



(10) **DE 11 2017 005 164 T5** 2019.07.25

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2018/069799**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2017 005 164.9**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB2017/056168**
(86) PCT-Anmeldetag: **06.10.2017**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **19.04.2018**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **25.07.2019**

(51) Int Cl.: **H01M 4/525** (2010.01)

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

(30) Unionspriorität:

2016-200835 **12.10.2016** **JP**

2017-052309 **17.03.2017** **JP**

2017-100619 **22.05.2017** **JP**

(71) Anmelder:

**Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.,
Atsugi-shi, Kanagawa-ken, JP**

(72) Erfinder:

**Kawakami, Takahiro, Atsugi-shi, Kanagawa-ken,
JP; Ochiai, Teruaki, Atsugi-shi, Kanagawa-ken,
JP; Momma, Yohei, Atsugi-shi, Kanagawa-ken,
JP; Tsuruta, Ayae, Atsugi-shi, Kanagawa-ken, JP;
Takahashi, Masahiro, Atsugi-shi, Kanagawa-ken,
JP; Mikami, Mayumi, Atsugi-shi, Kanagawa-ken,
JP**

(74) Vertreter:

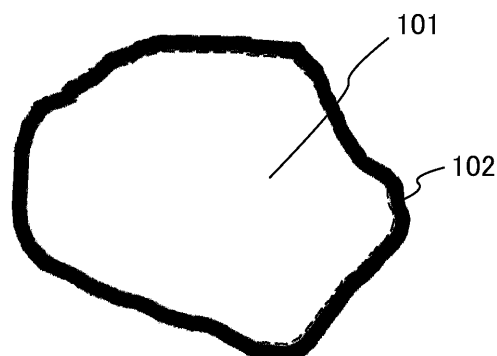
**GLAWE DELFS MOLL Partnerschaft mbB von
Patent- und Rechtsanwälten, 20148 Hamburg, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Positivelektrodenaktivmaterialteilchen und Herstellungsverfahren des
Positivelektrodenaktivmaterialteilchens**

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Positivelektrodenaktivmaterial bereitgestellt, das eine Verringerung der Kapazität auf Grund von Lade- und Entladezyklen unterdrückt, wenn es in einer Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet wird. Eine Abdeckschicht wird durch Segregation an einem Oberflächenabschnitt eines Positivelektrodenaktivmaterials ausgebildet. Das Positivelektrodenaktivmaterial umfasst einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich. Der erste Bereich besteht in einem Innenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials. Der zweite Bereich besteht in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials und einem Teil seines Innenabschnitts. Der erste Bereich enthält Lithium, ein Übergangsmetall und Sauerstoff. Der zweite Bereich enthält Magnesium, Fluor und Sauerstoff.

100



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft ein Objekt, ein Verfahren oder ein Herstellungsverfahren. Die vorliegende Erfindung betrifft einen Prozess, 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 oder ein Herstellungsverfahren dafür. 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 Einheiten 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 Lithium Ionen-Kondensator und einen elektrischen Doppelschichtkondensator.

[0003] Es sei angemerkt, dass elektrische Geräte in dieser Beschreibung sämtliche Geräte bezeichnen, die Energiespeichervorrichtungen beinhalten, und dass elektro-optische 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, Lithium Ionen-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 Kapazität für tragbare Informationsendgeräte, wie z. B. Mobiltelefone, Smartphones und Laptop-Computer, tragbare Musikabspielgeräte und 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 aktuell erforderliche Leistung (performance) umfasst eine erhöhte Kapazität, verbesserte Zykuseigenschaften (cycle characteristics), einen sicheren Betrieb in verschiedenen Umgebungen und eine längerfristige Zuverlässigkeit.

[0006] Es ist bekannt, dass die Kapazität einer Lithiumionen-Sekundärbatterie durch Erhöhung der Ladespannung erhöht wird. Beispielsweise ist die Kapazität von Lithiumkobaltoxid, das oft als Positivelektrodenaktivmaterial einer Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet wird, bei einer Ladespannung von 4,3 V 155 mAh/g und bei einer erhöhten Ladespannung von 4,6 V 220 mAh/g (siehe **Fig. 21A**).

[0007] Jedoch ist es bekannt, dass sich die Zykuseigenschaften auf Grund der erhöhten Ladespannung verschlechtern. Beispielsweise ist im Allgemeinen die Kapazitätsretentionsrate von Lithiumkobaltoxid bei einer Ladespannung von 4,4 V nach 30 Zyklen 95 % oder mehr, sie verringert sich jedoch bei der erhöhten Ladespannung auf 4,6 V nach 30 Zyklen auf 50 % oder weniger (siehe **Fig. 21B**).

[0008] Daher ist die Verbesserung eines Positivelektrodenaktivmaterials untersucht worden, um die Zykuseigenschaften und die Kapazität der Lithiumionen-Sekundärbatterie zu erhöhen (Patentdokument 1 und Patentdokument 2).

[Patentdokument]

[Patentdokument 1] Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 2012-018914

[Patentdokument 2] Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 2016-076454

Offenbarung der Erfindung

[0009] Das heißt, dass die Entwicklung von Lithiumionen-Sekundärbatterien und Positivelektrodenaktivmaterialien, die darin verwendet werden, hinsichtlich der Kapazität, Zykluseigenschaften, Lade- und Entladeeigenschaften, Zuverlässigkeit, Sicherheit, Kosten und dergleichen verbesserungsfähig ist.

[0010] 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.

[0011] Eine weitere Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, ein neuartiges Material, ein neuartiges Aktivmaterial, eine neuartige Energiespeichervorrichtung oder ein Herstellungsverfahren dafür bereitzustellen.

[0012] 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.

[0013] Um die Aufgaben zu erfüllen, wird eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass eine Abdeckschicht durch Segregation an einem Oberflächenabschnitt eines Positivelektrodenaktivmaterials ausgebildet wird.

[0014] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Positivelektrodenaktivmaterial. Das Positivelektrodenaktivmaterial umfasst einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich. Der erste Bereich besteht in einem Innenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials. Der zweite Bereich besteht in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials und einem Teil des Innenabschnitts des Positivelektrodenaktivmaterials. Der erste Bereich enthält Lithium, ein Übergangsmetall und Sauerstoff. Der zweite Bereich enthält Magnesium, Fluor und Sauerstoff.

[0015] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Positivelektrodenaktivmaterial. Das Positivelektrodenaktivmaterial enthält Lithium, ein Übergangsmetall, Sauerstoff, Magnesium und Fluor. Die gesamte Atommenge des Lithiums, des Übergangsmetalls, des Sauerstoffs, des Magnesiums und des Fluors an einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials, die durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird, wird als 100 Atom-% angenommen. Die Magnesiumkonzentration an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials, die durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird, ist 1 Atom-% oder mehr und 16 Atom-% oder weniger. Die Fluorkonzentration an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials, die durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird, ist 0,2 Atom-% oder mehr und 4 Atom-% oder weniger.

[0016] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Positivelektrodenaktivmaterial. Das Positivelektrodenaktivmaterial enthält Lithium, ein Übergangsmetall, Sauerstoff, Magnesium und Fluor. Ein Konzentrationsverhältnis zwischen Magnesium und Fluor an einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials, die durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird, ist $\text{Mg:F} = y:1$ ($3 \leq y \leq 5$).

[0017] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Positivelektrodenaktivmaterial. Das Positivelektrodenaktivmaterial enthält Lithium, ein Übergangsmetall, Sauerstoff, Magnesium und Fluor. Eine Peakposition einer Bindungsenergie des Fluors an einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials, die durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird, ist 682 eV oder mehr und weniger als 685 eV.

[0018] Im Vorstehenden umfasst das Übergangsmetall vorzugsweise Kobalt. Alternativ umfasst das Übergangsmetall vorzugsweise Mangan, Kobalt und Nickel.

[0019] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Positivelektrodenaktivmaterial, das einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich umfasst. Der erste Bereich besteht in einem Innenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials. Der erste Bereich enthält Lithium, ein Übergangsmetall und Sauerstoff. Der ers-

te Bereich weist eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur auf. Der zweite Bereich besteht in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials und einem Teil des Innenabschnitts des Positivelektrodenaktivmaterials. Der zweite Bereich enthält Magnesium, Fluor und Sauerstoff. Der zweite Bereich weist eine Steinsalz-Kristallstruktur auf. Die Orientierungen des Kristalls in dem ersten Bereich und des Kristalls in dem zweiten Bereich sind miteinander ausgerichtet. Ein Konzentrationsverhältnis zwischen dem Magnesium und dem Fluor an einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials, die durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird, ist $\text{Mg:F} = y:1$ ($3 \leq y \leq 5$).

[0020] Im vorstehenden ist eine Peakposition einer Bindungsenergie des Fluors an einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials, die durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird, vorzugsweise 682 eV oder mehr und weniger als 685 eV.

[0021] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Herstellungsverfahren eines Positivelektrodenaktivmaterials, das einen Schritt zum Mischen einer Lithiumquelle, einer Übergangsmetallquelle, einer Magnesiumquelle und einer Fluorquelle, einen Erwärmungsschritt bei 800 °C oder höher und 1100 °C oder niedriger für 2 Stunden oder mehr und 20 Stunden oder weniger und einen Erwärmungsschritt in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei 500 °C oder höher und 1200 °C oder niedriger für eine Retentionszeit von 50 Stunden oder weniger umfasst. Das Atomverhältnis zwischen dem Fluor, das in der Fluorquelle enthalten ist, und dem Magnesium, das in der Magnesiumquelle enthalten ist, ist $\text{Mg:F} = 1:x$ ($1,5 \leq x \leq 4$).

[0022] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Positivelektrodenaktivmaterial, das einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich umfasst. Der erste Bereich besteht in einem Innenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials. Der erste Bereich enthält Lithium, Kobalt und Sauerstoff. Der zweite Bereich enthält Kobalt, Magnesium, Fluor und Sauerstoff. Wenn das Positivelektrodenaktivmaterial durch Elektronenenergieverlustspektroskopie gemessen wird, ist L_3/L_2 des Kobalts, das in dem ersten Bereich enthalten ist, kleiner als 3,8 und ist L_3/L_2 des Kobalts, das in dem zweiten Bereich enthalten ist, 3,8 oder größer.

[0023] 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. Eine Lithium-Sekundärbatterie mit hoher Kapazität kann bereitgestellt werden. Eine Sekundärbatterie mit hervorragenden Lade- und Entladeeigenschaften kann bereitgestellt werden. Eine hochsichere oder höchst zuverlässige Sekundärbatterie kann bereitgestellt werden. Ein neuartiges Material, ein neuartiges Aktivmaterial, eine neuartige Energiespeichervorrichtung oder ein Ausbildungsverfahren dafür kann bereitgestellt werden.

Figurenliste

Fig. 1A bis Fig. 1C zeigen ein Beispiel für ein Positivelektrodenaktivmaterial.

Fig. 2 zeigt ein Beispiel für ein Herstellungsverfahren des Positivelektrodenaktivmaterials.

Fig. 3A und Fig. 3B sind Querschnittsansichten einer Aktivmaterialschicht, die eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv enthält.

Fig. 4A und Fig. 4B zeigen eine Knopfzellen-Sekundärbatterie.

Fig. 5A bis Fig. 5D zeigen eine zylindrische Sekundärbatterie.

Fig. 6A und Fig. 6B stellen ein Beispiel für eine Sekundärbatterie dar.

Fig. 7A1 bis Fig. 7B2 stellen ein Beispiel für eine Sekundärbatterie dar.

Fig. 8A und Fig. 8B stellen ein Beispiel für eine Sekundärbatterie dar.

Fig. 9 stellt ein Beispiel für eine Sekundärbatterie dar.

Fig. 10A bis Fig. 10C stellen eine laminierte Sekundärbatterie dar.

Fig. 11A und Fig. 11B stellen eine laminierte Sekundärbatterie dar.

Fig. 12 ist eine Außenansicht einer Sekundärbatterie.

Fig. 13 ist eine Außenansicht einer Sekundärbatterie.

Fig. 14A bis Fig. 14C stellen ein Herstellungsverfahren einer Sekundärbatterie dar.

Fig. 15A und Fig. 15D stellen eine biegbare Sekundärbatterie dar.

Fig. 16A und **Fig. 16B** stellen eine biegbare Sekundärbatterie dar.

Fig. 17A bis **Fig. 17G** stellen ein Beispiel für ein elektronisches Gerät dar.

Fig. 18A bis **Fig. 18C** stellen ein Beispiel für ein elektronisches Gerät dar.

Fig. 19 stellt ein Beispiel für ein elektronisches Gerät dar.

Fig. 20A bis **Fig. 20C** stellen ein Beispiel für ein elektronisches Gerät dar.

Fig. 21A und **Fig. 21B** zeigen Eigenschaften einer herkömmlichen Sekundärbatterie.

Fig. 22A bis **Fig. 22C** sind ein STEM-Bild und EDX-Verteilungsbilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 1.

Fig. 23A bis **Fig. 23C** sind ein STEM-Bild und EDX-Verteilungsbilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 1.

Fig. 24 ist ein Diagramm, das den Magnesiumgehalt in der Nähe der Oberfläche eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 1 zeigt.

Fig. 25A und **Fig. 25B** zeigen Kurven von Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie in dem Beispiel 1.

Fig. 26 zeigt Kurven von Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie in dem Beispiel 1.

Fig. 27 zeigt Kurven von Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie in dem Beispiel 1.

Fig. 28A und **Fig. 28B** zeigen Kurven von Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie in dem Beispiel 1.

Fig. 29A und **Fig. 29B** sind STEM-Bilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 2.

Fig. 30A und **Fig. 30B** sind STEM-Bilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 2.

Fig. 31A bis **Fig. 31C** zeigen Kurven von Lade- und Entladeeigenschaften einer Sekundärbatterie in dem Beispiel 2.

Fig. 32A und **Fig. 32B** zeigen Kurven von Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie in dem Beispiel 2.

Fig. 33A bis **Fig. 33C** sind ein STEM-Bild und FFT-Bilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 3.

Fig. 34A bis **Fig. 34C** sind ein STEM-Bild und FFT-Bilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 3.

Fig. 35A bis **Fig. 35C** sind ein STEM-Bild und EDX-Verteilungsbilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 3.

Fig. 36 ist ein TEM-Bild eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 3.

Fig. 37A1 bis **Fig. 37B2** sind ein STEM-Bild und EDX-Verteilungsbilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 3.

Fig. 38 zeigt eine ToF-SIMS-Tiefenanalyse eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 3.

Fig. 39 zeigt XPS-Spektren eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 3.

Fig. 40A und **Fig. 40B** zeigen Kurven von Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie in dem Beispiel 4.

Fig. 41A bis **Fig. 41C** zeigen Kurven von Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie in dem Beispiel 4.

Fig. 42A bis **Fig. 42C** zeigen Kurven von Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie in dem Beispiel 4.

Fig. 43A und **Fig. 43B** zeigen Kurven von Zykluseigenschaften einer Sekundärbatterie in dem Beispiel 6.

Fig. 44A und **Fig. 44B** sind STEM-Bilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 6.

Fig. 45A und **Fig. 45B** sind STEM-Bilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 6.

Fig. 46A bis **Fig. 46D** sind ein STEM-Bild und FFT-Bilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 6.

Fig. 47 ist ein STEM-Bild und ein Schätzmodell einer Kristallstruktur eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 6.

Fig. 48A1 bis **Fig. 48B2** sind ein STEM-Bild und EDX-Verteilungsbilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 6.

Fig. 49A1 bis **Fig. 49B2** sind ein STEM-Bild und EDX-Verteilungsbilder eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 6.

Fig. 50 ist ein Diagramm, das EELS-Analyseergebnisse eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 7 zeigt.

Fig. 51 ist ein Diagramm, das EELS-Analyseergebnisse eines Positivelektrodenaktivmaterials in dem Beispiel 7 zeigt.

Beste Art zur Ausführung der Erfindung

[0024] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nachstehend detailliert unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen beschrieben. Es sei angemerkt, dass eine Ausführungsform der vorliegenden 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.

[0025] 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.

[0026] 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 dass die Beschreibungen dieser nicht wiederholt werden. Zudem wird dasselbe Schraffurmuster bei Abschnitten mit ähnlichen Funktionen verwendet, und in einigen Fällen werden die Abschnitte nicht eigens mit Bezugszeichen versehen.

[0027] 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. 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.

[0028] 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.

[0029] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur, 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, bestehen kann. In der geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur ist streng genommen ein Gitter eines Steinsalzkristalls in einigen Fällen verzerrt.

[0030] Eine Steinsalz-Kristallstruktur bezieht sich auf eine Struktur, in der Kationen und Anionen abwechselnd angeordnet sind. Es sei angemerkt, dass eine Kationen- oder Anionenfehlstelle bestehen kann.

[0031] 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. Es sei angemerkt, dass eine Raumgruppe des geschichteten Steinsalzkristalls R-3m ist, die sich von einer Raumgruppe Fm-3m eines Steinsalzkristalls 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 kann in dem geschichteten Steinsalzkrystall und dem Steinsalzkrystall ein Zustand, in dem die Orientierungen der kubisch am dichtesten gepackten Strukturen, die aus Anionen bestehen, miteinander ausgerichtet sind, als Zustand bezeichnet, in dem die Kristallorientierungen im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind.

[0032] Wenn beispielsweise Lithiumkobaltoxid mit einer geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur und Magnesiumoxid mit einer Steinsalz-Kristallstruktur in Kontakt miteinander sind, ist die Orientierung von Kristallen in den folgenden Fällen im Wesentlichen ausgerichtet: Die (1-1-4)-Ebene von Lithiumkobaltoxid ist in Kontakt mit der {001}-Ebene von Magnesiumoxid, die (104)-Ebene von Lithiumkobaltoxid ist in Kontakt mit der {001}-Ebene von Magnesiumoxid, die (0-14)-Ebene von Lithiumkobaltoxid ist in Kontakt mit der {001}-Ebene von dem Magnesiumoxid, die (001)-Ebene von Lithiumkobaltoxid ist in Kontakt mit der {111}-Ebene von Magnesiumoxid, die (012)-Ebene von Lithiumkobaltoxid ist in Kontakt mit der {111}-Ebene von Magnesiumoxid und dergleichen.

[0033] Ob die Kristallorientierungen in zwei Bereichen im Wesentlichen 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 bright-field 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 Steinsalzkrystalls und des Steinsalzkrystalls miteinander ausgerichtet sind, wird ein Zustand, in dem ein Winkel zwischen der Wiederholung von hellen Linien und dunklen Linien in dem geschichteten Steinsalzkrystall und der Wiederholung von hellen Linien und dunklen Linien in dem Steinsalzkrystall kleiner als oder gleich 5° ist, vorzugsweise kleiner als oder gleich $2,5^\circ$ 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 deutlich beobachtet wird; in einem derartigen Fall kann jedoch die Ausrichtung der Orientierungen durch die Anordnung von Metallelementen beurteilt werden.

[0034] 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 eines Positivelektrodenaktivmaterials]

[0035] Zuerst wird ein Positivelektrodenaktivmaterial **100**, das eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, unter Bezugnahme auf **Fig. 1A** bis **Fig. 1C** beschrieben. Wie in **Fig. 1A** gezeigt, umfasst das Positivelektrodenaktivmaterial **100** einen ersten Bereich **101** und einen zweiten Bereich **102**. Der zweite Bereich **102** kann sich über dem ersten Bereich **101** befinden oder kann mindestens einen Teil des ersten Bereichs **101** bedecken.

[0036] Der erste Bereich **101** weist eine Zusammensetzung auf, die sich von derjenigen des zweiten Bereichs **102** unterscheidet. Bei dem zweiten Bereich **102** handelt es sich vorzugsweise um einen Bereich, in dem eine Segregation eines bestimmten Elements beobachtet wird. Daher ist die Grenze zwischen den zwei Bereichen in einigen Fällen nicht deutlich. In **Fig. 1A** ist die Grenze zwischen dem ersten Bereich **101** und dem zweiten Bereich **102** durch die Punktlinien gezeigt, und der Kontrast über den Punktlinien stellt einen Konzentrationsgradienten dar. In **Fig. 1B** und den folgenden Zeichnungen ist die Grenze zwischen dem ersten Bereich **101** und dem zweiten Bereich **102** der Einfachheit halber nur durch die Punktlinien gezeigt. Die Einzelheiten des ersten Bereichs **101** und des zweiten Bereichs **102** werden nachstehend beschrieben.

[0037] Wie in **Fig. 1B** dargestellt, kann der zweite Bereich **102** in einem Innenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials bestehen. Beispielsweise kann in dem Fall, in dem der erste Bereich **101** ein Polykristall ist,

eine Segregation eines bestimmten Elements in der Korngrenze oder in ihrer Umgebung beobachtet werden, um den zweiten Bereich **102** auszubilden. Des Weiteren kann eine Segregation eines bestimmten Elements in einem Kristalldefekte enthaltenden Abschnitt in dem Positivelektrodenaktivmaterial oder in seiner Umgebung beobachtet werden, um den zweiten Bereich **102** auszubilden. Es sei angemerkt, dass sich in dieser Beschreibung und dergleichen Kristalldefekte auf Defekte beziehen, die in einem TEM-Bild und dergleichen beobachtet werden können, d. h. auf eine Struktur, in der ein anderes Element in den Kristall eindringt.

[0038] Wie in **Fig. 1B** dargestellt, bedeckt der zweite Bereich **102** nicht notwendigerweise den gesamten ersten Bereich **101**.

[0039] Mit anderen Worten: Der erste Bereich **101** besteht in einem Innenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials **100**, und der zweite Bereich **102** besteht in dem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials **100**. Außerdem kann der zweite Bereich **102** in dem Innenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials **100** bestehen.

[0040] Beispielsweise können der erste Bereich **101** und der zweite Bereich **102** als Festphase A bzw. Festphase B bezeichnet werden.

[0041] Wenn die Teilchengröße des Positivelektrodenaktivmaterials **100** zu groß ist, treten Probleme auf, wie z. B. eine Schwierigkeit bei der Lithiumdiffusion und eine Oberflächenrauheit der Aktivmaterialschicht bei der Beschichtung auf einem Stromkollektor. Wenn im Gegensatz dazu die Teilchengröße zu klein ist, treten Probleme auf, wie z. B. eine Schwierigkeit beim Tragen der Aktivmaterialschicht bei der Beschichtung auf dem Stromkollektor und eine Überreaktion mit einem Elektrolyten. Aus diesen Gründen beträgt D50 (auch als mittlerer Durchmesser bezeichnet) bevorzugt 0,1 µm oder mehr und 100 µm oder weniger, stärker bevorzugt 1 µm oder mehr und 40 µm oder weniger.

<Erster Bereich 101 >

[0042] Der erste Bereich **101** enthält Lithium, ein Übergangsmetall und Sauerstoff. Mit anderen Worten: Der erste Bereich **101** enthält ein Verbundoxid, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält.

[0043] Als Übergangsmetall, das in dem ersten Bereich **101** enthalten ist, wird vorzugsweise ein Metall verwendet, das Lithium und ein geschichtetes Steinsalz-Verbundoxid bilden kann. Beispielsweise kann/können eines oder mehrere von Mangan, Kobalt und Nickel verwendet werden. Das heißt, dass als Übergangsmetall, das in dem ersten Bereich **101** enthalten ist, lediglich Kobalt verwendet werden kann, Kobalt und Mangan verwendet werden können, oder Kobalt, Mangan und Nickel verwendet werden können. Zusätzlich zu dem Übergangsmetall kann der erste Bereich **101** ein anderes Metall als das Übergangsmetall, wie z. B. Aluminium, enthalten.

[0044] Mit anderen Worten: Der erste Bereich **101** kann ein Verbundoxid aus Lithium und dem Übergangsmetall enthalten, wie z. B. Lithiumkobaltoxid, Lithiumnickeloxid, Lithiumkobaltoxid, in dem ein Teil des Kobalts durch Mangan ersetzt ist, Lithium-Nickel-Mangan-Kobaltoxid oder dergleichen und Nickel-Kobalt-Aluminiumoxid und dergleichen.

[0045] Der erste Bereich **101** dient als 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 **102**.

[0046] Die geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur ist für den ersten Bereich **101** bevorzugt, weil es wahrscheinlich ist, dass Lithium zweidimensional diffundiert. Zusätzlich neigt dann, wenn der erste Bereich **101** eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist, eine Segregation eines repräsentativen Elements, wie z. B. Magnesium, die später beschrieben wird, dazu, unerwartet aufzutreten. Es sei angemerkt, dass der gesamte erste Bereich **101** nicht notwendigerweise eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist. Zum Beispiel kann ein Teil des ersten Bereichs **101** Kristalldefekte enthalten, amorph sein oder eine andere Kristallstruktur aufweisen.

<Zweiter Bereich 102>

[0047] Der zweite Bereich **102** enthält Magnesium, Fluor und Sauerstoff. Beispielsweise kann der zweite Bereich **102** Magnesiumoxid enthalten, und ein Teil des Sauerstoffs kann durch Fluor substituiert sein.

[0048] Der zweite Bereich **102** bedeckt mindestens einen Teil des ersten Bereichs **101**. Magnesiumoxid, das in dem zweiten Bereich **102** enthalten ist, ist ein elektrochemisch stabiles Material, das sich weniger wahrscheinlich verschlechtert, selbst wenn das Laden und Entladen wiederholt werden; daher ist der zweite Bereich **102** für eine Beschichtungsschicht geeignet.

[0049] Wenn die Dicke des zweiten Bereichs **102** zu klein ist, verschlechtert sich seine Funktion als Beschichtungsschicht; wenn jedoch die Dicke des zweiten Bereichs **102** zu groß ist, verringert sich die Kapazität. Daher ist die Dicke des zweiten Bereichs bevorzugt 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 3 nm.

[0050] Der zweite Bereich **102** weist vorzugsweise eine Steinsalz-Kristallstruktur auf, weil es wahrscheinlich ist, dass die Orientierungen von Kristallen mit denjenigen des ersten Bereichs **101** ausgerichtet sind und dass der zweite Bereich **102** als stabile Beschichtungsschicht dient. Es sei angemerkt, dass der gesamte zweite Bereich **102** jedoch nicht notwendigerweise eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist. Zum Beispiel kann ein Teil des zweiten Bereichs **102** amorph sein oder eine andere Kristallstruktur aufweisen.

[0051] Im Allgemeinen tritt dann, wenn das Laden und Entladen wiederholt wird, eine Nebenreaktion in einem Positivelektrodenaktivmaterial auf; zum Beispiel wird ein Übergangsmetall, wie z. B. Mangan oder Kobalt, in einer Elektrolytlösung aufgelöst, wird Sauerstoff freigesetzt und wird die Kristallstruktur instabil, so dass sich das Positivelektrodenaktivmaterial verschlechtert. Das Positivelektrodenaktivmaterial **100** einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst jedoch den zweiten Bereich **102** in einem Oberflächenabschnitt; somit die Kristallstruktur des Verbundoxids aus Lithium und dem Übergangsmetall, das in dem ersten Bereich **101** enthalten ist, kann stabiler sein.

[0052] Der zweite Bereich **102** enthält Magnesium, Fluor und Sauerstoff sowie vorzugsweise dasjenige Übergangsmetall, das in dem ersten Bereich **101** enthalten ist. Wenn der erste Bereich **101** und der zweite Bereich **102** das gleiche Übergangsmetall enthalten, ist die Valenz des Übergangsmetalls vorzugsweise zwischen diesen zwei Bereichen unterschiedlich. Insbesondere ist vorzugsweise in dem Übergangsmetall, das in dem ersten Bereich **101** enthalten ist, die Anzahl von dreiwertigen Atomen größer als die Anzahl von Atomen, die andere Valenzen aufweisen, und in dem Übergangsmetall, das in dem zweiten Bereich **102** enthalten ist, ist die Anzahl von zweiwertigen Atomen größer als die Anzahl von Atomen, die andere Valenzen aufweisen.

[0053] Wenn der zweite Bereich **102** viele zweiwertige Übergangsmetalle enthält, enthält er viele Metalloxide mit einem Atomverhältnis von Übergangsmetall:Sauerstoff = 1:1, wie z. B. CoO(II), MnO(II) und Ni(II). Das Metalloxid kann mit Magnesiumoxid, das auch zweiwertiges Metalloxid ist, eine stabile feste Lösung bilden. Daher kann der zweite Bereich **102** eine Abdeckschicht sein, die stabiler und vorteilhaft ist.

[0054] Die Valenz von Übergangsmetallen kann durch Energieverlustspektroskopie (energy loss spectroscopy, EELS), Röntgenabsorptions-Feinstruktur (x-ray absorption fine structure, XAFS), eine Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), Elektronenspinresonanz (electron spin resonance, ESR), Moessbauer-Spektroskopie oder dergleichen analysiert werden. Unter ihnen ist EELS auf Grund der hohen räumlichen Auflösung bevorzugt. Selbst wenn der zweite Bereich **102** eine dünne Schicht mit einer Dicke von etwa mehreren Nanometern ist, kann die Analyse durchgeführt werden.

[0055] Wenn die Valenz von Übergangsmetallen durch EELS analysiert wird, kann die Valenz aus dem Verhältnis zwischen L_3 und L_2 (L_3/L_2) bestimmt werden. Je größer das L_3/L_2 ist, desto höher ist der Anteil an zweiwertigen Übergangsmetallen. Wenn beispielsweise Übergangsmetalle, die in dem ersten Bereich **101** und dem zweiten Bereich **102** enthalten sind, durch EELS analysiert werden, sind das L_3/L_2 der Übergangsmetalle, die in dem ersten Bereich **101** enthalten sind, und dasjenige in dem zweiten Bereich **102** vorzugsweise kleiner als 3,8 bzw. größer als oder gleich 3,8.

[0056] Der zweite Bereich **102** kann zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Elementen ferner Lithium enthalten.

[0057] Der zweite Bereich **102** besteht vorzugsweise auch in dem ersten Bereich **101**, wie in **Fig. 1B** gezeigt, weil die Kristallstruktur des Verbundoxids, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält und in dem ersten Bereich **101** enthalten ist, stabiler sein kann.

[0058] Außerdem ist Fluor, das in dem zweiten Bereich **102** enthalten ist, vorzugsweise in einem anderen Bindungszustand als MgF_2 und LiF vorhanden. Insbesondere ist dann, wenn eine XPS-Analyse an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials **100** durchgeführt wird, eine Peakposition der Bindungsenergie zwischen Fluor und anderen Elementen bevorzugt höher als oder gleich 682 eV und niedriger als 685 eV, stärker bevorzugt ungefähr 684,3 eV. Die Bindungsenergie entspricht nicht denjenigen von MgF_2 und LiF .

[0059] 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.

<Grenze zwischen dem ersten Bereich 101 und dem zweiten Bereich 102>

[0060] Der Unterschied der Zusammensetzungen zwischen dem ersten Bereich **101** und dem zweiten Bereich **102** 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. Zum Beispiel wird in dem Querschnitts-TEM-Bild und dem STEM-Bild des Positivelektrodenaktivmaterials **100** ein Unterschied zwischen Bestandselementen als Helligkeitsunterschied beobachtet; somit kann ein Unterschied zwischen Bestandselementen des ersten Bereichs **101** und des zweiten Bereichs **102** beobachtet werden. Darüber hinaus kann es auch in einem EDX-Elementverteilungsbild beobachtet werden, dass der erste Bereich **101** und der zweite Bereich **102** unterschiedliche Elemente enthalten. Jedoch werden deutliche Grenzen zwischen dem ersten Bereich **101** und dem zweiten Bereich **102** nicht notwendigerweise durch die Analysen beobachtet.

[0061] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich der Umfang des zweiten Bereichs **102**, der in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials **100** besteht, auf einen Umfang von der äußersten Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials **100** bis zu einem Bereich, in dem die Konzentration eines repräsentativen Elements, wie z. B. Magnesium, das durch eine Analyse in Tiefenrichtung nachgewiesen wird, 1/5 eines Peaks ist. Als Analyse in Tiefenrichtung kann die Linienanalyse von EDX, eine Analyse in Tiefenrichtung unter Verwendung von ToF-SIMS oder dergleichen, die vorstehend beschrieben worden ist, verwendet werden. Ferner besteht ein Konzentrationspeak von Magnesium bevorzugt in einem Bereich von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials **100** bis zu einer Tiefe von 2 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. Die Tiefe, bei der die Magnesiumkonzentration 1/5 des Peaks erreicht, d. h. der Umfang des zweiten Bereichs **102**, ist je nach Herstellungsverfahren unterschiedlich. Jedoch ist in dem Fall eines später beschriebenen Herstellungsverfahrens die Tiefe ungefähr 2 nm bis 5 nm von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials entfernt.

[0062] In dem zweiten Bereich **102**, der in dem ersten Bereich **101** besteht, bezieht sich auch der Umfang des zweiten Bereichs **102** auf einen Umfang, in dem die Konzentration von Magnesium, das durch eine Analyse in Tiefenrichtung nachgewiesen wird, höher als oder gleich 1/5 eines Peaks ist.

[0063] Eine Verteilung von Fluor in dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** überlappt sich vorzugsweise mit einer Verteilung von Magnesium. Somit besteht ein Peak einer Fluorkonzentration von bevorzugt in einem Bereich von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials **100** bis zu einer Tiefe von 2 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.

[0064] Aus diesen Gründen kann der zweite Bereich **102** als Dichteneigungsbereich bezeichnet werden, in dem sich die Magnesium- und Fluorkonzentration von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials **100** in Richtung des Innenabschnitts verringern.

[0065] Die Magnesium- und Fluorkonzentration können durch ToF-SIMS, XPS, Auger-Elektronenspektroskopie, TDS oder dergleichen analysiert werden.

[0066] Es sei angemerkt, dass der Messbereich bei der XPS von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials **100** bis zu einem Bereich in einer Tiefe von ungefähr 5 nm reicht. Somit kann die Elementkonzentration in einer Tiefe von ungefähr 5 nm von der Oberfläche quantitativ analysiert werden. Aus diesem Grund kann dann, wenn die Dicke des zweiten Bereichs **102** weniger als 5 nm ist, die Elementkonzentration der Summe des zweiten Bereichs **102** und eines Teils des ersten Bereichs **101** quantitativ analysiert werden. Wenn die Dicke des zweiten Bereichs **102** 5 nm oder mehr von der Oberfläche ist, kann die Elementkonzentration des zweiten Bereichs **102** quantitativ analysiert werden. Wenn die Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials **100** der XPS-Analyse unterzogen wird und die Gesamtmenge an Atomen, die Lithium, das Übergangsmetall, das in dem ersten Bereich **101** enthalten ist, Sauerstoff, Fluor und Magnesium mit einschließen, 100 Atom-% beträgt, ist die Magnesiumkonzentration vorzugsweise 1 Atom-% oder höher und 16 Atom-% oder niedriger sowie die Fluorkonzentration vorzugsweise 0,2 Atom-% oder höher und 4 Atom-% oder niedriger. Des Weiteren ist das Konzentrationsverhältnis von Magnesium zu Fluor bevorzugt $\text{Mg:F} = \text{y:1}$ ($3 \leq \text{y} \leq 5$) (Atomverhältnis), und stärker bevorzugt ungefähr $\text{Mg:F} = 4:1$. Wenn die Magnesiumkonzentration und die Fluorkonzentration innerhalb dieser Bereiche liegen, ist es möglich, das Positivelektrodenaktivmaterial **100** zu erhalten, das sehr vorteilhafte Zykleaseigenschaften aufweist, wenn es für eine Sekundärbatterie verwendet wird.

[0067] Wie vorstehend beschrieben, verringern sich die Magnesium- und Fluorkonzentration graduell von der Oberfläche in Richtung des Innenabschnitts; somit kann der erste Bereich **101** das Element, das in dem zweiten Bereich **102** enthalten ist, wie z. B. Magnesium, enthalten. In ähnlicher Weise kann der zweite Bereich **102** das Element, das in dem ersten Bereich **101** enthalten ist, enthalten. Zusätzlich kann der erste Bereich **101** ein anderes Element, wie z. B. Kohlenstoff, Schwefel, Silizium, Natrium, Calcium, Chlor oder Zirkonium, enthalten. Der zweite Bereich **102** kann ein anderes Element, wie z. B. Kohlenstoff, Schwefel, Silizium, Natrium, Calcium, Chlor oder Zirkonium, enthalten.

[Segregation]

[0068] Der zweite Bereich **102** 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 sich dann, wenn eine Magnesiumquelle und eine Fluorquelle mit Ausgangsmaterialien gemischt werden und anschließend die Mischung erwärmt wird, Magnesium segregiert, um den zweiten Bereich **102** auszubilden. Zusätzlich haben sie herausgefunden, dass das Positivelektrodenaktivmaterial, das den auf diese Weise ausgebildeten zweiten Bereich **102** umfasst, vorteilhaftere Eigenschaften aufweist.

[0069] Beispielsweise wird in dem Beispiel 4 des Patentdokuments **2** (Patentanmeldung Nr. 2016-076454) ein Magnesium enthaltendes Verbundoxid synthetisiert, dann werden ein Pulver des Verbundoxids und Lithiumfluorid gemischt und erwärmt, wodurch ein fluoriertes lithiiertes Oberflächenoxid an der Oberfläche des Verbundoxids ausgebildet wird. Dem Beispiel 4 zufolge wird kein Magnesium aus dem Oberflächenoxid nachgewiesen, das durch dieses Verfahren ausgebildet wird.

[0070] Jedoch ist den Erfindern der vorliegenden Erfindung gelungen, Magnesiumoxid durch Mischen einer Magnesiumquelle und einer Fluorquelle mit Ausgangsmaterialien an dem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials **100** zu segregieren. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben eine unerwartete Wirkung des dem Ausgangsmaterial zugesetzten Fluors herausgefunden, die die Segregation von Magnesium bewirkt.

[0071] Da der zweite Bereich **102** durch Magnesium-Segregation ausgebildet wird, kann die Magnesium-Segregation nicht nur in dem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials **100**, sondern auch in einer Korngrenze und ihrer Umgebung sowie in Kristalldefekten und ihren Umgebungen auftreten. Der zweite Bereich **102**, der in einer Korngrenze und ihrer Umgebung sowie in Kristalldefekten und ihren Umgebungen ausgebildet ist, kann zu einer weiteren Verbesserung der Stabilität der Kristallstruktur des Verbundoxids, das Lithium und das Übergangsmetall enthält und in dem ersten Bereich **101** enthalten ist, beitragen.

[0072] Das Konzentrationsverhältnis zwischen Magnesium und Fluor in den Ausgangsmaterialien liegt bevorzugt im Bereich von $\text{Mg:F} = 1:\text{x}$ ($1,5 \leq \text{x} \leq 4$) (Atomverhältnis), stärker bevorzugt $\text{Mg:F} = 1:2$ (Atomverhältnis), da somit die Segregation in dem zweiten Bereich **102** effektiv auftritt.

[0073] Das Konzentrationsverhältnis zwischen Magnesium und Fluor, die in dem zweiten Bereich **102**, der durch Segregation ausgebildet ist, enthalten sind, liegt beispielsweise bevorzugt im Bereich von $\text{Mg:F} = \text{y:1}$ ($3 \leq \text{y} \leq 5$) (Atomverhältnis), stärker bevorzugt $\text{Mg:F} =$ ungefähr 1:2 (Atomverhältnis).

[0074] Da der durch Segregation ausgebildete zweite Bereich **102** durch epitaktisches Wachstum gebildet wird, sind die Orientierungen von Kristallen in dem ersten Bereich **101** und dem zweiten Bereich **102** in einigen Fällen teilweise und im Wesentlichen miteinander ausgerichtet. Das heißt, dass der erste Bereich **101** und der zweite Bereich **102** in einigen Fällen zu einer Topotaxie werden. Wenn die Orientierungen von Kristallen in dem ersten Bereich **101** und dem zweiten Bereich **102** im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind, kann der zweite Bereich **102** als vorteilhaftere Beschichtungsschicht dienen.

<Dritter Bereich 103>

[0075] Es sei angemerkt, dass, obwohl bisher das Beispiel beschrieben worden ist, in dem das Positivelektrodenaktivmaterial **100** den ersten Bereich **101** und den zweiten Bereich **102** umfasst, eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht darauf beschränkt ist. Beispielsweise kann, wie in **Fig. 1C** dargestellt, das Positivelektrodenaktivmaterial **100** einen dritten Bereich **103** umfassen. Der dritte Bereich **103** kann beispielsweise derart bereitgestellt sein, dass er in Kontakt mit mindestens einem Teil des zweiten Bereichs **102** ist. Der dritte Bereich **103** kann ein Kohlenstoff enthaltender Beschichtungsfilm wie z. B. Graphenverbindungen, oder ein Beschichtungsfilm sein, der Lithium oder ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten enthält. Wenn der dritte Bereich **103** ein Kohlenstoff enthaltender Beschichtungsfilm ist, ist es möglich, die Leitfähigkeit zwischen den Positivelektrodenaktivmaterialien **100** sowie zwischen dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** und dem Stromkollektor zu erhöhen. In dem Fall, in dem der dritte Bereich **103** ein Beschichtungsfilm ist, der Zersetzungsprodukte von Lithium oder einer Elektrolytlösung aufweist, kann eine übermäßige Reaktion mit der Elektrolytlösung unterdrückt werden und können beim Verwenden für eine Sekundärbatterie Zykluseigenschaften verbessert werden.

[0076] Des Weiteren kann ein Pufferbereich zwischen dem ersten Bereich **101** und dem zweiten Bereich **102** bereitgestellt werden. Der Pufferbereich enthält vorzugsweise zusätzlich zu Lithium, einem Übergangsmetall und Sauerstoff beispielsweise Metalle, wie z. B. Titan, Aluminium, Zirkonium und Vanadium. Der Pufferbereich kann sich mit dem ersten Bereich **101** und dem zweiten Bereich **102** überlappen. Wenn ein Positivelektrodenaktivmaterial **100** mit einem Pufferbereich verwendet wird, kann die Kristallstruktur des ersten Bereichs **101** und des zweiten Bereichs **102** weiter stabilisiert werden und kann ein Positivelektrodenaktivmaterial mit ausgezeichneten Zykluseigenschaften erhalten werden, was vorzuziehen ist.

[Herstellungsverfahren]

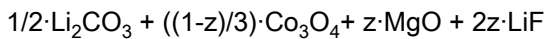
[0077] Ein Herstellungsverfahren des Positivelektrodenaktivmaterials **100**, das den ersten Bereich **101** und den zweiten Bereich **102** umfasst, wird unter Bezugnahme auf **Fig. 2** beschrieben. In diesem Verfahren wird der zweite Bereich **102** durch Segregation ausgebildet. Bei der Beschreibung dieser Ausführungsform handelt es sich bei einem Übergangsmetall, das in dem ersten Bereich **101** enthalten ist, um Kobalt, das heißt, dass der erste Bereich **101** Lithiumkobaltoxid enthält. Außerdem wird der zweite Bereich **102**, der Magnesiumoxid und Fluor enthält, durch Segregation ausgebildet.

[0078] Zuerst werden Ausgangsmaterialien hergestellt (**S11**). Insbesondere wurden eine Lithiumquelle, eine Kobaltquelle, eine Magnesiumquelle und eine Fluorquelle individuell gewogen. Als Lithiumquelle kann beispielsweise Lithiumcarbonat, Lithiumfluorid oder Lithiumhydroxid verwendet werden. Als Kobaltquelle kann beispielsweise Kobaltoxid, Kobalhydroxid, Kobaltoxyhydroxid, Kobaltcarbonat, Kobaltoxalat, Kobaltsulfat oder dergleichen verwendet werden. Als Magnesiumquelle kann beispielsweise Magnesiumoxid, Magnesiumfluorid oder dergleichen verwendet werden. Als Fluorquelle kann beispielsweise Lithiumfluorid, Magnesiumfluorid oder dergleichen verwendet werden. Das heißt, dass Lithiumfluorid sowohl als Lithiumquelle wie auch als Fluorquelle verwendet werden kann. Magnesiumfluorid kann als Magnesiumquelle oder Fluorquelle verwendet werden.

[0079] Bei der vorliegenden Ausführungsform wird Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) als Lithiumquelle verwendet, Kobaltoxid (Co_3O_4) wird als Kobaltquelle verwendet, Magnesiumoxid (MgO) wird als Magnesiumquelle verwendet, Lithiumfluorid (LiF) wird als Lithiumquelle und Fluorquelle verwendet.

[0080] Das Atomverhältnis von Magnesium und Fluor als Rohstoffe ist bevorzugt $\text{Mg:F} = 1:\text{x}$ ($1,5 \leq \text{x} \leq 4$) (Atomverhältnis), stärker bevorzugt $\text{Mg:F} = \text{ungefähr } 1:2$ (Atomverhältnis). Deshalb ist das Verhältnis von Magnesiumoxid zu Lithiumfluorid bevorzugt $\text{MgO:LiF} = 1:\text{x}$ ($1,5 \leq \text{x} \leq 4$) (Molverhältnis), stärker bevorzugt $\text{MgO:LiF} = \text{ungefähr } 1:2$ (Atomverhältnis).

[0081] Beispielsweise kann das Molverhältnis zwischen den Materialien wie folgt dargestellt werden:



(z = 0,01)

[0082] Als Nächstes wird das abgewogene Ausgangsmaterial gemischt (S12). Beispielsweise kann eine Kugelmühle, eine Perlmühle oder dergleichen für das Mischen verwendet werden.

[0083] Als Nächstes wird das in S12 gemischte Material erwärmt (S13). Dieser Schritt kann als erstes Erwärmen oder Backen bezeichnet werden, damit sich dieser Schritt von dem nachstehend durchgeführten Erwärmungsschritt unterscheidet. Das erste Erwärmen wird bevorzugt bei höher als oder gleich 800 °C und niedriger als oder gleich 1050 °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 erste Erwärmen wird vorzugsweise in einer trockenen Atmosphäre, wie z. B. trockener Luft, durchgeführt. In der getrockneten Atmosphäre ist beispielsweise der Taupunkt bevorzugt 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.

[0084] Durch das erste Erwärmen in S13 kann ein Verbundoxid, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält und in dem ersten Bereich **101** enthalten ist, synthetisiert werden. Durch das erste Erwärmen segregiert sich ferner ein Teil des Magnesiums und des Fluors, die in dem Ausgangsmaterial enthalten sind, an dem Oberflächenabschnitt des Verbundoxids, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält. Es sei angemerkt, dass der Großteil des Magnesiums und des Fluors in dieser Phase eine feste Lösung in dem Verbundoxid bildet, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält.

[0085] Als Nächstes wird das in **S13** erwärmte Material auf Raumtemperatur abgekühlt (**S14**). Die Abkühlzeit ist vorzugsweise gleich oder länger als die Temperaturanstiegszeit, beispielsweise 10 Stunden oder länger und 15 Stunden oder kürzer. Nach dem Abkühlen wird das synthetisierte Material vorzugsweise durch ein Sieb geschickt bzw. geleitet. Bei dieser Ausführungsform wird ein 53-µm-Maschensieb verwendet.

[0086] Es sei angemerkt, dass als Ausgangsmaterialien Teilchen des Verbundoxids, das Lithium, Kobalt, Fluor und Magnesium enthält und im Voraus synthetisiert worden ist, verwendet werden können. In diesem Fall können Schritt **12** bis Schritt **14** weggelassen werden.

[0087] Als Nächstes wird das in **S14** abgekühlte Material einem zweiten Erwärmen unterzogen (**S15**). Dieser Schritt kann als zweites Erwärmen oder Glühen bezeichnet werden, damit sich dieser Schritt von dem zuvor durchgeführten Erwärmungsschritt unterscheidet. Die optimalen Bedingungen für das zweite Erwärmen werden in Abhängigkeit von der Teilchengröße, Zusammensetzung und dergleichen des Verbundoxids geändert, das Lithium, Kobalt, Fluor und Magnesium enthält. Jedoch wird vorzugsweise das zweite Erwärmen bei einer bestimmten Temperatur für eine Haltezeit von 50 Stunden oder kürzer, stärker bevorzugt 2 Stunden oder länger und 10 Stunden oder kürzer durchgeführt. Die bestimmte Temperatur ist bevorzugt höher als oder gleich 500 °C und niedriger als oder gleich 1200 °C, stärker bevorzugt höher als oder gleich 700 °C und niedriger als oder gleich 1000 °C, noch stärker bevorzugt ungefähr 800 °C. Das Erwärmen wird vorzugsweise in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre durchgeführt. Bei dieser Ausführungsform wird das Erwärmen 2 Stunden lang bei 800 °C durchgeführt, die Temperaturanstiegsrate beträgt 200 °C/h und trockene Luft, deren Taupunkt bei -109 °C liegt, fließt mit 10 l/min.

[0088] Das zweite Erwärmen in **S15** fördert die Segregation des Magnesiums und des Fluors, die in dem Ausgangsmaterial enthalten sind, an dem Oberflächenabschnitt des Verbundoxids, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält.

[0089] Zuletzt wird das in **S15** erwärmte Material auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Abkühlzeit ist vorzugsweise gleich oder länger als die Temperaturanstiegszeit. Dann wird das abgekühlte Material gesammelt (**S16**), und es kann das Positivelektrodenaktivmaterial **100**, das den ersten Bereich **101** und den zweiten Bereich **102** umfasst, erhalten werden.

[0090] Indem das bei der vorliegenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial verwendet wird, können eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykluseigenschaften bereitgestellt werden. Diese Ausführungsform kann in geeigneter Kombination mit einer beliebigen der weiteren Ausführungsformen implementiert werden.

(Ausführungsform 2)

[0091] 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]

[0092] Die Positivelektrode umfasst eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht und einen Positivelektrodenstromkollektor.

<Positivelektrodenaktivmaterialschicht>

[0093] Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht enthält ein Positivelektrodenaktivmaterial. Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht kann ein leitfähiges Additiv und ein Bindemittel enthalten.

[0094] 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 Zykleaseigenschaften erhalten werden.

[0095] 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 Verhältnis zu der 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.-%.

[0096] Ein elektrisches Leitungsnetzwerk kann durch das leitfähige Additiv in der Elektrode 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.

[0097] 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. Kohlenstoffschwarz (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.

[0098] Alternativ kann eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv verwendet werden.

[0099] 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 einigen Fällen auch bei geringer Dicke eine sehr hohe Leitfähigkeit auf und ermöglicht somit die effiziente Ausbildung eines Leitungspfades in einer Aktivmaterialschicht selbst bei einer geringen Menge. Aus diesem Grund wird vorzugsweise eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv verwendet, da die Fläche, in der das Aktivmaterial und das leitfähige Additiv in Kontakt miteinander sind, erhöht werden kann. Hierbei wird zum Beispiel besonders bevorzugt Graphen, mehrschichtiges Graphen oder reduziertes Graphenoxid (nachstehend „RGO“) als Graphenverbindung verwendet. Es sei angemerkt, dass sich RGO auf eine Verbindung bezieht, die beispielsweise durch Reduktion von Graphenoxid (GO) erhalten wird.

[0100] 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 getragene Menge an Aktivmaterial nicht abnimmt.

[0101] Ein Beispiel für die Querschnittsstruktur einer Aktivmaterialschiicht **200**, die eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv enthält, wird nachstehend beschrieben.

[0102] **Fig. 3A** zeigt eine Querschnittsansicht in Längsrichtung der Aktivmaterialschiicht **200**. Die Aktivmaterialschiicht **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.

[0103] Der Querschnitt in Längsrichtung der Aktivmaterialschiicht **200** in **Fig. 3A** zeigt eine im Wesentlichen gleichmäßige Dispersion der blattartigen Graphenverbindungen **201** in der Aktivmaterialschiicht **200**. Die Graphenverbindungen **201** werden zwar schematisch durch dicke Linien in **Fig. 3A** 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.

[0104] Hier ist die Vielzahl von Graphenverbindungen miteinander verbunden, um eine netzartige Graphenverbindungsschiicht (nachstehend als Graphenverbindungsnetz oder Graphennetz bezeichnet) zu bilden. Das Graphennetz, das das Aktivmaterial bedeckt, kann als Bindemittel zum Binden der Aktivmaterialien dienen. Die Menge eines Bindemittels 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 Energiespeichervorrichtung erhöht werden kann.

[0105] Hier wird vorzugsweise die Reduktion durchgeführt, nachdem eine Schicht, die zur Aktivmaterialschiicht **200** wird, derart ausgebildet worden ist, dass Graphenoxid als Graphenverbindung **201** verwendet und mit einem Aktivmaterial gemischt wird. Wenn Graphenoxid mit sehr hoher Dispergierbarkeit in einem polaren Lösungsmittel zur Bildung der Graphenverbindungen **201** verwendet wird, können die Graphenverbindungen **201** im Wesentlichen gleichmäßig in der Aktivmaterialschiicht **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 Aktivmaterialschiicht **200** verbleiben, teilweise einander und dispergieren derart, 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.

[0106] 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 des Positivelektrodenaktivmaterials **100** in der Aktivmaterialschiicht **200**, was zu einer erhöhten Entladekapazität der Energiespeichervorrichtung führt.

[0107] Als Bindemittel kann beispielsweise ein Gummimaterial, wie z. B. Styrol-Butadien-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.

[0108] Für das Bindemittel werden beispielsweise vorzugsweise wasserlösliche Polymere verwendet. Als wasserlösliche Polymere kann ein Polysaccharid und dergleichen verwendet werden. Als Polysaccharid kön-

nen 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.

[0109] 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, Polyisobutylene, Polyethylenterephthalat, Nylon, Polyvinylidenfluorid (PVdF), Polyacrylnitril (PAN), Ethylen-Propylen-Dien-Polymer, Polyvinylacetat oder Nitrocellulose, verwendet.

[0110] Eine Vielzahl der vorstehenden Materialien kann in Kombination für das Bindemittel verwendet werden.

[0111] 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.

[0112] 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 einer Aufschlämmung 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.

[0113] 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.

[0114] 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 >

[0115] 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, umfassen Zirkonium, Titan, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Kobalt und Nickel. 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]

[0116] Die Negativelektrode umfasst eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht und einen Negativelektrodenstromkollektor. Die Negativelektrodenaktivmaterialschicht kann ein leitfähiges Additiv und ein Bindemittel enthalten.

< Negativelektrodenaktivmaterial >

[0117] Als Negativelektrodenaktivmaterial kann beispielsweise ein auf einer Legierung basierendes Material oder ein auf Kohlenstoff basierendes Material verwendet werden.

[0118] 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, Mg₂Si, Mg₂Ge, SnO, SnO₂, Mg₂Sn, SnS₂, V₂Sn₃, FeSn₂, CoSn₂, Ni₃Sn₂, Cu₆Sn₅, Ag₃Sn, Ag₃Sb, Ni₂MnSb, CeSb₃, LaSn₃, La₃Co₂Sn₇, CoSb₃, 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.

[0119] 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.

[0120] Als auf Kohlenstoff basierendes Material können Graphit, graphitierter Kohlenstoff (graphitizing carbon) (weicher Kohlenstoff), nicht graphitierter Kohlenstoff (non-graphitizing carbon) (harter Kohlenstoff), eine Kohlenstoffnanoröhre, Graphen, Kohlen schwarz und dergleichen verwendet werden.

[0121] Beispiele für Graphit umfassen künstlichen Graphit und natürlichen Graphit. Beispiele für künstlichen Graphit umfassen meso-Kohlenstoff-Mikrokügelchen (meso-carbon microbeads, MCMB), auf Koks basierenden künstlichen Graphit (coke-based artificial graphite) und auf Pech basierenden künstlichen Graphit (pitch-based artificial 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.

[0122] Graphit weist ein niedriges Potential auf, 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⁺), 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 hinsichtlich seiner Vorteile, z. B. seiner relativ hohen Kapazität pro Volumeneinheit, seiner relativ geringen Volumenausdehnung, seiner niedrigen Kosten und seines höheren Niveaus der Sicherheit als dasjenige eines Lithiummetalls, bevorzugt.

[0123] Alternativ kann als Negativelektrodenaktivmaterial ein Oxid, wie z. B. Titandioxid (TiO₂), Lithiumtitanoxid (Li₄Ti₅O₁₂), Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindung (lithium-graphite intercalation compound) (Li_xC₆), Niobpentoxid (Nb₂O₅), Wolframoxid (WO₂) oder Molybdänoxid (MoO₂), verwendet werden.

[0124] Als weitere Alternative kann für das Negativelektrodenaktivmaterial Li_{3-x}M_xN (M = Co, Ni oder Cu) mit einer Li₃N-Struktur, welches ein Nitrid ist, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält, verwendet werden.

Zum Beispiel wird $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}_3$ auf Grund seiner hohen Lade- und Entladekapazität (900 mAh/g und 1890 mAh/cm³) bevorzugt.

[0125] 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_3 , verwendet werden kann. In dem Fall, in dem ein Lithiumionen enthaltendes Material 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.

[0126] 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. $\text{CoS}_{0,89}$, 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 .

[0127] 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>

[0128] 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]

[0129] Die Elektrolytlösung enthält ein Lösungsmittel und einen Elektrolyten. Als Lösungsmittel der Elektrolytlösung wird vorzugsweise ein aprotisches organisches Lösungsmittel verwendet. Zum Beispiel kann Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Butylencarbonat, Chlorethylencarbonat, Vinylencarbonat, γ -Butyrolacton, γ -Valerolacton, Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Methylformiat, Methylacetat, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Propylpropionat, Methylbutyrat, 1,3-Dioxan, 1,4-Dioxan, Dimethoxyethan (DME), Dimethylsulfoxid, Diethylether, Methyloliglyme, Acetonitril, Benzonnitril, Tetrahydrofuran, Sulfolan oder Sulton verwendet werden, oder zwei oder mehr von diesen Lösungsmitteln können in einer geeigneten Kombination in einem entsprechenden Verhältnis verwendet werden.

[0130] Wenn ein geliertes hochmolekulares Material als Lösungsmittel der Elektrolytlösung verwendet wird, wird die Sicherheit gegen eine Flüssigkeitsleckage und dergleichen verbessert. Darüber hinaus kann eine Sekundärbatterie dünner und leichter sein. Typische Beispiele für gelierte hochmolekulare Materialien umfassen ein Silikongel, ein Acrylgel, ein Acrylnitrilgel, ein Gel auf Polyethylenoxibasis, ein Gel auf Polypropylenoxibasis, ein Polymergel auf Fluorbasis und dergleichen.

[0131] Alternativ kann die Verwendung einer oder mehrerer Arten von ionischen Flüssigkeiten (bei Raumtemperatur geschmolzene Salze), die Eigenschaften von Nicht-Entflammbarkeit und Nicht-Flüchtigkeit aufweisen, als Lösungsmittel der Elektrolytlösung verhindern, dass eine Sekundärbatterie explodiert oder Feuer fängt, selbst wenn die Sekundärbatterie innen kurzgeschlossen wird oder die Innentemperatur wegen eines Überlades 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.

[0132] 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 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$, LiCF_3SO_3 ,

$\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ und $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, verwendet werden, oder zwei oder mehr dieser Lithiumsalze können in geeigneter Kombination in einem geeigneten Verhältnis verwendet werden.

[0133] 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 Bestandteile 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 %.

[0134] 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 Verhältnis zu dem gesamten Lösungsmittel beispielsweise höher als oder gleich 0,1 Gew.-% und niedriger als oder gleich 5 Gew.-%.

[0135] Alternativ kann ein gelierter Elektrolyt verwendet werden, der erhalten wird, indem ein Polymer in einer Elektrolytlösung quellen gelassen wird. Wenn ein Polymergelelektrolyt verwendet wird, wird die Sicherheit gegen eine Flüssigkeitsleckage und dergleichen verbessert. Darüber hinaus kann eine Sekundärbatterie dünner und leichter sein.

[0136] 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.

[0137] 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.

[0138] 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]

[0139] Die Sekundärbatterie umfasst vorzugsweise einen Separator. Als Separator können beispielsweise Papier, Vliesstoff, Glasfasern, Keramik oder Kunstfasern, welche Nylon (Polyamid), Vinyon (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.

[0140] 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 umfassen PVDF und Polytetrafluorethylen. Beispiele für das Material auf Polyamidbasis umfassen Nylon und Aramid (Aramid auf Meta-Basis und Aramid auf Para-Basis).

[0141] 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.

[0142] 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 Positiven Elektrode in Kontakt ist, mit dem gemischten Material aus Aluminiumoxid und Aramid beschichtet werden, und eine Oberfläche des Polypropylenfilms, die mit der Negativen Elektrode in Kontakt ist, kann mit dem Material auf Fluorbasis beschichtet sein.

[0143] 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.

(Ausführungsform 3)

[0144] 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]

[0145] Zuerst wird ein Beispiel für eine Knopfzellen-Sekundärbatterie beschrieben. **Fig. 4A** ist eine Außenansicht einer Knopfzellen- (einschichtigen flachen) Sekundärbatterie, und **Fig. 4B** ist eine Querschnittsansicht davon.

[0146] Bei einer Knopfzellen-Sekundärbatterie **300** sind eine Positivelektrodenendose **301**, die auch als Positivelektrodenanschluss dient, und eine Negativelektrodenendose **302**, die auch als Negativelektrodenanschluss 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.

[0147] 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.

[0148] Für die Positivelektrodenendose **301** und die Negativelektrodenendose **302** kann ein Metall mit einem Korrosionsbeständigkeitsvermögen gegenüber einer Elektrolytlösung, wie z. B. Nickel, Aluminium oder Titan, eine Legierung eines derartigen Metalls oder eine Legierung eines derartigen Metalls und eines anderen Metalls (z. B. Edelstahl) verwendet werden. Alternativ sind die Positivelektrodenendose **301** und die Negativelektrodenendose **302** vorzugsweise mit Nickel, Aluminium oder dergleichen beschichtet, um eine Korrosion auf Grund der Elektrolytlösung zu verhindern. Die Positivelektrodenendose **301** und die Negativelektrodenendose **302** sind elektrisch mit der Positivelektrode **304** bzw. der Negativelektrode **307** verbunden.

[0149] Die Negativelektrode **307**, die Positivelektrode **304** und der Separator **310** werden in die Elektrolytlösung eingetaucht. Wie in **Fig. 4B** dargestellt, werden dann die Positivelektrode **304**, der Separator **310**, die Negativelektrode **307** und die Negativelektrodenendose **302** in dieser Reihenfolge übereinander angeordnet, wobei die Positivelektrodenendose **301** am unteren Ende liegt, und die Positivelektrodenendose **301** und die Negativelektrodenendose **302** werden unter Druck verbunden, wobei die Dichtung **303** dazwischen liegt. Auf diese Weise kann die Knopfzellen-Sekundärbatterie **300** hergestellt werden.

[0150] 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.

[Zylindrische Sekundärbatterie]

[0151] Als Nächstes wird ein Beispiel für eine zylindrische Sekundärbatterie unter Bezugnahme auf **Fig. 5A** bis **Fig. 5D** beschrieben. Eine zylindrische Sekundärbatterie **600** beinhaltet, wie in **Fig. 5A** 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.

[0152] Fig. 5B 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.

[0153] Da die Positivelektrode und die Negativelektrode der zylindrischen Sekundärbatterie gewickelt sind, werden vorzugsweise Aktivmaterialien an beiden Seiten der Stromkollektoren ausgebildet. Ein Positivelektrodenanschluss (Positivelektroden-Stromsammelleitung) **603** ist mit der Positivelektrode **604** verbunden, und ein Negativelektrodenanschluss (Negativelektroden-Stromsammelleitung) **607** ist mit der Negativelektrode **606** verbunden. Sowohl der Positivelektrodenanschluss **603** als auch der Negativelektrodenanschluss **607** können unter Verwendung eines Metallmaterials, wie z. B. Aluminium, ausgebildet werden. Der Positivelektrodenanschluss **603** und der Negativelektrodenanschluss **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.

[0154] Alternativ kann, wie in Fig. 5C dargestellt, eine Vielzahl von Sekundärbatterien **600** zwischen einer leitfähigen Platte **613** und einer leitfähigen Platte **614** angeordnet sein, um ein Modul **615** zu bilden. Die Vielzahl von Sekundärbatterien **600** kann zueinander parallel, in Reihe oder in Reihe geschaltet sein, nachdem sie zueinander parallel geschaltet wurde. Mit dem Modul **615**, das die Vielzahl von Sekundärbatterien **600** umfasst, kann eine große Menge elektrischer Energie entnommen werden.

[0155] Fig. 5D ist eine Draufsicht auf das Modul **615**. Die leitfähige Platte **613** ist zur Verdeutlichung der Zeichnung durch eine gestrichelte Linie gezeigt. Wie in Fig. 5D dargestellt, kann das Modul **615** eine Leitung **616** umfassen, die die Vielzahl von 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 Temperaturregierungsvorrichtung **617** zwischen der Vielzahl von Sekundärbatterien **600** bereitgestellt sein. Wenn die Sekundärbatterien **600** überwärmt werden, kann die Temperaturregierungsvorrichtung **617** diese kühlen, und wenn die Sekundärbatterien **600** zu stark gekühlt werden, kann die Temperaturregierungsvorrichtung **617** diese erwärmen. Somit wird die Leistung des Moduls **615** nicht so einfach durch die Außenlufttemperatur beeinflusst.

[0156] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial in der Positivelektrode **604** verwendet wird, kann die zylindrische Sekundärbatterie **600** mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykleaseigenschaften erhalten werden.

[Strukturbeispiele einer Sekundärbatterie]

[0157] Weitere Strukturbeispiele für Sekundärbatterien werden unter Bezugnahme auf Fig. 6A und Fig. 6B, Fig. 7A-1, Fig. 7A-2, Fig. 7B-1 und Fig. 7B-2, Fig. 8A und Fig. 8B sowie Fig. 9 beschrieben.

[0158] Fig. 6A und Fig. 6B sind Außenansichten eines Batteriepacks. Der Batteriepack beinhaltet eine Leiterplatte 900 und eine Sekundärbatterie 913. Die Sekundärbatterie 913 beinhaltet einen Anschluss 951 und einen Anschluss 952 und ist von einem Etikett 910 bedeckt. Der Batteriepack kann eine Antenne 914 beinhalten.

[0159] Die Leiterplatte 900 ist mit einem Dichtungsmittel 915 fixiert. Die Leiterplatte 900 beinhaltet eine Schaltung 912. Der Anschluss 911 ist elektrisch mit den Anschlüssen 951 und 952 der Sekundärbatterie 913 verbunden, wobei die Leiterplatte 900 dazwischen liegt. Der Anschluss 911 ist elektrisch mit der Antenne 914 und der Schaltung 912 verbunden, wobei die Leiterplatte 900 dazwischen liegt. Es sei angemerkt, dass eine Vielzahl von Anschlüssen 911, die als Steuersignal-Eingangsanschluss, Energieversorgungsanschluss und dergleichen dienen, bereitgestellt sein kann.

[0160] Beispielsweise dient die Schaltung 912 als Schutzschaltung zum Schützen der Sekundärbatterie 913 vor Überladen, Überentladen und Überstrom. Die Schaltung 912 kann auf der Rückseite der Leiterplatte 900 angeordnet sein. Es sei angemerkt, dass die Form der Antenne 914 ist nicht auf die Form einer Spule beschränkt ist und eine lineare Form oder eine Plattenform sein kann. 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. Die Antenne 914 weist beispielsweise eine Funktion zur Datenkommunikation mit einem externen Gerät auf. Als System zur Kommunikation unter Verwendung der Antenne 914 zwischen dem Batteriepack und einem anderen Gerät kann ein Antwortverfahren, das zwischen der Speicherbatterie und einem anderen Gerät verwendet werden kann, wie z. B. NFC, zum Einsatz kommen.

[0161] Der Batteriepack beinhaltet zwischen der Sekundärbatterie 913 und der Antenne 914 eine Schicht 916. 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.

[0162] Es sei angemerkt, dass die Struktur des Batteriepacks nicht auf die in Fig. 6A und Fig. 6B gezeigte beschränkt ist.

[0163] Beispielsweise können, wie in Fig. 7A-1 und Fig. 7A-2 gezeigt, zwei entgegengesetzte Oberflächen der Sekundärbatterie 913 in Fig. 6A und Fig. 6B mit jeweiligen Antennen versehen sein. Fig. 7A-1 ist eine Außenansicht, die eine Seite der entgegengesetzten Oberflächen zeigt, und Fig. 7A-2 ist eine Außenansicht, die die andere Seite der entgegengesetzten Oberflächen zeigt. Für Abschnitte, die denjenigen in Fig. 6A und Fig. 6B ähnlich sind, kann in angemessener Weise auf eine Beschreibung des in Fig. 6A und Fig. 6B dargestellten Batteriepacks verwiesen werden.

[0164] Wie in Fig. 7A-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. 7A-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.

[0165] Mit der vorstehenden Struktur kann der Batteriepack zwei Antennen beinhalten und können sowohl die Antenne 914 als auch die Antenne 918 vergrößert werden.

[0166] Eine Antenne mit einer Form, die auf die Antenne 914 angewendet werden kann, kann als Antenne 918 verwendet werden. Die Antenne 918 kann ein flacher Leiter sein. Der flache Leiter kann als ein Leiter für elektrische Feldkopplung dienen. Das heißt, dass die Antenne 914 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.

[0167] Alternativ kann, wie in Fig. 7B-1 dargestellt, der Batteriepack in Fig. 6A und Fig. 6B mit einer Anzeigevorrichtung 920 versehen sein. Die Anzeigevorrichtung 920 ist elektrisch mit dem Anschluss 911 verbunden. Für Abschnitte, die denjenigen in Fig. 6A und Fig. 6B ähnlich sind, kann in angemessener Weise auf eine Beschreibung des in Fig. 6A und Fig. 6B dargestellten Batteriepacks verwiesen werden.

[0168] 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 Elektrolumi-

neszenz- (EL-) Anzeigevorrichtung oder dergleichen verwendet werden. Beispielsweise kann die Verwendung von elektrischem Papier den Stromverbrauch der Anzeigevorrichtung **920** verringern.

[0169] Alternativ kann, wie in **Fig. 7B-2** dargestellt, die Sekundärbatterie **913** in **Fig. 6A** und **Fig. 6B** mit einem Sensor **921** versehen sein. Der Sensor **921** ist über einen Anschluss **922** und die Leiterplatte **900** elektrisch mit dem Anschluss **911** verbunden. Für Abschnitte, die denjenigen in **Fig. 6A** und **Fig. 6B** ähnlich sind, kann in angemessener Weise auf eine Beschreibung der in **Fig. 6A** und **Fig. 6B** dargestellten Energiespeichervorrichtung verwiesen werden.

[0170] 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 Energiespeichervorrichtung befindet, bestimmt und in einem Speicher innerhalb der Schaltung **912** gespeichert werden.

[0171] Ferner werden Strukturbeispiele für die Sekundärbatterie **913** unter Bezugnahme auf **Fig. 8A** und **Fig. 8B** sowie **Fig. 9** beschrieben.

[0172] Die in **Fig. 8A** 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. 8A** 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.

[0173] Es sei angemerkt, dass, wie in **Fig. 8B** dargestellt, das Gehäuse **930** in **Fig. 8A** unter Verwendung einer Vielzahl von Materialien ausgebildet sein kann. Bei der Sekundärbatterie **913** in **Fig. 8B** 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.

[0174] 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 **918**, innerhalb des Gehäuses **930a** angeordnet sein. Für das Gehäuse **930b** kann beispielsweise ein Metallmaterial verwendet werden.

[0175] **Fig. 9** 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.

[0176] Die Negativelektrode **931** ist über einen der Anschlüsse **951** und **952** mit dem Anschluss **911** in **Fig. 6A** und **Fig. 6B** verbunden. Die Positivelektrode **932** ist über den anderen der Anschlüsse **951** und **952** mit dem Anschluss **911** in **Fig. 6A** und **Fig. 6B** verbunden.

[0177] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial in der Positivelektrode **932** verwendet wird, kann die Sekundärbatterie **913** mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykkluseigenschaften erhalten werden.

[Laminierte Sekundärbatterie]

[0178] Als Nächstes wird ein Beispiel für eine laminierte Sekundärbatterie unter Bezugnahme auf **Fig. 10A** bis **Fig. 10C**, **Fig. 11A** und **Fig. 11B**, **Fig. 12**, **Fig. 13**, **Fig. 14A** bis **Fig. 14C**, **Fig. 15A**, **Fig. 15B1**, **Fig. 15B2**,

Fig. 15C und **Fig. 15D** sowie **Fig. 16A** und **Fig. 16B** 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.

[0179] Eine laminierte Sekundärbatterie **980** wird unter Bezugnahme auf **Fig. 10A** bis **Fig. 10C** beschrieben. Die laminierte Sekundärbatterie **980** umfasst ein in **Fig. 10A** 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. 9** dargestellte gewickelte Teil **950**, durch Aufwickeln einer Folienbahn einer Stapels erhalten, in dem sich die Negativelektrode **994** mit der Positivelektrode **995** überlappt, wobei der Separator **996** dazwischen liegt.

[0180] 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.

[0181] Wie in **Fig. 10B** 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. 10C** dargestellt, die 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.

[0182] 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.

[0183] Obwohl **Fig. 10B** und **Fig. 10C** 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.

[0184] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial in der Positivelektrode **995** verwendet wird, kann die Sekundärbatterie **980** mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykkluseigenschaften erhalten werden.

[0185] In **Fig. 10A** bis **Fig. 10C** ist ein Beispiel beschrieben, in dem die Sekundärbatterie **980** ein gewickeltes Teil in einem Raum umfasst, der durch Filme gebildet wird, die als Außenteil dienen; wie in **Fig. 11A** und **Fig. 11B** 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.

[0186] Eine laminierte Sekundärbatterie **500**, die in **Fig. 11A** 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.

[0187] Bei der laminierten Sekundärbatterie **500**, die in **Fig. 11A** 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.

[0188] 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.

[0189] **Fig. 11B** 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.

[0190] Das Beispiel in **Fig. 11B** umfasst 16 Elektrodenschichten. Die laminierte Sekundärbatterie **500** weist Flexibilität auf, obwohl sie die 16 Elektrodenschichten umfasst. **Fig. 11B** 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. 11B** 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.

[0191] **Fig. 12** und **Fig. 13** stellen jeweils ein Beispiel für die Außenansicht der laminierten Sekundärbatterie **500** dar. In **Fig. 12** und **Fig. 13** sind die Positivelektrode **503**, die Negativelektrode **506**, der Separator **507**, das Außenteil **509**, eine Positivelektrodenanschlusselektrode **510** und eine Negativelektrodenanschlusselektrode **511** enthalten.

[0192] **Fig. 14A** 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. 14A** dargestellt werden, beschränkt.

[Verfahren zum Herstellen der laminierten Sekundärbatterie]

[0193] Ein Beispiel für ein Verfahren zum Herstellen der laminierten Sekundärbatterie, deren Außenansicht in **Fig. 12** dargestellt wird, wird unter Bezugnahme auf **Fig. 14B** und **Fig. 14C** beschrieben.

[0194] Zuerst werden die Negativelektrode **506**, der Separator **507** und die Positivelektrode **503** übereinander angeordnet. **Fig. 14B** stellt die Schichtanordnung dar, die die Negativelektrode **506**, den Separator **507** und die Positivelektrode **503** umfasst. Ein hier beschriebenes Beispiel umfasst 5 Negativeelektroden und 4 Positiveelektroden. Die Etikettbereiche der Positivelektroden **503** werden dann miteinander verbunden, und die Positivelektrodenanschlusselektrode **510** wird mit dem Etikettbereich der auf der äußersten Oberfläche liegenden Positivelektrode verbunden. 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 mit dem Etikettbereich der auf der äußersten Oberfläche liegenden Negativelektrode verbunden.

[0195] Danach werden die Negativelektrode **506**, der Separator **507** und die Positivelektrode **503** über dem Außenteil **509** angeordnet.

[0196] Das Außenteil **509** wird dann entlang einer gestrichelten Linie zugeklappt, wie in **Fig. 14C** 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.

[0197] 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.

[0198] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial in der Positivelektrode **503** verwendet wird, kann die Sekundärbatterie **500** mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykkluseigenschaften erhalten werden.

[Biegbare Sekundärbatterie]

[0199] Als Nächstes wird ein Beispiel für eine biegbare Sekundärbatterie unter Bezugnahme auf **Fig. 15A**, **Fig. 15B1**, **Fig. 15B2**, **Fig. 15C** und **Fig. 15D** sowie **Fig. 16A** und **Fig. 16B** beschrieben.

[0200] **Fig. 15A** ist eine schematische Draufsicht auf eine biegbare Sekundärbatterie **250**. **Fig. 15B1**, **Fig. 15B2** und **Fig. 15C** sind schematische Querschnittsansichten entlang der Schnittlinie **C1-C2**, der Schnittlinie **C3-C4** bzw. der Schnittlinie **A1-A2** in **Fig. 15A**. Die Batterie **250** umfasst einen Außenteil **251** und eine Positivelektrode **211a** sowie eine im Außenteil **251** gehaltene Negativelektrode **211b**. Eine Leitung **212a**, die elektrisch mit der Positivelektrode **211a** verbunden ist, und eine Leitung **212b**, die elektrisch mit der Negativelektrode **211b** verbunden ist, erstrecken sich bis zu der Außenseite des Außenteils **251**. Zusätzlich zu der Positivelektrode **211a** und der Negativelektrode **211b** ist eine Elektrolytlösung (nicht dargestellt) in einem Bereich eingeschlossen, der von dem Außenteil **251** umgeben ist.

[0201] **Fig. 16A** und **Fig. 16B** stellen die Positivelektrode **211a** und die Negativelektrode **211b** dar, die in der Batterie **250** enthalten sind. **Fig. 16A** ist eine perspektivische Ansicht, die die Anordnungsreihenfolge der Positivelektrode **211a**, der Negativelektrode **211b** und des Separators **214** darstellt. **Fig. 16B** ist eine perspektivische Ansicht, die die Leitung **212a** und die Leitung **212b** zusätzlich zu der Positivelektrode **211a** und der Negativelektrode **211b** darstellt.

[0202] Wie in **Fig. 16A** dargestellt, umfasst die Batterie **250** eine Vielzahl von streifenförmigen Positivelektroden **211a**, eine Vielzahl von streifenförmigen Negativelektroden **211b** und eine Vielzahl von Separatoren **214**. Die Positivelektrode **211a** und die Negativelektrode **211b** umfassen jeweils einen vorstehenden Etikettabschnitt und einen anderen Abschnitt als das Etikett. Eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht ist auf einer anderen Oberfläche der Positivelektrode **211a** als dem Etikettabschnitt ausgebildet, und eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht ist auf einer anderen Oberfläche der Negativelektrode **211b** als dem Etikettabschnitt ausgebildet.

[0203] Die Positivelektroden **211a** und die Negativelektroden **211b** sind derart übereinander angeordnet, dass die Oberflächen der Positivelektroden **211a**, auf denen jeweils die Positivelektrodenaktivmaterialschicht nicht ausgebildet ist, in Kontakt miteinander sind und dass die Oberflächen der Negativelektroden **211b**, auf denen jeweils die Negativelektrodenaktivmaterialschicht nicht ausgebildet ist, in Kontakt miteinander sind.

[0204] Ferner ist der Separator **214** zwischen der Oberfläche der Positivelektrode **211a**, auf der das Positivelektrodenaktivmaterial ausgebildet ist, und der Oberfläche der Negativelektrode **211b**, auf der das Negativelektrodenaktivmaterial ausgebildet ist, vorgesehen. In **Fig. 16A** ist der Separator **214** zur leichteren Betrachtung durch eine gestrichelte Linie gezeigt.

[0205] Wie in **Fig. 16B** dargestellt, ist die Vielzahl von Positivelektroden **211a** außerdem elektrisch mit der Leitung **212a** in einem Verbindungsabschnitt **215a** verbunden. Die Vielzahl von Negativelektroden **211b** ist elektrisch mit der Leitung **212b** in einem Verbindungsabschnitt **215b** verbunden.

[0206] Als Nächstes wird das Außenteil **251** unter Bezugnahme auf **Fig. 15B1**, **Fig. 15B2**, **Fig. 15C** und **Fig. 15D** beschrieben.

[0207] Das Außenteil **251** weist eine filmartige Form auf und ist mit den Positivelektroden **211a** und den Negativelektroden **211b** zwischen den einander zugewandten Abschnitten des Außenteils **251** zur Hälfte gefal-

tet. Das Außenteil **251** umfasst einen Biegeabschnitt **261**, ein Paar von Dichtungsabschnitten **262** und einen Dichtungsabschnitt **263**. Das Paar von Dichtungsabschnitten **262** ist mit den Positivelektroden **211a** und den Negativelektroden **211b** versehen, die dazwischen positioniert sind, und kann daher auch als seitliche Dichtungen bezeichnet werden. Der Dichtungsabschnitt **263** weist Abschnitte auf, die sich mit der Leitung **212a** und der Leitung **212b** überlappen, und kann auch als obere Dichtung bezeichnet werden.

[0208] Ein Teil des Außenteils **251**, der sich mit den Positivelektroden **211a** und den Negativelektroden **211b** überlappt, weist vorzugsweise eine Wellenform auf, bei der Kammlinien **271** und Troglinien **272** abwechselnd angeordnet sind. Die Dichtungsabschnitte **262** und der Dichtungsabschnitt **263** des Außenteils **251** sind vorzugsweise flach.

[0209] Fig. **15B1** zeigt einen Querschnitt entlang dem Teil, der sich mit der Kammlinie **271** überlappt. Fig. **15B2** zeigt einen Querschnitt entlang dem Teil, der sich mit der Troglinie **272** überlappt. Fig. **15B1** und Fig. **15B2** entsprechen Querschnitten der Batterie **250**, der Positivelektroden **211a** und der Negativelektroden **211b** in der Breitenrichtung.

[0210] Der Abstand zwischen einem Endabschnitt der Negativelektrode **211b** in der Breitenrichtung und dem Dichtungsabschnitt **262** wird als Abstand L_a bezeichnet. Wenn sich die Form der Batterie **250** ändert, z. B. durch Biegen, ändert sich die Form der Positivelektrode **211a** und der Negativelektrode **211b** derart, dass ihre Positionen in der Längsrichtung gegeneinander verschoben werden, wie später beschrieben wird. Wenn der Abstand L_a zu kurz ist, werden das Außenteil **251** und die Positivelektrode **211a** und die Negativelektrode **211b** zu diesem Zeitpunkt hart gegeneinander gerieben, so dass das Außenteil **251** in einigen Fällen beschädigt wird. Wenn insbesondere ein Metallfilm des Außenteils **251** freiliegt, besteht die Gefahr, dass der Metallfilm durch die Elektrolytlösung korrodiert wird. Somit wird der Abstand L_a vorzugsweise so lang wie möglich eingestellt. Wenn jedoch der Abstand L_a zu lang ist, nimmt das Volumen der Batterie **250** zu.

[0211] Der Abstand L_a zwischen dem Endabschnitt der Negativelektrode **211b** und dem Dichtungsabschnitt **262** wird vorzugsweise erhöht, wenn die Gesamtdicke der übereinander angeordneten Positivelektroden **211a** und Negativelektroden **211b** erhöht wird.

[0212] Wenn insbesondere die Gesamtdicke der übereinander angeordneten Positivelektroden **211a** und Negativelektroden **211b** und Separatoren **214** (nicht dargestellt) als Dicke t bezeichnet wird, beträgt der Abstand L_a vorzugsweise das 0,8-Fache oder mehr und das 3,0-Fache oder weniger, stärker bevorzugt das 0,9-Fache oder mehr und das 2,5-Fache oder weniger, noch stärker bevorzugt das 1,0-Fache oder mehr und das 2,0-Fache oder weniger der Dicke t . Wenn der Abstand L_a im vorstehend beschriebenen Bereich liegt, kann eine kompakte Batterie erhalten werden, die beim Biegen sehr zuverlässig ist.

[0213] Wenn ferner ein Abstand zwischen dem Paar von Dichtungsabschnitten **262** als Abstand L_b bezeichnet wird, ist der Abstand L_b vorzugsweise ausreichend länger als eine Breite W_b der Negativelektrode **211b**. In diesem Fall kann die Position eines Teils der Positivelektrode **211a** und der Negativelektrode **211b** selbst dann in der Breitenrichtung verschoben werden, wenn die Positivelektrode **211a** und die Negativelektrode **211b** durch Änderung der Form der Batterie **250**, beispielsweise durch wiederholtes Biegen, in Kontakt mit dem Außenteil **251** kommen; somit kann effektiv verhindert werden, dass die Positiv- und Negativelektroden **211a** und **211b** und das Außenteil **251** gegeneinander gerieben werden.

[0214] Beispielsweise beträgt die Differenz zwischen dem Abstand L_b (d. h. dem Abstand zwischen dem Paar von Dichtungsabschnitten **262**) und der Breite W_b der Negativelektrode **211b** bevorzugt das 1,6-Fache oder mehr und das 6,0-Fache oder weniger, stärker bevorzugt das 1,8-Fache oder mehr und das 5,0-Fache oder weniger, noch stärker bevorzugt das 2,0-Fache oder mehr und das 4,0-Fache oder weniger der Gesamtdicke t der Positivelektrode **211a** und der Negativelektrode **211b**.

[0215] Mit anderen Worten: Der Abstand L_b , die Breite W_b und die Dicke t erfüllen vorzugsweise die Beziehung der folgenden Formel 1.

$$\frac{L_b - W_b}{2t} \geq a \quad (\text{Formel 1})$$

[0216] 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.

[0217] **Fig. 15C** stellt einen Querschnitt dar, der die Leitung **212a** umfasst, und entspricht einem Querschnitt der Batterie **250**, der Positivelektrode **211a** und der Negativelektrode **211b** in der Längsrichtung. Wie in **Fig. 15C** dargestellt, ist vorzugsweise ein Raum **273** zwischen den Endabschnitten der Positivelektrode **211a** und der Negativelektrode **211b** in der Längsrichtung und dem Außenteil **251** in dem Biegeabschnitt **261** vorgesehen.

[0218] **Fig. 15D** ist eine schematische Querschnittsansicht der Batterie **250** in einem gebogenen Zustand. **Fig. 15D** entspricht einem Querschnitt entlang der Schnittlinie **B1-B2** in **Fig. 15A**.

[0219] Wenn die Batterie **250** gebogen wird, ist ein Teil des Außenteils **251**, 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 **251**, der beim Biegen an der Außenseite 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 **251**, der beim Biegen an der Innenseite positioniert ist, seine Form derart, dass die Wellenamplitude größer wird und die Länge der Wellenperiode kleiner wird. Wenn das Außenteil **251** auf diese Weise seine Form ändert, wird die durch Biegung auf den Außenteil **251** ausgeübte Belastung abgemildert, so dass sich ein Material selbst, das den Außenteil **251** bildet, nicht ausdehnen und zusammenziehen muss. Als ein Ergebnis kann die Batterie **250** mit schwacher Kraftausübung gebogen werden, ohne den Außenteil **251** zu beschädigen.

[0220] Wie in **Fig. 15D** dargestellt, sind ferner die Positionen der Positivelektrode **211a** und der Negativelektrode **211b** dann, wenn die Batterie **250** gebogen ist, relativ zueinander verschoben. Zu diesem Zeitpunkt sind die Enden der übereinander angeordneten Positivelektroden **211a** und Negativelektroden **211b** auf der Seite des Dichtungsabschnitts **263** durch das Befestigungselement **217** fixiert. Somit sind die Vielzahl von Positivelektroden **211a** und die Vielzahl von Negativelektroden **211b** an einer Position stärker verschoben, die näher an dem Biegeabschnitt **261** liegt. Daher wird die auf die Positivelektrode **211a** und die Negativelektrode **211b** ausgeübte Belastung abgemildert, und die Positivelektrode **211a** und die Negativelektrode **211b** selbst müssen sich nicht ausdehnen und zusammenziehen. Als ein Ergebnis kann die Batterie **250** gebogen werden, ohne die Positivelektrode **211a** und die Negativelektrode **211b** zu beschädigen.

[0221] Des Weiteren ist der Raum **273** zwischen den Endabschnitten der Positiv- und Negativelektroden **211a** und **211b** und dem Außenteil **251** vorgesehen, wodurch die relativen Positionen der Positivelektrode **211a** und der Negativelektrode **211b** verschoben werden können, während die Endabschnitte der Positivelektrode **211a** und der Negativelektrode **211b**, die sich an einer Innenseite befinden, dann, wenn die Batterie **250** gebogen wird, den Außenteil **251** nicht berühren.

[0222] In der in **Fig. 15A**, **Fig. 15B1**, **Fig. 15B2**, **Fig. 15C** und **Fig. 15D** sowie **Fig. 16A** und **Fig. 16B** dargestellten Batterie **250** ist es weniger wahrscheinlich, dass das Außenteil, die Positivelektrode **211a** und die Negativelektrode **211b** beschädigt werden und sich die Batterieeigenschaften verschlechtern, selbst wenn die Batterie **250** wiederholt gebogen und ungebogen bzw. gerade gebogen wird. Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial für die in der Batterie **250** enthaltene Positivelektrode **211a** verwendet wird, kann eine Batterie mit besseren Zykleaseigenschaften erhalten werden.

(Ausführungsform 4)

[0223] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für elektrische Geräte beschrieben, die die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten.

[0224] Zuerst zeigen **Fig. 17A** bis **Fig. 17G** Beispiele für elektrische Geräte, die die bei der Ausführungsform 3 beschriebene biegbare Sekundärbatterie beinhalten. Beispiele für ein elektrisches Gerät, das eine flexible Sekundärbatterie beinhaltet, 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.

[0225] 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.

[0226] **Fig. 17A** 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 Verbindungsan-

schluss **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.

[0227] Fig. 17B 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. 17C 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.

[0228] Fig. 17D 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. 17E 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.

[0229] Fig. 17F stellt ein Beispiel für ein armbanduhrentypisches 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.

[0230] 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.

[0231] 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.

[0232] 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.

[0233] 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.

[0234] 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-/Ausgangsanschlusses **7206** ferner möglich. Es sei angemerkt, dass der Ladevorgang ohne den Eingangs-/Ausgangsanschluss **7206** durch drahtlose Stromzufuhr durchgeführt werden kann.

[0235] Der Anzeigeabschnitt **7202** des tragbaren Informationsendgeräts **7200** beinhaltet 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. 17E** dargestellt wird und sich in dem gebogenen Zustand befindet, in dem Gehäuse **7201** bereitgestellt werden. Alternativ kann die Sekundärbatterie **7104**, die in **Fig. 17E** dargestellt wird, in dem Band **7203** derart bereitgestellt sein, dass sie gebogen werden kann.

[0236] 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.

[0237] **Fig. 17G** stellt ein Beispiel für eine Anzeigevorrichtung in Form einer Armbinde dar. Eine Anzeigevorrichtung **7300** beinhaltet 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.

[0238] 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.

[0239] 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-/Ausgangsanschlusses ferner möglich. Es sei angemerkt, dass der Ladevorgang ohne den Eingangs-/Ausgangsanschluss durch drahtlose Energieversorgung ausgeführt werden kann.

[0240] 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.

[0241] Als Nächstes stellen **Fig. 18A** und **Fig. 18B** ein Beispiel für einen zusammenklappbaren Tablet-Computer dar. Ein Tablet-Computer **9600**, der in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** dargestellt wird, beinhaltet ein Gehäuse **9630a**, ein Gehäuse **9630b**, einen beweglichen Abschnitt **9640**, der die Gehäuse **9630a** und **9630b** verbindet, einen Anzeigeabschnitt **9631**, 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. 18A** stellt den Tablet-Computer **9600** dar, der geöffnet ist, und **Fig. 18B** stellt den Tablet-Computer **9600** dar, der zugeklappt ist.

[0242] Der Tablet-Computer **9600** beinhaltet eine Energiespeichereinheit **9635** innerhalb der Gehäuse **9630a** und **9630b**. Die Energiespeichereinheit **9635** ist über den beweglichen Abschnitt **9640** hinüber in den Gehäusen **9630a** und **9630b** bereitgestellt.

[0243] Ein Teil des Anzeigeabschnitts **9631** kann ein Touchscreen-Bereich sein, und Daten können durch Berühren einer angezeigten Bedientaste eingegeben werden. Ein Schaltknopf zum Anzeigen/Verbergen einer Tastatur des Touchscreens wird mit einem Finger, einem Stift oder dergleichen berührt, so dass Tastaturknöpfe auf dem Anzeigeabschnitt **9631** angezeigt werden können.

[0244] Der Schalter **9626** zum Wechseln eines Anzeigemodus ermöglicht das Wechseln zwischen einem Hochformat und einem Querformat, das Wechseln zwischen einer Schwarz-Weiß-Anzeige und einer Farbanzeige 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. Zusätzlich zu dem optischen Sensor kann in dem Tablet-Computer eine weitere Erfassungsvorrichtung einschließlich eines Sensors zum Erfassen der Neigung, wie z. B. einen Gyroskopsensor oder einen Beschleunigungssensor, eingebaut sein.

[0245] Der Tablet-Computer ist in **Fig. 18B** zugeklappt. Der Tablet-Computer beinhaltet das Gehäuse **9630**, eine Solarzelle **9633** und eine Lade-/Entladesteuerschaltung **9634**, die einen Gleichstrom-Gleichstrom-Wand-

ler **9636** beinhaltet. Die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als die Energiespeichereinheit **9635** verwendet.

[0246] Der Tablet-Computer **9600** kann derart gefaltet werden, dass sich die Gehäuse **9630a** und **9630b** überlappen, wenn sie nicht in Gebrauch sind. Daher kann der Anzeigeabschnitt **9631** geschützt werden, was die Beständigkeit des Tablet-Computers **9600** erhöht. Mit der Energiespeichereinheit **9635**, die die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhaltet, die eine hohe Kapazität und ausgezeichnete Zykleaseigenschaften aufweist, kann der Tablet-Computer **9600** bereitgestellt werden, der für eine lange Zeit über einen langen Zeitraum verwendet werden kann.

[0247] Der Tablet-Computer, der in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** 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.

[0248] 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.

[0249] Die Struktur und die Funktion der in **Fig. 18B** dargestellten Lade-/Entladesteuerschaltung **9634** werden unter Bezugnahme auf ein Blockschaltbild in **Fig. 18C** 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. 18C** 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. 18B**.

[0250] 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.

[0251] 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.

[0252] **Fig. 19** stellt weitere Beispiele für elektrische Geräte dar. In **Fig. 19** 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 unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0253] 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.

[0254] 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.

[0255] Eine eingebaute Beleuchtungseinrichtung **8100** in **Fig. 19** 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. 19** 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 unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0256] Es sei angemerkt, dass, obwohl die eingebaute Beleuchtungseinrichtung **8100**, die in der Decke **8104** bereitgestellt ist, in **Fig. 19** 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.

[0257] 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.

[0258] Eine Klimaanlage in **Fig. 19**, 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. 19** 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. Im Besonderen kann in dem Fall, in dem die Sekundärbatterien **8203** sowohl in der Inneneinheit **8200** als auch in der Außeneinheit **8204** vorgesehen sind, die Klimaanlage unter Verwendung der Sekundärbatterie **8203** einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0259] Es sei angemerkt, dass zwar die in Teile aufgetrennte-Klimaanlage, die die Inneneinheit und die Außeneinheit beinhaltet, als ein Beispiel in **Fig. 19** 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.

[0260] Ein in **Fig. 19** 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. 19** 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 Er-

findung als unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0261] 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 derartiger 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 Kühltür **8302** und die Gefrierschranktür **8303** nicht oft auf- und zugemacht werden. Andererseits wird tagsüber, wo die Temperatur hoch ist und die Kühltür **8302** und die Gefrierschranktür **8303** häufig auf- und zugemacht werden, die Sekundärbatterie **8304** als Hilfsenergieversorgungsquelle verwendet; somit kann die Energieverbrauchsrate tagsüber verringert werden.

[0262] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Sekundärbatterie ausgezeichnete Zykleaseigenschaften aufweisen. Ferner kann gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität erhalten werden; somit kann die Sekundärbatterie selbst 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)

[0263] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für Fahrzeuge mit der Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschrieben.

[0264] 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).

[0265] **Fig. 20A** bis **Fig. 20C** 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. 20A** 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. 17A** bis **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.

[0266] Die Sekundärbatterie kann auch einer Anzeigevorrichtung eines Geschwindigkeitsmessers, eines Tachometers oder dergleichen in dem Fahrzeug **8400** elektrische Energie zuführen. Darüber hinaus kann die Sekundärbatterie einer Halbleitervorrichtung in dem Fahrzeug **8400**, wie z. B. einem Navigationssystem, elektrische Energie zuführen.

[0267] **Fig. 20B** stellt ein Fahrzeug **8500** dar, das die Sekundärbatterie beinhaltet. 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. 20B** ist eine Sekundärbatterie **8024** in dem Fahrzeug **8500** mittels eines bodengestützten Ladegerätes **8021** über ein Kabel **8022** aufgeladen. Beim Laden kann angemessen ein gegebenes Verfahren, wie z. B. 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.

[0268] 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 derartige kontaktlose Weise zuzuführen, kann ein elektromagnetisches Induktions-Verfahren oder ein magnetisches Resonanz-Verfahren verwendet werden.

[0269] Fig. 20C zeigt ein Beispiel für ein Motorrad, das die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet. Ein Motorroller **8600**, der in Fig. 20C dargestellt wird, beinhaltet eine Sekundärbatterie **8602**, Seitenspiegel **8601** und Blinker **8603**. Die Sekundärbatterie **8602** kann den Blinkern **8603** elektrische Energie zuführen.

[0270] Ferner kann in dem in Fig. 20C dargestellten Motorroller **8600** die Sekundärbatterie **8602** in einer Lagereinheit bzw. Aufbewahrungseinheit (storage unit) unter dem Sitz **8604** verstaut werden. Die Sekundärbatterie **8602** kann vorzugsweise in der Lagereinheit unter dem Sitz **8604** selbst mit einer geringen Größe verstaut werden. Die Sekundärbatterie **8602** ist vorzugsweise abnehmbar; somit wird die Sekundärbatterie **8602** zum Laden nach Innen befördert und, bevor das Motorrad gefahren wird, verstaut.

[0271] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Sekundärbatterie verbesserte Zykloseigenschaften 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 Zykloseigenschaften ausgezeichnet sind; somit kann die Einsatzmenge an seltenen Metallen, wie z. B. Kobalt, reduziert werden.

[0272] Diese Ausführungsform kann in geeigneter Kombination mit den anderen Ausführungsformen implementiert werden.

[Beispiel 1]

[0273] In diesem Beispiel wurde Kobalt für ein Übergangsmetall verwendet, das in einem ersten Bereich eines Positivelektrodenaktivmaterials enthalten ist. Dann wurden das Positivelektrodenaktivmaterial, das durch Zusetzen von Magnesium und Fluor zu dem Ausgangsmaterial hergestellt wurde, und ein Positivelektrodenaktivmaterial hergestellt, das ohne Zusatz von Magnesium und Fluor als Vergleichsbeispiel hergestellt wurde, und ihre Eigenschaften wurden analysiert. Die Zykloseigenschaften wurden auch durch Variieren der Magnesium- und Fluorkonzentration, die dem Ausgangsmaterial zugesetzt wurden, bewertet.

<Herstellung von Proben 1 bis 6 von Positivelektrodenaktivmaterialien>

[0274] Es wurden Proben 1 bis 6 von Positivelektrodenaktivmaterialien hergestellt, wobei die Konzentrationen der Magnesiumquelle und der Fluorquelle variierten. Lithiumcarbonat und Kobaltoxid wurden als gemeinsame Ausgangsmaterialien verwendet. Magnesiumoxid und Lithiumfluorid wurden als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet, die unter den jeweiligen Proben unterschiedlich sind.

[0275] Bei der Probe 1 wurden Magnesiumoxid und Lithiumfluorid dem Ausgangsmaterial derart zugesetzt, dass 0,5 Atom-% Magnesium und 1 Atom-% Fluor im Verhältnis zu Kobalt, das in dem gemeinsamen Ausgangsmaterial enthalten ist, enthalten sind. Nachfolgend wird dies als „bei der Probe 1 wurden 0,5 Mol-% MgO und 1 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterial verwendet“ umformuliert.

[0276] Wie vorstehend beschrieben, wird in dieser Beschreibung und dergleichen die Menge des Zusatz-Ausgangsmaterials durch Atom-% oder Mol-% im Verhältnis zu dem Übergangsmetall dargestellt, das in dem gemeinsamen Ausgangsmaterial enthalten ist. Das Gleiche gilt für die Probe 2 und die weiteren Proben.

[0277] Für die Probe 2 wurden 0,5 Mol-% MgO und 0,5 Mol-% LiF im Verhältnis zu Kobalt als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für die Probe 3 wurden 0,5 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für die Probe 4, die ein Vergleichsbeispiel ist, wurde 1 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterial verwendet und kein Magnesium wurde zugesetzt. Für die Probe 5, die ein Vergleichsbeispiel ist, wurde 0,5 Mol-% MgO als Zusatz-Ausgangsmaterial verwendet und kein Fluor wurde zugesetzt. Für die Probe 6, die ein Vergleichsbeispiel ist, wurde weder Magnesium noch Fluor zugesetzt. Die gemeinsamen Ausgangsmaterialien und die Zusatz-Ausgangsmaterialien für die jeweiligen Proben werden in der Tabelle 1 gezeigt.

[Tabelle 1]

	gemeinsames Ausgangsmaterial	Zusatz-Ausgangsmaterial	Mg:F (Atomverhältnis)
Probe 1	Li ₂ CO ₃ Co ₃ O ₄	0,5 Mol-% MgO, 1 Mol-% LiF	1:2
Probe 2		0,5 Mol-% MgO, 0,5 Mol-% LiF	1:1
Probe 3		0,5 Mol-% MgO, 2 Mol-% LiF	1:4
Probe 4 (Vergleichsbeispiel)		1 Mol-% LiF	-
Probe 5 (Vergleichsbeispiel)		0,5 Mol-% MgO	-
Probe 6 (Vergleichsbeispiel)		-	-

[0278] Positivelektrodenaktivmaterialien wurden aus jeder der vorstehenden sechs Proben, wie bei dem bei der Ausführungsform 1 beschriebenen Herstellungsverfahren, durch den folgenden Prozess erhalten: Mischen von Ausgangsmaterialien, erstes Erwärmen, Abkühlen, Sieben, zweites Erwärmen, Abkühlen und Rückgewinnen. Die Teilchen in der Mitte dieses Prozesses und das Positivelektrodenaktivmaterial nach dem Prozess wurden der folgenden Analyse unterzogen.

<STEM-EDX>

[0279] Für die Probe 1 und die Probe 5 (Vergleichsbeispiel) wurde ein Querschnitt in der Nähe der Oberfläche des Teilchens vor dem zweiten Erwärmen unter Verwendung von STEM-EDX analysiert. **Fig. 22A** bis **Fig. 22C** zeigen STEM-EDX-Bilder der Probe 1 vor dem zweiten Erwärmen. **Fig. 23A** bis **Fig. 23C** zeigen STEM-EDX-Bilder der Probe 5 (Vergleichsbeispiel) vor dem zweiten Erwärmen. **Fig. 22A** und **Fig. 23A** zeigen STEM-Bilder. **Fig. 22B** und **Fig. 23B** zeigen Magnesium-Verteilungsbilder. **Fig. 22C** und **Fig. 23C** zeigen Fluor-Verteilungsbilder.

[0280] Wie in **Fig. 22B** gezeigt, wurde bei der Probe 1, die Magnesium und Fluor als Ausgangsmaterialien enthält, vor dem Durchführen des zweiten Erwärmens beobachtet, dass sich Magnesium in gewissem Maße in der Nähe der Oberfläche der Teilchen segregiert. Der sich segregierende Bereich maß ungefähr 1 nm bis 2 nm von der Oberfläche der Teilchen.

[0281] Im Gegensatz dazu wurde, wie in dem EDX-Verteilungsbild in **Fig. 23B** gezeigt, bei der Probe 5, die Magnesium als Ausgangsmaterial enthält aber kein Fluor enthält, keine Segregation von Magnesium in der Nähe der Oberfläche beobachtet.

[0282] Es sei angemerkt, dass, wie in **Fig. 22C** und **Fig. 23C** gezeigt, sowohl bei der Probe 1 als auch bei der Probe 5 fast kein Fluor in einem Innenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials beobachtet wurde. Das liegt vermutlich daran, dass EDX Fluor, das ein leichtes Element ist, nur schwer erfasst.

<Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)>

[0283] Als Nächstes wurde für die Probe 1 und die Probe 5 (Vergleichsbeispiel) vor und nach dem zweiten Erwärmen die Menge an Magnesium in der Nähe der Oberfläche der Positivelektrodenaktivmaterialien analysiert.

[0284] Die Bedingungen der XPS-Analyse waren wie folgt.

Messgerät: Quantera II, hergestellt von PHI, Inc.

Röntgenstrahlquelle: monochromatisches Al (1486,6 eV)

Erfassungsfläche: 100 µmφ

Erfassungstiefe: ungefähr 4 bis 5 nm (Austrittswinkel 45°)

Messspektrum: breit, Li1s, Co2p, Ti2p, O1s, C1s, F1s, S2p, Ca2p, Mg1s, Na1s, Zr3d

[0285] Die Ergebnisse des Quantifizierens der Konzentration der jeweiligen Elemente unter Verwendung von XPS werden in der Tabelle 2 gezeigt. Die quantitative Genauigkeit ist ungefähr ±1 Atom-%. Die untere Erfassungsgrenze ist ungefähr 1 Atom-%, was von dem Element abhängt. Bezüglich Ca ist der Mg-Auger-Peak entfernt, der durch eine Wellenform getrennt wurde, so dass der quantitative Fehler größer als sonst ist.

[0286] Tabelle 3 zeigt die Berechnungsergebnisse des Häufigkeitsverhältnisses der jeweiligen Elemente, wobei Kobalt 1 ist.

[Tabelle 2]

	quantitativer Wert (Atom-%)			
	Li	Co	O	C
Probe 5 vor zweitem Erwärmen	15,000	16,600	47,800	17,600
Probe 5 nach zweitem Erwärmen	16,600	15,700	48,200	16,600
Probe 1 vor zweitem Erwärmen	12,300	18,400	47,200	16,400
Probe 1 nach zweitem Erwärmen	12,900	16,700	47,400	16,500

	quantitativer Wert (Atom-%)					
	F	S	Ca	Mg	Na	Zr
Probe 5 vor zweitem Erwärmen	0,000	0,000	0,400	0,000	2,000	0,500
Probe 5 nach zweitem Erwärmen	0,000	0,000	0,400	0,000	2,100	0,400
Probe 1 vor zweitem Erwärmen	0,800	0,000	0,500	2,800	1,300	0,400
Probe 1 nach zweitem Erwärmen	0,000	0,000	0,400	3,000	2,600	0,600

[Tabelle 3]

	Häufigkeitsverhältnis			
	Li	Co	O	C
Probe 5 vor zweitem Erwärmen	0,904	1,000	2,880	1,060
Probe 5 nach zweitem Erwärmen	1,057	1,000	3,070	1,057
Probe 1 vor zweitem Erwärmen	0,668	1,000	2,565	0,891
Probe 1 nach zweitem Erwärmen	0,772	1,000	2,838	0,988

	Häufigkeitsverhältnis					
	F	S	Ca	Mg	Na	Zr
Probe 5 vor zweitem Erwärmen	0,000	0,000	0,024	0,000	0,120	0,030
Probe 5 nach zweitem Erwärmen	0,000	0,000	0,025	0,000	0,134	0,025
Probe 1 vor zweitem Erwärmen	0,043	0,000	0,027	0,152	0,071	0,022
Probe 1 nach zweitem Erwärmen	0,000	0,000	0,024	0,180	0,156	0,036

[0287] Unter den Häufigkeitsverhältnissen der Elemente, die in der Tabelle 3 gezeigt sind, wird ein Diagramm von Magnesium in **Fig. 24** gezeigt.

[0288] Wie in der Tabelle 2, Tabelle 3 und **Fig. 24** gezeigt, war Magnesium bei der Probe 1, die Magnesium und Fluor als Zusatz-Ausgangsmaterialien enthält, selbst vor dem zweiten Erwärmen in der Nähe der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials vorhanden, die durch XPS gemessen werden kann. Nach dem zweiten Erwärmen erhöhte sich die Menge an Magnesium in der Nähe der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials weiter.

[0289] Mit anderen Worten: Es scheint, dass die Segregation von Magnesium an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials durch das zweite Erwärmen vorangebracht wurde. Daher wurde festgestellt, dass das Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 1 einen ersten Bereich in dem Innenabschnitt und einen zweiten Bereich in dem Oberflächenabschnitt umfasst und dass der erste Bereich Lithiumkobaltoxid enthält und der zweite Bereich Magnesium enthält.

[0290] Im Gegensatz dazu war bei der Probe 5, die kein Fluor als Zusatz-Ausgangsmaterial enthält und nur Magnesium enthält, sowohl vor als auch nach dem zweiten Erwärmen die Menge an Magnesium in der Nähe der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials geringer als die untere Erfassungsgrenze. Mit anderen Worten: Es wurde verwunderlich belegt, dass Fluor, das in dem Ausgangsmaterial enthalten ist, die Wirkung der Segregation von Magnesium in dem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials aufweist.

<Zykluseigenschaften>

[0291] Als Nächstes wurden CR2032-Knopfzellen-Sekundärbatterien (Durchmesser: 20 mm, Höhe: 3,2 mm) unter Verwendung von Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 1 vor und nach dem zweiten Erwärmen, von Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 5 vor und nach dem ersten Erwärmen und von Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 2, Probe 3, Probe 4 und Probe 6 hergestellt. Ihre Zykluseigenschaften wurden bewertet.

[0292] Für die Positivelektrode wurde eine Positivelektrode verwendet, die ausgebildet wurde, indem eine Aufschlammung, in der das ausgebildete Positivelektrodenaktivmaterial, Acetylenruß (AB) und Polyvinyliden-

fluorid (PVDF) in einem Gewichtsverhältnis von Positivelektrodenaktivmaterial:AB:PVDF = 95:2,5:2,5 gemischt wurden, auf einen Stromkollektor aufgebracht wurde.

[0293] Als Gegenelektrode wurde ein Lithiummetall verwendet.

[0294] 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 EC:DEC = 3:7 und 2 Gew.-% Vinylencarbonat (VC) gemischt wurden.

[0295] Eine Positivelektrodenzelle und eine Negativelektrodenzelle wurden aus Edelstahl (SUS) hergestellt.

[0296] Die Messtemperatur bei der Zykleaseigenschaftsprüfung war 25 °C. Das Laden wurde bei einem konstanten Strom mit einer Stromdichte von 68,5 mA/g pro Gewicht des Aktivmaterials und bei einer oberen Spannungsgrenze von 4,6 V durchgeführt, gefolgt von einem Laden mit konstanter Spannung, bis die Stromdichte 1,4 mA/g erreichte. Das Entladen wurde bei einem konstanten Strom mit einer Stromdichte von 68,5 mA/g pro Gewicht des Aktivmaterials und bei einer unteren Spannungsgrenze von 2,5 V durchgeführt. Es wurden 30 Lade- und Entladezyklen durchgeführt.

[0297] **Fig. 25A** und **Fig. 25B** zeigen Kurven der Zykleaseigenschaften der Sekundärbatterie, bei der die Positivelektrodenaktivmaterialien vor und nach dem zweiten Erwärmen der Probe 1 und vor und nach dem ersten Erwärmen der Probe 5 verwendet werden. **Fig. 25A** zeigt die Energiedichte beim Laden mit 4,6 V. **Fig. 25B** zeigt Kurven der Energiedichte-Retentionsrate beim Laden mit 4,6 V. Die Energiedichte ist das Produkt der Entladekapazität und der durchschnittlichen Entladespannung.

[0298] Wie in **Fig. 25A** und **Fig. 25B** gezeigt, wurde bei der Probe 1, die Magnesium und Fluor enthält, die als Ausgangsmaterial zugesetzt wurden, die Zyklusleistung durch Durchführen des zweiten Erwärmens in hohem Maße verbessert. Die Energiedichte war ebenfalls vorteilhaft.

[0299] Es wird davon ausgegangen, dass dies an der Tatsache liegt, dass die Menge an Magnesium, das in der Nähe der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials vorhanden ist, durch Durchführen des zweiten Erwärmens erhöht wurde, wie aus den vorstehenden XPS-Ergebnissen klar ist.

[0300] Im Gegensatz dazu wurde bei der Probe 5, die lediglich Magnesium als Zusatz-Ausgangsmaterial enthält, kein deutlicher Unterschied der Zykleaseigenschaften vor und nach dem zweiten Erwärmen beobachtet.

[0301] **Fig. 26** und **Fig. 27** zeigen Kurven der Zykleaseigenschaften der Sekundärbatterien, bei denen die Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 1 bis Probe 6 nach dem zweiten Erwärmen verwendet werden. **Fig. 26** zeigt Kurven der Energiedichte beim Laden mit 4,6 V, und **Fig. 27** zeigt Kurven der Energiedichte-Retentionsrate beim Laden mit 4,6 V.

[0302] Wie in **Fig. 26** und **Fig. 27** gezeigt, wiesen die Probe 4 (Vergleichsbeispiel), bei der dem Ausgangsmaterial lediglich Fluor zugesetzt wurde, und die Probe 5 (Vergleichsbeispiel), bei der lediglich Magnesium zugesetzt wurde, Zykleaseigenschaften auf, die denjenigen der Probe 6 (Vergleichsbeispiel) unterlegen, bei der weder Magnesium noch Fluor zugesetzt wurden.

[0303] Im Gegensatz dazu zeigten die Proben 1 bis 3, bei denen dem Ausgangsmaterial Magnesium und Fluor zugesetzt wurden, gute Zykleaseigenschaften. Die besten Zykleaseigenschaften wurden bei der Probe 1 gezeigt, bei der das Atomverhältnis von Magnesium zu Fluor 1:2 war. Die Probe 2, die ein Zusammensetzungsverhältnis von Magnesium zu Fluor von 1:4 aufweist, zeigte gute Zykleaseigenschaften. Wie aus **Fig. 26** klar ist, waren nicht nur die Zykleaseigenschaften, sondern auch die Energiedichte gut.

[0304] Es wurde offenbart, dass ein Positivelektrodenaktivmaterial, das gute Zykleaseigenschaften aufweist, erhalten werden kann, indem dem Ausgangsmaterial Magnesium und Fluor auf diese Weise zugesetzt werden. Ferner ist das Atomverhältnis von Magnesium zu Fluor, die in dem Ausgangsmaterial enthalten sind, vorzugsweise $\text{Mg:F} = 1:\text{x}$ ($1,5 \leq \text{x} \leq 4$), und es wurde klar, dass $\text{Mg:F} =$ ungefähr 1:2 am besten bevorzugt wird.

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien der Proben 7 und 8>

[0305] Als Nächstes wurden Positivelektrodenaktivmaterialien der Proben 7 und 8 hergestellt, bei denen die Zusatzmenge variierte, während das Verhältnis zwischen Magnesium und Fluor konstant ($\text{Mg:F} = 1:2$) blieb.

[0306] Für die Probe 7 wurden 1 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für die Probe 8 wurden 2 Mol-% MgO und 4 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Sowohl für die Probe 7 als auch für die Probe 8 wurden auf die gleiche Weise wie bei dem bei der Ausführungsform 1 beschriebenen Herstellungsverfahren die Ausgangsmaterialien gemischt und dem ersten Erwärmen unterzogen, abgekühlt, gesiebt, dem zweiten Erwärmen unterzogen, abgekühlt und gesammelt. Auf diese Weise wurden ein Positivelektrodenaktivmaterial und eine Sekundärbatterie hergestellt.

[0307] Tabelle 4 zeigt gemeinsame Ausgangsmaterialien und Zusatz-Ausgangsmaterialien der Probe 1, der Probe 7 und der Probe 8, bei denen das Atomverhältnis von Magnesium zu Fluor als Rohstoff $\text{Mg:F} = 1:2$ ist, sowie diejenigen der Probe 6 als Vergleichsbeispiel ohne Zusatz von Magnesium und Fluor.

[Tabelle 4]

	gemeinsames Ausgangsmaterial	Zusatz-Ausgangsmaterial	Mg:F (Atomverhältnis)
Probe 1	Li_2CO_3 Co_3O_4	0,5 Mol-% MgO, 1 Mol-% LiF	1:2
Probe 7		1 Mol-% MgO, 2 Mol-% LiF	1:2
Probe 8		2 Mol-% MgO, 4 Mol-% LiF	1:2
Probe 6 (Vergleichsbeispiel)		1 Mol-% LiF	-

<Zykluseigenschaften>

[0308] Fig. 28A und Fig. 28B zeigen Kurven von Zykluseigenschaften von Sekundärbatterien, bei denen Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 1, der Probe 7, der Probe 8 und der Probe 6 (Vergleichsbeispiel) verwendet werden. Fig. 28A zeigt Kurven der Energiedichte beim Laden mit 4,6 V, und Fig. 28B zeigt Kurven der Energiedichte-Retentionsrate beim Laden mit 4,6 V.

[0309] Wie in Fig. 28A und Fig. 28B gezeigt, zeigten alle Proben, bei denen das Atomzahlverhältnis von Magnesium zu Fluor als Rohstoff $\text{Mg:F} = 1:2$ ist, gute Zykluseigenschaften. Unter ihnen zeigte die Probe 7, bei der 1 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet wurden, die besten Zykluseigenschaften, nämlich die Energiedichte-Retentionsrate nach 30 Zyklen von 93%. Wie auch aus Fig. 28A ersichtlich ist, waren nicht nur die Zykluseigenschaften, sondern auch die Energiedichte gut.

[Beispiel 2]

[0310] Dieses Beispiel zeigt ein Vergleichsergebnis eines Positivelektrodenaktivmaterials mit einem zweiten Bereich, der durch Segregation von Magnesium ausgebildet wurde, und eines Positivelektrodenaktivmaterials mit einer Magnesiumoxidschicht, die durch Beschichten von außen ausgebildet wurde.

<Positivelektrodenaktivmaterial mit einem zweiten Bereich, der durch Segregation ausgebildet wurde>

[0311] Als Positivelektrodenaktivmaterial mit einem zweiten Bereich, der durch Segregation von Magnesium ausgebildet wurde, wurde die Probe 7 in dem Beispiel 1 verwendet, bei der 1 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet wurden.

<Positivelektrodenaktivmaterial mit MgO, das durch Beschichten von außen ausgebildet wurde>

[0312] Als Positivelektrodenaktivmaterial mit einer Magnesiumoxidschicht, die durch Beschichten von außen ausgebildet wurde, wurden Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 9 (Vergleichsbeispiel) und der Probe 10 (Vergleichsbeispiel) verwendet, bei denen Lithiumkobaltoxid mit Magnesiumoxid unter Verwendung eines polygonalen Trommelsputterns (polygonal barrel sputtering) beschichtet wurde. Nachstehend werden Herstellungsverfahren der Probe 9 (Vergleichsbeispiel) und der Probe 10 (Vergleichsbeispiel) beschrieben.

[0313] Es wurde Lithiumkobaltoxid, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (Produktname: C-10N), verwendet. Für das polygonale Trommelsputtern wurde Magnesiumoxid als Target verwendet, die Energie wurde auf 450 W eingestellt, Ar und O₂ wurden als Sputtergas verwendet, um einen Film auszubilden. Die Partialdrücke von Ar und O₂ wurden auf 0,6 Pa bzw. 0,5 Pa eingestellt. Die Verarbeitungszeit war für die Probe 9 36 Minuten und für die Probe 10 180 Minuten.

[0314] Eine STEM-Beobachtung nach der polygonalen Trommelsputterbehandlung offenbarte, dass eine ungefähr 1 nm bis 3 nm dicke Magnesiumoxidschicht an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 9 haftete. Bei der Probe 10 haftete eine ungefähr 6 nm bis 8 nm dicke Magnesiumoxidschicht an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials.

[0315] Danach wurden die Probe 9 und die Probe 10 auf die gleiche Weise wie bei dem bei der Ausführungsform 1 beschriebenen zweiten Erwärmen 2 Stunden lang bei 800 °C erwärmt. Es floss trockene Luft mit einem Temperaturanstieg von 200 °C/h und einem Taupunkt von -109 °C bei 10 l/min.

[0316] Die Bedingungen für die Probe 7, die Probe 9 (Vergleichsbeispiel) und die Probe 10 (Vergleichsbeispiel), die in diesem Beispiel verglichen werden, werden in der Tabelle 5 gezeigt.

[Tabelle 5]

	Innenabschnitt	Oberflächenabschnitt
Probe 7	LiCoO ₂	durch Segregation ausgebildeter zweiter Bereich, ungefähr 1 nm
Probe 9 (Vergleichsbeispiel)		durch Trommelsputtern ausgebildetes MgO, ungefähr 3 nm
Probe 10 (Vergleichsbeispiel)		durch Trommelsputtern ausgebildetes MgO, ungefähr 8 nm

<STEM>

[0317] Querschnitte der Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 7 und der Probe 10 (Vergleichsbeispiel) wurden unter Verwendung von STEM beobachtet. **Fig. 29A** und **Fig. 29B** zeigen STEM-Bilder der Probe 7 mit einem zweiten Bereich, der durch Segregation ausgebildet wurde. **Fig. 30A** und **Fig. 30B** zeigen STEM-Bilder der Probe 10 (Vergleichsbeispiel) mit einer Magnesiumoxidschicht, die durch Beschichten von außen ausgebildet wurde.

[0318] Bei der Probe 7 war es aus der Differenz der Bildhelligkeit oder dergleichen wahrzunehmen, dass der erste Bereich und der zweite Bereich voneinander unterschiedliche Bereiche sind. Wie in **Fig. 29A** und **Fig. 29B** gezeigt, wurde bei der Probe 7 mit dem zweiten Bereich, der durch Segregation ausgebildet wurde, der ungefähr 1 nm bis 2 nm dicke zweite Bereich beobachtet.

[0319] Bei der Probe 10 (Vergleichsbeispiel) konnte es auch, wie in **Fig. 30A** und **Fig. 30B** gezeigt, aus der Differenz der Bildhelligkeit oder dergleichen beobachtet werden, dass eine Magnesiumoxidschicht an dem Lithiumkobaltoxid ausgebildet wurde. Bei der Probe 10 (Vergleichsbeispiel) wurde die ungefähr 8 nm dicke Magnesiumoxidschicht beobachtet.

[0320] Sowohl bei der Probe 7 als auch bei der Probe 10 (Vergleichsbeispiel) ist mindestens ein Teil der Anordnung von Kationen und Anionen zwischen unterschiedlichen Schichten ausgerichtet, und die Orientierungen des Kristalls in dem ersten Bereich und des Kristalls in dem zweiten Bereich waren miteinander ausgerichtet.

<Lade- und Entladeeigenschaften>

[0321] Sekundärbatterien wurden unter Verwendung der Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 7, der Probe 9 (Vergleichsbeispiel) und der Probe 10 (Vergleichsbeispiel) auf die gleiche Weise wie in dem Beispiel 1 hergestellt, und die Lade- und Entladeeigenschaften wurden bewertet. **Fig. 31A**, **Fig. 31B** und **Fig. 31C** zeigen die Lade- und Entladeeigenschaften der Sekundärbatterien, bei denen die Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 7, der Probe 9 (Vergleichsbeispiel) bzw. der Probe 10 (Vergleichsbeispiel) verwendet werden.

[0322] Wie in **Fig. 31A** bis **Fig. 31C** gezeigt, wies die Probe 7 mit dem zweiten Bereich, der durch Segregation von Magnesium ausgebildet wurde, eine höhere Kapazität auf als die Proben 9 und 10 mit der Magnesiumoxidschicht, die durch das polygonale Trommelsputtern ausgebildet wurde, und die Probe 7 wies bessere Zykleaseigenschaften auf.

[0323] Als Nächstes werden die Ergebnisse der Bewertung der Zykleaseigenschaften der Sekundärbatterien, bei denen die Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 7, der Probe 9 (Vergleichsbeispiel) und der Probe 10 (Vergleichsbeispiel) verwendet werden, in **Fig. 32A** und **Fig. 32B** gezeigt. Die Zykleaseigenschaftsprüfung wurde auf die gleiche Weise wie in dem Beispiel 1 durchgeführt.

[0324] **Fig. 32A** zeigt Kurven der Energiedichte beim Laden mit 4,6 V, und **Fig. 32B** zeigt Kurven der Energiedichte-Retentionsrate beim Laden mit 4,6 V. Wie in **Fig. 32B** gezeigt, wies die Probe 7 mit dem zweiten Bereich, der durch Segregation ausgebildet wurde, viel bessere Zykleaseigenschaften auf als die Probe 9 und die Probe 10, die jeweils die Magnesiumoxidschicht aufweisen, die durch das polygonale Trommelsputtern ausgebildet wurde. Wie in **Fig. 32A** gezeigt, war auch die Energiedichte der Probe 7 besser.

[0325] Auf diese Weise wurde offenbart, dass der zweite Bereich, der durch die Segregation von Magnesium ausgebildet wurde, zu besseren Lade- und Entladeeigenschaften und Zykleaseigenschaften beiträgt als die Magnesiumoxidschicht, die durch das polygonale Trommelsputtern ausgebildet wurde.

[0326] Aus diesen Ergebnissen wurde angenommen, dass zu der Stabilisation der Kristallstruktur von Lithiumkobaltoxid der Magnesium enthaltende Bereich, der als Ergebnis der Segregation von Magnesium, das vorher in dem Ausgangsmaterial enthalten war, an der Oberfläche ausgebildet wurde, eher beiträgt als die Magnesiumoxidschicht, mit der die Lithiumkobaltoxidteilchen von außen beschichtet sind.

[Beispiel 3]

[0327] In diesem Beispiel wurden Eigenschaften des Positivelektrodenaktivmaterials mit einem zweiten Bereich, der durch Segregation von Magnesium ausgebildet wurde, durch verschiedene Analysen klargestellt.

<Analysiertes Positivelektrodenaktivmaterial>

[0328] Als Analysenprobe dieses Beispiels wurde die Probe 7 des Beispiels 1 verwendet, bei der 1 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet wurden.

<STEM, FFT>

[0329] **Fig. 33A** bis **Fig. 33C** und **Fig. 34A** bis **Fig. 34C** zeigen STEM-FFT-Bilder des Querschnitts der Umgebung der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 7 mit dem zweiten Bereich, der durch Segregation ausgebildet wurde. **Fig. 33A** ist ein STEM-Bild der Umgebung der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials, und **Fig. 33B** ist das FFT- (Fast Fourier Transform, schnelle Fourier-Transformation) Bild des Bereichs, der in **Fig. 33A** mit FFT1 gekennzeichnet ist. Einige helle Punkte des FFT-Bildes in **Fig. 33B** werden als A, B, C, O bezeichnet, wie in **Fig. 33C** gezeigt.

[0330] Hinsichtlich der hellen Punkte des FFT-Bildes in dem Bereich, der mit FFT1 gekennzeichnet ist, waren die gemessenen Werte $d = 0,20$ nm für OA, $d = 0,24$ nm für OB und $d = 0,25$ nm für OC. Ferner waren $\angle AOB = 53^\circ$, $\angle BOC = 74^\circ$ und $\angle AOC = 127^\circ$.

[0331] Die Ergebnisse liegen nahe an $d = 0,21$ nm für OA(200), $d = 0,24$ nm für OB(1 -11), $d = 0,24$ nm für OC(-1 -11), $\angle AOB = 55^\circ$, $\angle BOC = 70^\circ$ und $\angle AOC = 125^\circ$, die aus Magnesiumoxid- (MgO-) Daten (ICDD45-0945) in der ICDD (International Centre for Diffraction Data, internationales Zentrum für Beugungsdaten) erhalten werden. Deshalb ist es klar geworden, dass der Bereich, der mit FFT1 gekennzeichnet ist, ein Bereich mit einer Steinsalz-Kristallstruktur und ein Bild von [011]-Einfall ist.

[0332] **Fig. 34A** ist ein STEM-Bild der Umgebung der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials in **Fig. 33A**. **Fig. 34B** zeigt das FFT-Bild des Bereichs, der in **Fig. 34A** mit FFT2 gekennzeichnet ist. Einige helle Punkte des FFT-Bildes in **Fig. 34B** werden als A, B, C, O bezeichnet, wie in **Fig. 34C** gezeigt.

[0333] Hinsichtlich der hellen Punkte des FFT-Bildes in dem Bereich, der mit FFT2 gekennzeichnet ist, waren die gemessenen Werte $d = 0,24 \text{ nm}$ für OA, $d = 0,20 \text{ nm}$ für OB und $d = 0,45 \text{ nm}$ für OC. Ferner waren $\angle AOB = 25^\circ$, $\angle BOC = 53^\circ$ und $\angle AOC = 78^\circ$.

[0334] Die Ergebnisse liegen nahe an $d = 0,24 \text{ nm}$ für OA(101), $d = 0,20 \text{ nm}$ für OB(104), $d = 0,47 \text{ nm}$ für OC(003), $\angle AOB = 25^\circ$, $\angle BOC = 55^\circ$ und $\angle AOC = 80^\circ$, die aus Lithiumkobaltoxid- (LiCoO_2 -) Daten (ICDD50-0653) in der ICDD-Datenbank erhalten werden. Deshalb ist es klar geworden, dass der Bereich, der mit FFT2 gekennzeichnet ist, ein Lithiumkobaltoxid enthaltender Bereich und ein Bild von [010]-Einfall ist.

[0335] Des Weiteren wurde es in den STEM-Bildern in **Fig. 33A** und **Fig. 34A** wahrgenommen, dass die Helligkeit des Bildes zwischen dem ersten Bereich und dem zweiten Bereich unterschiedlich war und dass die Orientierungen des Kristalls in dem ersten Bereich und des Kristalls in dem zweiten Bereich miteinander ausgerichtet waren.

<STEM-EDX>

[0336] Als Nächstes werden Analyseergebnisse der Umgebung der Oberfläche und der Umgebung von Kristalldefekten der Probe 7 unter Verwendung von STEM-EDX in **Fig. 35A** bis **Fig. 35C**, **Fig. 36** und **Fig. 37A1** bis **Fig. 37B2** gezeigt.

[0337] **Fig. 35A** bis **Fig. 35C** zeigen die STEM-EDX-Analyseergebnisse der Umgebung der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 7. **Fig. 35A** zeigt das STEM-Bild, **Fig. 35B** zeigt das Magnesium-Verteilungsbild und **Fig. 35C** zeigt das Fluor-Verteilungsbild.

[0338] Es wurde Magnesium in der Nähe der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bei der Probe 7 (**Fig. 35A** bis **Fig. 35C**), bei der 1 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiF als Ausgangsmaterialien zugesetzt wurden, deutlicher beobachtet als bei der Probe 1 (**Fig. 22A** bis **Fig. 22C**), bei der 0,5 Mol-% MgO und 1 Mol-% LiF als in dem Beispiel 1 beschriebene Ausgangsmaterialien zugesetzt wurden. Dies unterstützt das Ergebnis des Beispiels 1: Je größer die Menge an Magnesium in der Nähe der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials ist, desto besser sind die Zykleaseigenschaften.

[0339] **Fig. 36** ist ein Querschnitts-TEM-Bild der Umgebung der Kristalldefekte des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 7. In einem Kristalldefekt 1001 in **Fig. 36** wurden Abschnitte beobachtet, die anscheinend Kristalldefekte sind und deren Helligkeit sich von denjenigen anderer Abschnitte unterscheidet.

[0340] **Fig. 37A1** bis **Fig. 37B2** zeigen STEM-EDX-Analyseergebnisse des Kristalldefekts 1001 in **Fig. 36**.

[0341] **Fig. 37A1** zeigt ein STEM-Bild des Kristalldefekts 1001. **Fig. 37A2** zeigt das Magnesium-Verteilungsbild. **Fig. 37B1** zeigt das Fluor-Verteilungsbild. **Fig. 37B2** zeigt das Zirkonium-Verteilungsbild.

[0342] Wie in **Fig. 37A2** gezeigt, wurde eine Segregation von Magnesium in dem Kristalldefekt des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 7 und seiner Umgebung beobachtet. Dies zeigt, dass die Probe 7 das Positivelektrodenaktivmaterial ist, das einen zweiten Bereich nicht nur in der Nähe der Oberfläche, sondern auch in dem Innenabschnitt aufweist. Wie in **Fig. 37B2** gezeigt, wurde ferner auch eine Zirkonium-Segregation in dem Innenabschnitt des zweiten Bereichs beobachtet. Da der Schritt zum Mischen der Ausgangsmaterialien mit einer Kugelmühle durchgeführt und Zirkonium für das Material der Kugelmühle verwendet wird, gibt es eine Möglichkeit, dass Zirkonium in die Probe 7 eindringt. Außerdem wird, wie in **Fig. 37B1** gezeigt, Fluor in dem Innenabschnitt des zweiten Bereichs kaum nachgewiesen. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass Fluor, das ein leichtes Element ist, mit EDX schwer nachzuweisen ist.

<ToF-SIMS>

[0343] Als Nächstes wird das Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 7 mit dem zweiten Bereich, der durch Segregation ausgebildet wurde, unter Verwendung von ToF-SIMS analysiert, um die Magnesium- und Fluor-Verteilung in Tiefenrichtung zu untersuchen, und die Analyseergebnisse sind in **Fig. 38** gezeigt.

[0344] Eine Analyse wurde von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials in Tiefenrichtung durchgeführt, indem die ToF-SIMS-Analyse und ein Sputtern abwechselnd wiederholt wurden, wobei Teilchen von mehreren Positivelektrodenaktivmaterialien als Proben verwendet wurden. Als Messgerät wurde TOF.SIMS

5-300 (hergestellt von ION-TOF GmbH) verwendet. Als Ionenquelle zum Sputtern wurde Cs verwendet. Die Analyse wurde im Bereich von ungefähr $50 \mu\text{m}^2$ durchgeführt.

[0345] Fig. 38 zeigt Kurven der Intensität von Magnesiumoxidion ($[\text{MgO}_2]^{2-}$) und Fluoridion (F^-). Die horizontale Achse zeigt die Anzahl von Messungen (die Anzahl von Zyklen). Da bei dieser Messung die Analyse an negativen Ionen durchgeführt wurde, wurde die Verteilung von Magnesium durch die Intensität von $[\text{MgO}_2]^{2-}$ bewertet. Es sei angemerkt, dass jede Intensität durch Einstellen des Maximalwerts auf 1 normiert wurde.

[0346] Wie in Fig. 38 gezeigt, wurde offenbart, dass bei der Probe 7 mit dem zweiten Bereich, der durch Segregation von Magnesium ausgebildet wurde, sich die Magnesium- und Fluor-Verteilung in Tiefenrichtung mit dem Peak überlappten.

<XPS>

[0347] Als Nächstes zeigen Tabelle 6 und Fig. 39 die Ergebnisse einer Analyse der Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 7 unter Verwendung von XPS vor und nach dem zweiten Erwärmen. Die XPS-Analyse wurde auf die gleiche Weise wie in dem Beispiel 1 durchgeführt.

[0348] Die Ergebnisse des Quantifizierens der Konzentration der jeweiligen Elemente der Probe 7 unter Verwendung von XPS werden in der Tabelle 6 gezeigt. Es sei angemerkt, dass die quantitative Genauigkeit ungefähr ± 1 Atom-% ist, und die untere Erfassungsgrenze ungefähr 1 Atom-% ist, was von dem Element abhängt. Bezüglich Ca ist der der Kurvenanpassung unterzogene Mg-Auger-Peak entfernt, so dass der quantitative Fehler größer als sonst ist.

[Tabelle 6]

	quantitativer Wert (Atom-%)										
	Li	Co	Ti	O	C	F	S	Ca	Mg	Na	Zr
Probe 7 vor zweitem Erwärmen	12,2	17,9	0,0	47,9	14,5	1,6	0,0	0,4	3,7	1,4	0,3
Probe 7 nach zweitem Erwärmen	12,5	15,9	0,0	46,6	14,7	1,4	0,2	0,7	5,5	2,2	0,3

[0349] Die quantitativen Werte in der Tabelle 6 sind Werte im Tiefenbereich von 4 nm bis 5 nm von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials in Richtung des Zentrums, der durch XPS analysiert werden kann, wobei angenommen wird, dass die Gesamtmenge von Lithium, Kobalt, Titan, Sauerstoff, Kohlenstoff, Fluor, Schwefel, Calcium, Magnesium, Natrium und Zirkonium 100 Atom-% ausmacht.

[0350] Wie in der Tabelle 6 gezeigt, war im Tiefenbereich von 4 nm bis 5 nm von der Oberfläche in Richtung des Zentrums der Probe 7 mit dem zweiten Bereich, der durch Segregation ausgebildet wurde, nach dem zweiten Erwärmen die Magnesiumkonzentration 5,5 Atom-% und war die Fluorkonzentration 1,4 Atom-% wobei angenommen wird, dass die Gesamtmenge von Lithium, Kobalt, Titan, Sauerstoff, Kohlenstoff, Fluor, Schwefel, Calcium, Magnesium, Natrium und Zirkonium 100 % ausmacht.

[0351] Angenommen, dass die Gesamtmenge von Lithium, Kobalt, Sauerstoff, Fluor und Magnesium 100% ausmacht, wurde die Magnesiumkonzentration von zu 6,7 % berechnet und wurde die Fluorkonzentration zu 1,7 % berechnet.

[0352] Das Konzentrationsverhältnis von Magnesium zu Fluor lag innerhalb des Bereichs von $\text{Mg:F} = y:1$ ($3 \leq y \leq 5$), genauer genommen $\text{Mg:F} =$ ungefähr 3,9:1.

[0353] Als Nächstes werden die Ergebnisse einer Analyse des Bindungszustands von Fluor bei der Probe 7 nach dem zweiten Erwärmen durch die Oberflächen-XPS-Analyse in Fig. 39 gezeigt. Als Vergleichsbeispiel werden die Ergebnisse einer Probe gezeigt, die auf die gleiche Weise wie die Probe 7 hergestellt wurde, mit der Ausnahme, dass 10 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterial verwendet und kein Magnesium zugesetzt wurde. Es werden auch die XPS-Spektren von Standardproben von MgF_2 und LiF gezeigt.

[0354] Wie in **Fig. 39** gezeigt, war bei der Probe, bei der 10 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterial verwendet und kein Magnesium zugesetzt wurde, der Peak der Bindungsenergie von Fluor ungefähr 685 eV, was LiF entspricht, und man ging davon aus, dass LiF der hauptsächliche Bindungszustand für Fluor in dem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials ist. Im Gegensatz dazu war bei der Probe 7, die 1 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiF, die als Ausgangsmaterial zugesetzt wurden, und den zweiten Bereich umfasst, der Peak der Bindungsenergie von Fluor in dem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials 682 eV oder mehr und weniger als 685 eV, genauer genommen 684,3 eV, was weder mit MgF_2 noch mit LiF in Einklang steht. Mit anderen Worten: Es wurde davon ausgegangen, dass Fluor, das in dem zweiten Bereich des Positivelektrodenaktivmaterials enthalten ist, in einem gebundenen Zustand vorhanden ist, der weder MgF_2 noch LiF ist.

[Beispiel 4]

[0355] Das vorliegende Beispiel beschreibt die Untersuchungsergebnisse der Temperatur des zweiten Erwärmens und der Atmosphäre während des zweiten Erwärmens beim Ausbilden des Positivelektrodenaktivmaterials mit dem zweiten Bereich, der durch Segregation ausgebildet wurde.

«Temperatur des zweiten Erwärmens»

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 11 bis Probe 13>

[0356] Es wurden Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 11 bis der Probe 13 hergestellt, bei denen die Temperatur des zweiten Erwärmens variierte. Für alle Ausgangsmaterialien wurden Lithiumcarbonat und Kobaltoxid als gemeinsame Ausgangsmaterialien verwendet und wurden 1 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet.

[0357] Die Positivelektrodenaktivmaterialien wurden auf die gleiche Weise wie bei der Probe 7 des Beispiels 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die Temperatur des zweiten Erwärmens für die Probe 11 700 °C, für die Probe 12 900 °C und für die Probe 13 1000 °C war. Es sei angemerkt, dass die Temperatur des zweiten Erwärmens für die Probe 7 800 °C war. Die Temperatur des zweiten Erwärmens für die jeweiligen Proben wird in der Tabelle 7 gezeigt.

[Tabelle 7]

	Zusatz-Ausgangsmaterial	Temperatur des zweiten Erwärmens (°C)
Probe 11	1 Mol-% MgO 2 Mol-% LiF	700
Probe 7		800
Probe 12		900
Probe 13		1000

[0358] Sekundärbatterien wurden auf die gleiche Weise wie in dem Beispiel 1 hergestellt, wobei die Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 7 und der Probe 11 bis der Probe 13 verwendet wurden, und die Zykuseigenschaften wurden bewertet. Die Zykuseigenschaften der Probe 7 und der Probe 11 bis der Probe 13 werden in **Fig. 40A** und **Fig. 40B** gezeigt. Die Lade- und Entladebedingungen waren gleich denjenigen in dem Beispiel 1.

[0359] **Fig. 40A** zeigt Kurven der Energiedichte beim Laden mit 4,6 V, und **Fig. 40B** zeigt Kurven der Energiedichte-Retentionsrate beim Laden mit 4,6 V. Wie in **Fig. 40B** gezeigt, wies die Probe 7 mit dem zweiten Erwärmen bei einer Temperatur von 800 °C die besten Zykuseigenschaften auf. Die Probe 11 mit dem zweiten Erwärmen bei einer Temperatur von 700 °C und die Probe 12 mit demjenigen bei 900 °C wiesen die zweitbesten Zykuseigenschaften auf. Selbst bei der Probe 13, bei der die Temperatur des zweiten Erwärmens 1000 °C war, war die Energiedichte-Retentionsrate nach 20 Zyklen 76%. Daraus kann man sagen, dass die Probe 13 vorteilhafte Zykuseigenschaften im Vergleich zu der in **Fig. 26** gezeigten Probe 6 aufwies, die kein Zusatz-Ausgangsmaterial enthält und nach 20 Zyklen eine Energiedichte-Retentionsrate von 63 % aufwies.

[0360] Folglich ist die Temperatur des zweiten Erwärmens bevorzugt 700 °C oder höher und 1000 °C oder niedriger, stärker bevorzugt 700 °C oder höher und 900 °C oder niedriger und noch stärker bevorzugt ungefähr 800 °C.

«Atmosphäre des zweiten Erwärmens»

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 14 bis Probe 16>

[0361] Es wurden Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 14 bis der Probe 16 hergestellt, indem die Atmosphäre des zweiten Erwärmens von trockener Luft in 100 % Sauerstoff geändert wurde. Für alle Ausgangsmaterialien wurden Lithiumcarbonat und Kobaltoxid als gemeinsame Ausgangsmaterialien verwendet und 1 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiF wurden als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Die Positivelektrodenaktivmaterialien wurden auf die gleiche Weise wie bei der Probe 7, der Probe 12 und der Probe 13 hergestellt, mit der Ausnahme, dass das zweite Erwärmen in eine Sauerstoffatmosphäre geändert wurde.

[0362] Sekundärbatterien wurden auf die gleiche Weise wie in dem Beispiel 1 hergestellt, wobei die Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 7 und der Probe 14 bis der Probe 16 verwendet wurden, und die Zykleaseigenschaften wurden zusammen mit den Proben 7, 12 und 13 bewertet.

[0363] Kurven einer Energiedichte und Zykleaseigenschaften der Probe 7 und der Probe 12 bis der Probe 16 sind in **Fig. 41A** bis **Fig. 41C** und **Fig. 42A** bis **Fig. 42C** gezeigt. **Fig. 41A** bis **Fig. 41C** zeigen Kurven einer Energiedichte und **Fig. 42A** bis **Fig. 42C** zeigen Kurven von Zykleaseigenschaften. **Fig. 41A** und **Fig. 42A** zeigen die Energiedichte und die Zykleaseigenschaften der Probe 14 und der Probe 7 mit dem zweiten Erwärmen bei einer Temperatur von 800 °C. **Fig. 41B** und **Fig. 42B** zeigen die Energiedichte und die Zykleaseigenschaften der Probe 15 und der Probe 12 mit dem zweiten Erwärmen bei einer Temperatur von 900 °C. **Fig. 41C** und **Fig. 42C** zeigen die Energiedichte und die Zykleaseigenschaften der Probe 16 und der Probe 13 mit dem zweiten Erwärmen bei einer Temperatur von 1000 °C. Die Atmosphäre und Temperatur des zweiten Erwärmens der jeweiligen Proben, die in **Fig. 41A** bis **Fig. 41C** und **Fig. 42A** bis **Fig. 42C** gezeigt sind, werden in der Tabelle 8 gezeigt.

[Tabelle 8]

	Temperatur des zweiten Erwärmens (°C)	Atmosphäre des zweiten Erwärmens
Probe 14	800	O ₂
Probe 7	800	trockene Luft
Probe 15	900	O ₂
Probe 12	900	trockene Luft
Probe 16	1000	O ₂
Probe 13	1000	trockene Luft

[0364] Wie in **Fig. 41A** bis **Fig. 41C** gezeigt, trug dann, wenn das zweite Erwärmen bei 800 °C, 900 °C und 1000 °C durchgeführt wurde, das zweite Erwärmen, das in einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wurde, zu besseren Zykleaseigenschaften bei als dasjenige, das in der trockenen Luft durchgeführt wurde.

[Beispiel 5]

[0365] In diesem Beispiel wurden die Zykleaseigenschaften beim Verwenden von Magnesium und Fluor als Zusatz-Ausgangsmaterialien und die Zykleaseigenschaften beim Verwenden eines anderen Elements als Magnesium oder Fluor verglichen.

«Vergleich zwischen Fluor und Chlor»

[0366] Zuerst wurden die Zykleaseigenschaften zwischen dem Fall, in dem Magnesium und Fluor als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet wurden, und dem Fall verglichen, in dem Chlor anstelle von Fluor verwendet wurde.

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien von Proben 17 und 18>

[0367] Für die Probe 7 wurden 1 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiF im Verhältnis zu Kobalt als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für die Probe 17 wurden 1 Mol-% MgO, 1 Mol-% LiF und 1 Mol-% LiCl verwendet. Für die Probe 18 des Vergleichsbeispiels wurden 1 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiCl verwendet. Für die Probe 6 des Vergleichsbeispiels wurde weder Magnesium noch Fluor, noch Chlor zugesetzt.

[0368] Für die Probe 7, die Probe 17, die Probe 18 und die Probe 6 wurden Positivelektrodenaktivmaterialien auf die gleiche Weise wie in dem Beispiel 2 hergestellt, und Sekundärbatterien, bei denen sie verwendet wurden, wurden hergestellt, um die Zykuseigenschaften zu bewerten. Die Zykuseigenschaftsprüfung wurde auf die gleiche Weise wie in dem Beispiel 1 durchgeführt.

<Zykuseigenschaften>

[0369] Tabelle 9 zeigt die Zusatz-Ausgangsmaterialien und die Energiedichte-Retentionsrate nach 20 Zyklen der jeweiligen Proben.

[Tabelle 9]

	Zusatz-Ausgangsmaterial	Energiedichte-Retentionsrate (%) beim Laden mit 4,6 V nach 20 Zyklen
Probe 7	1 Mol-% MgO, 2 Mol-% LiF	97,0
Probe 17	1 Mol-% MgO, 1 Mol-% LiF, 1 Mol-% LiCl	80,2
Probe 18 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% MgO, 2 Mol-% LiCl	55,8
Probe 6 (Vergleichsbeispiel)	-	62,9

[0370] Wie in der Tabelle 9 gezeigt, neigten dann, wenn Chlor anstelle von Fluor zugesetzt wurde, die Zykuseigenschaften dazu, zurückzugehen. Jedoch war bei der Probe 17 mit 1 Mol-% Fluor und 1 Mol-% Chlor die Energiedichte-Retentionsrate nach 20 Zyklen 80 % oder mehr. Dies war eine gute Zykuseigenschaft im Vergleich zu der Probe 6, die weder Magnesium noch Fluor, noch Chlor enthält.

«Vergleich zwischen Magnesium und anderen Metallen»

[0371] Als Nächstes wurden die Zykuseigenschaften zwischen dem Fall, in dem Magnesium und Fluor als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet wurden, und dem Fall verglichen, in dem andere Metalle anstelle von Magnesium verwendet wurden.

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 19 bis Probe 29>

[0372] Die Probe 7 des Beispiels 1 wurde als Probe verwendet, bei der Magnesium und Fluor als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet wurden. Für eine Probe 19 des Vergleichsbeispiels wurden 1 Mol-% MgO, 1 Mol-% TiO₂ und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für eine Probe 20 des Vergleichsbeispiels wurden 1 Mol-% ZrO₂ und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für eine Probe 21 des Vergleichsbeispiels wurden 1 Mol-% TiO₂ und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für eine Probe 22 wurden des Vergleichsbeispiels 1 Mol-% V₂O₅ und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für eine Probe 23 des Vergleichsbeispiels wurden 1 Mol-% ZnO und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für eine Probe 24 des Vergleichsbeispiels wurden 1 Mol-% CaO und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für eine Probe 25 des Vergleichsbeispiels wurden 1 Mol-% Al₂O₃ und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für eine Probe 26 des Vergleichsbeispiels wurden 1 Mol-% MoO₂ und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für eine Probe 27 des Vergleichsbeispiels wurden 1 Mol-% SrO und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für eine Probe 28 des Vergleichsbeispiels wurden 1 Mol-% NaF und 1 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Für eine Probe 29 des Vergleichsbeispiels wurden 1 Mol-% BaO und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet. Als Vergleichsbeispiel, bei der weder Fluor noch irgendein Metall zugesetzt wurden, wurde die Probe 6 des Beispiels 1 verwendet.

[0373] Für die Probe 6, die Probe 7 und die Proben 19 bis 29 wurden Positivelektrodenaktivmaterialien auf die gleiche Weise wie in dem Beispiel 1 hergestellt, und Sekundärbatterien, bei denen sie verwendet wurden, wurden hergestellt, um die Zykleaseigenschaften zu bewerten.

<Zykleaseigenschaften>

[0374] Tabelle 10 zeigt die Zusatz-Ausgangsmaterialien und die Energiedichte-Retentionsrate nach 20 Zyklen der jeweiligen Proben.

[Tabelle 10]

	Zusatz-Ausgangsmaterial	Energiedichte-Retentionsrate (%) beim Laden mit 4,6 V nach 20 Zyklen
Probe 7	1 Mol-% MgO, 2 Mol-% LiF	97,0
Probe 19 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% MgO, 1 Mol-% TiO ₂ , 2 Mol-% LiF	58,5
Probe 20 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% ZrO ₂ , 2 Mol-% LiF	58,4
Probe 21 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% TiO ₂ , 2 Mol-% LiF	55,2
Probe 22 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% V ₂ O ₅ , 2 Mol-% LiF	54,8
Probe 23 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% ZnO, 2 Mol-% LiF	53,8
Probe 24 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% CaO, 2 Mol-% LiF	51,0
Probe 25 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% Al ₂ O ₃ , 2 Mol-% LiF	49,7
Probe 26 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% MoO ₂ , 2 Mol-% LiF	49,5
Probe 27 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% SrO, 2 Mol-% LiF	49,0
Probe 28 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% NaF, 1 Mol-% LiF	47,3
Probe 29 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% BaO, 2 Mol-% LiF	4,9
Probe 6 (Vergleichsbeispiel)	-	62,9

[0375] Wie in der Tabelle 10 gezeigt, neigten dann, wenn andere Metalle anstelle von Fluor zugesetzt wurden, die Zykleaseigenschaften dazu, zurückzugehen.

[0376] Aus diesen Ergebnissen ist es klar geworden, dass es sehr effektiv ist, Magnesium und Fluor in Kombination als Zusatz-Ausgangsmaterialien zu verwenden.

[0377] Aus dem vorstehenden Beispiel ist offenbart worden, dass sich durch Zusetzen von Magnesium und Fluor als Ausgangsmaterialien des Positivelektrodenaktivmaterials Magnesium an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials segregiert. Außerdem ist es klar geworden, dass das Positivelektrodenaktivmaterial eine hohe Kapazität und ausgezeichnete Zykleaseigenschaften aufweisen kann, da es eine gute Beschichtungsschicht aufweist, die durch Segregation ausgebildet wird.

[0378] Eine Sekundärbatterie mit einem derartigen Positivelektrodenaktivmaterial weist eine hohe Kapazität und eine lange Lebensdauer auf; somit ist sie für tragbare elektronische Geräte geeignet. Des Weiteren ist es dann, wenn sie für Autos und andere Fahrzeuge verwendet wird, auch möglich zu vermeiden, dass ein

Netzstrom in Spitzenzeiten des Energiebedarfs verwendet wird, was zur Energieeinsparung und Verringerung der Kohlendioxidemissionen beitragen kann.

[Beispiel 6]

[0379] In dem vorliegenden Beispiel werden Bewertungsergebnisse eines hergestellten Positivelektrodenaktivmaterials beschrieben, bei dem Nickel, Mangan und Kobalt als Übergangsmetall des ersten Bereichs verwendet werden.

<Probe 31, Probe 32>

[0380] Es wurden eine Probe 31, die Magnesium und Fluor enthält, und eine Probe 32 als Vergleichsbeispiel hergestellt, die weder Magnesium noch Fluor enthält.

[0381] Die Probe 31 war eine Probe, die erhalten wurde, indem 1 Atom-% Magnesium und 2 Atom-% Fluor im Verhältnis zur Summe von Nickel, Mangan und Kobalt als Ausgangsmaterialien zugesetzt wurden. Außerdem war das Atomverhältnis zwischen Nickel, Mangan und Kobalt als Ausgangsmaterialien Ni:Mn:Co = 1:1:1.

[0382] Zuerst wurde Lithiumcarbonat (Li_2CO_3) als Lithiumquelle des gemeinsamen Ausgangsmaterials verwendet. Als Nickelquelle wurde Nickeloxid (NiO) verwendet. Als Manganquelle wurde Manganoxid (MnO_2) verwendet. Als Kobaltquelle wurde Kobaltoxid (Co_3O_4) verwendet. Als Magnesiumquelle des Zusatz-Ausgangsmaterials wurde Magnesiumoxid (MgO) verwendet. Als Fluorquelle wurde Lithiumfluorid (LiF) verwendet.

[0383] Jedes Ausgangsmaterial wurde derart gewogen, dass es ein Atomverhältnis von $\text{Li-Co}_{0,323}\text{Mn}_{0,333}\text{Ni}_{0,333}\text{O}_2 + \text{MgO}_{0,01}\text{LiF}_{0,02}$ aufweist.

[0384] Als Nächstes wurden die abgewogenen Ausgangsmaterialien mit einer Kugelmühle gemischt.

[0385] Dann wurden die gemischten Ausgangsmaterialien gebacken. Das Backen wurde 10 Stunden lang bei 950 °C unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Temperaturanstiegsrate war 200 °C/h; und die Durchflussrate der Trockenluftatmosphäre war 10 l/min.

[0386] Durch den vorstehenden Prozess wurden Teilchen eines Verbundoxids synthetisiert, das Lithium, Nickel, Mangan, Kobalt, Fluor und Magnesium enthält.

[0387] Die synthetisierten Verbundoxidteilchen wurden auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0388] Dann wurden die Verbundoxidteilchen erwärmt. Das Erwärmen wurde in einer Trockenluftatmosphäre unter den folgenden Bedingungen durchgeführt: Die Temperatur war 800 °C (die Temperaturanstiegsrate war 200 °C/h); und die Verweilzeit war zwei Stunden.

[0389] Die erwärmten Teilchen wurden auf Raumtemperatur abgekühlt und einer Zerkleinerungsbehandlung unterzogen. Bei der Zerkleinerungsbehandlung wurden die Teilchen durch ein Sieb mit einer Öffnungsweite von 53 µm geschickt.

[0390] Die Teilchen, die der Zerkleinerungsbehandlung unterzogen wurden, wurden als Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 31 verwendet.

[0391] Für die Probe 32 wurde jedes Ausgangsmaterial gewogen, um ein Atomverhältnis von $\text{Li-Co}_{0,333}\text{Mn}_{0,333}\text{Ni}_{0,333}\text{O}_2$ aufzuweisen. Außerdem wurde ein Backen bei 1000 °C durchgeführt. Im Übrigen kann auf das Herstellungsverfahren der Probe 31 verwiesen werden.

[0392] Tabelle 11 zeigt die Herstellungsbedingungen der Proben 31 und 32.

[Tabelle 11]

	gemeinsames Ausgangsmaterial	Zusatz-Ausgangsmaterial	Mg:F (Atomverhältnis)
Probe 31	Li_2CO_3	1 Mol-% MgO, 2 Mol-% LiF	1:2
Probe 32	NiO , MnO_2 , Co_3O_4	-	-

<Zykluseigenschaften>

[0393] Als Nächstes wurden CR2032-Knopfzellen-Sekundärbatterien (mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Höhe von 3,2 mm) unter Verwendung von Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 31 und der Probe 32 hergestellt, die auf die vorstehenden Weisen ausgebildet wurden. Ihre Zykluseigenschaften wurden bewertet.

[0394] Es wurde eine Positivelektrode verwendet, die ausgebildet wurde, indem eine Aufschlämmung, in der die Positivelektrodenaktivmaterialien der Proben 31 und 32, Acetylenruß (AB) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) in einem Gewichtsverhältnis von Positivelektrodenaktivmaterial:AB:PVDF = 95:2,5:2,5 gemischt wurden, auf einen Aluminiumfolienstromkollektor aufgebracht wurde. N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) wurde als Lösungsmittel verwendet.

[0395] Als Gegenelektrode wurde ein Lithiummetall verwendet.

[0396] Als Elektrolyt, der in einer Elektrolytlösung enthalten ist, wurde 1 mol/l Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) verwendet. Als Elektrolytlösung wurde eine Lösung verwendet, in der Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von EC:DEC = 3:7 und 2 Gew.-% Vinylencarbonat (VC) gemischt wurden.

[0397] Eine Positivelektrodenode und eine Negativelektrodenode wurden aus Edelstahl (SUS) hergestellt.

[0398] Die Messtemperatur bei der Zykluseigenschaftsprüfung war 25 °C. Das Laden wurde bei einem konstanten Strom mit einer Stromdichte von 68,5 mA/g pro Gewicht des Aktivmaterials und eine obere Spannungsgrenze von 4,6 V durchgeführt. Danach wurde das Laden mit konstanter Spannung durchgeführt, bis die Stromdichte 1,4 mA/g erreichte. Das Entladen wurde bei einem konstanten Strom mit einer Stromdichte von 68,5 mA/g pro Gewicht des Aktivmaterials und mit einer unteren Spannungsgrenze von 2,5 V durchgeführt.

[0399] **Fig. 43A** zeigt die Entladekapazität der Sekundärbatterien, bei denen die Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 31 und der Probe 32 verwendet werden, beim Laden mit 4,6 V. **Fig. 43B** zeigt ihre Entladekapazität-Retentionsrate.

[0400] Im Vergleich zu der Probe 32 ohne Zusatz von Magnesium und Fluor zeigte die Probe 31 mit Zusatz von Magnesium und Fluor sehr gute Zykluseigenschaften.

[0401] Als Nächstes werden die Ergebnisse verschiedener Analysen an der Probe 31 nachstehend gezeigt.

<STEM-FFT>

[0402] STEM-Bilder des Querschnitts der Umgebung der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 31 sind in **Fig. 44A** und **Fig. 44B** und **Fig. 45A** und **Fig. 45B** gezeigt. **Fig. 44B** ist ein STEM-Bild, das durch Vergrößerung eines Teils der **Fig. 44A** erhalten wurde. **Fig. 45A** und **Fig. 45B** sind HAADF-STEM-Bilder, die durch Vergrößerung eines Teils der **Fig. 44A** erhalten wurden.

[0403] Wie aus **Fig. 45A** und **Fig. 45B** ersichtlich ist, wurde im Bereich in einer Tiefe von ungefähr 0,5 nm von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials ein Zustand beobachtet, in dem sich die Helligkeit von derjenigen in anderen Bereichen unterscheidet. Dies ist wahrscheinlich auf die große Menge an Magnesium zurückzuführen, das ein leichteres Element ist als das Übergangsmetall.

[0404] Im Tiefenbereich von ungefähr 0,5 nm bis 5 nm von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials wurde auch ein Zustand beobachtet, in dem sich die Regelmäßigkeit von derjenigen in dem Innenbereich un-

terscheidet. Es wurde davon ausgegangen, dass dies daran liegt, dass die Orientierung von Kristallen zwischen dem Tiefenbereich von ungefähr 0,5 nm bis 5 nm von der Oberfläche und dem Innenbereich unterschiedlich ist.

[0405] Fig. 46A ist ein Hellfeld-STEM-Bild in dem gleichen Bereich wie Fig. 45B. Fig. 46B zeigt ein schnelles Fourier-Transformation- (fast Fourier transform, FFT-) Bild eines Bereichs, der in Fig. 46A mit FFT1 gekennzeichnet ist. Einige helle Punkte des FFT1-Bildes werden als A, B, C, O bezeichnet, wie in Fig. 46B gezeigt.

[0406] Hinsichtlich der hellen Punkte des FFT-Bildes in dem Bereich, der mit FFT1 gekennzeichnet ist, waren die gemessenen Werte $d = 0,22$ nm für OA, $d = 0,25$ nm für OB und $d = 0,23$ nm für OC. Ferner sind $\angle AOB = 58^\circ$, $\angle BOC = 69^\circ$ und $\angle AOC = 127^\circ$.

[0407] Die Ergebnisse liegen nahe an $d = 0,21$ nm für OA(200), $d = 0,24$ nm für OB(1 -11), $d = 0,24$ nm für OC(-1 -11), $\angle AOB = 55^\circ$, $\angle BOC = 70^\circ$ und $\angle AOC = 125^\circ$, die aus Magnesiumoxid- (MgO-) Daten (ICDD45-0945) in der ICDD (International Centre for Diffraction Data, internationales Zentrum für Beugungsdaten) erhalten werden. Deshalb ist es klar geworden, dass der Bereich, der mit FFT1 gekennzeichnet ist, ein Bereich mit einer Steinsalz-Kristallstruktur und ein Bild von [011]-Einfall ist.

[0408] Fig. 46C zeigt ein FFT-Bild eines Bereichs, der in Fig. 46A mit FFT2 gekennzeichnet ist. Einige helle Punkte des FFT2-Bildes werden als A, B, C, O bezeichnet, wie in Fig. 46C gezeigt.

[0409] Hinsichtlich der hellen Punkte des FFT-Bildes in dem Bereich, der mit FFT2 gekennzeichnet ist, waren die gemessenen Werte $d = 0,25$ nm für OA, $d = 0,21$ nm für OB und $d = 0,49$ nm für OC. Ferner sind $\angle AOB = 26^\circ$, $\angle BOC = 57^\circ$ und $\angle AOC = 83^\circ$.

[0410] Die Ergebnisse liegen nahe an $d = 0,24$ nm für OA(10-11), $d = 0,20$ nm für OB(10-14), $d = 0,47$ nm für OC(0003), $\angle AOB = 25^\circ$, $\angle BOC = 55^\circ$ und $\angle AOC = 80^\circ$, die aus Lithiumkobaltoxid- (LiCoO_2 -) Daten (ICDD 50-0653) in der ICDD-Datenbank erhalten werden. Deshalb ist es klar geworden, dass der Bereich, der mit FFT2 gekennzeichnet ist, ein Bereich mit einer geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur und ein Bild von [-12-10]-Einfall ist.

[0411] Fig. 46D zeigt ein FFT-Bild eines Bereichs, der in Fig. 46A mit FFT3 gekennzeichnet ist. Einige helle Punkte des FFT3-Bildes werden als A, B, C, O bezeichnet, wie in Fig. 46D gezeigt.

[0412] Hinsichtlich der hellen Punkte des FFT-Bildes in dem Bereich, der mit FFT3 gekennzeichnet ist, waren die gemessenen Werte $d = 0,21$ nm für OA, $d = 0,26$ nm für OB und $d = 0,24$ nm für OC. Ferner sind $\angle AOB = 56^\circ$, $\angle BOC = 72^\circ$ und $\angle AOC = 128^\circ$.

[0413] Die Ergebnisse liegen nahe an $d = 0,20$ nm für OA(01-14), $d = 0,23$ nm für OB(10-1-2), $d = 0,23$ nm für OC(1-102), $\angle AOB = 55^\circ$, $\angle BOC = 70^\circ$ und $\angle AOC = 125^\circ$, die aus Lithiumkobaltoxid- (LiCoO_2 -) Daten (ICDD 50-0653) in der ICDD-Datenbank erhalten werden. Deshalb ist es klar geworden, dass der Bereich, der mit FFT2 gekennzeichnet ist, ein Bereich mit einer geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur und ein Bild von [02-21]-Einfall ist.

[0414] Mit anderen Worten: Es wurde herausgefunden, dass die Bereiche, die mit FFT2 und FFT3 gekennzeichnet sind, die gleiche geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur, jedoch voneinander unterschiedliche Kristallachsenrichtungen aufweisen.

[0415] Im beobachtbaren Bereich in Fig. 45A, Fig. 45B und Fig. 46A wurde beobachtet, dass die Kristallorientierungen grob miteinander überstimmten, selbst wenn die Helligkeit unterschiedlich war.

[0416] Fig. 47 zeigt die Struktur in der Nähe der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials, die aus dem Ergebnis der STEM-FFT abgeschätzt wird, zusammen mit dem STEM-Bild. M in Fig. 47 stellt Nickel, Mangan oder Kobalt dar.

[0417] Es weist FFT3, das ein Bereich in einem Innenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials ist, eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur auf. Das ist auch ein Bild von [02-21]-Einfall, der beobachtet wird, wenn sich Lithium und M-Atome überlappen.

[0418] Außerdem weist FFT2, das ein Bereich des Oberflächenabschnitts des Positivelektrodenaktivmaterials ist, eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur auf. FFT2 ist ein Bild von [-12-10]-Einfall, das den Zustand zeigt,

in dem sich die Schicht aus Sauerstoffatomen, die Schicht aus M- (Nickel-, Mangan- oder Kobalt-) Atomen und die Schicht aus Lithiumatomen wiederholen. Es wird davon ausgegangen, dass sich die dunklere Schicht und die hellere Schicht in dem Hellfeld-STEM-Bild wiederholen, weil sich die Schicht aus M und die Schicht aus Sauerstoff und Lithium wiederholen. Das heißt, dass sich, obwohl FFT3 und FFT2 die gleiche geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweisen, die Kristallachsenrichtungen voneinander unterscheiden.

[0419] Ferner weist in dem Bereich des Oberflächenabschnitts des Positivelektrodenaktivmaterials FFT1, das ein Bereich ist, der näher an der Oberfläche liegt als FFT2, eine Steinsalz-Kristallstruktur auf und ist ein Bild von [011]-Einfall.

<EDX>

[0420] Als Nächstes wurde der Querschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 31 in der Nähe der Oberfläche unter Verwendung von EDX analysiert, und die Ergebnisse sind in **Fig. 48A1** bis **Fig. 48B2** und **Fig. 49A1** bis **Fig. 49B2** gezeigt.

[0421] **Fig. 48A1** ist ein HAADF-STEM-Bild, **Fig. 48A2** ist ein Sauerstoff-Verteilungsbild, **Fig. 48B1** ist ein Magnesium-Verteilungsbild und **Fig. 48B2** ist ein Fluor-Verteilungsbild. **Fig. 49A1** ist das gleiche HAADF-STEM-Bild wie in **Fig. 48A1**, **Fig. 49A2** ist ein Mangan-Verteilungsbild, **Fig. 49B1** ist ein Nickel-Verteilungsbild und **Fig. 49B2** ist ein Kobalt-Verteilungsbild.

[0422] Aus **Fig. 48B1** wurde beobachtet, dass sich Magnesium im Bereich in einer Tiefe von ungefähr 3 nm von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials segregierte. Indem **Fig. 49A2**, **Fig. 49B1** und **Fig. 49B2** verglichen werden, war wahrzunehmen, dass es in dem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials einen Bereich gab, der weniger Mangan und mehr Nickel und Kobalt enthält als die Innenseite. Dieser Bereich befand sich in einer Tiefe von ungefähr 5 nm von der Oberfläche und überlappte sich mit dem Bereich in dem STEM-Bild fast vollständig, in dem die Regelmäßigkeit beobachtet wurde, die sich von derjenigen in dem Innenabschnitt unterscheidet.

[0423] Deshalb wurde es festgestellt, dass das Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 31 ein Positivelektrodenaktivmaterial ist, das in dem Oberflächenabschnitt einen Magnesium enthaltenden Bereich und in einem Teil des Innenabschnitts einen Bereich mit einem geringen Mangangehalt umfasst.

[0424] Aus den vorstehenden Ergebnissen ist es klar geworden, dass das Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 31, die durch Einstellen des Molverhältnisses der Ausgangsmaterialien auf $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 + 1 \text{ Mol-}\%$ MgO + 2 Mol-% LiF und Erwärmen bei 800 °C hergestellt wurde, die folgenden Eigenschaften aufweist.

[0425] Zuerst umfasst das Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 31 in dem Oberflächenabschnitt einen zweiten Bereich, der Magnesiumoxid enthält. In dem Innenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials sind in einem näher an dem Zentrum liegenden Teil ein Bereich, der $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) mit einer geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur enthält, und in einem näher an der Oberfläche liegenden Teil ein Bereich enthalten, der $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ ($a + b + c = 1$) mit einer geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur enthält.

[0426] Das interne $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ und $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ weisen die gleiche geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur auf, aber die Kristallachsenrichtungen können sich in einigen Fällen voneinander unterscheiden.

[0427] Bei dem Gehalt an den jeweiligen Elementen gilt $y > b$, und der Mangangehalt im Verhältnis zur Summe von Nickel, Mangan und Kobalt kann in dem Bereich in der Nähe der Oberfläche niedrig sein.

[0428] Das Positivelektrodenaktivmaterial der Probe 31 mit den vorstehenden Eigenschaften weist beim Verwenden für eine Sekundärbatterie sehr vorteilhafte Zykluseigenschaften auf.

[Beispiel 7]

[0429] In dem vorliegenden Beispiel werden EELS-Analyseergebnisse an einem Positivelektrodenaktivmaterial beschrieben, das durch Zusetzen von Kobalt als Übergangsmetall und Zusetzen von Magnesium und Fluor als Ausgangsmaterialien hergestellt wurde.

[0430] Als Analysenprobe des vorliegenden Beispiels wurde die Probe 7 des Beispiels 1 verwendet, bei der 1 Mol-% MgO und 2 Mol-% LiF als Zusatz-Ausgangsmaterialien verwendet wurden.

[0431] Es wurde der Zustand von Kobalt an den sechs Analysepunkten von *1 bis *6 in einem Querschnitt der Probe 7 unter Verwendung von EELS analysiert. **Fig. 50** ist ein STEM-Bild des Querschnitts der Umgebung der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials der Probe 7, die für die EELS-Analyse verwendet wurde, wobei die Analysepunkte *1 (die Tiefe von der Oberfläche ist ungefähr 1 nm), *2 (ungefähr 2,5 nm) und *3 (ungefähr 5 nm) gezeigt sind. Des Weiteren befindet sich *4 ungefähr 10 nm tief von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials, *5 ungefähr 100 nm tief von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials und *6 in der Nähe des Zentrums des Teilchens des Positivelektrodenaktivmaterials.

[0432] Tabelle 12 und **Fig. 51** zeigen die spektralen EELS-Intensitätsverhältnisse zwischen dem L_2 -Niveau und dem L_3 -Niveau von Kobalt an den jeweiligen Analysepunkten. Je größer das L_3/L_2 ist, desto kleiner wird die Valenz von Kobalt.

[Tabelle 12]

Messbereich	L_3/L_2
*1	4,6
*2	3,0
*3	3,2
*4	3,0
*5	2,9
*6	3,1

[0433] Wie aus der Tabelle 12 und **Fig. 51** ersichtlich ist, war L_3/L_2 des Analysepunktes *1, der am nächsten an der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials lag, das größte, nämlich 4,6. Von dem Analysepunkt *2 bis zu dem Analysepunkt *6 war das L_3/L_2 kleiner als dasjenige des Analysepunktes *1 und lag innerhalb des Bereichs von 2,9 bis 3,2; somit wurde keine große Differenz beobachtet.

[0434] Aus diesen Ergebnissen wurde abgeleitet, dass die Menge an zweiwertigem Kobalt, das als Kobaltoxid (CoO) vorhanden ist, an dem Analysepunkt *1 groß war und dass die Menge an dreiwertigem Kobalt, das als Lithiumkobaltoxid (LiCoO₂) vorhanden ist, an den Analysepunkten *2 bis *6 groß war.

Bezugszeichenliste

100: Positivelektrodenaktivmaterial, 101: erster Bereich, 102: zweiter Bereich, 103: dritter Bereich, 200: Aktivmaterialschicht, 201: Graphenverbindung, 211a: Positivelektrode, 211b: Negativelektrode, 212a: Leitung, 212b: Leitung, 214: Separator, 215a: Verbindungsabschnitt, 215b: Verbindungsabschnitt, 217: Befestigungselement, 250: Sekundärbatterie, 251: Außenteil, 261: Biegeabschnitt, 262: Dichtungsabschnitt, 263: Dichtungsabschnitt, 271: Kammlinie, 272: Troglinie, 273: Raum, 300: Sekundärbatterie, 301: Positivelektroden-dose, 302: Negativelektroden-dose, 303: Dichtung, 304: Positivelektrode, 305: Positivelektrodenstromkollektor, 306: Positivelektrodenaktivmaterialschicht, 307: Negativelektrode, 308: Negativelektrodenstromkollektor, 309: Negativelektrodenaktivmaterialschicht, 310: Separator, 500: Sekundärbatterie, 501: Positivelektrodenstromkollektor, 502: Positivelektrodenaktivmaterialschicht, 503: Positivelektrode, 504: Negativelektrodenstromkollektor, 505: Negativelektrodenaktivmaterialschicht, 506: Negativelektrode, 507: Separator, 508: Elektrolytlösung, 509: Außenteil, 510: Positivelektrodenanschlusselektrode, 511: Negativelektrodenanschlusselektrode, 600: Sekundärbatterie, 601: Positivelektrodenkappe, 602: Batteriedose, 603: Positivelektrodenanschluss, 604: Positivelektrode, 605: Separator, 606: Negativelektrode, 607: Negativelektrodenanschluss, 608: Isolierplatte, 609: Isolierplatte, 611: PTC-Element, 612: Sicherheitsventil-Mechanismus, 900: Leiterplatte, 910: Etikett, 911: Anschluss, 912: Schaltung, 913: Sekundärbatterie, 914: Antenne, 915: Dichtungsmittel, 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: Sekundärbatterie, 993: gewickeltes Teil, 994: Negativelektrode, 995: Positivelektrode, 996: Separator, 997: Anschlusselektrode, 998: Anschlusselektrode, 1001: Kristalldefekt, 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: Mikro-

fon, 7407: Sekundärbatterie, 7408: Anschlusselektrode, 7409: Stromkollektor, 8000: Anzeigevorrichtung, 8001: Gehäuse, 8002: Anzeigeabschnitt, 8003: Lautsprecherabschnitt, 8004: Sekundärbatterie, 8021: Ladegerät, 8022: Kabel, 8024: Sekundärbatterie, 8100: Beleuchtungsvorrichtung, 8101: Gehäuse, 8102: Lichtquelle, 8103: Sekundärbatterie, 8104: Decke, 8105: Wand, 8106: Fußboden, 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: Motorroller, 8601: Seitenspiegel, 8602: Sekundärbatterie, 8603: Blinker, 8604: Lagereinheit unter dem Sitz, 9600: Tablet-Computer, 9625: Schalter, 9626: Schalter, 9627: Netzschalter, 9628: Bedienschalter, 9629: Halterung, 9630: Gehäuse, 9630a: Gehäuse, 9630b: Gehäuse, 9631: Anzeigeabschnitt, 9633: Solarzelle, 9634: Lade-/Entladesteuerschaltung, 9635: Energiespeichereinheit, 9636: Gleichstrom-Gleichstrom-Wandler, 9637: Wandler, 9640: beweglicher Abschnitt.

[0436] Diese Anmeldung basiert auf der japanischen Patentanmeldung mit der Seriennr. 2016-200835, eingereicht beim japanischen Patentamt am 12. Oktober 2016, der japanischen Patentanmeldung mit der Seriennr. 2017-052309, eingereicht beim japanischen Patentamt am 17. März 2017, und der japanischen Patentanmeldung mit der Seriennr. 2017-100619, eingereicht beim japanischen Patentamt am 22. Mai 2017, deren gesamter Inhalt hiermit zum Gegenstand der vorliegenden Offenlegung gemacht ist.

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 2016200835 [0436]
- JP 2017052309 [0436]
- JP 2017100619 [0436]

Patentansprüche

1. Aktivmaterialteilchen, das umfasst:
einen ersten Bereich, der in einem Innenabschnitt des Aktivmaterialteilchens positioniert ist; und
einen zweiten Bereich, der in einem Außenabschnitt des Aktivmaterialteilchens positioniert ist,
wobei der erste Bereich Lithium, ein Übergangsmetall und Sauerstoff umfasst, und
wobei der zweite Bereich Magnesium, Fluor und Sauerstoff umfasst.
2. Aktivmaterialteilchen nach Anspruch 1,
wobei eine Magnesiumkonzentration des zweiten Bereichs, der durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird, im Verhältnis zu einer gesamten Atommenge von Lithium, dem Übergangsmetall, Sauerstoff, Magnesium und Fluor des zweiten Bereichs ist, die als 100 Atom-% angenommen wird, 1 Atom-% oder mehr und 16 Atom-% oder kleiner, und
wobei eine Fluorkonzentration des zweiten Bereichs, der durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie gemessen wird, im Verhältnis zu der gesamten Atommenge von Lithium, dem Übergangsmetall, Sauerstoff, Magnesium und Fluor des zweiten Bereichs ist, die als 100 Atom-% angenommen wird, 0,2 Atom-% oder mehr und 4 Atom-% oder kleiner.
3. Aktivmaterialteilchen nach Anspruch 1, wobei in einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie ein Konzentrationsverhältnis von Magnesium zu Fluor des zweiten Bereichs $\text{Mg:F} = y:1$ ist, wobei $3 \leq y \leq 5$ gilt.
4. Aktivmaterialteilchen nach Anspruch 1, wobei in einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie eine Peakposition einer Bindungsenergie von Fluor des zweiten Bereichs 682 eV oder mehr und weniger als 685 eV ist.
5. Aktivmaterialteilchen nach Anspruch 1,
wobei in einer Elektronenenergieverlustspektroskopie L_3/L_2 von Kobalt des ersten Bereichs kleiner als 3,8 ist, und
wobei in einer Elektronenenergieverlustspektroskopie L_3/L_2 von Kobalt des zweiten Bereichs 3,8 oder größer ist.
6. Aktivmaterialteilchen nach Anspruch 1, wobei das Übergangsmetall Kobalt enthält.
7. Aktivmaterialteilchen nach Anspruch 1, wobei das Übergangsmetall Mangan, Kobalt und Nickel enthält.
8. Positivelektrode, die das Aktivmaterialteilchen nach Anspruch 1 umfasst.
9. Energiespeichervorrichtung, die die Positivelektrode nach Anspruch 8 und eine Negativelektrode umfasst.
10. Aktivmaterialteilchen, das umfasst:
einen ersten Bereich, der in einem Innenabschnitt des Aktivmaterialteilchens positioniert ist, wobei der erste Bereich Lithium, ein Übergangsmetall und Sauerstoff umfasst; und
einen zweiten Bereich, der in einem Außenabschnitt des Aktivmaterialteilchens positioniert ist, wobei der zweite Bereich Magnesium, Fluor und Sauerstoff umfasst,
wobei der erste Bereich einen ersten Kristall mit einer geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur umfasst,
wobei der zweite Bereich einen zweiten Kristall mit einer Steinsalz-Kristallstruktur umfasst,
wobei Kristallorientierungen des Kristalls des ersten Bereichs und des Kristalls des zweiten Bereichs miteinander ausgerichtet sind, und
wobei in einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie ein Konzentrationsverhältnis von Magnesium zu Fluor des zweiten Bereichs $\text{Mg:F} = y:1$ gilt, wobei $3 \leq y \leq 5$ ist.
11. Aktivmaterialteilchen nach Anspruch 10, wobei in einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie eine Peakposition einer Bindungsenergie von Fluor des zweiten Bereichs 682 eV oder mehr und weniger als 685 eV ist.
12. Aktivmaterialteilchen nach Anspruch 10,
wobei in einer Elektronenenergieverlustspektroskopie L_3/L_2 von Kobalt des ersten Bereichs kleiner als 3,8 ist, und
wobei in einer Elektronenenergieverlustspektroskopie L_3/L_2 von Kobalt des zweiten Bereichs 3,8 oder größer ist.

13. Positivelektrode, die das Aktivmaterialteilchen nach Anspruch 10 umfasst.

14. Energiespeichervorrichtung, die die Positivelektrode nach Anspruch 13 und eine Negativelektrode umfasst.

15. Herstellungsverfahren eines Positivelektrodenaktivmaterials, das die folgenden Schritte umfasst:
Mischen einer Lithiumquelle, einer Übergangsmetallquelle, einer Magnesiumquelle und einer Fluorquelle, um eine erste Mischung zu erhalten;
Durchführen eines ersten Erwärmens bei 800 °C oder höher und 1100 °C oder niedriger für 2 Stunden oder mehr und 20 Stunden oder weniger an der ersten Mischung, wodurch eine zweite Mischung erhalten wird; und
Durchführen eines zweiten Erwärmens in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre bei 500 °C oder höher und 1200 °C oder niedriger für eine Retentionszeit von 50 Stunden oder weniger an der zweiten Mischung nach dem ersten Erwärmen,
wobei ein Atomverhältnis von einem Fluoratom in der Fluorquelle zu einem Magnesiumatom in der Magnesiumquelle $\text{Mg:F} = 1:x$ ist, wobei $1,5 \leq x \leq 4$ gilt.

16. Herstellungsverfahren eines Positivelektrodenaktivmaterials nach Anspruch 15,
wobei eine Temperatur des zweiten Erwärmens 700 °C oder höher und 1000 °C oder niedriger ist, und
wobei die Temperatur des zweiten Erwärmens niedriger ist als eine Temperatur des ersten Erwärmens.

Es folgen 51 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1A

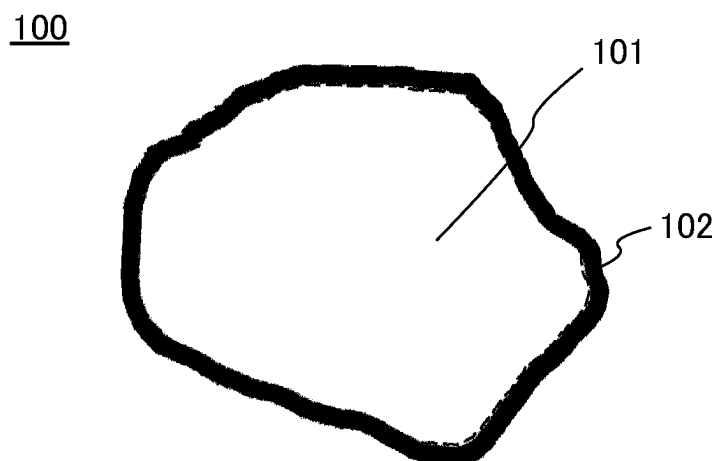


FIG. 1B

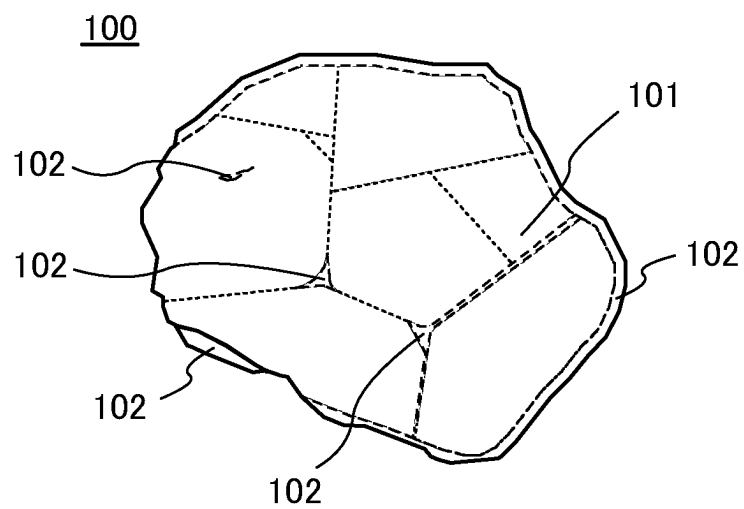


FIG. 1C

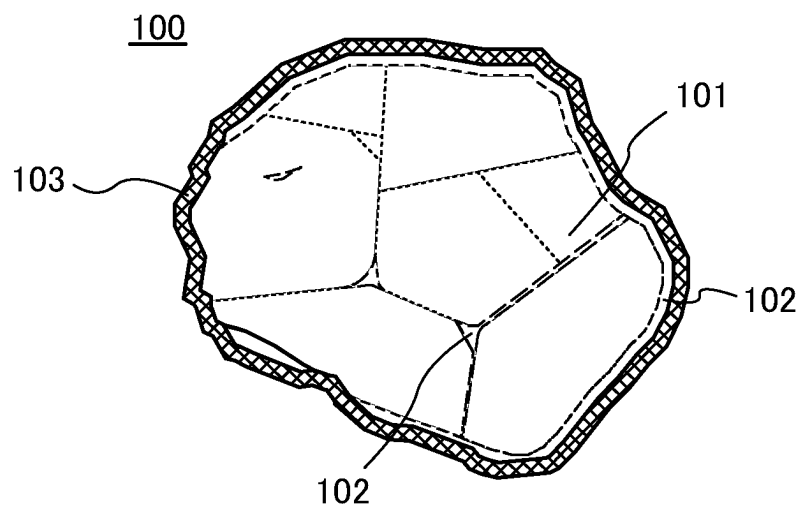


FIG. 2

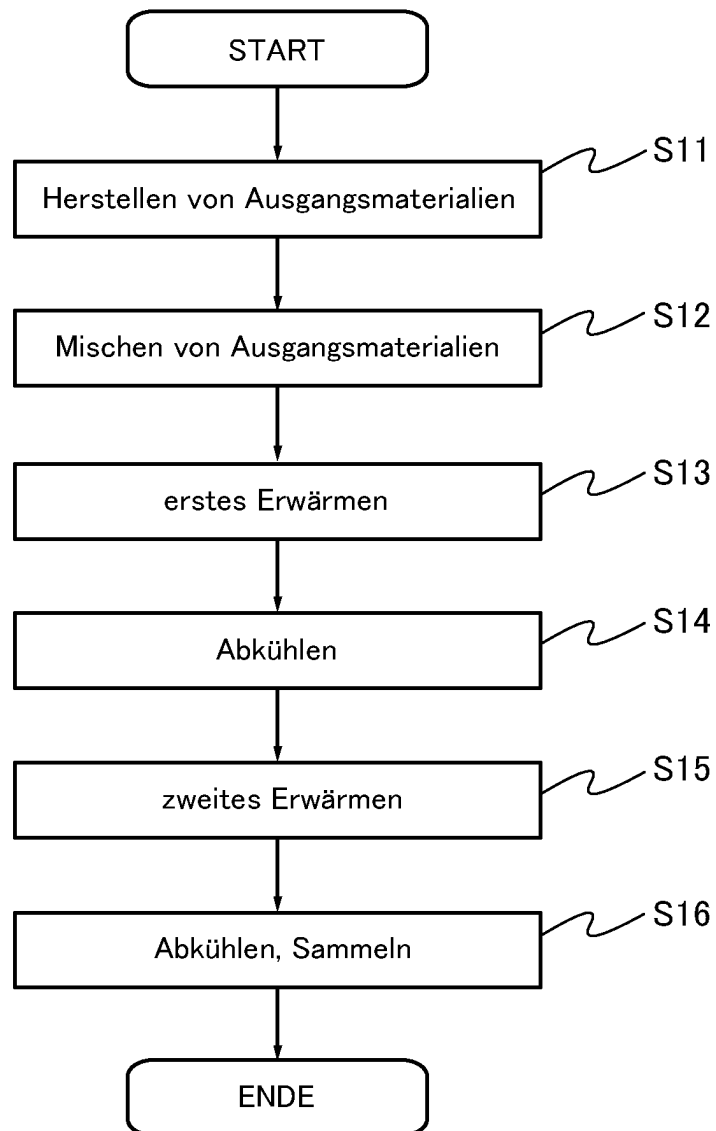


FIG. 3A

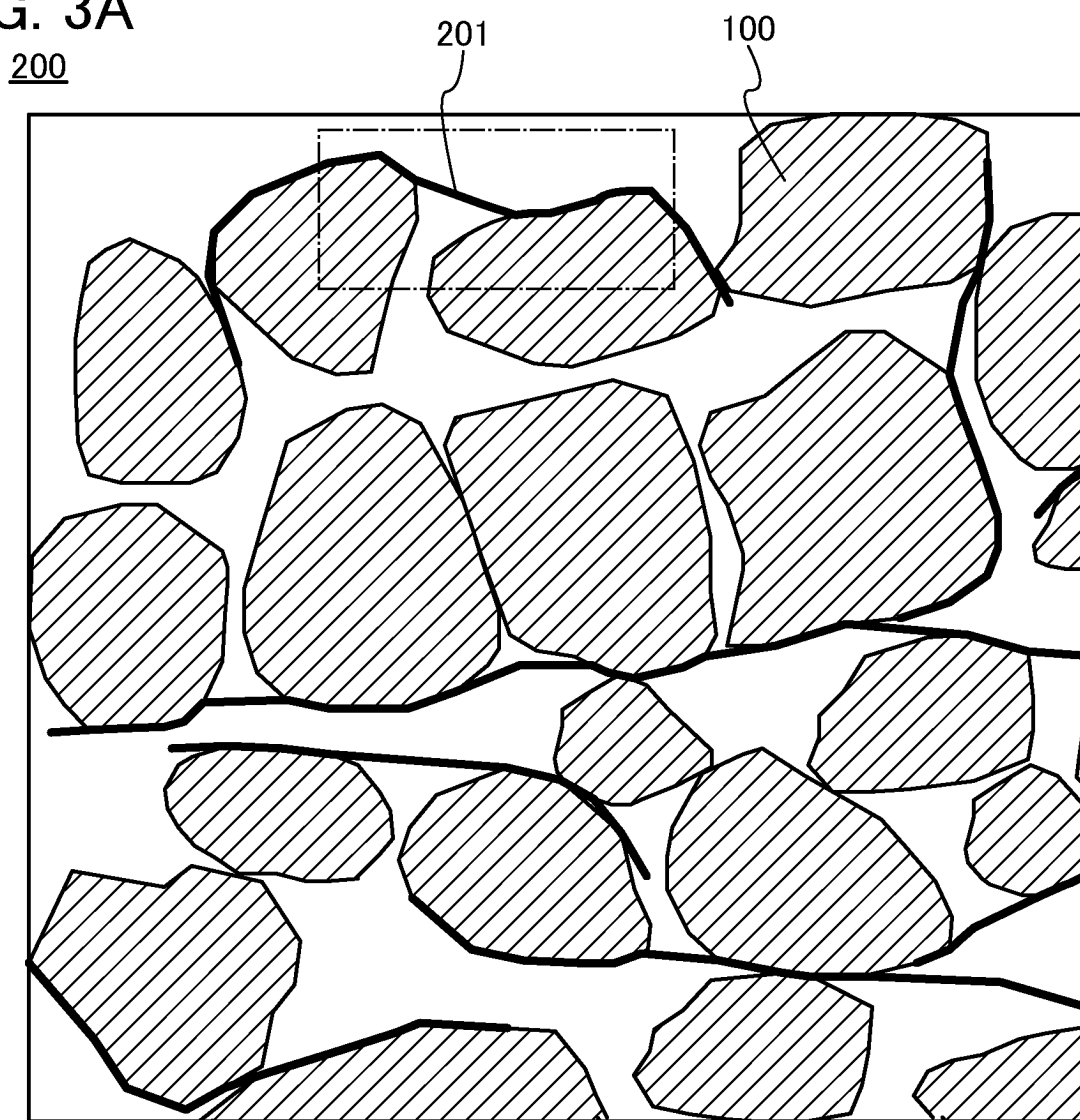


FIG. 3B

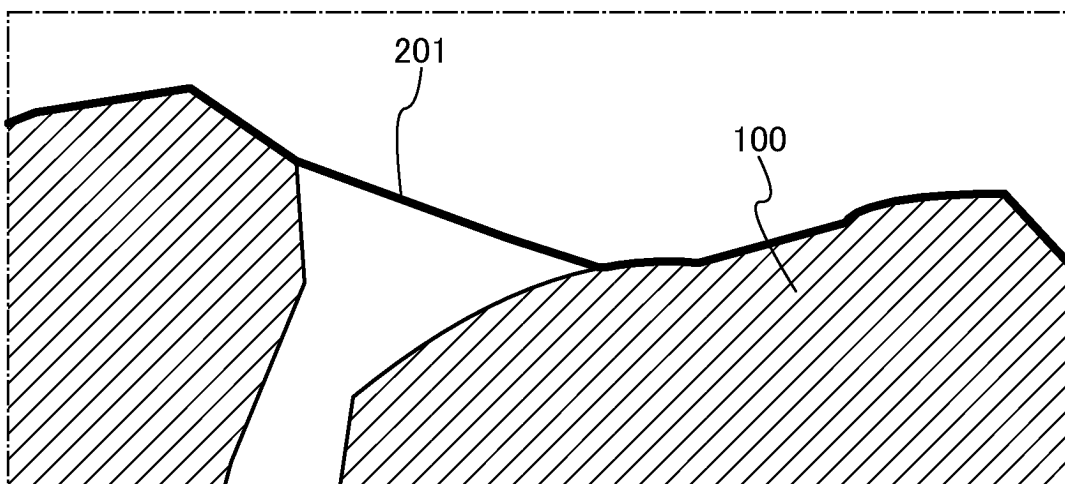


FIG. 4A

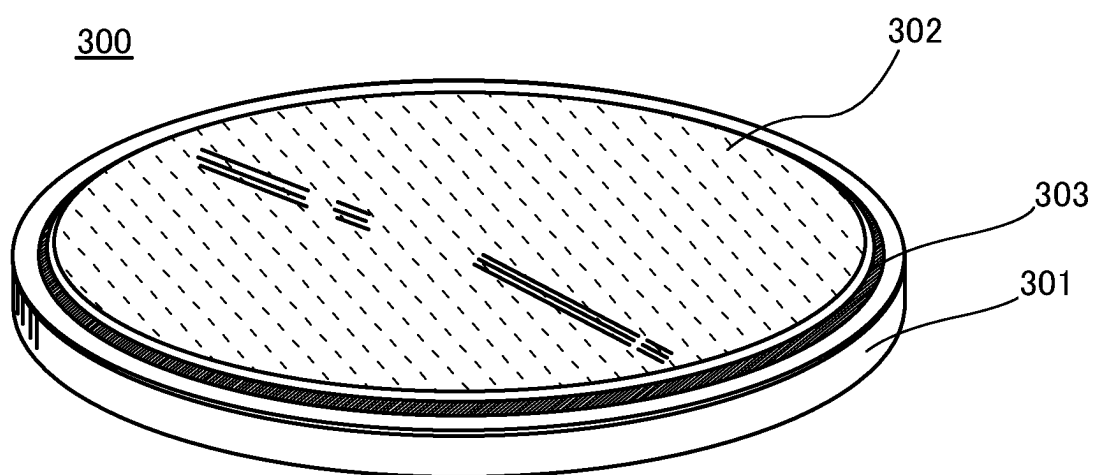


FIG. 4B

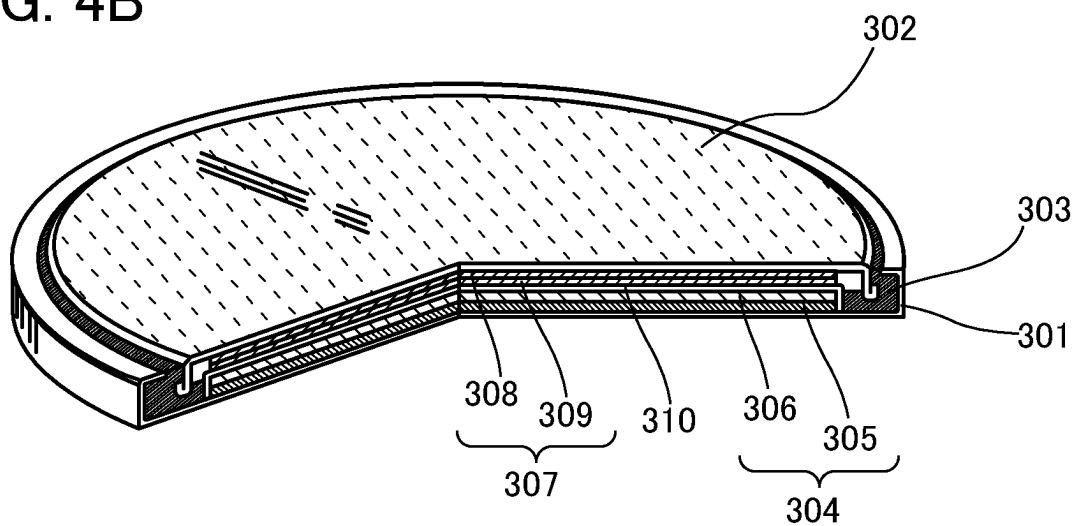


FIG. 5A



FIG. 5B

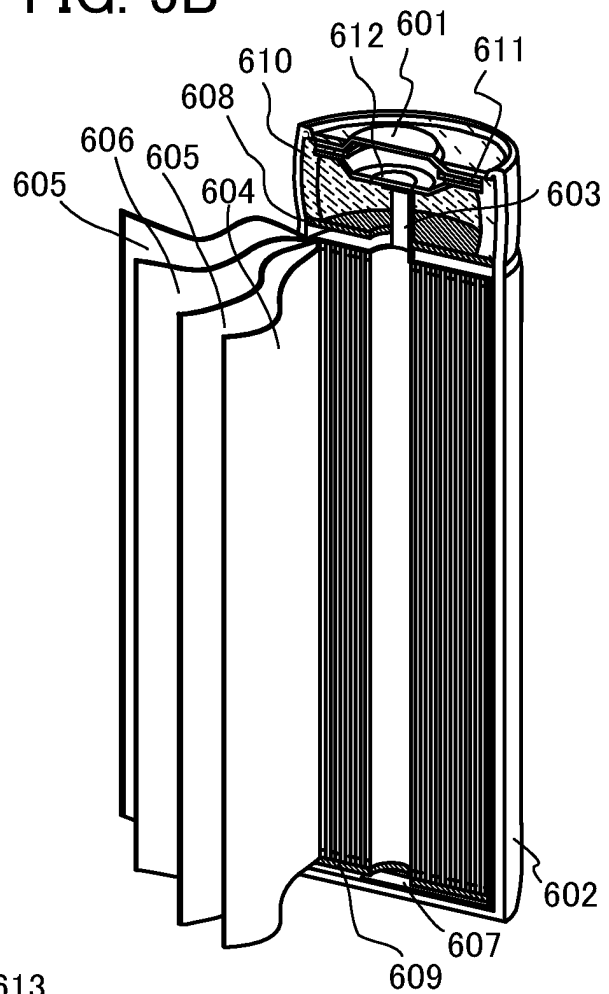


FIG. 5C

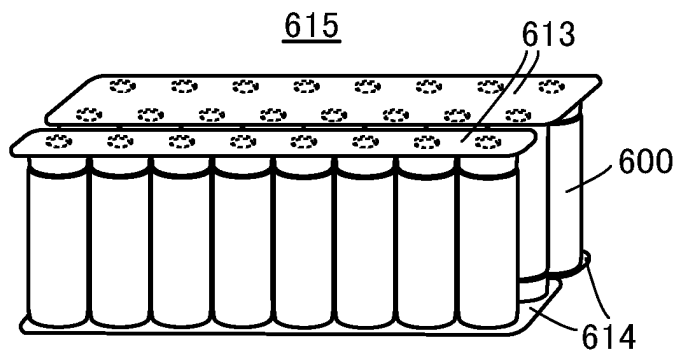


FIG. 5D

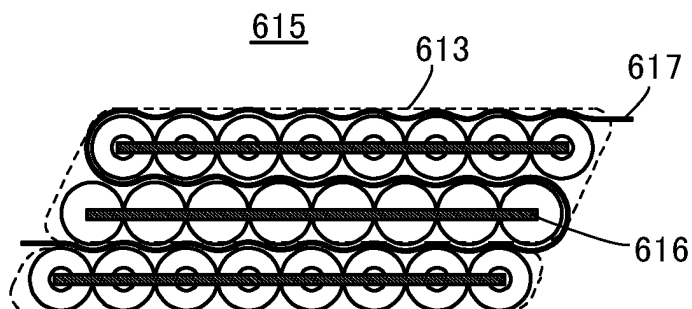


FIG. 6A

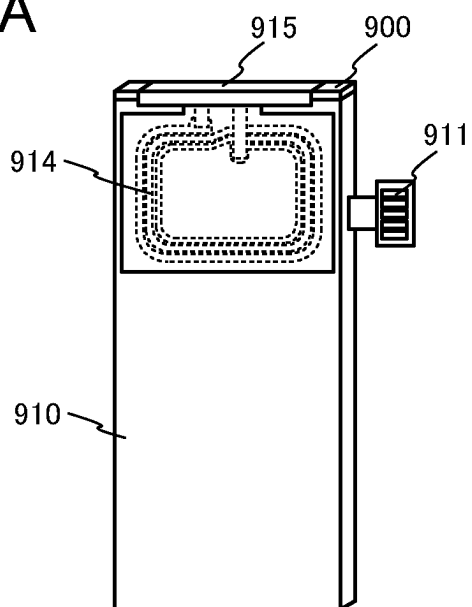


FIG. 6B

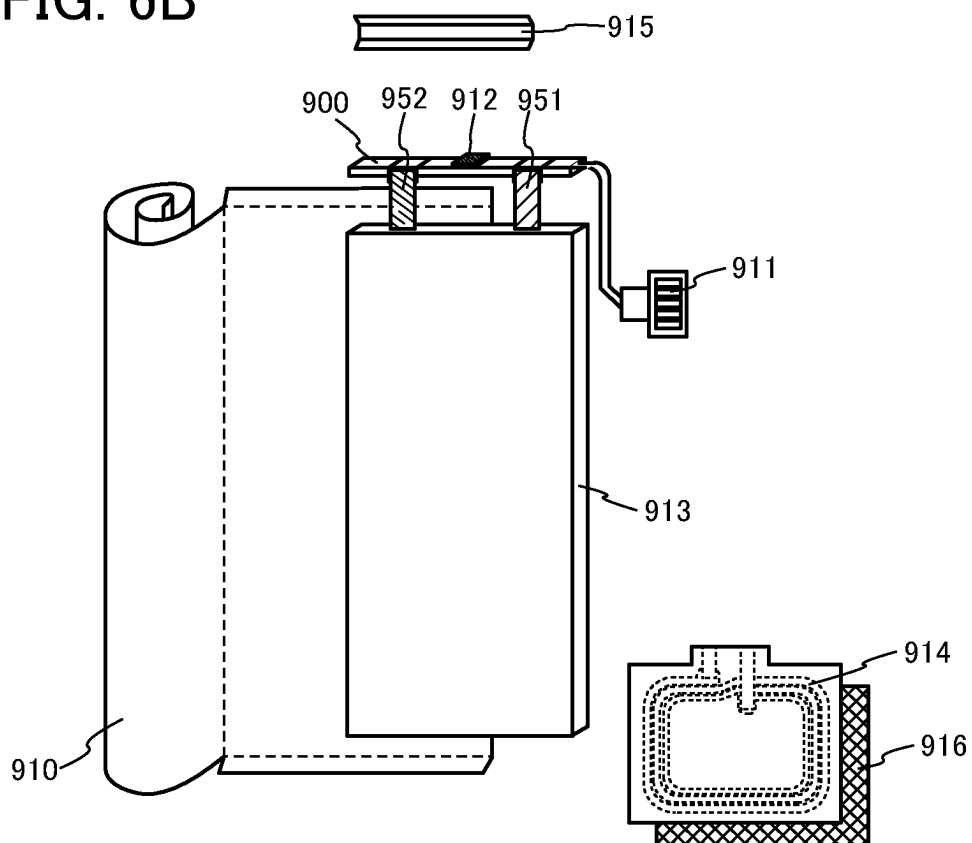


FIG. 7A1

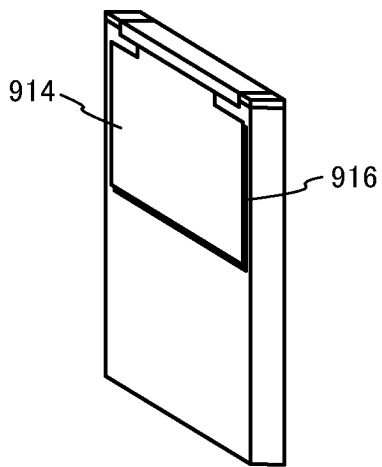


FIG. 7A2

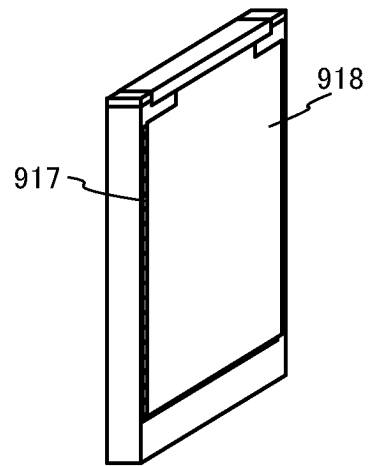


FIG. 7B1

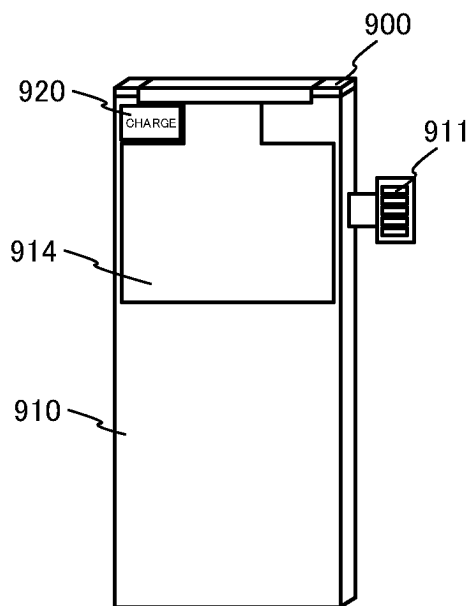


FIG. 7B2

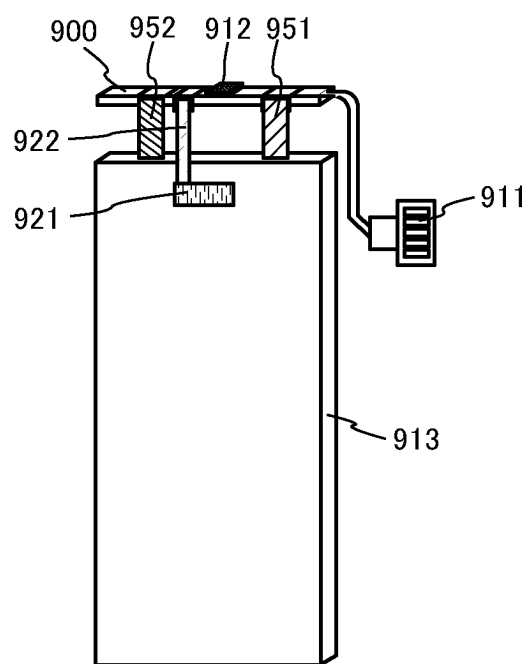


FIG. 8A

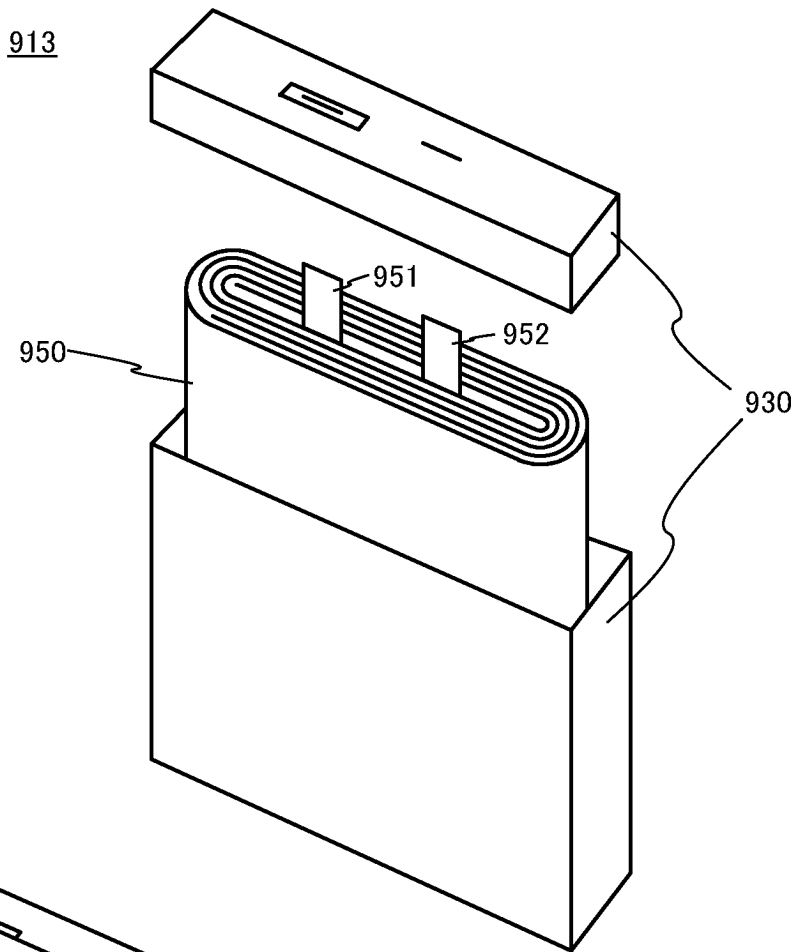


FIG. 8B

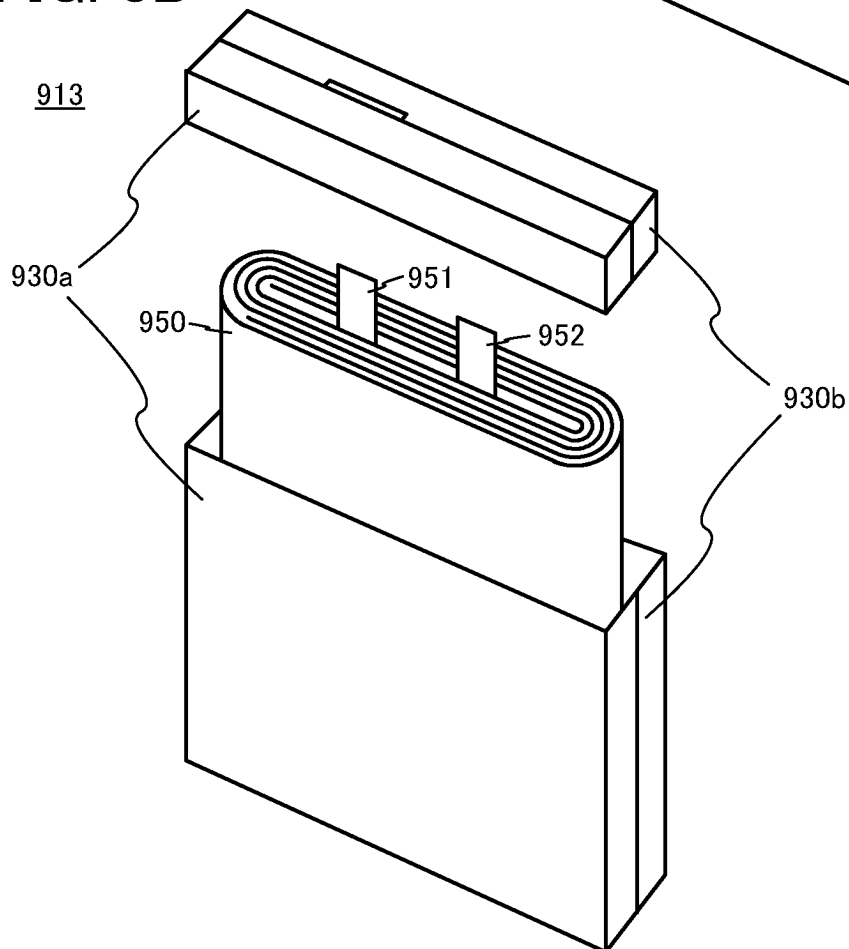


FIG. 9

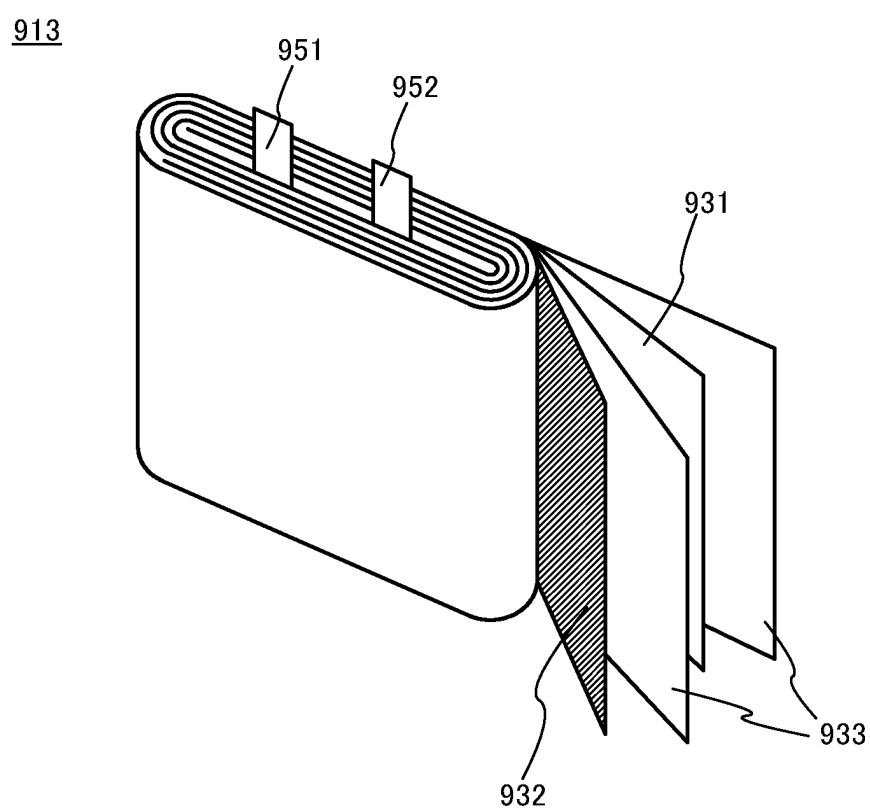


FIG. 10A

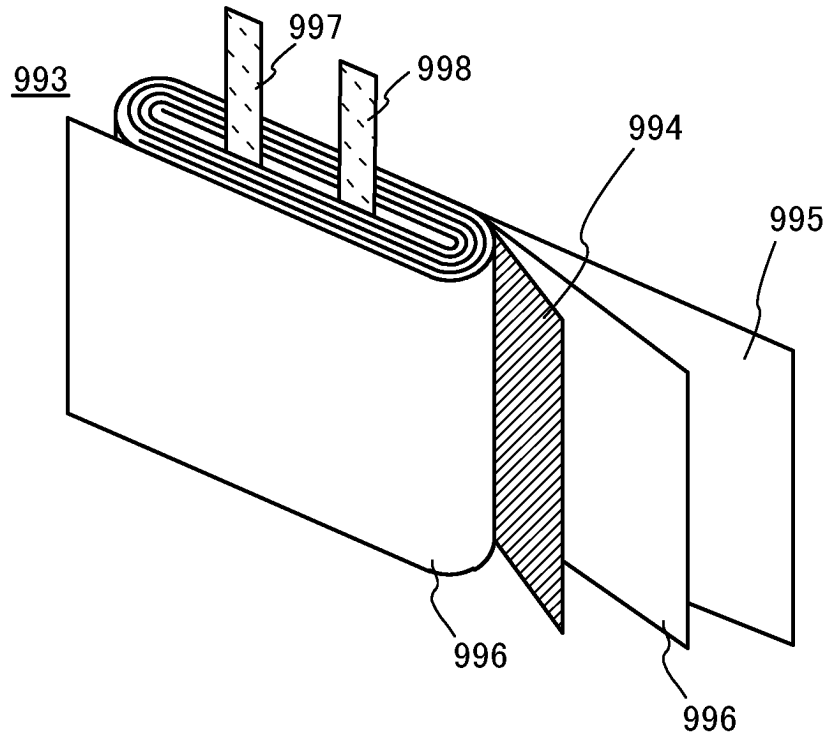


FIG. 10B

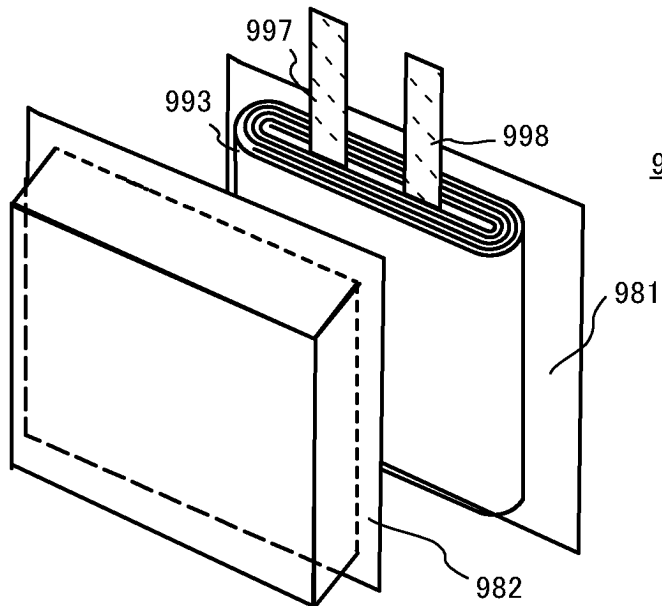


FIG. 10C

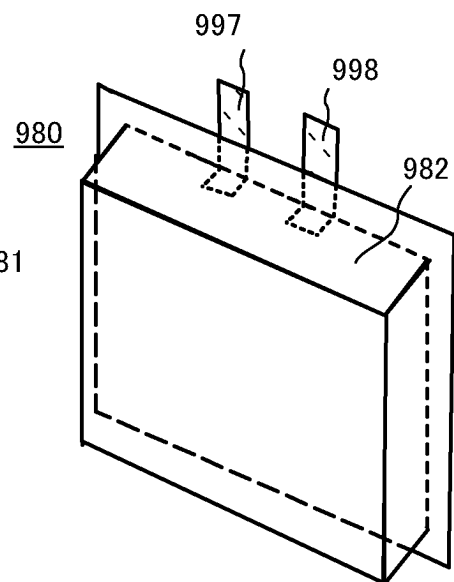


FIG. 11A

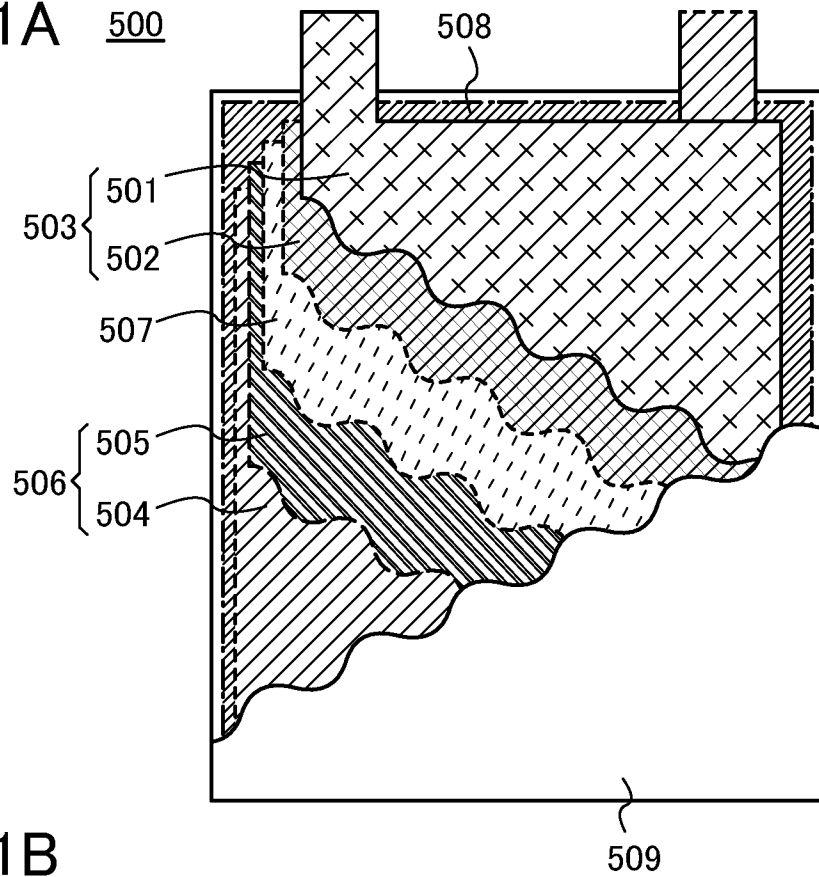


FIG. 11B

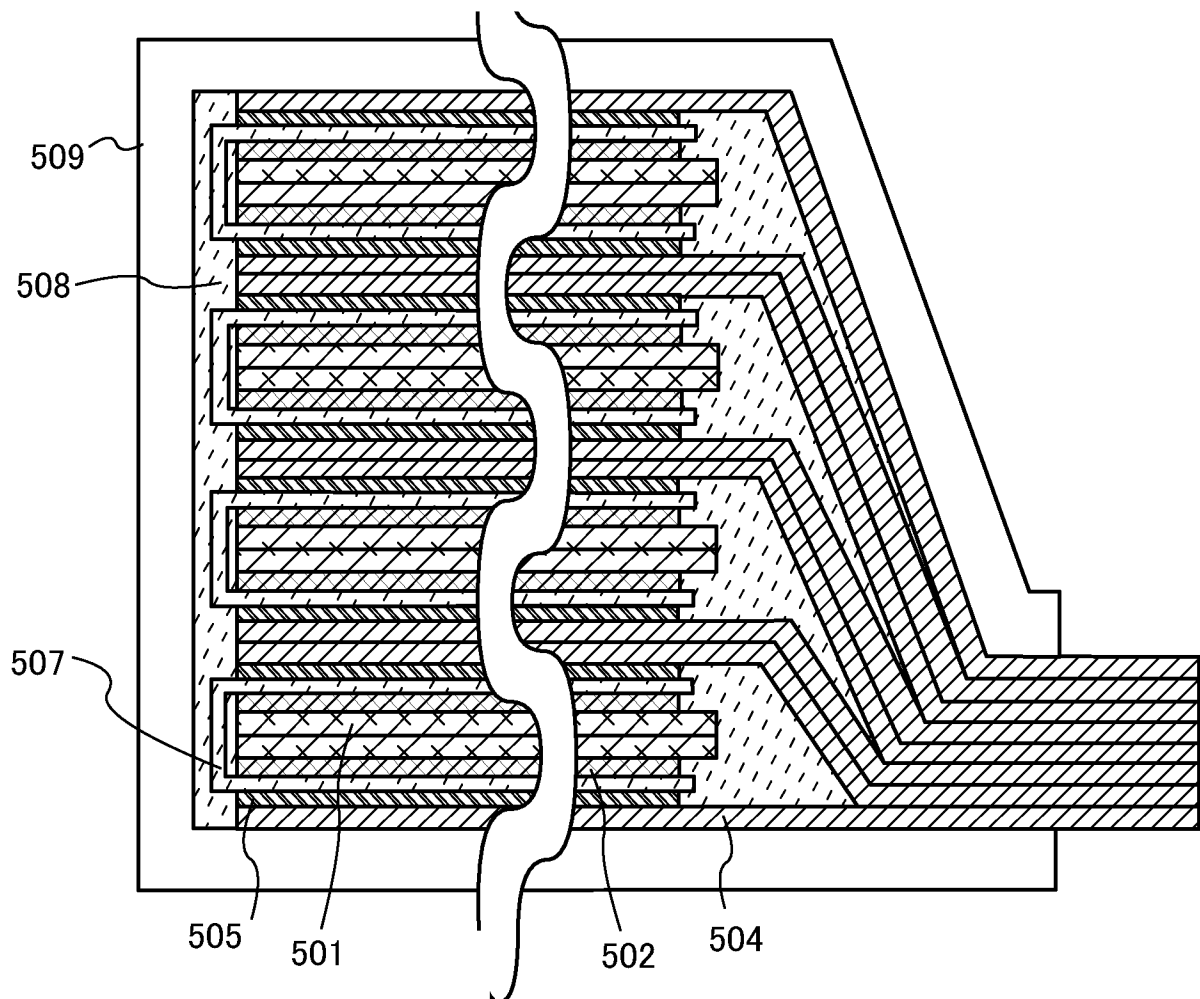


FIG. 12

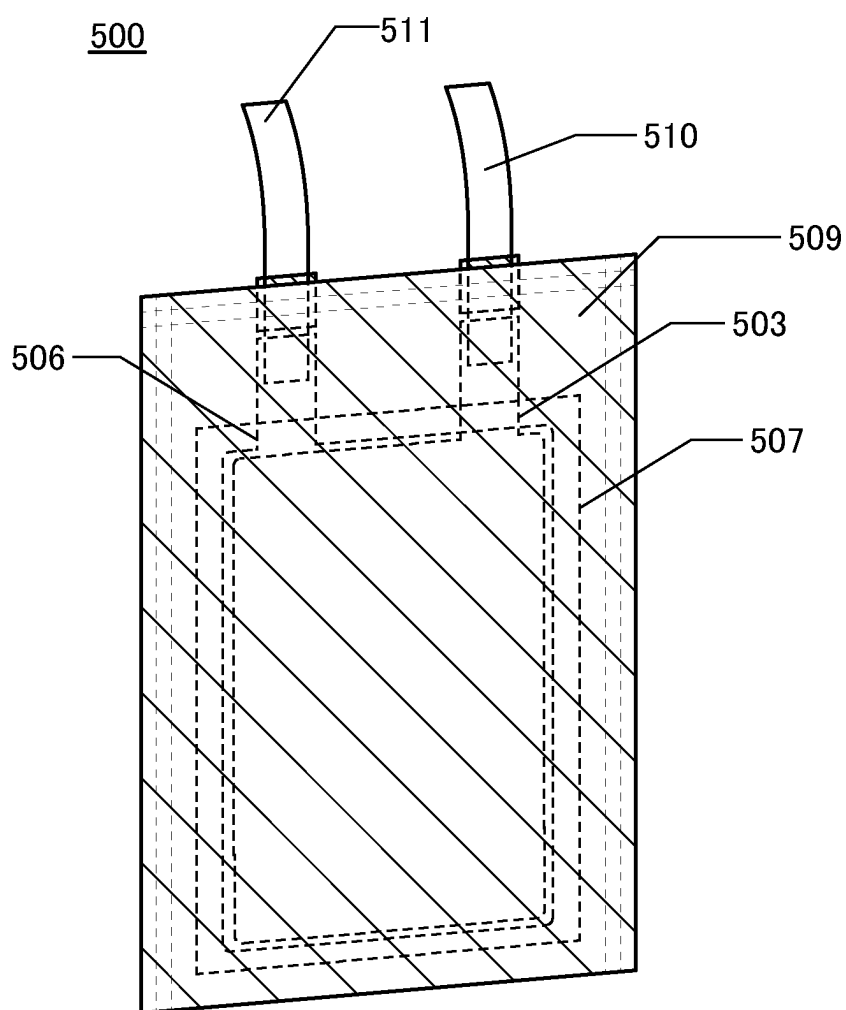


FIG. 13

500

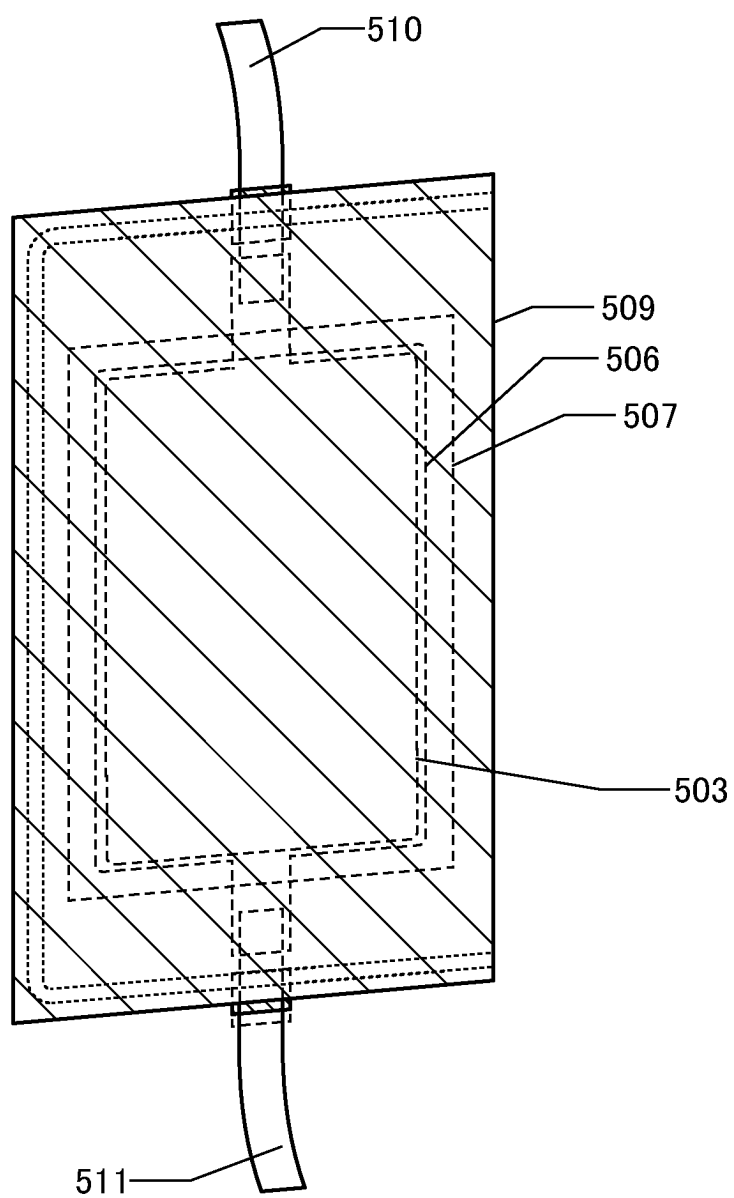


FIG. 14A

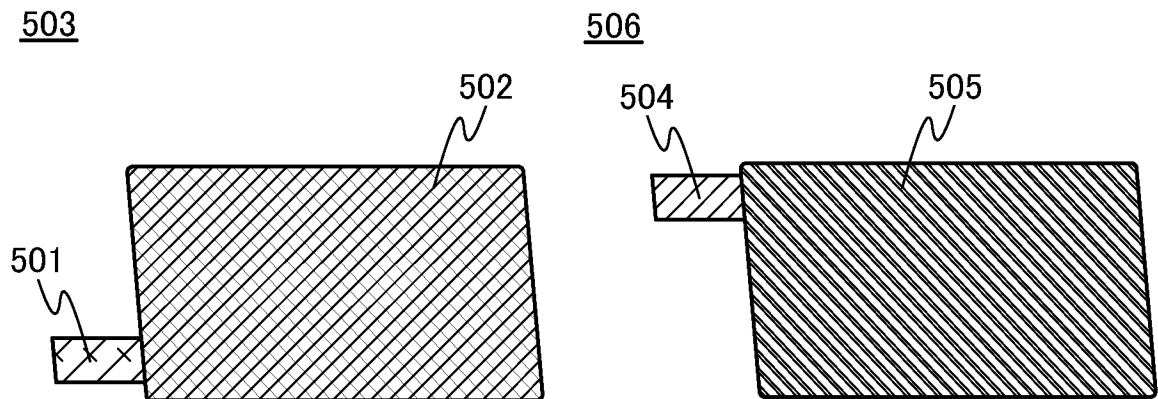


FIG. 14B

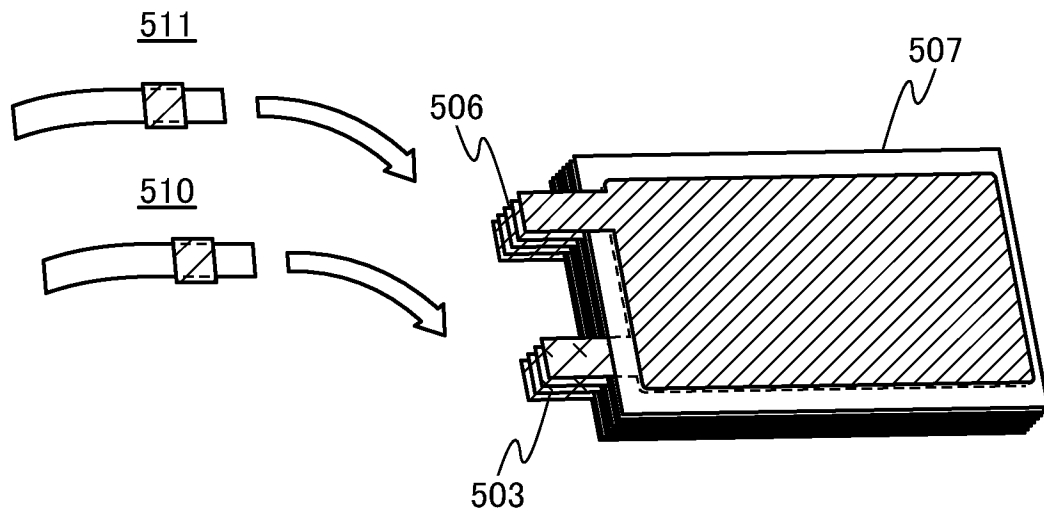


FIG. 14C

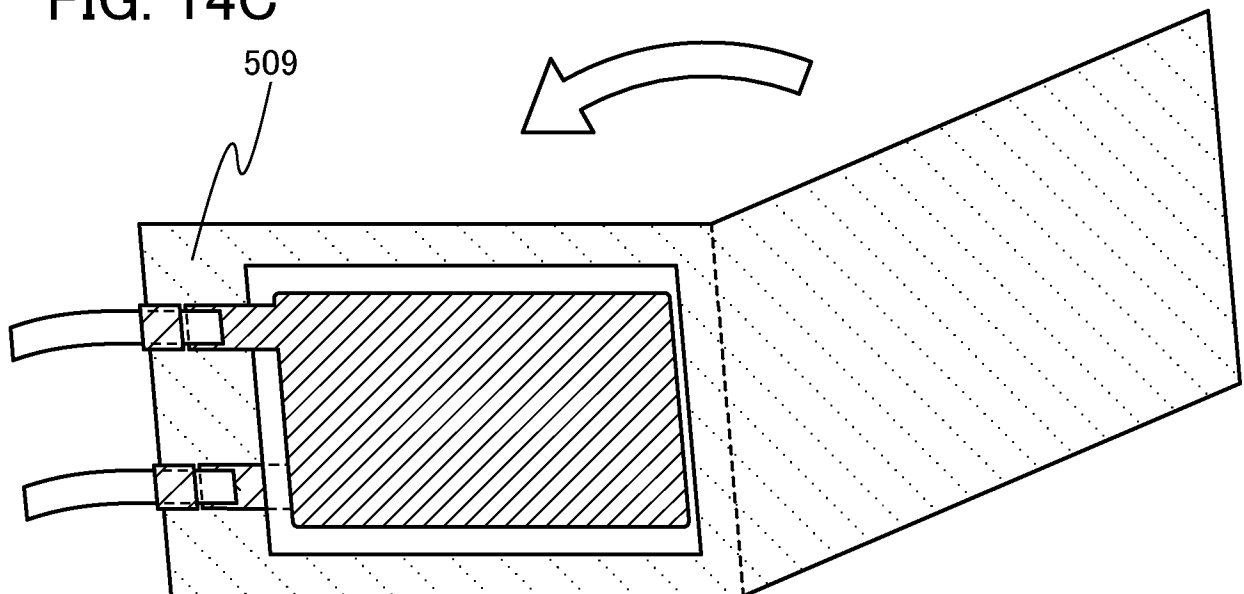


FIG. 15A

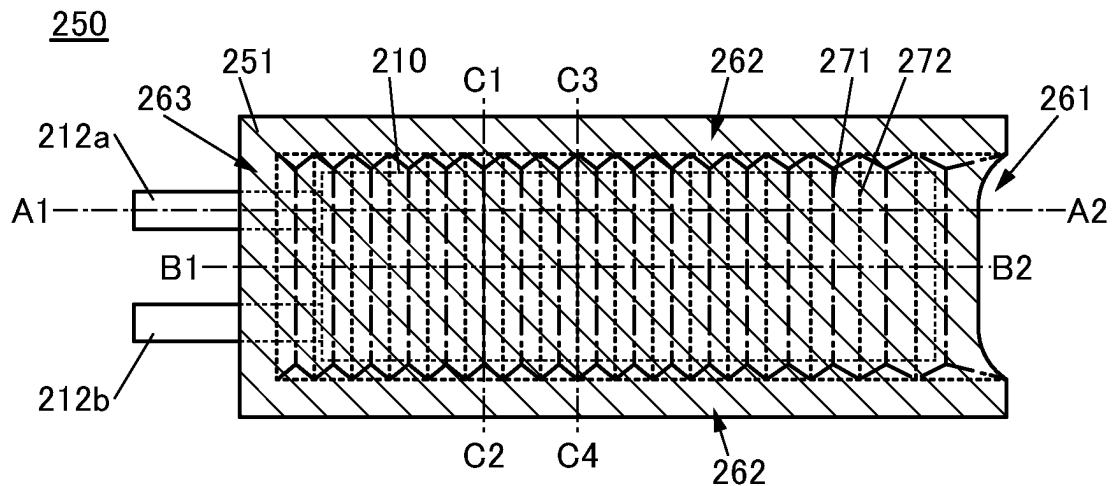


FIG. 15B1

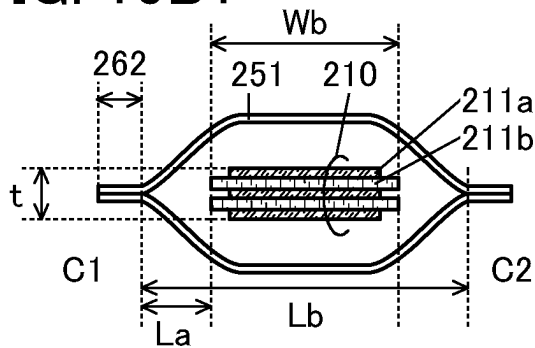


FIG. 15B2

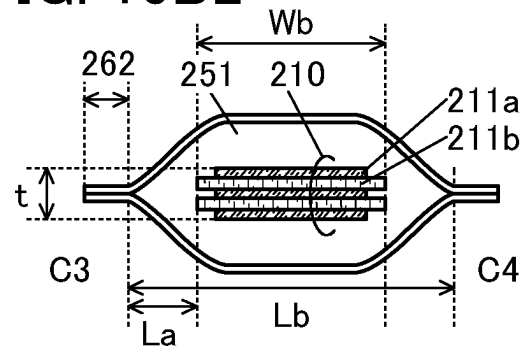


FIG. 15C

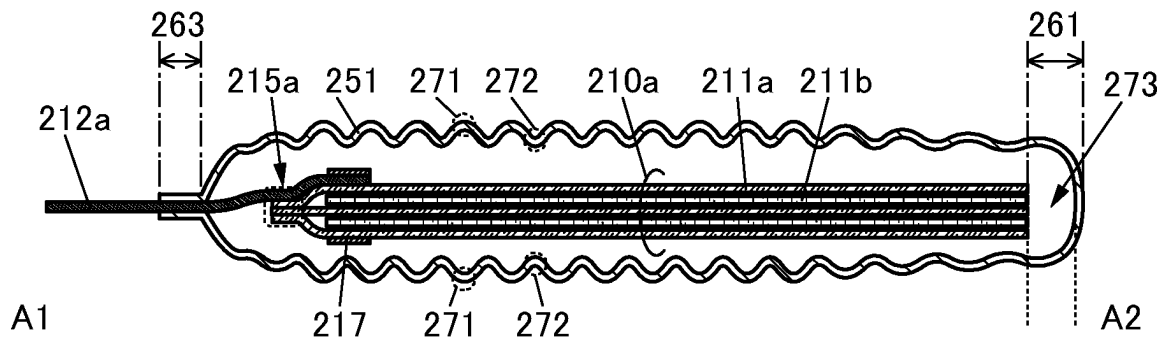


FIG. 15D

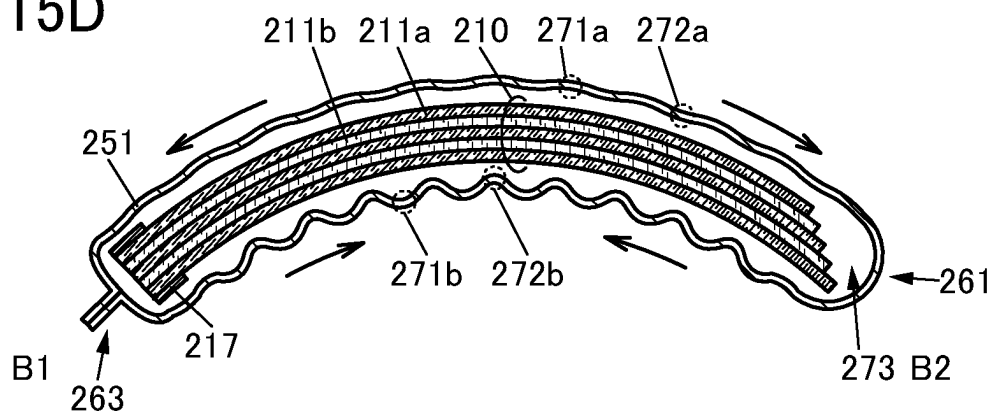


FIG. 16A

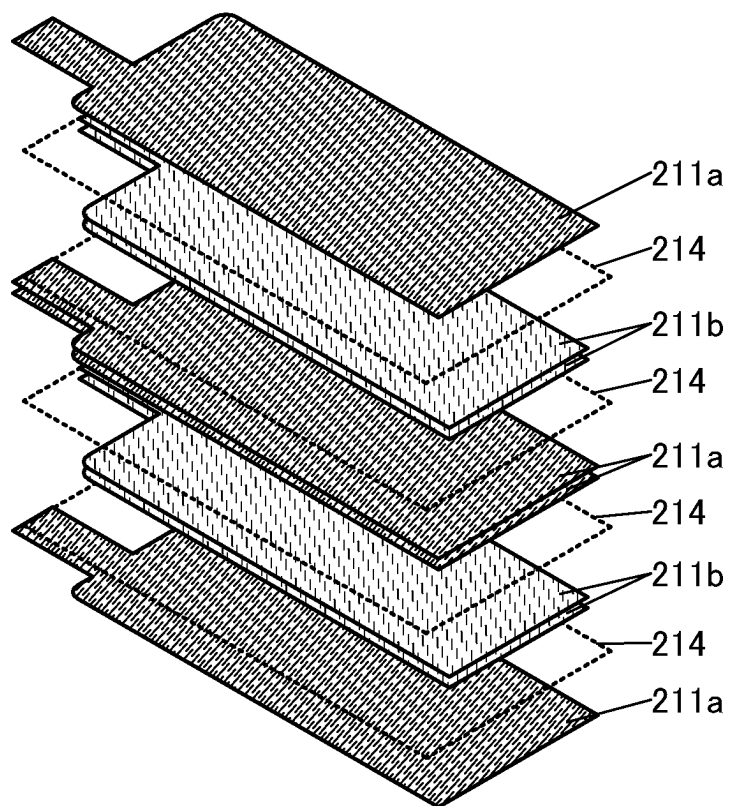


FIG. 16B

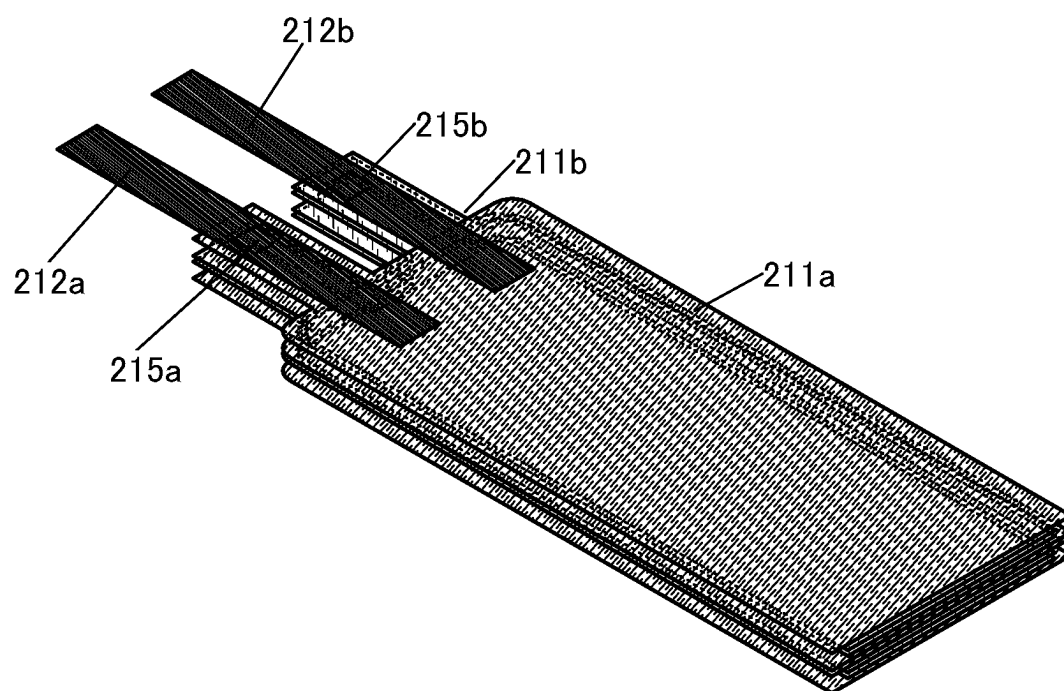


FIG. 17A

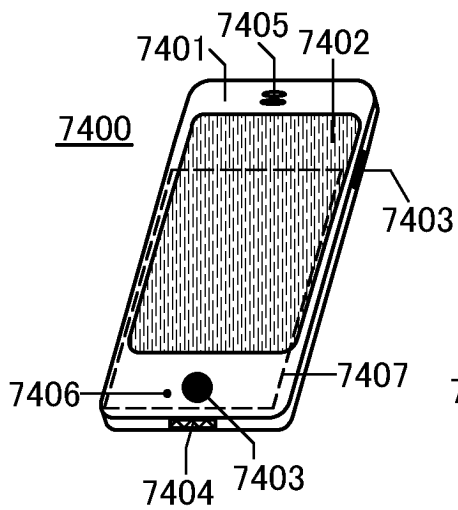


FIG. 17B

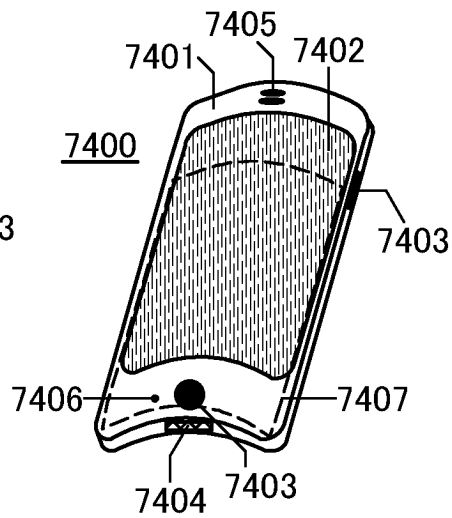


FIG. 17C

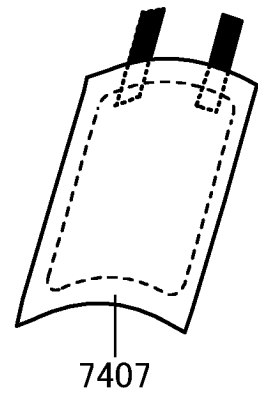


FIG. 17D

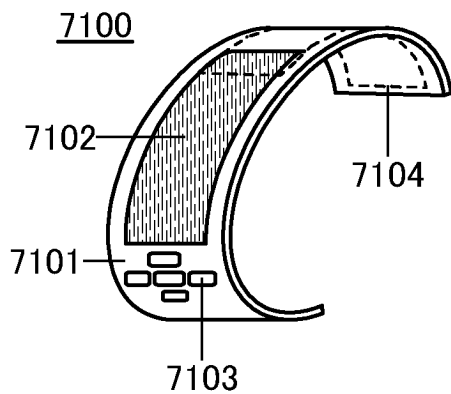


FIG. 17E

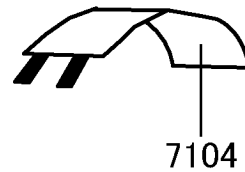


FIG. 17F

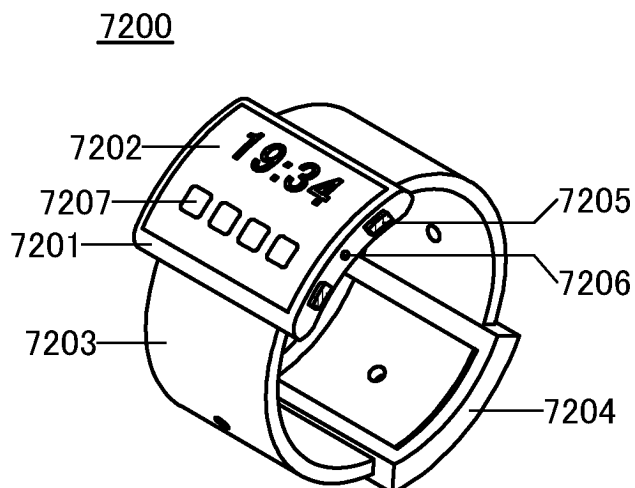


FIG. 17G

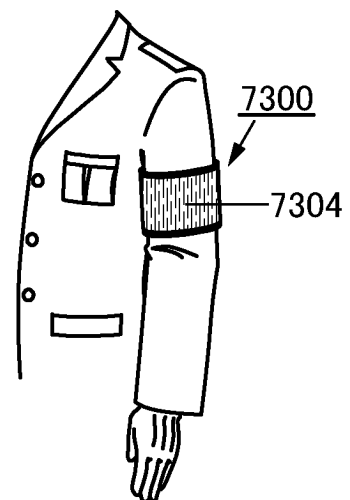


FIG. 18A

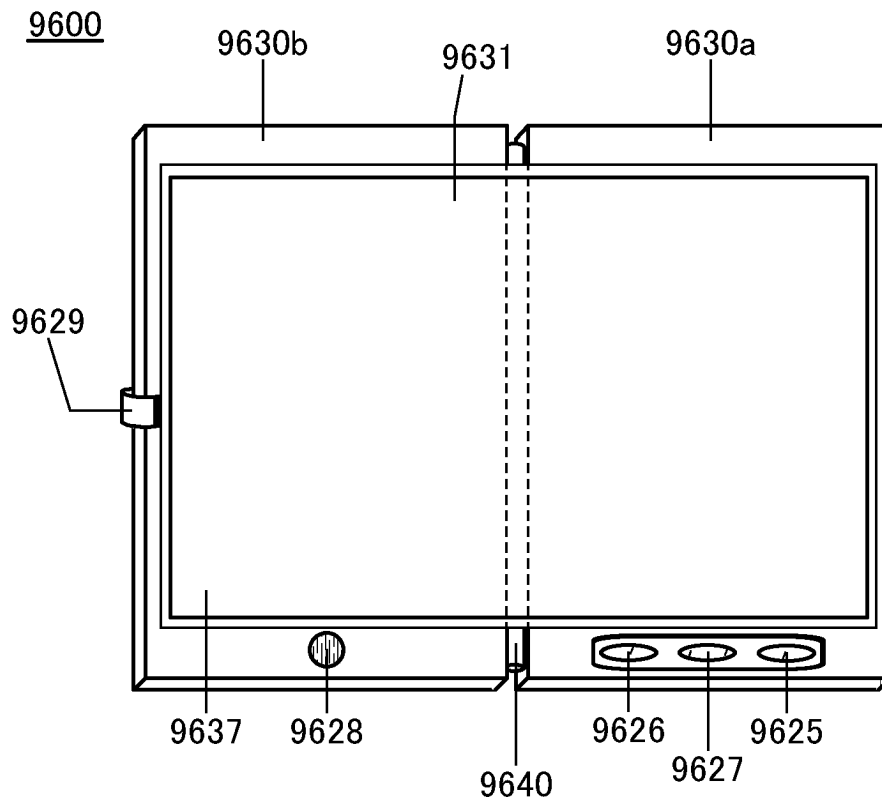


FIG. 18B

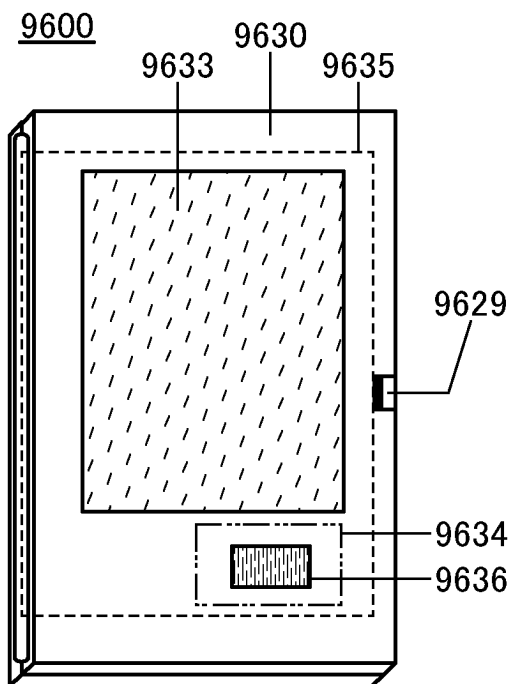


FIG. 18C

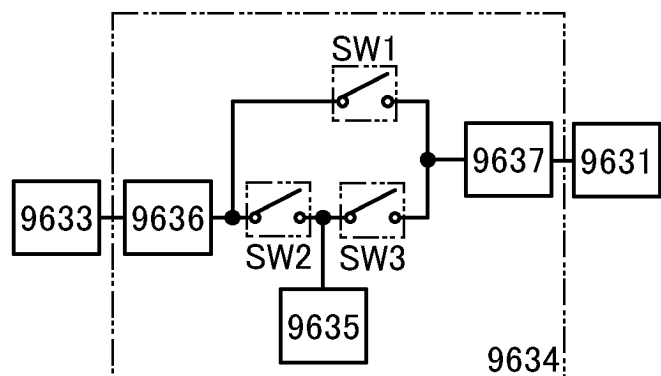


FIG. 19

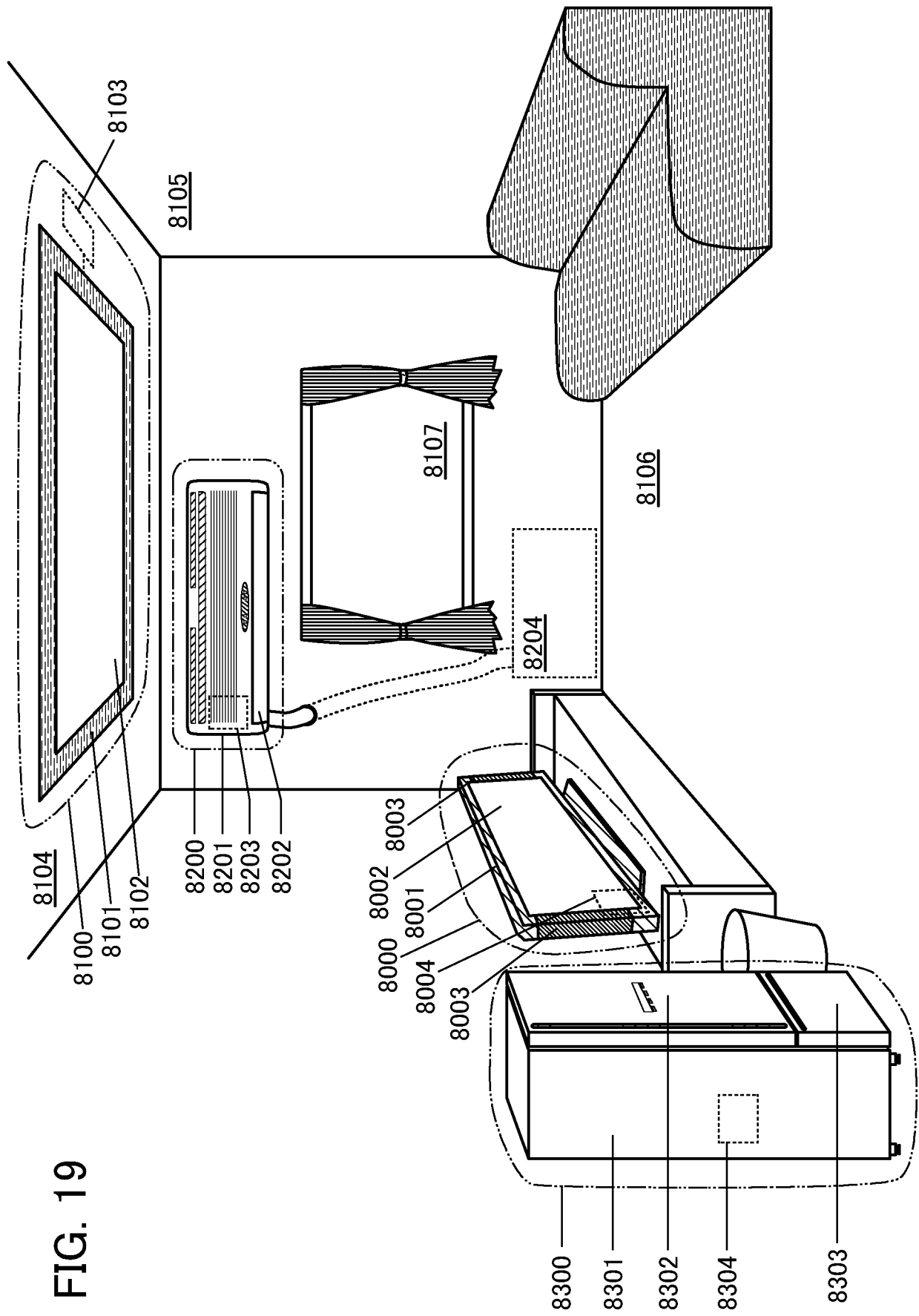


FIG. 20A

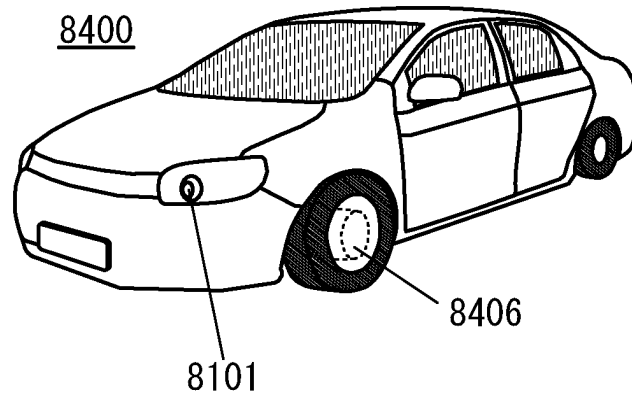


FIG. 20B

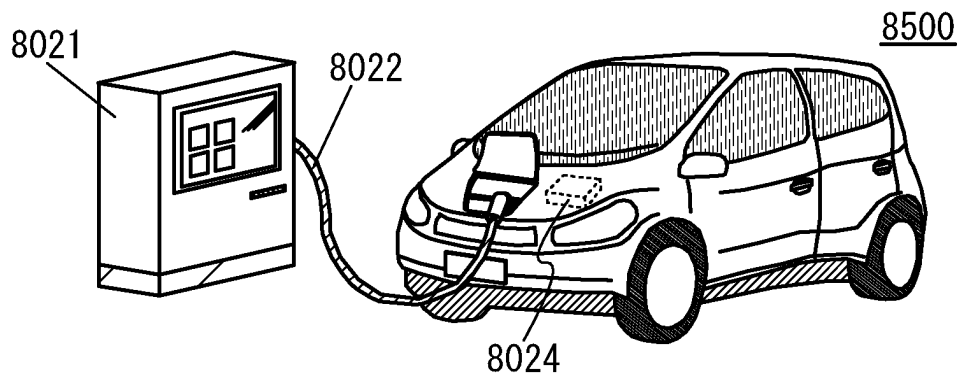


FIG. 20C

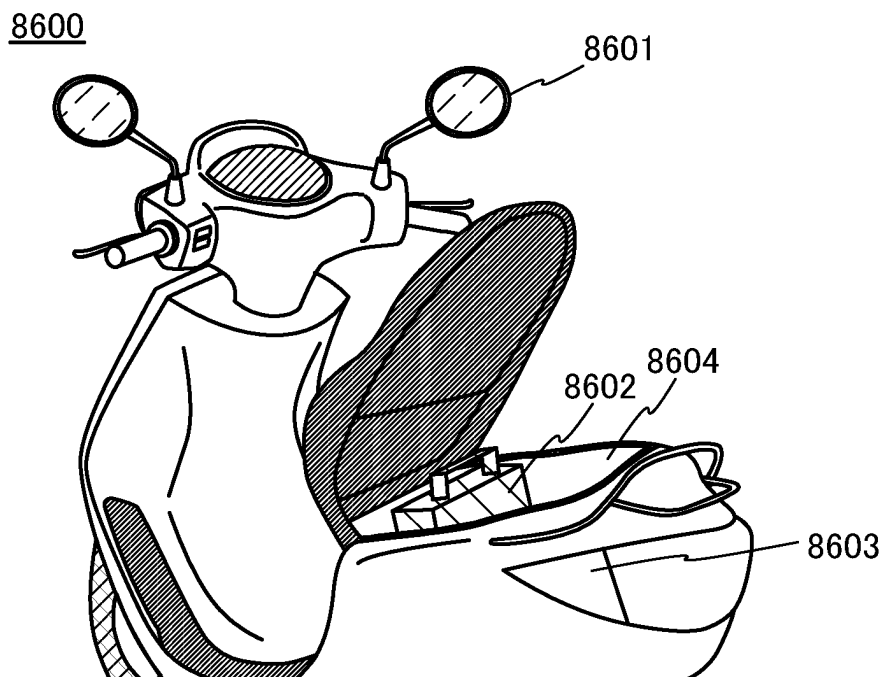


FIG. 21A

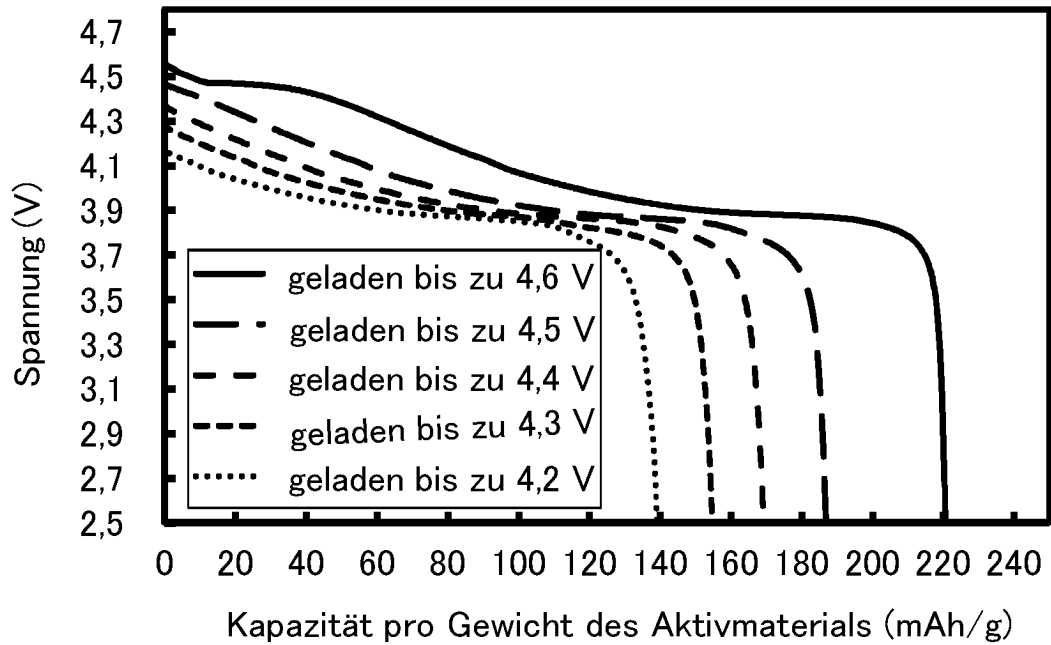


FIG. 21B

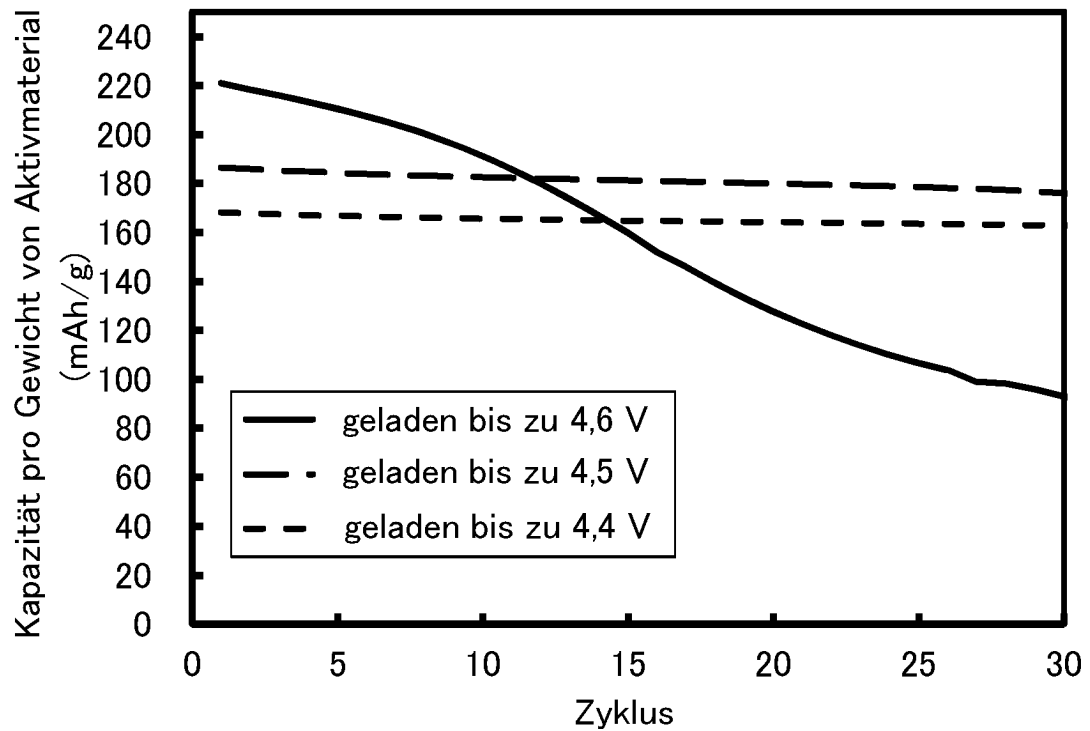


FIG. 22A

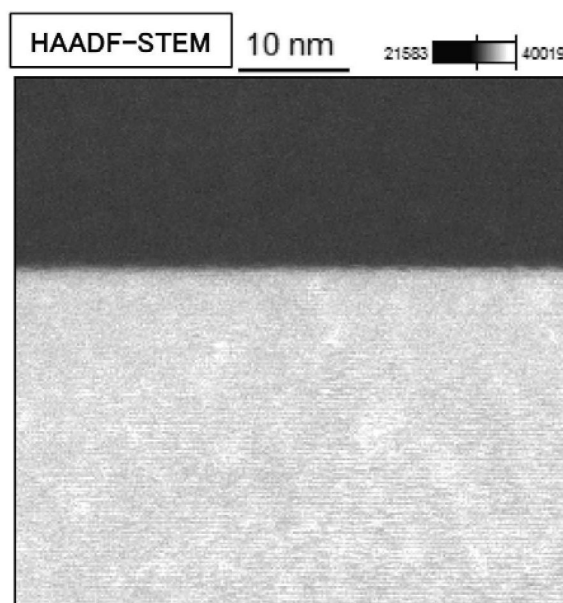


FIG. 22B

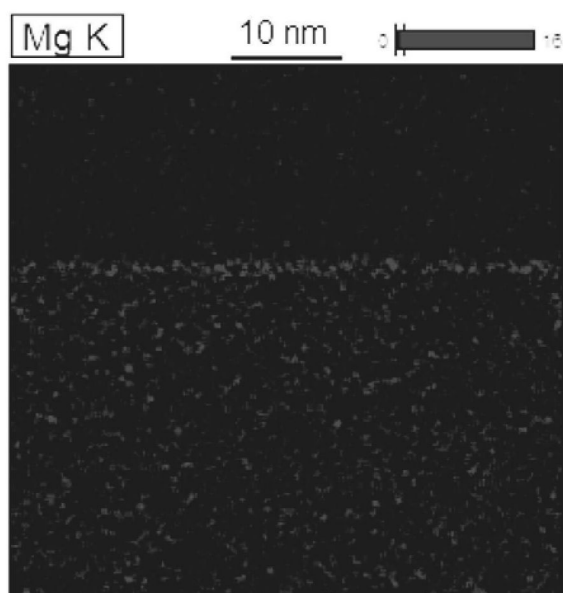


FIG. 22C

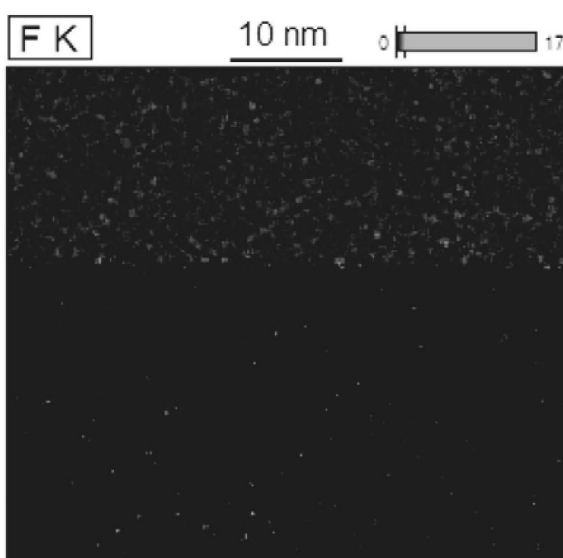


FIG. 23A

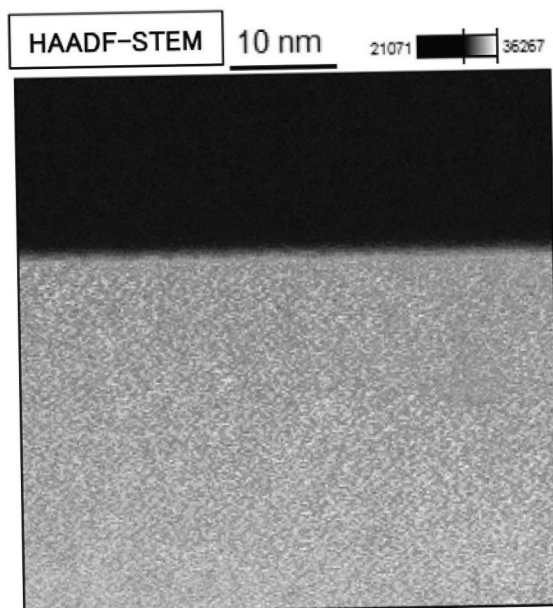


FIG. 23B

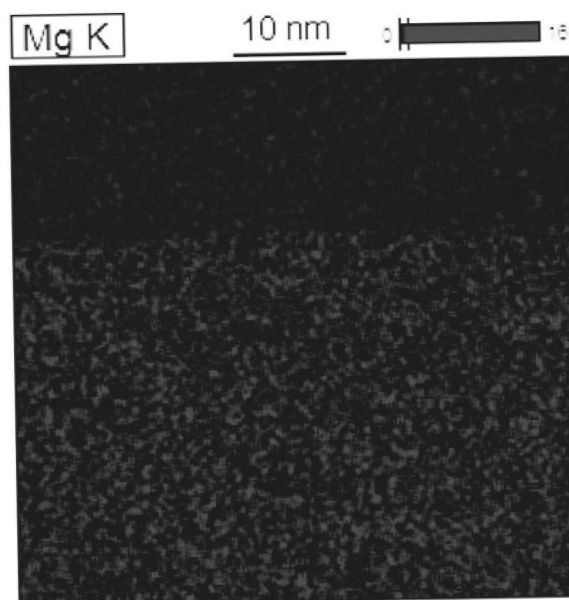


FIG. 23C

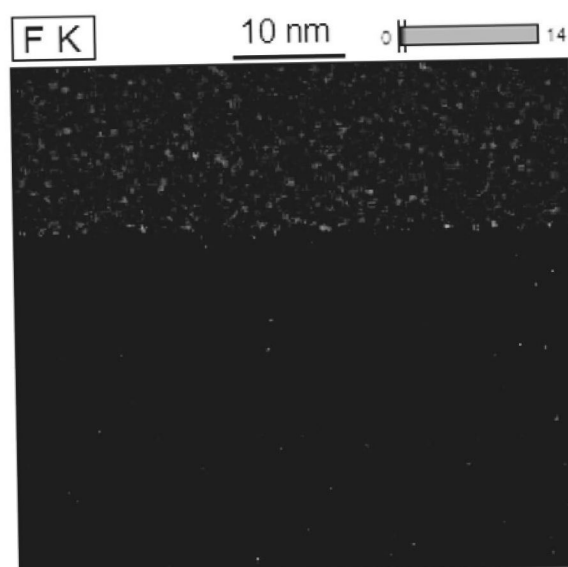


FIG. 24

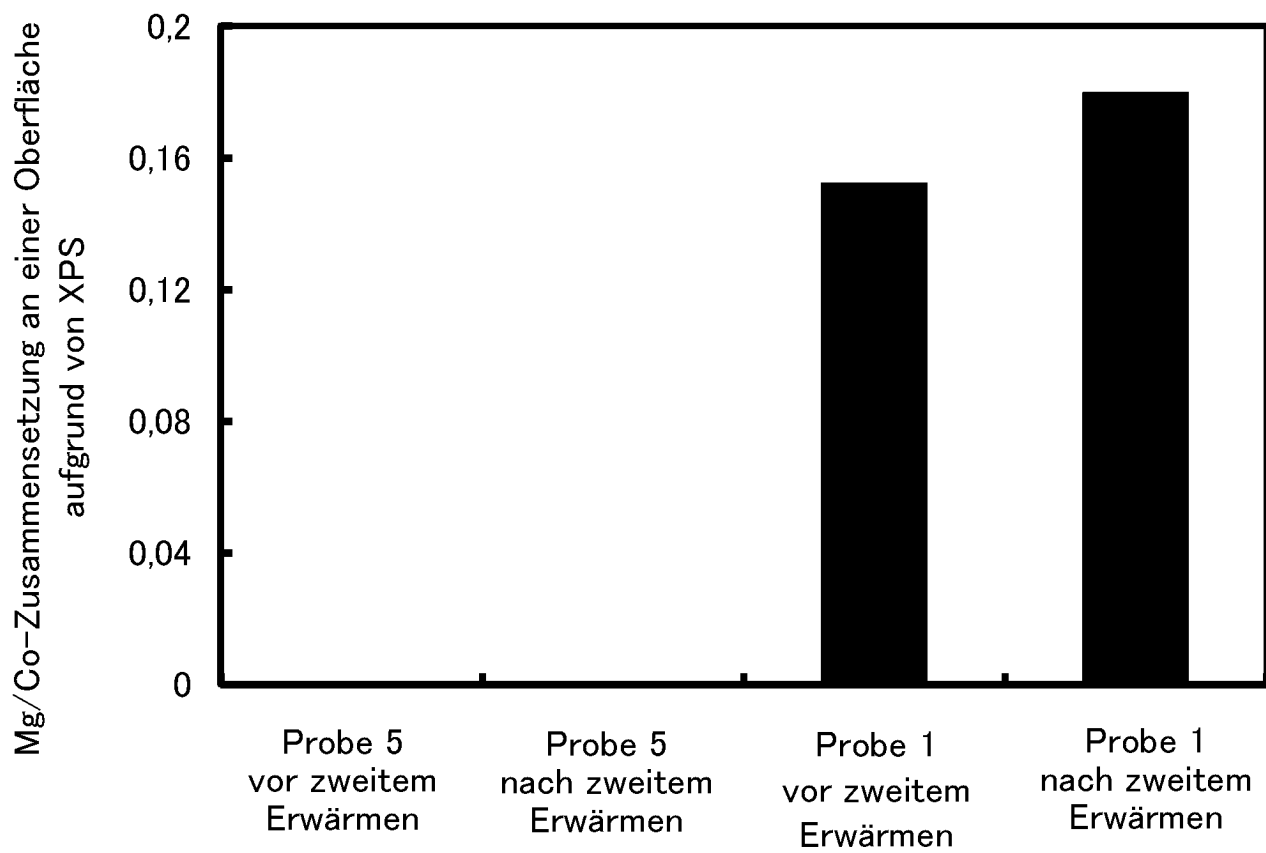


FIG. 25A

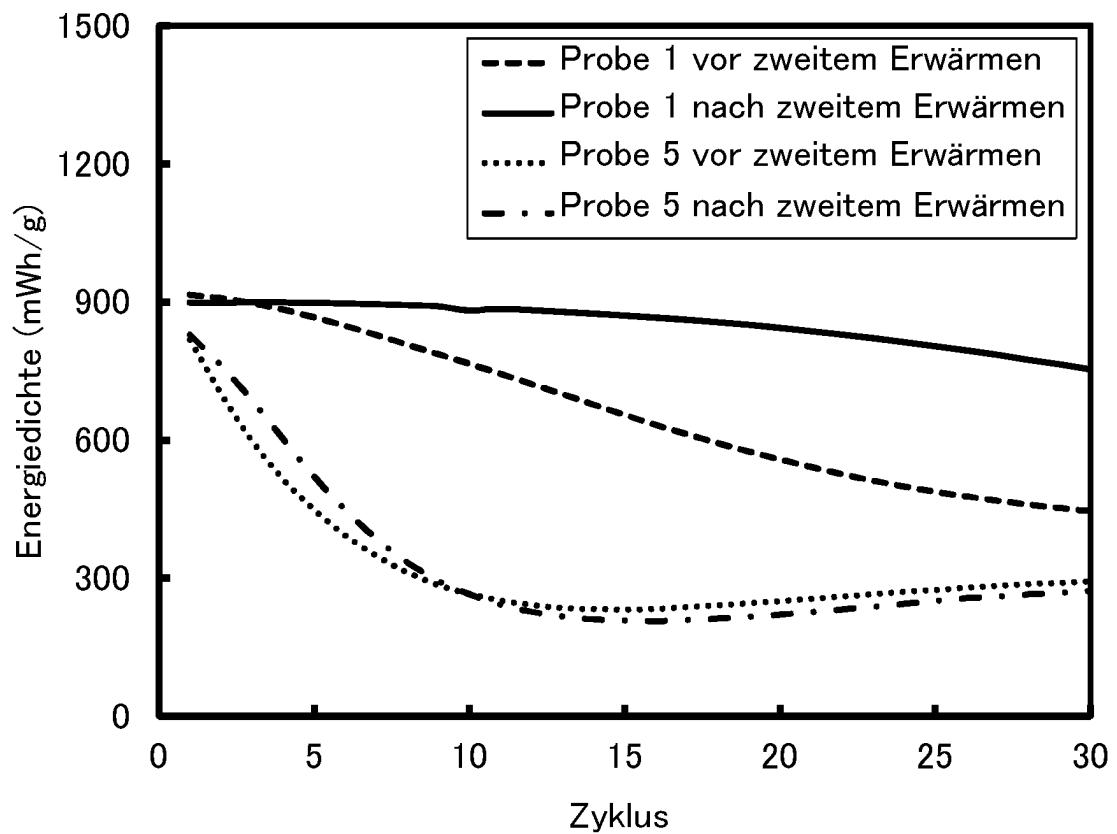


FIG. 25B

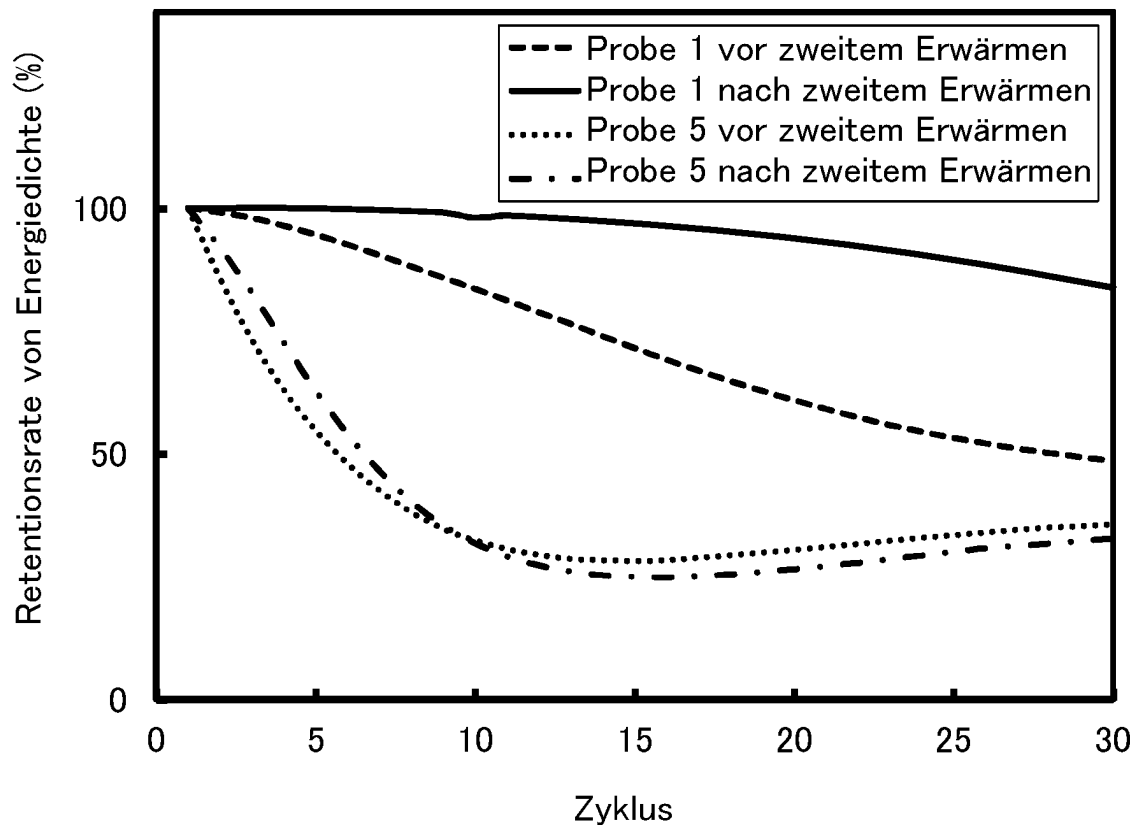


FIG. 26

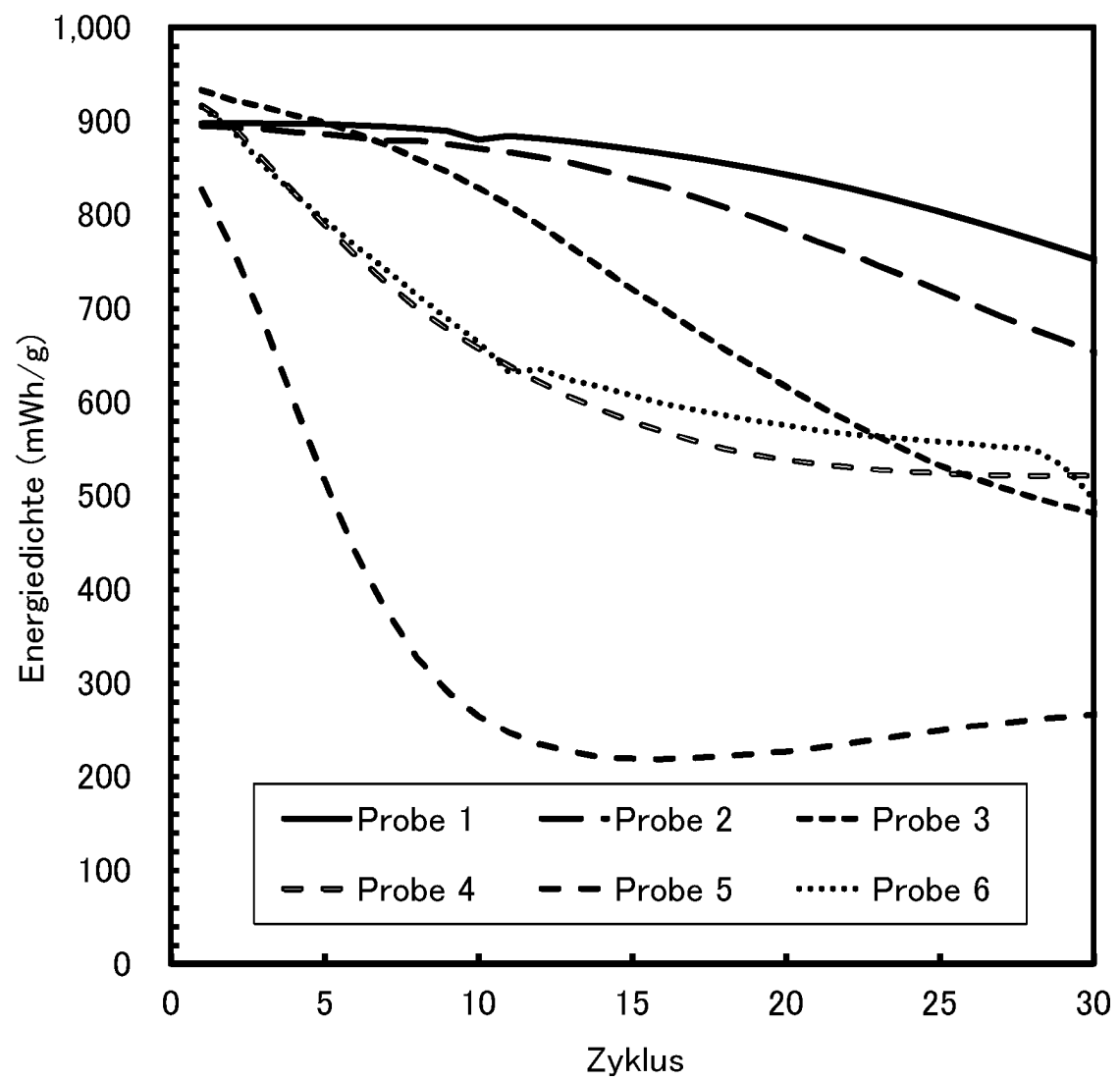


FIG. 27

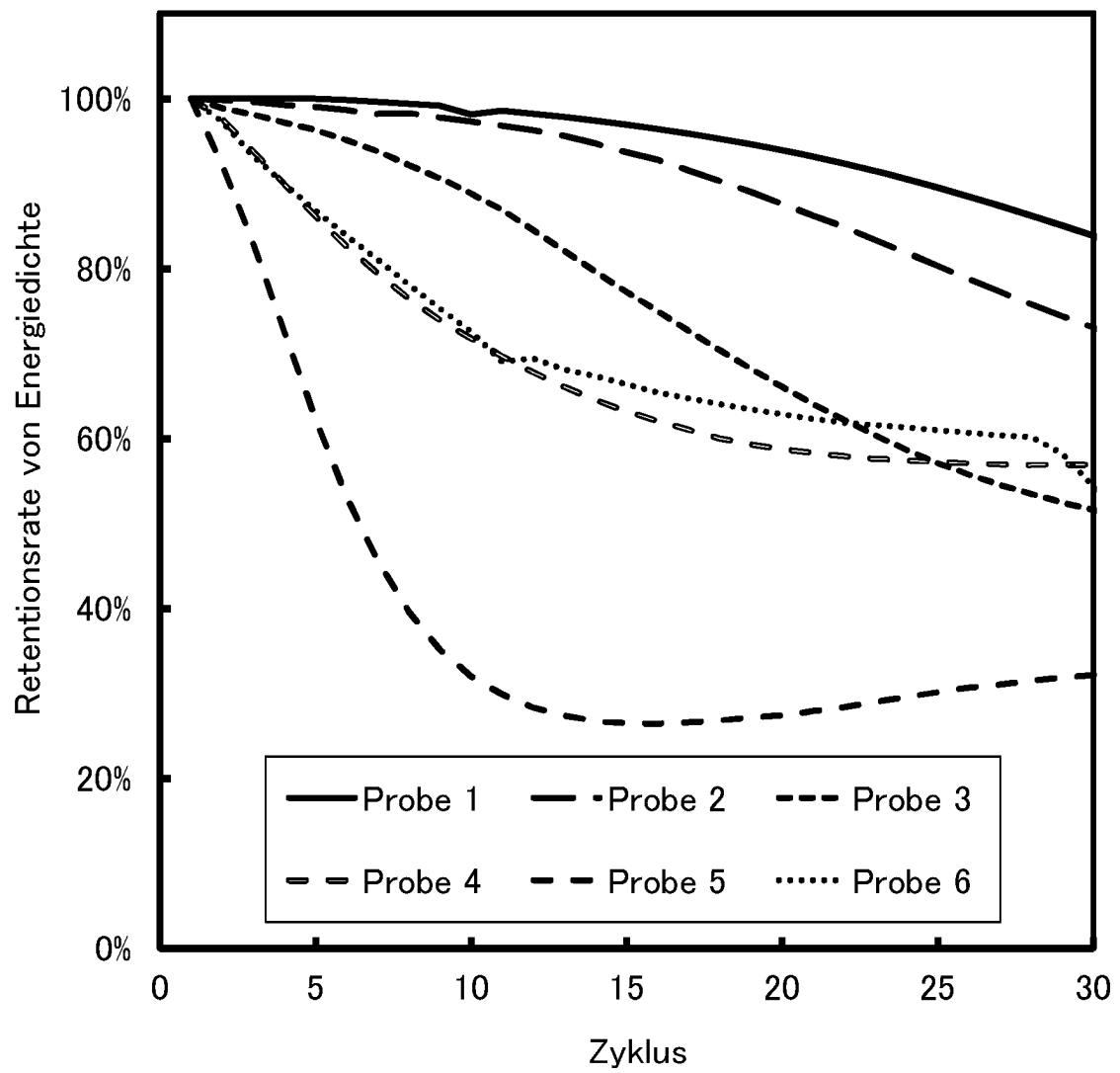


FIG. 28A

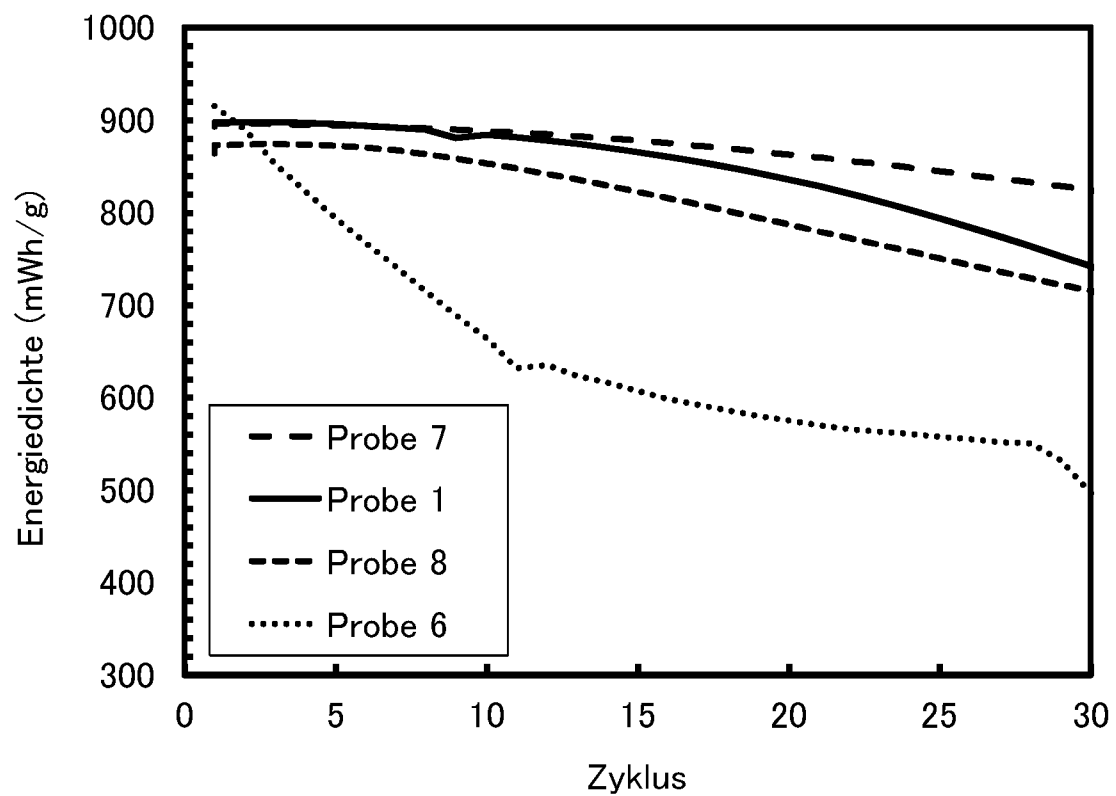


FIG. 28B

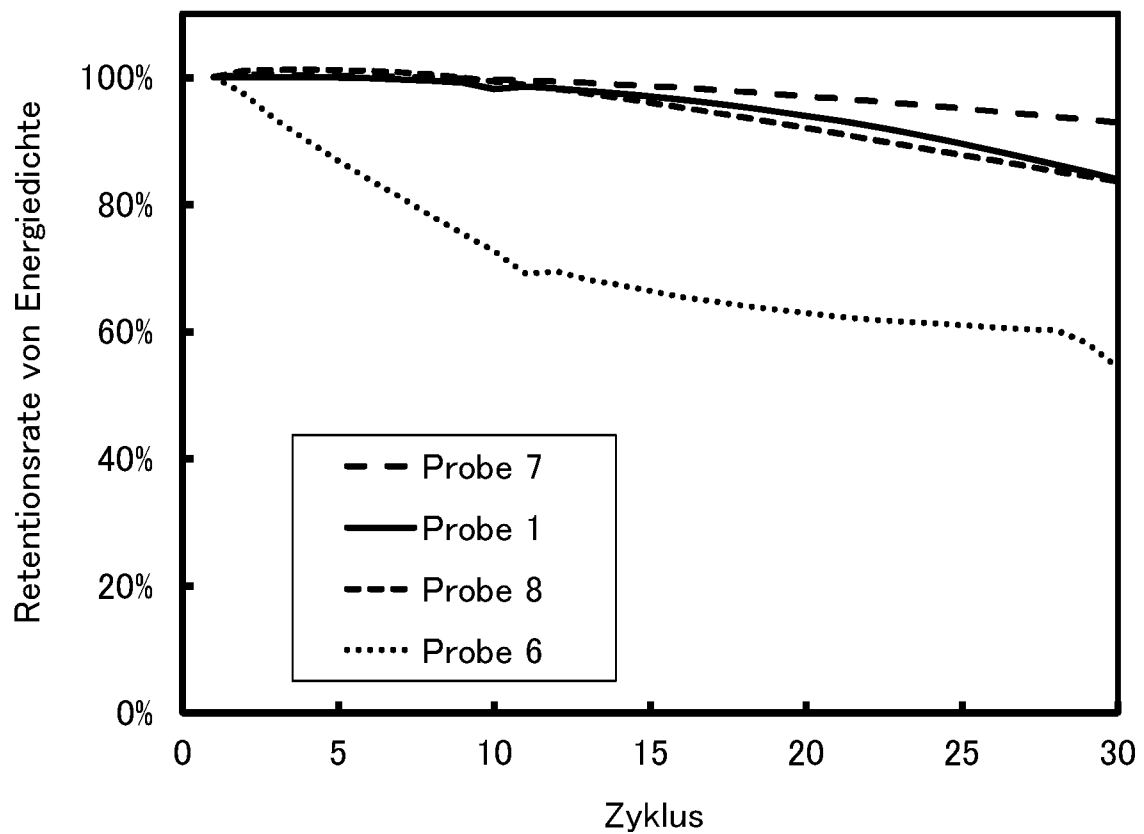


FIG. 29A

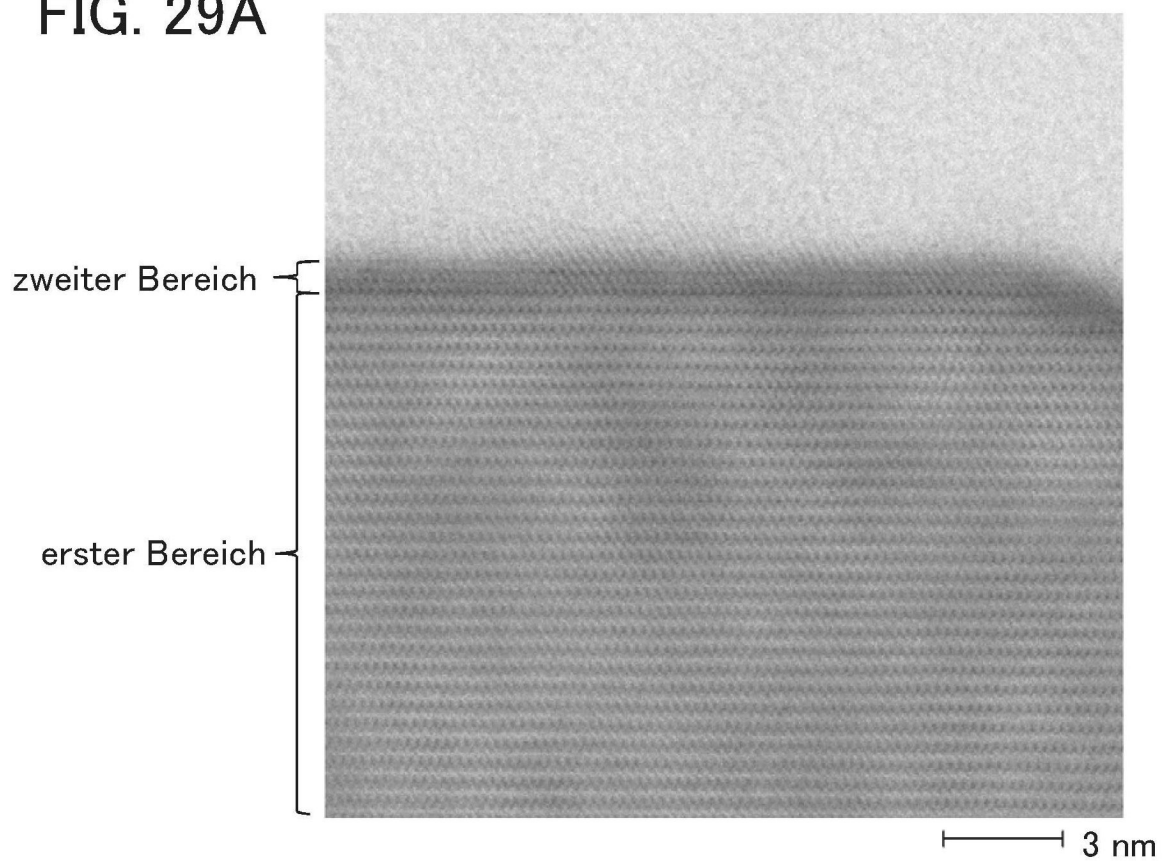


FIG. 29B

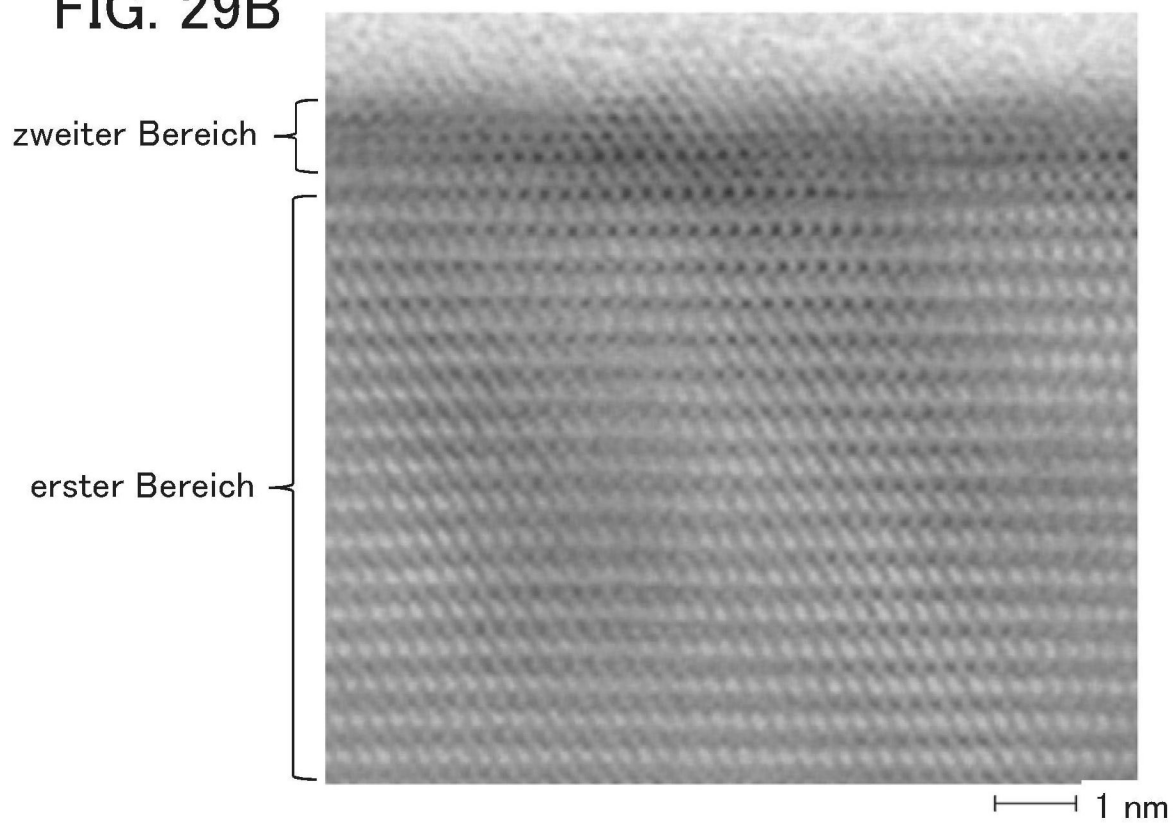


FIG. 30A

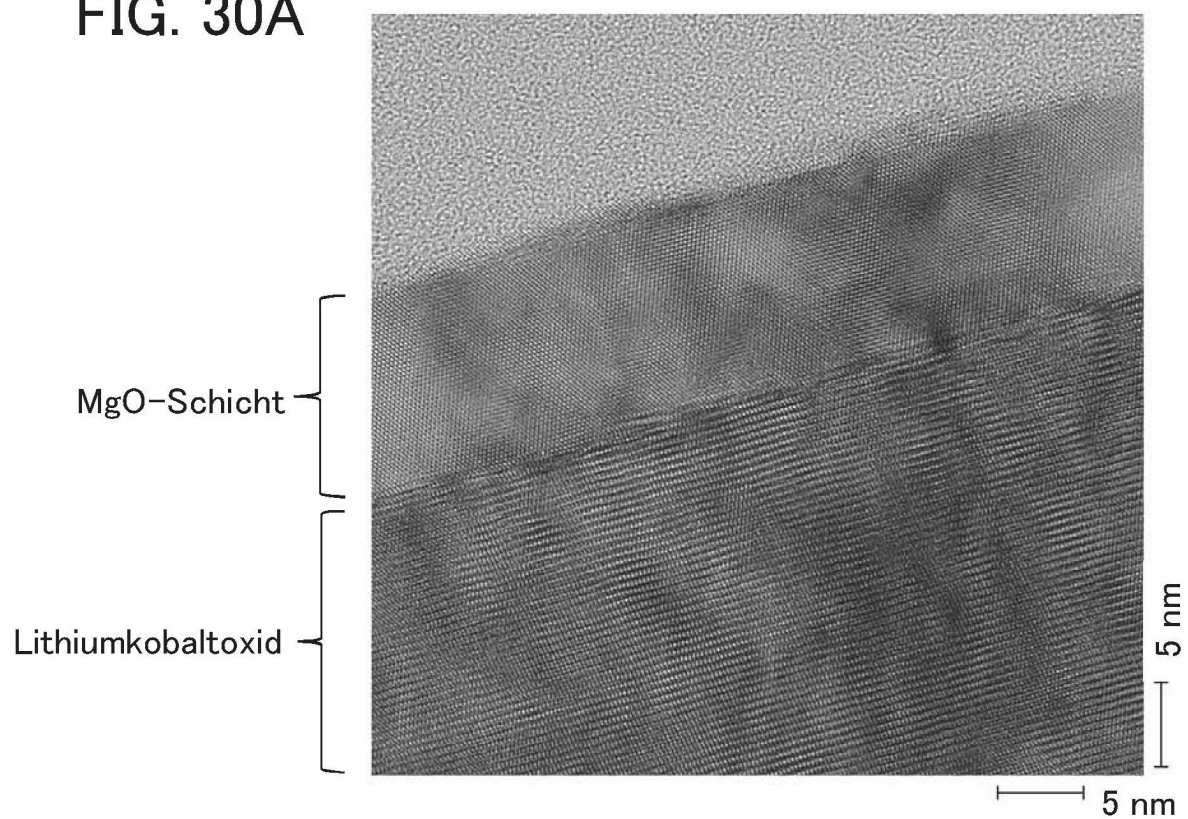


FIG. 30B

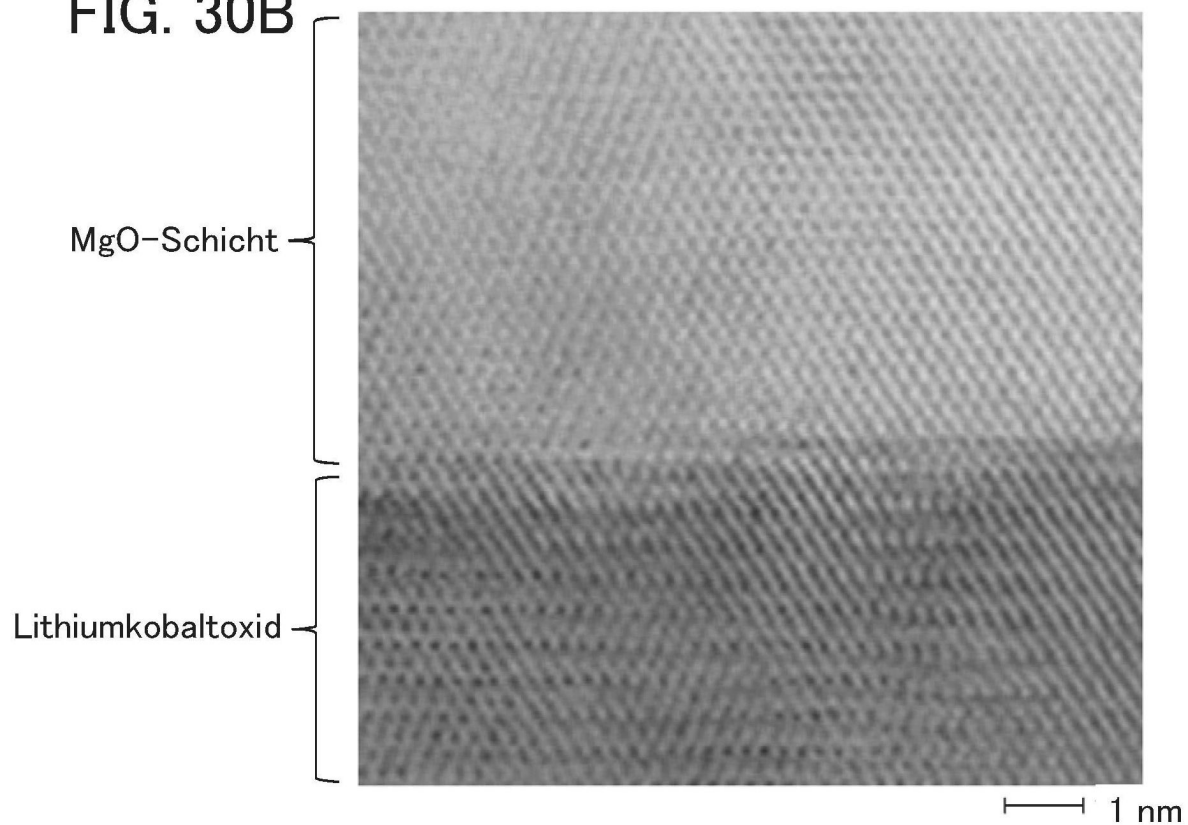


FIG. 31A

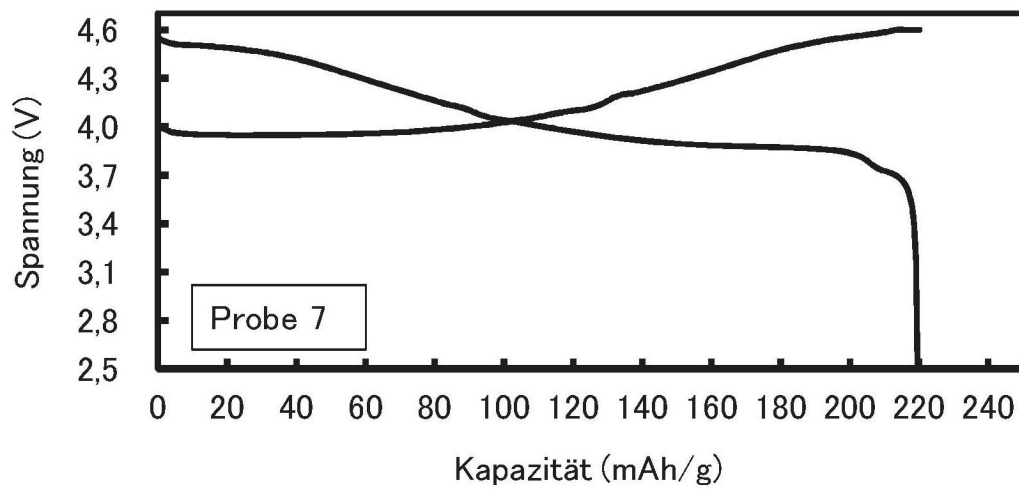


FIG. 31B

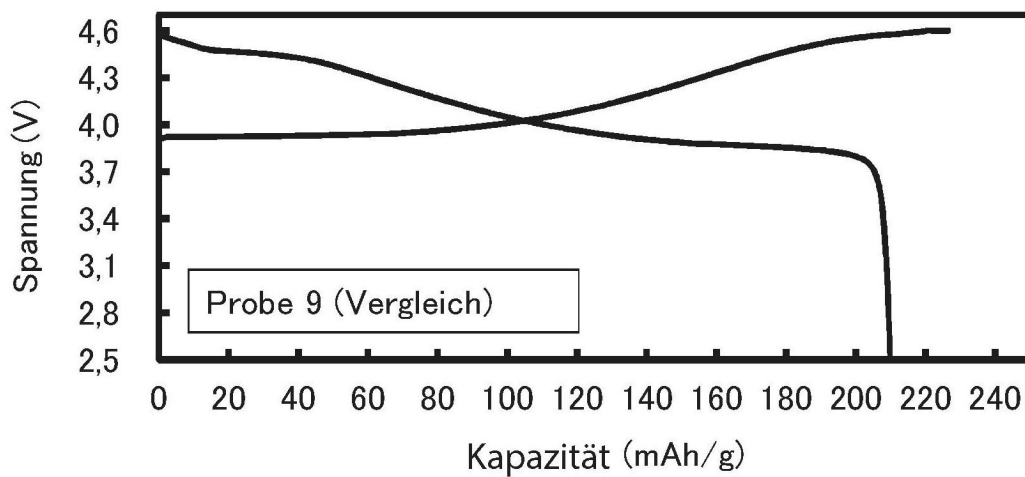


FIG. 31C

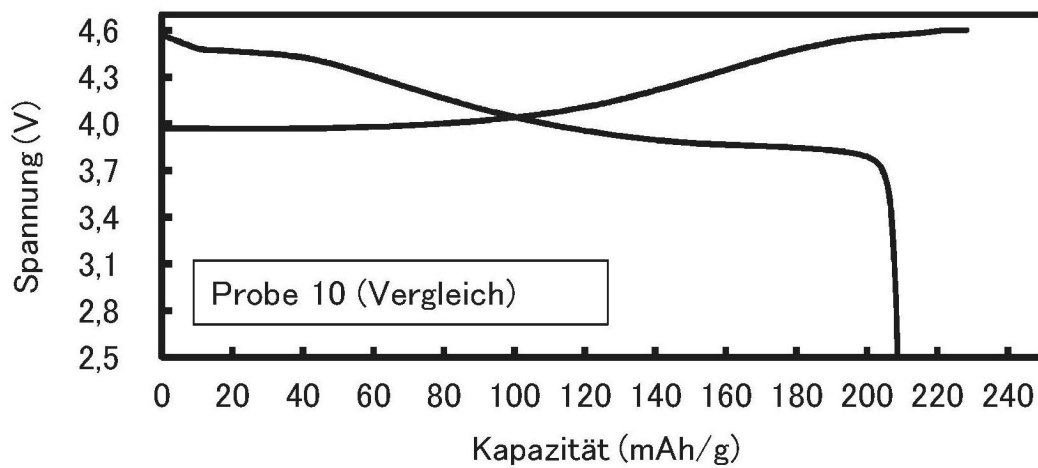


FIG. 32A

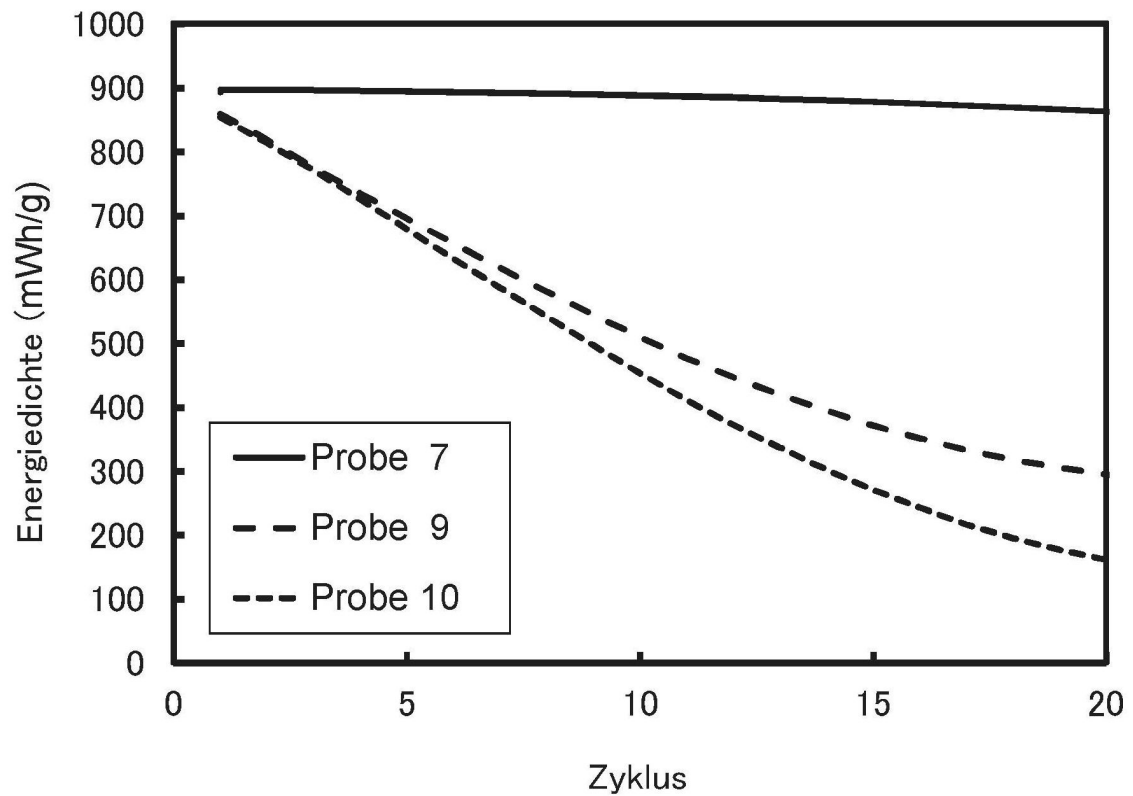


FIG. 32B

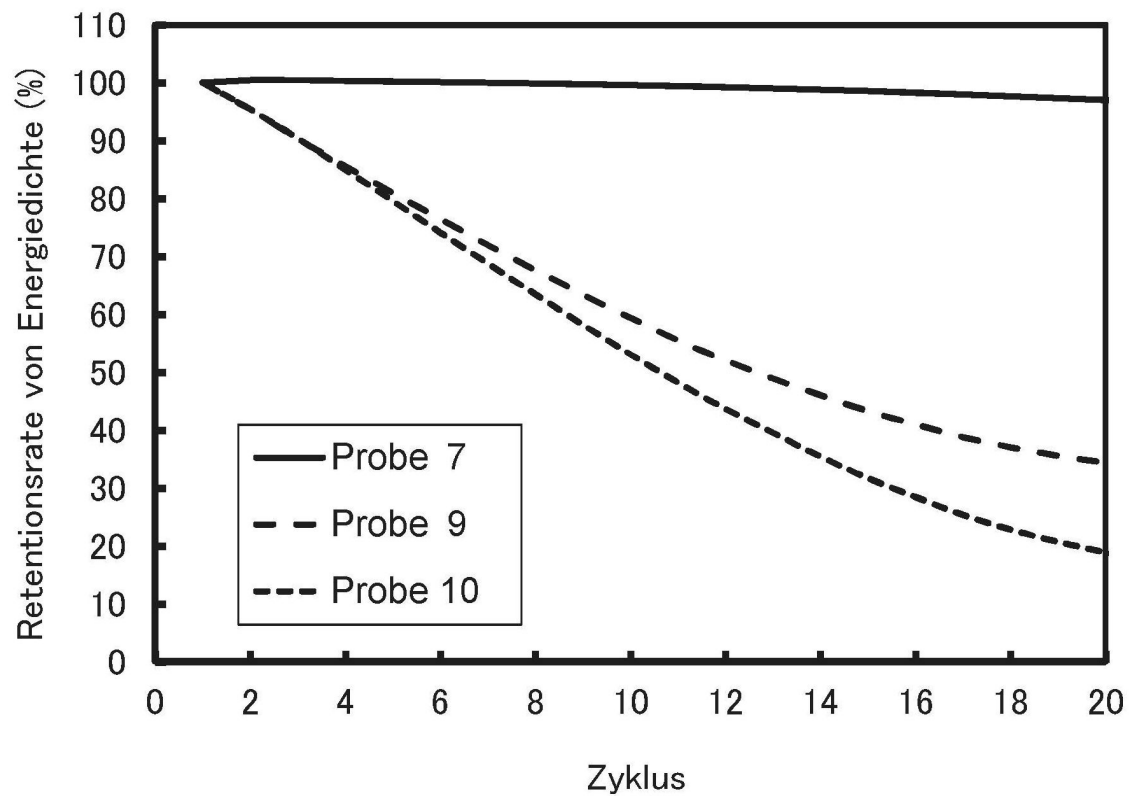


FIG. 33A

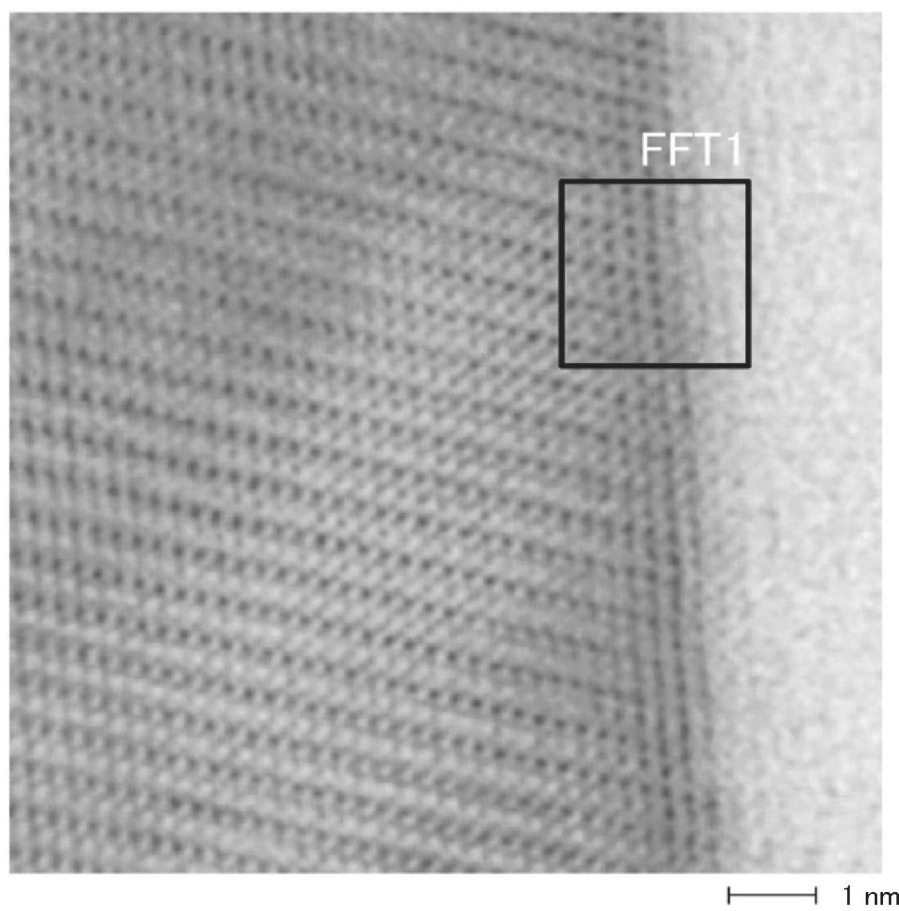


FIG. 33B

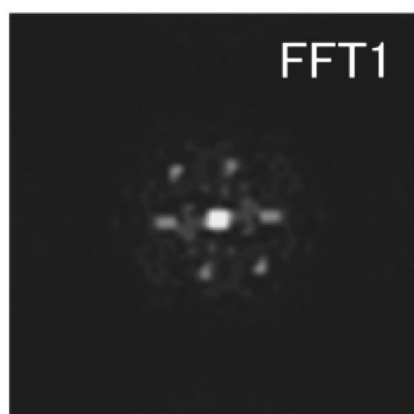


FIG. 33C

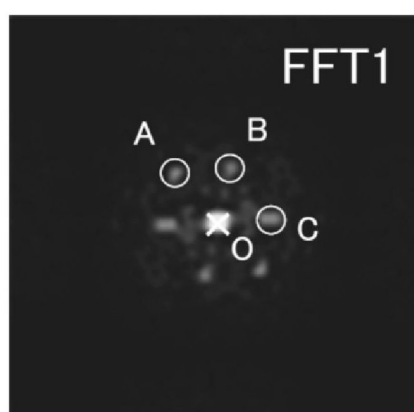


FIG. 34A

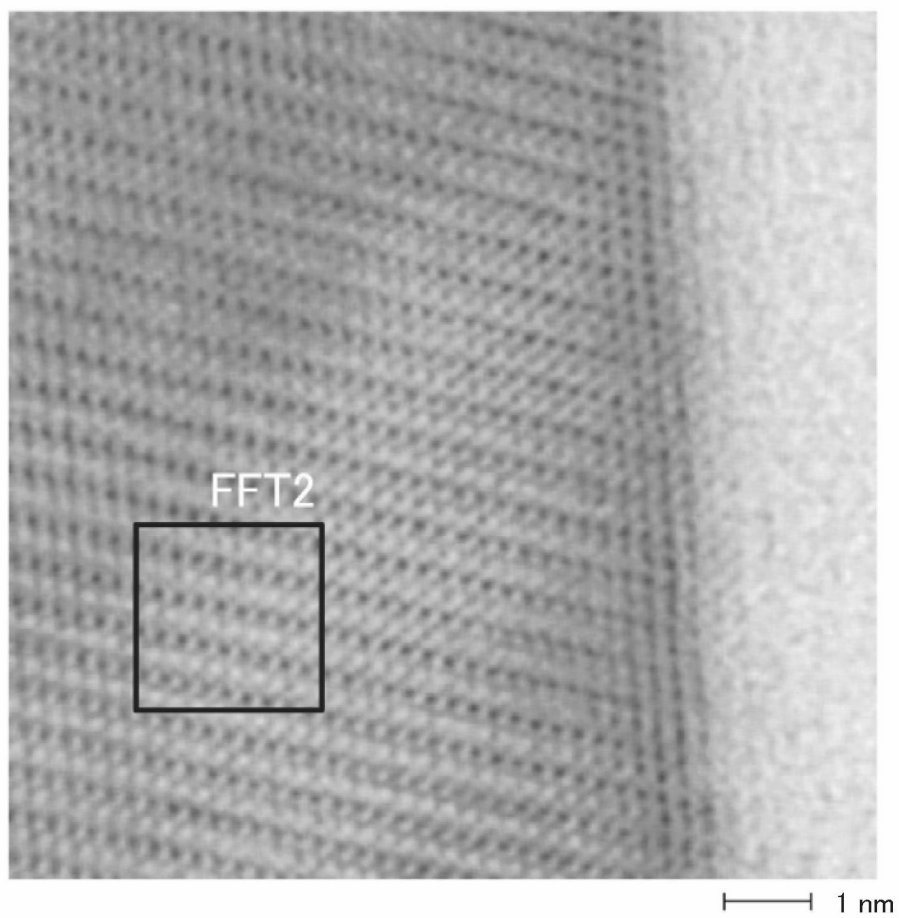


FIG. 34B

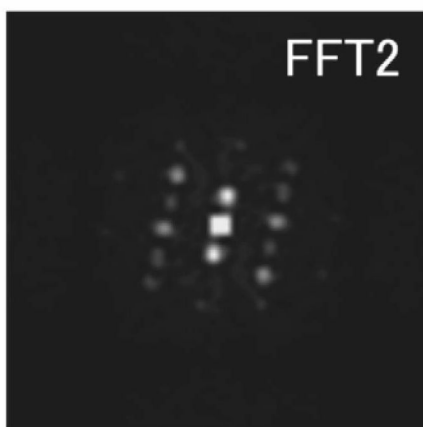


FIG. 34C

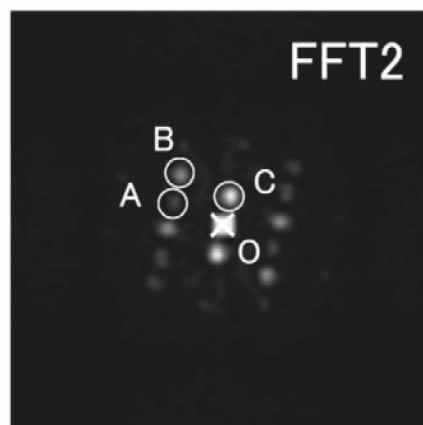


FIG. 35A

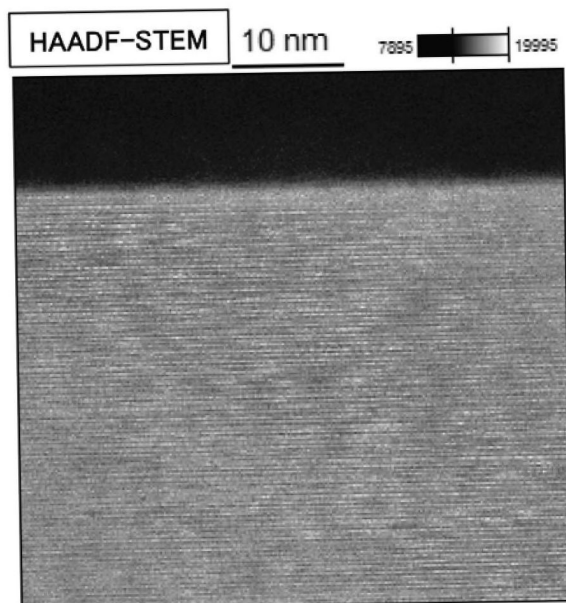


FIG. 35B

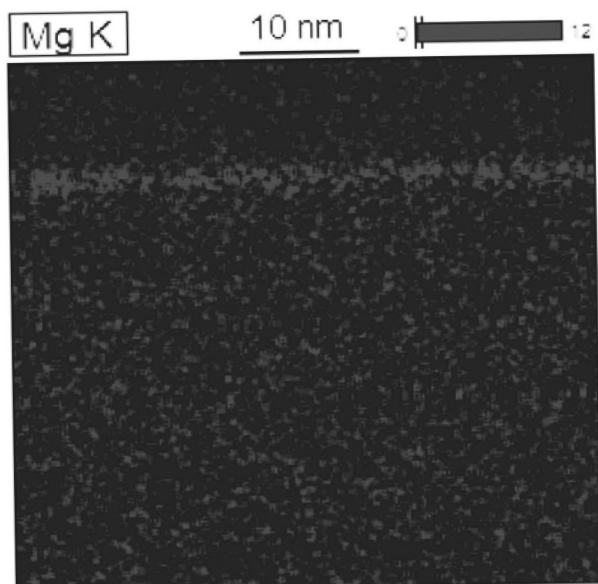


FIG. 35C

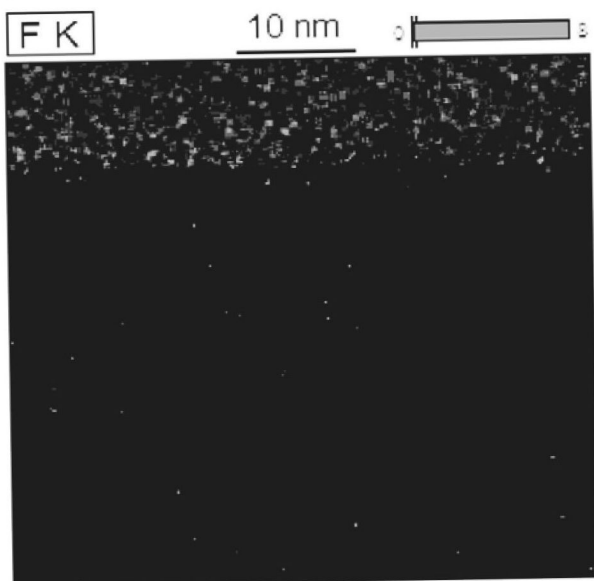


FIG. 36

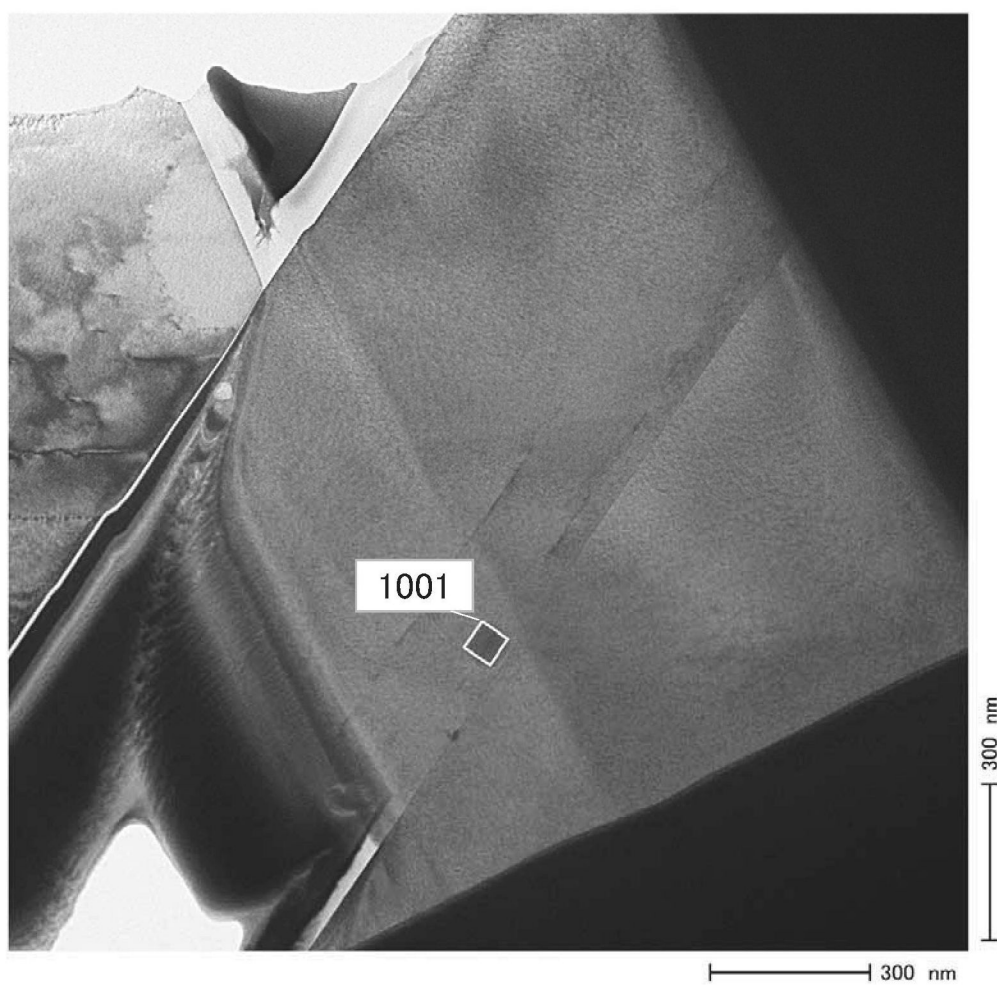


FIG. 37A1

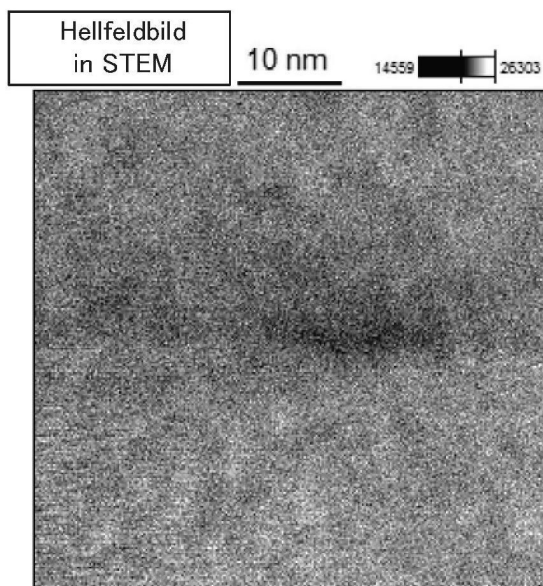


FIG. 37A2

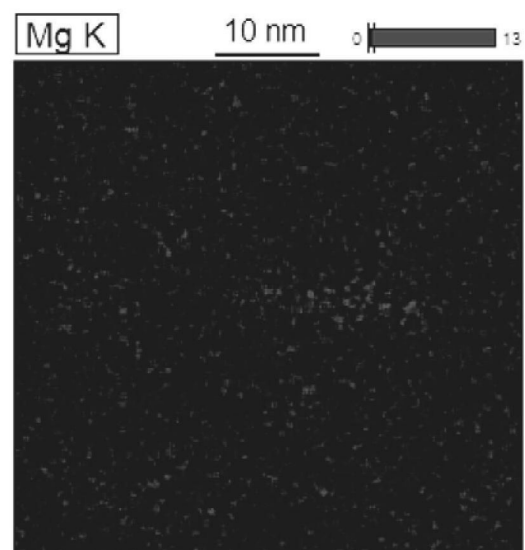


FIG. 37B1

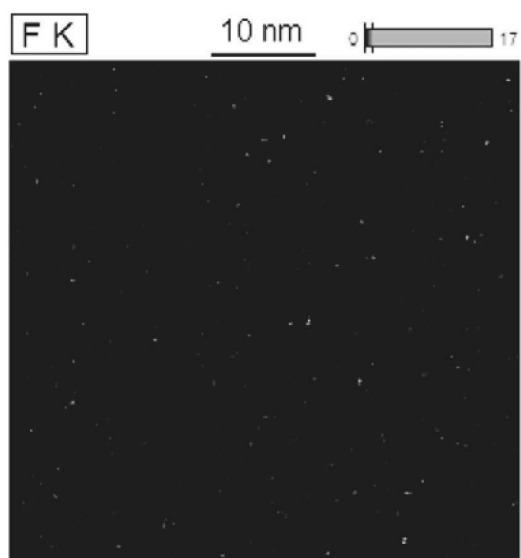


FIG. 37B2

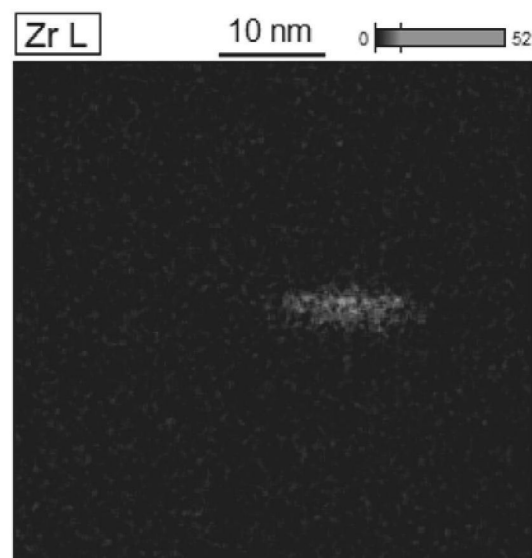


FIG. 38

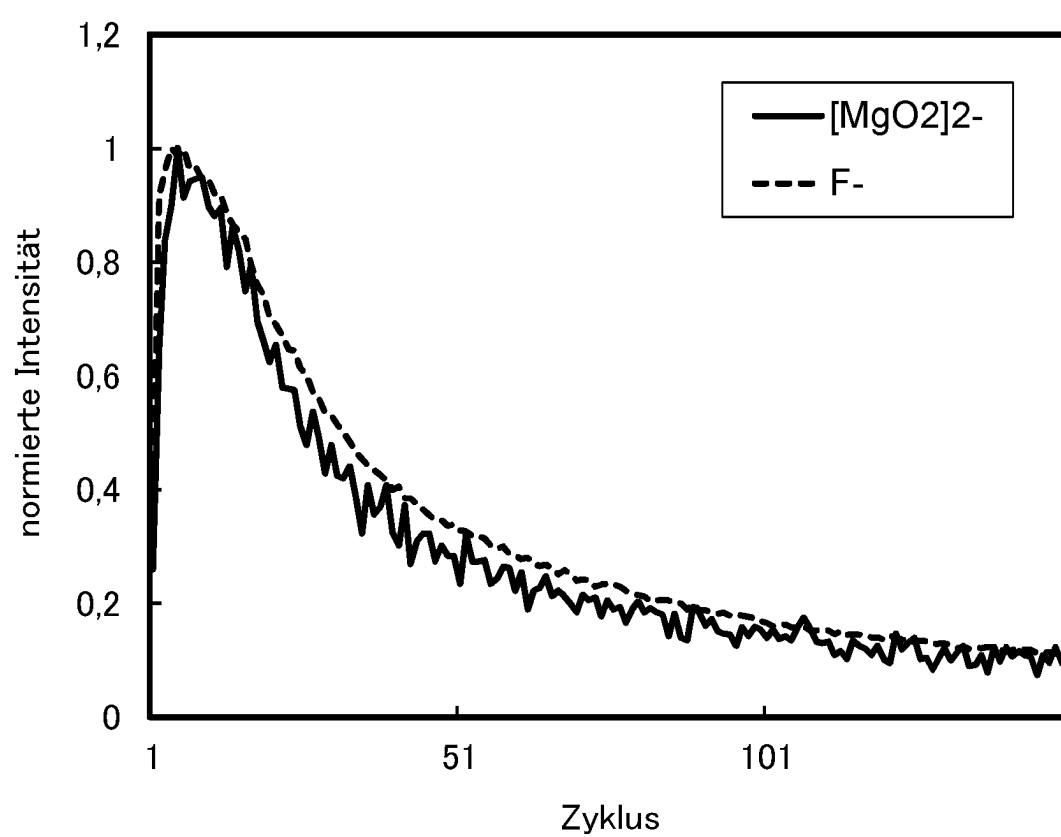


FIG. 39

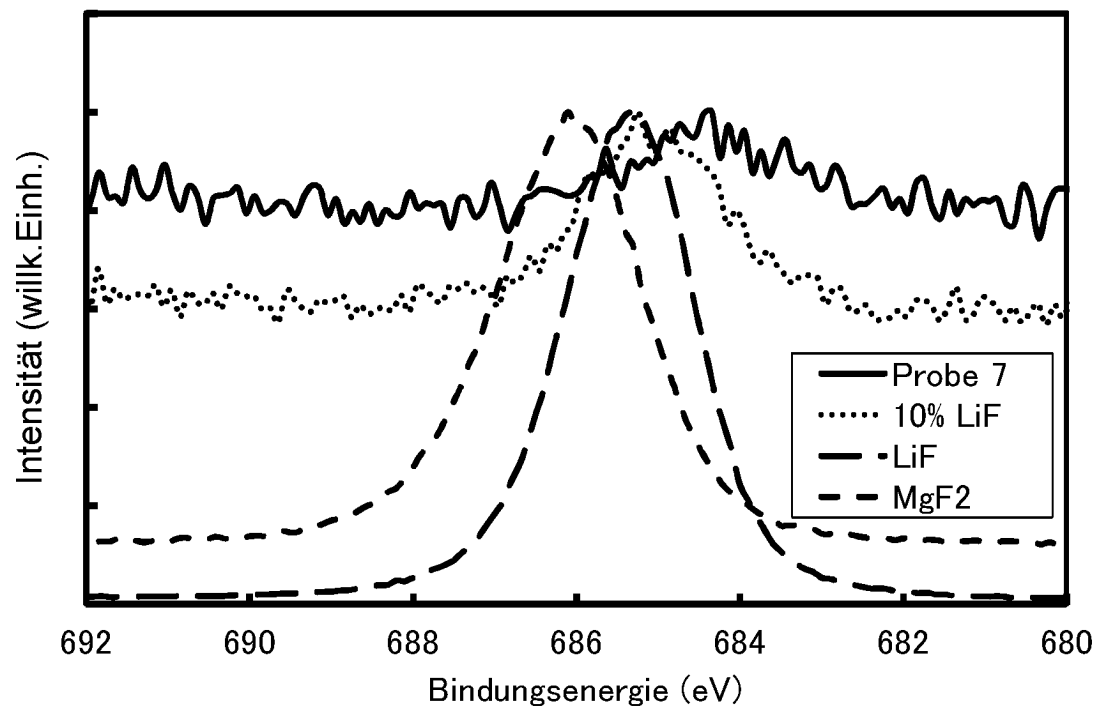


FIG. 40A

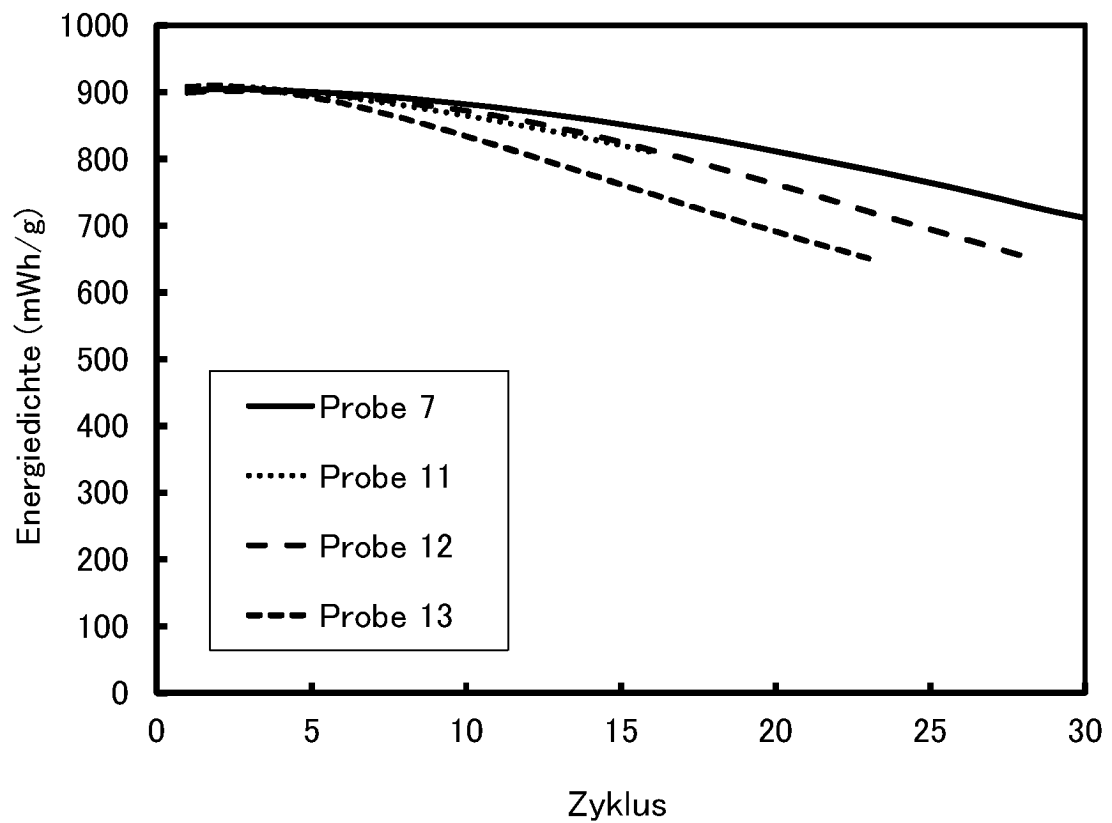


FIG. 40B

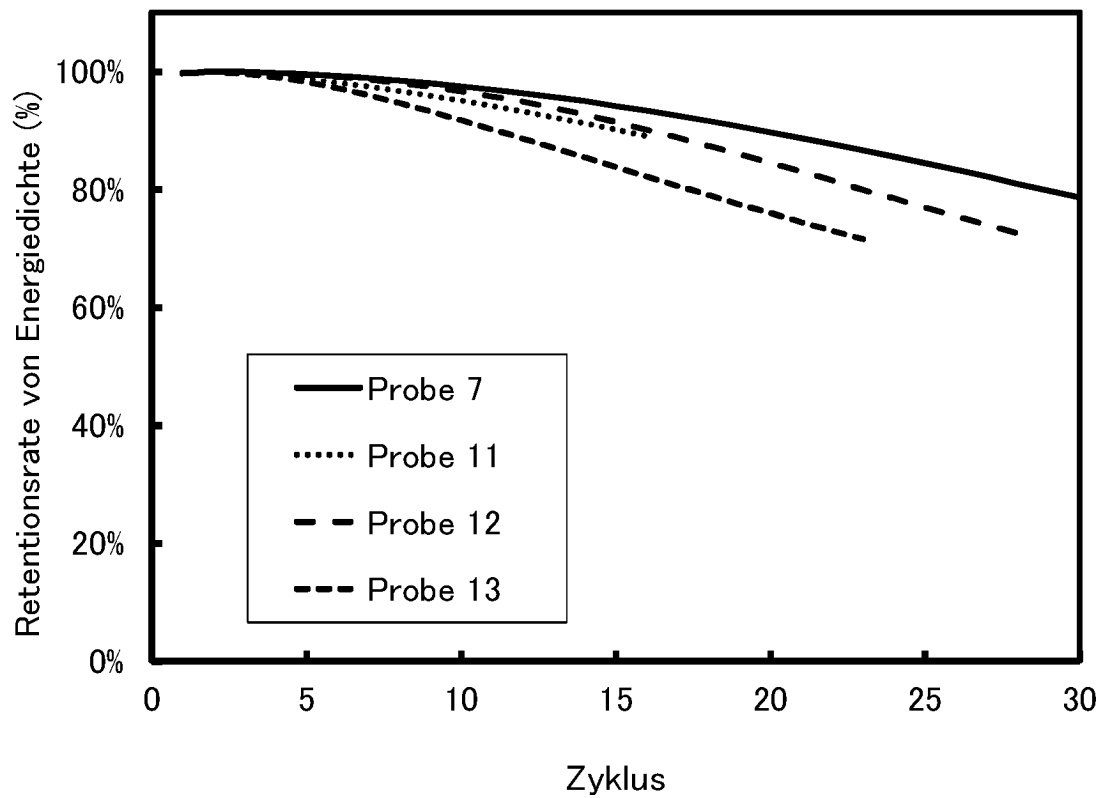


FIG. 41A

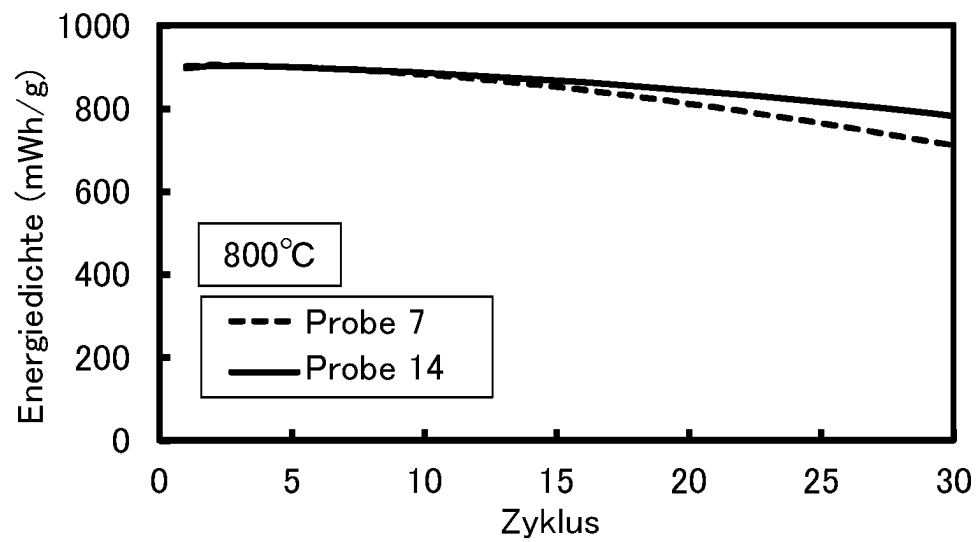


FIG. 41B

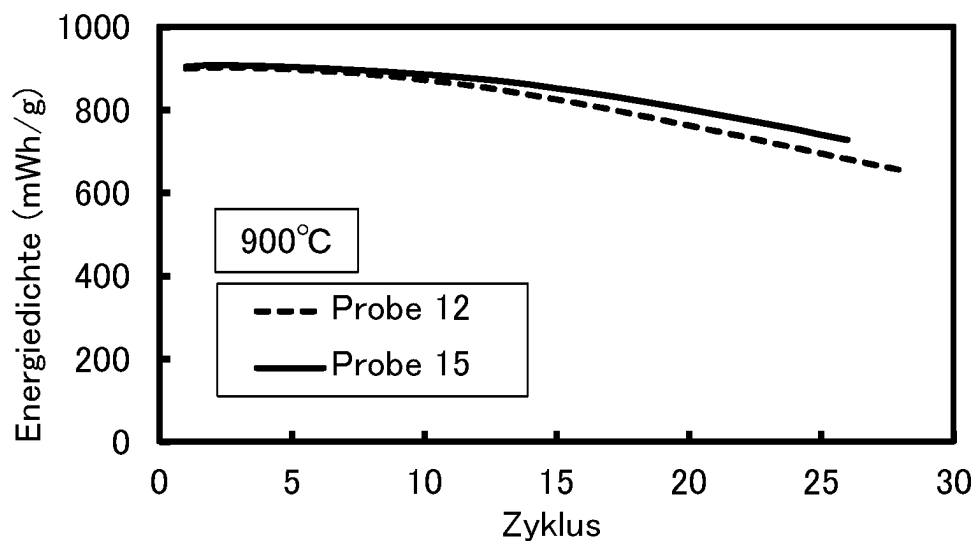


FIG. 41C

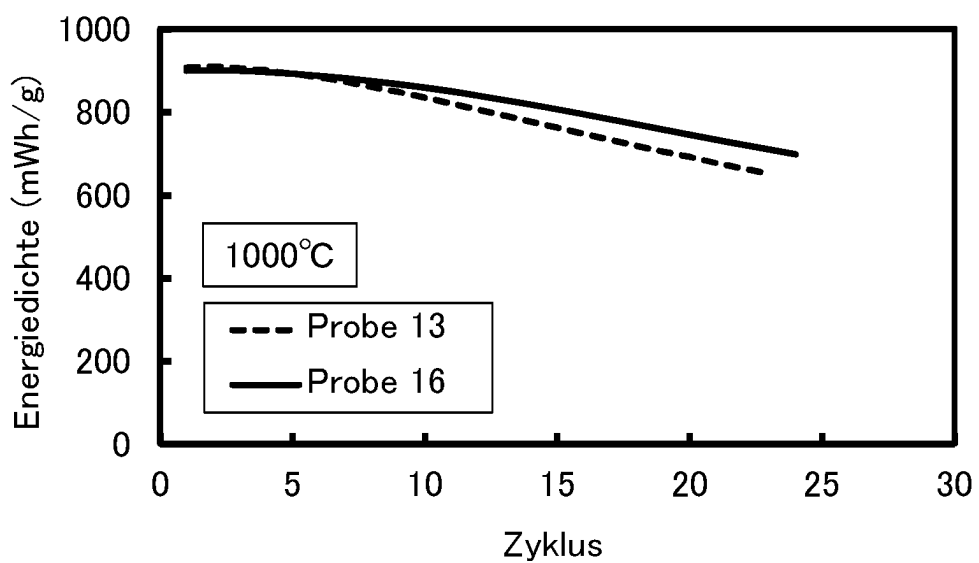


FIG. 42A

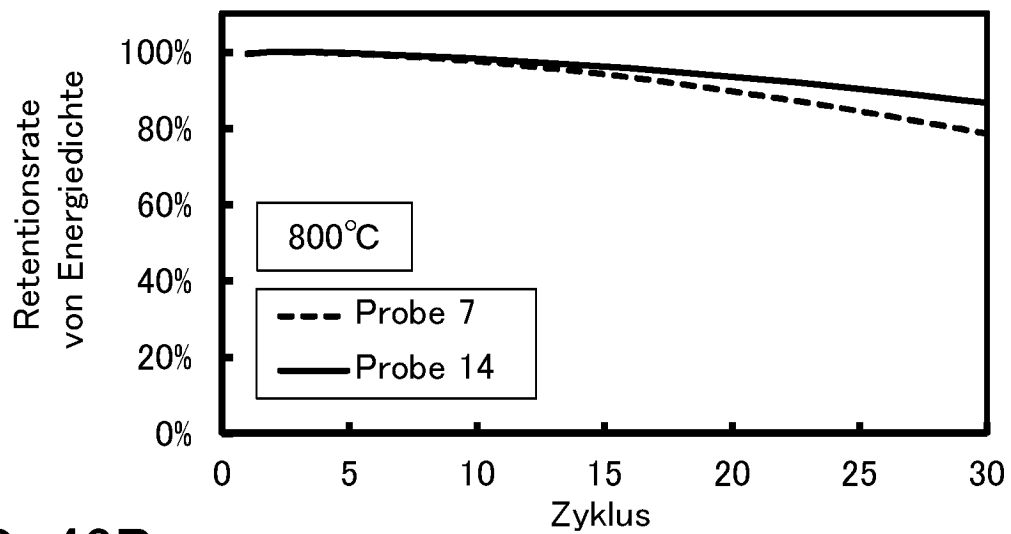


FIG. 42B

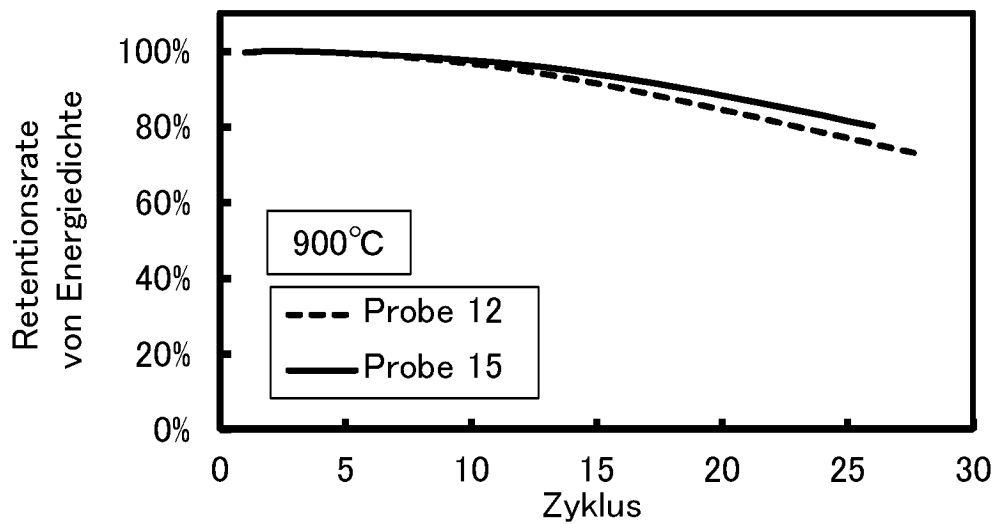


FIG. 42C

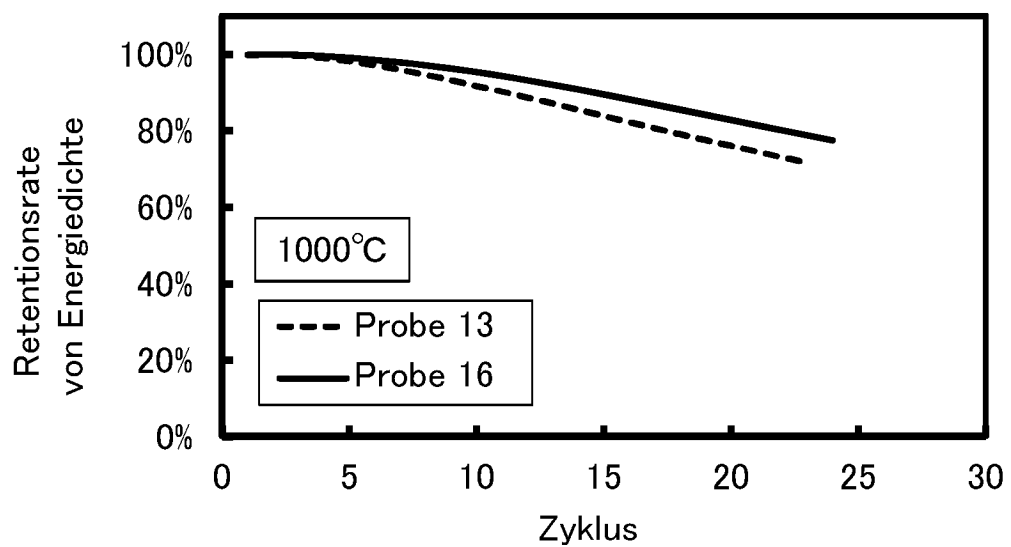


FIG. 43A

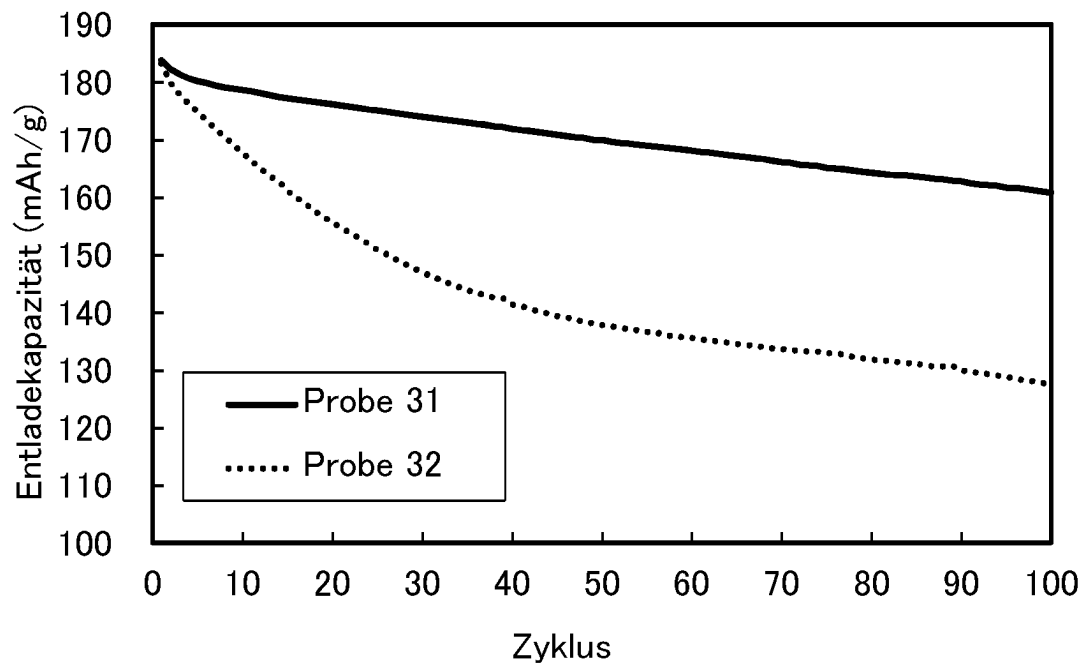


FIG. 43B

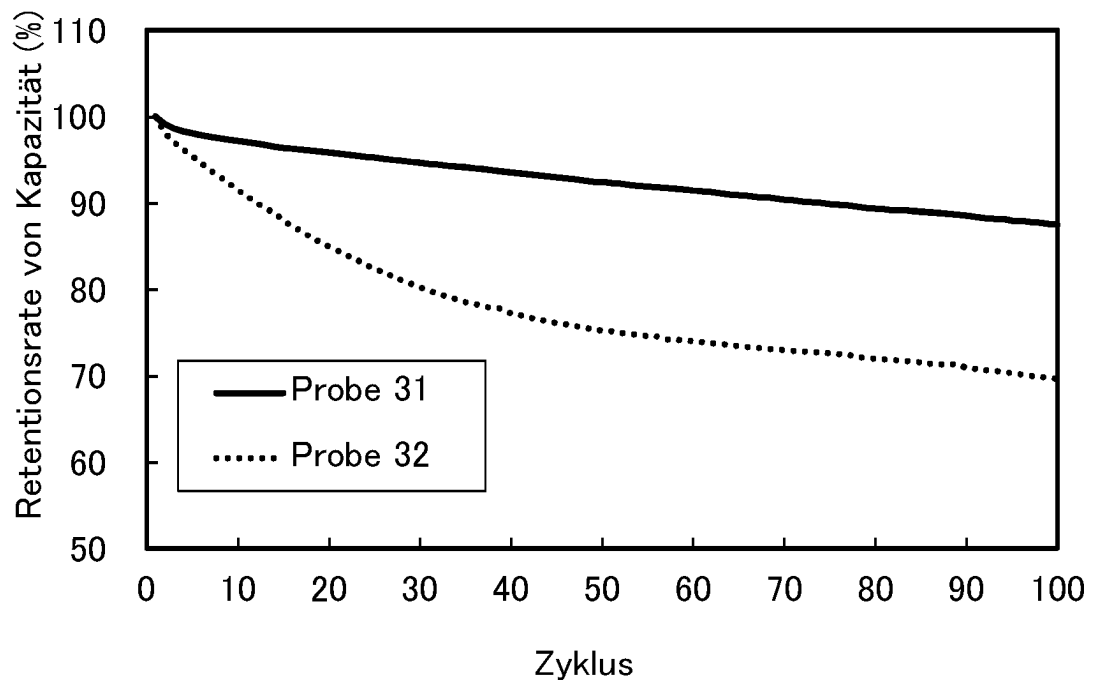


FIG. 44A

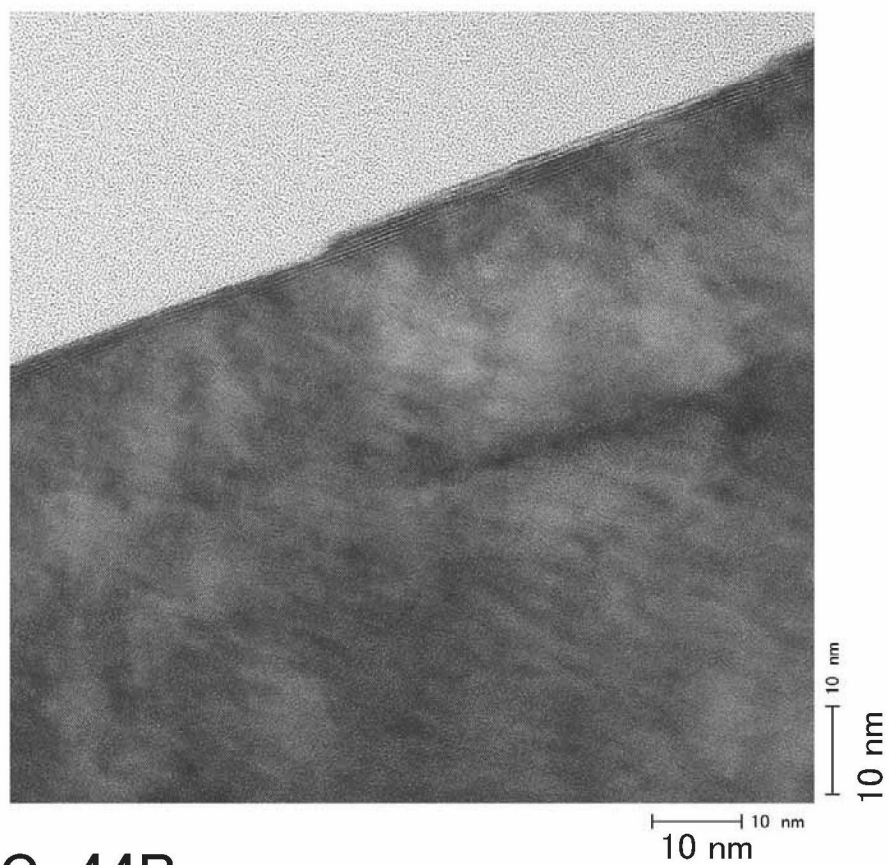


FIG. 44B

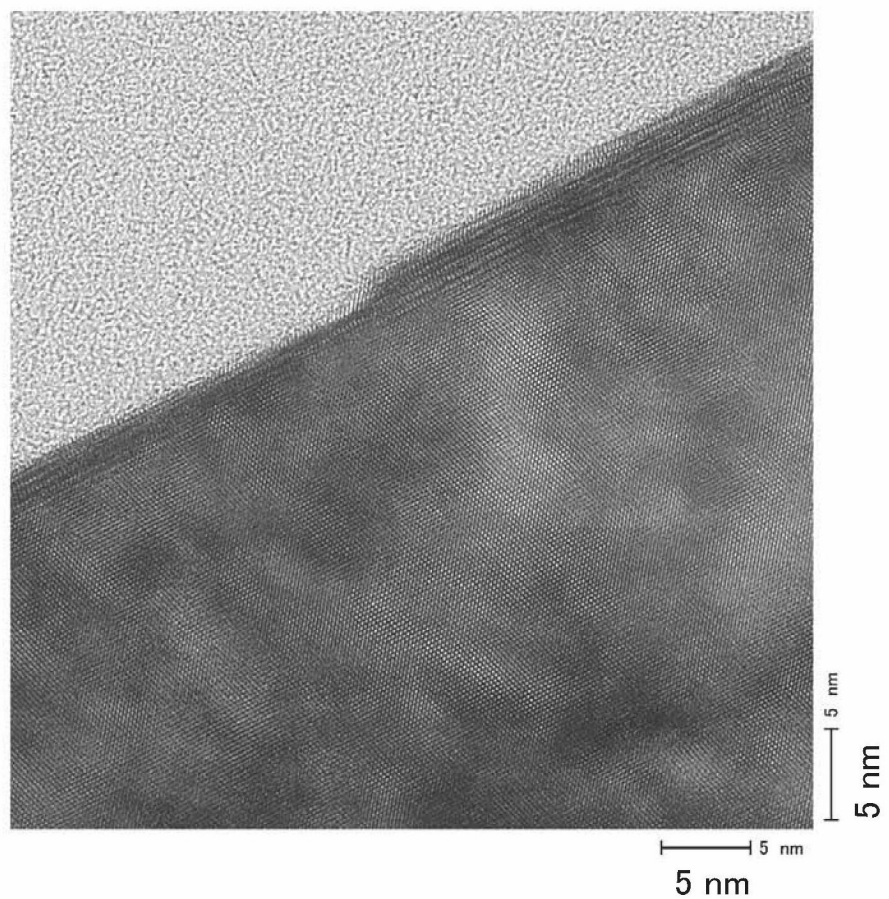


FIG. 45A

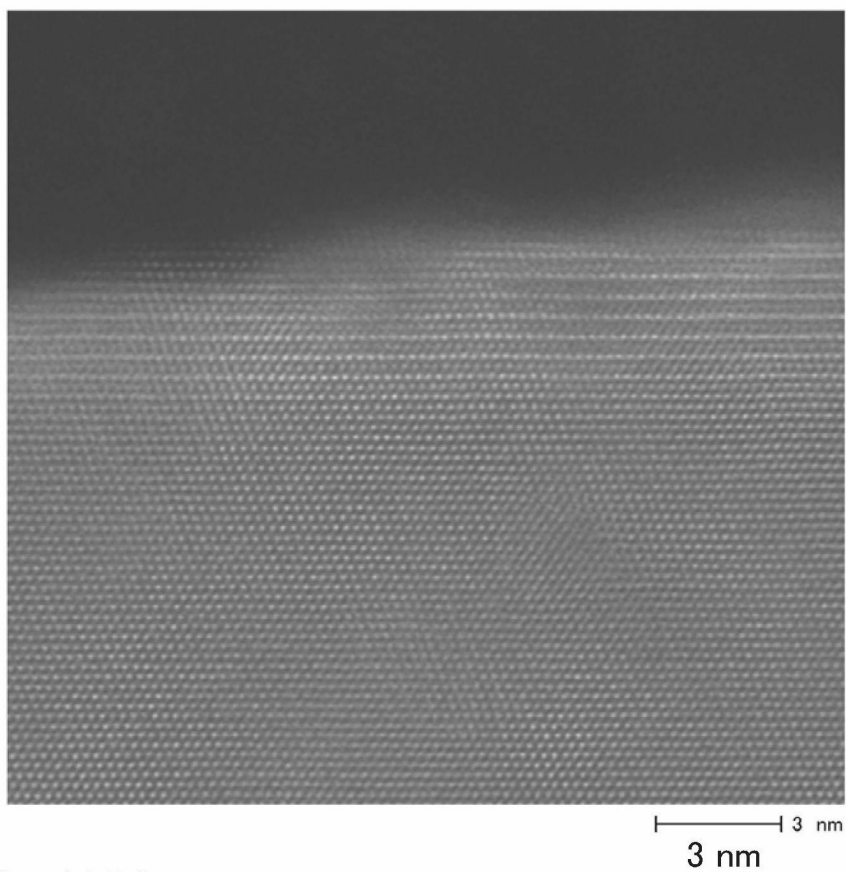


FIG. 45B

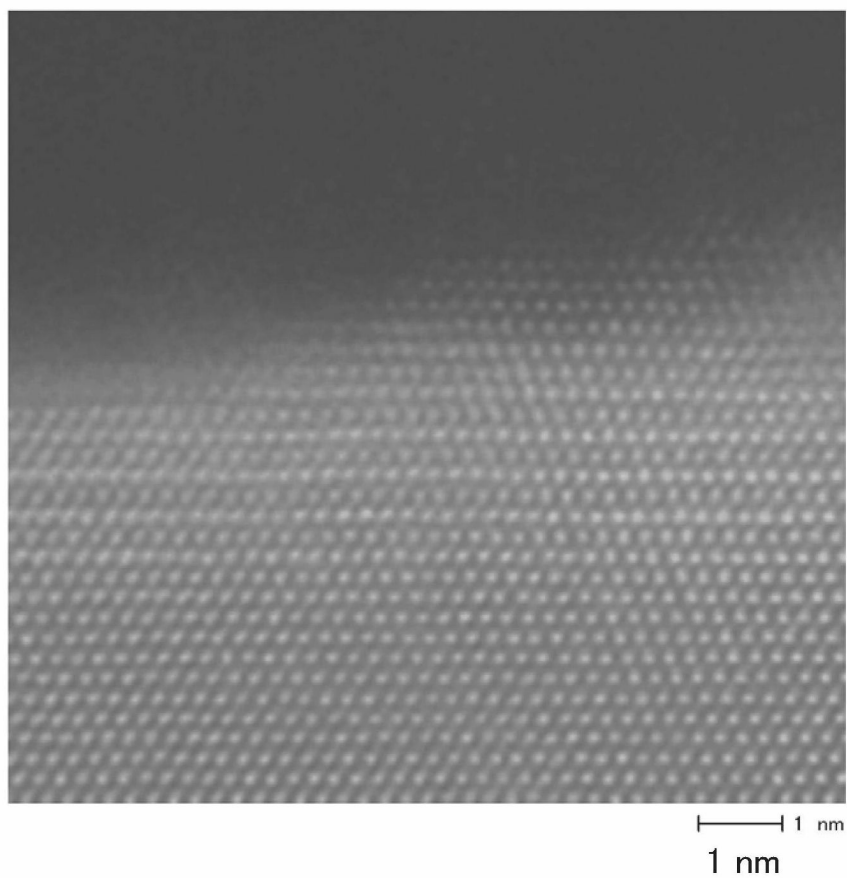


FIG. 46A

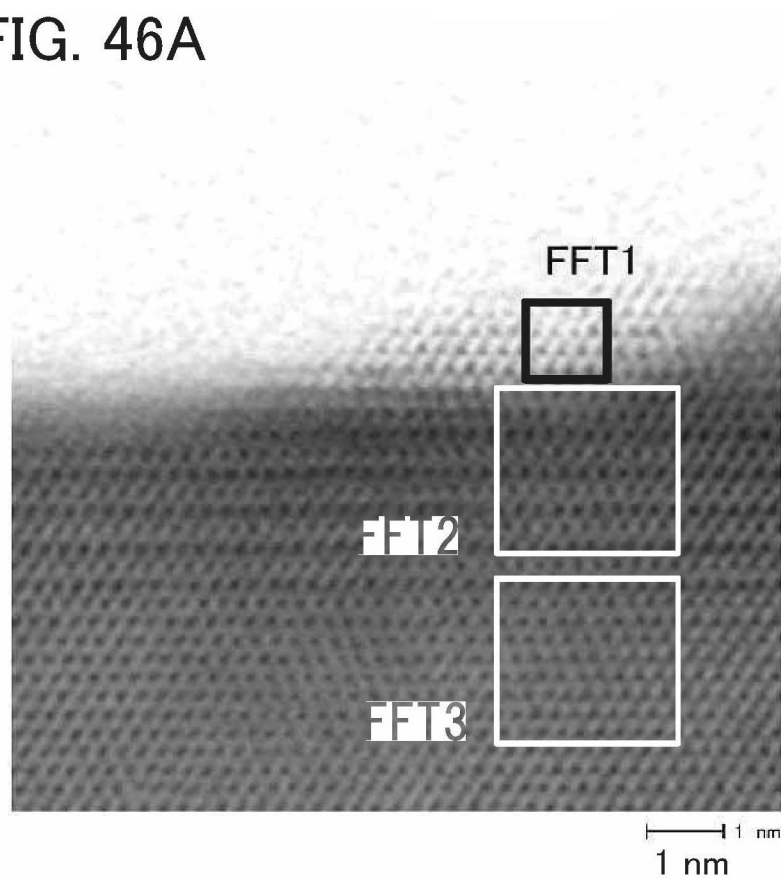


FIG. 46B

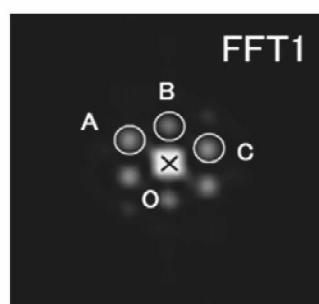


FIG. 46C

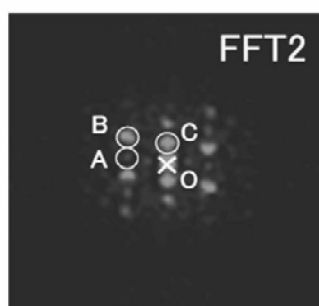


FIG. 46D

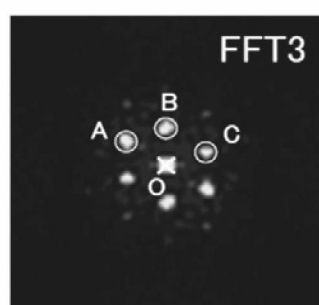


FIG. 47

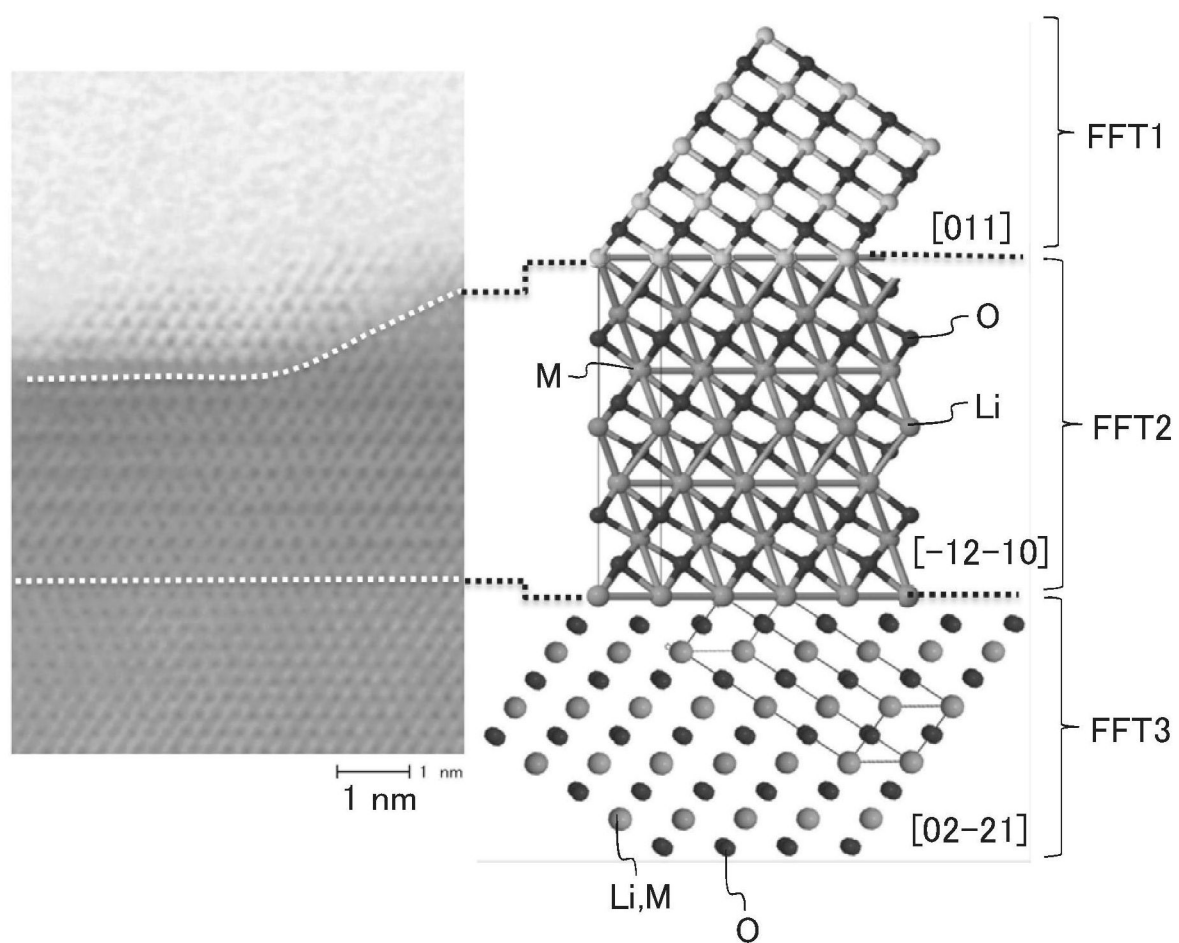


FIG. 48A1

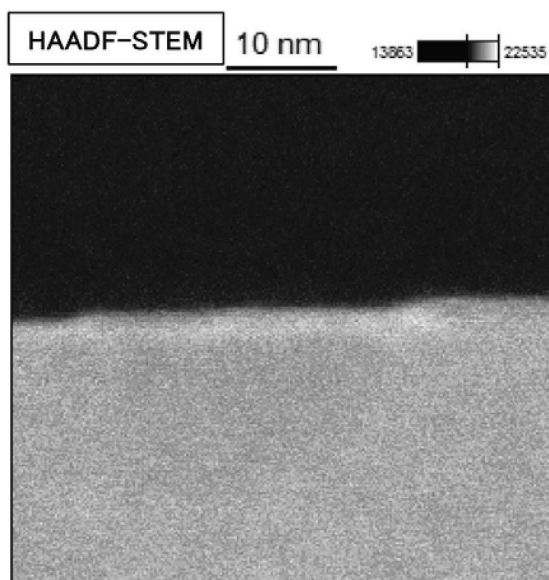


FIG. 48A2

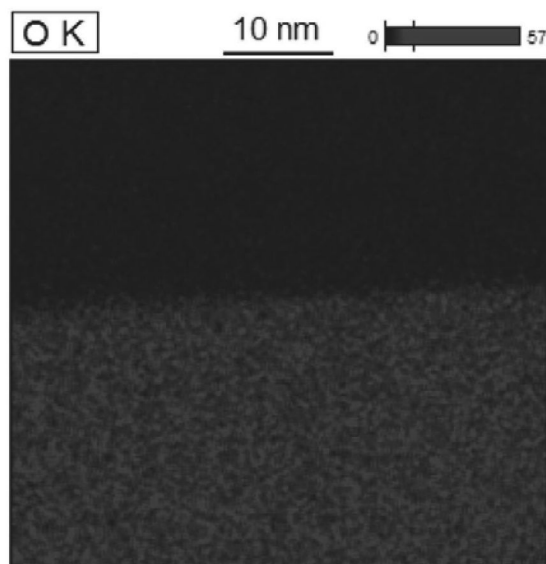


FIG. 48B1

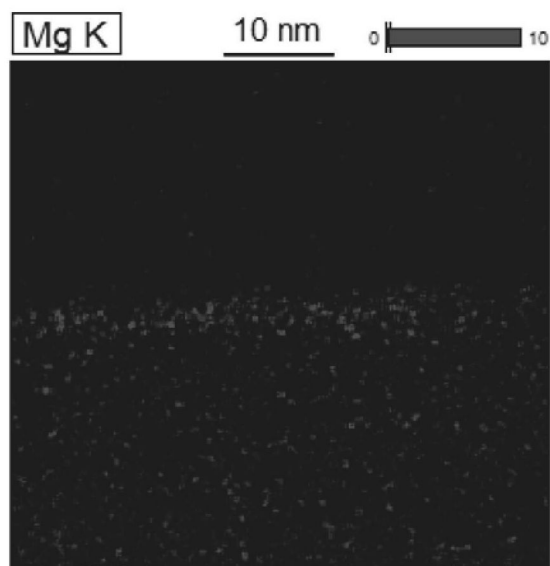


FIG. 48B2

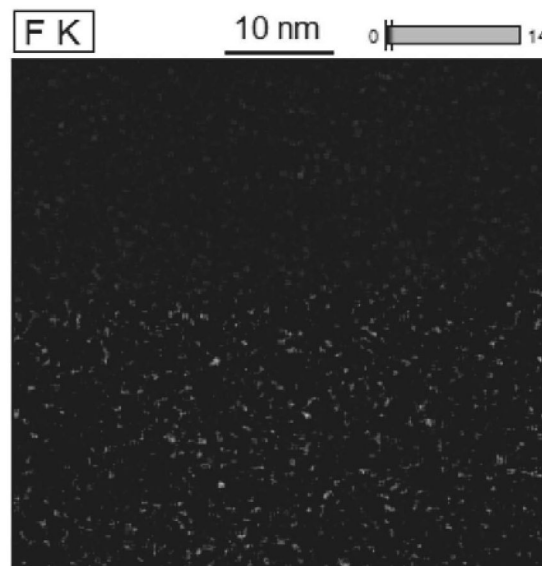


FIG. 49A1

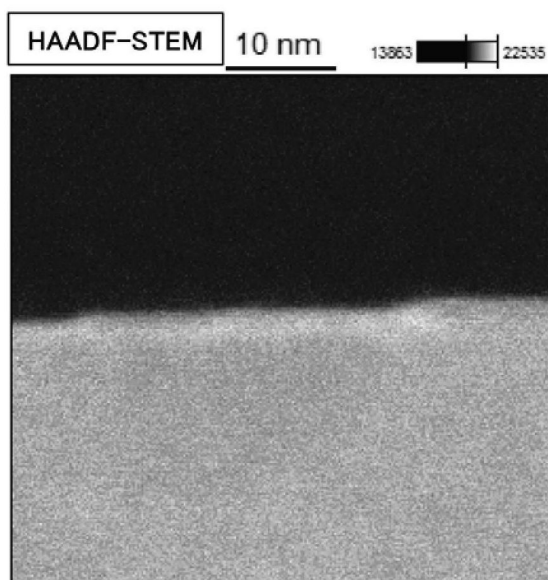


FIG. 49A2

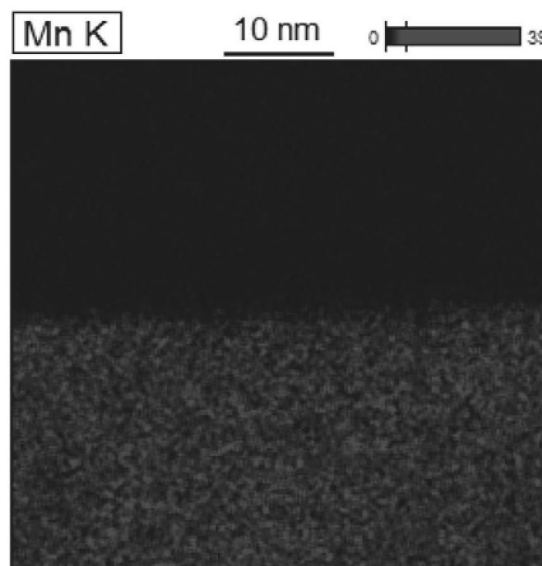


FIG. 49B1

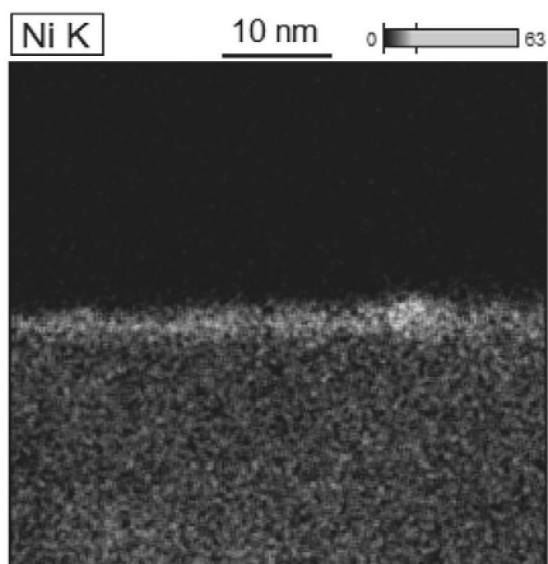


FIG. 49B2

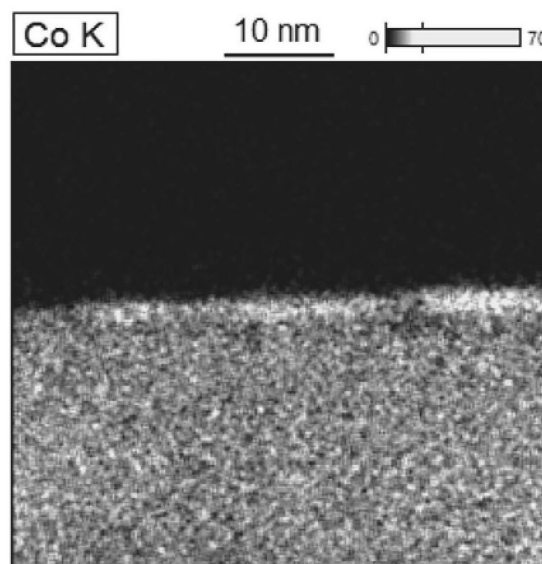
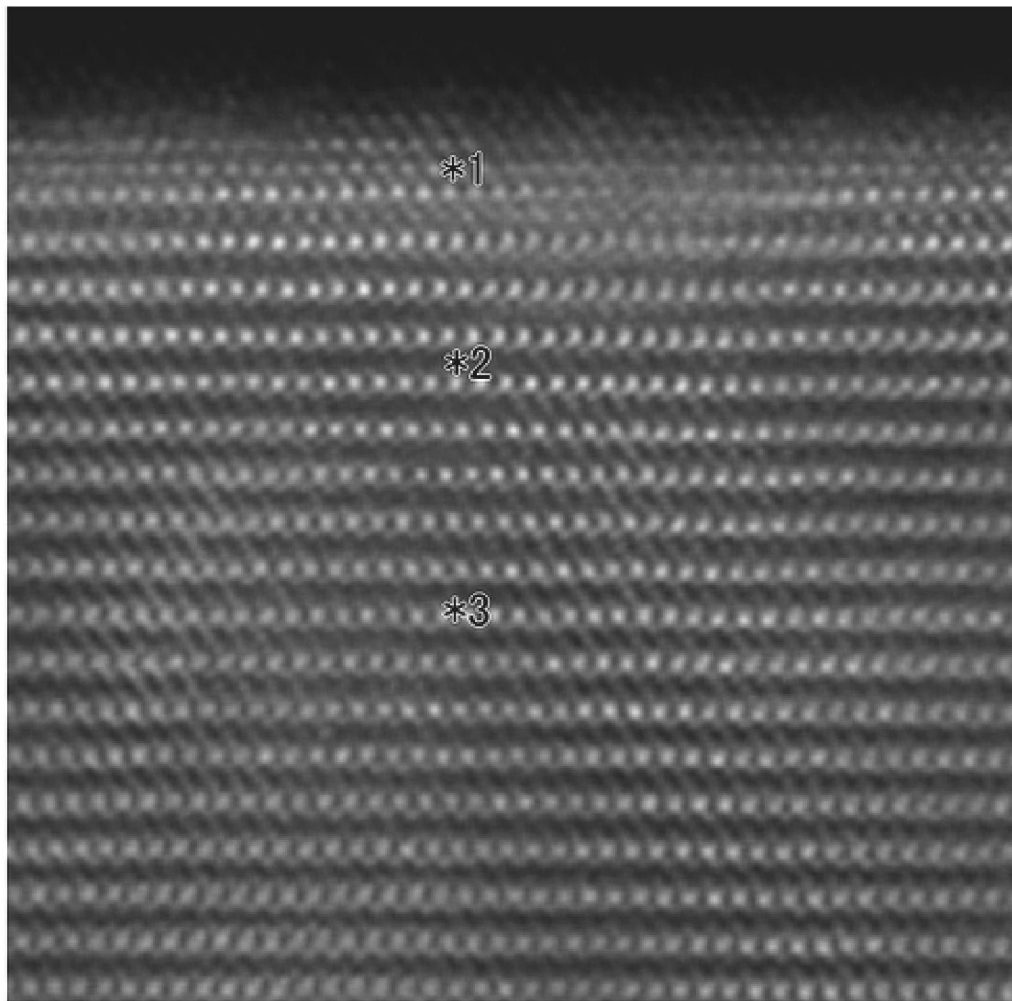


FIG. 50



- *4: *ca.* 10 nm tief von der Oberfläche
- *5: *ca.* 100 nm tief von der Oberfläche
- *6: in der Nähe des Zentrums

1 nm

FIG. 51

