, der Positivelektroden 11a und der Negativelektroden 11b in der Breitenrichtung.

[0363] Der Abstand zwischen einem Endabschnitt der Negativelektrode 11b in der Breitenrichtung und dem Dichtungsabschnitt 62 wird als Abstand La bezeichnet. Wenn sich die Form der Batterie 50 ändert, z. B. durch Biegen, ändert sich die Form der Positivelektrode 11a und der Negativelektrode 11b derart, dass ihre Positionen in der Längsrichtung gegeneinander verschoben werden, wie später beschrieben wird. Wenn der Abstand La zu kurz ist, werden das Außenteil 51 und die Positivelektrode 11a und die Negativelektrode 11b zu diesem Zeitpunkt hart gegeneinander gerieben, so dass das Außenteil 51 in einigen Fällen beschädigt wird. Wenn insbesondere ein Metallfilm des Außenteils 51 freiliegt, besteht die Gefahr, dass der Metallfilm durch die Elektrolytlösung korrodiert wird. Somit wird der Abstand La vorzugsweise so lang wie möglich eingestellt. Wenn jedoch der Abstand La zu lang ist, nimmt das Volumen der Batterie 50 zu.

[0364] Der Abstand La zwischen dem Endabschnitt der Negativelektrode 11b und dem Dichtungsabschnitt 62 wird vorzugsweise erhöht, wenn die Gesamtdicke der übereinander angeordneten Positivelektroden 11a und Negativelektroden 11b erhöht wird.

[0365] Wenn insbesondere die Gesamtdicke der übereinander angeordneten Positivelektroden 11a und Negativelektroden 11b und Separatoren 14 als Dicke t bezeichnet wird, beträgt der Abstand La vorzugsweise das 0,8-Fache oder mehr und das 3,0-Fache oder weniger, bevorzugter das 0,9-Fache oder mehr und das 2,5-Fache oder weniger, noch bevorzugter das 1,0-Fache oder mehr und das 2,0-Fache oder weniger der Dicke t. Wenn der Abstand La im vorstehend beschriebenen Bereich liegt, kann eine kompakte Batterie erhalten werden, die beim Biegen sehr zuverlässig ist.

[0366] Wenn ferner ein Abstand zwischen dem Paar von Dichtungsabschnitten 62 als Abstand Lb bezeichnet wird, ist der Abstand Lb vorzugsweise ausreichend länger als eine Breite Wb der Negativelektrode 11 b. In diesem Fall kann die Position eines Teils der Positivelektrode 11a und der Negativelektrode 11b selbst dann in der Breitenrichtung verschoben werden, wenn die Positivelektrode 11a und die Negativelektrode 11b durch Änderung der Form der Batterie 50, beispielsweise durch wiederholtes Biegen, in Kontakt mit dem Außenteil 51 kommen; somit kann effektiv verhindert werden, dass die Positiv- und Negativelektroden 11a und 11b und das Außenteil 51 gegeneinander gerieben werden.

[0367] Beispielsweise beträgt die Differenz zwischen dem Abstand Lb (d. h. dem Abstand zwischen dem Paar von Dichtungsabschnitten 62) und der Breite Wb der Negativelektrode 11b vorzugsweise das 1,6-Fache oder mehr und das 6,0-Fache oder weniger, noch bevorzugter das 1,8-Fache oder mehr und das 5,0-Fache oder weniger, noch bevorzugter das 2,0-Fache oder mehr und das 4,0-Fache oder weniger der Gesamtdicke t der Positivelektrode 11a und der Negativelektrode 11 b.

[0368] Mit anderen Worten: Der Abstand Lb, die Breite Wb und die Dicke t erfüllen vorzugsweise die Beziehung der folgenden Formel 2.

[Formel 2]

$$\frac{Lb - Wb}{2t} \geq a \qquad \text{(Formel 2)}$$

[0369] In der Formel beträgt a 0,8 oder mehr und 3,0 oder weniger, bevorzugt 0,9 oder mehr und 2,5 oder weniger, stärker bevorzugt 1,0 oder mehr und 2,0 oder weniger.

[0370] **Fig.** 22C stellt einen Querschnitt dar, der die Leitung 12a umfasst, und entspricht einem Querschnitt der Batterie 50, der Positivelektrode 11a und der Negativelektrode 11b in der Längsrichtung. Wie in **Fig.** 22C dargestellt, ist vorzugsweise ein Raum 73 zwischen den Endabschnitten der Positivelektrode 11a und der Negativelektrode 11b in der Längsrichtung und dem Außenteil 51 in dem Biegeabschnitt 61 vorgesehen.

[0371] **Fig.** 22D ist eine schematische Querschnittsansicht der Batterie 50 in einem gebogenen Zustand. **Fig.** 22D entspricht einem Querschnitt entlang der Schnittlinie B1-B2 in **Fig.** 22A.

[0372] Wenn die Batterie 50 gebogen wird, ist ein Teil des Außenteils 51, der beim Biegen an der Außenseite positioniert ist, ungebogen, und ein anderer Teil, der an der Innenseite positioniert ist, ändert seine Form, wenn er schrumpft. Insbesondere ändert der Teil des Außenteils 51, der an der Außenseite beim Biegen positioniert ist, seine Form derart, dass die Wellenamplitude kleiner wird und die Länge der Wellenperiode größer wird. Im Gegensatz dazu ändert der Teil des Außenteils 51, der an der Innenseite beim Biegen positioniert ist, seine Form derart, dass die Wellenamplitude größer wird und die Länge der Wellenperiode kleiner wird. Wenn das Außenteil 51 auf diese Weise seine Form ändert, wird die durch Biegung auf den Außenteil 51 ausgeübte Belastung abgemildert, so dass sich ein Material selbst, das den Außenteil 51 bildet, nicht ausdehnen und zusammenziehen muss. Als ein Ergebnis kann die Batterie 50 mit schwacher Kraftausübung gebogen werden, ohne den Außenteil 51 zu beschädigen.

[0373] Wie in **Fig.** 22D dargestellt, sind ferner die Positionen der Positivelektrode 11a und der Negativelektrode 11b, wenn die Batterie 50 gebogen ist, relativ zueinander verschoben. Zu diesem Zeitpunkt sind die Enden der übereinander angeordneten Positivelektroden 11a und Negativelektroden 11b auf der Seite des Dichtungsabschnitts 63 durch das Befestigungselement 17 fixiert. Somit sind die Vielzahl von Positivelektroden 11a und die Vielzahl von Negativelektroden 11b an einer Position stärker verschoben, die näher an dem Biegeabschnitt 61 liegt. Daher wird die auf die Positivelektrode 11a und die Negativelektrode 11b ausgeübte Belastung abgemildert, und die Positivelektrode 11a und die Negativelektrode 11b selbst müssen sich nicht ausdehnen und zusammenziehen. Als ein Ergebnis kann die Batterie 50 gebogen werden, ohne die Positivelektrode 11a und die Negativelektrode 11b zu beschädigen.

[0374] Des Weiteren ist der Raum 73 zwischen den Endabschnitten der Positiv- und Negativelektroden 11a und 11b und dem Außenteil 51 vorgesehen, wodurch die relativen Positionen der Positivelektrode 11a und der Negativelektrode 11b verschoben werden können, während die Endabschnitte der Positivelektrode 11a und der Negativelektrode 11b, die sich an einer Innenseite befinden, wenn die Batterie 50 gebogen wird, den Außenteil 51 nicht berühren.

[0375] In der in **Fig.** 22A, **Fig.** 22B1, **Fig.** 22B2, **Fig.** 22C und **Fig.** 22D sowie **Fig.** 23A und **Fig.** 23B dargestellten Batterie 50 ist es weniger wahrscheinlich, dass das Außenteil, die Positivelektrode 11a und die Negativelektrode 11b beschädigt werden und sich die Batterieeigenschaften verschlechtern, selbst wenn die Batterie 50 wiederholt gebogen und ungebogen bzw. gerade gebogen wird. Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial für die in der Batterie 50 enthaltene Positivelektrode 11a verwendet wird, kann eine Batterie mit besseren Zykluseigenschaften erhalten werden.

(Ausführungsform 4)

[0376] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für elektrische Geräte beschrieben, die die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten.

[0377] Zuerst zeigen **Fig.** 24A bis **Fig.** 24G Beispiele für elektrische Geräte, die die bei der Ausführungsform 3 beschriebene biegbare Sekundärbatterie enthalten. Beispiele für ein elektrisches Gerät, das eine flexible Sekundärbatterie umfasst, umfassen Fernsehgeräte (auch als Fernseher oder Fernsehempfänger bezeichnet), Monitore für Computer oder dergleichen, Digitalkameras oder digitale Videokameras, digitale Fotorahmen, Mobiltelefone (auch als Handys oder tragbare Telefongeräte bezeichnet), tragbare Spielekonsolen, tragbare Informationsendgeräte, Audiowiedergabegeräte und große Spielautomaten, wie z. B. Pachinko-Automaten.

[0378] Außerdem kann eine flexible Sekundärbatterie entlang einer gekrümmten Oberfläche einer Innenwand/Außenwand eines Hauses oder eines Gebäudes oder entlang einer gekrümmten Innenseite/Außenseite eines Fahrzeugs eingebaut sein.

[0379] **Fig.** 24A stellt ein Beispiel für ein Mobiltelefon dar. Ein Mobiltelefon 7400 ist mit einem Anzeigeabschnitt 7402, der in einem Gehäuse 7401 eingebaut ist, einem Bedienknopf 7403, einem externen Verbindungsanschluss 7404, einem Lautsprecher 7405, einem Mikrofon 7406 und dergleichen versehen. Es sei angemerkt, dass das Mobiltelefon 7400 eine Sekundärbatterie 7407 beinhaltet. Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Sekundärbatterie 7407 verwendet wird, kann ein leichtes Mobiltelefon mit einer langen Lebensdauer bereitgestellt werden.

[0380] **Fig.** 24B stellt das Mobiltelefon 7400 dar, das gebogen ist. Wenn das ganze Mobiltelefon 7400 durch äußere Krafteinwirkung gebogen wird, wird ebenfalls die Sekundärbatterie 7407, die in dem Mobiltelefon 7400 enthalten ist, gebogen. **Fig.** 24C stellt die gebogene Sekundärbatterie 7407 dar. Die Sekundärbatterie 7407 ist eine dünne Speicherbatterie. Die Sekundärbatterie 7407 ist in gebogenem Zustand fixiert. Es sei angemerkt, dass die Sekundärbatterie 7407 eine Anschlusselektrode 7408, die elektrisch mit einem Stromkollektor 7409 verbunden ist, beinhaltet. Der Stromkollektor 7409 ist beispielsweise eine Kupferfolie und teilweise mit Gallium legiert; daher wird die Haftung zwischen dem Stromkollektor 7409 und einer Aktivmaterialschicht in Kontakt mit dem Stromkollektor 7409 verbessert, und die Sekundärbatterie 7407 kann selbst in einem gebogenen Zustand eine hohe Zuverlässigkeit aufweisen.

[0381] **Fig.** 24D stellt ein Beispiel für eine Anzeigevorrichtung in Form eines Armbands dar. Eine tragbare Anzeigevorrichtung 7100 beinhaltet ein Gehäuse 7101, einen Anzeigeabschnitt 7102, einen Bedienknopf 7103 und eine Sekundärbatterie 7104. **Fig.** 24E stellt die gebogene Sekundärbatterie 7104 dar. Wenn die gebogene Sekundärbatterie 7104 am Arm eines Benutzers getragen wird, ändert das Gehäuse seine Form, und der Krümmungszustand eines Teils der Sekundärbatterie 7104 oder der gesamten Sekundärbatterie 7104 wird geändert. Es sei angemerkt, dass der Krümmungsradius einer Kurve an einem Punkt den Radius des kreisförmigen Bogens bezeichnet, der der Kurve an diesem Punkt am nächsten kommt. Der Kehrwert des Krümmungsradius ist die Krümmung. Insbesondere wird ein Teil des Gehäuses, das ganze Gehäuse, ein Teil der Hauptfläche oder die ganze Hauptfläche der Sekundärbatterie 7104 im Bereich des Krümmungsradius von 40 mm bis 150 mm geändert. Wenn der Krümmungsradius der Hauptfläche der Sekundärbatterie 7104 größer als oder gleich 40 nm und kleiner als oder gleich 150 nm ist, kann die Zuverlässigkeit auf einem hohen Niveau gehalten werden. Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Sekundärbatterie 7104 verwendet wird, kann eine leichte tragbare Anzeigevorrichtung mit einer langen Lebensdauer bereitgestellt werden.

[0382] **Fig.** 24F stellt ein Beispiel für ein armbanduhrartiges tragbares Informationsendgerät dar. Ein tragbares Informationsendgerät 7200 beinhaltet ein Gehäuse 7201, einen Anzeigeabschnitt 7202, ein Band 7203, eine Schnalle 7204, einen Bedienknopf 7205, einen Eingangs-/Ausgangsanschluss 7206 und dergleichen.

[0383] Das tragbare Informationsendgerät 7200 kann verschiedene Applikationen, wie z. B. Mobiltelefongespräche, E-Mails verschicken und empfangen, Texte anzeigen und bearbeiten, Musik wiedergeben, Internet-Kommunikation und ein Computer-Spiel, ausführen.

[0384] Die Anzeigeoberfläche des Anzeigeabschnitts 7202 ist gekrümmt, und Bilder können auf der gekrümmten Anzeigeoberfläche angezeigt werden. Der Anzeigeabschnitt 7202 beinhaltet ferner einen Berührungssensor, und die Bedienung kann durch Berühren des Bildschirms mit einem Finger, einem Stift oder

dergleichen durchgeführt werden. Zum Beispiel kann man durch Berühren eines Icons 7207, das auf dem Anzeigeabschnitt 7202 angezeigt wird, eine Applikation starten.

[0385] Mit dem Bedienknopf 7205 können verschiedene Funktionen ausgeführt werden, wie z. B. Zeiteinstellung, Ein-/Ausschalten des Stroms, Ein-/Ausschalten der drahtlosen Kommunikation, Aktivieren und Deaktivieren des Ruhemodus sowie Aktivieren und Deaktivieren eines Stromsparmodus. Beispielsweise können die Funktionen des Bedienknopfs 7205 beliebig durch Einstellen des Betriebssystems, das in dem tragbaren Informationsendgerät 7200 eingebaut ist, eingestellt werden.

[0386] Das tragbare Informationsendgerät 7200 kann die Nahbereichskommunikation verwenden, die ein Kommunikationsverfahren auf Basis eines bestehenden Kommunikationsstandards ist. Zum Beispiel kann gegenseitige Kommunikation zwischen dem tragbaren Informationsendgerät 7200 und einem Headset, das drahtlose Kommunikation ausführen kann, durchgeführt werden, und somit ist Freisprechen möglich.

[0387] Das tragbare Informationsendgerät 7200 beinhaltet außerdem den Eingangs-/Ausgangsanschluss 7206, und Daten können über ein Verbindungselement direkt an ein weiteres Informationsendgerät gesendet und von ihm empfangen werden. Ein Aufladen ist mittels Eingangs-/Ausgangsanschluss 7206 ferner möglich. Es sei angemerkt, dass der Ladevorgang ohne den Eingangs-/Ausgangsanschluss 7206 durch drahtlose Stromzufuhr durchgeführt werden kann.

[0388] Der Anzeigeabschnitt 7202 des tragbaren Informationsendgeräts 7200 umfasst die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann ein leichtes tragbares Informationsendgerät mit einer langen Lebensdauer bereitgestellt werden. Beispielsweise kann die Sekundärbatterie 7104, die in **Fig.** 24E dargestellt wird und sich in dem gebogenen Zustand befindet, in dem Gehäuse 7201 bereitgestellt werden. Alternativ kann die Sekundärbatterie 7104, die in **Fig.** 24E dargestellt wird, in dem Band 7203 derart bereitgestellt sein, dass sie gebogen werden kann.

[0389] Ein tragbares Informationsendgerät 7200 beinhaltet vorzugsweise einen Sensor. Als Sensor wird vorzugsweise beispielsweise ein Sensor für den menschlichen Körper, wie z. B. ein Fingerabdrucksensor, ein Impulssensor oder ein Temperatursensor, ein Berührungssensor, ein Drucksensor, ein Beschleunigungssensor oder dergleichen montiert.

[0390] **Fig.** 24G stellt ein Beispiel für eine Anzeigevorrichtung in Form einer Armbinde dar. Eine Anzeigevorrichtung 7300 enthält einen Anzeigeabschnitt 7304 und die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die Anzeigevorrichtung 7300 kann einen Berührungssensor in dem Anzeigeabschnitt 7304 beinhalten und als tragbares Informationsendgerät dienen.

[0391] Die Anzeigeoberfläche des Anzeigeabschnitts 7304 ist gekrümmt, und Bilder können auf der gekrümmten Anzeigeoberfläche angezeigt werden. Ein Anzeigezustand der Anzeigevorrichtung 7300 kann beispielsweise durch Nahbereichskommunikation geändert werden, die ein auf einem bestehenden Kommunikationsstandard basierendes Kommunikationsverfahren ist.

[0392] Die Anzeigevorrichtung 7300 beinhaltet einen Eingangs-/Ausgangsanschluss, und Daten können über ein Verbindungselement direkt an ein weiteres Informationsendgerät gesendet und von ihm empfangen werden. Ein Aufladen ist mittels Eingangs-/Ausgangsanschluss ferner möglich. Es sei angemerkt, dass der Ladevorgang ohne den Eingangs-/Ausgangsanschluss durch drahtlose Energieversorgung ausgeführt werden kann.

[0393] Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Sekundärbatterie verwendet wird, die in der Anzeigevorrichtung 7300 enthalten ist, kann eine leichte Anzeigevorrichtung mit einer langen Lebensdauer bereitgestellt werden.

[0394] Zusätzlich zeigen **Fig.** 24H, **Fig.** 25A bis **Fig.** 25C und **Fig.** 26 Beispiele für elektrische Geräte, die die Sekundärbatterie mit ausgezeichneten Zykluseigenschaften enthalten, die bei der vorstehenden Ausführungsform beschrieben wurde.

[0395] Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Sekundärbatterie eines täglich verwendeten elektrischen Geräts verwendet wird, kann ein leichtes Produkt mit einer langen Lebensdauer bereitgestellt werden. Als täglich verwendete elektrische Geräte werden eine elektrische Zahn-

bürste, ein elektrischer Rasierer, eine elektrische Schönheitsausrüstung und dergleichen angegeben. Als Sekundärbatterien dieser Produkte sind im Hinblick auf eine leichte Handhabung für Benutzer kleine stabförmige Sekundärbatterien mit geringem Gewicht und hoher Kapazität erwünscht.

[0396] **Fig.** 24H ist eine perspektivische Ansicht einer Vorrichtung, die als Verdampfer bezeichnet wird. In **Fig.** 24H umfasst ein Verdampfer 7500 einen Zerstäuber 7501 mit einem Heizelement, eine Sekundärbatterie 7504, die dem Zerstäuber Strom zuführt, und eine Kassette 7502, die eine Flüssigkeitszufuhrflasche enthält, einen Sensor und dergleichen umfasst. Um die Sicherheit zu verbessern, kann eine Schutzschaltung, die ein Überladen und ein Überentladen der Sekundärbatterie 7504 verhindert, elektrisch mit der Sekundärbatterie 7504 verbunden sein. Die Sekundärbatterie 7504 in **Fig.** 24H umfasst einen Ausgangsanschluss zum Anschließen an ein Ladegerät. Wenn der Verdampfer 7500 von einem Benutzer gehalten wird, wird die Sekundärbatterie 7504 zu einem Spitzenabschnitt; daher wird es bevorzugt, dass die Sekundärbatterie 7504 eine kurze Gesamtlänge aufweist und leicht ist. Mit der Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die eine hohe Kapazität und ausgezeichnete Zykluseigenschaften aufweist, kann der kleine und leichte Verdampfer 7500, der für eine lange Zeit über einen langen Zeitraum verwendet werden kann, bereitgestellt werden.

[0397] Als Nächstes stellen **Fig.** 25A und **Fig.** 25B ein Beispiel für einen zusammenklappbaren Tablet-Computer dar. Ein Tablet-Computer 9600, der in **Fig.** 25A und **Fig.** 25B dargestellt wird, beinhaltet ein Gehäuse 9630a, ein Gehäuse 9630b, einen beweglichen Teil 9640, der die Gehäuse 9630a und 9630b verbindet, einen Anzeigeabschnitt 9631, der einen Anzeigeabschnitt 9631 a und einen Anzeigeabschnitt 9631b beinhaltet, einen Schalter 9626 zum Umschalten des Anzeigemodus, einen Netzschalter 9627, einen Schalter 9625 zum Umschalten des Stromsparmodus, eine Halterung 9629 und einen Bedienschalter 9628. Ein flexibler Bildschirm wird für den Anzeigeabschnitt 9631 verwendet, wodurch ein Tablet-Computer mit einem größeren Anzeigeabschnitt bereitgestellt werden kann. **Fig.** 25A stellt den Tablet-Computer 9600 dar, der geöffnet ist, und **Fig.** 25B stellt den Tablet-Computer 9600 dar, der zugeklappt ist.

[0398] Der Tablet-Computer 9600 beinhaltet eine Energiespeichereinheit 9635 innerhalb der Gehäuse 9630a und 9630b. Die Energiespeichereinheit 9635 ist über den beweglichen Teil 9640 hinüber in den Gehäusen 9630a und 9630b bereitgestellt.

[0399] Ein Teil des Anzeigeabschnitts 9631a kann ein Touchscreen-Bereich sein, und Daten können durch Berühren einer angezeigten Bedientaste eingegeben werden. Obwohl beispielhaft eine Struktur gezeigt ist, in der ein halber Bereich des Anzeigeabschnitts 9631a nur eine Anzeigefunktion aufweist und der andere halbe Bereich eine Touchscreenfunktion aufweist, ist der Anzeigeabschnitt 9631a nicht auf die Struktur beschränkt. Der ganze Bereich des Anzeigeabschnitts 9631a kann eine Touchscreenfunktion aufweisen. Beispielsweise kann der Anzeigeabschnitt 9631 a Tastaturknöpfe auf dem gesamten Bereich anzeigen, um als Touchscreen zu dienen, und der Anzeigeabschnitt 9631b kann als Anzeigebildschirm verwendet werden.

[0400] Ein Teil des Anzeigeabschnitts 9631 b kann wie der Anzeigeabschnitt 9631a ein Touchscreen-Bereich sein. Ein Schaltknopf zum Anzeigen/Verbergen einer Tastatur des Touchscreens wird mit einem Finger, einem Stift oder dergleichen berührt, so dass Tastaturknöpfe auf dem Anzeigeabschnitt 9631b angezeigt werden können.

[0401] Eine Eingabe durch Berühren kann in den Touchscreen-Bereichen und gleichzeitig durchgeführt werden.

[0402] Der Schalter 9626 zum Wechseln eines Anzeigemodus ermöglicht das Wechseln zwischen einem Hochformat und einem Querformat, das Wechseln zwischen einer Farbanzeige und einer Schwarz-Weiß-Anzeige und dergleichen. Der Schalter 9625 zum Umschalten des Stromsparmodus kann die Anzeigeleuchtdichte entsprechend der Menge an Außenlicht steuern, das von einem optischen Sensor in dem Tablet-Computer 9600 beim Verwenden des Tablet-Computers 9600 gemessen wird. Der Tablet-Computer kann eine weitere Erfassungsvorrichtung, wie z. B. einen Sensor zum Erfassen der Neigung, wie z. B. einen Gyroskopsensor oder einen Beschleunigungssensor, zusätzlich zu dem optischen Sensor aufweisen.

[0403] Obwohl in **Fig.** 25A der Anzeigeabschnitt 9631a und der Anzeigeabschnitt 9631 b die gleiche Fläche (area) aufweisen, ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht auf dieses Beispiel beschränkt. Der Anzeigeabschnitt 9631a und der Anzeigeabschnitt 9631b können verschiedene Flächen oder verschiedene Anzeigequalitäten aufweisen. Beispielsweise kann ein Anzeigefeld Bilder mit höherer Auflösung anzeigen als das andere Anzeigefeld.

[0404] Der Tablet-Computer ist in **Fig.** 25B zugeklappt. Der Tablet-Computer beinhaltet das Gehäuse 9630, eine Solarzelle 9633 und eine Lade-/Entladesteuerschaltung 9634, die einen Gleichstrom-Gleichstrom-Wandler 9636 enthält. Die Energiespeichereinheit einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als die Energiespeichereinheit 9635 verwendet.

[0405] Der Tablet-Computer 9600 kann derart gefaltet werden, dass sich die Gehäuse 9630a und 9630b überlappen, wenn sie nicht in Gebrauch sind. Daher können die Anzeigeabschnitte 9631a und 9631b geschützt werden, was die Beständigkeit des Tablet-Computers 9600 erhöht. Mit der Energiespeichereinheit 9635, die die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält, die eine hohe Kapazität und ausgezeichnete Zykluseigenschaften aufweist, kann der Tablet-Computer 9600 bereitgestellt werden, der für eine lange Zeit über einen langen Zeitraum verwendet werden kann.

[0406] Der Tablet-Computer, der in **Fig.** 25A und **Fig.** 25B dargestellt wird, kann auch eine Funktion zum Anzeigen verschiedener Arten von Daten (z. B. eines Standbildes, eines bewegten Bildes und eines Textbildes), eine Funktion zum Anzeigen eines Kalenders, eines Datums oder der Zeit auf dem Anzeigeabschnitt, eine Berührungseingabe-Funktion zum Bedienen oder Bearbeiten der Daten, die durch die Berührungseingabe auf dem Anzeigeabschnitt angezeigt werden, eine Funktion zum Steuern der Verarbeitung mittels verschiedener Arten von Software (Programmen) und dergleichen aufweisen.

[0407] Die Solarzelle 9633, die an der Oberfläche des Tablet-Computers angebaut ist, führt elektrische Energie einem Touchscreen, einem Anzeigeabschnitt, einem Bildsignalverarbeitungsabschnitt und dergleichen zu. Es sei angemerkt, dass die Solarzelle 9633 an einer oder beiden Oberflächen des Gehäuses 9630 angeordnet sein kann und die Energiespeichereinheit 9635 effizient geladen werden kann. Die Verwendung einer Lithiumionenbatterie als Energiespeichereinheit 9635 führt zu einem Vorteil, z. B. einer Verkleinerung.

[0408] Die Struktur und die Funktion der in **Fig.** 25B dargestellten Lade-/Entladesteuerschaltung 9634 werden unter Bezugnahme auf ein Blockschaltbild in **Fig.** 25C beschrieben. Die Solarzelle 9633, die Energiespeichereinheit 9635, der Gleichstrom-Gleichstrom-Wandler 9636, ein Wandler 9637, Schalter SW1 bis SW3 und der Anzeigeabschnitt 9631 sind in **Fig.** 25C dargestellt, und die Energiespeichereinheit 9635, der Gleichstrom-Gleichstrom-Wandler 9636, der Wandler 9637 und die Schalter SW1 bis SW3 entsprechen der Lade-/Entladesteuerschaltung 9634 in **Fig.** 25B.

[0409] Zuerst wird ein Beispiel für den Betrieb in dem Fall, in dem Energie von der Solarbatterie 9633 unter Verwendung von Außenlicht erzeugt wird, beschrieben. Die Spannung der von der Solarzelle erzeugten elektrischen Energie wird von dem Gleichstrom-Gleichstrom-Wandler 9636 auf eine Ladespannung der Energiespeichereinheit 9635 erhöht oder verringert. Wenn die Leistung aus der Solarzelle 9633 zum Betrieb des Anzeigeabschnitts 9631 verwendet wird, wird der Schalter SW1 eingeschaltet und die Spannung der Leistung wird durch den Wandler 9637 auf eine Spannung, die für den Betrieb des Anzeigeabschnitts 9631 erforderlich ist, erhöht oder verringert. Wenn keine Anzeige auf dem Anzeigeabschnitt 9631 ausgeführt wird, wird der Schalter SW1 abgeschaltet und der Schalter SW2 angeschaltet, so dass die Energiespeichereinheit 9635 geladen werden kann.

[0410] Es sei angemerkt, dass die Solarzelle 9633 als Beispiel für ein Energieerzeugungsmittel beschrieben wird; jedoch ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht auf dieses Beispiel beschränkt. Die Energiespeichereinheit 9635 kann mittels eines anderen Energieerzeugungsmittels, wie z. B. eines piezoelektrischen Elements oder eines thermoelektrischen Wandlerelements (Peltier-Elements), aufgeladen werden. Beispielsweise kann die Energiespeichereinheit 9635 mittels eines kontaktfreien Energieübertragungsmoduls aufgeladen werden, das Energie drahtlos (kontaktlos) überträgt und empfängt, um die Batterie aufzuladen, oder in einer Kombination mit einem anderen Lademittel.

[0411] **Fig.** 26 stellt weitere Beispiele für elektrische Geräte dar. In **Fig.** 26 ist eine Anzeigevorrichtung 8000 ein Beispiel für ein elektrisches Gerät, das eine Sekundärbatterie 8004 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhaltet. Insbesondere entspricht die Anzeigevorrichtung 8000 einer Anzeigevorrichtung zum Empfangen einer Fernsehübertragung und beinhaltet ein Gehäuse 8001, einen Anzeigeabschnitt 8002, Lautsprecherabschnitte 8003, die Sekundärbatterie 8004 und dergleichen. Die Sekundärbatterie 8004 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in dem Gehäuse 8001 vorgesehen. Die Anzeigevorrichtung 8000 kann elektrische Energie aus einer gewerblichen Stromquelle empfangen. Alternativ kann die Anzeigevorrichtung 8000 elektrische Energie verwenden, die in der Sekundärbatterie 8004 gespeichert ist. Somit kann die Anzeigevorrichtung 8000 unter Verwendung der Sekundärbatterie 8004 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als eine unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische

Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0412] Eine Halbleiteranzeigevorrichtung, wie z. B. eine Flüssigkristallanzeigevorrichtung, eine Licht emittierende Vorrichtung, in der ein Licht emittierendes Element, wie z. B. ein organisches EL-Element, in jedem Pixel vorgesehen ist, eine Elektrophoreseanzeigevorrichtung, ein Mikrospiegelaktor (digital micromirror device: DMD), ein Plasmabildschirm (plasma display panel: PDP) oder ein Feldemissionsbildschirm (field emission display: FED), kann für den Anzeigeabschnitt 8002 verwendet werden.

[0413] Es sei angemerkt, dass die Anzeigevorrichtung in ihrer Kategorie zusätzlich zu einer Vorrichtung zum Empfangen einer Fernsehübertragung sämtliche Informationsanzeigevorrichtungen für Personal-Computer, Werbeanzeigen und dergleichen mit einschließt.

[0414] Eine eingebaute Beleuchtungseinrichtung 8100 in **Fig.** 26 ist ein Beispiel für ein elektrisches Gerät, das eine Sekundärbatterie 8103 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet. Insbesondere beinhaltet die Beleuchtungseinrichtung 8100 ein Gehäuse 8101, eine Lichtquelle 8102, die Sekundärbatterie 8103 und dergleichen. Obwohl **Fig.** 26 den Fall darstellt, in dem die Sekundärbatterie 8103 in einer Decke 8104 vorgesehen ist, in der das Gehäuse 8101 und die Lichtquelle 8102 eingebaut sind, kann die Sekundärbatterie 8103 in dem Gehäuse 8101 vorgesehen sein. Die Beleuchtungseinrichtung 8100 kann elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle empfangen. Alternativ kann die Beleuchtungseinrichtung 8100 elektrische Energie verwenden, die in der Sekundärbatterie 8103 gespeichert ist. Somit kann die Beleuchtungseinrichtung 8100 unter Verwendung der Sekundärbatterie 8103 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als eine unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0415] Es sei angemerkt, dass, obwohl die eingebaute Beleuchtungseinrichtung 8100, die in der Decke 8104 bereitgestellt ist, in **Fig.** 26 als Beispiel dargestellt wird, die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beispielsweise als eingebaute Beleuchtungseinrichtung verwendet werden kann, die außer in der Decke 8104 in einer Wand 8105, einem Boden 8106, einem Fenster 8107 oder dergleichen bereitgestellt wird. Alternativ kann die Sekundärbatterie in einer Tischlampe oder dergleichen verwendet werden.

[0416] Als Lichtquelle 8102 kann eine künstliche Lichtquelle, die Licht mittels Energie künstlich emittiert, verwendet werden. Insbesondere werden eine Glühfadenlampe, eine Entladungslampe, wie z. B. eine Fluoreszenzlampe, und Licht emittierende Elemente, wie z. B. eine LED oder ein organisches EL-Element, als Beispiele für die künstliche Lichtquelle angegeben.

[0417] Eine Klimaanlage in **Fig.** 26, die eine Inneneinheit 8200 und eine Außeneinheit 8204 beinhaltet, ist ein Beispiel für ein elektrisches Gerät, das eine Sekundärbatterie 8203 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhaltet. Insbesondere beinhaltet die Inneneinheit 8200 ein Gehäuse 8201, einen Luftauslass 8202, die Sekundärbatterie 8203 und dergleichen. Obwohl **Fig.** 26 den Fall darstellt, in dem die Sekundärbatterie 8203 in der Inneneinheit 8200 vorgesehen ist, kann die Sekundärbatterie 8203 in der Außeneinheit 8204 vorgesehen sein. Alternativ kann die Sekundärbatterie 8203 sowohl in der Inneneinheit 8200 als auch in der Außeneinheit 8204 bereitgestellt sein. Die Klimaanlage kann elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle empfangen. Alternativ kann die Klimaanlage elektrische Energie verwenden, die in der Sekundärbatterie 8203 gespeichert ist. Besonders in dem Fall, in dem die Sekundärbatterien 8203 sowohl in der Inneneinheit 8200 als auch in der Außeneinheit 8204 vorgesehen sind, kann die Klimaanlage unter Verwendung der Sekundärbatterie 8203 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als eine unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0418] Es sei angemerkt, dass zwar die in Teile aufgetrennte-Klimaanlage, die die Inneneinheit und die Außeneinheit beinhaltet, als ein Beispiel in **Fig.** 26 dargestellt wird, die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung jedoch in einer Klimaanlage, in der die Funktionen einer Inneneinheit und einer Außeneinheit in einem Gehäuse integriert sind, verwendet werden kann.

[0419] Ein in **Fig.** 26 dargestellter elektrischer Gefrier-Kühlschrank 8300 ist ein Beispiel für ein elektrisches Gerät, das eine Sekundärbatterie 8304 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhaltet. Insbesondere beinhaltet der elektrische Gefrier-Kühlschrank 8300 ein Gehäuse 8301, eine Kühlschranktür 8302,

eine Gefrierschranktür 8303, die Sekundärbatterie 8304 und dergleichen. Die Sekundärbatterie 8304 ist in dem Gehäuse 8301 in **Fig.** 26 vorgesehen. Der elektrische Gefrier-Kühlschrank 8300 kann elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle empfangen. Alternativ kann der elektrische Gefrier-Kühlschrank 8300 elektrische Energie verwenden, die in der Sekundärbatterie 8304 gespeichert ist. Somit kann der elektrische Gefrier-Kühlschrank 8300 unter Verwendung der Sekundärbatterie 8304 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als eine unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0420] Es sei angemerkt, dass unter den vorstehend beschriebenen elektrischen Geräten ein Hochfrequenzheizgerät, wie z. B. ein Mikrowellenofen, und ein elektrisches Gerät, wie z. B. ein elektrischer Reiskocher, hohe Energie in einer kurzen Zeit benötigen. Das Auslösen eines Ausschalters einer gewerblichen Stromquelle beim Verwenden elektrischer Geräte kann verhindert werden, indem die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Hilfsstromquelle verwendet wird, um Energie bzw. Strom zuzuführen, die von einer gewerblichen Stromquelle nicht im ausreichenden Maße zugeführt werden kann.

[0421] Zusätzlich kann in einer Zeitperiode, in der elektrische Geräte nicht verwendet werden, insbesondere dann, wenn der Anteil der Menge an Energie, die tatsächlich verbraucht wird, zur Gesamtmenge an Energie, die aus einer gewerblichen Energieversorgungsquelle zugeführt werden kann (wobei ein solcher Anteil als Energieverbrauchsrate bezeichnet wird), niedrig ist, Energie in der Sekundärbatterie gespeichert werden, wodurch die Energieverbrauchsrate in einer Zeitperiode, in der die elektrischen Geräte verwendet werden, verringert werden kann. Zum Beispiel kann in dem Fall des elektrischen Gefrier-Kühlschranks 8300 Energie in der Sekundärbatterie 8304 in der Nachtzeit gespeichert werden, wo die Temperatur niedrig ist und die Kühlschranktür 8302 und die Gefrierschranktür 8303 nicht oft auf- und zugemacht werden. Andererseits wird tagsüber, wo die Temperatur hoch ist und die Kühlschranktür 8302 und die Gefrierschranktür 8303 häufig auf- und zugemacht werden, die Sekundärbatterie 8304 als Hilfsenergieversorgungsquelle verwendet; somit kann die Energieverbrauchsrate tagsüber verringert werden.

[0422] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Sekundärbatterie ausgezeichnete Zykluseigenschaften aufweisen und die Zuverlässigkeit verbessern. Ferner kann gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität erhalten werden; somit kann die Sekundärbatterie selbst auf Grund verbesserter Eigenschaften der Sekundärbatterie kompakter und leichter gemacht werden. Somit wird die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in dem bei dieser Ausführungsform beschriebenen elektrischen Gerät verwendet, wodurch ein leichteres elektrisches Gerät mit einer längeren Lebensdauer erhalten werden kann. Diese Ausführungsform kann in geeigneter Kombination mit einer beliebigen der anderen Ausführungsformen implementiert werden.

(Ausführungsform 5)

[0423] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für Fahrzeuge mit der Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschrieben.

[0424] Die Verwendung von Sekundärbatterien in Fahrzeugen ermöglicht die Produktion von Sauberen-Energie-Fahrzeugen der nächsten Generationen, wie z. B. Hybrid-Elektrofahrzeugen (hybrid electric vehicles, HEVs), Elektrofahrzeugen (electric vehicles, EVs) und Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeugen (plug-in hybrid electric vehicle, PHEVs).

[0425] **Fig.** 27A bis **Fig.** 27C stellen jeweils ein Beispiel für ein Fahrzeug dar, bei dem die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Ein Fahrzeug 8400, das in **Fig.** 27A dargestellt wird, ist ein Elektrofahrzeug, das mittels der Antriebsleistung eines Elektromotors läuft. Alternativ ist das Fahrzeug 8400 ein Hybrid-Elektrofahrzeug, das in angemessener Weise entweder mit einem Elektromotor oder mit einem Verbrennungsmotor betrieben werden kann. Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann ein Fahrzeug mit hoher Laufleistung bereitstellen. Das Fahrzeug 8400 beinhaltet die Sekundärbatterie. Als Sekundärbatterie können die in **Fig.** 12C und **Fig.** 12D dargestellten Module der Sekundärbatterien derart angeordnet sein, dass sie in einem Bodenteil in dem Kraftfahrzeug verwendet werden. Alternativ kann ein Batteriepack, in dem eine Vielzahl von Sekundärbatterien, die jeweils in **Fig.** 17Abis **Fig.** 17C dargestellt werden, kombiniert werden, in einem Bodenteil des Fahrzeugs angeordnet werden. Die Sekundärbatterie wird nicht nur zum Betreiben eines Elektromotors 8406, sondern auch zum Zuführen elektrischer Energie zu einer Licht emittierenden Vorrichtung, wie z. B. einem Scheinwerfer 8401 oder einer Innenraumbeleuchtung (nicht dargestellt), verwendet.

[0426] Die Sekundärbatterie kann auch einer Anzeigevorrichtung eines Geschwindigkeitsmessers, eines Tachometers oder dergleichen in dem Fahrzeug 8400 elektrische Energie zuführen. Darüber hinaus kann die Sekundärbatterie elektrische Energie einer Halbleitervorrichtung in dem Fahrzeug 8400, wie z. B. einem Navigationssystem, zuführen.

[0427] **Fig.** 27B stellt ein Fahrzeug 8500, das die Sekundärbatterie beinhaltet, dar. Das Fahrzeug 8500 kann aufgeladen werden, wenn die Sekundärbatterie mit elektrischer Energie über ein externes Ladegerät durch ein Plug-in-System, ein kontaktloses Energieversorgungssystem oder dergleichen versorgt wird. In **Fig.** 27B werden Sekundärbatterien 8024 und 8025 in dem Fahrzeug 8500 mittels eines bodengestützten Ladegerätes 8021 über ein Kabel 8022 aufgeladen. Beim Laden kann angemessen ein gegebenes Verfahren wie CHAdeMO (eingetragenes Warenzeichen) oder Combined Charging System als Ladeverfahren, der Standard eines Verbinders oder dergleichen verwendet werden. Das bodengestützte Ladegerät 8021 kann eine Ladestation sein, die in einer Handelseinrichtung oder einer Haushaltsstromquelle bereitgestellt wird. Zum Beispiel kann mittels einer Plug-in-Technik die Sekundärbatterie 8024 in dem Fahrzeug 8500 aufgeladen werden, indem sie mit elektrischer Energie von außen versorgt wird. Das Aufladen kann durch Umwandlung eines Wechselstroms (AC electric power) in einen Gleichstrom (DC electric power) mittels eines Wandlers, wie z. B. eines Wechselstrom-Gleichstrom-Wandlers, durchgeführt werden.

[0428] Darüber hinaus kann, obwohl nicht dargestellt, das Fahrzeug ein Stromempfangsgerät beinhalten, so dass es aufgeladen werden kann, indem es mit elektrischer Energie von einem oberirdischen Stromübertragungsgerät auf kontaktlose Weise versorgt wird. In dem Fall des kontaktlosen Stromversorgungssystems kann das Elektrofahrzeug nicht nur beim Halten, sondern auch beim Fahren aufgeladen werden, indem ein Stromübertragungsgerät in eine Straße oder eine Außenwand eingebaut wird. Des Weiteren kann das kontaktlose Energieversorgungssystem benutzt werden, um elektrische Energie zwischen Fahrzeugen zu übertragen und zu empfangen. Eine Solarzelle kann in dem Äußeren des Fahrzeugs bereitgestellt werden, um die Sekundärbatterie aufzuladen, wenn das Fahrzeug hält oder sich bewegt. Um elektrische Energie auf eine solche kontaktlose Weise zuzuführen, kann ein elektromagnetisches Induktions-Verfahren oder ein magnetisches ResonanzVerfahren verwendet werden.

[0429] **Fig.** 27C zeigt ein Beispiel für ein Motorrad, das die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet. Ein Motorroller 8600, der in **Fig.** 27C dargestellt wird, umfasst eine Sekundärbatterie 8602, Seitenspiegel 8601 und Blinker 8603. Die Sekundärbatterie 8602 kann den Blinkern 8603 elektrische Energie zuführen.

[0430] Ferner kann in dem in **Fig.** 27C dargestellten Motorroller 8600 die Sekundärbatterie 8602 in einer Lagereinheit bzw. Aufbewahrungseinheit (storage unit) unter dem Sitz 8604 verstaut werden. Die Sekundärbatterie 8602 kann in der Lagereinheit unter dem Sitz 8604 selbst mit einer geringen Größe verstaut werden. Die Sekundärbatterie 8602 ist abnehmbar; somit wird die Sekundärbatterie 8602 zum Laden nach Innen befördert und, bevor das Motorrad gefahren wird, verstaut.

[0431] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Sekundärbatterie verbesserte Zykluseigenschaften aufweisen und die Kapazität der Sekundärbatterie kann erhöht werden. Somit kann die Sekundärbatterie selbst kompakter und leichter gemacht werden. Die kompakte und leichte Sekundärbatterie trägt zu einer Verringerung des Gewichts eines Fahrzeugs bei, und demzufolge erhöht sich die Fahrleistung. Des Weiteren kann die Sekundärbatterie in dem Fahrzeug als Stromquelle zum Zuführen von elektrischer Energie zu Produkten, die sich von dem Fahrzeug unterscheiden, verwendet werden. In einem derartigen Fall kann beispielsweise vermieden werden, dass in Spitzenzeiten des Energiebedarfs (Strombedarfs) eine gewerbliche Stromquelle verwendet wird. Wenn die Verwendung einer kommerziellen Stromquelle zu Spitzenzeiten des Energiebedarfs vermieden werden kann, kann die Vermeidung zu Energieeinsparungen und einer Verringerung der Kohlendioxidemissionen beitragen. Darüber hinaus kann die Sekundärbatterie für einen langen Zeitraum verwendet werden, wenn die Zykluseigenschaften ausgezeichnet sind; somit kann die Einsatzmenge an seltenen Metallen, wie z. B. Kobalt, reduziert werden.

[0432] Diese Ausführungsform kann in geeigneter Kombination mit den anderen Ausführungsformen implementiert werden.

[Beispiel 1]

[0433] In diesem Beispiel werden die Positivelektrodenaktivmaterialien, die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind, ausgebildet, und die Beobachtungsergebnisse der Positivelektrodenaktivmaterialien

mittels STEM, die Ergebnisse von TEM-Bildern, die einer schnellen Fourier-Transformation unterzogen wurden, sowie die durch energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) erhaltenen Analyseergebnisse werden beschrieben. Außerdem werden die Bewertungsergebnisse der Eigenschaften von Sekundärbatterien beschrieben, die die Positivelektrodenaktivmaterialien enthalten.

[Ausbilden eines Positivelektrodenaktivmaterials]

«Probe 01»

[0434] In diesem Beispiel wurde ein Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 01 ausgebildet, das Lithiumkobaltat als Verbundoxid aus Lithium und einem ersten Übergangsmetall, das in einem ersten Bereich enthalten ist, Lithiumtitanat als Oxid eines zweiten Übergangsmetalls, das in einem zweiten Bereich enthalten ist, und Magnesiumoxid als Oxid eines repräsentativen Elements enthält, das in einem dritten Bereich enthalten ist.

[0435] In diesem Beispiel wurden Lithiumkobaltoxidteilchen (C-20F, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) als Ausgangsmaterial verwendet. Somit wurden in diesem Beispiel die bei der Ausführungsform 1 beschriebenen Schritte 12 und 13 weggelassen. Es sei angemerkt, dass die vorstehend beschriebenen Lithiumkobaltoxidteilchen jeweils einen Teilchendurchmesser von ungefähr 20 μm aufweisen und Fluor, Magnesium, Calcium, Natrium, Silizium, Schwefel und Phosphor in einem Bereich enthalten, der durch XPS analysiert werden kann.

[0436] Als Nächstes wurden als Schritt 14 die Magnesium und Fluor enthaltenden Lithiumkobaltoxidteilchen mit einem Titan enthaltenden Material durch ein Sol-Gel-Verfahren beschichtet. Insbesondere wurde TTIP in Isopropanol aufgelöst und eine Isopropanollösung von TTIP wurde gebildet. Dann wurden die Lithiumkobaltoxidteilchen in die Lösung eingemischt, so dass TTIP zu Magnesium und Fluor enthaltendem Lithiumkobaltoxid 0,01 ml/g betrug.

[0437] Die vorstehend gemischte Lösung wurde mit einem Magnetrührer bei 25°C vier Stunden lang und einer Luftfeuchtigkeit von 90 %RH gerührt. Während des Prozesses verursachte Wasser in einer Atmosphäre und TTIP eine Hydrolyse- und Polykondensationsreaktion, und auf der Oberfläche des Magnesium und Fluor enthaltenden Lithiumkobaltoxidteilchens bildete sich eine Titan enthaltende Schicht.

[0438] Die gemischte Lösung, die dem vorstehenden Prozess unterzogen worden war, wurde filtriert, um den Rückstand zu sammeln. Als Filter für die Filtration wurde Kiriyama-Filterpapier (Nr. 4) verwendet.

[0439] Der gesammelte Rückstand wurde eine Stunde lang bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

[0440] Als Nächstes wurden die mit dem Titan enthaltenden Material beschichteten Lithiumkobaltoxidteilchen erwärmt. Mit einem Muffelofen wurde das Erwärmen unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Durchflussrate der trockenen Luft betrug 10 l/min; die Temperatur betrug 800 °C (die Temperaturanstiegsrate betrug 200 °C/h); und die Verweilzeit betrug zwei Stunden. Der Taupunkt der trockenen Luft ist vorzugsweise niedriger als oder gleich -109 °C.

[0441] Dann wurden die erwärmten Teilchen auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Zeit zum Abnehmen der Temperatur von der Retentionstemperatur auf Raumtemperatur betrug 10 Stunden bis 15 Stunden. Danach wurde eine Zerkleinerungsbehandlung durchgeführt. Bei der Zerkleinerungsbehandlung wurden die Teilchen durch ein Sieb geschickt. Das Sieb hat eine Öffnungsweite von 53 μm.

[0442] Zuletzt wurden die gekühlten Teilchen gesammelt und das Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 01 wurde erhalten.

«Probe 02»

[0443] Die Probe 02 wurde als Vergleichsbeispiel durch Erwärmen von Magnesium und Fluor enthaltenden Lithiumkobaltoxidteilchen ausgebildet, ohne mit einem Titan enthaltenden Material beschichtet zu werden.

[0444] Lithiumkobaltoxidteilchen, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (Produktname: C-20F) wurden als Magnesium und Fluor enthaltende Lithiumkobaltoxidteilchen verwendet.

[0445] Die Magnesium und Fluor enthaltenden Lithiumkobaltoxidteilchen wurden erwärmt. Das Erwärmen wurde unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Temperatur betrug 800°C (die Temperaturanstiegsrate betrug 200 °C/h); die Verweilzeit betrug zwei Stunden; und die Durchflussrate von Sauerstoff betrug 10 l/min.

[0446] Die erwärmten Teilchen wurden abgekühlt und wie bei der Probe 01 durch ein Sieb geführt, um ein Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 02 zu erhalten.

[0447] Es ist wahrscheinlich, dass die Probe 02 ein Positivelektrodenaktivmaterial ist, das im Inneren Lithiumkobaltoxid enthält und einen Bereich umfasst, der Magnesium in einem Oberflächenabschnitt enthält.

<<Probe 03>>

[0448] Die Probe 03 wurde als Vergleichsbeispiel auf folgende Weise ausgebildet: Ein Titan enthaltender Bereich wurde in den Lithiumkobaltoxidteilchen, die kein Magnesium enthielten, durch ein Sol-Gel-Verfahren ausgebildet, und dann wurden die Lithiumkobaltoxidteilchen erwärmt.

[0449] Lithiumkobaltoxidteilchen, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (Produktname: C-10N), wurden verwendet. In den Lithiumkobaltoxidteilchen ist kein Magnesium nachgewiesen worden, und Fluor wurde mit ungefähr 1 Atom-% durch XPS nachgewiesen.

[0450] Ein Titan enthaltender Bereich wurde durch ein Sol-Gel-Verfahren in den Lithiumkobaltoxidteilchen ausgebildet, und die Lithiumkobaltoxidteilchen wurden wie bei der Probe 01 getrocknet, erwärmt, abgekühlt und durch ein Sieb geführt. Die erhaltenen Lithiumkobaltoxidteilchen wurden als Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 03 verwendet.

[0451] Es ist wahrscheinlich, dass die Probe 03 ein Positivelektrodenaktivmaterial ist, das im Inneren Lithiumkobaltoxid enthält und einen Bereich umfasst, der Titan in einem Oberflächenabschnitt enthält.

«Probe 04»

[0452] Für die Probe 04 wurden als Vergleichsbeispiel Lithiumkobaltoxidteilchen so wie sie sind verwendet, ohne erwärmt zu werden.

[0453] Lithiumkobaltoxidteilchen, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (Produktname: C-10N), wurden verwendet.

[0454] Die Probe 04 ist ein Positivelektrodenaktivmaterial, das keine Beschichtungsschicht aufweist.

«Probe 05»

[0455] Für die Probe 05 wurden als Vergleichsbeispiel Lithiumkobaltoxidteilchen, die Magnesium und Fluor enthalten, so wie sie sind verwendet, ohne erwärmt zu werden.

[0456] Lithiumkobaltoxidteilchen, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (Produktname: C-20F) wurden als Magnesium und Fluor enthaltende Lithiumkobaltoxidteilchen verwendet. Das heißt, die Probe 05 wurde genauso wie das Ausgangsmaterial von Probe 01 verwendet.

[0457] Tabelle 1 zeigt die Bedingungen der Probe 01 bis Probe 05.

[Tabelle 1]

	Bedingungen
Probe 01	$LiCoO_2$+Mg+F, beschichtet mit einem Material, das Ti enthält, erwärmt
Probe 02	$LiCoO_2$+Mg+F, erwärmt
Probe 03	$LiCoO_2$, beschichtet mit einem Material, das Ti enthält, erwärmt
Probe 04	$LiCoO_2$, nicht erwärmt
Probe 05	$LiCoO_2$+Mg+F, nicht erwärmt

[STEM]

[0458] Das erhaltene Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 01 wurde mit einem Elektronenmikroskop (JEM-ARM200F, hergestellt von JEOL Ltd.) unter der Bedingung beobachtet, bei der die Beschleunigungsspannung 200 kV betrug. **Fig.** 28 zeigt das erhaltene Elektronenmikroskopbild. Wie in **Fig.** 28 gezeigt, umfasst das Positivelektrodenaktivmaterial wahrscheinlich drei verschiedene Bereiche: den ersten Bereich 101; den zweiten Bereich 102; und den dritten Bereich 103. Der dritte Bereich 103 wird als Bereich beobachtet, der heller ist als der erste Bereich 101 und der zweite Bereich 102. Ferner sind die Kristallorientierungen des ersten Bereichs 101 und des zweiten Bereichs 102 teilweise miteinander ausgerichtet und Kristallorientierungen des zweiten Bereichs 102 und des dritten Bereichs 103 sind teilweise miteinander ausgerichtet.

[STEM-FFT]

[0459] **Fig.** 29A1 zeigt ein Bild einer schnellen Fourier-Transformation (FFT) eines Bereichs 103FFT im STEM-Bild von **Fig.** 28. In **Fig.** 29A2 ist ein Mittelpunkt O von **Fig.** 29A1 durch ein Kreuz gezeigt und helle Punkte A, B und C sind jeweils von einem Kreis umgeben. In ähnlicher Weise zeigt **Fig.** 29B1 ein FFT-Bild eines Bereichs 102FFT. In **Fig.** 29B2 ist ein Mittelpunkt O von **Fig.** 29B1 durch ein Kreuz gezeigt, und helle Punkte A, B und C sind jeweils von einem Kreis umgeben. Zusätzlich zeigt **Fig.** 29C1 ein FFT-Bild eines Bereichs 101FFT. In **Fig.** 29C2 ist ein Mittelpunkt O von **Fig.** 29C1 durch ein Kreuz gezeigt, und helle Punkte A, B und C sind jeweils von einem Kreis umgeben.

[0460] In **Fig.** 29A2 beträgt ein Abstand d zwischen dem hellen Punkt A und dem Mittelpunkt O 0,256 nm, ein Abstand d zwischen dem hellen Punkt B und dem Mittelpunkt O beträgt 0,241 nm und ein Abstand d zwischen dem hellen Punkt C und dem Mittelpunkt O beträgt 0,209 nm. Außerdem ist LCOA 121°, LCOB 52° und LAOB 69°. Auf Grund dieser Ergebnisse enthält der Bereich 103FFT wahrscheinlich Magnesiumoxid (MgO, kubischer Kristall).

[0461] In ähnlicher Weise beträgt in **Fig.** 29B2 der Abstand d zwischen dem hellen Punkt A und dem Mittelpunkt O 0,238 nm, der Abstand d zwischen dem hellen Punkt B und dem Mittelpunkt O 0,225 nm und der Abstand d zwischen dem hellen Punkt C und dem Mittelpunkt O 0,198 nm. Außerdem ist LCOA 123°, LCOB 52° und LAOB 71°. Auf Grund dieser Ergebnisse enthält der Bereich 102FFT wahrscheinlich Lithiumtitanat ($LiTiO_2$, kubischer Kristall).

[0462] In **Fig.** 29C2 beträgt der Abstand d zwischen dem hellen Punkt A und dem Mittelpunkt O 0,240 nm, der Abstand d zwischen dem hellen Punkt B und dem Mittelpunkt O beträgt 0,235 nm und der Abstand d zwischen dem hellen Punkt C und dem Mittelpunkt O beträgt 0,196 nm. Außerdem ist LCOA 126°, LCOB 52° und LAOB 74°. Auf Grund dieser Ergebnisse enthält der Bereich 101FFT wahrscheinlich Lithiumkobaltat ($LiCoO_2$, rhomboedrisch).

[EDX]

[0463] **Fig.** 30A1, **Fig.** 30A2, **Fig.** 30B1, **Fig.** 30B2, **Fig.** 30C1 und **Fig.** 30C2 zeigen ein Bild eines Rastertransmissionselektronenmikroskops mit ringförmigem Dunkelfeld bei großem Winkel (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscope, HAADF-STEM) und Elementverteilungsbilder mit EDX des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 01. **Fig.** 30A1 zeigt ein HAADF-STEM-Bild, **Fig.** 30A2 zeigt ein Verteilungsbild von Sauerstoffatomen, **Fig.** 30B1 zeigt ein Verteilungsbild von Kobaltatomen, **Fig.** 30B2 zeigt ein Verteilungsbild von Fluoratomen, **Fig.** 30C1 zeigt ein Verteilungsbild von Titanatomen, und **Fig.** 30C2 zeigt ein Verteilungsbild von Magnesiumatomen. Es sei angemerkt, dass in den EDX-Elementverteilungsbildern in **Fig.** 30A2, **Fig.** 30B1, **Fig.** 30B2, **Fig.** 30C1 und **Fig.** 30C2 sowie **Fig.** 31A2, **Fig.** 31B1, **Fig.** 31B2, **Fig.** 31C1 und **Fig.** 31C2 ein Bereich, in dem die Anzahl von Elementen kleiner als oder gleich einer unteren Messgrenze ist, weiß angezeigt wird, und wenn die Anzahl der Elemente erhöht wird, wird der weiße Bereich schwarz.

[0464] Wie in **Fig.** 30A2 und **Fig.** 30B1 gezeigt, ist herausgefunden worden, dass die Sauerstoffatome und die Kobaltatome in dem gesamten Positivelektrodenaktivmaterialteilchen verteilt sind. Im Gegensatz dazu ist, wie in **Fig.** 30B2, **Fig.** 30C1 und **Fig.** 30C2 gezeigt, herausgefunden worden, dass die Fluoratome, die Titanatome und die Magnesiumatome in einem Bereich nahe der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials ungleichmäßig verteilt sind.

[0465] Als Nächstes zeigen **Fig.** 31A1, **Fig.** 31A2, **Fig.** 31B1, **Fig.** 31B2, **Fig.** 31C1 und **Fig.** 31C2 ein HAADF-STEM-Bild und Elementverteilungsbilder mit EDX des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 05, die ein Vergleichsbeispiel ist. **Fig.** 31A1 zeigt ein HAADF-STEM-Bild, **Fig.** 31A2 zeigt ein Verteilungsbild von Sauerstoffatomen, **Fig.** 31B1 zeigt ein Verteilungsbild von Kobaltatomen, **Fig.** 31B2 zeigt ein Verteilungsbild von Fluoratomen, **Fig.** 31C1 zeigt ein Verteilungsbild von Titanatomen und **Fig.** 31C2 zeigt ein Verteilungsbild von Magnesiumatomen.

[0466] Wie in **Fig.** 31B2 und **Fig.** 31C2 gezeigt, ist herausgefunden worden, dass selbst in Probe 05, die nicht erwärmt worden ist, eine bestimmte Menge an Magnesium und Fluor in der Umgebung der Oberfläche ungleichmäßig verteilt ist.

[EDX-Linienanalyse]

[0467] **Fig.** 32 zeigt die Ergebnisse einer Linienanalyse mit TEM-EDX, die an einem Querschnitt der Umgebung der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 01 durchgeführt wurde. **Fig.** 32 ist ein Graph, der Daten zeigt, die an einer Line erfasst wurden, die die Außenseite des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 01 mit der Innenseite des Positivelektrodenaktivmaterials verbindet, und ein Abstand von 0 nm zeigt die Außenseite des Positivelektrodenaktivmaterials an und ein Abstand von 14 nm zeigt das Innere des Teilchens an. Bei EDX ist der Analysebereich tendenziell groß, so dass Elemente nicht nur in dem Zentrum eines Elektronenstrahl-Bestrahlungsbereichs, sondern auch in einem Bereich um das Zentrum erfasst werden können.

[0468] Wie in **Fig.** 32 gezeigt, ist herausgefunden worden, dass es in der Nähe der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 01 Peaks von Magnesium und Titan gibt und die Verteilung von Magnesium näher an der Oberfläche liegt als die Verteilung von Titan. Es ist ebenfalls herausgefunden worden, dass der Peak von Magnesium näher an der Oberfläche liegt als der Peak von Titan. Außerdem ist es wahrscheinlich, dass Kobalt und Sauerstoff von der äußersten Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens vorhanden sind.

[0469] Wie in **Fig.** 32 gezeigt, wird Fluor kaum nachgewiesen. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass Fluor, ein leichtes Element, mit EDX schwer zu erkennen ist.

[0470] Aus den vorstehenden STEM-Bildern, FFT-Bildern, Elementverteilungsbildern mit EDX und der EDX-Linienanalyse ist herausgefunden worden, dass die Probe 01 ein Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, das den ersten Bereich, der Lithiumkobaltat enthält, den zweiten Bereich, der Lithium, Titan, Kobalt und Sauerstoff enthält, und den dritten Bereich enthält, der Magnesium und Sauerstoff enthält. Es ist herausgefunden worden, dass sich in der Probe 01 ein Teil des zweiten Bereichs und ein Teil des dritten Bereichs überlappen.

[0471] In dem Graph von **Fig.** 32 ist die Menge an erfasstem Sauerstoff in einem Abstand von 4 nm oder mehr stabil. Somit wird in diesem Beispiel der Durchschnittswert O_{ave} der Menge an erfasstem Sauerstoff in dem stabilen Bereich erhalten, und es wird davon ausgegangen, dass ein Abstand x des Messpunkts, an dem der Messwert erhalten wird, der 0,5 O_{ave}, d. h. dem Wert von 50 % des Durchschnittswerts O_{ave}, am Nächsten liegt, der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens entspricht.

[0472] In diesem Beispiel beträgt der Durchschnittswert O_{ave} der Menge an erfasstem Sauerstoff in einem Bereich von einem Abstand von 4 nm bis zu einem Abstand von 14 nm 674,2. Die x-Achse des Messpunkts, an dem der zu 337,1 nächstliegende Messwert, der 50 % von 674.2 beträgt, erhalten wird, zeigt einen Abstand von 1,71 nm an. Somit wird in diesem Beispiel angenommen, dass ein Abstand von 1,71 nm in dem Graph von **Fig.** 32 der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens entspricht.

[0473] Wenn die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens in **Fig.** 32 auf einen Abstand von 1,71 nm eingestellt ist, sind der Magnesiumpeak und der Titanpeak bei 0,72 nm bzw. 1,00 nm von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens vorhanden.

[0474] Die Konzentration von Magnesium ist höher als oder gleich 1/5 des Peaks von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens bis zu einem Abstand von 4,42 nm, d. h. bis zu einem Bereich von 2,71 nm von der Oberfläche. Der Messwert von Magnesium ist weniger als 1/5 des Peaks bei einem Abstand von 4,57 nm oder mehr, d. h. in einer Tiefe von 2,86 nm oder mehr von der Oberfläche des Positivelektroden-

aktivmaterialteilchens. Somit ist herausgefunden worden, dass in der Probe 01 ein Bereich von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von 2,71 nm der dritte Bereich ist.

[0475] Darüber hinaus ist die Konzentration von Titan höher als oder gleich 1/2 des Peaks von einem Abstand von 2,14 nm bis zu einem Abstand von 3,42 nm. Somit ist herausgefunden worden, dass ein Bereich von einer Tiefe von 0,43 nm bis zu einer Tiefe von 1,71 nm von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterialteilchens der zweite Bereich ist.

[0476] Als Nächstes werden Auswertungsergebnisse der Lade- und Entladeeigenschaften von Sekundärbatterien beschrieben, die unter Verwendung der Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 01 bis Probe 05 hergestellt werden, die auf die vorstehende Weise ausgebildet worden sind.

[Herstellung von Sekundärbatterien]

[0477] Knopfzellen-Sekundärbatterien vom Typ CR2032 (mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 3,2 mm) wurden unter Verwendung der Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 01 bis Probe 05 hergestellt, die auf die vorstehende Weise ausgebildet worden sind.

[0478] Eine durch Aufbringen einer Aufschlämmung ausgebildete Positivelektrode wurde verwendet, in der ein Positivelektrodenaktivmaterial (LCO), Acetylenruß (AB) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) in einem Gewichtsverhältnis von 95:2,5:2,5 zu einem Stromkollektor gemischt wurden.

[0479] Als Gegenelektrode wurde ein Lithiummetall verwendet.

[0480] Als Elektrolyt, der in einer Elektrolytlösung enthalten ist, wurde 1 mol/l Lithiumhexafluorophosphat ($LiPF_6$) verwendet und als Elektrolytlösung wurde eine Lösung verwendet, in der Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von 3:7 und Vinylencarbonat (VC) mit 2 Gew.-% gemischt wurden.

[0481] Eine Positivelektrodendose und eine Negativelektrodendose wurden aus Edelstahl (SUS) hergestellt.

[Bewertung der Lade- und Entladeeigenschaften]

[0482] Als Nächstes wurden die Lade- und Entladeeigenschaften der auf die vorstehende Weise ausgebildeten Sekundärbatterien der Probe 01 und der Probe 05 bewertet. Die Messtemperatur betrug 25 °C. Zwanzig Lade- und Entladezyklen wurden bei 4,6 V (CCCV, 0,5 C, Abschaltstrom von 0,01 C) bzw. 2,5 V (CC, 0,5 C) durchgeführt. Hier wurde 1C auf 137 mA/g eingestellt, was ein Stromwert pro Gewicht des Positivelektrodenaktivmaterials war.

[0483] **Fig.** 33 ist ein Graph, der die Lade- und Entladeeigenschaften der Sekundärbatterie unter Verwendung des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 01 zeigt. **Fig.** 33 zeigt hervorragende Lade- und Entladeeigenschaften mit einem breiten Plateau. Außerdem überlappen sich die Ergebnisse der 20 Lade- und Entladezyklen fast, was bedeutet, dass die Zykluseigenschaften hervorragend sind.

[0484] **Fig.** 34 ist ein Graph, der die Lade- und Entladeeigenschaften der Sekundärbatterie der Probe 05 zeigt, die ein Vergleichsbeispiel ist. In den Anfangszyklen werden hervorragende Lade- und Entladeeigenschaften gezeigt; wie durch Pfeile in **Fig.** 34 jedoch gezeigt, nehmen die Ladekapazität und die Entladekapazität mit Zunahme der Zyklen ab.

[Bewertung der Zykluseigenschaften]

«Aufladen bei 4,4 V»

[0485] Die Zykluseigenschaften der Sekundärbatterien der Probe 01 und der Probe 05, die bei 4,4 V aufgeladen wurden, wurden bewertet. Die Messtemperatur betrug 25 °C. Das Laden wurde bei 4,4 V (CCCV, 0,5 C, Abschaltstrom von 0,01 C) durchgeführt und das Entladen wurde bei 2,5 V (CC, 0,5 C) durchgeführt.

[0486] **Fig.** 35 ist ein Graph, der die Zykluseigenschaft der Sekundärbatterien zeigt, die bei 4,4 V aufgeladen wurden. In **Fig.** 35 zeigen eine durchgezogene Linie und eine gestrichelte Linie Sekundärbatterien an, die die Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 01 bzw. der Probe 05 enthalten. Wie in **Fig.** 35 gezeigt, betrug in

der Sekundärbatterie, die die Probe 01 enthält, eine Energiedichte-Retentionsrate 99,5 %, selbst nachdem 50 Lade- und Entladezyklen durchgeführt wurden, was äußerst hervorragende Zykluseigenschaften zeigt. In der Sekundärbatterie, die die Probe 05 enthielt, betrug die Energiedichte-Retentionsrate nach 50 Zyklen 94,3 %.

«Aufladen bei 4,6 V»

[0487] Die Zykluseigenschaften der Sekundärbatterien der Probe 01 bis Probe 04, die bei 4,6 V aufgeladen wurden, wurden bewertet. Die Messtemperatur betrug 25 °C. Das Laden wurde auf 4,6 V (CCCV, 0,5 C, Abschaltstrom von 0,01 C) durchgeführt, und das Entladen wurde bei 2,5 V (CC, 0,5 C) durchgeführt.

[0488] **Fig.** 36 ist ein Graph, der die bei 4,6 V aufgeladenen Zykluseigenschaften zeigt. Wie in **Fig.** 36 gezeigt, ist in der Sekundärbatterie, die die Probe 01 enthält, die das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, eine Energiedichte-Retentionsrate 94,1 %, selbst nachdem 50 Lade- und Entladezyklen bei einer hohen Spannung von 4,6 V durchgeführt wurden, was sehr ausgezeichnete Zykluseigenschaften zeigt. Andererseits sind die Sekundärbatterien, die die Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 02, der Probe 03 und der Probe 04 enthalten, die Vergleichsbeispiele sind, derjenigen der Probe 01 unterlegen, und in der Probe 04 betrug die Energiedichte-Retentionsrate beispielsweise nach 50 Zyklen 33,2 %.

[0489] Wie vorstehend beschrieben, ist herausgefunden worden, dass das Positivelektrodenaktivmaterial mit der Struktur einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine vorteilhafte Wirkung erzielen kann, wenn das Laden und Entladen bei einer Spannung von höher als 4,4 V durchgeführt wird.

[Beispiel 2]

[0490] In diesem Beispiel werden die Positivelektrodenaktivmaterialien, die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind, ausgebildet, und Ergebnisse der Analyse, die sich von denen in Beispiel 1 unterscheiden, werden beschrieben. Außerdem werden Bewertungsergebnisse der Eigenschaften von Sekundärbatterien beschrieben, die die Positivelektrodenaktivmaterialien unter Bedingungen enthalten, die sich von denen in Beispiel 1 unterscheiden.

[0491] In diesem Beispiel wurde ein Positivelektrodenaktivmaterial ausgebildet, das Lithiumkobaltat als Verbundoxid aus Lithium und einem ersten Übergangsmetall, das in einem ersten Bereich enthalten ist, Lithiumtitanat als Oxid eines zweiten Übergangsmetalls, das in einem zweiten Bereich enthalten ist, und Magnesiumoxid als Oxid eines repräsentativen Elements enthält, das in einem dritten Bereich enthalten ist.

[Bildung eines Positivelektrodenaktivmaterials und Herstellung einer Sekundärbatterie]

«Probe 06 und Probe 07»

[0492] In diesem Beispiel wurden Lithiumkobaltoxidteilchen (C-20F, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) als Ausgangsmaterial verwendet.

[0493] Als Nächstes wurden als Schritt 14 die Lithiumkobaltoxidteilchen durch ein Sol-Gel-Verfahren mit Titanoxid beschichtet und getrocknet. Schritt 14 wurde auf ähnliche Weise wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass das Mischen derart durchgeführt wurde, dass TTIP zu Lithiumkobaltoxid 0,004 ml/g betrug. Die mit dem Titanoxid beschichteten und noch nicht erwärmten Lithiumkobaltoxidteilchen werden als Probe 06 bezeichnet.

[0494] Als Nächstes wurde die Probe 06, bei der es sich um die mit Titanoxid beschichteten Lithiumkobaltoxidteilchen handelt, erwärmt. Mit einem Muffelofen wurde das Erwärmen in einer Sauerstoffatmosphäre bei 800 °C unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Verweilzeit betrug zwei Stunden; und die Durchflussrate von Sauerstoff betrug 10 l/min.

[0495] Dann wurden die Teilchen wie in Beispiel 1 abgekühlt und gesammelt, um das Positivelektrodenaktivmaterial zu erhalten. Das erwärmte Positivelektrodenaktivmaterial wird als Probe 07 bezeichnet.

[TEM-EDX]

[0496] Die Probe 06 und die Probe 07, insbesondere Risse, die in den Teilchen erzeugt wurden, und die Nähe der Risse, wurden einer Analyse mit TEM-EDX unterzogen.

[0497] Zuerst werden Ergebnisse der TEM-EDX-Ebenenanalyse von Titan in **Fig.** 37A, **Fig.** 37B1, **Fig.** 37B2, **Fig.** 37C1, **Fig.** 37C2, **Fig.** 37D1, **Fig.** 37D2, **Fig.** 37E1 und **Fig.** 37E2 und **Fig.** 38A, **Fig.** 38B1, **Fig.** 38B2, **Fig.** 38C1, **Fig.** 38C2, **Fig.** 38D1, **Fig.** 38D2, **Fig.** 38E1 und **Fig.** 38E2 gezeigt.

[0498] **Fig.** 37A, **Fig.** 37B1, **Fig.** 37B2, **Fig.** 37C1, **Fig.** 37C2, **Fig.** 37D1, **Fig.** 37D2, **Fig.** 37E1 und **Fig.** 37E2 zeigen TEM-EDX-Analyseergebnisse der Probe 06 vor dem Erwärmen. **Fig.** 37A ist ein Querschnitts-TEM-Bild, das die Oberflächen der Teilchen und die Rissabschnitte zeigt. **Fig.** 37B1 und **Fig.** 37B2 zeigen ein HAADF-STEM-Bild bzw. ein Ti-Verteilungsbild eines Bereichs, der die Oberfläche des Teilchens enthält und in **Fig.** 37A mit einem mit „1“ gekennzeichneten Kreis gekennzeichnet ist. In ähnlicher Weise zeigen **Fig.** 37C1 und **Fig.** 37C2 ein HAADF-STEM-Bild bzw. ein Ti-Verteilungsbild eines Bereichs in einer Tiefe von ungefähr 20 nm von der Oberfläche in dem Rissabschnitt, der in **Fig.** 37A mit einem mit „2“ gekennzeichneten Kreis gekennzeichnet ist. **Fig.** 37D1 und **Fig.** 37D2 zeigen ein HAADF-STEM-Bild bzw. ein Ti-Verteilungsbild eines Bereichs in einer Tiefe von ungefähr 500 nm von der Oberfläche in dem Rissabschnitt, der in **Fig.** 37A mit einem mit „3“ gekennzeichneten Kreis gekennzeichnet ist. **Fig.** 37E1 und **Fig.** 37E2 zeigen ein HAADF-STEM-Bild bzw. ein Ti-Verteilungsbild eines Bereichs in einer Tiefe von ungefähr 1000 nm von der Oberfläche in dem Rissabschnitt, der in **Fig.** 37A mit einem mit „4“ gekennzeichneten Kreis gekennzeichnet ist. Es sei angemerkt, dass in EDX-Elementverteilungsbildern in **Fig.** 37A, **Fig.** 37B1, **Fig.** 37B2, **Fig.** 37C1, **Fig.** 37C2, **Fig.** 37D1, **Fig.** 37D2, **Fig.** 37E1 und **Fig.** 37E2, **Fig.** 38A, **Fig.** 38B1, **Fig.** 38B2, **Fig.** 38C1, **Fig.** 38C2, **Fig.** 38D1, **Fig.** 38D2, **Fig.** 38E1 und **Fig.** 38E2, **Fig.** 39A, **Fig.** 39B1, **Fig.** 39B2, **Fig.** 39C1, **Fig.** 39C2, **Fig.** 39D1, **Fig.** 39D2, **Fig.** 39E1 und **Fig.** 39E2 sowie **Fig.** 40A, **Fig.** 40B1, **Fig.** 40B2, **Fig.** 40C1, **Fig.** 40C2, **Fig.** 40D1, **Fig.** 40D2, **Fig.** 40E1 und **Fig.** 40E2 ein Bereich, in dem die Anzahl der Elemente kleiner als oder gleich einer unteren Messgrenze ist, weiß dargestellt wird, und wenn die Anzahl der Elemente erhöht wird, wird der weiße Bereich schwarz.

[0499] **Fig.** 38A, **Fig.** 38B1, **Fig.** 38B2, **Fig.** 38C1, **Fig.** 38C2, **Fig.** 38D1, **Fig.** 38D2, **Fig.** 38E1 und **Fig.** 38E2 zeigen TEM-EDX-Analyseergebnisse der Probe 07 nach dem Erwärmen. **Fig.** 38A ist ein Querschnitts-TEM-Bild, das die Oberflächen der Teilchen und die Rissabschnitte zeigt. **Fig.** 38B1 und **Fig.** 38B2 zeigen ein HAADF-STEM-Bild bzw. ein Ti-Verteilungsbild eines Bereichs, der die Oberfläche des Teilchens enthält und in **Fig.** 38A mit einem mit „1“ gekennzeichneten Kreis gekennzeichnet ist. In ähnlicher Weise zeigen **Fig.** 38C1 und **Fig.** 38C2 ein HAADF-STEM-Bild bzw. ein Ti-Verteilungsbild eines Bereichs in einer Tiefe von ungefähr 20 nm von der Oberfläche in dem Rissabschnitt, der in **Fig.** 38A mit einem mit „2“ gekennzeichneten Kreis gekennzeichnet ist. **Fig.** 38D1 und **Fig.** 38D2 zeigen ein HAADF-STEM-Bild bzw. ein Ti-Verteilungsbild eines Bereichs in einer Tiefe von ungefähr 500 nm von der Oberfläche in dem Rissabschnitt, der in **Fig.** 38A mit einem mit „3“ gekennzeichneten Kreis gekennzeichnet ist. **Fig.** 38E1 und **Fig.** 38E2 zeigen ein HAADF-STEM-Bild bzw. ein Ti-Verteilungsbild eines Bereichs in einer Tiefe von ungefähr 1000 nm von der Oberfläche in dem Rissabschnitt, der in **Fig.** 38A mit einem mit „4“ gekennzeichneten Kreis gekennzeichnet ist.

[0500] Wie in **Fig.** 37A, **Fig.** 37B1, **Fig.** 37B2, **Fig.** 37C1, **Fig.** 37C2, **Fig.** 37D1, **Fig.** 37D2, **Fig.** 37E1 und **Fig.** 37E2 sowie **Fig.** 38A, **Fig.** 38B1, **Fig.** 38B2, **Fig.** 38C1, **Fig.** 38C2, **Fig.** 38D1, **Fig.** 38D2, **Fig.** 38E1 und **Fig.** 38E2 gezeigt, wird in der Probe 06 vor dem Erwärmen eine Segregation von Titan an den Oberflächen der Teilchen beobachtet; im Rissabschnitt wird jedoch keine Segregation beobachtet. Im Gegensatz dazu wird in der Probe 07 nach dem Erwärmen eine Segregation von Titan sowohl an den Oberflächen der Teilchen als auch im Rissabschnitt beobachtet. Das heißt, es ist herausgefunden worden, dass Titan an der Oberfläche des Rissabschnitts durch Erwärmen segregiert worden ist.

[0501] Als Nächstes werden Ergebnisse der TEM-EDX-Ebenenanalyse von Magnesium in **Fig.** 39A, **Fig.** 39B1, **Fig.** 39B2, **Fig.** 39C1, **Fig.** 39C2, **Fig.** 39D1, **Fig.** 39D2, **Fig.** 39E1 und **Fig.** 39E2 sowie **Fig.** 40A, **Fig.** 40B1, **Fig.** 40B2, **Fig.** 40C1, **Fig.** 40C2, **Fig.** 40D1, **Fig.** 40D2, **Fig.** 40E1 und **Fig.** 40E2 gezeigt.

[0502] **Fig.** 39A ist ein Querschnitts-TEM-Bild der Probe 06, die dieselbe wie **Fig.** 37A ist. **Fig.** 39B1, **Fig.** 39C1, **Fig.** 39D1 und **Fig.** 39E1 sind HAADF-STEM-Bilder, die mit **Fig.** 37B1, **Fig.** 37C1, **Fig.** 37D1 und **Fig.** 37E1 identisch sind. **Fig.** 39B2 zeigt ein Mg-Verteilungsbild eines Bereichs, der derselbe wie **Fig.** 39B1 ist. **Fig.** 39C2 zeigt ein Mg-Verteilungsbild eines Bereichs, der derselbe wie **Fig.** 39C1 ist. **Fig.** 39D2 zeigt

ein Mg-Verteilungsbild eines Bereichs, der derselbe wie **Fig.** 39D1 ist. **Fig.** 39E2 zeigt ein Mg-Verteilungsbild eines Bereichs, der derselbe wie **Fig.** 39E1 ist.

[0503] **Fig.** 40A ist ein Querschnitts-TEM-Bild der Probe 07, das das gleiche wie **Fig.** 38A ist. **Fig.** 40B1, **Fig.** 40C1, **Fig.** 40D1 und **Fig.** 40E1 sind HAADF-STEM-Bilder, die die gleichen wie **Fig.** 38B1, **Fig.** 38C1, **Fig.** 38D1 und **Fig.** 38E1 sind. **Fig.** 40B2 zeigt ein Mg-Verteilungsbild eines Bereichs, der derselbe wie **Fig.** 40B1 ist. **Fig.** 40C2 zeigt ein Mg-Verteilungsbild eines Bereichs, der derselbe wie **Fig.** 40C1 ist. **Fig.** 40D2 zeigt ein Mg-Verteilungsbild eines Bereichs, der derselbe wie **Fig.** 40D1 ist. **Fig.** 40E2 zeigt ein Mg-Verteilungsbild eines Bereichs, der derselbe wie **Fig.** 40E1 ist.

[0504] Wie in **Fig.** 39A, **Fig.** 39B1, **Fig.** 39B2, **Fig.** 39C1, **Fig.** 39C2, **Fig.** 39D1, **Fig.** 39D2, **Fig.** 39E1 und **Fig.** 39E2 sowie **Fig.** 40A, **Fig.** 40B1, **Fig.** 40B2, **Fig.** 40C1, **Fig.** 40C2, **Fig.** 40D1, **Fig.** 40D2, **Fig.** 40E1 und **Fig.** 40E2 gezeigt, wird in der Probe 06 vor dem Erwärmen eine Segregation von Magnesium nicht an den Oberflächen der Teilchen oder im Rissabschnitt beobachtet. Im Gegensatz dazu wird in der Probe 07 nach dem Erwärmen eine Segregation von Magnesium sowohl an den Oberflächen der Teilchen als auch im Rissabschnitt beobachtet.

[0505] Um Titan und Magnesium zu quantifizieren, wurde als Nächstes eine EDX-Punktanalyse an den Bereichen, die durch in **Fig.** 37A mit 1 bis 6 markierten Kreise angegeben sind, und an den Bereichen durchgeführt, die durch in **Fig.** 38A mit 1 bis 6 markierten Kreise angezeigt werden. In jedem Bereich wurden zwei Punkte gemessen.

[0506] **Fig.** 41A und **Fig.** 41B zeigen Ergebnisse der EDX-Punktanalyse in einem Atomverhältnis von Titan zu Kobalt. **Fig.** 41A zeigt die Ergebnisse der Probe 06 vor dem Erwärmen. Die Erfassungspunkte 1 bis 6 in **Fig.** 41A entsprechen den Bereichen, die durch in **Fig.** 37A mit 1 bis 6 markierten Kreise angegeben sind. **Fig.** 41B zeigt die Ergebnisse der Probe 07 nach dem Erwärmen. Die Erfassungspunkte 1 bis 6 in **Fig.** 41B entsprechen den Bereichen, die durch in **Fig.** 38A mit 1 bis 6 markierten Kreise angegeben sind.

[0507] Wie in **Fig.** 41A und **Fig.** 41B gezeigt, ist Ti/Co in dem Rissabschnitt der Probe 06 an jedem Messpunkt kleiner als oder gleich 0,01; im Gegensatz dazu ist die Menge an Titan in dem Rissabschnitt der Probe 07 an vielen Punkten erhöht, und es gibt Messpunkte, an denen Ti/Co größer als oder gleich 0,05 ist. Darüber hinaus liegt Ti/Co an/in den Oberflächen der Teilchen der Probe 07 zwischen 0,10 und 0,18.

[0508] Als Nächstes zeigen **Fig.** 42A und **Fig.** 42B Ergebnisse der EDX-Punktanalyse in einem Atomverhältnis von Magnesium zu Kobalt. Die Erfassungspunkte sind die gleichen wie diejenigen in **Fig.** 41A und **Fig.** 41B.

[0509] Wie in den **Fig.** 42A und **Fig.** 42B gezeigt, ist Mg/Co in der Probe 06 sowohl an den Oberflächen der Teilchen als auch im Rissabschnitt kleiner als oder gleich 0,03; im Gegensatz dazu gibt es in der Probe 07 viele Punkte, an denen die Magnesiummenge sowohl an den Oberflächen der Teilchen als auch im Rissabschnitt erhöht ist. Darüber hinaus liegt Mg/Co an/in den Oberflächen der Teilchen zwischen 0,15 und 0,50 und dasjenige im Rissabschnitt zwischen 0 und 0,22.

[0510] Als Nächstes wurden Knopfzellen-Sekundärbatterien vom Typ CR2032 unter Verwendung des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 07 nach dem Erwärmen hergestellt. Eine Positivelektrode, die durch Aufbringen einer Aufschlämmung ausgebildet wurde, in der ein Positivelektrodenaktivmaterial (LCO) der Probe 02, AB und Polyvinylidenfluorid (PVDF) in einem Gewichtsverhältnis von 95:3:2 zu einem Positivelektrodenstromkollektor gemischt wurden, wurde verwendet. Als Positivelektrodenstromkollektor wurde eine 20 µm dicke Aluminiumfolie verwendet. Die Menge der Positivelektrodenaktivmaterialschicht, die das Positivelektrodenaktivmaterial, AB und PVDF enthielt, betrug 7,6 mg/cm^2.

[0511] Als Gegenelektrode wurde ein Lithiummetall verwendet.

[0512] Eine Elektrolytlösung wurde verwendet, die derart ausgebildet wurde, dass 1 mol/l $LiPF_6$ in einer Lösung gelöst wurde, in der Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von 3:7 gemischt wurden, und Vinylencarbonat (VC) zu der Lösung mit 2 Gew.-% hinzugefügt wurde.

[Anfängliche Eigenschaften, Rateneigenschaften]

[0513] Anfängliche Eigenschaften und Rateneigenschaften der Sekundärbatterie unter Verwendung des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 07, die auf die vorstehende Weise ausgebildet wurde, wurden gemessen.

[0514] Bei der Messung der anfänglichen Eigenschaften wurde das Laden bei CCCV, 0,2 C, 4,6 V und einem Abschaltstrom von 0,05 C durchgeführt, und das Entladen wurde bei CC, 0,2 C und einer Abschaltspannung von 3,0 V durchgeführt. Hier wurde 1C auf 160 mA/g eingestellt, was ein Stromwert pro Gewicht des Positivelektrodenaktivmaterials war. Die Messtemperatur betrug 25 °C. Tabelle 2 zeigt Messergebnisse der anfänglichen Eigenschaften.

[Tabelle 2]

anfängliche Ladekapazität [mAh/g]	anfängliche Entladekapazität [mAh/g]	anfängliche Lade- und Entladeeffizienz [%]
221,2	217,5	98,3

[0515] Die Rateneigenschaften wurden gemessen, nachdem die anfänglichen Eigenschaften gemessen worden sind. Die Messung wurde durchgeführt, indem die Entladungsrate in der folgenden Reihenfolge geändert wurde: 0,2 C Ladung/0,2 C Entladung; 0,2 C Ladung/0,5 C Entladung; 0,2 C Ladung/1,0 C Entladung; 0,2 C Ladung/2,0 C Entladung; 0,2 C Ladung/3,0 C Entladung; 0,2 C Ladung/4,0 C Entladung; und 0,2 C Ladung/5,0 C Entladung. Es sei angemerkt, dass die Bedingungen außer der Entladungsrate die gleichen sind wie bei der Messung der anfänglichen Eigenschaften. Die Messtemperatur betrug 25 °C.

[0516] Tabelle 3 zeigt die Messergebnisse der anfänglichen Eigenschaften und der Rateneigenschaften. Zusätzlich zeigt **Fig.** 43 Entladekurven der Raten.

[Tabelle 3]

Rate [C]	Entladekapazität [mAh/g]	Entladekapazitäts-Retentionsrate %
0,2	218,2	100,0
0,5	215,8	98,9
1,0	213,1	97,7
2,0	207,9	95,3
3,0	204,0	93,5
4,0	198,8	91,1
5,0	184,3	84,5

[Temperatureigenschaften]

[0517] Als Nächstes wurde eine Zelle unter Bedingungen hergestellt, die denen einer Zelle zum Bewerten der Rateneigenschaften ähnelten, mit der Ausnahme, dass die Menge der Positivelektrodenaktivmaterialschicht 8,2 mg/cm^2 betrug, und die Temperatureigenschaften wurden gemessen. Das Laden wurde bei 25 °C, CCCV, 0,2 C, 4,6 V und einem Abschaltstrom von 0,05 C durchgeführt. Das Entladen wurde bei 25 °C, 0 °C, -10 °C, -20 °C und 45 °C in dieser Reihenfolge, CC, 0,2 C und einer Abschaltspannung von 3,0 V durchgeführt. **Fig.** 44 zeigt Messergebnisse von Temperatureigenschaften.

[Zykluseigenschaften]

[0518] Als Nächstes wurde eine Zelle unter Bedingungen hergestellt, die denen der Zelle zum Messen der Temperatureigenschaften ähnelten, und die Zykluseigenschaften wurden gemessen. Bei der Messung der Zykluseigenschaften wurde das Laden bei CCCV, 1,0 C, 4,55 V und einem Abschaltstrom von 0,05 C durchgeführt und das Entladen wurde bei CC, 1,0 C und einer Abschaltspannung von 3,0 V durchgeführt. Die Messtemperatur der Zykluseigenschaften betrug 45 °C und 100 Zyklen wurden gemessen. Die Entladekapazitäts-Retentionsrate nach 100 Zyklen betrug 86 %. **Fig.** 45 ist ein Graph, der die Entladekapazitäts-Retentionsrate der gemessenen Zykluseigenschaften zeigt.

[0519] Wie aus den Messergebnissen ersichtlich, betrug die spezifische Flächenausdehnung des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 07 0,13 m^2/g.

[0520] Wie aus den Messergebnissen der Teilchengrößenverteilung des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 07 ersichtlich, betrug der durchschnittliche Teilchendurchmesser ferner 21,5 µm, 10 %D war 13,1 µm, 50 %D war 22,0 µm und 90 %D war 34,4 µm.

[0521] Die Klopfdichte des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 07 beträgt 2,21 g/cm^3. Die Klopfdichte wurde mit MULTI TESTER MT-1000 (hergestellt von SEISHIN ENTERPRISE Co., Ltd.) gemessen.

[0522] Wie vorstehend beschrieben, ist herausgefunden worden, dass das Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 07, bei der es sich um eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt, eine hervorragende Anfangslade- und Entladekapazität, Rateneigenschaften und Zykluseigenschaft aufweist. Insbesondere ist die anfängliche Lade- und Entladekapazität hoch, d. h. 98 % oder höher; daher ist es wahrscheinlich, dass eine Nebenreaktion gehemmt wird. Außerdem wird selbst bei einer hohen Entladungsrate von 2 C eine ausgezeichnete Kapazität von 96,1 % unter Verwendung von 0,2 C als Referenz gezeigt.

[Beispiel 3]

[0523] In diesem Beispiel wurde ein Positivelektrodenaktivmaterial, das einen Bereich umfasst, der Titan und Magnesium in einem Oberflächenabschnitt enthält, durch Ändern des Verhältnisses von Li zu dem ersten Übergangsmetall der Ausgangsmaterialien ausgebildet, und Bewertungsergebnisse der Eigenschaften werden gezeigt.

[Bildung eines Positivelektrodenaktivmaterials]

[0524] In diesem Beispiel wurden Positivelektrodenaktivmaterialien der Proben 11 bis 17, der Proben 21 bis 28 und der Proben 31 bis 40 hergestellt, in denen Kobalt als erstes Übergangsmetall verwendet wurde. Die Ausbildungsverfahren und - bedingungen dieser Proben sind wie folgt.

«Proben 11 bis 17»

[0525] Zuerst wurden eine Lithiumquelle, eine Kobaltquelle, eine Magnesiumquelle und eine Fluorquelle, die Ausgangsmaterialien sein sollen, einzeln gewogen. In diesem Beispiel wurden Lithiumcarbonat, Kobaltoxid, Magnesiumoxid und Lithiumfluorid als Lithiumquelle, Kobaltquelle, Magnesiumquelle bzw. Fluorquelle verwendet.

[0526] Zu diesem Zeitpunkt wurden die Ausgangsmaterialien der Probe 11 derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,00 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 12 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,03 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 13 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,05 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 14 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,06 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 15 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,07 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 16 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,08 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 17 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,13 betrug.

[0527] Außerdem wurden die Ausgangsmaterialien von jeder der Proben 11 bis 17 so abgewogen, dass dann, wenn die Anzahl der in den Ausgangsmaterialien enthaltenen Kobaltatome auf 1 eingestellt war, die Anzahl der Magnesiumatome 0,01 betrug und die Anzahl der Fluoratome 0,02 betrug.

[0528] Als Nächstes wurden die abgewogenen Ausgangsmaterialien für jede Probe separat mit einer Kugelmühle gemischt.

[0529] Dann wurden die gemischten Ausgangsmaterialien gebacken. Das Backen wurde 10 Stunden lang bei 1000 °C unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Temperaturanstiegsrate betrug 200 °C/h; und die Durchflussrate der trockenen Luft betrug 10 l/min.

[0530] Durch den vorstehenden Prozess wurden Teilchen eines Verbundoxids, das Lithium, Kobalt, Fluor und Magnesium enthält, synthetisiert.

[0531] Als Nächstes wurde TTIP zu 2-Propanol gegeben, so dass die Menge an TTIP pro Gewicht des Positivelektrodenaktivmaterials 0,01 ml/g betrug, und dann wurde ein Mischen durchgeführt, so dass eine 2-Propanollösung von Tetra-i-propoxytitan gebildet wurde.

[0532] Zu der 2-Propanollösung von TTIP wurden die Teilchen eines Verbundoxids, das Lithium, Kobalt, Fluor und Magnesium enthielt, gegeben und dann wurde ein Mischen durchgeführt.

[0533] Die vorstehend beschriebene gemischte Lösung wurde mit einem Magnetrührer vier Stunden lang bei 25 °C und einer Luftfeuchtigkeit von 90 %RH gerührt. Während des Prozesses verursachte Wasser in einer Atmosphäre und TTIP eine Hydrolyse- und Polykondensationsreaktion, und auf der Oberfläche des Magnesium und Fluor enthaltenden Lithiumkobaltoxidteilchens bildete sich eine Titan enthaltende Schicht.

[0534] Die gemischte Lösung, die dem vorstehenden Prozess unterzogen worden war, wurde filtriert, um den Rückstand zu sammeln. Als Filter für die Filtration wurde Kiriyama-Filterpapier (Nr. 4) verwendet.

[0535] Der gesammelte Rückstand wurde eine Stunde lang bei 70 °C im Vakuum getrocknet.

[0536] Die getrockneten Teilchen wurden erwärmt. Das Erwärmen wurde in einer Sauerstoffatmosphäre unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Temperatur betrug 800 °C (die Temperaturanstiegsrate betrug 200 °C/h); und die Verweilzeit betrug zwei Stunden.

[0537] Die erwärmten Teilchen wurden abgekühlt und einer Zerkleinerungsbehandlung unterzogen. Bei der Zerkleinerungsbehandlung wurden die Teilchen durch ein Sieb geschickt. Das Sieb hat eine Öffnungsweite von 53 µm.

[0538] Die Teilchen, die der Zerkleinerungsbehandlung unterzogen worden waren, wurden als Positivelektrodenaktivmaterialien der Proben 11 bis 17 verwendet.

«Proben 21 bis 27»

[0539] Die Ausgangsmaterialien der Proben 21 bis 27 waren dieselben wie diejenigen der Proben 11 bis 16. Zu diesem Zeitpunkt wurden die Ausgangsmaterialien der Probe 21 derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,00 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 22 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,03 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 23 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,05 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 24 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,06 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 25 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,07 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 26 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,08 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 27 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,13 betrug.

[0540] Die Proben 21 bis 27 wurden auf ähnliche Weise wie die Proben 11 bis 17 ausgebildet, mit der Ausnahme, dass die Konzentration von TTIP in der 2-PropanolLösung derart angepasst worden ist, dass die TTIP-Menge pro Gewicht des Positivelektrodenaktivmaterials 0,02 ml/g betrug.

«Probe 28»

[0541] Das Verhältnis von Li zu Co der Ausgangsmaterialien und die Menge an TTIP der Probe 28 waren gleich dem Verhältnis von Li zu Co der Ausgangsmaterialien und der Menge an TTIP der Probe 23. Das heißt, in der Probe 28 wurden die Ausgangsmaterialien derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,05 betrug und die Menge an TTIP pro Gewicht des Positivelektrodenaktivmaterials 0,02 ml/g betrug.

[0542] Es sei angemerkt, dass in der Probe 28 nach dem Mischen der Ausgangsmaterialien das Backen bei 950 °C durchgeführt wurde.

[0543] Die Probe 28 wurde auf ähnliche Weise wie die Probe 23 ausgebildet, mit Ausnahme der Backtemperatur.

[0544] Es ist wahrscheinlich, dass die Proben 11 bis 17 und die Proben 21 bis 28 jeweils ein Positivelektrodenaktivmaterial sind, das im Inneren Lithiumkobaltat enthält und einen Bereich enthält, der Titan und Magnesium in einem Oberflächenabschnitt enthält.

«Proben 31 bis 40»

[0545] Proben 31 bis 40 wurden als Vergleichsbeispiele ausgebildet, von denen keines einen Bereich enthielt, der Titan enthielt.

[0546] Die Ausgangsmaterialien der Probe 31 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,00 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 32 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,01 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 33 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,02 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 34 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,03 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 35 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,035 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 36 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,04 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 37 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,051 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 38 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,061 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 39 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,081 betrug. Die Ausgangsmaterialien der Probe 40 wurden derart gewogen, dass das Verhältnis von Li zu Co 1,130 betrug.

[0547] Zusätzlich wurden die Ausgangsmaterialien von jeder der Proben 31 bis 40 so abgewogen, dass dann, wenn die Anzahl der in den Ausgangsmaterialien enthaltenen Kobaltatome auf 1 eingestellt war, die Anzahl der Magnesiumatome 0,01 betrug und die Anzahl der Fluoratome 0,02 betrug.

[0548] Als Nächstes wurden die abgewogenen Ausgangsmaterialien für jede Probe separat mit einer Kugelmühle gemischt.

[0549] Dann wurden die gemischten Ausgangsmaterialien gebacken. Das Backen wurde 10 Stunden lang bei 1000 °C unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Temperaturanstiegsrate betrug 200 °C/h; und die Durchflussrate der trockenen Luft betrug 10 l/min.

[0550] Durch den vorstehenden Prozess wurden Teilchen eines Verbundoxids, das Lithium, Kobalt, Fluor und Magnesium enthält, synthetisiert.

[0551] Die synthetisierten Teilchen wurden abgekühlt und dann erwärmt. Das Erwärmen wurde in einer Sauerstoffatmosphäre unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Temperatur betrug 800 °C (die Temperaturanstiegsrate betrug 200 °C/h); und die Verweilzeit betrug zwei Stunden.

[0552] Die erwärmten Teilchen wurden abgekühlt und einer Zerkleinerungsbehandlung unterzogen. Bei der Zerkleinerungsbehandlung wurden die Teilchen durch ein Sieb geschickt. Das Sieb hat eine Öffnungsweite von 53 µm.

[0553] Die Teilchen, die der Zerkleinerungsbehandlung unterzogen worden waren, wurden als Positivelektrodenaktivmaterialien der Proben 31 bis 40 verwendet.

[0554] Tabelle 4 zeigt die Bildungsbedingungen der Proben 11 bis 17, der Proben 21 bis 28 und der Proben 31 bis 40.

[Tabelle 4]

	Li/Co	TTIP te	Backemperatur
Probe 11	1,00		
Probe 12	1,03		
Probe 13	1,05		
Probe14	1,06	0,01 ml/g	1000 °C
Probe15	1,07		
Probe 16	1,08		
Probe17	1,13		

	Li/Co	TTIP te	Backemperatur
Probe 21	1,00		
Probe 22	1,03		
Probe 23	1,05		
Probe 24	1,06	0,02 ml/g	1000 °C
Probe 25	1,07		
Probe 26	1,08		
Probe 27	1,13		
Probe 28	1,05	0,02 ml/g	950 °C
Probe 31	1,00		
Probe 32	1,01		
Probe 33	1,02		
Probe 34	1,03		
Probe 35	1,035	-	1000 °C
Probe 36	1,04		
Probe 37	1,051		
Probe 38	1,061		
Probe 39	1,081		
Probe 40	1,130		

[XPS]

[0555] Die Positivelektrodenaktivmaterialien der Proben 11 bis 17, der Proben 21 bis 28 und der Proben 31 bis 40 wurden einer XPS-Analyse unterzogen. Tabelle 5 zeigt Ergebnisse der XPS-Analyse der Proben 11 bis 17, Tabelle 6 zeigt Ergebnisse der XPS-Analyse der Proben 21 bis 28, und Tabelle 7 zeigt Ergebnisse der XPS-Analyse der Proben 31 bis 40. Die Tabellen 5 bis 7 zeigen einen relativen Wert der Konzentration jedes Elements unter der Bedingung, dass die Konzentration von Kobalt 1 ist.

[Tabelle 5]

	relativer Wert unter der Bedingung, dass die Konzentration von Co 1 ist											
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ti	Si	Ca	Na	S
Probe 11	1,00	0,82	1,00	2,87	0,25	0,37	0,57	0,15	0,00	0,04	0,27	0,01
Probe 12	1,03	0,69	1,00	2,84	0,93	0,63	0,63	0,14	0,00	0,05	0,04	0,00
Probe 13	1,05	0,96	1,00	3,22	0,66	0,47	0,61	0,14	0,00	0,03	0,09	0,03
Probe 14	1,06	1,04	1,00	3,13	0,34	0,77	0,77	0,15	0,00	0,05	0,34	0,04
Probe 15	1,07	0,84	1,00	3,42	0,58	0,60	0,23	0,18	0,00	0,08	0,27	0,00
Probe 16	1,08	1,08	1,00	3,10	0,66	0,59	0,04	0,16	0,00	0,03	0,16	0,02
Probe 17	1,13	1,29	1,00	3,70	0,83	0,87	0,00	0,19	0,00	0,04	0,20	0,02

[Tabelle 6]

	relativer Wert unter der Bedingung, dass die Konzentration von Co 1 ist										
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ti	Si	Ca	Na	S
Probe 21	1,00	1,08	1,00	3,23	0,47	0,45	0,49	0,20	0,00	0,06	0,35	0,01
Probe 22	1,03	0,73	1,00	3,05	1,06	0,70	0,59	0,17	0,00	0,03	0,09	0,00
Probe 23	1,05	1,19	1,00	3,40	0,73	0,48	0,58	0,23	0,00	0,05	0,10	0,04
Probe 24	1,06	1,10	1,00	3,44	0,33	0,92	0,91	0,25	0,00	0,05	0,30	0,04
Probe 25	1,07	1,05	1,00	4,28	0,74	0,20	0,25	0,29	0,00	0,07	0,30	0,02
Probe 26	1,08	1,12	1,00	3,32	0,74	0,52	0,14	0,21	0,00	0,05	0,15	0,00
Probe 27	1,13	1,49	1,00	3,80	0,60	0,41	0,00	0,12	0,00	0,00	0,16	0,02
Probe 28	1,05	0,99	1,00	3,11	0,72	0,86	0,56	0,18	0,00	0,05	0,12	0,02

[Tabelle 7]

	relativer Wert unter der Bedingung, dass die Konzentration von Co 1 ist								
	Li/Co	Li	Co	O	C	F	Mg	Ca	Na
Probe 31	1,00	0,51	1,00	2,45	0,69	0,08	0,27	0,03	0,08
Probe 32	1,01	0,67	1,00	2,65	0,77	0,08	0,28	0,03	0,08
Probe 33	1,02	0,53	1,00	2,51	0,66	0,09	0,27	0,02	0,06
Probe 34	1,03	0,79	1,00	2,93	0,92	0,09	0,35	0,04	0,14
Probe 35	1,04	0,65	1,00	2,33	0,48	0,11	0,32	0,03	0,11
Probe 36	1,04	0,69	1,00	2,73	0,56	0,11	0,38	0,05	0,16
Probe 37	1,05	0,67	1,00	3,04	0,64	0,09	0,35	0,04	0,21
Probe 38	1,06	0,83	1,00	2,65	1,03	0,29	0,10	0,05	0,11
Probe 39	1,08	0,80	1,00	2,79	1,04	0,26	0,03	0,08	0,10
Probe 40	1,13	0,77	1,00	2,72	0,22	0,99	0,00	0,01	0,26

[0556] **Fig.** 46A und **Fig.** 46B sind Graphen, in denen der relative Wert von Magnesium und der relative Wert von Titan aus den Analyseergebnissen der Tabellen 5 bis 7 extrahiert werden. **Fig.** 46A ist ein Graph, der das Verhältnis von Li zu Co und den relativen Wert von Magnesium zeigt. **Fig.** 46B ist ein Graph, der das Verhältnis von Li zu Co und den relativen Wert von Titan zeigt.

[0557] Aus den Analyseergebnissen der Proben 31 bis 40 in **Fig.** 46A ergibt sich, dass in dem Fall, in dem keine Titan enthaltende Beschichtungsschicht enthalten ist, die Konzentration von Magnesium in den Proben hoch ist, bei denen das Verhältnis von Li zu Co größer als oder gleich 1,00 und kleiner als oder gleich 1,05 ist. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass das in den Ausgangsmaterialien enthaltene Magnesium in einem Bereich durch Erwärmen segregiert wird, in dem die Elementkonzentration durch XPS nachgewiesen werden kann. Im Gegensatz dazu ist in den Proben, bei denen das Verhältnis von Li zu Co größer als oder gleich 1,06 ist, die Konzentration von Magnesium niedrig; es ist daher wahrscheinlich, dass die Segregation von Magnesium nicht leicht auftritt, wenn die Lithiummenge zu groß ist.

[0558] Aus den Analyseergebnissen der Proben 11 bis 16 und der Proben 21 bis 26 in **Fig.** 46A ist herausgefunden worden, dass die Konzentration von Magnesium in einem Bereich, in dem die Elementkonzentration durch XPS nachgewiesen werden kann, in dem Fall, in dem ein Bereich, der Titan enthält, in einem Oberflächenabschnitt enthalten ist, höher ist als in dem Fall, in dem der Bereich, der Titan enthält, nicht enthalten ist.

[0559] In dem Fall, in dem das Verhältnis von Li zu Co 1,06 beträgt, ist darüber hinaus in den Proben, in denen der Titan enthaltende Bereich nicht enthalten ist, die Konzentration von Magnesium in einem Bereich, in dem die Elementkonzentration durch XPS nachgewiesen werden kann, niedrig; im Gegensatz dazu ist in

den Proben, in denen der Titan enthaltene Bereich enthalten ist, die Konzentration von Magnesium in einem Bereich, in dem die Elementkonzentration durch XPS nachgewiesen werden kann, hoch. Das heißt, wenn der Titan enthaltende Bereich in dem Oberflächenabschnitt ausgebildet wird, wird Magnesium ausreichend segregiert, selbst wenn das Verhältnis von Li zu Co hoch ist.

[0560] Es sei angemerkt, dass selbst dann, wenn der Bereich enthalten ist, der Titan enthält, die Konzentration von Magnesium in dem Fall, in dem das Verhältnis von Li zu Co 1,07 beträgt, niedriger ist als in dem Fall, in dem das Verhältnis von Li zu Co 1,06 beträgt. Ferner ist es wahrscheinlich, dass in dem Fall, in dem das Verhältnis von Li zu Co größer als oder gleich 1,08 ist, die Segregation von Magnesium nicht leicht auftritt, selbst wenn der Titan enthaltende Bereich enthalten ist.

[Bewertung der Zykluseigenschaften]

«Energiedichte-Retentionsrate»

[0561] Als Nächstes wurden die Zykluseigenschaften auf eine ähnliche Weise wie in Beispiel 1 unter Verwendung der Positivelektrodenaktivmaterialien der Proben 11 bis 14, der Probe 16, der Proben 21 bis 24 und der Probe 26 bewertet.

[0562] Die Form der Sekundärbatterie, die Materialien und die Mischungsverhältnisse des Positivelektrodenaktivmaterials, des leitfähigen Additivs und des Bindemittels in der Positivelektrode, die Gegenelektrode, die Elektrolytlösung, das Außenteil, die Bedingungen des Zykluseigenschaftstests und dergleichen sind die gleichen wie in Beispiel 1.

[0563] **Fig.** 47A ist ein Graph, der die Energiedichte-Retentionsraten und die Anzahl der Lade- und Entladezyklen zum Zeitpunkt des Ladens bei 4,6 V von Sekundärbatterien unter Verwendung der Positivelektrodenaktivmaterialien der Proben 11 bis 14 und der Probe 16 zeigt, die derart ausgebildet wurden, dass die Menge an TTIP pro Gewicht des Positivelektrodenaktivmaterials 0,01 ml/g betrug. **Fig.** 47B ist ein Graph, der die Energiedichte-Retentionsraten und die Anzahl der Lade- und Entladezyklen zum Zeitpunkt des Ladens bei 4,6 V von Sekundärbatterien unter Verwendung der Positivelektrodenaktivmaterialien der Proben 21 bis 24 und der Probe 26 zeigt, die derart ausgebildet wurden, dass die Menge an TTIP pro Gewicht des Positivelektrodenaktivmaterials 0,02 ml/g betrug.

[0564] Wie in **Fig.** 47A gezeigt, weisen in dem Fall, in dem TTIP 0,01 ml/g ist, die Proben 11 bis 14, d. h. die Positivelektrodenaktivmaterialien, in denen das Verhältnis von Li zu Co größer als oder gleich 1,00 und kleiner als oder gleich 1,06 ist, ausgezeichnete Zykluseigenschaften auf. Insbesondere weisen die Proben 11 und 12, d. h. die Positivelektrodenaktivmaterialien, bei denen das Verhältnis von Li zu Co größer als oder gleich 1,00 und kleiner als oder gleich 1,03 ist, sehr ausgezeichnete Zykluseigenschaften auf. Im Gegensatz dazu nimmt in der Probe 16, in der das Verhältnis von Li zu Co 1,08 beträgt, die Energiedichte-Retentionsrate in einem relativ frühen Stadium ab.

[0565] Wie in **Fig.** 47B gezeigt, weisen in dem Fall, in dem TTIP 0,02 ml/g ist, die Proben 21 bis 24, d. h. die Positivelektrodenaktivmaterialien, in denen das Verhältnis von Li zu Co größer als oder gleich 1,00 und kleiner als oder gleich 1,06 ist, ausgezeichnete Zykluseigenschaften auf. Die Proben 23 und 24, d. h. die Positivelektrodenaktivmaterialien, bei denen das Verhältnis von Li zu Co insbesondere größer als oder gleich 1,05 und kleiner als oder gleich 1,06 ist, weisen äußerst hervorragende Zykluseigenschaften auf.

[0566] **Fig.** 48 ist ein Graph, der einen Vergleich zwischen der Probe 11 mit den besten Zykluseigenschaften unter den Proben 11 bis 15 und der Probe 23 mit den besten Zykluseigenschaften unter den Proben 21 bis 25 zeigt.

[0567] Wie in **Fig.** 48 gezeigt, weisen sowohl die Probe 11 als auch die Probe 23 hervorragende Zykluseigenschaften auf; die Probe 23, bei der TTIP 0,02 ml/g beträgt, weist jedoch bessere Zykluseigenschaften auf.

«Entladekapazitäts-Retentionsrate»

[0568] Als Nächstes zeigt **Fig.** 49 Auswertungsergebnisse einer Entladekapazitäts-Retentionsrate, die eine der Zykluseigenschaften von jeder der Proben 21 bis 26 und der Probe 28 ist.

[0569] Die Form der Sekundärbatterie, die Materialien und das Mischungsverhältnis des Positivelektrodenaktivmaterials, des leitfähigen Additivs und des Bindemittels in der Positivelektrode, die Gegenelektrode, die Elektrolytlösung, das Außenteil, die Bedingungen des Zykluseigenschaftstests und dergleichen der Proben 21 bis 26 sind die gleichen wie diejenigen in Beispiel 1.

[0570] Die Sekundärbatterie unter Verwendung der Probe 28 wurde auf ähnliche Weise wie die Sekundärbatterien unter Verwendung der Proben 21 bis 26 hergestellt, mit der Ausnahme, dass PVDF als Bindemittel verwendet wurde und das Positivelektrodenaktivmaterial (LCO), AB und PVDF derart gemischt wurden, dass das Gewichtsverhältnis von LCO zu AB und PVDF 95:3:2 betrug, und dann bewertet.

[0571] Wie in **Fig.** 49 gezeigt, weisen die Proben 21 bis 24 und die Probe 28 hervorragende Zykluseigenschaften auf. Insbesondere weist die Probe 28 ausgezeichnete Zykluseigenschaften auf. In der Probe 28 war die Entladekapazitäts-Retentionsrate nach 50 Zyklen höher als oder gleich 85 %.

[0572] Im Gegensatz dazu nehmen in der Probe 25 und der Probe 26, in denen die Verhältnisse von Li zu Co 1,07 bzw. 1,08 betragen, die Entladekapazitäts-Retentionsraten zu einem relativ frühen Zeitpunkt ab.

[0573] Aus den vorstehenden Ergebnissen ist herausgefunden worden, dass in dem Fall, in dem TTIP pro Gewicht des Positivelektrodenaktivmaterials 0,02 ml/g beträgt, das Verhältnis von Li zu Co vorzugsweise einen Bereich von größer als oder gleich 1,00 und weniger als 1,07 aufweist. Darüber hinaus ist herausgefunden worden, dass eine Probe, bei der das Verhältnis von Li zu Co einen Bereich von größer als oder gleich 1,05 und kleiner als oder gleich 1,06 aufweist, sehr hervorragende Zykluseigenschaften aufweist.

[0574] **Fig.** 50A bis **Fig.** 50C zeigen Lade- und Entladekurven der Sekundärbatterien unter Verwendung der Probe 28, die in **Fig.** 49 sehr ausgezeichnete Zykluseigenschaften aufweist, der Probe 24 und der Probe 25, bei denen der Abbau in einem relativ frühen Stadium auftritt.

[0575] **Fig.** 50A, **Fig.** 50B und **Fig.** 50C zeigen Lade- und Entladekurven der Sekundärbatterien unter Verwendung der Probe 28, der Probe 24 bzw. der Probe 25. Jede der Figuren zeigt eine Überlappung der Ergebnisse von 50 Lade- und Entladezyklen. Wie durch einen Pfeil in jeder Figur gezeigt, nimmt die Lade- und Entladekapazität vom ersten Zyklus bis zum fünfzigsten Zyklus ab.

[0576] Wie in **Fig.** 50A und **Fig.** 50B gezeigt, weisen die Probe 28 und die Probe 24, die Positivelektrodenaktivmaterialien einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind, eine hohe Lade- und Entladekapazität und ausgezeichnete Lade- und Entladeeigenschaften auf. Darüber hinaus ist herausgefunden worden, dass eine Abnahme der Lade- und Entladekapazität von jeder der Probe 28 und der Probe 24 in **Fig.** 50A und **Fig.** 50B im Vergleich zu der Probe 25 in **Fig.** 50C signifikant unterdrückt wird.

[Beispiel 4]

[0577] In diesem Beispiel werden SEM-Beobachtungsergebnisse und SEM-EDX-Analyseergebnisse des Positivelektrodenaktivmaterials der in Beispiel 2 ausgebildeten Probe 24 beschrieben.

[0578] Die Probe 24 wurde so geformt, dass Li/Co 1,06 betrug und TTIP pro Gewicht des Positivelektrodenaktivmaterials 0,02 ml/g betrug. **Fig.** 51A zeigt ein SEM-Bild der Probe 24. **Fig.** 51B und **Fig.** 51 C zeigen jeweils ein vergrößertes Bild eines Teils in **Fig.** 51A.

[0579] Wie in **Fig.** 51A bis **Fig.** 51C gezeigt, gibt es eine große Anzahl von vorstehenden Bereichen in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials.

[0580] Als Nächstes zeigen **Fig.** 52A-1, **Fig.** 52A-2, **Fig.** 52B-1, **Fig.** 52B-2, **Fig.** 52C-1 und **Fig.** 52C-2 Analyseergebnisse des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 24 unter Verwendung von SEM-EDX. **Fig.** 52A-1 zeigt ein SEM-Bild eines Oberflächenabschnitts des Positivelektrodenaktivmaterials, **Fig.** 52A-2 zeigt ein Verteilungsbild von Titan, **Fig.** 52B-1 zeigt ein Verteilungsbild von Magnesium, **Fig.** 52B-2 zeigt ein Verteilungsbild von Sauerstoff, **Fig.** 52C-1 zeigt ein Verteilungsbild von Aluminium und **Fig.** 52C-2 zeigt ein Verteilungsbild von Kobalt. Es sei angemerkt, dass in EDX-Elementverteilungsbildern in **Fig.** 52A-2, **Fig.** 52B-1, **Fig.** 52B-2, **Fig.** 52C-1 und **Fig.** 52C-2 ein Bereich, in dem die Anzahl der Elemente kleiner als oder gleich einer unteren Messgrenze ist, schwarz angezeigt wird, und wenn die Anzahl der Elemente erhöht wird, wird der schwarze Bereich weiß.

[0581] Die gleichen Bereiche in **Fig.** 52A-1, **Fig.** 52A-2 und **Fig.** 52B-1 sind von gestrichelten Linien umgeben. Als die von gestrichelten Linien umgebenen Bereiche miteinander verglichen worden sind, ist herausgefunden worden, dass in den vorstehenden Bereichen im Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials Titan und Magnesium verteilt sind.

[0582] Somit ist herausgefunden worden, dass die Probe 24 ein Positivelektrodenaktivmaterial ist, das den vorstehenden (einen Vorsprung enthaltenden) vierten Bereich 104, der Titan und Magnesium enthält, über dem dritten Bereich 103 enthält.

[0583] Wie in Beispiel 2 gezeigt, ist die Probe 24 eine der Proben, die sehr ausgezeichnete Zykluseigenschaften aufweisen. Somit ist herausgefunden worden, dass das Positivelektrodenaktivmaterial mit ausgezeichneten Zykluseigenschaften erhalten werden kann, selbst wenn der vierte Bereich in dem Oberflächenabschnitt vorgesehen ist oder wenn der vierte Bereich vorgesehen ist.

[0584] Aus den vorstehenden Ergebnissen der Beispiele 1 bis 3 ergibt sich, dass dann, wenn der Titan enthaltende Bereich in dem Oberflächenabschnitt ausgebildet wird, das Positivelektrodenaktivmaterial mit ausgezeichneten Zykluseigenschaften erhalten werden kann. Außerdem ist herausgefunden worden, dass sich dann, wenn das Verhältnis von Li zu Co erhöht wird, um den Teilchendurchmesser des Positivelektrodenaktivmaterials zu erhöhen, die Zykluseigenschaften verschlechtern könnten; der Titan enthaltende Bereich wird jedoch im Oberflächenabschnitt ausgebildet, wodurch der Bereich des Verhältnisses von Li zu Co, in dem hervorragende Zykluseigenschaften erhalten werden, erweitert werden kann. Ferner ist herausgefunden worden, dass selbst wenn der vierte Bereich, der Titan und Magnesium enthält, in dem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials vorgesehen ist, hervorragende Zykluseigenschaften erhalten werden.

[Beispiel 5]

[0585] In diesem Beispiel wird ein Beispiel für ein Verfahren zum Herstellen eines mit Graphenoxid beschichteten Positivelektrodenaktivmaterials gezeigt, und Beobachtungsergebnisse des Positivelektrodenaktivmaterials, das durch das Verfahren mit einem Elektronenmikroskop erzeugt wurde, werden beschrieben.

[0586] Wie in einem Prozessablaufdiagramm in **Fig.** 53 gezeigt, umfasst ein Prozess zum Ausbilden eines Beschichtungsfilms auf einem Positivelektrodenaktivmaterial die folgenden Schritte: Wiegen von Graphenoxid (S11); Mischen und Rühren des Graphenoxids und reinen Wassers (S12); Kontrollieren des pH-Werts (S13); Hinzufügen eines Aktivmaterials (S14); Fertigstellen einer Suspension (S15); Sprühen der Suspension unter Verwendung einer Sprühtrocknungsvorrichtung (S16); und Sammeln von Teilchen in einem Behälter (S17).

[0587] Es sei angemerkt, dass in (S12) reines Wasser als Dispersionsmedium verwendet wird; ein Dispersionsmedium ist jedoch nicht besonders eingeschränkt und Ethanol oder dergleichen kann verwendet werden. Zusätzlich ist in (S14) das Aktivmaterial ein Positivelektrodenaktivmaterial.

[0588] **Fig.** 54 ist eine schematische Ansicht einer Sprühtrocknungsvorrichtung 280. Die Sprühtrocknungsvorrichtung 280 umfasst eine Kammer 281 und eine Düse 282. Eine Suspension 284 wird der Düse 282 durch ein Rohr 283 zugeführt. Die Suspension 284 wird der Kammer 281 von der Düse 282 in Form von Nebel zugeführt und in der Kammer 281 getrocknet. Die Düse 282 kann mit einer Heizung 285 beheizt werden. Dabei wird ein Bereich der Kammer 281, der sich nahe an der Düse 282 befindet, beispielsweise ein Bereich, der von der zweifach gestrichelten Linie in **Fig.** 54 umgeben ist, auch mit der Heizung 285 erwärmt.

[0589] Im Falle der Verwendung einer Suspension, die ein Positivelektrodenaktivmaterial und Graphenoxid enthält, als Suspension 284 wird ein Pulver des mit dem Graphenoxid beschichteten Positivelektrodenaktivmaterials in einem Sammelbehälter 286 durch die Kammer 281 gesammelt.

[0590] Die Luft in der Kammer 281 kann durch einen Aspirator oder dergleichen durch einen Weg angesaugt werden, der durch einen Pfeil 288 angegeben ist.

[0591] Ein Beispiel für die Bedingungen zum Ausbilden des Beschichtungsfilms ist unten gezeigt.

[0592] Zuerst wurde eine Suspension gebildet, indem Graphenoxid in einem Lösungsmittel dispergiert wurde.

[0593] Obwohl Graphenoxid in reinem Wasser hochgradig dispergierbar ist, kann reines Wasser mit einem später hinzugefügten Aktivmaterial reagieren, so dass Li aufgelöst oder ein Aktivmaterial beschädigt werden könnte, wodurch die Oberflächenstruktur verändert wird. Somit wurde das Graphenoxid in einer Lösung derart dispergiert, dass das Verhältnis zwischen Ethanol und reinem Wasser 4:6 betrug.

[0594] Das Rühren zum Dispergieren des Graphenoxids in einer Lösung wurde unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Ein Rührer und ein Ultraschallwellengenerator wurden verwendet; eine Rotationsrate betrug 750 U/min; und die Bestrahlungszeit mit Ultraschallwellen betrug 2 Minuten.

[0595] Dann wurde eine wässrige LiOH-Lösung zugetropft, um den pH-Wert auf pH 7 (25°C) einzustellen.

[0596] Die Positivelektrodenaktivmaterialien (in diesem Beispiel Lithiumkobaltoxidteilchen, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (Produktname: C-20F)) wurden hinzugefügt und das Rühren wurde unter Verwendung eines Rührers und eines Ultraschallwellengenerators unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Eine Rotationsrate betrug 750 U/min; und die Bestrahlungszeit mit Ultraschallwellen betrug 1 Minute. Durch das vorstehende Verfahren wurde die Suspension hergestellt. Die vorstehenden Lithiumkobaltoxidteilchen, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (Produktname: C-20F) enthalten mindestens Fluor, Magnesium, Calcium, Natrium, Silizium, Schwefel und Phosphor und haben jeweils einen Durchmesser von ungefähr 20 μm.

[0597] Als Nächstes wurde die Suspension mit einer Sprühdüse (mit einem Düsendurchmesser von 20 μm) der Sprühtrocknungsvorrichtung gleichmäßig versprüht, um ein Pulver zu erhalten. Als Heißlufttemperatur der Sprühtrocknungsvorrichtung betrug die Einlasstemperatur 160°C und die Auslasstemperatur betrug 40°C, und die N_2-Gas-Durchflussrate betrug 10 l/min.

[0598] **Fig.** 55 zeigt ein Querschnitts-TEM-Bild des erhaltenen Pulvers. Zusätzlich zeigt **Fig.** 56 ein SEM-Bild des erhaltenen Pulvers. Als ein Positivelektrodenaktivmaterial, das das gleiche wie das gespritzte Positivelektrodenaktivmaterial war (C-20F, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.), mit einem Planetenzentrifugalmischer mit dem Graphenoxid als Vergleichsbeispiel gemischt wurde, war die Beschichtung unzureichend. **Fig.** 57 zeigt ein SEM-Bild des Vergleichsbeispiels.

[0599] Es ist herausgefunden worden, dass der Beschichtungsfilm im Vergleich zu 57 gleichmäßig auf der Oberfläche des Pulvers in **Fig.** 56 ausgebildet ist.

[0600] **Fig.** 58A und **Fig.** 58B stellen ein Querschnittsstrukturbeispiel für eine Aktivmaterialschicht 200 dar, die mit einer Sprühtrocknungsvorrichtung mit Graphenoxid beschichtet ist und eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv enthält.

[0601] **Fig.** 58A ist eine Längsschnittansicht der Aktivmaterialschicht 200. Die Aktivmaterialschicht 200 umfasst Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 100, die mit Graphenoxid beschichtet sind, eine Graphenverbindung 201 als leitfähiges Additiv und ein Bindemittel (nicht dargestellt). Als Graphenverbindung 201 kann hier beispielsweise Graphen oder mehrschichtiges Graphen verwendet werden. Die Graphenverbindung 201 weist vorzugsweise eine blattartige Form auf. Die Graphenverbindung 201 kann eine folienartige Form aufweisen, die aus mehreren Schichten aus mehrschichtigem Graphen und/oder mehreren Schichten aus Graphen gebildet wird, die sich teilweise überlappen.

[0602] In dem Längsschnitt der Aktivmaterialschicht 200 ist, wie in **Fig.** 58B dargestellt, das mit einem aus Graphenoxid ausgebildeten Beschichtungsfilm 105 beschichtete Positivelektrodenaktivmaterial 100 mit der Graphenverbindung 201 in Kontakt. Eine Vielzahl von Graphenverbindungen 201 wird derart ausgebildet, dass sie teilweise mit dem mit dem Beschichtungsfilm 105 beschichteten Positivelektrodenaktivmaterial 100 in Kontakt ist und an dem Beschichtungsfilm 105 des benachbarten Positivelektrodenaktivmaterials 100 haftet, so dass die Graphenverbindungen 201 mit jedem der Positivelektrodenaktivmaterialien 100 in Kontakt sind.

[0603] Die Graphenverbindung 201 und der Beschichtungsfilm 105 werden unter Verwendung von Materialien auf Kohlenstoffbasis ausgebildet; somit kann ein ausgezeichneter Leitungspfads gebildet werden.

[0604] Der Beschichtungsfilm 105 ist wirksam beim Schützen der Kristallstruktur des Positivelektrodenaktivmaterials 100, so dass dieses nicht mit der Elektrolytlösung in Kontakt kommt, und beim Bilden des hervorragenden Leitungspfads.

Bezugszeichen

[0605] 11a: Positivelektrode, 11b: Negativelektrode, 12a: Leitung, 12b: Leitung, 14: Separator, 15a: Verbindungsabschnitt, 15b: Verbindungsabschnitt, 17: Befestigungselement, 50: Sekundärbatterie, 51: Außenteil, 61: Biegeabschnitt, 62: Dichtungsabschnitt, 63: Dichtungsabschnitt, 71: Kammlinie, 72: Tallinie, 73: Raum, 100: Positivelektrodenaktivmaterial, 101: erster Bereich, 101p: Kristallebene, 102: zweiter Bereich, 102p: Kristallebene, 103: dritter Bereich, 103p: Kristallebene, 104: vierter Bereich, 105: Beschichtungsfilm, 106: Rissabschnitt, 110: Teilchen, 111: Bereich, 112: Titan enthaltende Schicht, 114: Kobaltoxidschicht, 120: Teilchen, 121: Bereich, 122: Titan enthaltende Schicht, 124: Kobaltoxidschicht, 125: Lithiumtitanat enthaltende Schicht, 200: Aktivmaterialschicht, 201: Graphenverbindung, 214: Separator, 280: Sprühtrocknungsvorrichtung, 281: Kammer, 282: Düse, 283: Rohr, 284: Suspension, 285: Heizung, 286: Sammelbehälter, 288: Pfeil, 300: Knopfzellen-Sekundärbatterie, 301: Positivelektrodendose, 302: Negativelektrodendose, 303: Dichtung, 304: Positivelektrode, 305: Positivelektrodenstromkollektor, 306: Positivelektrodenaktivmaterialschicht, 307: Negativelektrode, 308: Negativelektrodenstromkollektor, 309: Negativelektrodenaktivmaterialschicht, 310: Separator, 500: laminierte Sekundärbatterie, 501: Positivelektrodenstromkollektor, 502: Positivelektrodenaktivmaterialschicht, 503: Positivelektrode, 504: Negativelektrodenstromkollektor, 505: Negativelektrodenaktivmaterialschicht, 506: Negativelektrode, 507: Separator, 508: Elektrolytlösung, 509: Außenteil, 510: Positivelektrodenanschlusselektrode, 511: Negativelektrodenanschlusselektrode, 600: zylindrische Sekundärbatterie, 601: Positivelektrodenkappe, 602: Batteriedose, 603: Positivelektroden-Anschluss, 604: Positivelektrode, 605: Separator, 606: Negativelektrode, 607: Negativelektroden-Anschluss, 608: Isolierplatte, 609: Isolierplatte, 611: PTC-Element, 612: Sicherheitsventil-Mechanismus, 613: leitfähige Platte, 614: leitfähige Platte, 615: Modul, 616: Leitung, 617: Temperatursteuervorrichtung, 900: Leiterplatte, 910: Etikett, 911: Anschluss, 912: Schaltung, 913: Sekundärbatterie, 914: Antenne, 915: Antenne, 916: Schicht, 917: Schicht, 918: Antenne, 920: Anzeigevorrichtung, 921: Sensor, 922: Anschluss, 930: Gehäuse, 930a: Gehäuse, 930b: Gehäuse, 931: Negativelektrode, 932: Positivelektrode, 933: Separator, 950: gewickeltes Teil, 951: Anschluss, 952: Anschluss, 980: laminierte Sekundärbatterie, 981: Film, 982: Film, 993: gewickeltes Teil, 994: Negativelektrode, 995: Positivelektrode, 996: Separator, 997: Anschlusselektrode, 998: Anschlusselektrode, 7100: tragbare Anzeigevorrichtung, 7101: Gehäuse, 7102: Anzeigeabschnitt, 7103: Bedienknopf, 7104: Sekundärbatterie, 7200: tragbares Informationsendgerät, 7201: Gehäuse, 7202: Anzeigeabschnitt, 7203: Band, 7204: Schnalle, 7205: Bedienknopf, 7206: Eingangs-/Ausgangsanschluss, 7207: Icon, 7300: Anzeigevorrichtung, 7304: Anzeigeabschnitt, 7400: Mobiltelefon, 7401: Gehäuse, 7402: Anzeigeabschnitt, 7403: Bedienknopf, 7404: externer Verbindungsanschluss, 7405: Lautsprecher, 7406: Mikrofon, 7407: Sekundärbatterie, 7408: Anschlusselektrode, 7409: Stromkollektor, 7500: Verdampfer, 7501: Zerstäuber, 7502: Kassette, 7504: Sekundärbatterie, 8000: Anzeigevorrichtung, 8001: Gehäuse, 8002: Anzeigeabschnitt, 8003: Lautsprecherabschnitt, 8004: Sekundärbatterie, 8021: bodengestütztes Ladegerät, 8022: Kabel, 8024: Sekundärbatterie, 8100: Beleuchtungseinrichtung, 8101: Gehäuse, 8102: Lichtquelle, 8103: Sekundärbatterie, 8104: Decke, 8105: Wand, 8106: Boden, 8107: Fenster, 8200: Inneneinheit, 8201: Gehäuse, 8202: Luftauslass, 8203: Sekundärbatterie, 8204: Außeneinheit, 8300: elektrischer Gefrier-Kühlschrank, 8301: Gehäuse, 8302: Kühlschranktür, 8303: Gefrierschranktür, 8304: Sekundärbatterie, 8400: Fahrzeug, 8401: Scheinwerfer, 8406: Elektromotor, 8500: Fahrzeug, 8600: Motoroller, 8601: Seitenspiegel, 8602: Sekundärbatterie, 8603: Blinker, 8604: Lagereinheit unter einem Sitz, 9600: Tablet-Computer, 9625: Schalter zum Umschalten des Stromsparmodus, 9626: Schalter zum Wechseln eines Anzeigemodus, 9627: Netzschalter, 9628: Bedienschalter, 9629: Halterung, 9630: Gehäuse, 9630a: Gehäuse, 9630b: Gehäuse, 9631: Anzeigeabschnitt, 9631a: Anzeigeabschnitt, 9631b: Anzeigeabschnitt, 9633: Solarzelle, 9634: Lade-/Entladesteuerschaltung, 9635: Energiespeichereinheit, 9636: Gleichstrom-Gleichstrom-Wandler, 9637: Wandler, 9640: beweglicher Teil.

[0606] Diese Anmeldung basiert auf der japanischen Patentanmeldung mit der Seriennr. 2016-133997, eingereicht beim japanischen Patentamt am 6. Juli 2016, der japanischen Patentanmeldung mit der Seriennr. 2016-133143, eingereicht beim japanischen Patentamt am 5. Juli 2016, der japanischen Patentanmeldung mit der Seriennr. 2017-002831, eingereicht beim japanischen Patentamt am 11. Januar 2017, der japanischen Patentanmeldung mit der Seriennr. 2017-030693, eingereicht beim japanischen Patentamt am 22. Februar 2017, der japanischen Patentanmeldung mit der Seriennr. 2017-084321, eingereicht beim japanischen Patentamt am 21. April 2017, und der japanischen Patentanmeldung mit der Seriennr. 2017-119272, eingereicht beim japanischen Patentamt am 19. Juni 2017, deren gesamte Inhalte hiermit zum Gegenstand der vorliegenden Offenlegung gemacht werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2016133997 [0606]
- JP 2016133143 [0606]
- JP 2017002831 [0606]
- JP 2017030693 [0606]
- JP 2017084321 [0606]
- JP 2017119272 [0606]

Schutzansprüche

1. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.

2. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Bereich aufweist, an dem in einer EDX-Linienanalyse eine Verteilung von Titan und eine Verteilung von Magnesium miteinander überlappen,
wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.

3. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,

wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei der zweite Bereich ein Bereich ist, an dem eine Konzentration von Titan, die durch eine EDX-Linienanalyse detektiert wird, höher als oder gleich 1/2 eines Peaks der Konzentration von Titan ist,
wobei der dritte Bereich ein Bereich ist, an dem eine Konzentration von Magnesium, die durch die EDX-Linienanalyse detektiert wird, höher als oder gleich 1/5 eines Peaks der Konzentration von Magnesium ist,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.

4. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei der zweite Bereich ein Bereich ist, an dem eine Konzentration von Titan, die durch eine EDX-Linienanalyse detektiert wird, höher als oder gleich 1/2 eines Peaks der Konzentration von Titan ist,
wobei der dritte Bereich ein Bereich ist, an dem eine Konzentration von Magnesium, die durch die EDX-Linienanalyse detektiert wird, höher als oder gleich 1/5 eines Peaks der Konzentration von Magnesium ist,
wobei eine Tiefe, an der die Konzentration von Magnesium 1/5 des Peaks der Konzentration von Magnesium ist, ausgehend von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 2 nm bis 5 nm beträgt,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.

5. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,

wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei sich ein Maximum einer Verteilung von Magnesium in dem Positivelektrodenaktivmaterial in einem Bereich befindet, der sich bei einer EDX-Linienanalyse von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 3 nm ausgehend von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials erstreckt,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs, und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.

6. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei sich ein Maximum einer Verteilung von Magnesium in dem Positivelektrodenaktivmaterial in einem Bereich befindet, der sich bei einer EDX-Linienanalyse von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 1 nm ausgehend von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials erstreckt,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs, und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.

7. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei sich ein Maximum einer Verteilung von Magnesium in dem Positivelektrodenaktivmaterial in einem Bereich befindet, der sich bei einer EDX-Linienanalyse von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 0,5 nm ausgehend von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials

erstreckt,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs, und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.

8. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei ein relativer Wert einer Konzentration von Titan größer als oder gleich 0,05 und weniger als oder gleich 0,4 ist, wenn die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Analyse unterzogen wird und eine Konzentration von Kobalt als 1 definiert wird,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.

9. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Magnesiumoxid aufweist,
wobei Fluor an einen Teil des Magnesiums in dem Magnesiumoxid gebunden ist, wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.

10. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,

wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobaltoxid aufweist,
wobei Fluor an einen Teil des Kobalts in dem Kobaltoxid gebunden ist,
wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.

11. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich innerhalb des Positivelektrodenaktivmaterials umfasst,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Rissabschnitt umfasst, der in einem TEM-Bild beobachtbar ist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der dritte Bereich eine Steinsalzkristallstruktur aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltat aufweist,
wobei der zweite Bereich Kobalt, Titan und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff aufweist,
wobei der dritte Bereich Magnesiumoxid und Kobaltoxid aufweist,
wobei Fluor an einen Teil des Magnesiums in dem Magnesiumoxid und an einen Teil des Kobalts in dem Kobaltoxid gebunden ist,
wobei sich der zweite Bereich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 10 nm erstreckt,
wobei der zweite Bereich und der dritte Bereich miteinander überlappen,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial in dem ersten Bereich weiterhin Aluminium aufweist,
wobei der Rissabschnitt Magnesium und Fluor aufweist, und
wobei Kristallorientierungen des ersten Bereichs, des zweiten Bereichs und des dritten Bereichs zumindest teilweise miteinander ausgerichtet sind.

12. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei Magnesium und Fluor in dem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials segregiert sind.

13. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der dritte Bereich eine feste Lösung von Kobaltoxid und Magnesiumoxid aufweist.

14. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Elektrolytlösung Vinylencarbonat aufweist.

15. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach Anspruch 14, wobei die Elektrolytlösung weiterhin Adiponitril aufweist.

16. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei ein Peak einer Konzentration von Fluor sich in einem Bereich befindet, der sich von einer Oberfläche des Rissabschnitts bis zu einer Tiefe von 1 nm in dem Rissabschnitt erstreckt.

17. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei eine Peakposition einer Bindungsenergie von Fluor höher als oder gleich 682 eV und niedriger als oder gleich 685 eV ist, wenn eine XPS-Analyse in einer Nähe der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials durchgeführt wird.

18. Lithium ionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei ein Grad einer Fehlanpassung zwischen der geschichteten Steinsalzkristallstruktur in dem ersten Bereich und der Steinsalzkristallstruktur in dem zweiten Bereich weniger als oder gleich 0,12 beträgt, und wobei ein Grad einer Fehlanpassung zwischen der Steinsalzkristallstruktur in dem zweiten Bereich und der Steinsalzkristallstruktur in dem dritten Bereich weniger als oder gleich 0,12 beträgt.

19. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der dritte Bereich weiterhin Silizium aufweist.

20. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Positivelektrode weiterhin ein leitfähiges Additiv aufweist, und wobei das leitfähige Additiv Kohlenstofffaser, Graphen oder mehrschichtiges Graphen aufweist.

21. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei sich der dritte Bereich in einem Bereich befindet, der näher an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials ist als der zweite Bereich.

22. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei ein Volumen des ersten Bereichs größer ist als ein Volumen des zweiten Bereichs und ein Volumen des dritten Bereichs.

23. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der zweite Bereich weiterhin Magnesium aufweist, und wobei der dritte Bereich weiterhin Titan aufweist.

24. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei der zweite Bereich weiterhin Fluor aufweist.

25. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei eine Dicke des dritten Bereichs größer als oder gleich 0,5 nm und weniger als oder gleich 50 nm ist.

26. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei sich ein Maximum einer Verteilung von Fluor in dem Positivelektrodenaktivmaterial in einem Bereich befindet, der sich von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 3 nm ausgehend von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials erstreckt.

27. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei sich ein Maximum einer Verteilung von Fluor in dem Positivelektrodenaktivmaterial in einem Bereich befindet, der sich von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 1 nm ausgehend von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials erstreckt.

28. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei sich ein Maximum einer Verteilung von Fluor in dem Positivelektrodenaktivmaterial in einem Bereich befindet, der sich von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 0,5 nm ausgehend von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials erstreckt.

29. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei ein Atomverhältnis von Magnesium zu Kobalt in dem Rissabschnitt in einer EDX-Punktanalyse größer als oder gleich 0,03 ist.

Es folgen 58 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1A

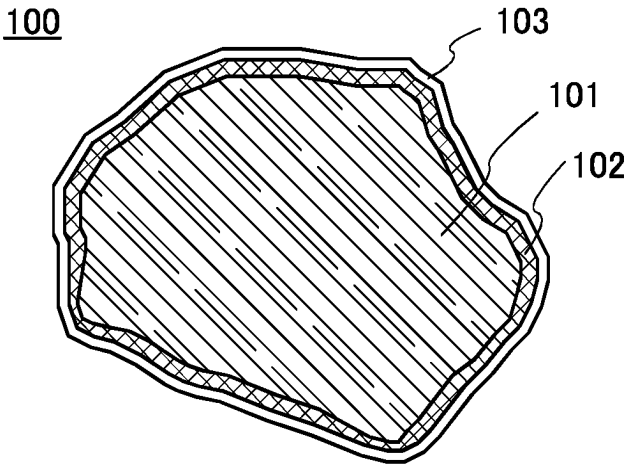


FIG. 1B

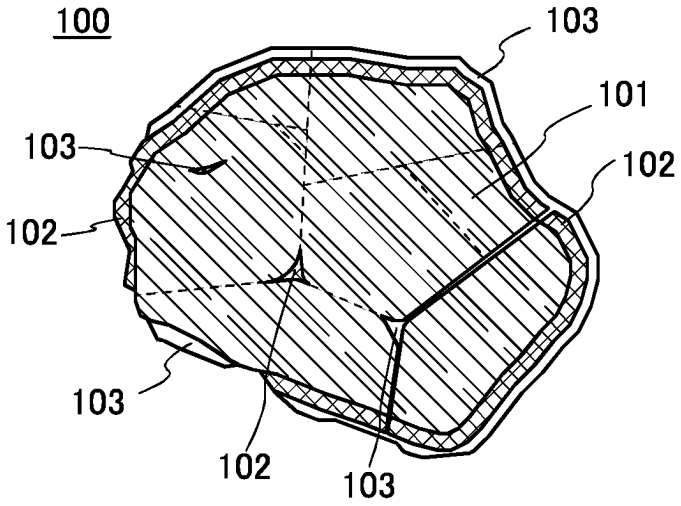


FIG. 1C

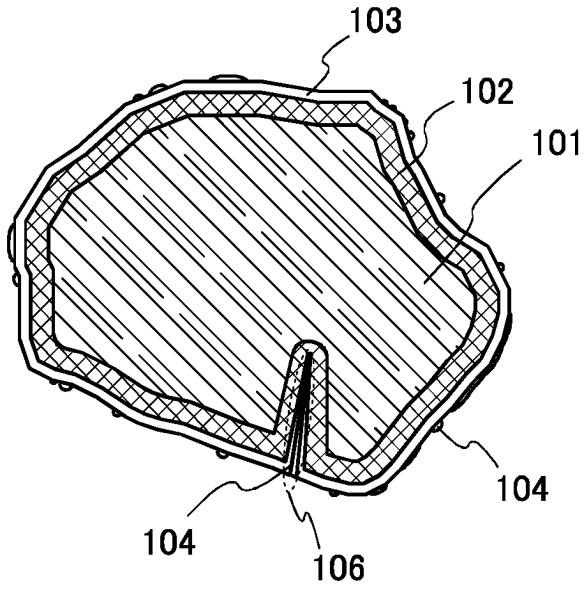


FIG. 2A

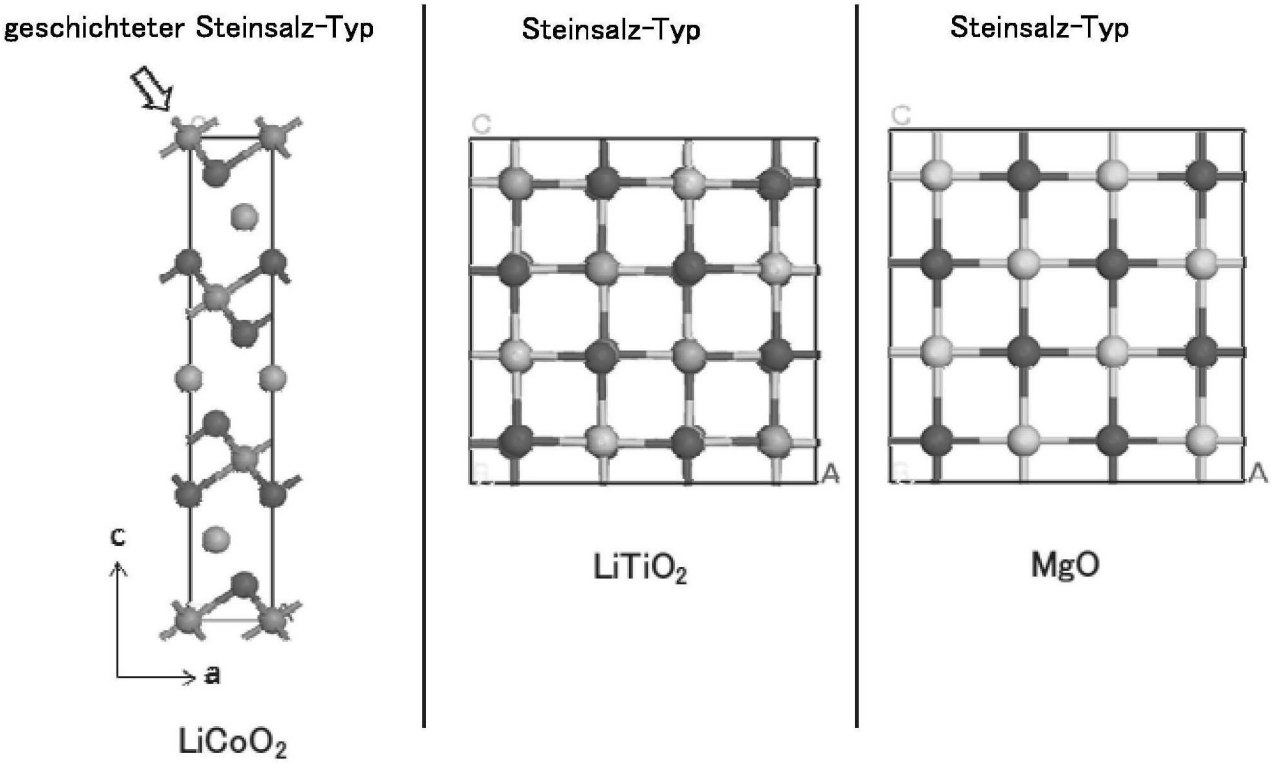

geschichteter Steinsalz-Typ
Steinsalz-Typ
Steinsalz-Typ
c
a
C
A
C
A
LiCoO2
LiTiO2
MgO

FIG. 2B

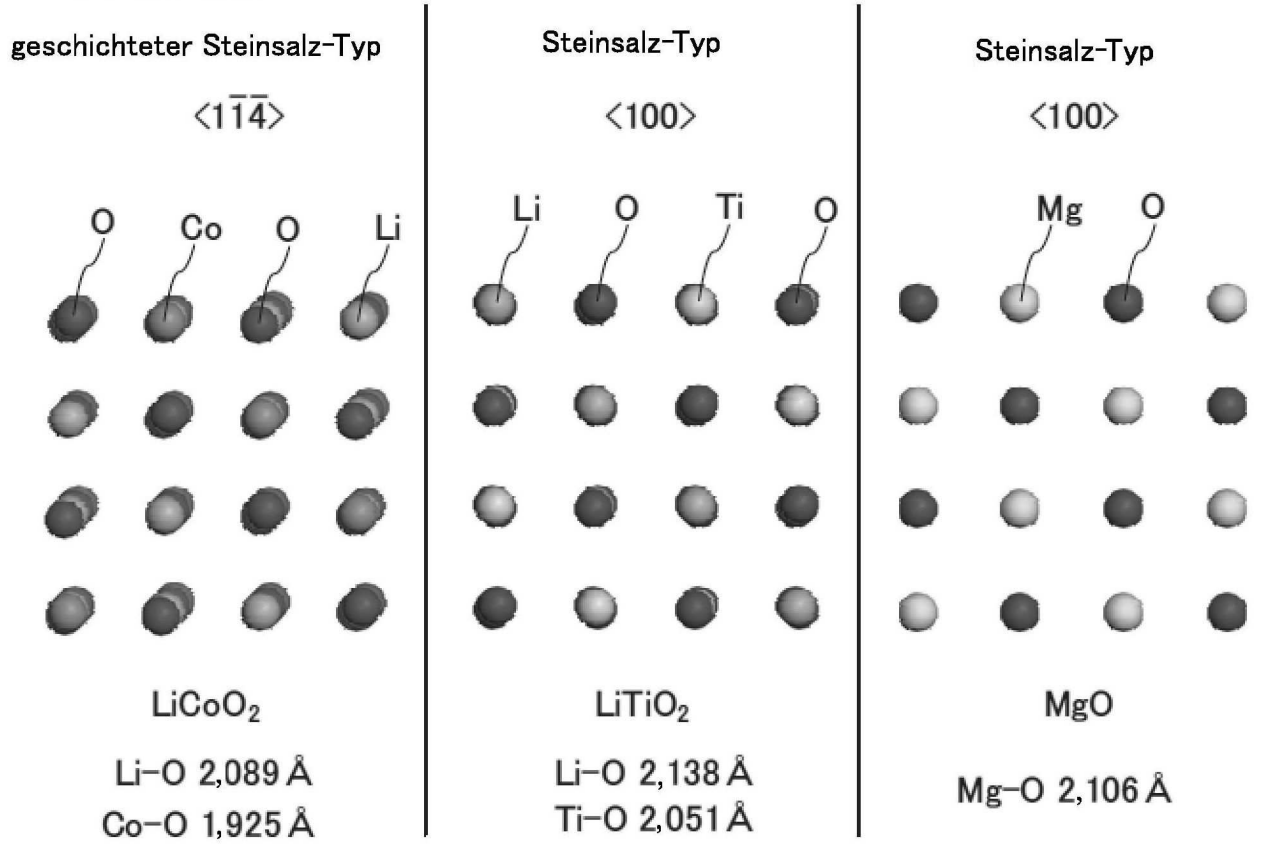

geschichteter Steinsalz-Typ
Steinsalz-Typ
Steinsalz-Typ
<1$\bar{1}\bar{4}$>
<100>
<100>
O
Co
O
Li
Li
O
Ti
O
Mg
O
LiCoO2
Li-O 2,089 Å
Co-O 1,925 Å
LiTiO2
Li-O 2,138 Å
Ti-O 2,051 Å
MgO
Mg-O 2,106 Å

FIG. 3

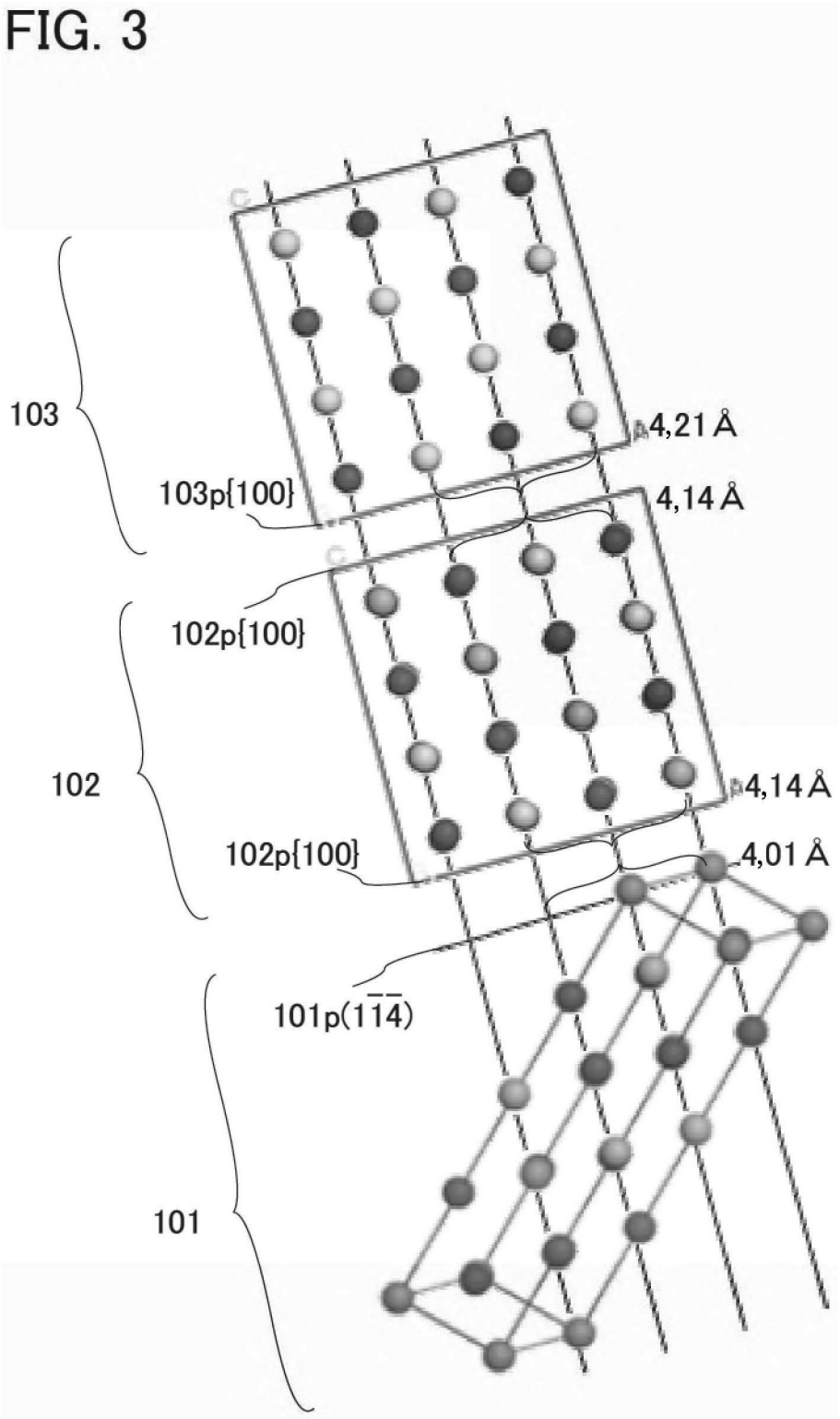
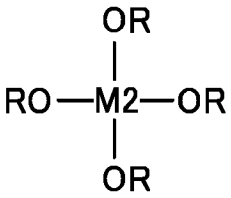
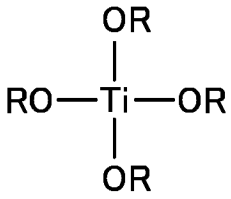

103
4,21 Å
103p{100}
4,14 Å
102p{100}
102
4,14 Å
102p{100}
4,01 Å
101p(1$\bar{1}\bar{4}$)
101

FIG. 4A-1



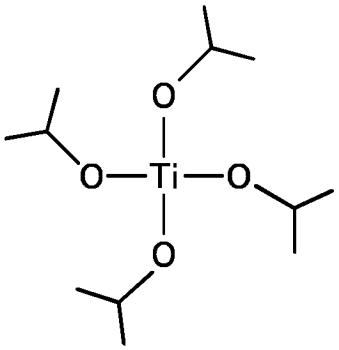
$M2(OR)_4$

FIG. 4A-2



$Ti(OR)_4$

FIG. 4A-3



TTIP

FIG. 4B

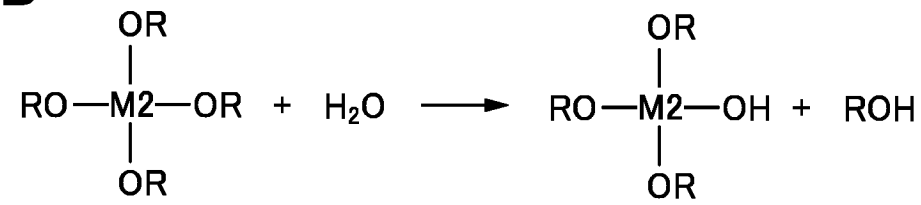


FIG. 4C

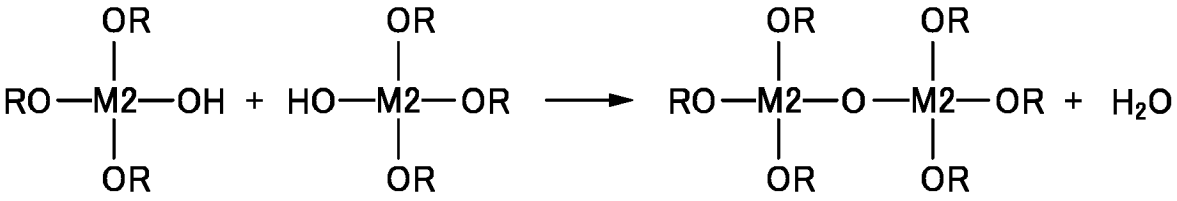


FIG. 4D-1

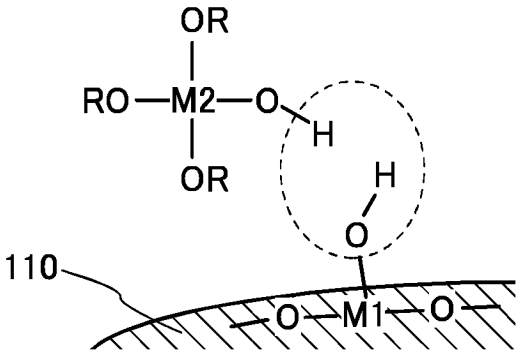


FIG. 4D-2

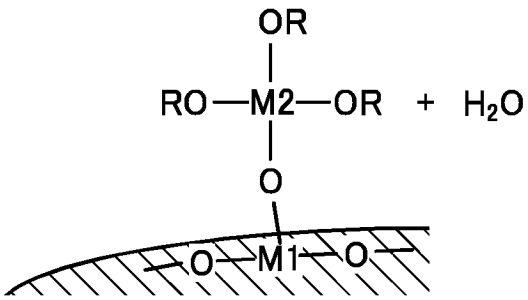


FIG. 5A

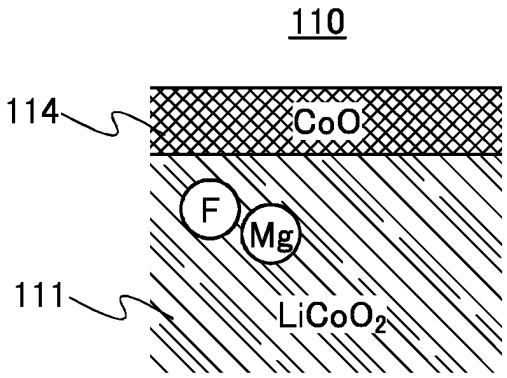


FIG. 5B

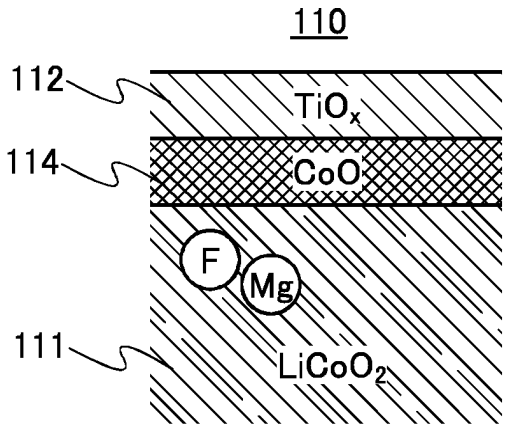


FIG. 5C

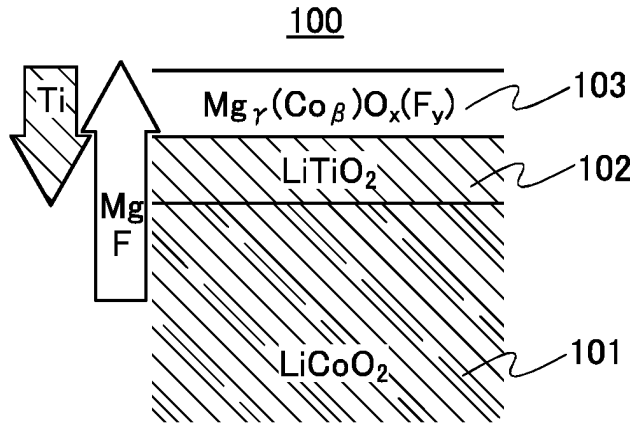


FIG. 6A

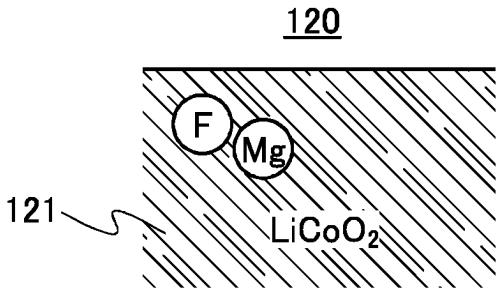


FIG. 6B

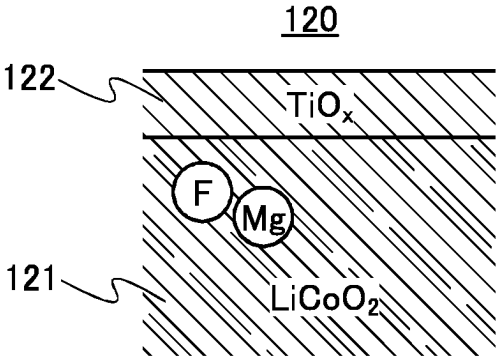


FIG. 6C

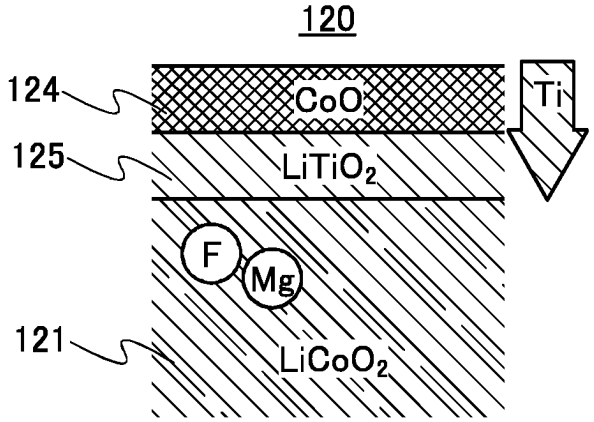


FIG. 6D

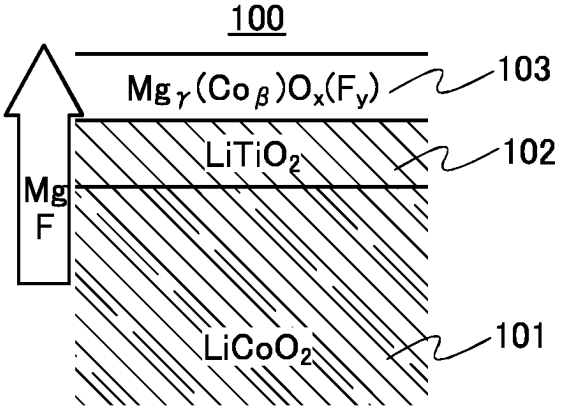


FIG. 7A

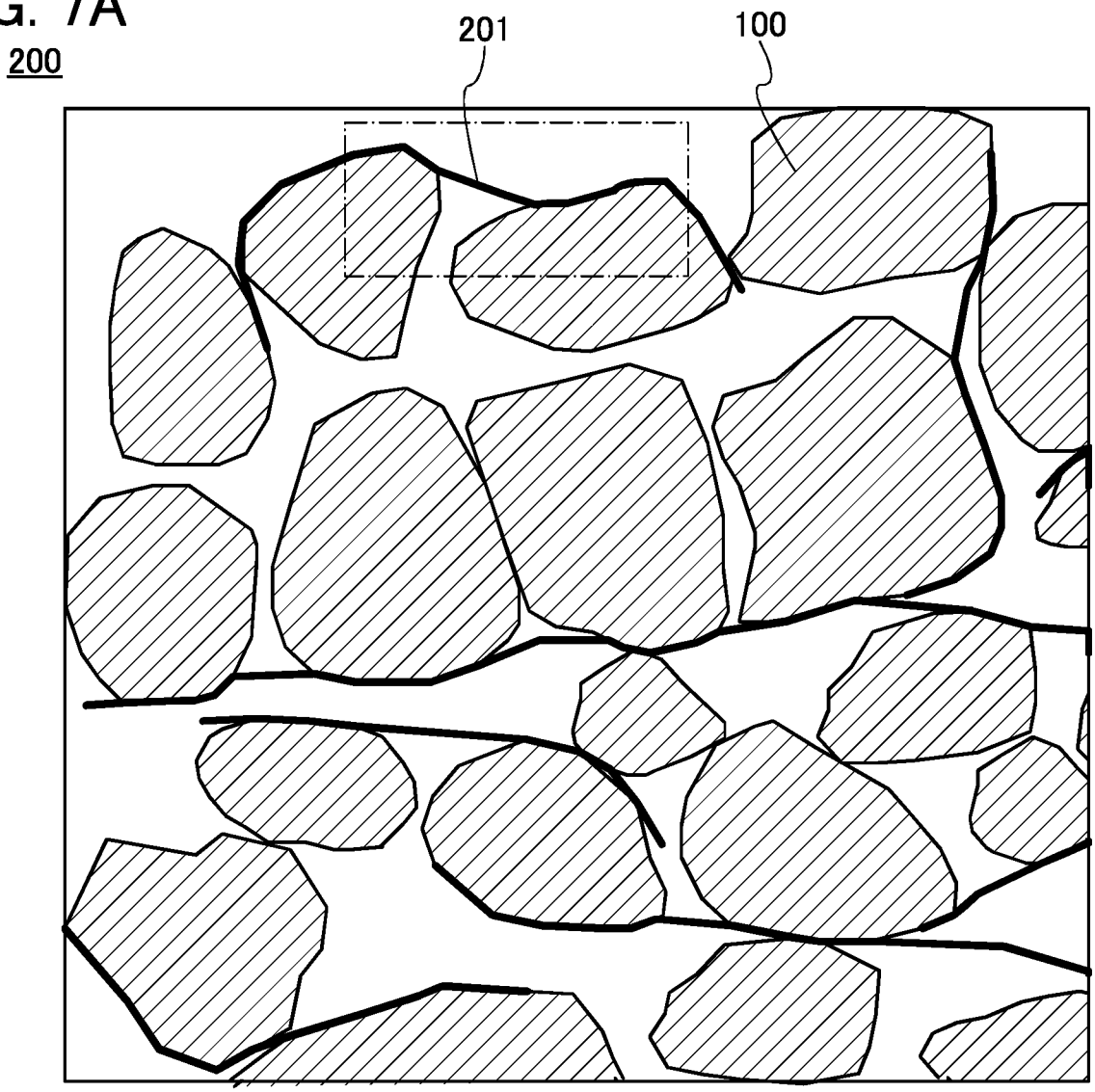


FIG. 7B

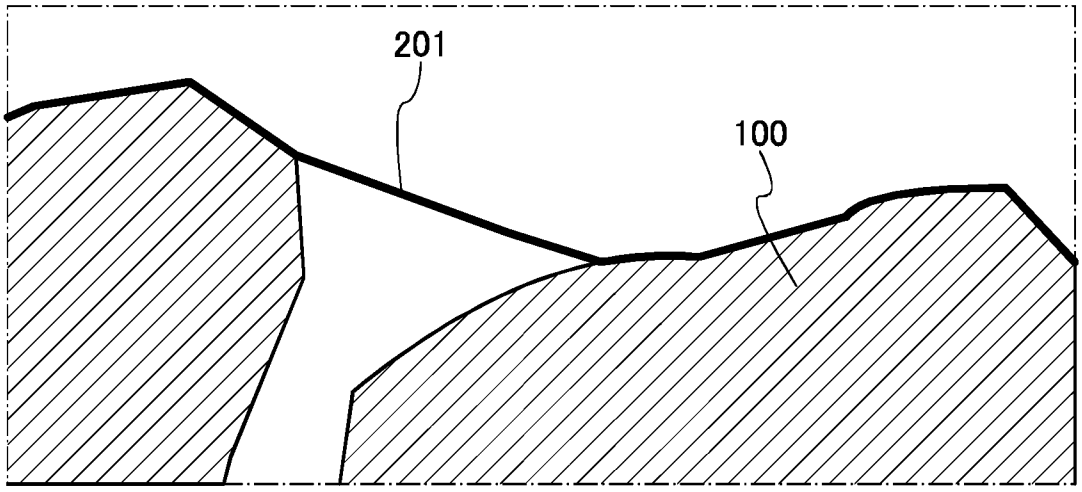


FIG. 8A

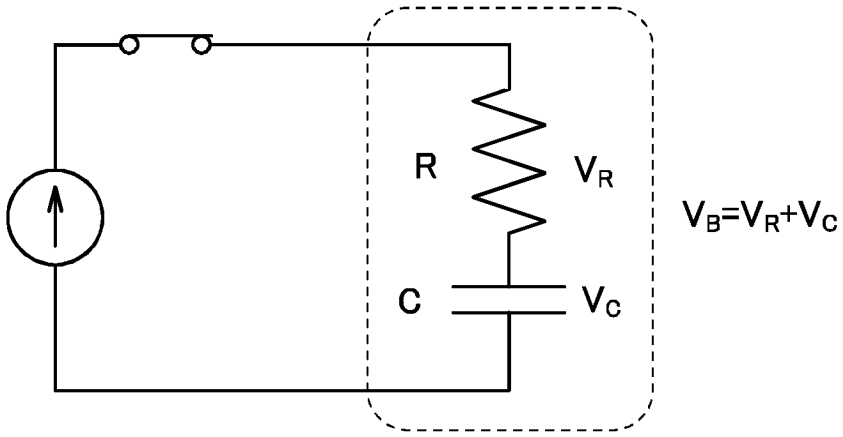


FIG. 8B

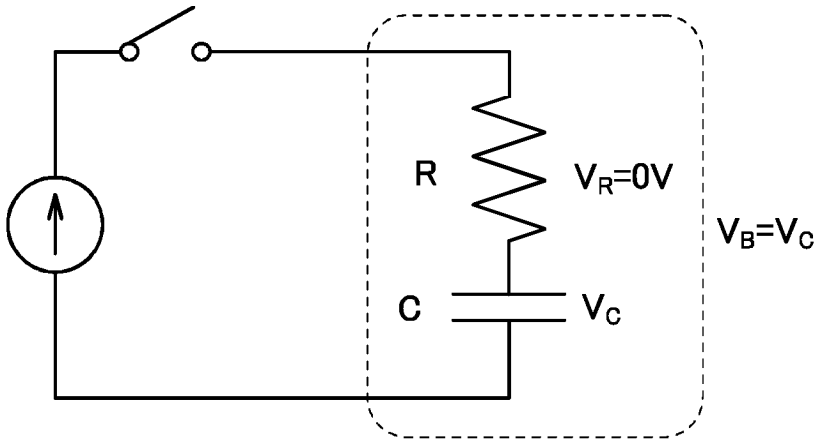


FIG. 8C

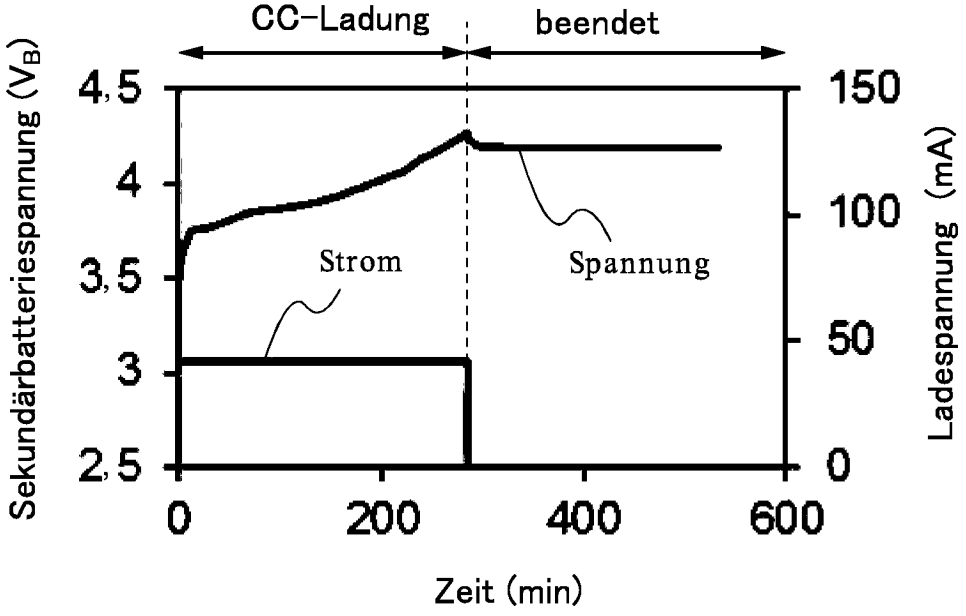


FIG. 9A

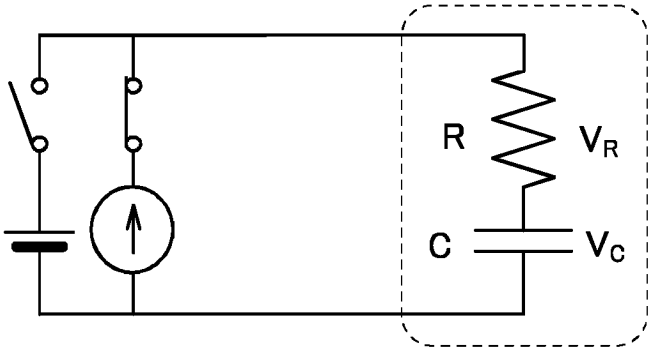


FIG. 9B

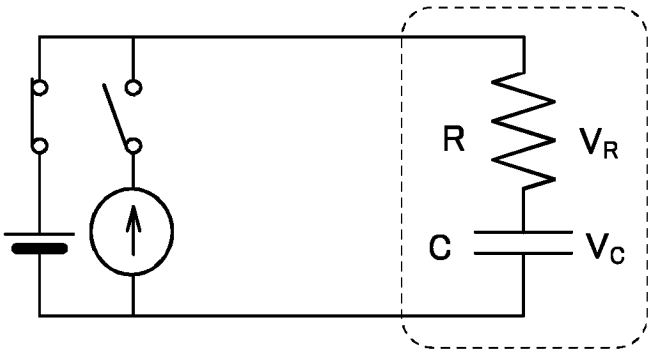


FIG. 9C

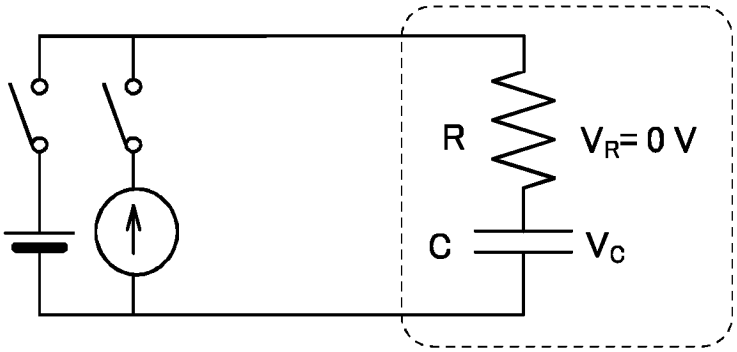


FIG. 9D

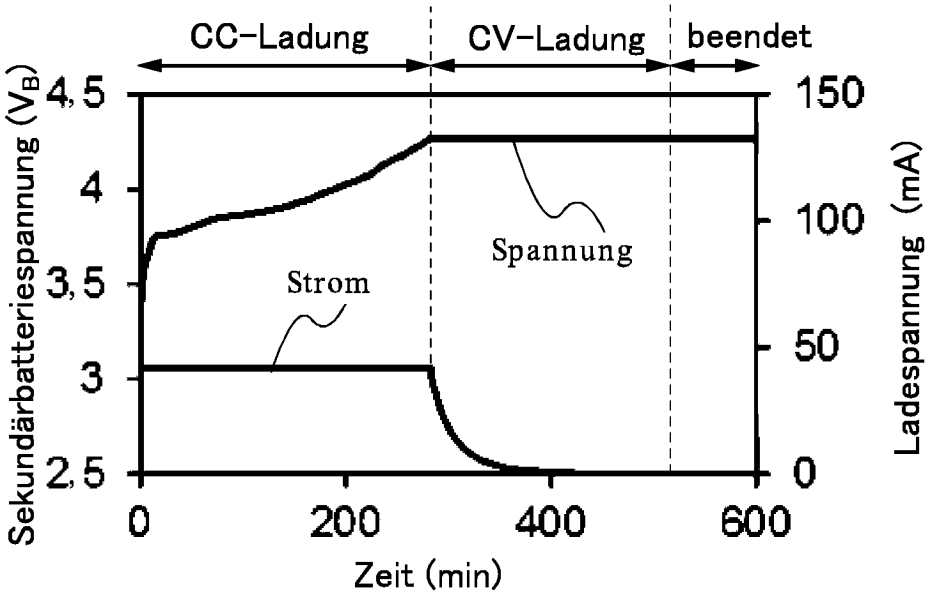


FIG. 10

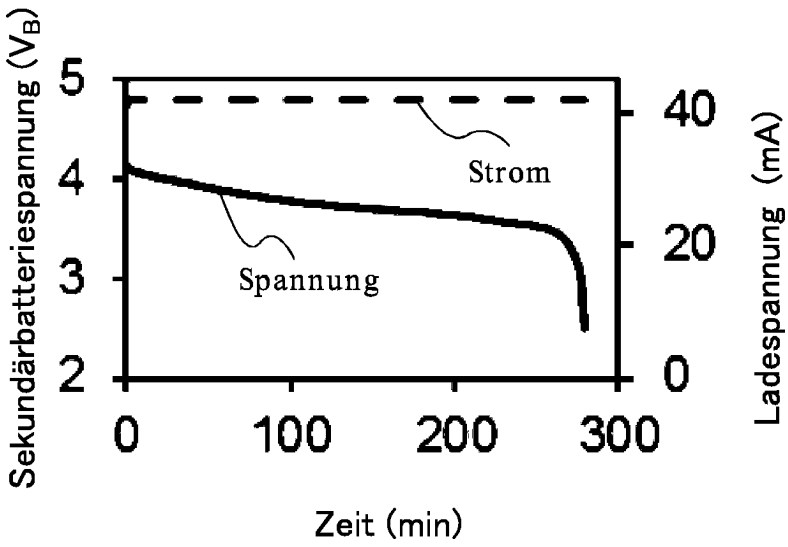

Sekundärbatteriespannung (V_B)
5
4
3
2
0
100
200
300
Zeit (min)
40
20
0
Ladespannung (mA)
Strom
Spannung

FIG. 11A

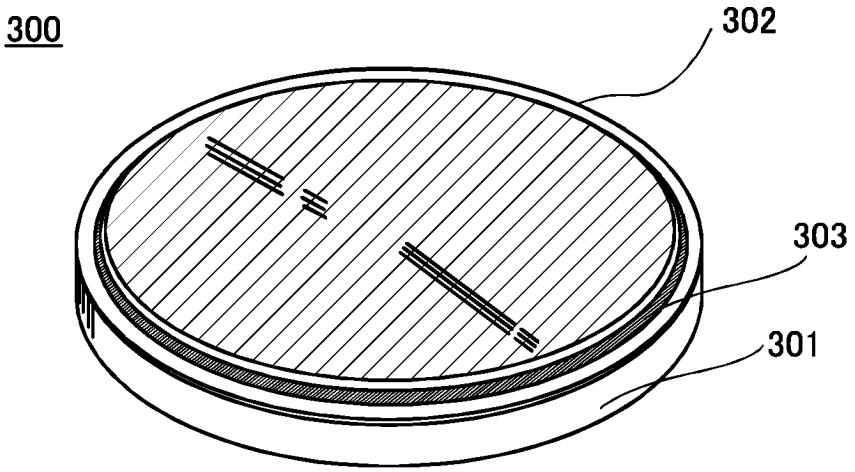


FIG. 11B

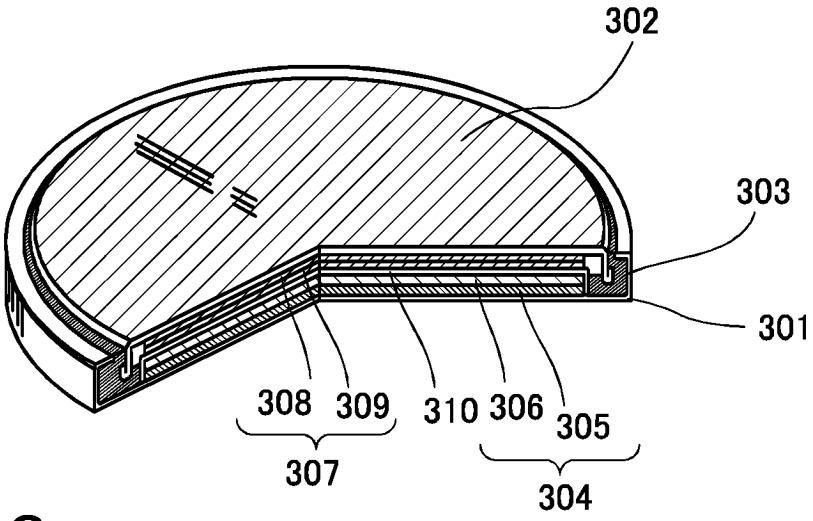


FIG. 11C

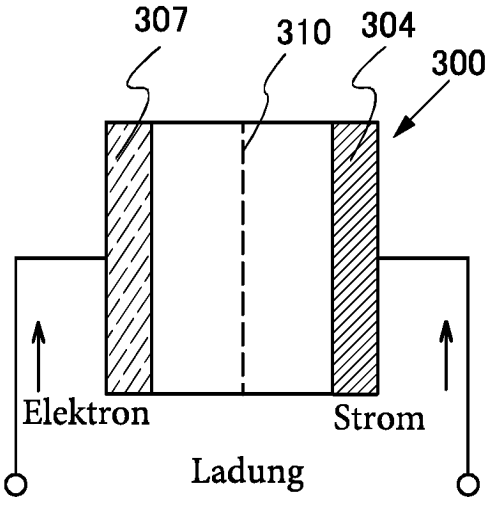


FIG. 12A

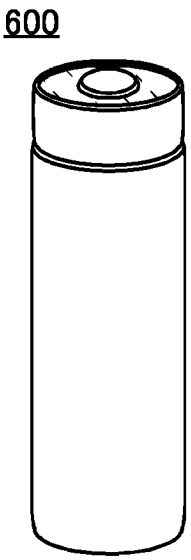


FIG. 12B

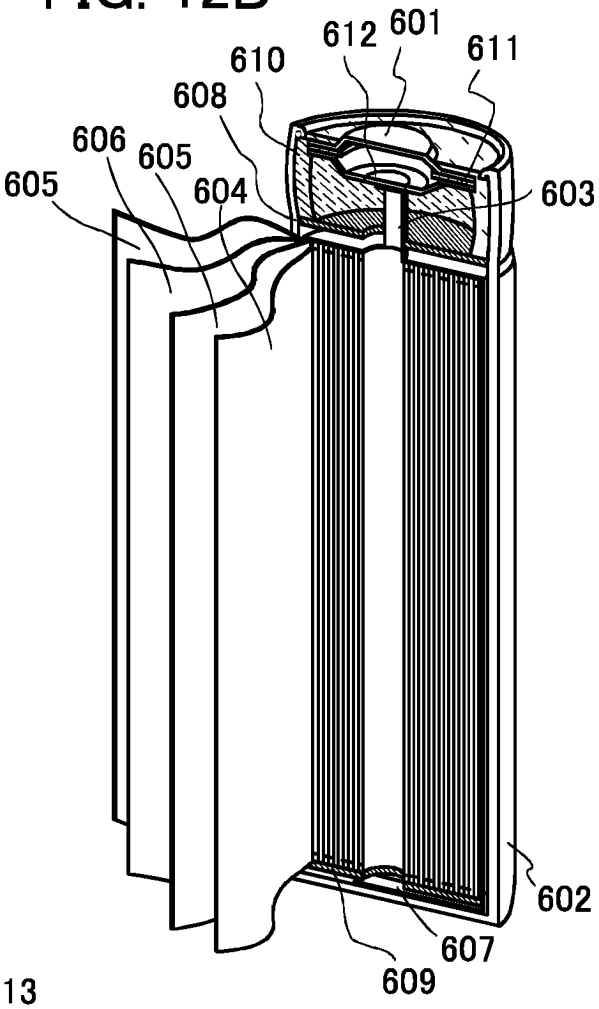


FIG. 12C

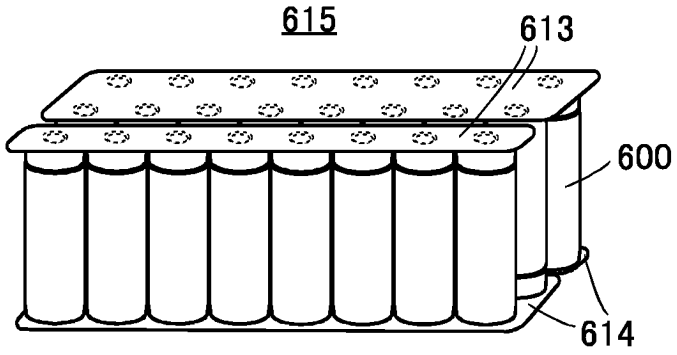


FIG. 12D

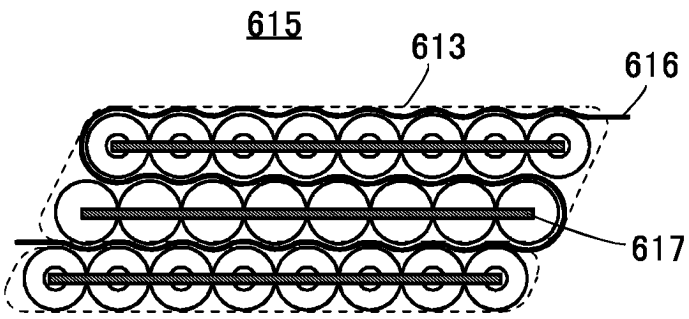


FIG. 13A

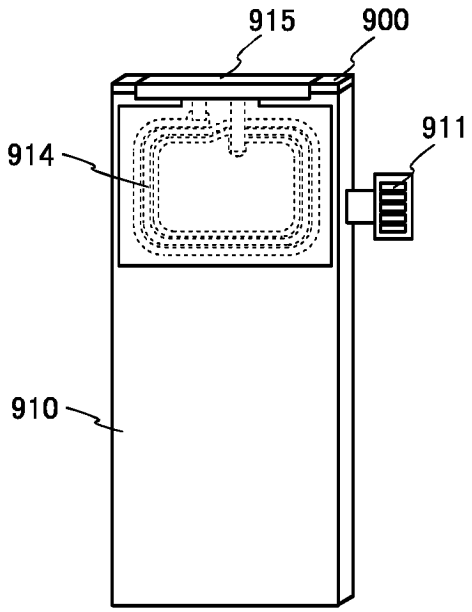


FIG. 13B

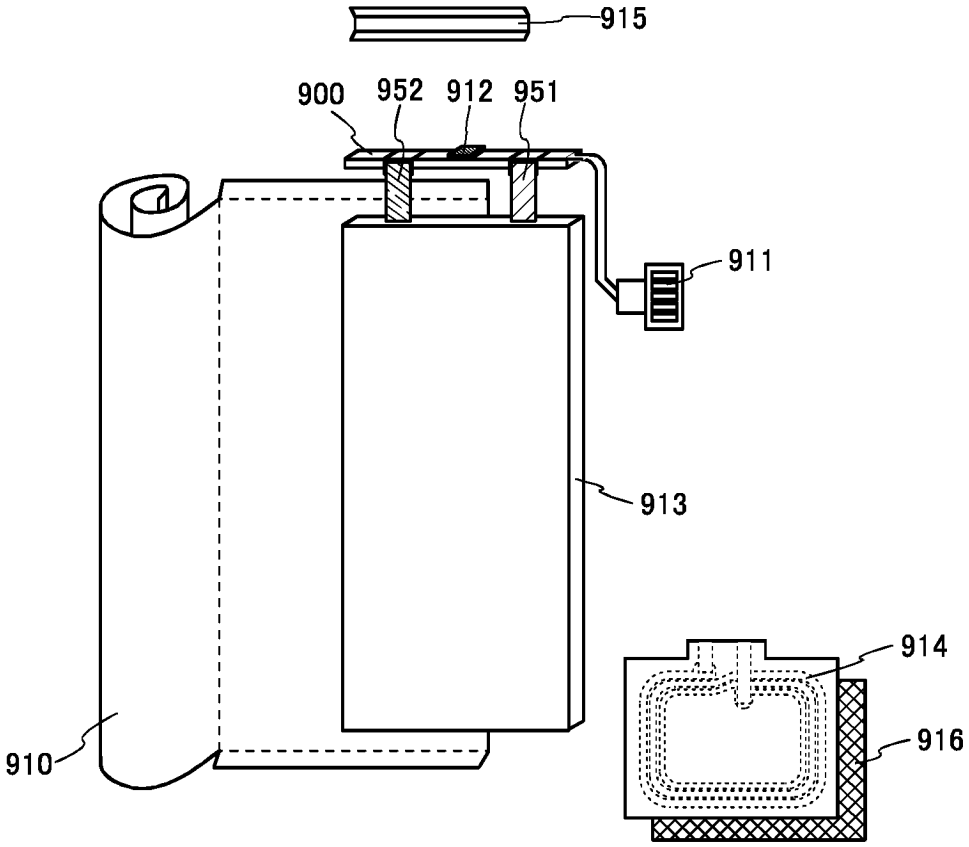


FIG. 14A-1

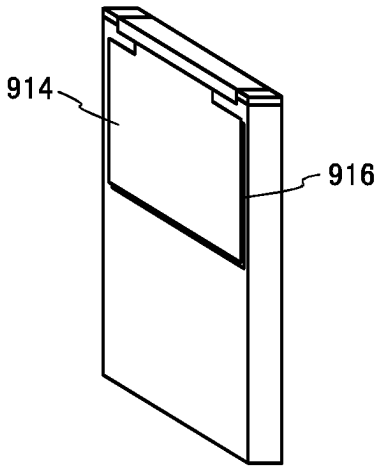


FIG. 14A-2

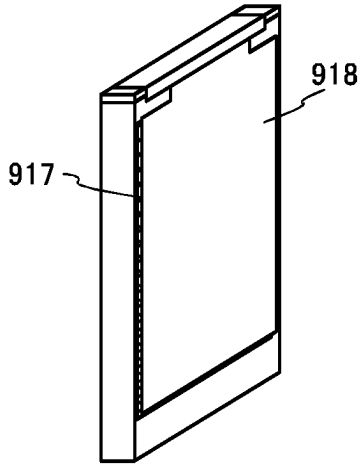


FIG. 14B-1

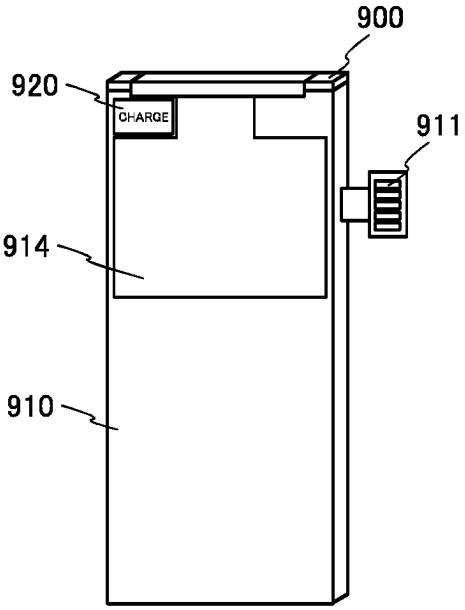


FIG. 14B-2

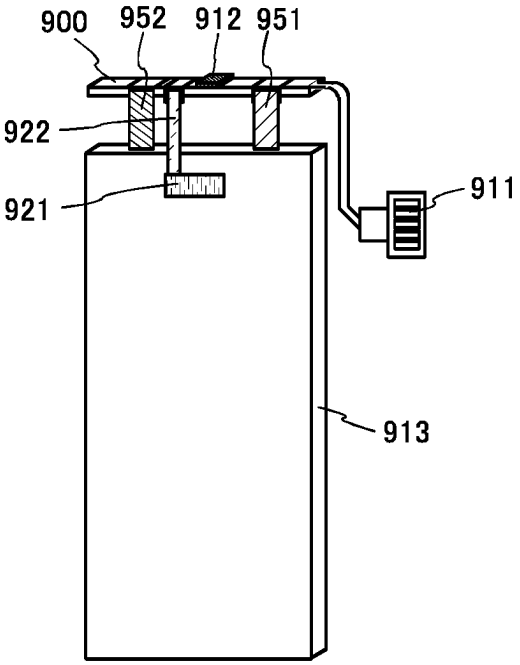


FIG. 15A

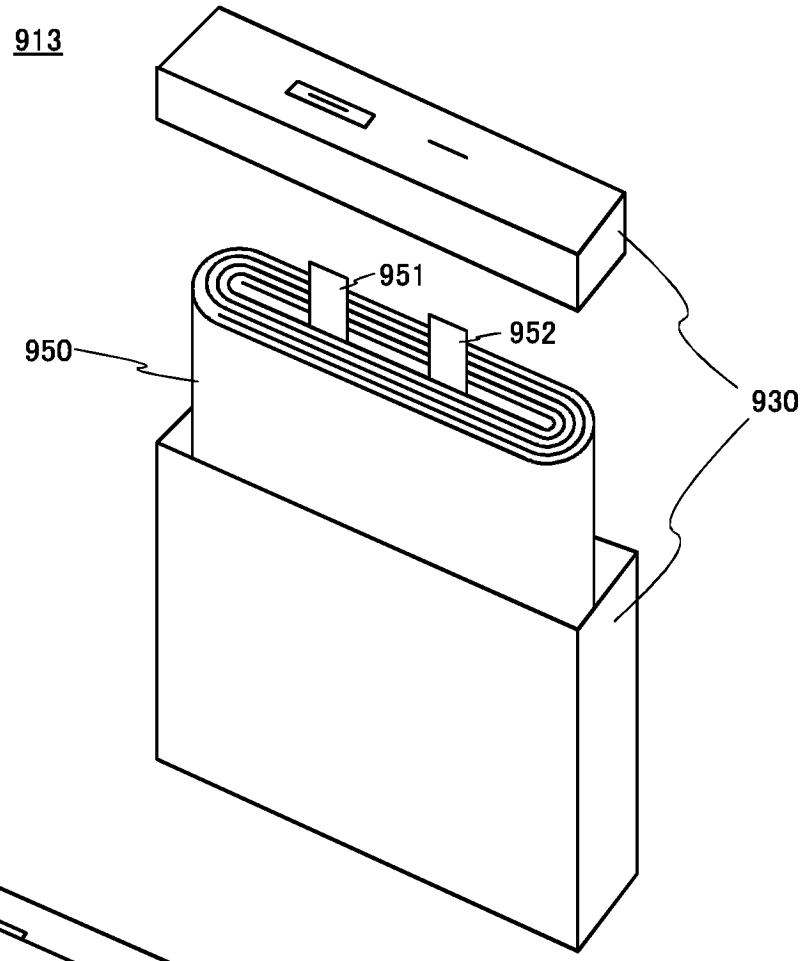


FIG. 15B

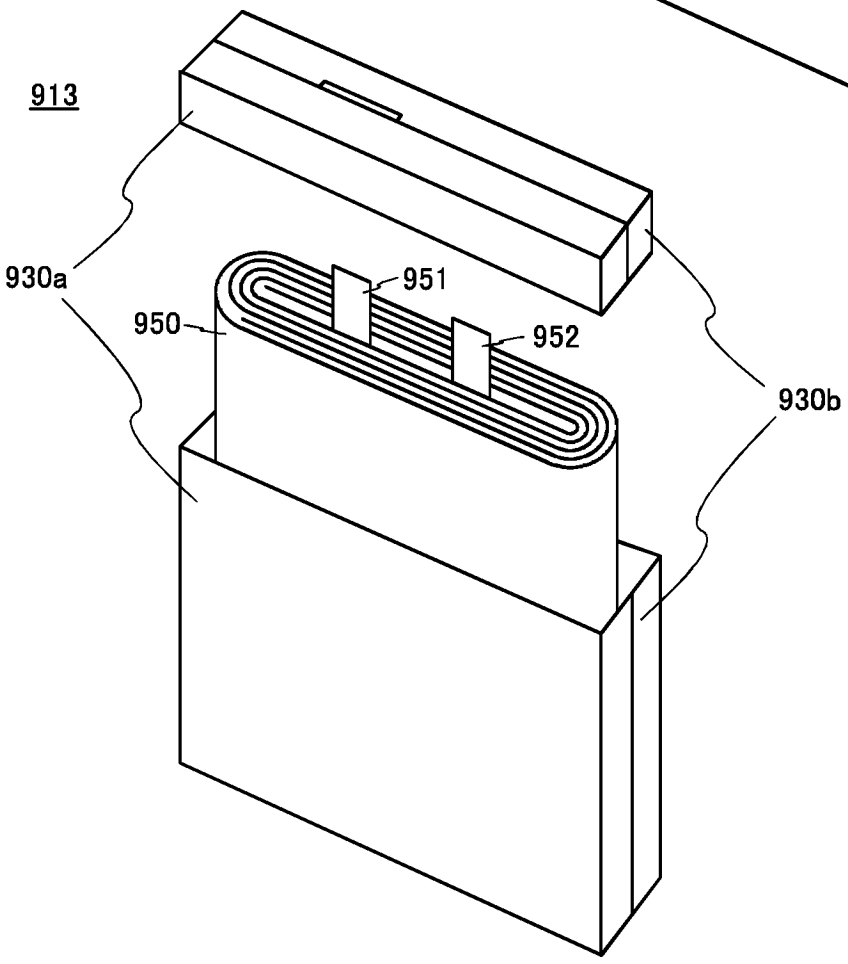


FIG. 16

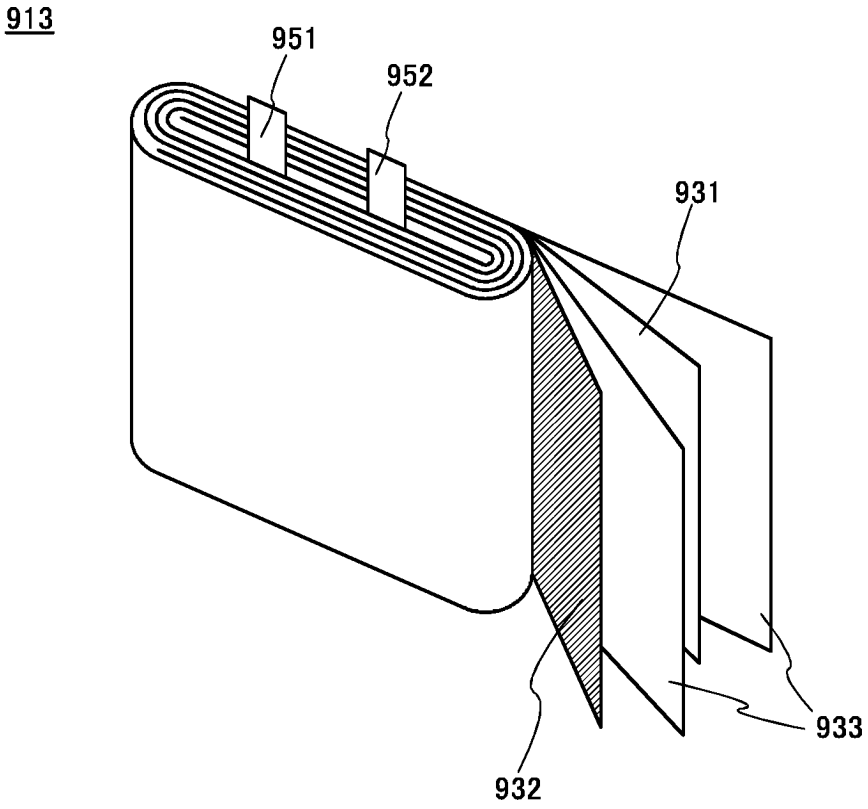


FIG. 17A

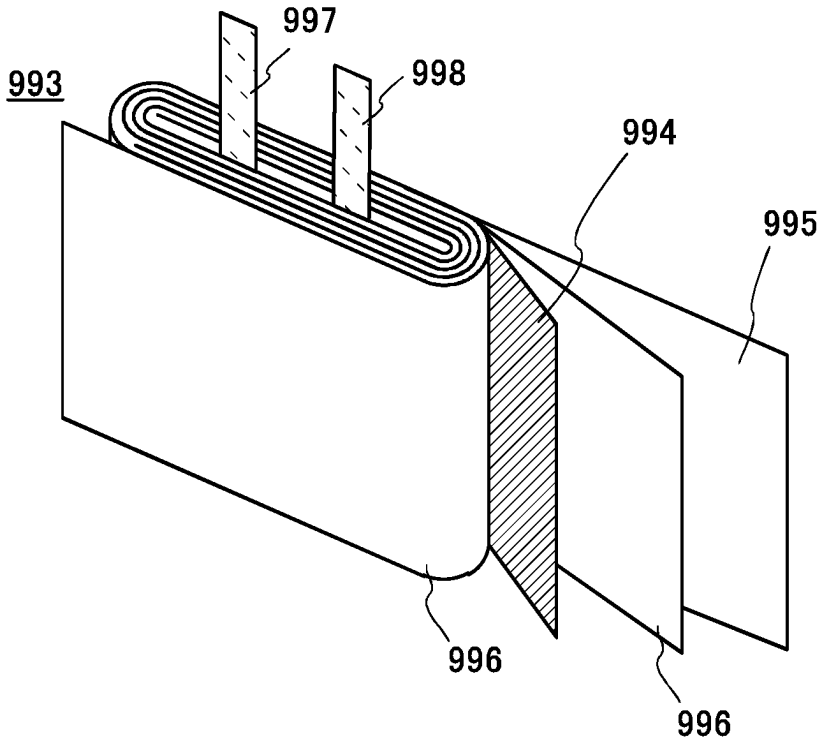


FIG. 17B

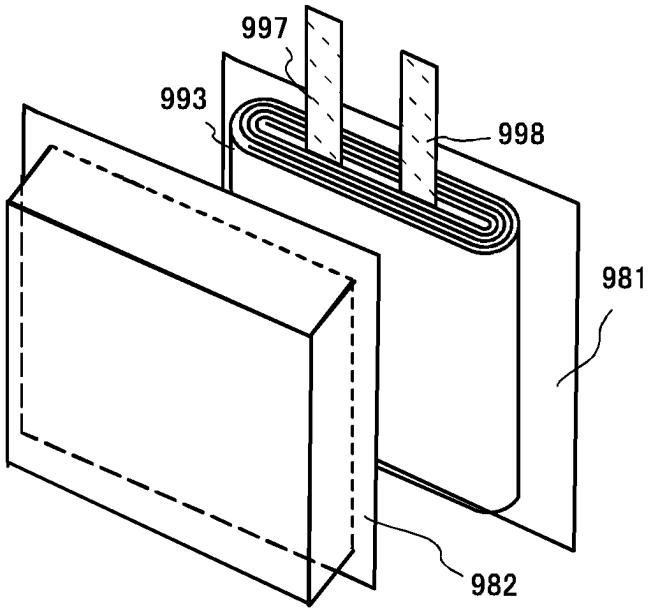


FIG. 17C

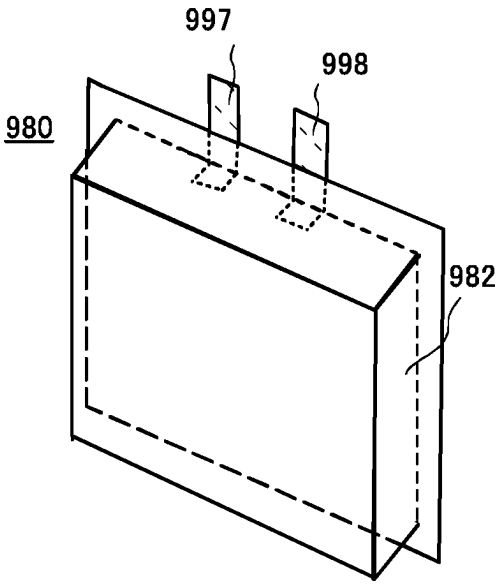


FIG. 18A

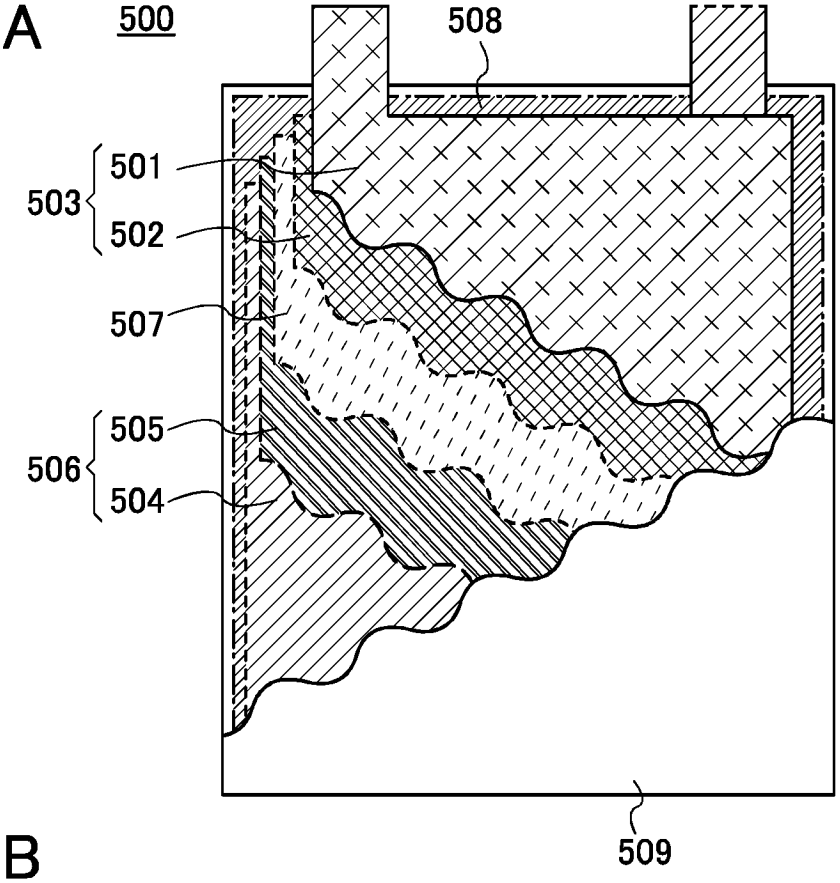


FIG. 18B

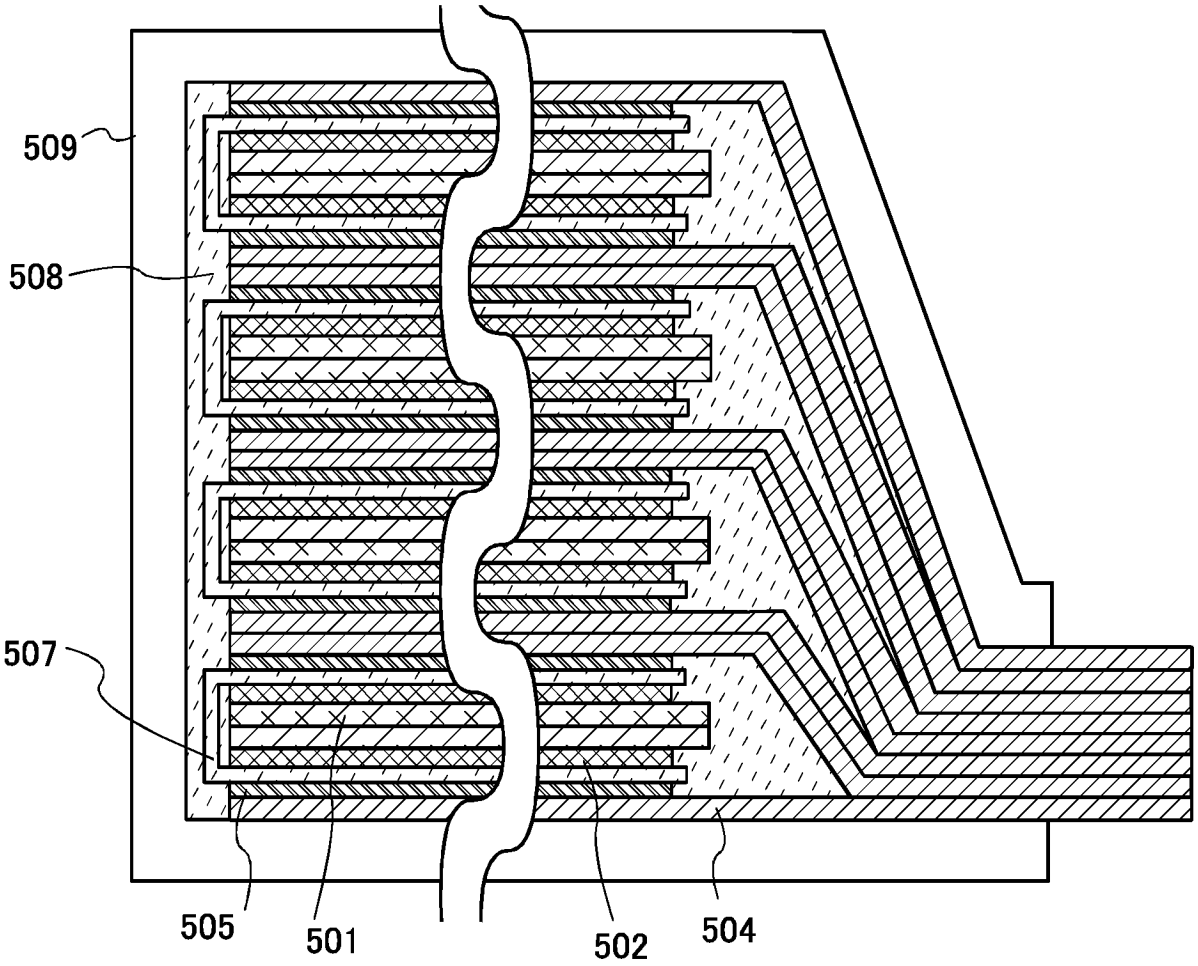


FIG. 19

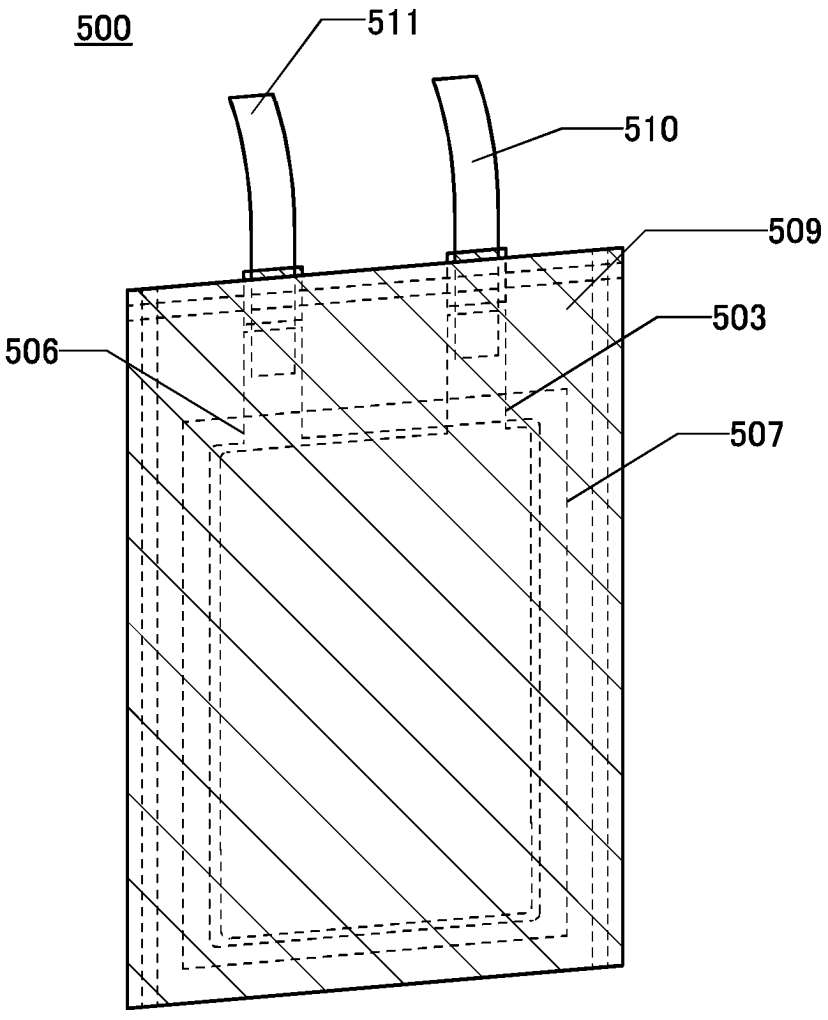


FIG. 20

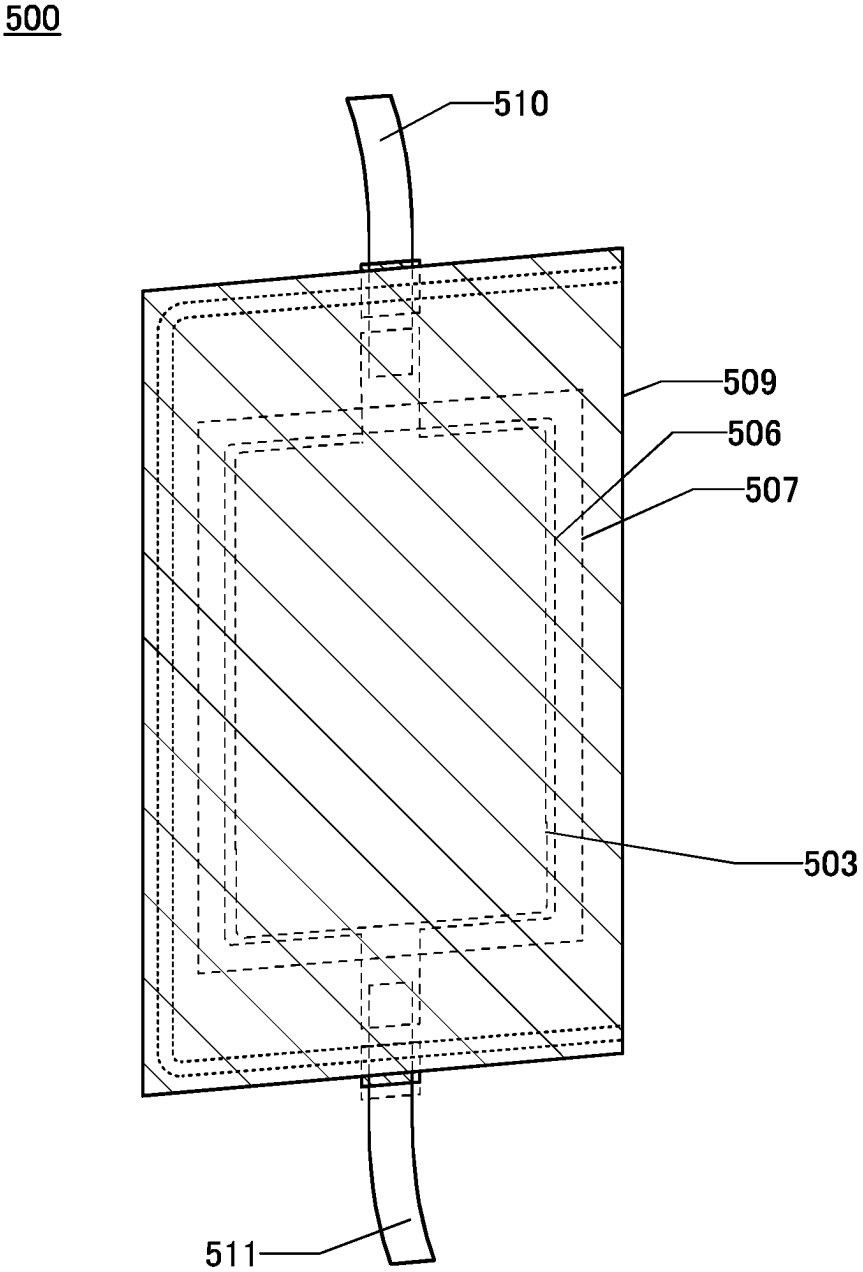


FIG. 21A

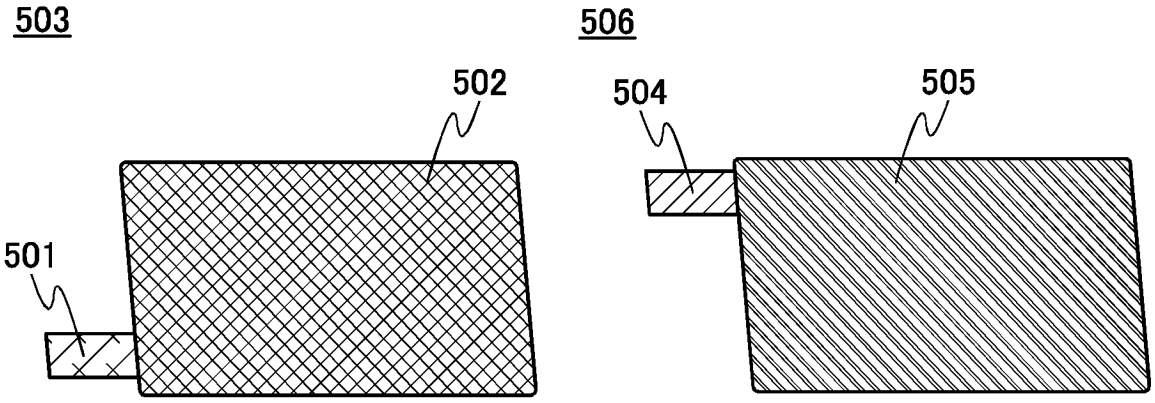


FIG. 21B

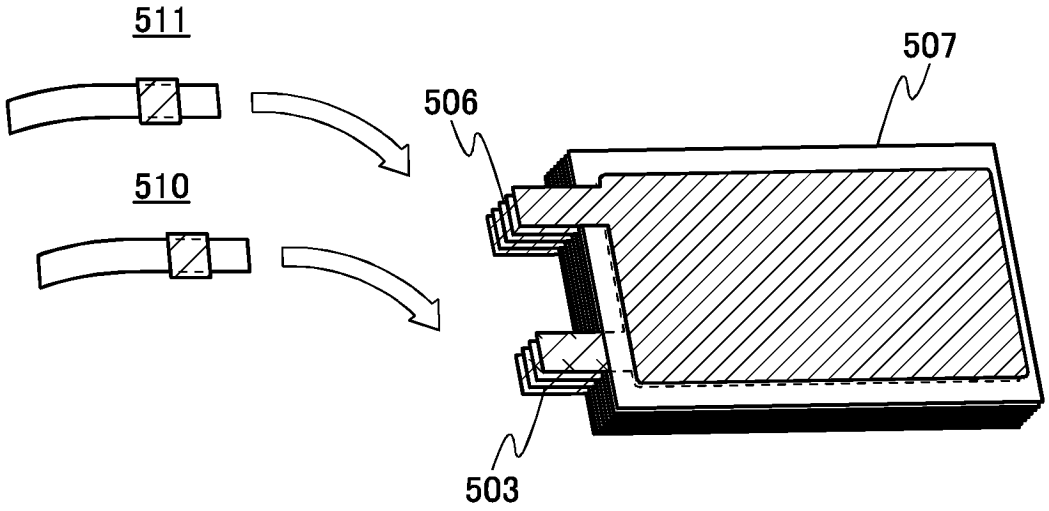


FIG. 21C

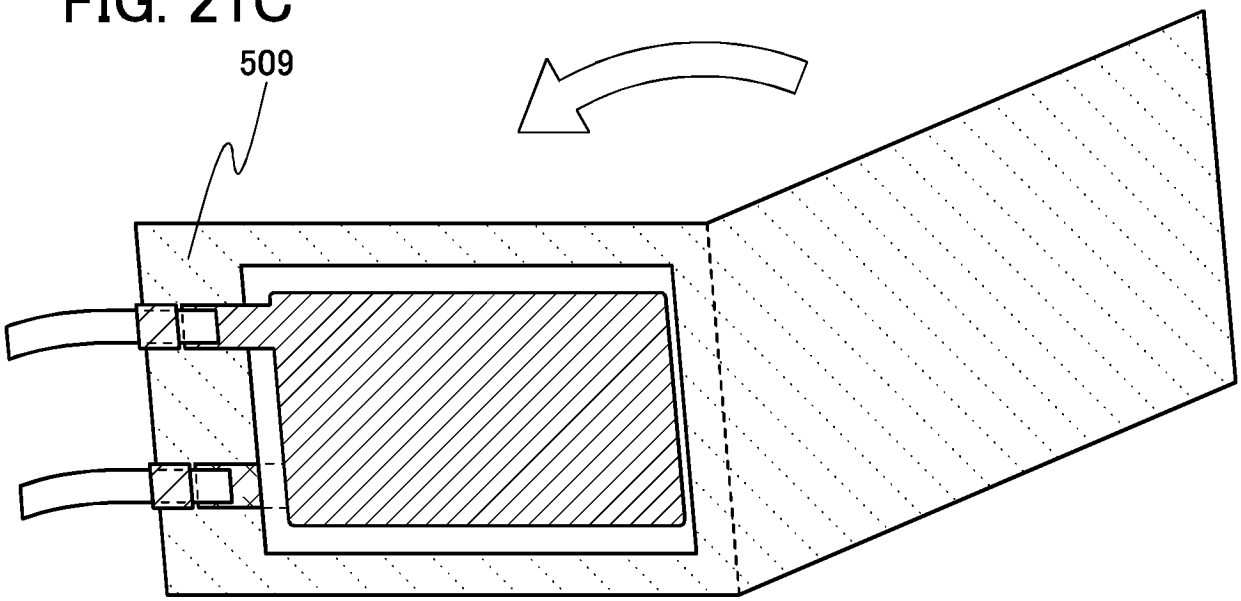


FIG. 22A

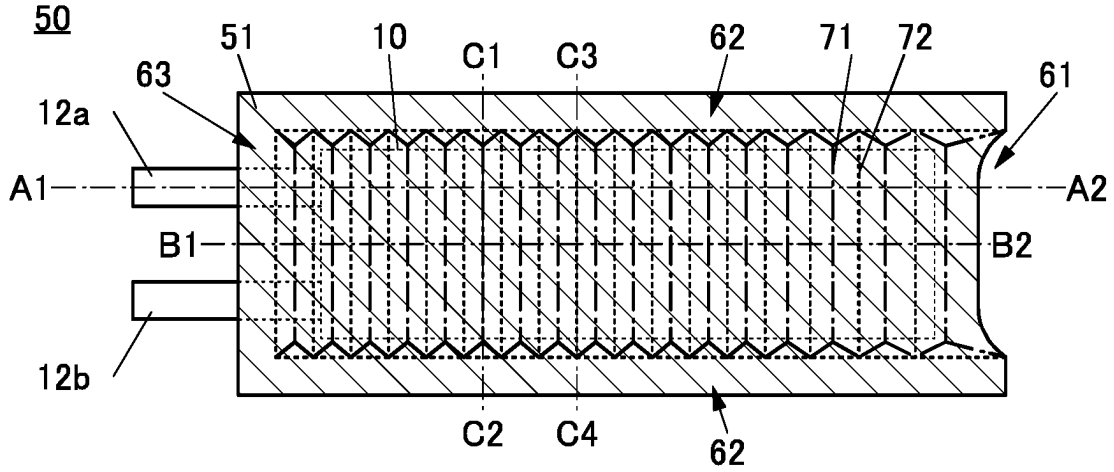


FIG. 22B1

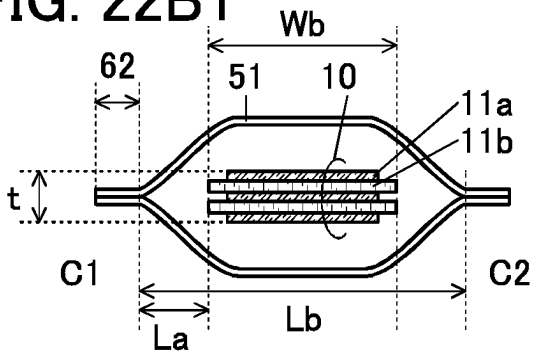


FIG. 22B2

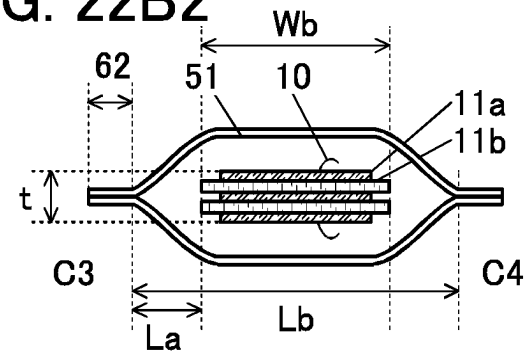


FIG. 22C

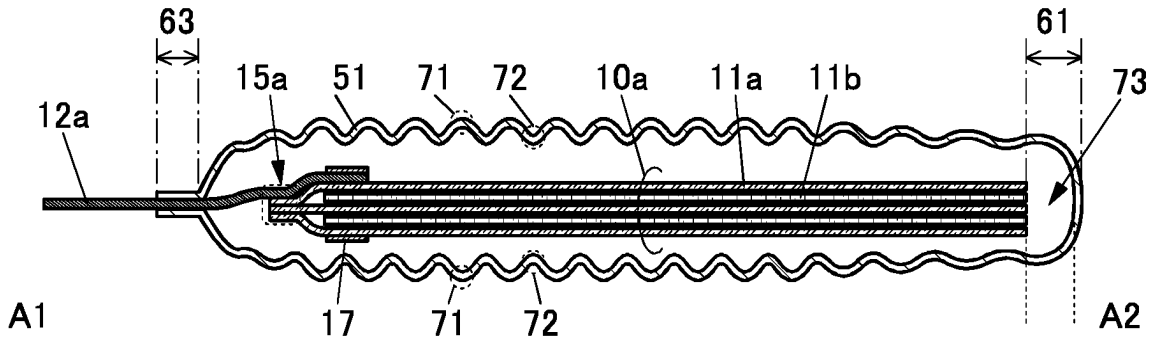


FIG. 22D

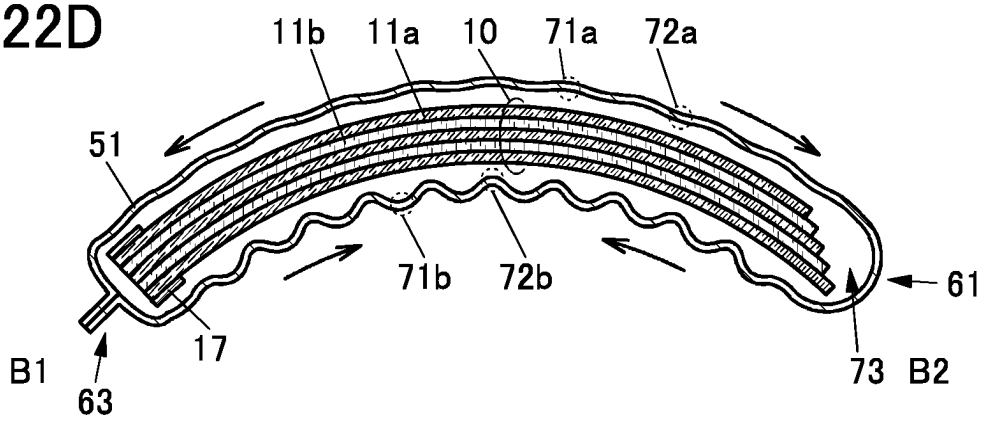


FIG. 23A

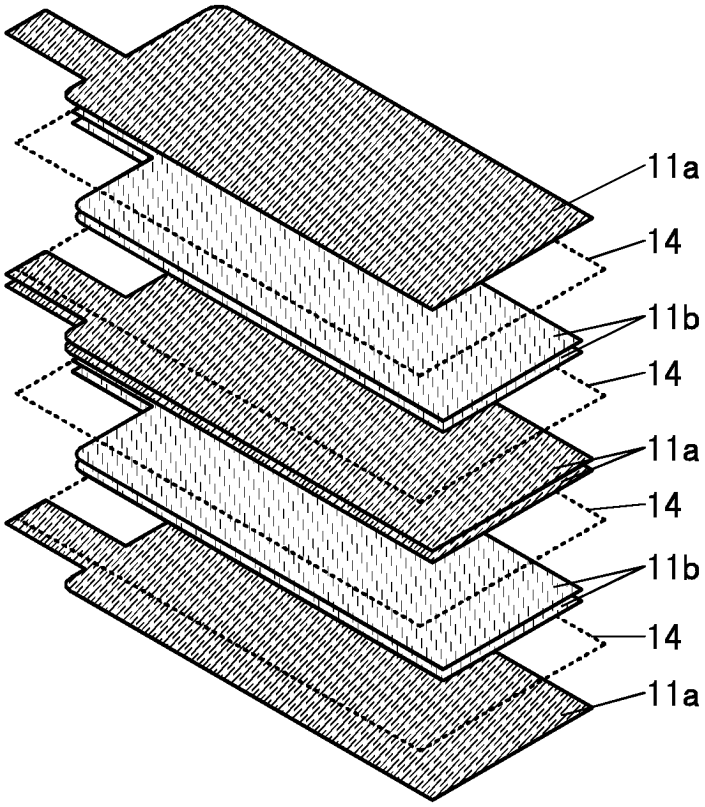


FIG. 23B

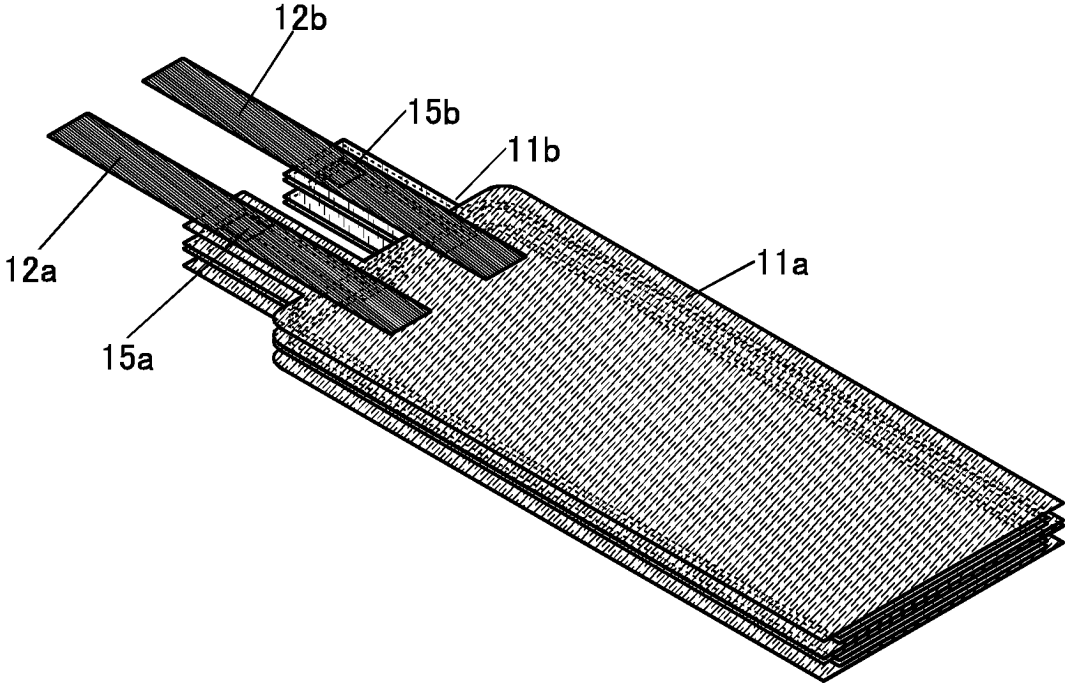


FIG. 24A

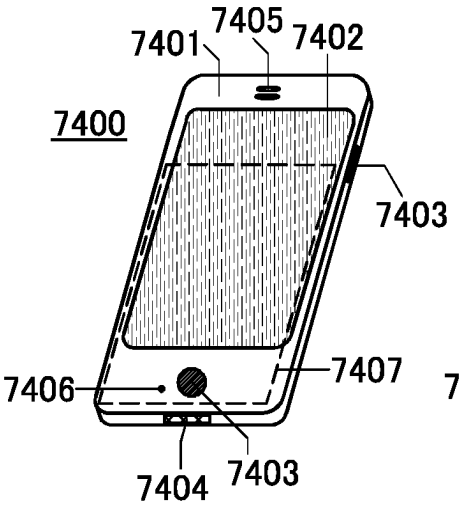


FIG. 24B

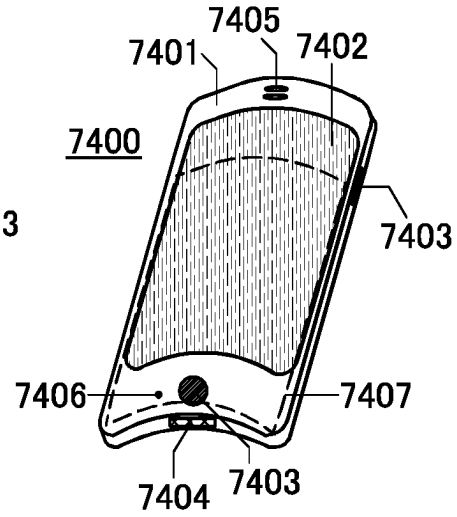


FIG. 24C

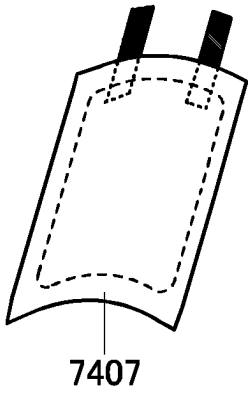


FIG. 24D

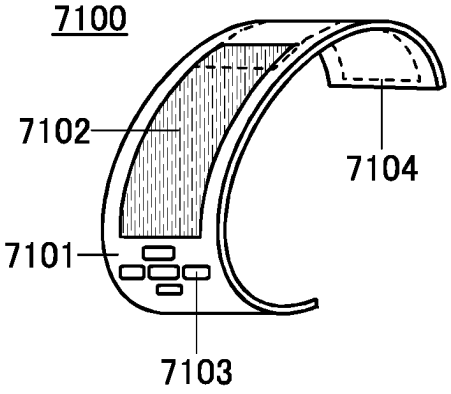


FIG. 24E

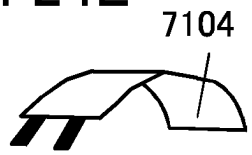


FIG. 24F

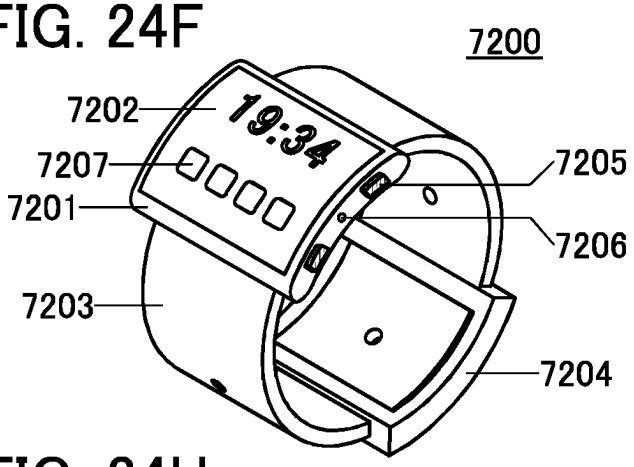


FIG. 24G

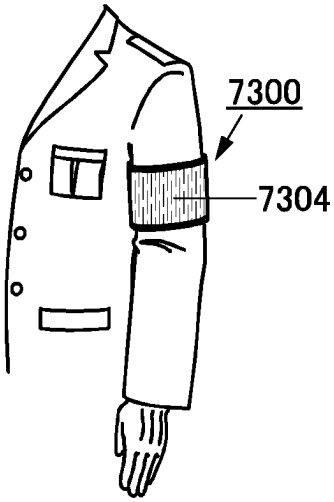


FIG. 24H

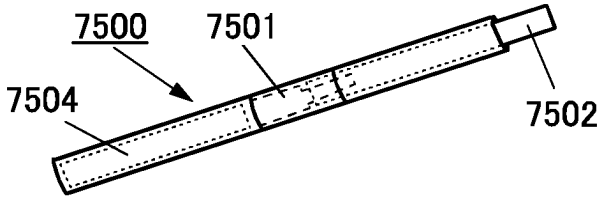


FIG. 25A

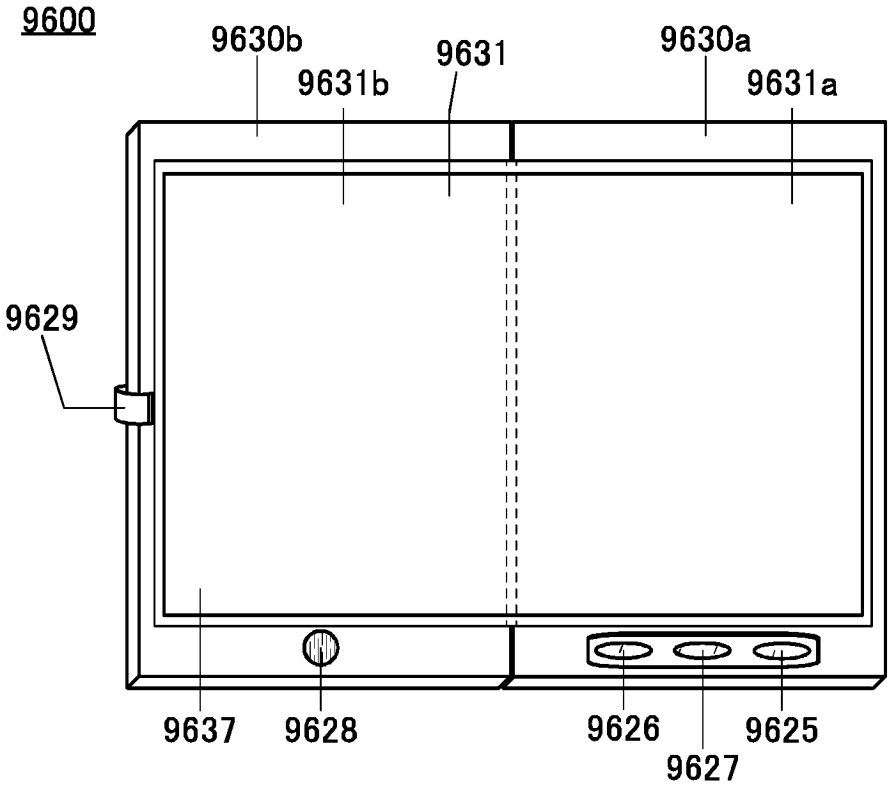


FIG. 25B

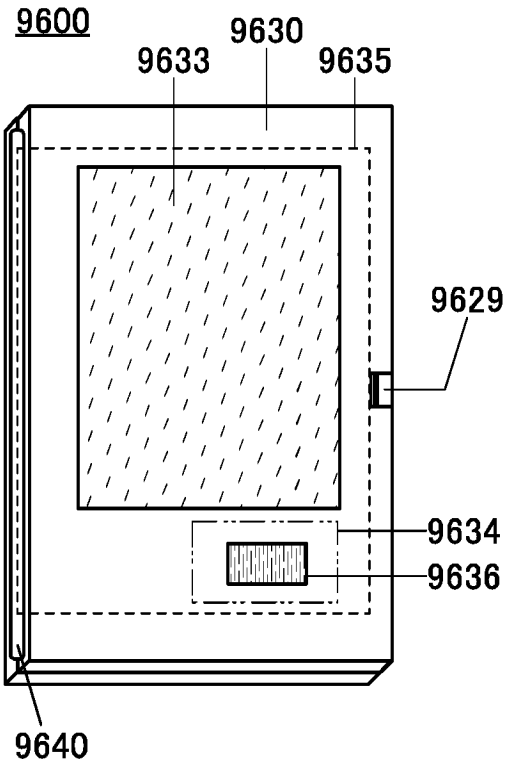
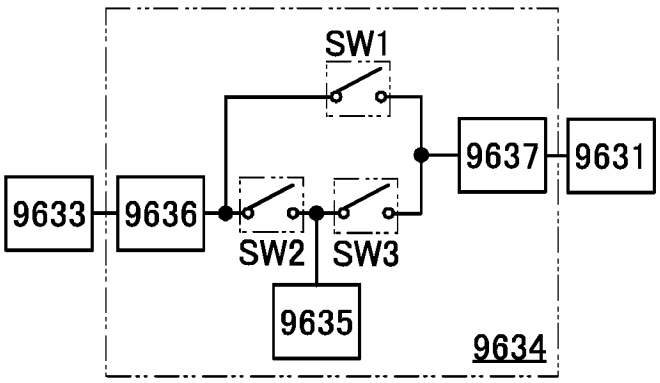


FIG. 25C



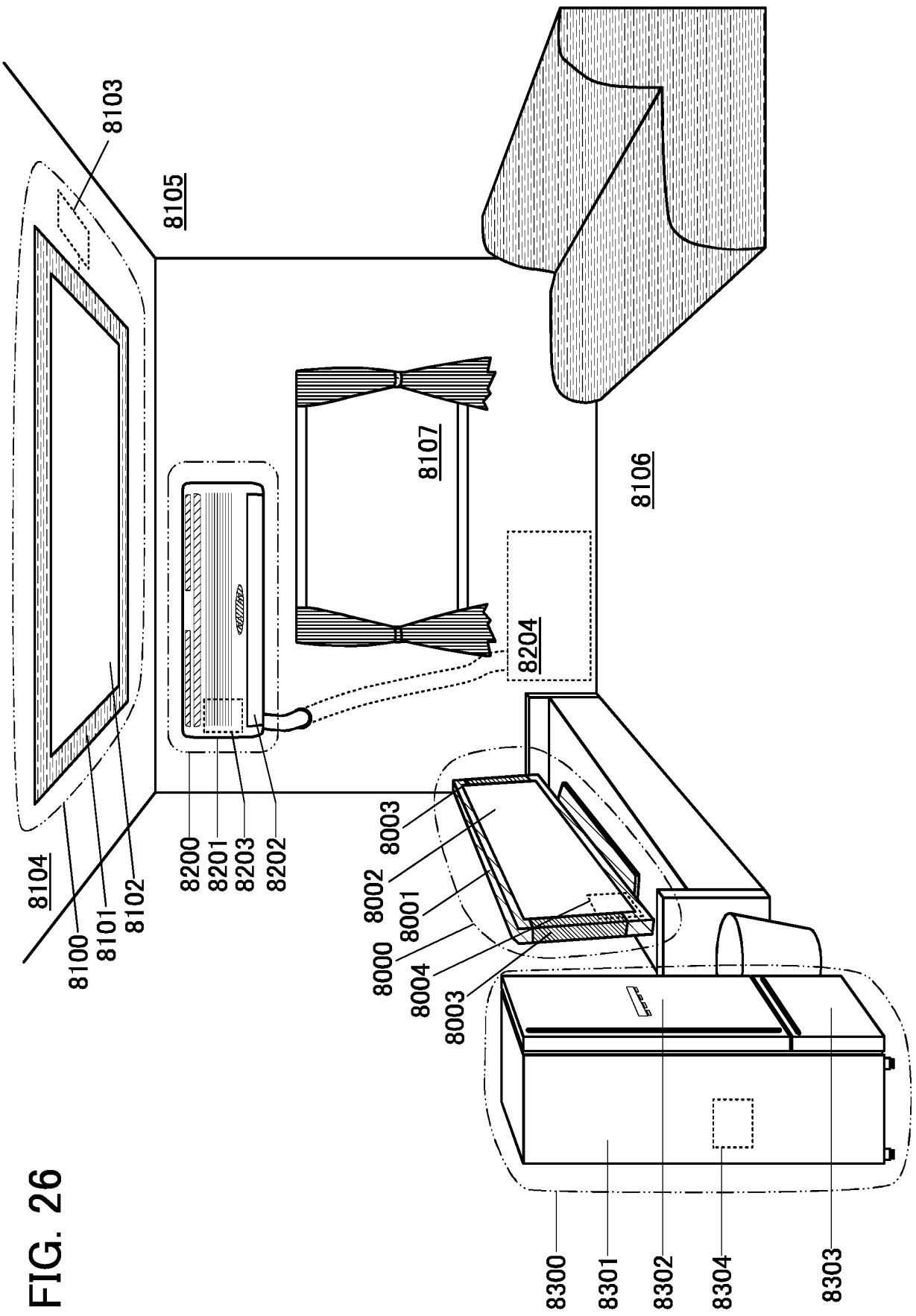

8103
8105
8107
8106
8204
8104
8100
8101
8102
8200
8201
8203
8202
8003
8002
8001
8000
8004
8003
8300
8301
8302
8304
8303

FIG. 26

FIG. 27A

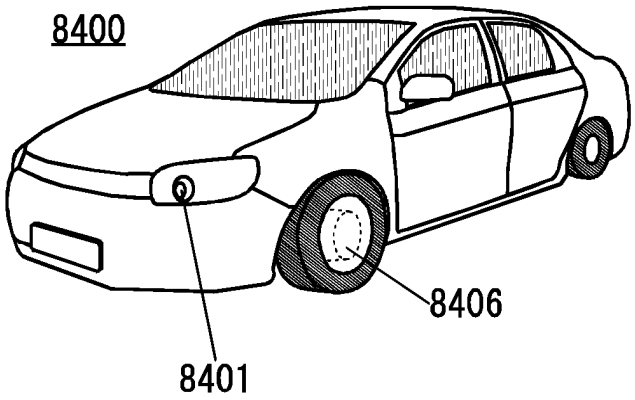


FIG. 27B

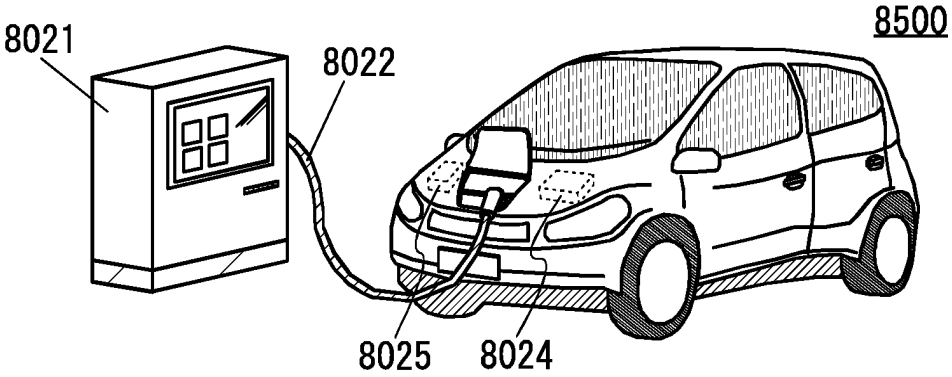


FIG. 27C

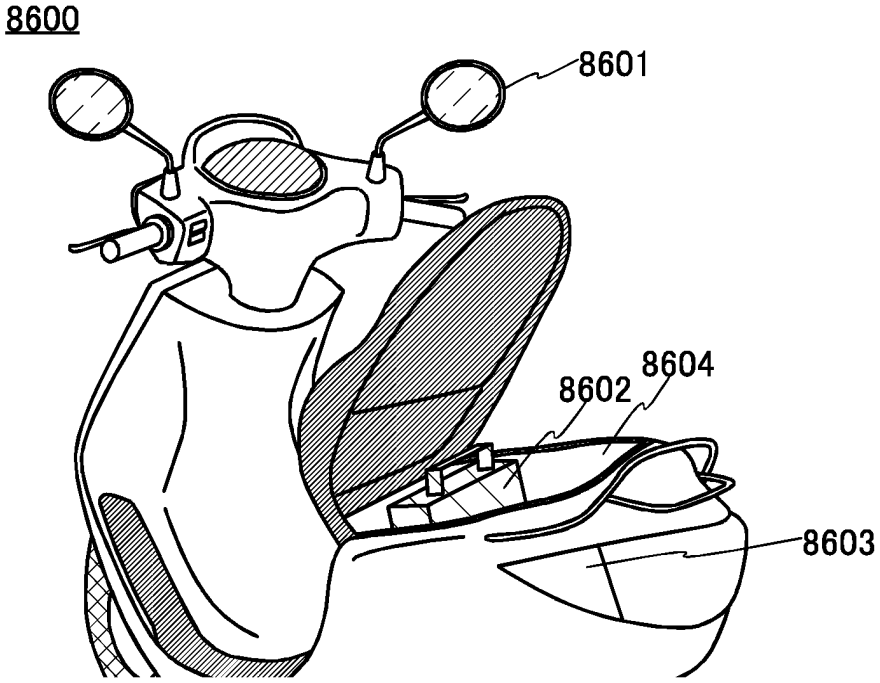


FIG. 28

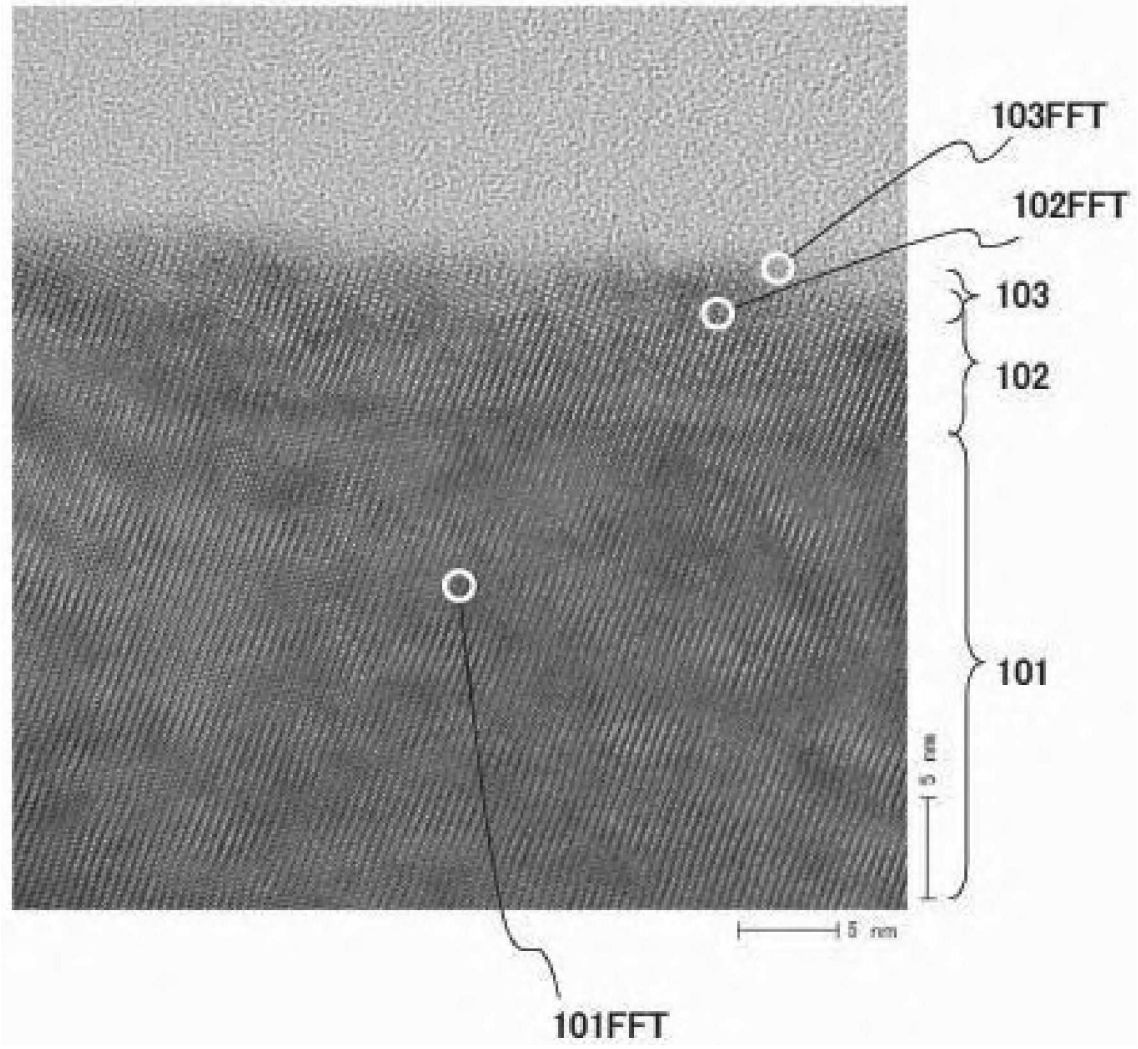


FIG. 29A1



FIG. 29A2



FIG. 29B1



FIG. 29B2



FIG. 29C1



FIG. 29C2



FIG. 30A1

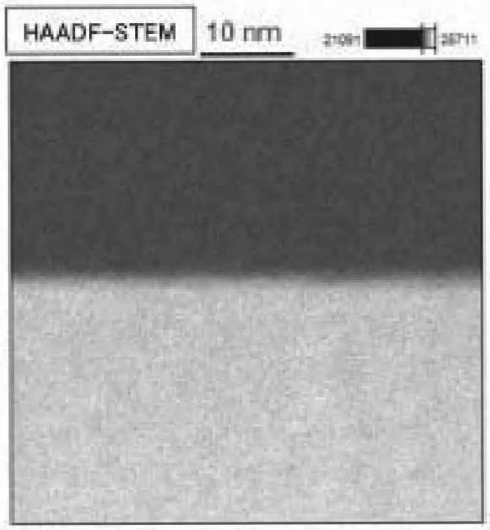


FIG. 30A2

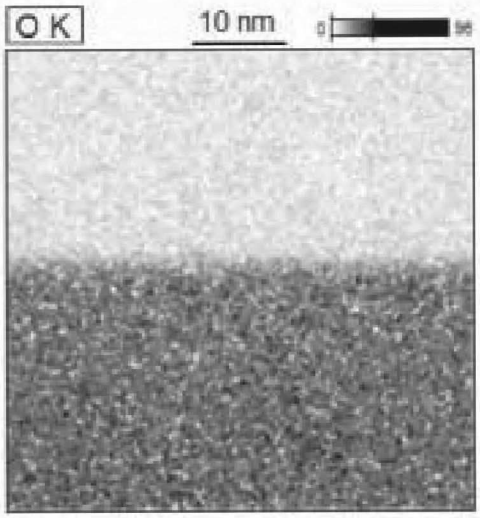


FIG. 30B1

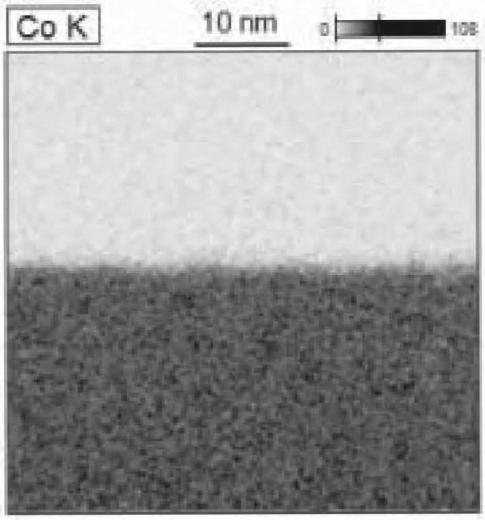


FIG. 30B2

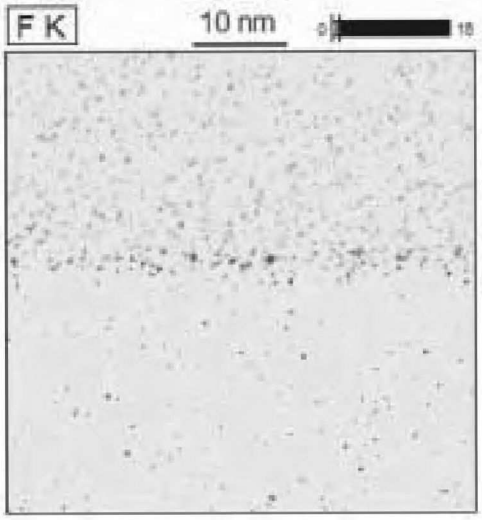


FIG. 30C1

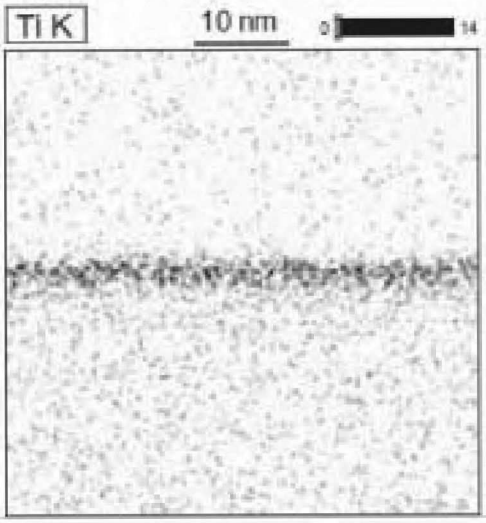


FIG. 30C2

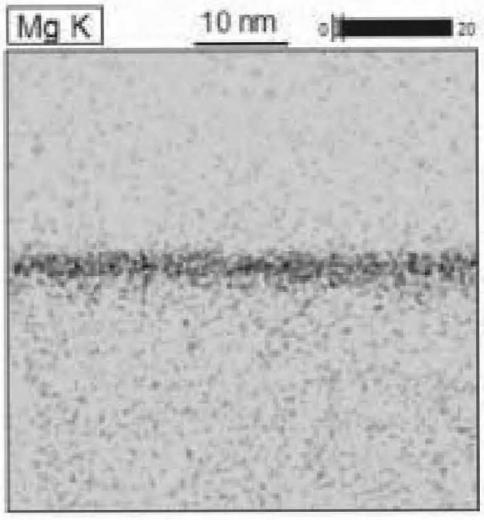


FIG. 31A1

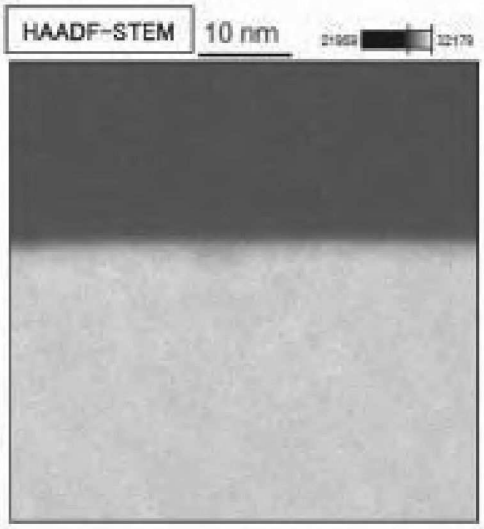


FIG. 31A2

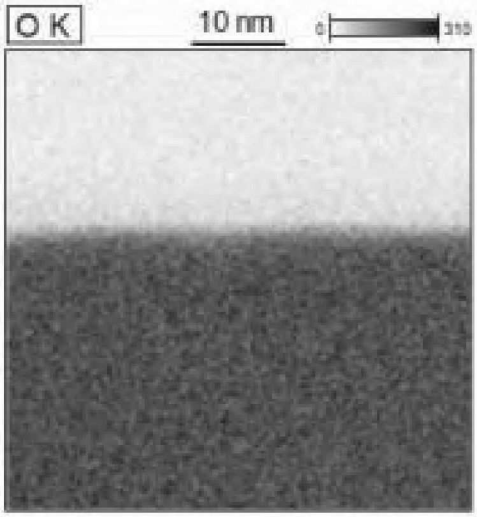


FIG. 31B1

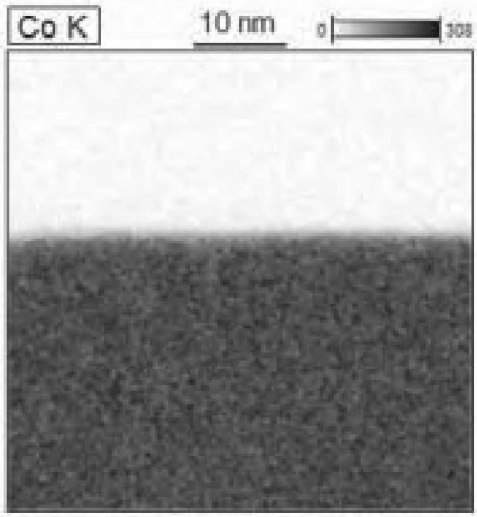


FIG. 31B2

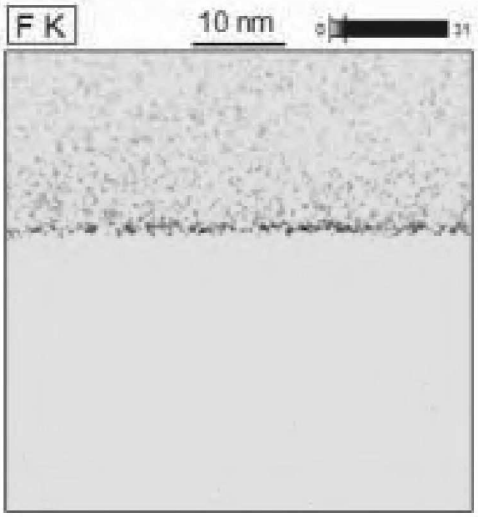


FIG. 31C1

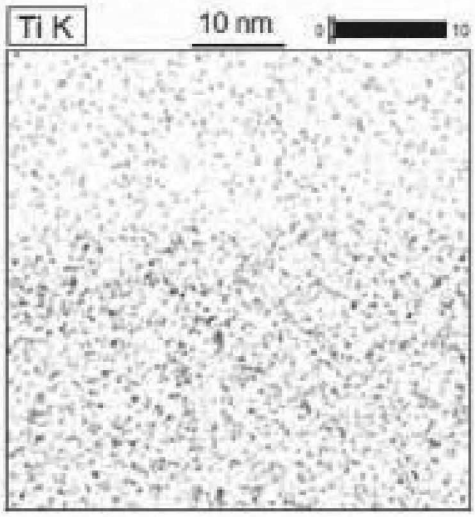


FIG. 31C2

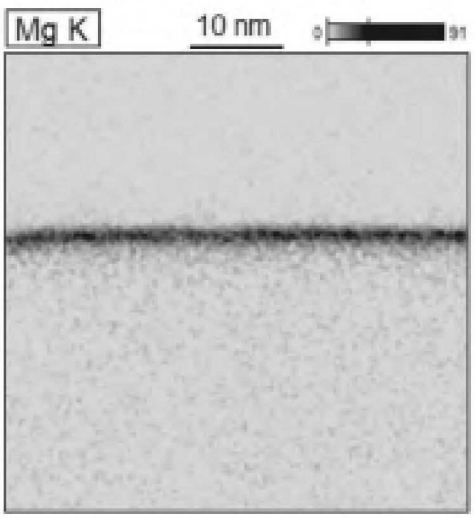


FIG. 32

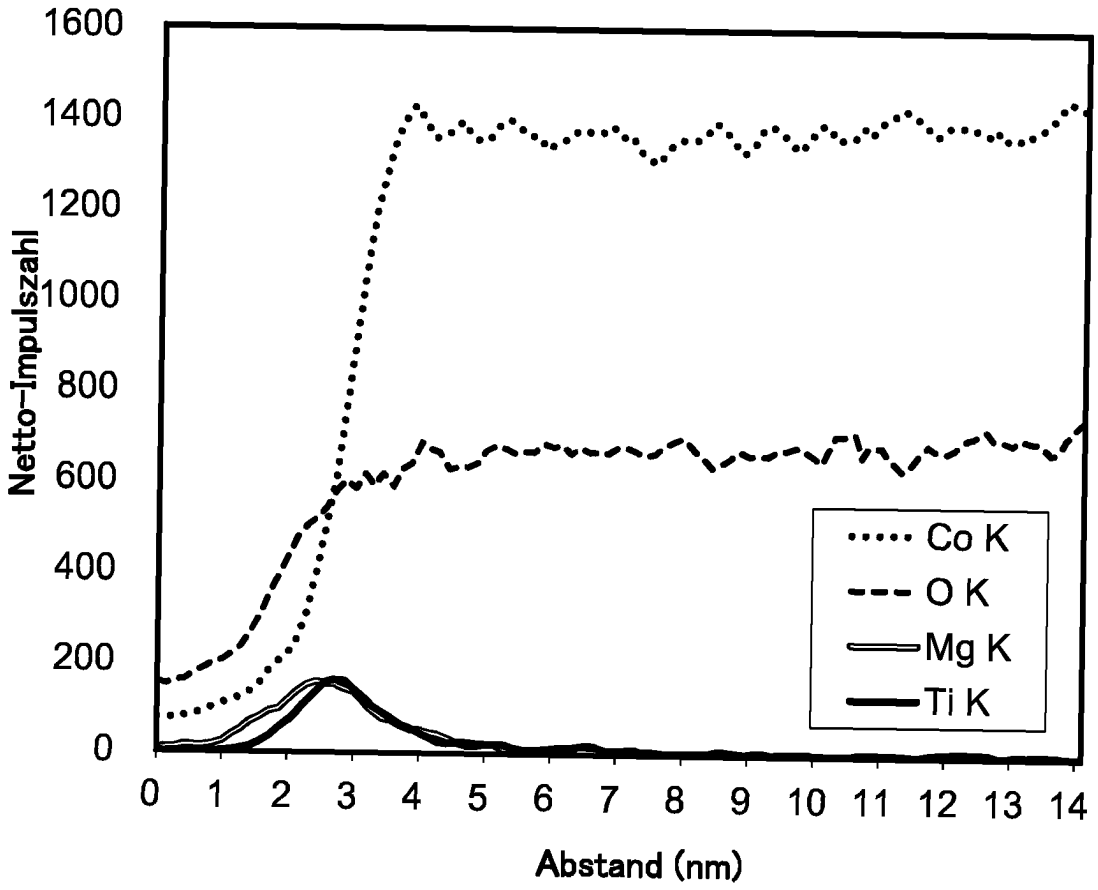

1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
Netto-Impulszahl
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14
Abstand (nm)
Co K
O K
Mg K
Ti K

FIG. 33

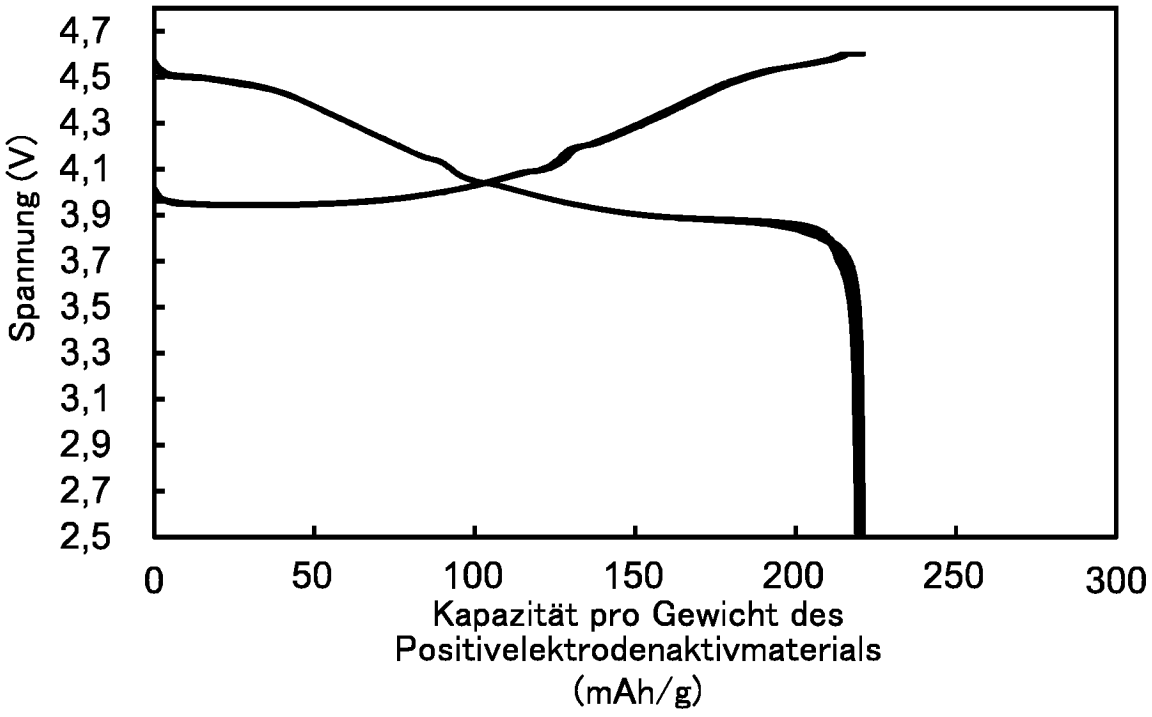

4,7
4,5
4,3
4,1
3,9
3,7
3,5
3,3
3,1
2,9
2,7
2,5
Spannung (V)
0
50
100
150
200
250
300
Kapazität pro Gewicht des Positivelektrodenaktivmaterials (mAh/g)

FIG. 34

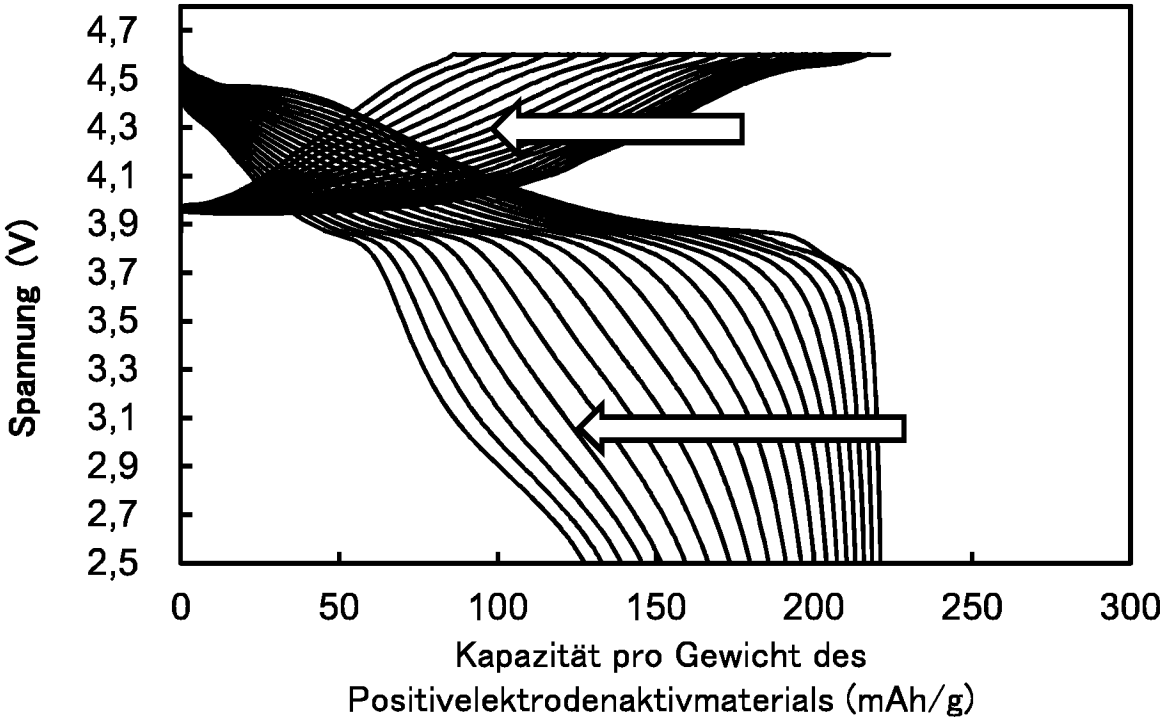

4,7
4,5
4,3
4,1
3,9
3,7
3,5
3,3
3,1
2,9
2,7
2,5
Spannung (V)
0
50
100
150
200
250
300
Kapazität pro Gewicht des
Positivelektrodenaktivmaterials (mAh/g)

FIG. 35

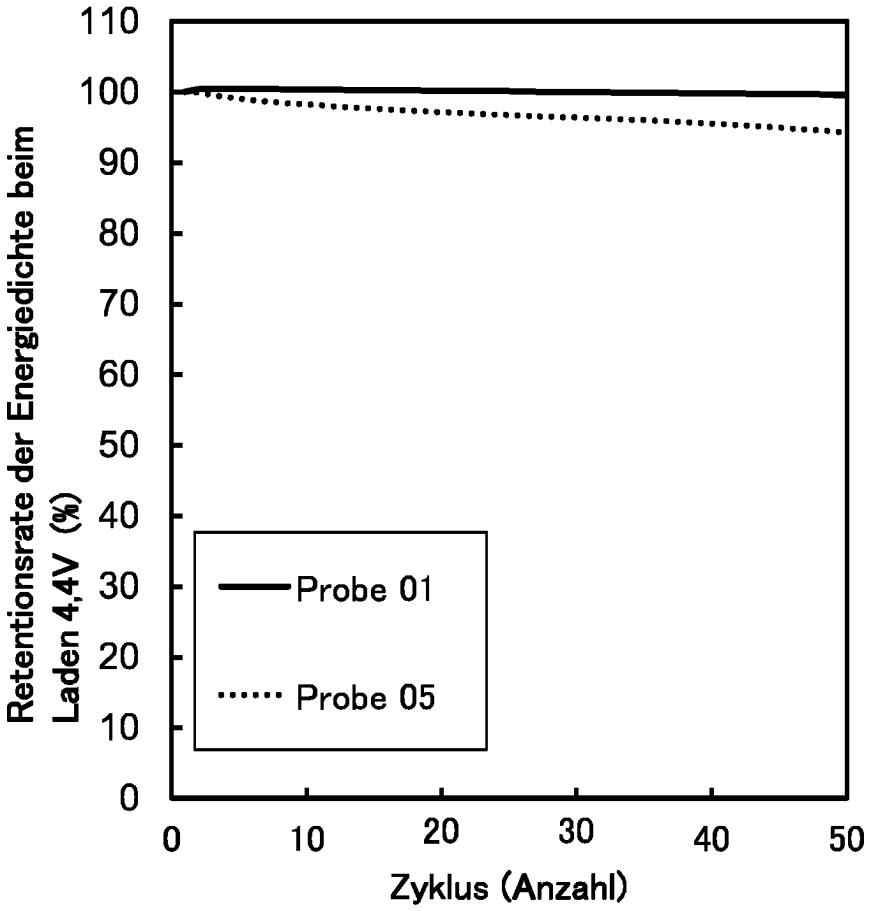
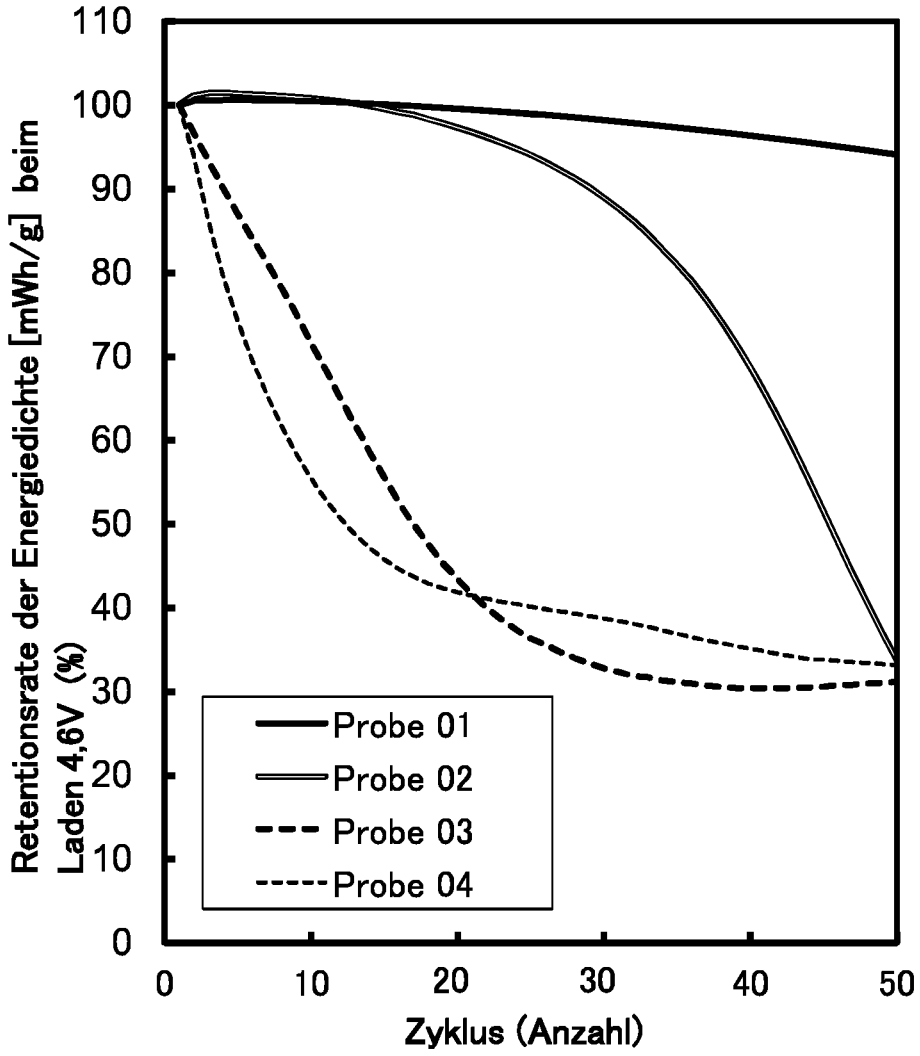

110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
Retentionsrate der Energiedichte beim Laden 4,4V (%)
0
10
20
30
40
50
Zyklus (Anzahl)
Probe 01
Probe 05

FIG. 36


Retentionsrate der Energiedichte [mWh/g] beim Laden 4,6V (%)
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
Zyklus (Anzahl)
Probe 01
Probe 02
Probe 03
Probe 04

vor der Ti-Erwärmung (Probe 06)

FIG. 37A

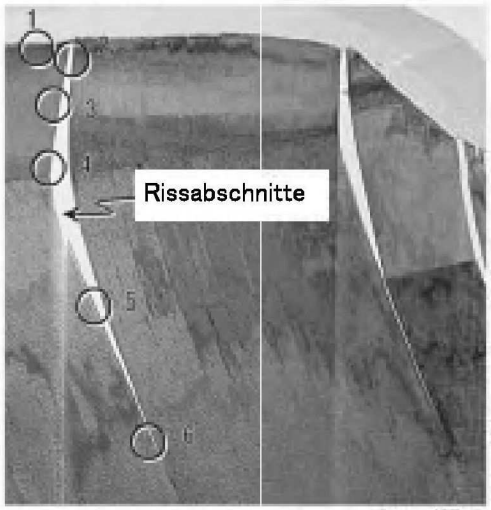
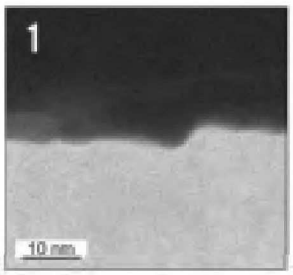


FIG. 37B1



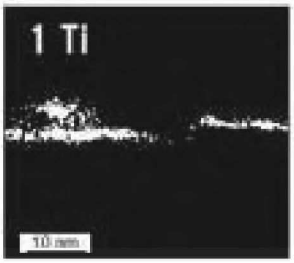
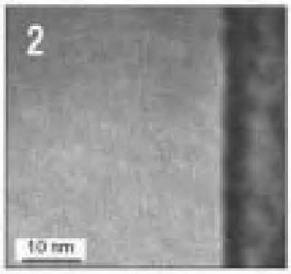


FIG. 37B2

FIG. 37C1



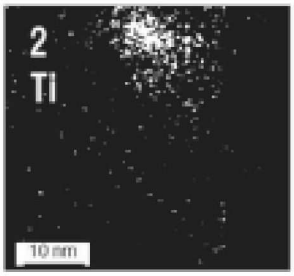
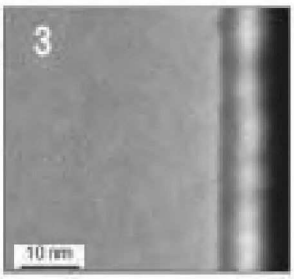


FIG. 37C2

FIG. 37D1



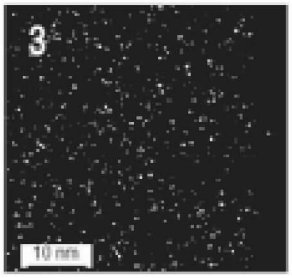
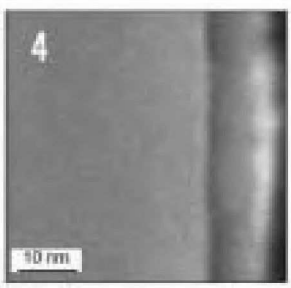


FIG. 37D2

FIG. 37E1



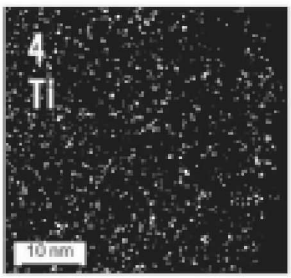


FIG. 37E2

nach der Ti-Erwärmung (Probe 07)

FIG. 38A

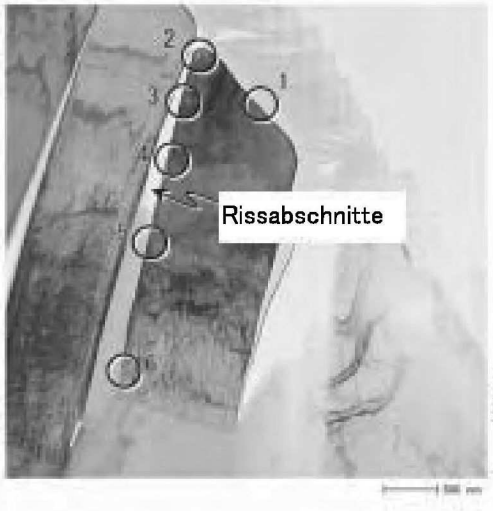
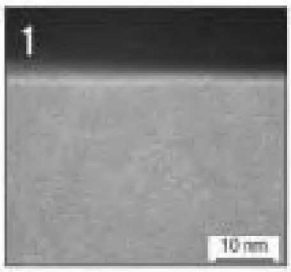


FIG. 38B1



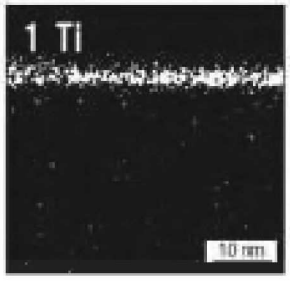
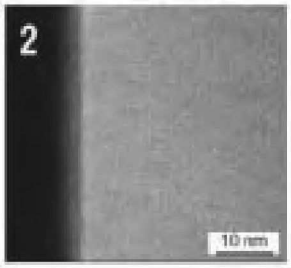


FIG. 38B2

FIG. 38C1



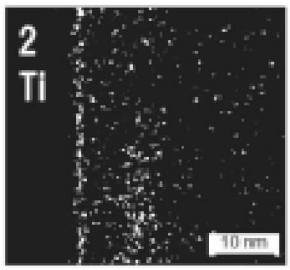
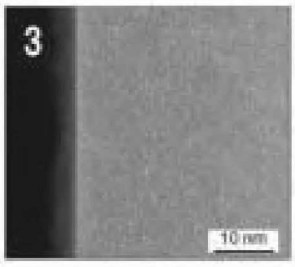


FIG. 38C2

FIG. 38D1



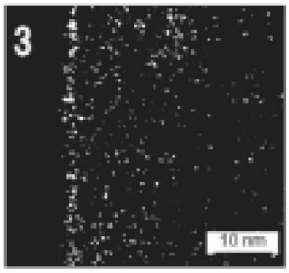
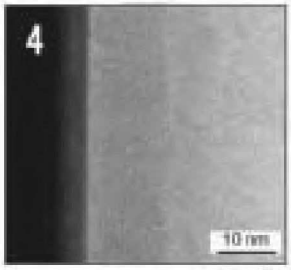


FIG. 38D2

FIG. 38E1



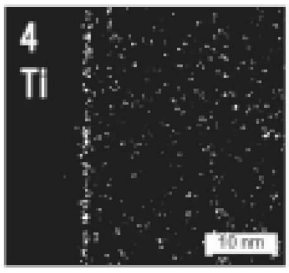


FIG. 38E2

vor der Mg-Erwärmung (Probe 06)

FIG. 39A

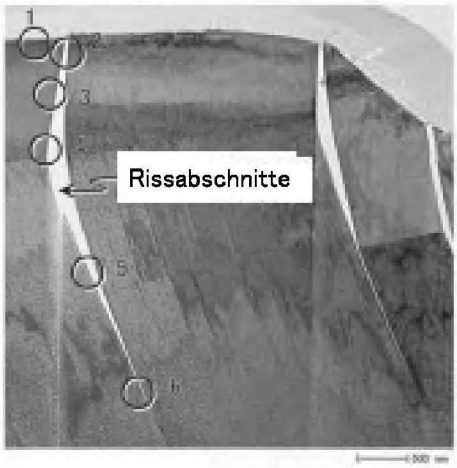
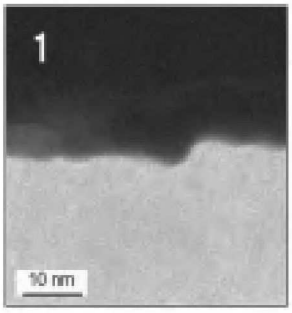


FIG. 39B1



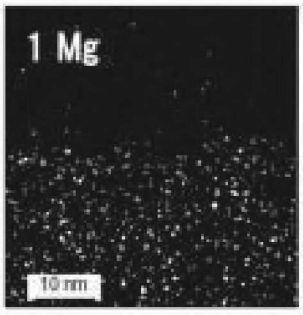
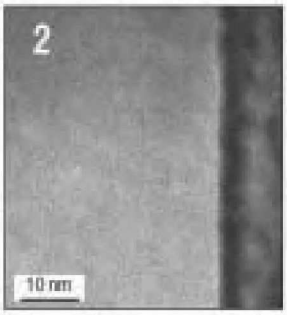


FIG. 39B2

FIG. 39C1



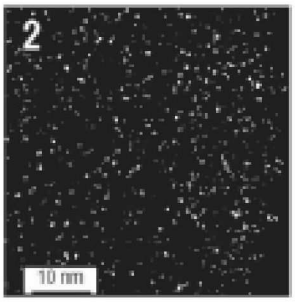
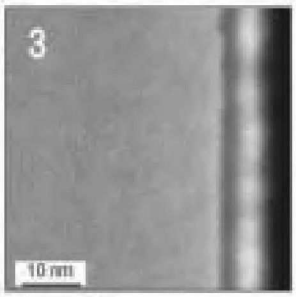


FIG. 39C2

FIG. 39D1



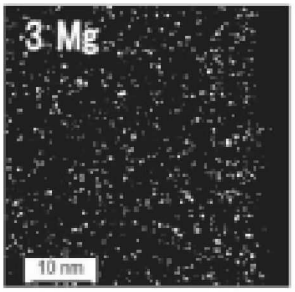
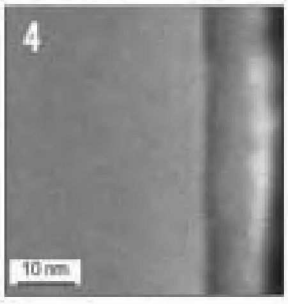


FIG. 39D2

FIG. 39E1



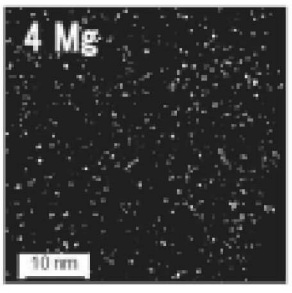


FIG. 39E2

nach der Mg-Erwärmung (Probe 07)

FIG. 40A

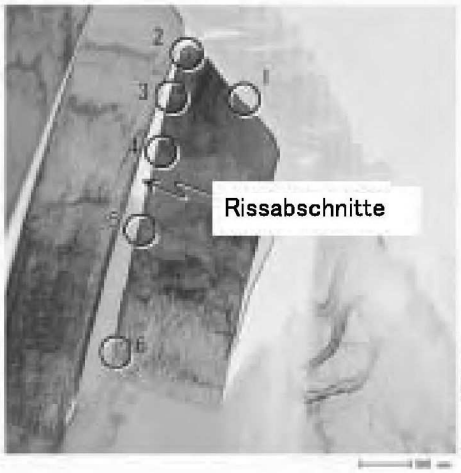
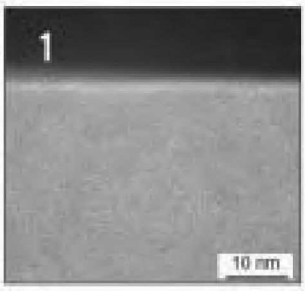


FIG. 40B1



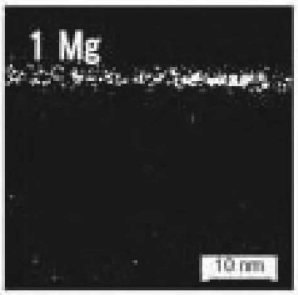
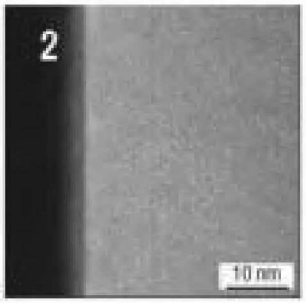


FIG. 40B2

FIG. 40C1



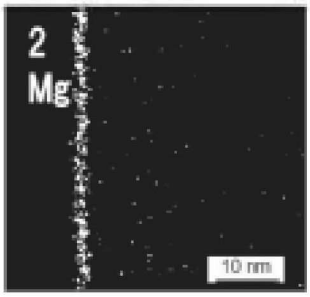
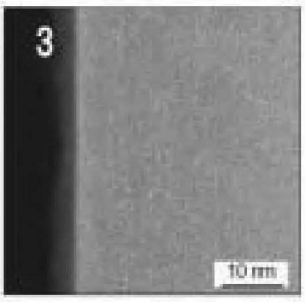


FIG. 40C2

FIG. 40D1



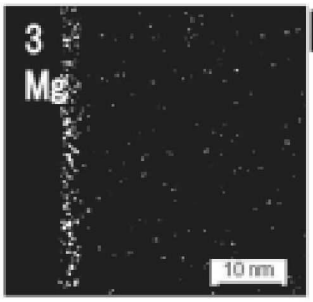
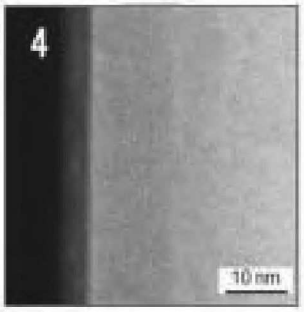


FIG. 40D2

FIG. 40E1



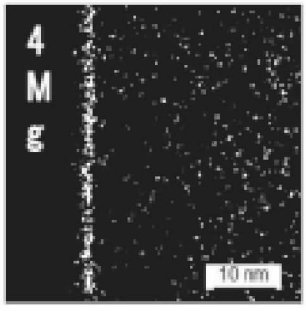


FIG. 40E2

FIG. 41A

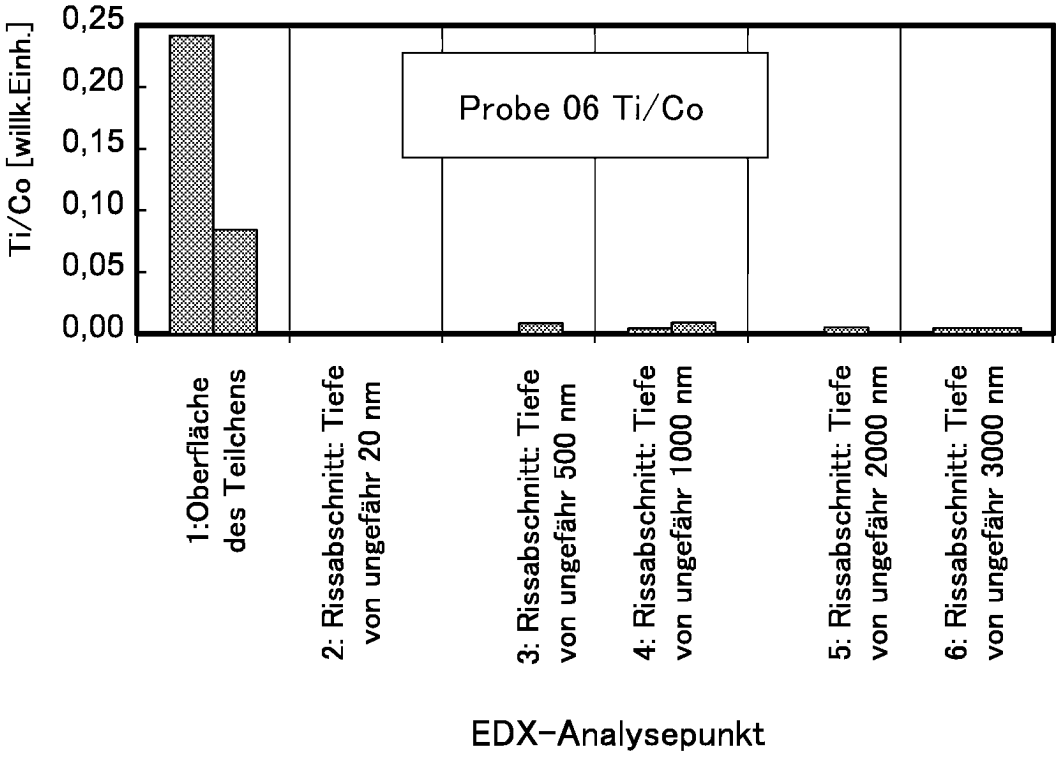


FIG. 41B

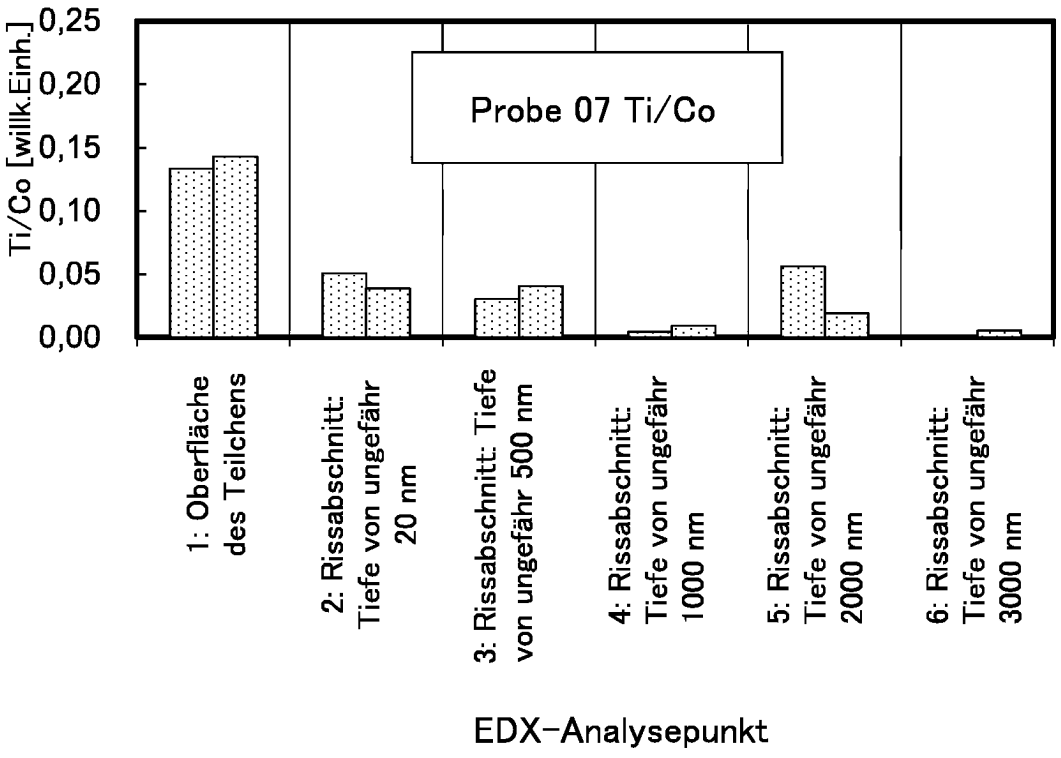


FIG. 42A

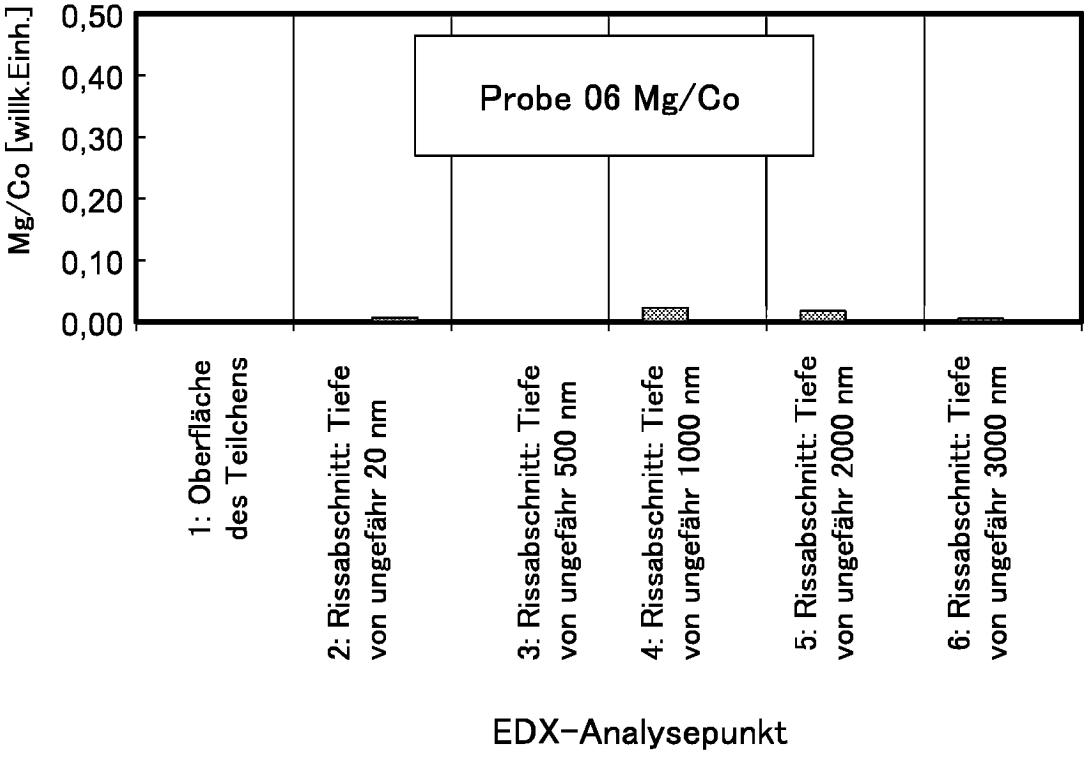


FIG. 42B

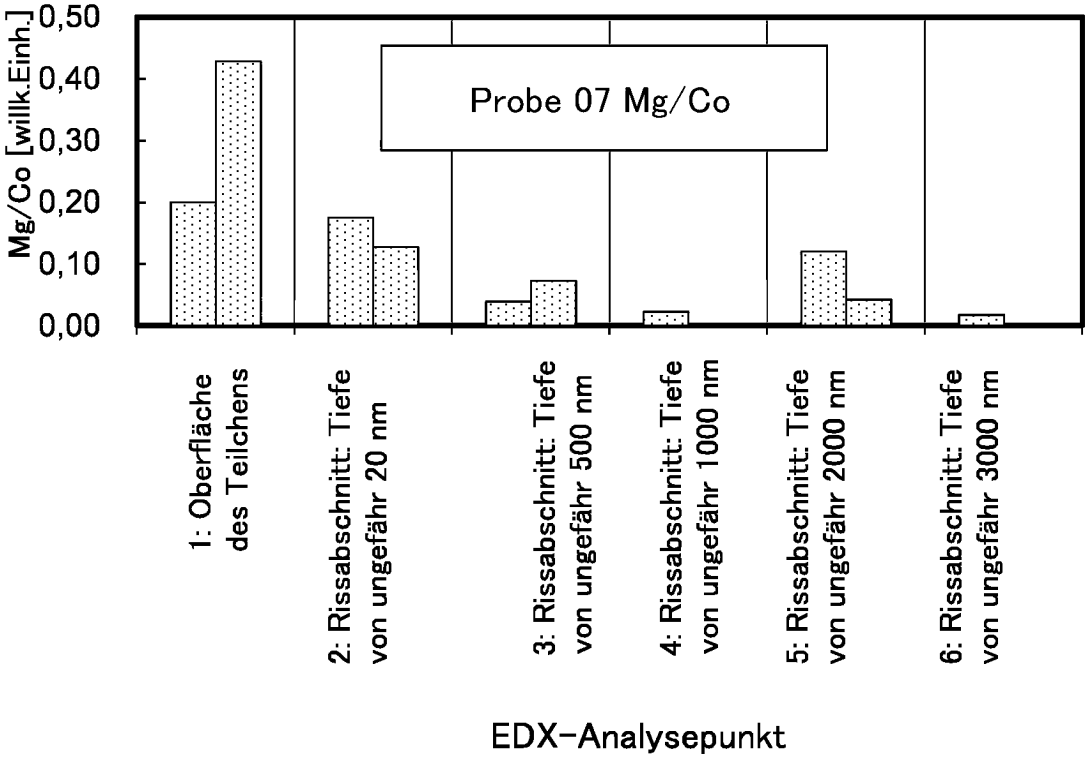


FIG. 43

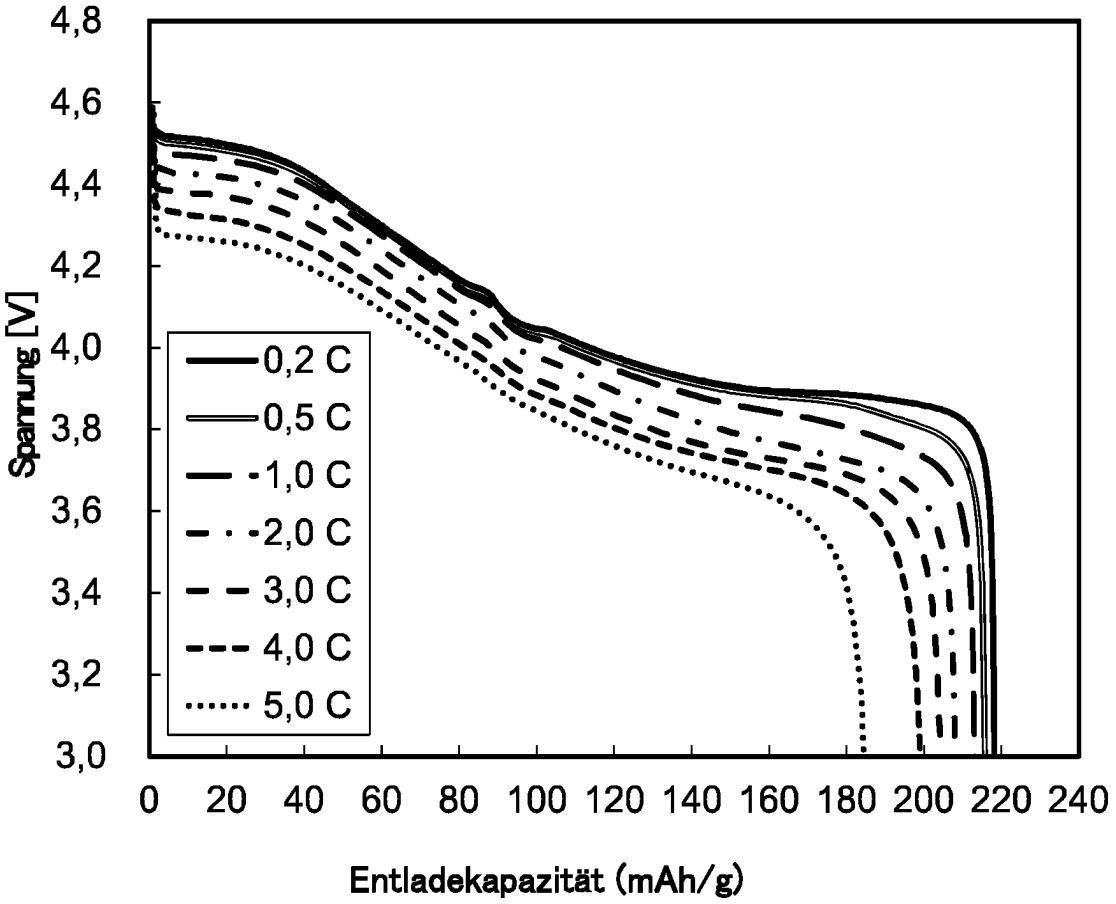

4,8
4,6
4,4
4,2
4,0
3,8
3,6
3,4
3,2
3,0
Spannung [V]
0,2 C
0,5 C
1,0 C
2,0 C
3,0 C
4,0 C
5,0 C
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
Entladekapazität (mAh/g)

FIG. 44

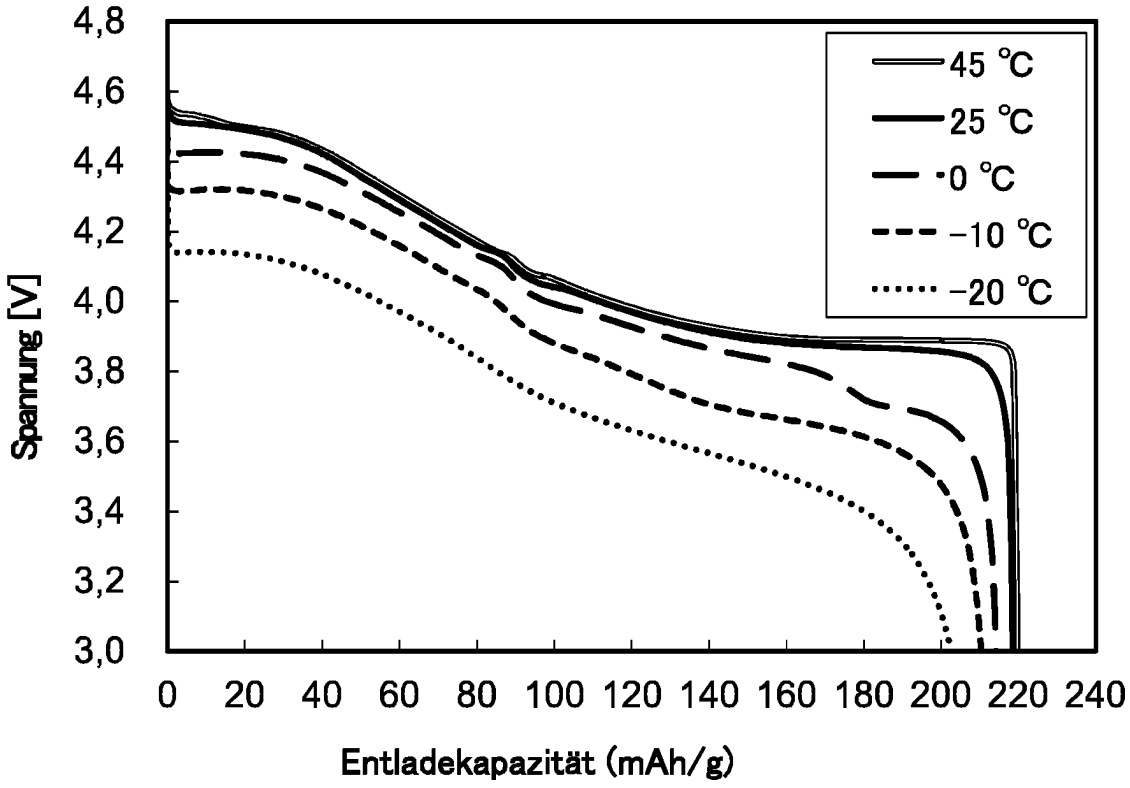

4,8
4,6
4,4
4,2
4,0
3,8
3,6
3,4
3,2
3,0
Spannung [V]
0 20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240
Entladekapazität (mAh/g)
45 °C
25 °C
0 °C
−10 °C
−20 °C

FIG. 45

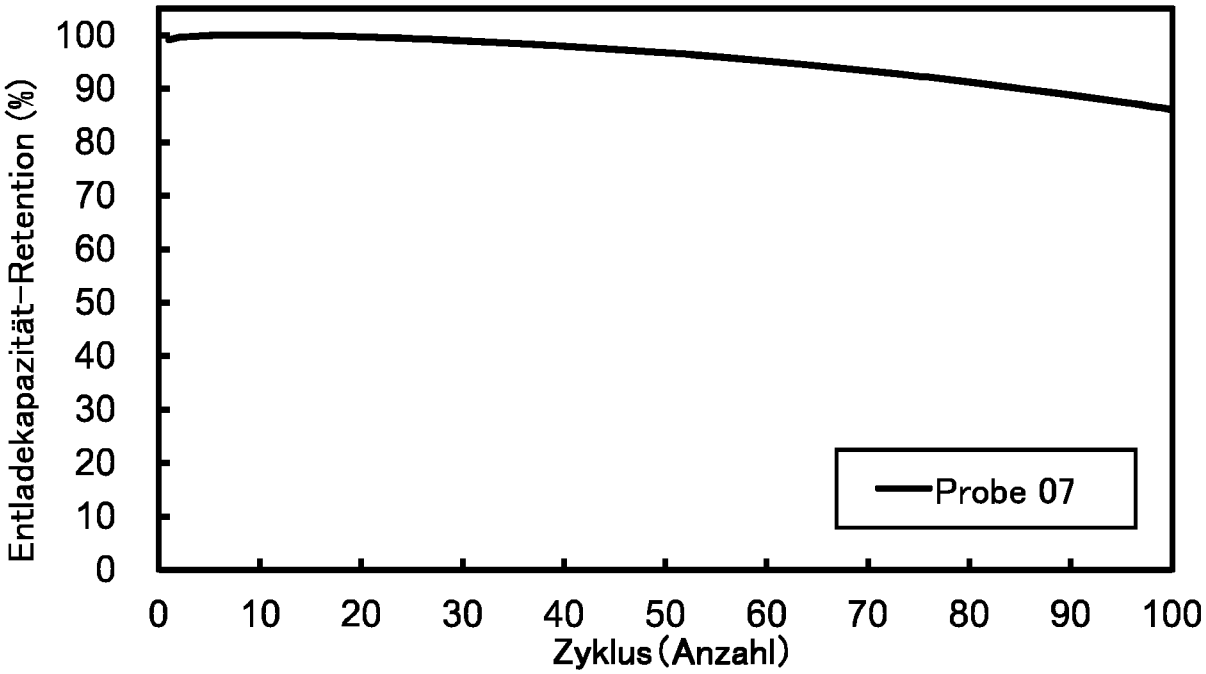

Entladekapazität-Retention (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Zyklus (Anzahl)
Probe 07

FIG. 46A

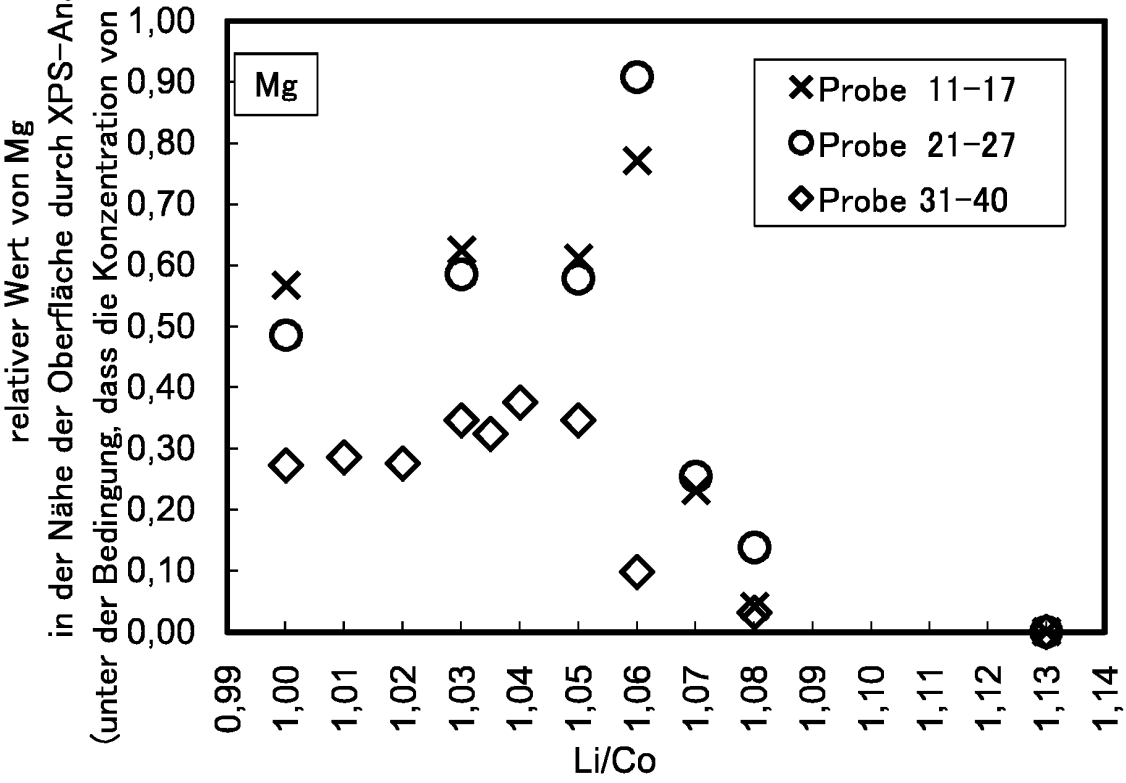


FIG. 46B

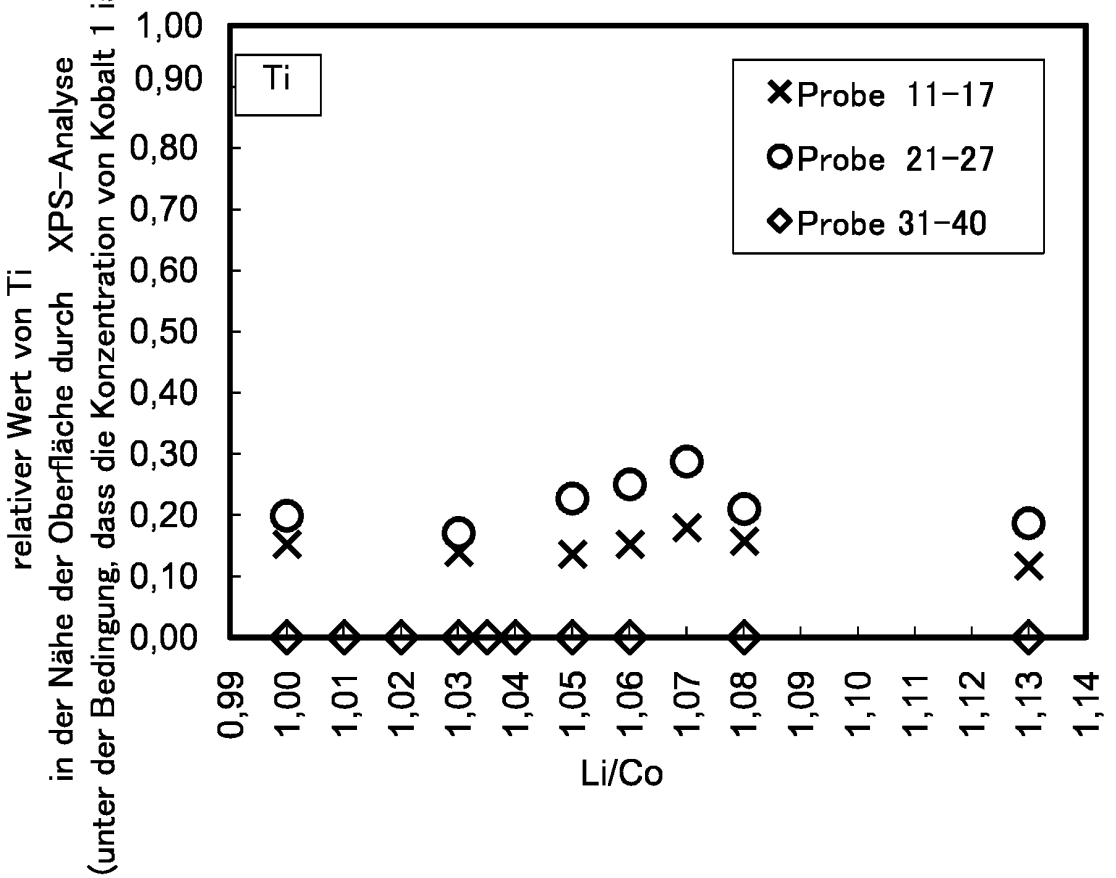


FIG. 47A

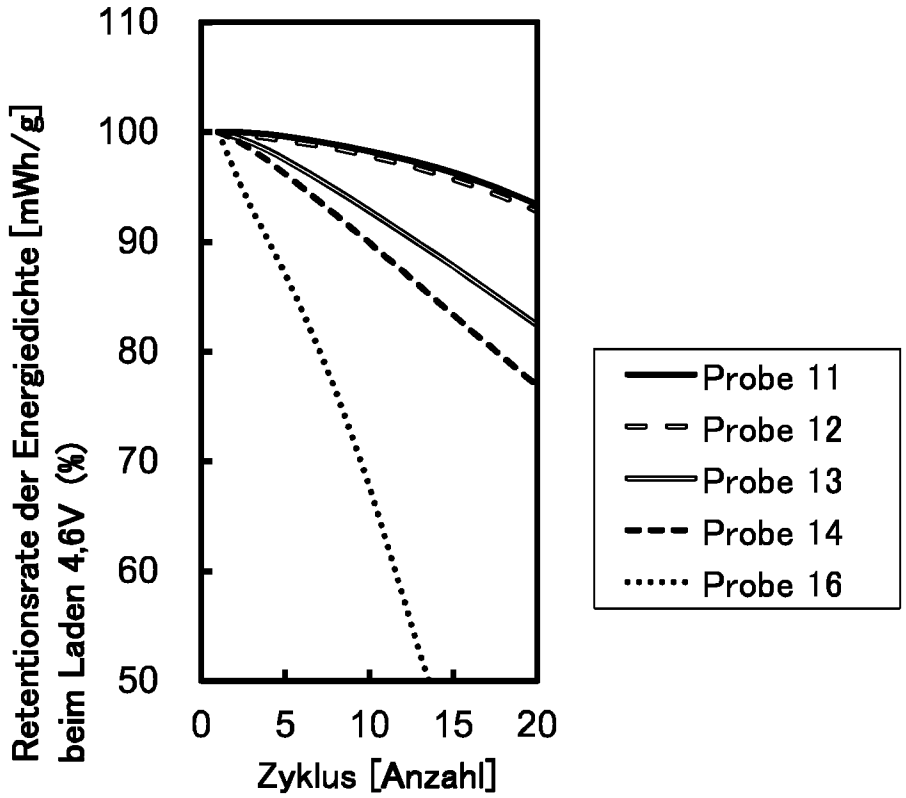


FIG. 47B

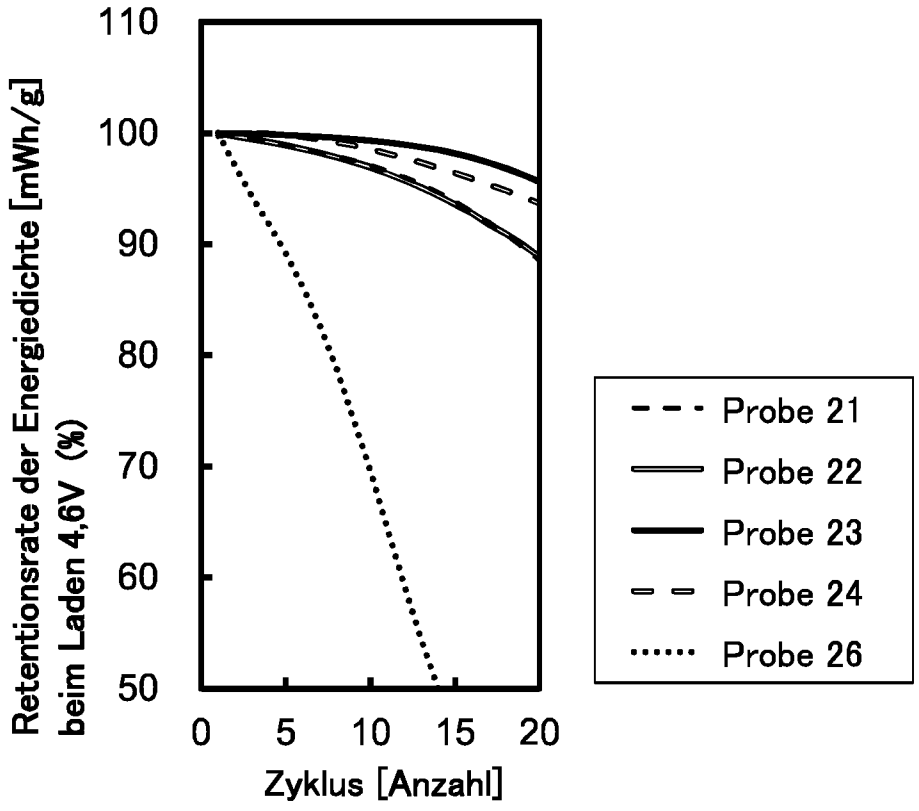


FIG. 48

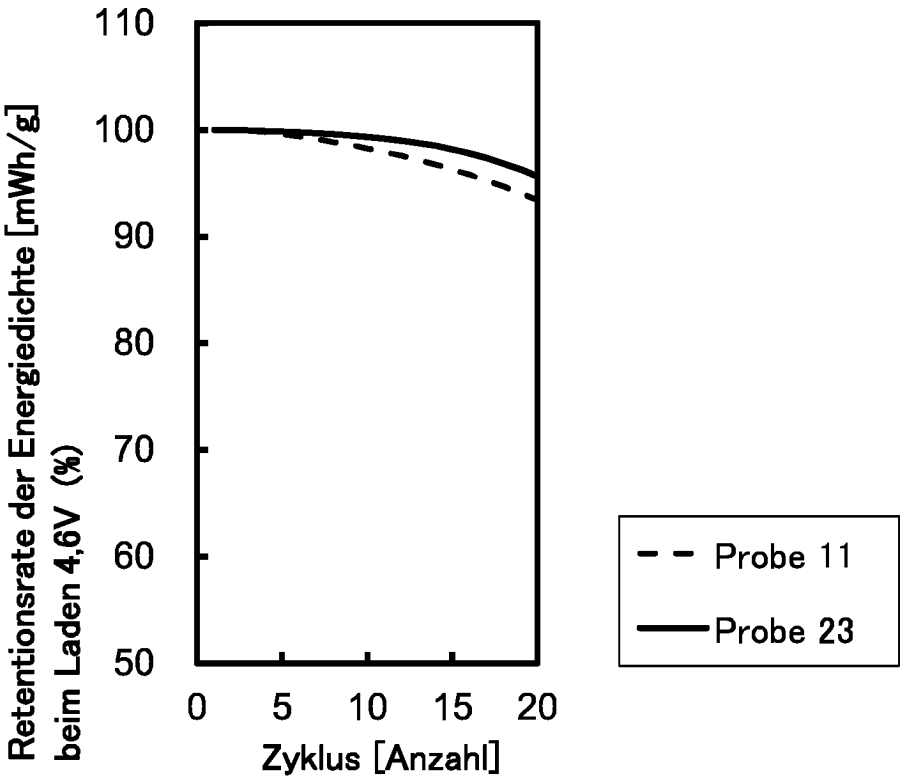

110
100
90
80
70
60
50
0
5
10
15
20
Retentionsrate der Energiedichte [mWh/g] beim Laden 4,6V (%)
Zyklus [Anzahl]
Probe 11
Probe 23

FIG. 49

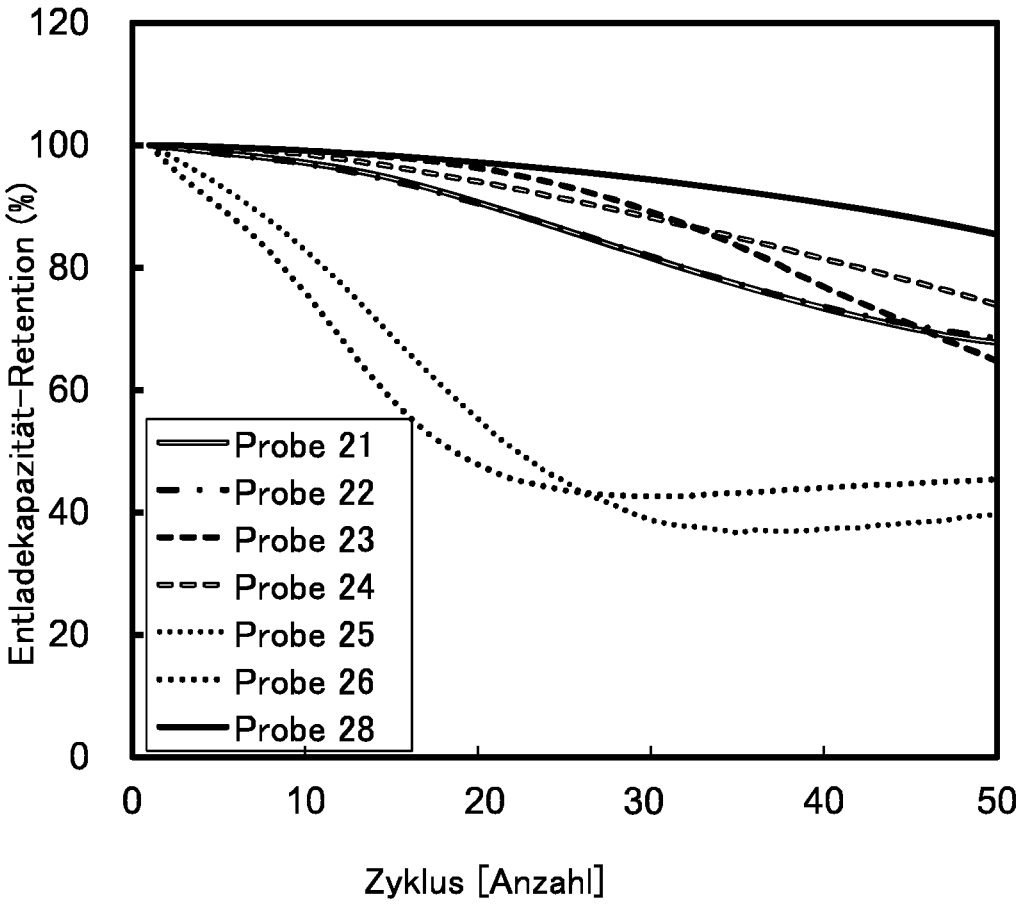

120
100
80
60
40
20
0
Entladekapazität–Retention (%)
0
10
20
30
40
50
Zyklus [Anzahl]
Probe 21
Probe 22
Probe 23
Probe 24
Probe 25
Probe 26
Probe 28

FIG. 50A

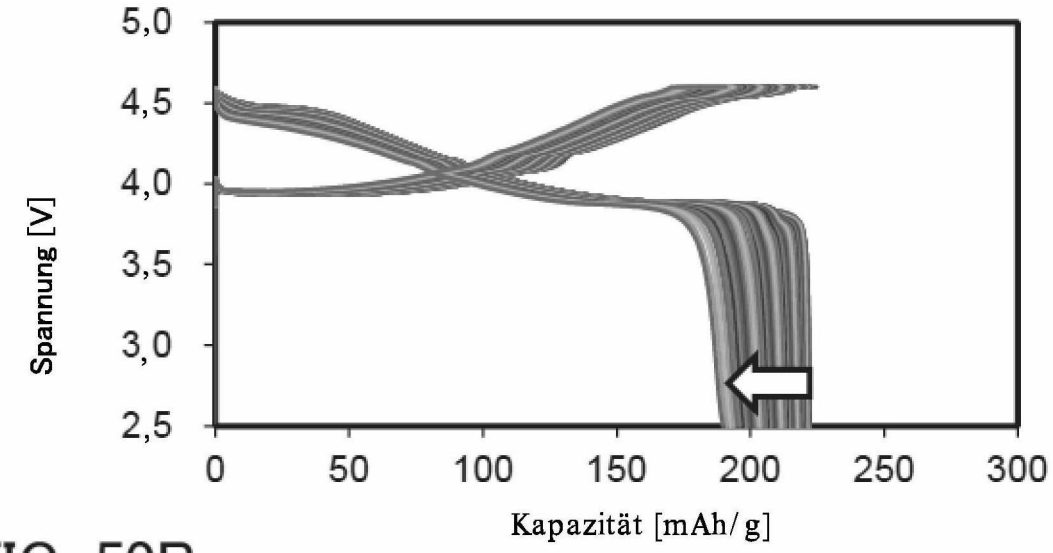


FIG. 50B

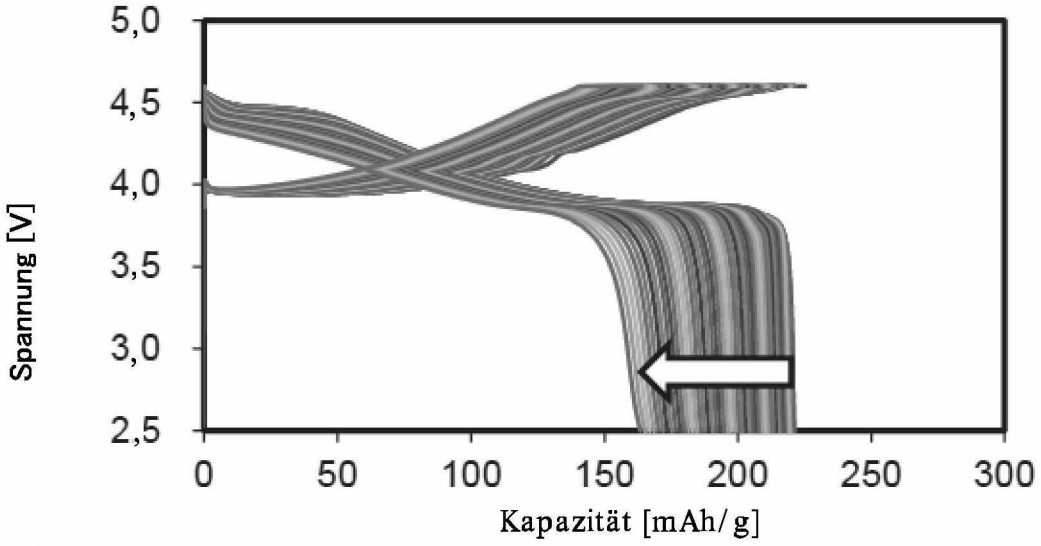


FIG. 50C

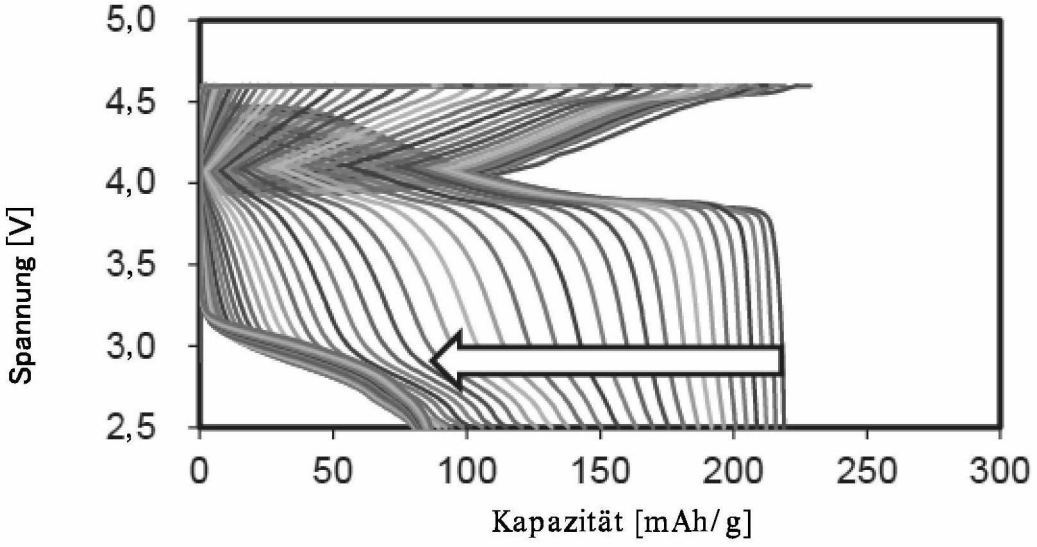


FIG. 51A

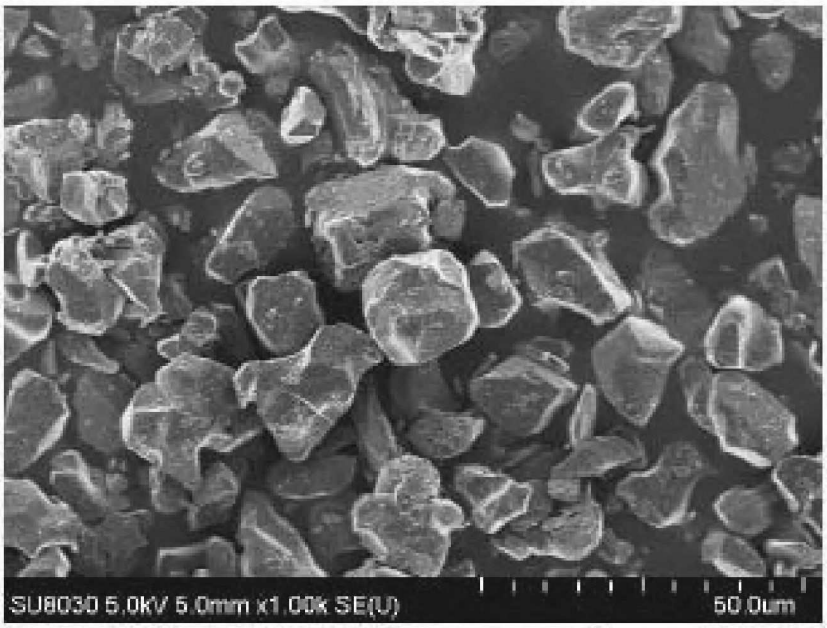


FIG. 51B

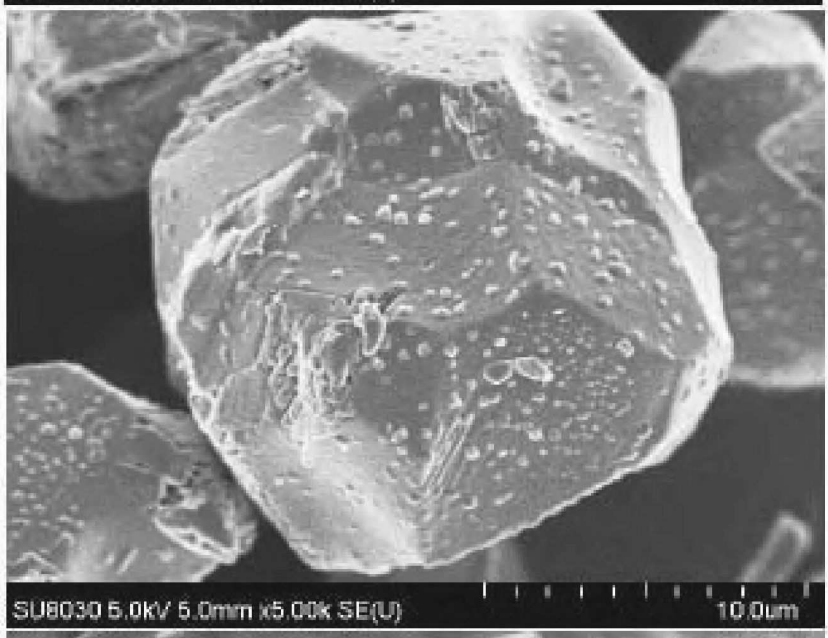


FIG. 51C

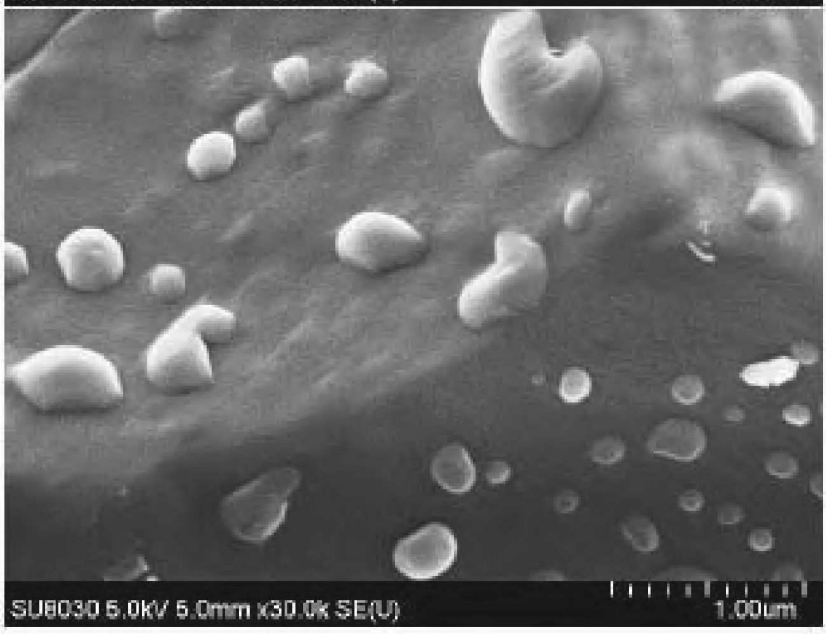


FIG. 52A-1

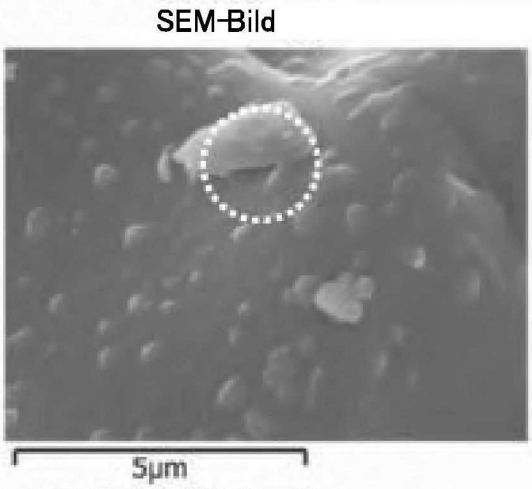


FIG. 52A-2

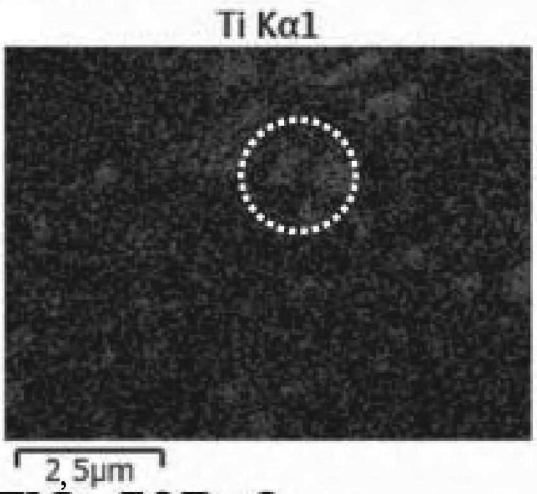


FIG. 52B-1

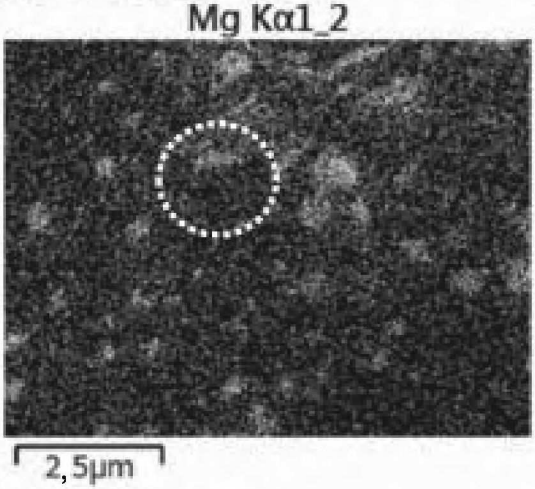


FIG. 52B-2

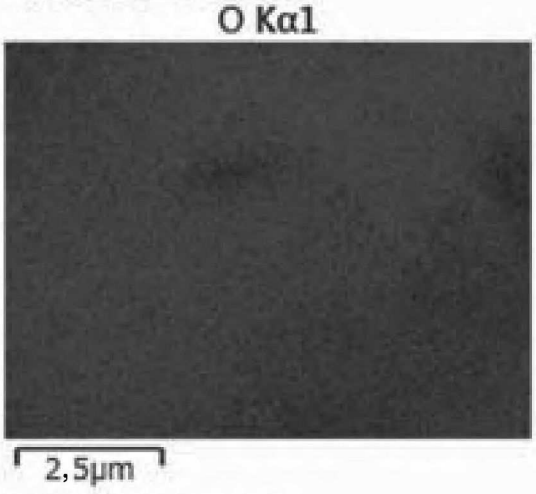


FIG. 52C-1

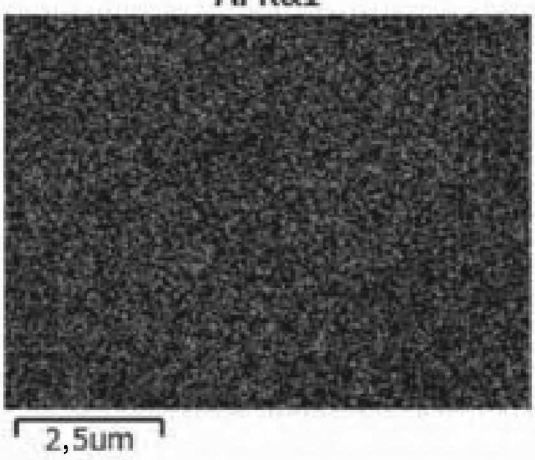


FIG. 52C-2

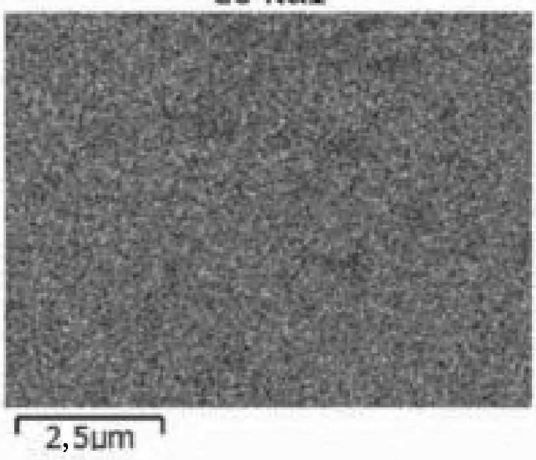


FIG. 53

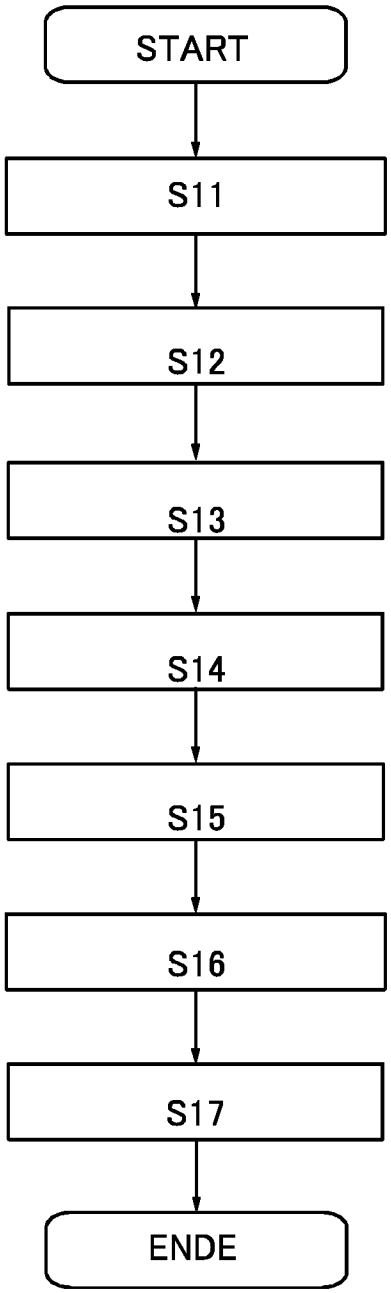


FIG. 54

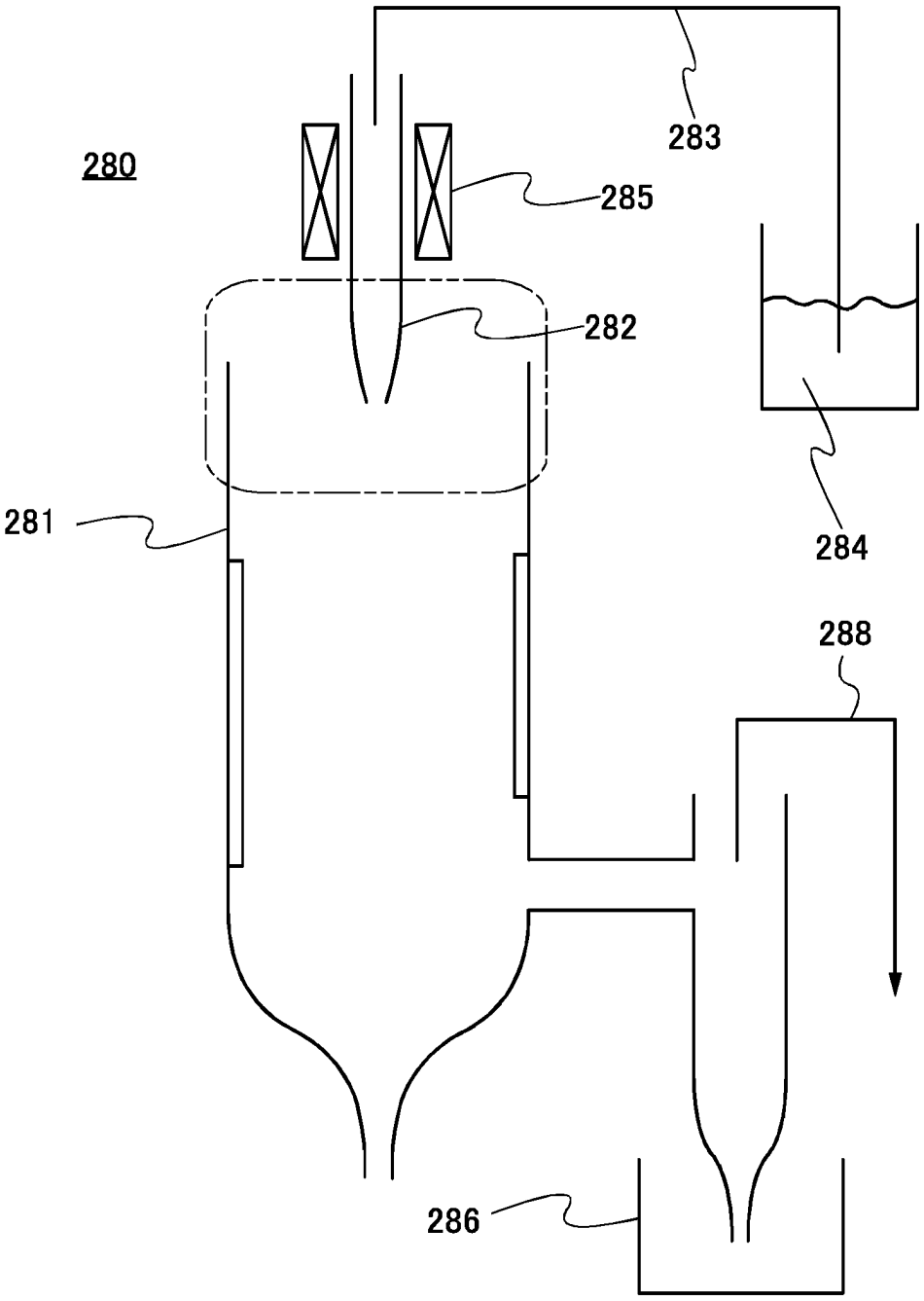


FIG. 55

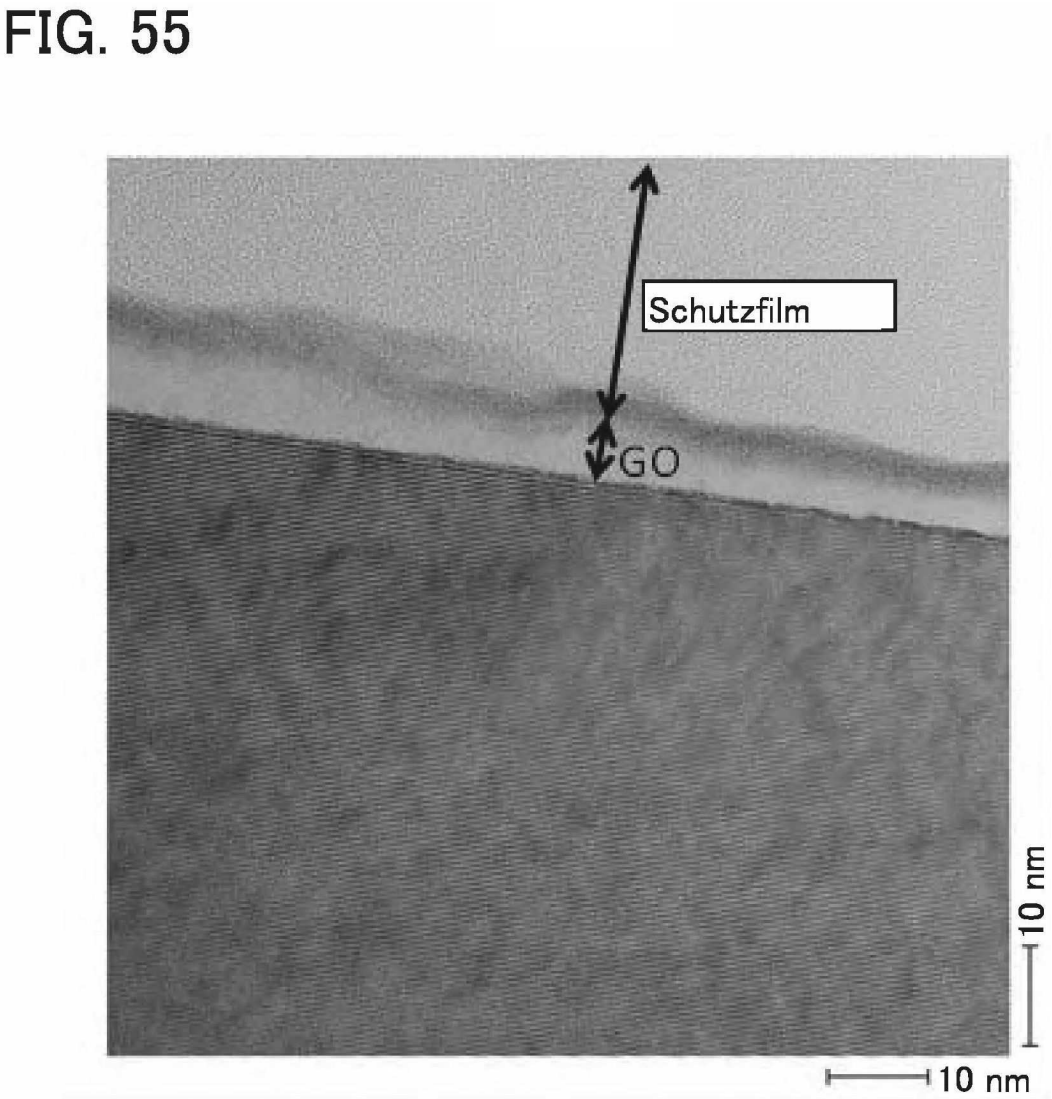


FIG. 56

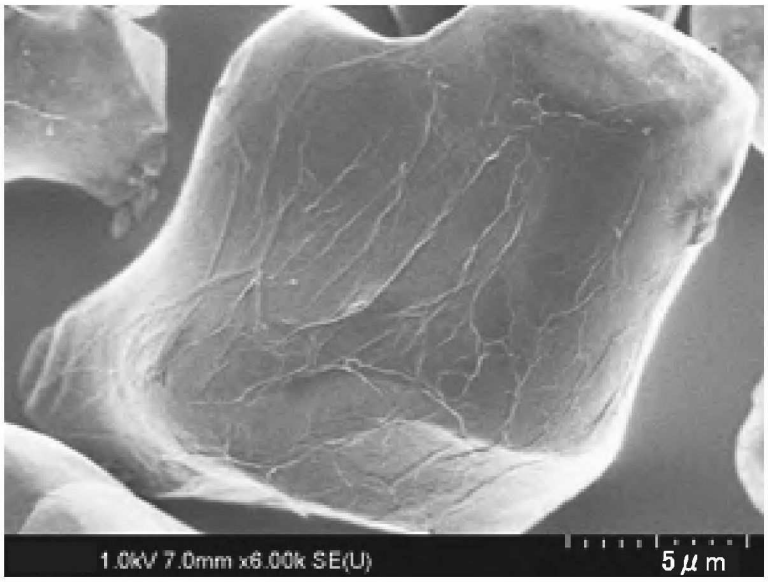


FIG. 57

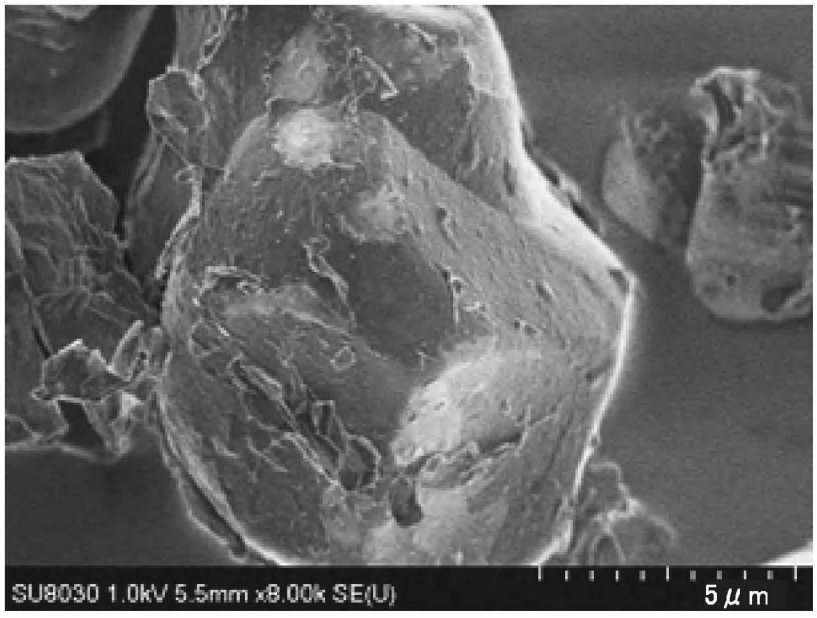


FIG. 58A

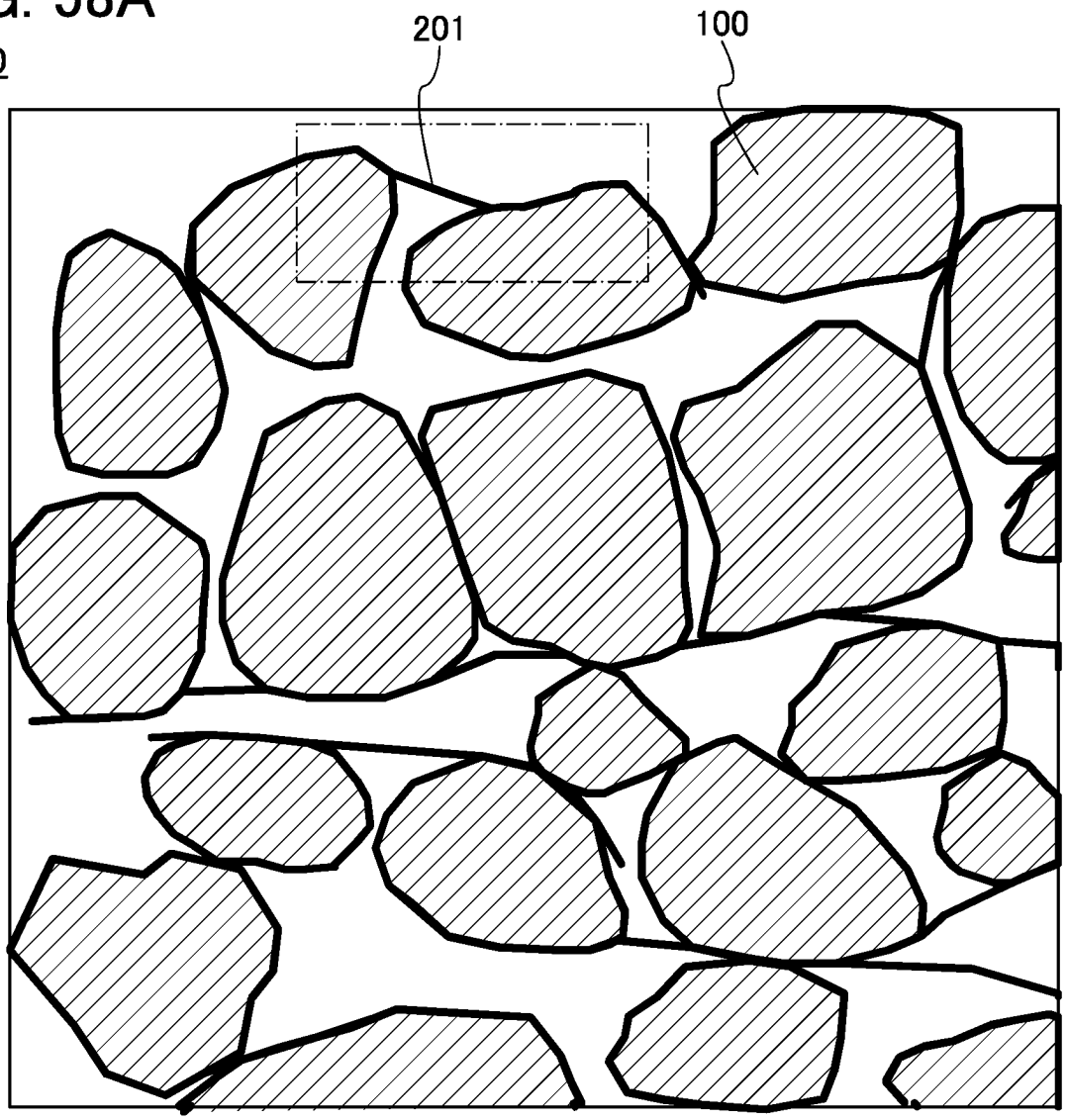


FIG. 58B

