



(10) **DE 11 2019 006 253 T5** 2021.09.09

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2020/128699**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜG)

(51) Int Cl.: **H01M 4/525** (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2019 006 253.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB2019/060418**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.12.2019**

(87) PCT-Veröffentlichungstag: **25.06.2020**

(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **09.09.2021**

(30) Unionspriorität:

2018-235792 **17.12.2018** **JP**

2018-235801 **17.12.2018** **JP**

(71) Anmelder:

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

(72) Erfinder:

**Saito, Jyo, Atsugi-shi, Kanagawa-ken, JP;
Mikami, Mayumi, Atsugi-shi, Kanagawa-ken, JP;
Momma, Yohei, Atsugi-shi, Kanagawa-ken, JP;
Ochiai, Teruaki, Atsugi-shi, Kanagawa-ken, JP;
Takahashi, Tatsuyoshi, Atsugi-shi, Kanagawa-
ken, JP; Narita, Kazuhei, Ota-ku, Tokyo-to, JP**

(74) Vertreter:

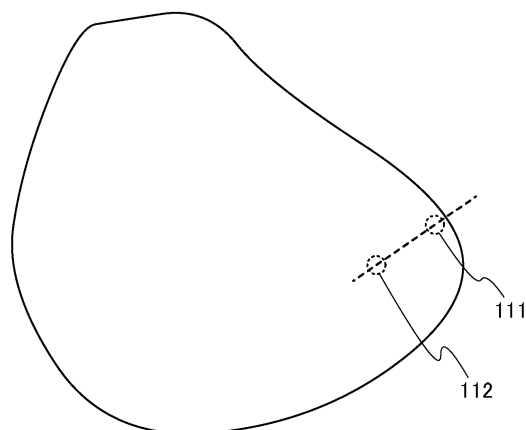
**GLAWE DELFS MOLL Partnerschaft mbB von
Patent- und Rechtsanwälten, 20148 Hamburg, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

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

(57) Zusammenfassung: Ein Positivelektrodenaktivmaterial für eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität und ausgezeichneter Lade- und Entladezyklusleistung wird bereitgestellt. Ein Positivelektrodenaktivmaterial, das eine Verringerung der Kapazität in Lade- und Entladezyklen unterdrückt, wird bereitgestellt. Eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität wird bereitgestellt. Eine Sekundärbatterie mit ausgezeichneter Lade- und Entladeleistung wird bereitgestellt. Eine Sekundärbatterie mit hoher Sicherheit oder hoher Zuverlässigkeit wird bereitgestellt. Ein Positivelektrodenaktivmaterial enthält Lithium, Kobalt, Sauerstoff und Aluminium und weist eine Kristallstruktur mit einer Raumgruppe R-3m auf, wenn eine Rietveld-Analyse an einem Muster, das durch Pulver-Röntgendiffraktometrie erhalten wird, durchgeführt wird. Bei einer Analyse durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist die Anzahl von Aluminiumatomen das 0,2-Fache oder weniger der Anzahl von Kobaltatomen.

101



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft einen Gegenstand, ein Verfahren oder ein Herstellungsverfahren. Die vorliegende Erfindung betrifft alternativ einen Prozess, eine Maschine, ein Erzeugnis oder eine Zusammensetzung (Zusammensetzung eines Materials). Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft eine Halbleitervorrichtung, eine Anzeigevorrichtung, eine Licht emittierende Vorrichtung, eine Energiespeichervorrichtung, eine Beleuchtungsvorrichtung, ein elektronisches Gerät oder ein Herstellungsverfahren dafür. Im Besonderen betrifft eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Positivelektrodenaktivmaterial, das für eine Sekundärbatterie verwendet werden kann, eine Sekundärbatterie und ein elektronisches Gerät, das eine Sekundärbatterie beinhaltet.

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

[0003] In dieser Beschreibung ist ein elektronisches Gerät ein Sammelbegriff, der Geräte beschreibt, die Energiespeichervorrichtungen beinhalten, und elektro-optische Geräte, die Energiespeichervorrichtungen beinhalten, Informationsendgeräte, die Energiespeichervorrichtungen beinhalten, und dergleichen sind alle elektronische Geräte.

Stand der Technik

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

[0005] Die für Lithiumionen-Sekundärbatterien erforderliche Leistung umfasst eine erhöhte Energiedichte, eine verbesserte Zyklusleistung, eine Sicherheit in verschiedenen Betriebsumgebungen, eine längerfristige Zuverlässigkeit und dergleichen.

[0006] Daher sind bessere Positivelektrodenaktivmaterialien untersucht worden, um die Zyklusleistung und die Kapazität der Lithiumionen-Sekundärbatterien zu erhöhen (Patentdokument 1 und Patentdokument 2). Des Weiteren sind Forschungen über die Kristallstrukturen der Positivelektrodenaktivmaterialien gemacht (Nicht-Patentdokumente 1 bis 3).

[0007] Die Röntgenbeugung (XRD) ist ein Verfahren, das bei einer Analyse der Kristallstruktur eines Positivelektrodenaktivmaterials eingesetzt wird. Mittels ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), die in Nicht-Patentdokument 5 vorgestellt wird, können XRD-Daten analysiert werden.

[0008] Des Weiteren kann, wie in Nicht-Patentdokumenten 6 und 7 beschrieben, die Energie entsprechend der Kristallstruktur, der Zusammensetzung und dergleichen einer Verbindung mittels der Ab-initio-Berechnung berechnet werden.

[0009] In Patentdokument 3 wird ein Beispiel beschrieben, in dem der interatomare Abstand von $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ durch die Ab-initio-Berechnung ermittelt wird. Ferner wird in Patentdokument 4 die Bildungsenergie einer Siliziumoxidverbindung, die durch die Ab-initio-Berechnung ermittelt wird, beschrieben.

[Referenz]

[Patentdokumente]

[Patentdokument 1] Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 2002-216760

[Patentdokument 2] Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 2006-261132

[Patentdokument 3] Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 2016-91633

[Patentdokument 4] Internationale PCT-Veröffentlichung Nr. WO2011/077654

[Nicht-Patentdokumente]

[0010] [Nicht-Patentdokument 1] Toyoki Okumura et al., „Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3-and O2-lithium cobalt oxides from firstprinciple calculation“, Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, S. 17340-17348 [Nicht-Patentdokument 2] Motohashi, T. et al., „Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO_2 ($0.0 \leq x \leq 1.0$)“, Physical Review B, 80(16), 2009, 165114 [Nicht-Patentdokument 3] Zhaohui Chen et al., „Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2 “, Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(12) A1604-A1609 [Nicht-Patentdokument 4] W. E. Counts et al., Journal of the American Ceramic Society, 1953, 36[1] 12-17, **Fig. 01471**

[Nicht-Patentdokument 5] Belsky, A. et al., „New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design“, Acta Cryst., 2002, B58 364-369.

[Nicht-Patentdokument 6] Dudarev, S. L. et al., „Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA1U study“, Physical Review B, 1998, 57(3) 1505.

[Nicht-Patentdokument 7] Zhou, F. et al., „First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U“, Physical Review B, 2004, 70 235121.

Zusammenfassung der Erfindung

Durch die Erfindung zu lösendes Problem

[0011] Eine Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, ein Positivelektrodenaktivmaterial für eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität und ausgezeichneter Lade- und Entladezyklusleistung bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe ist, ein Herstellungsverfahren eines Positivelektrodenaktivmaterials mit hoher Produktivität bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, ein Positivelektrodenaktivmaterial bereitzustellen, das eine Verringerung der Kapazität in Lade- und Entladezyklen unterdrückt, wenn es für eine 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 ausgezeichneter Lade- und Entladeleistung bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, eine Sekundärbatterie mit hoher Sicherheit oder hoher Zuverlässigkeit bereitzustellen.

[0012] Eine weitere Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, eine neuartige Substanz, ein neuartiges Aktivmaterialteilchen, eine neuartige Energiespeichervorrichtung oder ein Herstellungsverfahren dafür bereitzustellen.

[0013] Es sei angemerkt, dass die Beschreibung dieser Aufgaben dem Vorhandensein weiterer Aufgaben nicht im Wege steht. Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfüllt nicht notwendigerweise sämtliche Aufgaben. Weitere Aufgaben können aus der Erläuterung der Beschreibung, der Zeichnungen und der Patentansprüche abgeleitet werden.

Mittel zur Lösung des Problems

[0014] Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Positivelektrodenaktivmaterial, das Lithium, Kobalt, Sauerstoff und Aluminium enthält. Das Positivelektrodenaktivmaterial weist eine Kristallstruktur mit einer Raumgruppe R-3m auf, wenn eine Rietveld-Analyse an einem Muster, das durch Pulver-Röntgendiffraktometrie mittels einer $\text{CuK}\alpha 1$ -Linie erhalten wird, durchgeführt wird. Bei einer Analyse durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist die Anzahl von Aluminiumatomen das 0,2-Fache oder weniger der Anzahl von Kobaltatomen.

- [0015]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass ein Abstrahlwinkel bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie größer als oder gleich 40° und kleiner als oder gleich 50° ist.
- [0016]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass ein Teilchen enthalten ist. In dem Fall, in dem ein Querschnitt des Teilchens durch TEM-EDX analysiert wird, wird es bevorzugt, dass in einem ersten Bereich, in dem ein Abstand von einer Oberfläche des Teilchens größer als oder gleich 20 nm und kleiner als oder gleich 200 nm ist, die Anzahl von Aluminiumatomen bei der TEM-EDX-Analyse das 0,04-Fache oder mehr und weniger als das 1,6-Fache der Anzahl von Kobaltatomen ist und dass in einem zweiten Bereich, in dem ein Abstand von der Oberfläche des Teilchens größer als oder gleich 1 μm und kleiner als oder gleich 3 μm ist, die Anzahl von Aluminiumatomen bei der TEM-EDX-Analyse weniger als das 0,03-Fache der Anzahl von Kobaltatomen ist.
- [0017]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass der Querschnitt des Teilchens durch Verarbeitung durch ein Focused Ion Beam System bzw. ein fokussiertes Ionenstrahl-System freigelegt wird.
- [0018]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass das Positivelektrodenaktivmaterial einen Beschichtungsfilm, der in Kontakt mit der Oberfläche des Teilchens ist, umfasst, der Beschichtungsfilm Kohlenstoff enthält, und die Anzahl von Kobaltatomen in dem Beschichtungsfilm weniger als das 0,05-Fache der Anzahl von Kohlenstoffatomen in dem Beschichtungsfilm ist.
- [0019]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass Magnesium enthalten ist und bei der Analyse durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie die Anzahl von Magnesiumatomen das 0,4-Fache oder mehr und das 1,5-Fache oder weniger der Anzahl von Kobaltatomen ist.
- [0020]** Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Positivelektrodenaktivmaterial, das Lithium, Kobalt, Sauerstoff, Nickel und Aluminium enthält. Das Positivelektrodenaktivmaterial weist eine Kristallstruktur mit einer Raumgruppe R-3m auf, wenn eine Rietveld-Analyse an einem Muster, das durch Pulver-Röntgendiffraktometrie mittels einer CuK α 1-Linie erhalten wird, durchgeführt wird. Bei einer Analyse durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie ist die Anzahl von Aluminiumatomen kleiner als die Anzahl von Kobaltatomen und größer als die Anzahl von Nickelatomen.
- [0021]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass ein Abstrahlwinkel bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie größer als oder gleich 40° und kleiner als oder gleich 50° ist.
- [0022]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass ein Teilchen enthalten ist. In dem Fall, in dem ein Querschnitt des Teilchens durch TEM-EDX analysiert wird, wird es bevorzugt, dass in einem ersten Bereich, in dem ein Abstand von einer Oberfläche des Teilchens größer als oder gleich 20 nm und kleiner als oder gleich 200 nm ist, die Anzahl von Aluminiumatomen bei der TEM-EDX-Analyse das 0,04-Fache oder mehr und weniger als das 1,6-Fache der Anzahl von Kobaltatomen ist und dass in einem zweiten Bereich, in dem ein Abstand von der Oberfläche des Teilchens größer als oder gleich 1 μm und kleiner als oder gleich 3 μm ist, die Anzahl von Aluminiumatomen bei der TEM-EDX-Analyse weniger als das 0,03-Fache der Anzahl von Kobaltatomen ist.
- [0023]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass in dem ersten Bereich die Anzahl von Nickelatomen bei der TEM-EDX-Analyse weniger als das 0,5-Fache der Anzahl von Aluminiumatomen ist.
- [0024]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass der Querschnitt des Teilchens durch Verarbeitung durch ein fokussiertes Ionenstrahl-System freigelegt wird.
- [0025]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass das Positivelektrodenaktivmaterial einen Beschichtungsfilm, der in Kontakt mit der Oberfläche des Teilchens ist, umfasst, der Beschichtungsfilm Kohlenstoff enthält, und die Anzahl von Kobaltatomen in dem Beschichtungsfilm weniger als das 0,05-Fache der Anzahl von Kohlenstoffatomen in dem Beschichtungsfilm ist.
- [0026]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass die Konzentration von Schwefel, die durch Massenspektrometrie mit Glimmentladung gemessen wird, höher als oder gleich 150 ppm Gew. und niedriger als oder gleich 2000 ppm Gew. ist.
- [0027]** Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass die Konzentration von Titan, die durch Massenspektrometrie mit Glimmentladung gemessen wird, niedriger als oder gleich 300 ppm Gew. ist.

[0028] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Positivelektrodenaktivmaterial, das eine Gruppe von Teilchen ist. Das Positivelektrodenaktivmaterial umfasst eine erste Teilchengruppe und eine zweite Teilchengruppe und enthält Lithium, Kobalt, Sauerstoff und Aluminium. Wenn eine Rietveld-Analyse an einem Muster, das durch Pulver-Röntgendiffraktometrie mittels einer CuK α 1-Linie erhalten wird, durchgeführt wird, weist das Positivelektrodenaktivmaterial eine Kristallstruktur mit einer Raumgruppe R-3m auf. Bei ICP-MS, GD-MS oder einer Elementaranalyse einer Atomabsorption ist die Anzahl von Magnesiumatomen Mg1 und ist die Anzahl von Kobaltatomen Co1. Mg1/Co1 ist größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,06. Eine Teilchengrößenverteilung der ersten Teilchengruppe weist ein erstes lokales Maximum auf, und eine Teilchengrößenverteilung der zweiten Teilchengruppe weist ein zweites lokales Maximum auf. Das erste lokale Maximum weist einen lokalen Maximalwert von größer als oder gleich 9 μ m und kleiner als oder gleich 25 μ m auf, und das zweite lokale Maximum weist einen lokalen Maximalwert von größer als oder gleich 0,1 μ m und kleiner als 9 μ m auf.

[0029] Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass die Intensität des lokalen Maximalwerts des ersten lokalen Maximums I1 ist, die Intensität des lokalen Maximalwerts des zweiten lokalen Maximums I2 ist, und I1/I2 größer als oder gleich 0,01 und kleiner als oder gleich 0,6 ist.

[0030] Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass Magnesium enthalten ist und in der Gruppe von Teilchen die Anzahl von Magnesiumatomen bei der Analyse durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie das 0,4-Fache oder mehr und das 1,5-Fache oder weniger der Anzahl von Kobaltatomen ist.

[0031] Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass die Teilchengrößenverteilung unter Verwendung eines Teilchengrößenverteilungs-Messgeräts mittels Laserbeugung gemessen wird.

[0032] Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass ein Abstrahlwinkel bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie größer als oder gleich 40° und kleiner als oder gleich 50° ist.

[0033] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, die eines der vorstehend beschriebenen Positivelektrodenaktivmaterialien enthält, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst. Bei der Sekundärbatterie werden eine Ladung und eine Entladung jeweils einmal durchgeführt, und eine erste Entladekapazität wird durch die Entladung erhalten. Dann werden die Ladung und die Entladung abwechselnd jeweils 50 Mal durchgeführt, und eine zweite Entladekapazität wird durch die letzte Entladung erhalten. Die zweite Entladekapazität ist größer als oder gleich 90 % der ersten Entladekapazität.

[0034] Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass die Ladung unter einer CCCV-Bedingung durchgeführt wird, ein CC-Ladestrom höher als oder gleich 0,01 C und niedriger als oder gleich 1,0 C ist, die obere Grenzspannung der CC-Ladung in Bezug auf Li/Li⁺ höher als oder gleich 4,55 V ist, ein Abschlussstrom der CV-Ladung höher als oder gleich 0,001 C ist, die Entladung unter einer CC-Bedingung durchgeführt wird, ein CC-Entladestrom höher als oder gleich 0,05 C und niedriger als oder gleich 2,0 C ist, und die Messtemperatur höher als oder gleich 15 °C und niedriger als oder gleich 55 °C ist.

[0035] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode umfasst, die eines der vorstehend beschriebenen Positivelektrodenaktivmaterialien enthält. Als Gegenelektrode wird Metalllithium verwendet. Bei der Sekundärbatterie werden eine Ladung und eine Entladung jeweils einmal durchgeführt, und eine erste Entladekapazität wird durch die Entladung erhalten. Dann werden die Ladung und die Entladung abwechselnd jeweils 50 Mal durchgeführt, und eine zweite Entladekapazität wird durch die letzte Entladung erhalten. Die zweite Entladekapazität ist größer als oder gleich 90 % der ersten Entladekapazität. Die Ladung wird unter einer CCCV-Bedingung durchgeführt. Ein CC-Ladestrom ist höher als oder gleich 0,01 C und niedriger als oder gleich 1,0 C. Die obere Grenzspannung der CC-Ladung ist in Bezug auf Li/Li⁺ höher als oder gleich 4,55 V. Ein Abschlussstrom der CV-Ladung ist höher als oder gleich 0,001 C. Die Entladung wird unter der CC-Bedingung durchgeführt. Ein CC-Entladestrom ist höher als oder gleich 0,05 C und niedriger als oder gleich 2,0 C. Die Messtemperatur ist höher als oder gleich 15 °C und niedriger als oder gleich 55 °C.

[0036] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Herstellungsverfahren eines Positivelektrodenaktivmaterials, das einen ersten Schritt, in dem ein Verbundoxid, das Lithium und Kobalt enthält, und Aluminium zur Herstellung einer ersten Mischung vermischt werden, und einen zweiten Schritt umfasst, in dem die erste Mischung erwärmt wird. Das Atomverhältnis von Aluminium, das in der ersten Mischung enthalten

ist, zu Kobalt, das in dem Verbundoxid enthalten ist, wird in dem ersten Schritt durch Aluminium:Kobalt = $C_a:1$ dargestellt, und C_a ist größer als oder gleich 0,0005 und kleiner als oder gleich 0,02.

[0037] Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass die Wärmtemperatur in dem zweiten Schritt höher als oder gleich 700 °C und niedriger als oder gleich 920 °C ist.

[0038] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Herstellungsverfahren eines Positiv-elektrodenaktivmaterials, das einen ersten Schritt, in dem ein Verbundoxid, das Lithium und Kobalt enthält, Magnesium und Fluor zur Herstellung einer ersten Mischung vermischt werden, einen zweiten Schritt, in dem die erste Mischung zur Herstellung einer zweiten Mischung erwärmt wird, einen dritten Schritt, in dem die zweite Mischung und Aluminium zur Herstellung einer dritten Mischung vermischt werden, und einen vierten Schritt umfasst, in dem die dritte Mischung erwärmt wird. Das Atomverhältnis von Aluminium, das in dem dritten Schritt in der dritten Mischung enthalten ist, zu Kobalt, das in dem ersten Schritt in dem Verbundoxid enthalten ist, wird durch Aluminium:Kobalt = $C_a:1$ dargestellt, und C_a ist größer als oder gleich 0,0005 und kleiner als oder gleich 0,02.

[0039] Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass in dem ersten Schritt das Atomverhältnis von Magnesium, das in der ersten Mischung enthalten ist, zu Kobalt, das in dem Verbundoxid enthalten ist, durch Magnesium: Kobalt = $C_m:1$ dargestellt wird und C_m größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,06 ist.

[0040] Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass die Wärmtemperatur in dem vierten Schritt höher als oder gleich 700 °C und niedriger als oder gleich 920 °C ist.

[0041] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Herstellungsverfahren eines Positiv-elektrodenaktivmaterials, das einen ersten Schritt, in dem ein Verbundoxid, das Lithium und Kobalt enthält, Magnesium und Fluor zur Herstellung einer ersten Mischung vermischt werden, einen zweiten Schritt, in dem die erste Mischung zur Herstellung einer zweiten Mischung erwärmt wird, einen dritten Schritt, in dem die zweite Mischung, Aluminium und Nickel zur Herstellung einer dritten Mischung vermischt werden, und einen vierten Schritt umfasst, in dem die dritte Mischung erwärmt wird. Das Atomverhältnis von Aluminium, das in dem dritten Schritt in der dritten Mischung enthalten ist, zu Kobalt, das in dem ersten Schritt in dem Verbundoxid enthalten ist, wird durch Aluminium:Kobalt = $C_a:1$ dargestellt, und C_a ist größer als oder gleich 0,0005 und kleiner als oder gleich 0,02. Das Atomverhältnis von Nickel, das in dem dritten Schritt in der dritten Mischung enthalten ist, zu Kobalt, das in dem ersten Schritt in dem Verbundoxid enthalten ist, wird durch Nickel:Kobalt = $C_n:1$ dargestellt, und C_n ist größer als oder gleich 0,0005 und kleiner als oder gleich 0,02.

[0042] Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass in dem ersten Schritt das Atomverhältnis von Magnesium, das in der ersten Mischung enthalten ist, zu Kobalt, das in dem Verbundoxid enthalten ist, durch Magnesium: Kobalt = $C_m:1$ dargestellt wird und C_m größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,06 ist.

[0043] Bei der vorstehenden Struktur wird es bevorzugt, dass die Wärmtemperatur in dem vierten Schritt höher als oder gleich 700 °C und niedriger als oder gleich 920 °C ist.

Wirkung der Erfindung

[0044] Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend können ein Positivelektrodenaktivmaterial für eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität und ausgezeichneter Lade- und Entladezyklusleistung sowie ein Herstellungsverfahren dafür bereitgestellt werden. Außerdem kann ein Herstellungsverfahren eines Positivelektrodenaktivmaterials mit hoher Produktivität bereitgestellt werden. Außerdem kann ein Positivelektrodenaktivmaterial bereitgestellt werden, das eine Verringerung der Kapazität in Lade- und Entladezyklen unterdrückt, wenn es für eine Sekundärbatterie verwendet wird. Außerdem kann eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität bereitgestellt werden. Außerdem kann eine Sekundärbatterie mit ausgezeichneter Lade- und Entladeleistung bereitgestellt werden. Außerdem kann eine Sekundärbatterie mit hoher Sicherheit oder hoher Zuverlässigkeit bereitgestellt werden. Außerdem kann eine neuartige Substanz, ein neuartiges Aktivmaterialteilchen, eine neuartige Energiespeichervorrichtung oder ein Herstellungsverfahren dafür bereitgestellt werden.

Figurenliste

Fig. 1A und **Fig. 1B** sind Darstellungen, die ein Beispiel für einen Querschnitt eines Positivelektrodenaktivmaterials einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen.

Fig. 2A und **Fig. 2B** sind Darstellungen, die ein Beispiel für einen Querschnitt eines Positivelektrodenaktivmaterials einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen.

Fig. 3 ist eine Darstellung, die ein Beispiel für einen Querschnitt einer Positivelektrode einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt.

Fig. 4 ist ein Diagramm, das die Ladetiefe und die Kristallstrukturen eines Positivelektrodenaktivmaterials einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt.

Fig. 5 ist ein Diagramm, das die Ladetiefe und die Kristallstrukturen eines herkömmlichen Positivelektrodenaktivmaterials darstellt.

Fig. 6 zeigt ein XRD-Muster, das aus den Kristallstrukturen berechnet wird.

Fig. 7A und **Fig. 7B** zeigen die Berechnungsergebnisse der Beziehung zwischen dem Belegungsgrad einer Lithiumstelle und der Energie.

Fig. 8 zeigt die Berechnungsergebnisse der Beziehung zwischen dem Belegungsgrad einer Lithiumstelle und einer c-Achse.

Fig. 9 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen dem Belegungsgrad einer Lithiumstelle und einer c-Achse zeigt.

Fig. 10 stellt ein Beispiel für ein Herstellungsverfahren eines Positivelektrodenaktivmaterials einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

Fig. 11A und **Fig. 11B** sind Querschnittsansichten einer Aktivmaterialschiicht in dem Fall, in dem eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv verwendet wird.

Fig. 12A und **Fig. 12B** sind Darstellungen, die Beispiele für eine Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen.

Fig. 13A und **Fig. 13B** sind Darstellungen, die Beispiele für Sekundärbatterien von Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zeigen.

Fig. 14A bis **Fig. 14C** sind Darstellungen, die Beispiele für eine Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen.

Fig. 15A und **Fig. 15B** sind Darstellungen, die Beispiele für eine Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigen.

Fig. 16A und **Fig. 16B** stellen eine Knopfzellen-Sekundärbatterie dar. **Fig. 16C** ist eine Darstellung, die einen Stromfluss einer Sekundärbatterie darstellt.

Fig. 17A und **Fig. 17B** stellen eine zylindrische Sekundärbatterie dar. **Fig. 17C** und **Fig. 17D** stellen ein Modul dar, das eine Vielzahl von zylindrischen Sekundärbatterien umfasst.

Fig. 18A und **Fig. 18B** sind Darstellungen, die ein Beispiel für eine Sekundärbatterie zeigen.

Fig. 19A bis **Fig. 19D** sind Darstellungen, die Beispiele für Sekundärbatterien zeigen.

Fig. 20A und **Fig. 20B** sind Darstellungen, die Beispiele für eine Sekundärbatterie zeigen.

Fig. 21 ist eine Darstellung, die ein Beispiel für eine Sekundärbatterie zeigt.

Fig. 22A bis **Fig. 22C** sind Darstellungen, die eine laminierte Sekundärbatterie darstellen.

Fig. 23A und **Fig. 23B** sind Darstellungen, die eine laminierte Sekundärbatterie darstellen.

Fig. 24 ist eine Außensicht einer Sekundärbatterie.

Fig. 25 ist eine Außensicht einer Sekundärbatterie.

Fig. 26A bis **Fig. 26C** sind Darstellungen, die ein Herstellungsverfahren einer Sekundärbatterie darstellen.

Fig. 27A bis **Fig. 27E** sind Darstellungen, die eine biegbare Sekundärbatterie darstellen.

Fig. 28A und **Fig. 28B** sind Darstellungen, die eine biegbare Sekundärbatterie darstellen.

Fig. 29A und **Fig. 29B** sind Darstellungen, die eine Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und ein Beispiel für ein Herstellungsverfahren dafür darstellen.

Fig. 30A bis **Fig. 30H** sind Darstellungen, die Beispiele für elektronische Geräte zeigen.

Fig. 31A bis **Fig. 31C** sind Darstellungen, die ein Beispiel für ein elektronisches Gerät darstellen.

Fig. 32 ist eine Darstellung, die Beispiele für elektronische Geräte darstellen.

Fig. 33A bis **Fig. 33C** sind Darstellungen, die Beispiele für Fahrzeuge darstellen.

Fig. 34 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Entladekapazitäts-Retentionsrate und der Entladeenergie von Batterien zeigt.

Fig. 35 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Entladekapazitäts-Retentionsrate und der Entladeenergie von Batterien zeigt.

Fig. 36 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Entladekapazitäts-Retentionsrate und der Entladeenergie von Batterien zeigt.

Fig. 37 ist ein Diagramm, das die Beziehung zwischen der Entladekapazitäts-Retentionsrate und der Entladeenergie von Batterien zeigt.

Fig. 38A und **Fig. 38B** zeigen die Prüfungsergebnisse der kontinuierlichen Ladung von Batterien.

Fig. 39 zeigt XRD-Auswertungsergebnisse.

Fig. 40 zeigt XRD-Auswertungsergebnisse.

Fig. 41 zeigt Auswertungsergebnisse einer Teilchengrößenverteilung.

Fig. 42 zeigt die Ergebnisse der Zyklusleistung.

Fig. 43 zeigt die Ergebnisse der Zyklusleistung.

Fig. 44 zeigt die Auswertungsergebnisse einer Teilchengrößenverteilung.

Fig. 45 zeigt die Ergebnisse der Zyklusleistung.

Fig. 46 zeigt die Auswertungsergebnisse einer Teilchengrößenverteilung.

Fig. 47 zeigt die Auswertungsergebnisse einer Teilchengrößenverteilung.

Fig. 48 zeigt die Zyklusleistung einer Sekundärbatterie.

Ausführungsformen der Erfindung

[0045] Nachstehend werden Ausführungsformen anhand von Zeichnungen beschrieben. Jedoch können die Ausführungsformen in vielen verschiedenen Modi implementiert werden und es erschließt sich einem Fachmann ohne Weiteres, dass Modi und Details dieser auf verschiedene Weise verändert werden können, ohne dabei vom Gedanken und Schutzbereich der vorliegenden Erfindung abzuweichen. Deshalb sollte die vorliegende Erfindung nicht als auf die nachfolgende Beschreibung der Ausführungsformen beschränkt angesehen werden.

[0046] Es sei angemerkt, dass in dieser Beschreibung und dergleichen Ordnungszahlen, wie z. B. „erstes“, „zweites“ und „drittes“, verwendet werden, um eine Verwechslung zwischen Komponenten zu vermeiden. Daher schränken diese Begriffe die Anzahl der Komponenten nicht ein. Ferner schränken diese Begriffe die Reihenfolge der Komponenten nicht ein. In dieser Beschreibung und dergleichen kann beispielsweise eine „erste“ Komponente einer Ausführungsform als „zweite“ Komponente bei einer anderen Ausführungsform oder in Patentansprüchen bezeichnet werden. Außerdem kann in dieser Beschreibung und dergleichen beispielsweise eine „erste“ Komponente einer Ausführungsform bei einer anderen Ausführungsform oder in Patentansprüchen weggelassen werden.

[0047] In einigen Fällen werden in den Zeichnungen die gleichen Bestandteile, Bestandteile, die ähnliche Funktionen aufweisen, Bestandteile aus dem gleichen Material, Bestandteile, die gleichzeitig ausgebildet werden, und dergleichen durch die gleichen Bezugszeichen gekennzeichnet, und eine wiederholte Beschreibung dieser Bestandteile kann weggelassen werden.

[0048] In dieser Beschreibung und dergleichen werden Kristallebenen und -orientierungen durch den Miller-Index dargestellt. Eine Kristallebene und -orientierung werden kristallografisch in der Regel durch einen Über-

strich über einer Zahl dargestellt; in dieser Beschreibung und dergleichen werden sie aber anstatt des Überstrichs über der Zahl mitunter durch ein Minuszeichen (-) vor der Zahl dargestellt, da Schriftarten bzw. Schriftzeichen, die bei einer Patentanmeldung eingesetzt werden können, begrenzt sind. 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 Ebene, die eine Kristallebene zeigt, durch „()“ dargestellt und wird eine gesetzte Ebene, die eine äquivalente Symmetrie aufweist, durch „{ }“ dargestellt.

[0049] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich eine Segregation auf ein Phänomen, dass sich in einem aus mehreren Elementen (z. B. A, B und C) bestehenden Feststoff ein bestimmtes Element (z. B. B) räumlich ungleichmäßig verteilt.

[0050] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich ein Oberflächenteil eines Teilchens eines Aktivmaterials oder dergleichen auf einen Bereich von seiner Oberfläche bis zu einer Tiefe von ungefähr 10 nm. Es kann auch eine Ebene, die auf einen Spalt bzw. Riss zurückzuführen ist, als Oberfläche bezeichnet werden. Ein Bereich, der tiefer ist als der Oberflächenteil, bezieht sich auf einen Innenteil.

[0051] 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, die eine Steinsalzanionenordnung, in der Kationen und Anionen abwechselnd angeordnet sind, aufweist und bei der das Lithium und das Übergangsmetall regelmäßig angeordnet sind, um eine zweidimensionale Ebene zu bilden, so dass das 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.

[0052] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich eine Steinsalz-Kristallstruktur auf eine Struktur, bei der Kationen und Anionen abwechselnd angeordnet sind. Es sei angemerkt, dass eine Kationen- oder Anionenfehlstelle bestehen kann.

[0053] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich eine Pseudo-Spinell-Kristallstruktur eines Verbundoxids, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält, auf eine Kristallstruktur mit einer Raumgruppe R-3m. Diese Kristallstruktur unterscheidet sich von einer Spinell-Kristallstruktur; jedoch bezieht sie sich auf eine Kristallstruktur, bei der Sauerstoff an Ionen, wie z. B. Kobalt und Magnesium, hexakoordiniert ist und die Anordnung der Kationen eine Symmetrie aufweist, die derjenigen der Spinell-Kristallstruktur ähnlich ist. Es sei angemerkt, dass bei der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur Sauerstoff in einigen Fällen an ein leichtes Element, wie z. B. Lithium, tetrakoordiniert ist; auch in diesem Fall weist die Anordnung der Ionen eine Symmetrie auf, die derjenigen der Spinell-Kristallstruktur ähnlich ist.

[0054] Die Pseudo-Spinell-Kristallstruktur kann auch als Kristallstruktur betrachtet werden, die zufällig Li zwischen Schichten enthält aber einer CdCl₂-Kristallstruktur ähnlich ist. Obwohl die Kristallstruktur, die der CdCl₂-Kristallstruktur ähnlich ist, nahezu gleich einer Kristallstruktur eines Lithium-Nickel-Oxids (Li_{0,06}NiO₂) ist, das bis zu einer Ladetiefe von 0,94 geladen worden ist, ist es bekannt, dass reines Lithium-Kobalt-Oxid oder ein kobaltreiches Positivelektrodenaktivmaterial mit einer geschichteten Steinsalzstruktur üblicherweise keine solche Kristallstruktur aufweist.

[0055] Anionen eines geschichteten Steinsalzkristalls und Anionen eines Steinsalzkristalls bilden jeweils eine kubisch dichtest gepackte Struktur (kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur). Es wird angenommen, dass auch Anionen eines Pseudo-Spinellkristalls eine kubisch dichtest gepackte Struktur bilden. Wenn diese in Kontakt miteinander sind, gibt es eine Kristallebene, an der die Orientierungen der kubisch dichtest gepackten Strukturen, die aus Anionen bestehen, miteinander ausgerichtet sind. Es sei angemerkt, dass Raumgruppen des geschichteten Steinsalzkristalls und des Pseudo-Spinellkristalls R-3m sind, die sich von Raumgruppen des Steinsalzkristalls, Fm-3m (Raumgruppe eines allgemeinen Steinsalzkristalls) und Fd-3m (Raumgruppe eines Steinsalzkristalls mit einfachster Symmetrie), unterscheidet; somit unterscheidet sich der Miller-Index der Kristallebene, der die vorstehenden Bedingungen in dem geschichteten Steinsalzkristall und dem Pseudo-Spinellkristall erfüllt, von demjenigen in dem Steinsalzkristall. In dieser Beschreibung wird in dem geschichteten Steinsalzkristall, dem Pseudo-Spinellkristall und dem Steinsalzkristall in einigen Fällen ein Zustand, in dem die Orientierungen der kubisch dichtest gepackten Strukturen, die aus Anionen bestehen, miteinander ausgerichtet sind, als Zustand bezeichnet, in dem die Kristallorientierungen im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind.

[0056] Ob die Kristallorientierungen in zwei Bereichen im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind, 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 microscope, HAADF-STEM), ein Bild eines Rastertransmissionselektronenmikroskops mit ringförmigem Hellfeld (annular bright-field scanning transmission electron microscope, ABF-STEM) und dergleichen beurteilt werden. Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD), Elektronenbeugung, Neutronenbeugung und dergleichen können auch zur Beurteilung verwendet werden. In dem TEM-Bild und dergleichen können die Anordnungen von Kationen und Anionen als Wiederholung von hellen Linien und dunklen Linien beobachtet werden. Wenn die Orientierungen der kubisch dichtest gepackten Strukturen des geschichteten Steinsalzkrystals und des Steinsalzkrystals miteinander ausgerichtet sind, kann ein Zustand, in dem der Winkel zwischen der Wiederholung der hellen Linien und dunklen Linien in dem ersten Kristall und derjenigen in dem letzteren Kristall 5° oder weniger ist, vorzugsweise $2,5^\circ$ oder weniger, beobachtet werden. Es sei angemerkt, dass in dem TEM-Bild und dergleichen in einigen Fällen ein leichtes Element, typischerweise Sauerstoff oder Fluor, nicht deutlich beobachtet werden kann; in diesem Fall kann jedoch die Ausrichtung der Orientierungen durch die Anordnung von Metallelementen beurteilt werden.

[0057] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich die theoretische Kapazität eines Positivelektrodenaktivmaterials auf eine elektrische Größe in dem Fall, in dem in dem Positivelektrodenaktivmaterial enthaltendes, ein- und auslagerbares Lithium vollständig ausgelagert ist. Beispielsweise beträgt die theoretische Kapazität von LiCoO_2 274 mAh/g, die theoretische Kapazität von LiNiO_2 beträgt 274 mAh/g und die theoretische Kapazität von LiMn_2O_4 beträgt 148 mAh/g.

[0058] In dieser Beschreibung und dergleichen wird es angenommen, dass die Ladetiefe in dem Fall, in dem ein- und auslagerbares Lithium vollständig eingelagert ist, 0 beträgt und die Ladetiefe in dem Fall, in dem in dem Positivelektrodenaktivmaterial enthaltendes, ein- und auslagerbares Lithium vollständig ausgelagert ist, 1 beträgt.

[0059] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich eine Ladung auf eine Übertragung von Lithiumionen aus einer Positivelektrode auf eine Negativelektrode in einer Batterie sowie eine Übertragung von Elektronen aus einer Negativelektrode auf eine Positivelektrode in einer externen Schaltung. Bezüglich eines Positivelektrodenaktivmaterials bezieht sich eine Ladung auf eine Auslagerung von Lithiumionen. Außerdem wird ein Positivelektrodenaktivmaterial mit einer Ladetiefe von größer als oder gleich 0,74 und kleiner als oder gleich 0,9, insbesondere mit einer Ladetiefe von größer als oder gleich 0,8 und kleiner als oder gleich 0,83 als mit hoher Spannung geladenes Positivelektrodenaktivmaterial bezeichnet. Daher ist beispielsweise LiCoO_2 , das auf 219,2 mAh/g geladen wird, ein mit hoher Spannung geladenes Positivelektrodenaktivmaterial. Außerdem wird LiCoO_2 , das einer Konstantstromladung bei 25°C und mit einer Ladespannung von höher als oder gleich 4,525 V und niedriger als oder gleich 4,65 V (im Falle einer Lithium-Gegenelektrode) unterzogen wird und dann einer Konstantspannungsladung unterzogen wird, bis der Stromwert 0,01 C oder ungefähr 1/5 bis 1/100 des Stromwerts bei der Konstantstromladung wird, auch als mit hoher Spannung geladenes Positivelektrodenaktivmaterial bezeichnet.

[0060] In ähnlicher Weise bezieht sich eine Entladung auf eine Übertragung von Lithiumionen aus einer Negativelektrode auf eine Positivelektrode in einer Batterie sowie eine Übertragung von Elektronen aus einer Positivelektrode auf eine Negativelektrode in einer externen Schaltung. Bezüglich eines Positivelektrodenaktivmaterials bezieht sich eine Entladung auf eine Einlagerung von Lithiumionen. Ein Positivelektrodenaktivmaterial mit einer Ladetiefe von kleiner als oder gleich 0,06 oder ein Positivelektrodenaktivmaterial, bei dem 90 % oder mehr der Ladekapazität von einem Zustand, in dem das Positivelektrodenaktivmaterial mit hoher Spannung geladen worden ist, entladen wird, wird als ausreichend entladenes Positivelektrodenaktivmaterial bezeichnet. Beispielsweise befindet sich LiCoO_2 mit einer Ladekapazität von 219,2 mAh/g in einem Ladezustand mit hoher Spannung, und ein Positivelektrodenaktivmaterial, bei dem mindestens 197,3 mAh/g, welche 90 % der Ladekapazität ist, von diesem Zustand entladen wird, ist ein ausreichend entladenes Positivelektrodenaktivmaterial. Außerdem wird LiCoO_2 , das einer Konstantstromentladung bei 25°C unterzogen wird, bis die Batteriespannung niedriger als oder gleich 3 V ist (im Falle einer Lithium-Gegenelektrode), auch als ausreichend entladenes Positivelektrodenaktivmaterial bezeichnet.

[0061] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich eine nicht-gleichgewichtige Phasenverschiebung auf ein Phänomen, das eine nicht-lineare Veränderung einer physikalischen Größe verursacht. Beispielsweise kann davon ausgegangen werden, dass vor und nach Peaks einer dQ/dV -Kurve, die erhalten wird, indem die

Kapazität (Q) nach der Spannung (V) differenziert wird (dQ/dV), eine nicht-gleichgewichtige Phasenverschiebung austritt und sich die Kristallstruktur stark verändert.

(Ausführungsform 1)

[0062] Bei dieser Ausführungsform wird ein Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung oder dergleichen beschrieben.

[Positivelektrodenaktivmaterial]

[0063] Wenn die Ladespannung einer Sekundärbatterie erhöht wird, kann die Entladekapazität erhöht werden. In dem Fall, in dem ein Positivelektrodenaktivmaterial eine Kristallstruktur aufweist, könnte eine Erhöhung der Ladespannung die Kristallstruktur verändern.

[0064] In dem Fall, in dem eine Veränderung einer Kristallstruktur aufgrund der Ladung irreversibel ist, könnte die Kristallstruktur eines Positivelektrodenaktivmaterials wegen der wiederholten Ladung und Entladung zerstört werden und könnte die Entladekapazität verringert werden.

[0065] Die Spannung einer Positivelektrode erhöht sich im Allgemeinen mit der Erhöhung der Ladespannung einer Sekundärbatterie. Das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist auch bei hoher Spannung eine stabile Kristallstruktur auf. Die stabile Kristallstruktur des Positivelektrodenaktivmaterials bei der Ladung kann eine Verringerung der Kapazität aufgrund der wiederholten Ladung und Entladung unterdrücken.

[0066] Ein Kurzschluss einer Sekundärbatterie könnte nicht nur eine Fehlfunktion im Ladevorgang und Entladevorgang der Sekundärbatterie, sondern auch eine Wärmeerzeugung und ein Feuern verursachen. Um eine sichere Sekundärbatterie zu erhalten, wird es bevorzugt, dass ein Kurzschlussstrom auch bei hoher Ladespannung unterdrückt wird. Bei dem Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Kurzschlussstrom auch bei hoher Ladespannung unterdrückt; daher können sowohl eine hohe Kapazität als auch eine hohe Sicherheit erzielt werden.

[0067] Es wird bevorzugt, dass eine Sekundärbatterie, bei der das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird, eine hohe Kapazität, eine ausgezeichnete Lade- und Entladezyklusleistung und eine hohe Sicherheit gleichzeitig aufweist.

[0068] Positivelektrodenaktivmaterialien mit einer geschichteten Struktur, die durch Lithium-Kobalt-Oxid, Lithium-Nickel-Kobalt-Mangan-Oxid, Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid und dergleichen typisiert werden, weisen jeweils eine sehr große Menge an Lithium, das bei der Ladung und Entladung einer Sekundärbatterie eingelagert und ausgelagert wird, pro Volumen und pro Gewicht des Positivelektrodenaktivmaterials auf. Daher weist eine Sekundärbatterie, bei der eines dieser Positivelektrodenaktivmaterialien verwendet wird, einen Vorteil, nämlich eine hohe Kapazität, auf.

[0069] Im Gegensatz dazu wird dann, wenn die Ladespannung erhöht wird, ein Metall, das als Trägerion dient, insbesondere zum Beispiel Lithium, aus einem Positivelektrodenaktivmaterial mit einer geschichteten Struktur ausgelagert; demzufolge wird eine Änderung der Gitterkonstante oder eine Abweichung der Schichten verursacht, was zur leichten Störung der Kristallstruktur führen könnte. In dem Fall, in dem sich ein Metall, das als Trägerion dient, zwischen den Schichten befindet, könnte eine Änderung der Gitterkonstante in der Richtung senkrecht zu der Schicht durch die Auslagerung des Metalls deutlich verursacht werden.

[0070] Das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält vorzugsweise Magnesium zusätzlich zu einem ersten Metall (nachstehend Metall A), einem zweiten Metall (nachstehend Metall M) und Sauerstoff. Das Metall A ist beispielsweise ein Metall, das als Trägerion dient. Es handelt sich bei dem Metall M vorzugsweise um eines oder mehrere Metalle, die ein Metall, das für eine Redoxreaktion verantwortlich ist, umfassen. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben herausgefunden, dass das Hinzufügen von Aluminium zu dem Positivelektrodenaktivmaterial, das Magnesium enthält, einen Kurzschluss einer Sekundärbatterie bei hoher Spannung stärker unterdrückt als das Hinzufügen eines anderen Elements.

[0071] Obwohl eine Unterdrückung eines Kurzschlusses für die Sicherheit bevorzugt wird, könnte die Unterdrückung eines Kurzschlusses eine Entladekapazität verringern. Beispielsweise könnte, obwohl Aluminium bei der Unterdrückung eines Kurzschlussstroms effektiv ist, eine zu hohe Konzentration davon die Kapazität

verringern. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben herausgefunden, dass ein weiteres Hinzufügen von Nickel zu dem Positivelektrodenaktivmaterial, das Magnesium und Aluminium enthält, eine Verringerung der Entladekapazität einer Sekundärbatterie effektiver unterdrückt als das Hinzufügen eines anderen Elements.

[0072] In dem Fall, in dem das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Teilchen enthält, weisen Magnesium, Aluminium und Nickel in dem Teilchen jeweils ein Konzentrationsgefälle auf, und beispielsweise ist die Konzentration dieser in der Nähe einer Oberfläche vorzugsweise hoch. Im Gegensatz dazu könnte die Konzentration von Nickel, das in das Teilchen eingebracht wird, höher als diejenigen von Magnesium und Aluminium sein. Mit anderen Worten: Die Konzentrationsgefälle von Magnesium und Aluminium sind, im Vergleich zu demjenigen von Nickel, stärker in Richtung der Oberflächenseite und weisen steilere Profile auf.

[0073] Hier ist eine hohe Ladespannung beispielsweise höher als oder gleich 4,55 V (gegen Li/Li⁺), bevorzugt höher als oder gleich 4,6 V (gegen Li/Li⁺), stärker bevorzugt höher als oder gleich 4,65 V (gegen Li/Li⁺).

[0074] Als Metall A kann beispielsweise ein Alkalimetall, wie z. B. Lithium, Natrium oder Kalium, oder ein Element der Gruppe 2, wie z. B. Calcium, Beryllium oder Magnesium, verwendet werden, und Lithium wird vorzugsweise als Metall A verwendet. Das Metall A ist beispielsweise eines oder mehrere von Kobalt, Mangan und Eisen, und Kobalt ist vorzugsweise als Metall M enthalten. Zusätzlich zu diesen Elementen können eines oder mehrere von Nickel und Mangan als Metall M enthalten sein.

[0075] Beispiele für die Kristallstruktur des Positivelektrodenaktivmaterials umfassen eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur, eine Spinell-Kristallstruktur und eine Olivin-Kristallstruktur. Insbesondere weist das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur auf. Die geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur wird in einigen Fällen durch die Raumgruppe R-3m dargestellt.

[0076] Der Fall wird in Betracht gezogen, in dem das Positivelektrodenaktivmaterial **100** ein Teilchen **101** enthält. Das Teilchen **101** enthält das Metall A, das Metall M und Sauerstoff. Das Teilchen **101** enthält vorzugsweise Magnesium und Aluminium. In dem Teilchen **101** weisen Magnesium und Aluminium jeweils vorzugsweise ein Konzentrationsgefälle auf, und beispielsweise ist die Konzentration dieser in der Nähe einer Oberfläche des Teilchens **101** vorzugsweise hoch. Alternativ ist die Konzentration dieser eines Oberflächenteils des Teilchens **101** vorzugsweise hoch.

[0077] In dem Teilchen **101** sind beispielsweise die Konzentrationen von Magnesium und Aluminium, die durch XPS oder dergleichen gemessen werden, vorzugsweise höher als die Konzentrationen, die durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS), Massenspektrometrie mit Glimmentladung (glow discharge mass spectrometry, GD-MS) oder dergleichen gemessen werden.

[0078] In dem Teilchen **101** sind beispielsweise dann, wenn ein Querschnitt des Teilchens durch Verarbeitung freigelegt wird, um durch TEM-EDX zu analysieren, die Konzentrationen von Magnesium und Aluminium in dem Oberflächenteil vorzugsweise höher als die Konzentrationen in einem Bereich, der sich tiefer als der Oberflächenteil befindet. Die Verarbeitung kann beispielsweise durch FIB durchgeführt werden.

[0079] Das Teilchen **101** enthält vorzugsweise Nickel. In dem Teilchen **101** weist Nickel vorzugsweise ein Konzentrationsgefälle auf, und beispielsweise ist die Konzentration in der Nähe der Oberfläche des Teilchens **101** in einigen Fällen hoch. Alternativ ist die Konzentration des Oberflächenteils des Teilchens **101** in einigen Fällen hoch.

[0080] In dem Teilchen **101** ist beispielsweise die Konzentration von Nickel, die durch ICP-MS, GD-MS oder dergleichen gemessen wird, in einigen Fällen höher als die Konzentration, die durch XPS oder dergleichen gemessen wird.

[0081] In dem Teilchen **101** ist beispielsweise dann, wenn ein Querschnitt des Teilchens durch Verarbeitung freigelegt wird, um durch TEM-EDX zu analysieren, die Konzentration von Nickel in dem Oberflächenteil in einigen Fällen höher als die Konzentrationen in einem Bereich, der sich tiefer als der Oberflächenteil befindet.

[0082] Beispielsweise werden Teile von Magnesium, Aluminium und Nickel, die in dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** enthalten sind, in einigen Fällen nicht in die Kristallstruktur eingebracht. Das Einbringen in die

Kristallstruktur bedeutet, dass beispielsweise das Positivelektrodenaktivmaterial **100** eine Kristallstruktur aufweist, die das Metall A, das Metall M und Sauerstoff enthält, und einige Elemente, die in der Kristallstruktur enthalten sind, durch eines oder mehrere von Magnesium, Aluminium und Nickel ersetzt werden. Alternativ können sich eines oder mehrere von Magnesium, Aluminium und Nickel in dem Gitter der Kristallstruktur befinden.

[0083] Teile von Magnesium, Aluminium und Nickel, die in dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** enthalten sind, werden nicht notwendigerweise in die Kristallstruktur eingebracht. Das Positivelektrodenaktivmaterial **100** kann beispielsweise ein Teilchen **102** enthalten, das eines oder mehrere von Magnesium, Aluminium und Nickel als Hauptkomponente enthält. Außerdem kann das Teilchen **102** beispielsweise in Kontakt mit der Oberfläche des Teilchens **101** sein.

[0084] In dem Teilchen **102** ist beispielsweise die Konzentration von mindestens einem von Magnesium, Aluminium und Nickel höher als die Konzentration des zweiten Metalls.

[0085] **Fig. 1A** zeigt ein Beispiel für einen Querschnitt des Teilchens **101**, das in dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** enthalten ist. Das Teilchen **101** umfasst einen Bereich **111** und einen Bereich **112**.

[0086] Wie in **Fig. 1B** dargestellt, ist ein Abstand x_1 von der Oberfläche des Teilchens **101** bis zum Bereich **111** kleiner als ein Abstand x_2 von der Oberfläche des Teilchens **101** bis zum Bereich **112**.

[0087] Als Abstand von der Oberfläche des Teilchens kann beispielsweise ein Abstand in einer Richtung senkrecht zu einer Tangente der Oberfläche des Querschnitts des Teilchens verwendet werden. Alternativ kann ein Abstand in einer Richtung verwendet werden, die durch eine Linie gekennzeichnet wird, die von der Oberfläche des Querschnitts des Teilchens zu dem Zentrum oder zu dem Schwerpunkt des Querschnitts des Teilchens gezogen wird.

[0088] **Fig. 2A** zeigt ein Beispiel, in dem ein Abstand in einer Richtung verwendet wird, die sich von derjenigen in **Fig. 1B** unterscheidet.

[0089] In dem Fall, in dem eine Sekundärbatterie eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst, wird die Elektrolytlösung bei der Ladung und Entladung der Sekundärbatterie zersetzt, und das Zersetzungsprodukt könnte auf einer Oberfläche der Komponente der Elektrode, wie z. B. des Teilchens **101** oder des Teilchens **102** in dem Aktivmaterial, als Beschichtungsfilm **103** abgeschieden werden. **Fig. 2B** zeigt ein Beispiel, in dem der Beschichtungsfilm **103** auf der Oberfläche des Teilchens **101** abgeschieden wird.

[0090] **Fig. 3** zeigt ein Beispiel für den Querschnitt der Positivelektrode. In dem Beispiel der **Fig. 3** ist eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht **109**, die das Teilchen **101** und das Teilchen **102** umfasst, auf einem Stromkollektor **108** ausgebildet. Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht und der Stromkollektor werden nachstehend ausführlich beschrieben.

[0091] Wenn die Anzahl von Kobaltatomen, die in dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** enthalten sind, 1 ist, ist der relative Wert der Anzahl von Magnesiumatomen beispielsweise bevorzugt größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,06, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,003 und kleiner als oder gleich 0,03. Wenn ferner die Anzahl von Kobaltatomen 1 ist, ist der relative Wert der Anzahl von Aluminiumatomen beispielsweise bevorzugt größer als oder gleich 0,0005 und kleiner als oder gleich 0,02, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,015, noch stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,009. Wenn die Anzahl von Kobaltatomen 1 ist, ist der relative Wert der Anzahl von Nickelatomen beispielsweise bevorzugt größer als oder gleich 0,0005 und kleiner als oder gleich 0,02, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,015, noch stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,009. Die Anzahl von Kobaltatomen, die Anzahl von Magnesiumatomen, die Anzahl von Aluminiumatomen und die Anzahl von Nickelatomen können beispielsweise durch ICP-MS ausgewertet werden.

[0092] Die Teilchengrößenverteilung des Positivelektrodenaktivmaterials **100** weist vorzugsweise ein lokales Maximum in dem Bereich von 9 μm bis 25 μm auf. Alternativ ist in der Teilchengrößenverteilung des Positivelektrodenaktivmaterials einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung der durchschnittliche Teilchendurchmesser (D_{50}) vorzugsweise größer als oder gleich 9 μm und kleiner als oder gleich 25 μm .

[0093] Der Durchmesser des Teilchens, das in dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** enthalten ist, kann beispielsweise durch Oberflächenbeobachtung mittels REM, durch Querschnittsbeobachtung mittels TEM oder dergleichen ausgewertet werden. Der Durchmesser des Teilchens, das in dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** enthalten ist, kann durch die Teilchengrößenverteilung ausgewertet werden. Die Teilchengrößenverteilung des Positivelektrodenaktivmaterials **100** kann beispielsweise unter Verwendung eines Teilchengrößenverteilungs-Messgeräts mittels Laserbeugung oder dergleichen gemessen werden.

[0094] In dem Fall, in dem die Teilchengrößenverteilung des Positivelektrodenaktivmaterials **100** ein lokales Maximum in dem Bereich von 9 µm bis 25 µm aufweist und die Anzahl von Kobaltatomen, die in dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** enthalten sind, 1 ist, ist der relative Wert der Anzahl von Magnesiumatomen beispielsweise bevorzugt größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,06, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,003 und kleiner als oder gleich 0,03, noch stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,007 und kleiner als oder gleich 0,025. Die Anzahl von Kobaltatomen und die Anzahl von Magnesiumatomen können beispielsweise durch ICP-MS ausgewertet werden.

[0095] Das Positivelektrodenaktivmaterial **100** enthält vorzugsweise ein Halogen, wie z. B. Fluor.

[0096] Die Anzahl von Titanatomen in dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** ist beispielsweise kleiner als oder gleich 300 ppm Gew.

[0097] Das Positivelektrodenaktivmaterial **100** enthält in einigen Fällen Schwefel von größer als oder gleich 150 ppm Gew. und kleiner als oder gleich 2000 ppm Gew.

[0098] Die Anzahl von Titanatomen und die Anzahl von Schwefelatomen in dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** können beispielsweise durch GD-MS gemessen werden.

[0099] Das Positivelektrodenaktivmaterial **100** ist vorzugsweise eine Gruppe einer Vielzahl von Teilchengruppen mit unterschiedlichen Teilchengrößenverteilungen. Bezüglich jedes der Teilchen kann beispielsweise auf die Beschreibung der vorstehend beschriebenen Teilchen **101** und **102** Bezug genommen werden.

[0100] In dem Fall, in dem das Positivelektrodenaktivmaterial **100** eine Gruppe einer Vielzahl von Teilchengruppen mit unterschiedlichen Teilchengrößenverteilungen ist, weist die Teilchengrößenverteilung vorzugsweise ein erstes lokales Maximum und ein zweites lokales Maximum auf. Beispielsweise ist der Wert des ersten lokalen Maximums vorzugsweise größer als oder gleich 9 µm und kleiner als oder gleich 25 µm. Beispielsweise ist der Wert des zweiten lokalen Maximums vorzugsweise größer als oder gleich 0,1 µm und kleiner als 9 µm. Alternativ umfasst das Positivelektrodenaktivmaterial **100** eine erste Teilchengruppe und eine zweite Teilchengruppe. In diesem Fall wird es bevorzugt, dass in der Teilchengrößenverteilung der ersten Teilchengruppe der durchschnittliche Teilchendurchmesser (D50) größer als oder gleich 9 µm und kleiner als oder gleich 25 µm ist und in der Teilchengrößenverteilung der zweiten Teilchengruppe der durchschnittliche Teilchendurchmesser (D50) größer als oder gleich 0,1 µm und kleiner als 9 µm ist.

[0101] In dem Fall, in dem sich das erste lokale Maximum mit dem zweiten lokalen Maximum überlappt, kann die Peaktrennung mittels einer Funktion durchgeführt werden, um die Intensität, die Halbwertsbreite oder dergleichen jedes Peaks zu analysieren.

[0102] Wenn das Positivelektrodenaktivmaterial **100** eine Vielzahl von Teilchengruppen mit unterschiedlichen Teilchengrößenverteilungen umfasst, könnte die Dichte einer Positivelektrodenaktivmaterialschicht, in der das Positivelektrodenaktivmaterial **100** verwendet wird, erhöht werden. Wenn die Dichte der Positivelektrodenaktivmaterialschicht erhöht wird, kann die Menge an aktivem Material pro Volumen einer Sekundärbatterie erhöht werden. Somit kann die Kapazität pro Volumen der Sekundärbatterie in einigen Fällen erhöht werden. Im Gegensatz dazu könnte dann, wenn die Dichte eines Positivelektrodenaktivmaterials hoch ist, eine Elektrolytlösung mit geringerer Wahrscheinlichkeit in einen Raum zwischen Teilchen, die in einer Aktivmaterialschicht enthalten sind, eintreten. In einem derartigen Fall könnte beispielsweise die Ausgabeleistung einer Sekundärbatterie verringert werden.

[0103] Das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist auch bei hoher Ladespannung stabil, und daher kann die Ladekapazität erhöht werden; als Ergebnis kann die Entladekapazität einer Sekundärbatterie erhöht werden. Daher ist die Kapazität pro Volumen einer Sekundärbatterie in einigen Fällen ausreichend hoch, ohne dabei die Dichte eines Positivelektrodenaktivmaterials übermäßig zu erhöhen.

[0104] Wenn der Anteil eines anderen Materials als des Positivelektrodenaktivmaterials, wie z. B. eines leitfähigen Additivs oder eines Bindemittels, in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht verringert wird, kann die Dichte der Positivelektrodenaktivmaterialschicht erhöht werden.

[0105] Die Dicke der Positivelektrodenaktivmaterialschicht ist beispielsweise größer als oder gleich 10 μm und kleiner als oder gleich 200 μm . Alternativ ist sie größer als oder gleich 50 μm und kleiner als oder gleich 150 μm . Die Lademenge der Positivelektrodenaktivmaterialschicht ist beispielsweise in dem Fall, in dem das Positivelektrodenaktivmaterial ein Kobalt enthaltendes Material mit einer geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur enthält, größer als oder gleich 1 mg/cm^2 und kleiner als oder gleich 50 mg/cm^2 . Alternativ ist sie größer als oder gleich 5 mg/cm^2 und kleiner als oder gleich 30 mg/cm^2 . Die Dichte der Positivelektrodenaktivmaterialschicht ist beispielsweise in dem Fall, in dem das Positivelektrodenaktivmaterial ein Kobalt enthaltendes Material mit einer geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur enthält, größer als oder gleich 2,2 g/cm^3 und kleiner als oder gleich 4,9 g/cm^3 . Alternativ ist sie größer als oder gleich 3,8 g/cm^3 und kleiner als oder gleich 4,5 g/cm^3 . Hier bezeichnet die Lademenge beispielsweise einen Wert der Positivelektrodenaktivmaterialschicht auf einer Oberfläche des Stromkollektors.

<XPS>

[0106] Durch die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) kann ein Bereich bis zu einer Tiefe von ungefähr 2 nm bis 8 nm (üblicherweise ungefähr 5 nm) von der Oberfläche analysiert werden; somit kann die Konzentration jedes Elements in einem etwa halben Bereich des Oberflächenteils quantitativ analysiert werden. Des Weiteren kann der Bindungszustand von Elementen durch eine hochauflösende (Narrow-Scan-) Analyse analysiert werden. Es sei angemerkt, dass die Mengengenauigkeit der XPS in vielen Fällen ungefähr ± 1 Atom-% beträgt und dass die untere Nachweisgrenze ungefähr 1 Atom-% beträgt, was von dem Element abhängt. Die Einheit der Konzentration von XPS ist beispielsweise Atom-%.

[0107] In dem Fall, in dem das Positivelektrodenaktivmaterial **100** die erste Teilchengruppe und die zweite Teilchengruppe umfasst, ist die Anzahl von Magnesiumatomen in der ersten Teilchengruppe in einigen Fällen höher als die Anzahl von Magnesiumatomen in der zweiten Teilchengruppe.

[0108] Wenn ICP-MS, GD-MS oder die Elementanalyse einer Atomabsorption an dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** durchgeführt wird und die Anzahl von Kobaltatomen (Co1) 1 ist, ist der relative Wert der Anzahl von Magnesiumatomen (Mg1) bevorzugt größer als oder gleich 0,4 und kleiner als oder gleich 1,5, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,5 und kleiner als oder gleich 1,1. Mit anderen Worten: Mg1/Co1 ist vorzugsweise größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,06.

[0109] Ferner ist der relative Wert der Atomanzahl von Halogen, wie z. B. Fluor, bevorzugt größer als oder gleich 0,05 und kleiner als oder gleich 1,5, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,3 und kleiner als oder gleich 1,00.

[0110] Bei der XPS-Analyse des Positivelektrodenaktivmaterials **100** liegt ein Peak, der die Bindungsenergie zwischen Fluor und einem anderen Element zeigt, bevorzugt bei größer als oder gleich 682 eV und kleiner als 685 eV, stärker bevorzugt bei ungefähr 684,8 eV. Diese Bindungsenergie unterscheidet sich von der Bindungsenergie von Magnesiumfluorid, 686 eV. Mit anderen Worten: Wenn das Positivelektrodenaktivmaterial **100** Fluor enthält, ist dies vorzugsweise nicht an Magnesiumfluorid gebunden.

[0111] Bei der XPS-Analyse des Positivelektrodenaktivmaterials **100** liegt ein Peak, der die Bindungsenergie zwischen Magnesium und einem anderen Element zeigt, bevorzugt bei größer als oder gleich 1302 eV und kleiner als 1304 eV, stärker bevorzugt bei ungefähr 1303 eV. Dieser Wert unterscheidet sich von 1305 eV, nämlich der Bindungsenergie von Magnesiumfluorid, und liegt in der Nähe der Bindungsenergie von Magnesiumoxid. Mit anderen Worten: Wenn das Positivelektrodenaktivmaterial **100** Magnesium enthält, ist dies vorzugsweise nicht an Magnesiumfluorid gebunden.

[0112] In dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** ist die Anzahl von Aluminiumatomen, die durch XPS ausgewertet werden, in einigen Fällen kleiner als diejenige von Magnesiumatomen und größer als diejenige von Nickelatomen. In dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** ist dann, wenn die Anzahl von Kobaltatomen, die durch XPS erfasst werden, 1 ist, der relative Wert der Anzahl von Aluminiumatomen beispielsweise kleiner als oder gleich 0,2 bzw. kleiner als oder gleich 0,15. Nach der Wärmebehandlung eines nachstehend zu beschreibenden Herstellungsverfahrens wird Nickel in einigen Fällen nicht durch XPS erfasst.

[0113] Durch das nachstehend zu beschreibende Herstellungsverfahren kann das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine kleinere Anzahl an Bindungen, die eine Kohlen-säure enthalten, als ein Verbundoxid, das in Schritt S24 verwendet wird, aufweisen.

<EDX>

[0114] Unter EDX-Messungen wird eine Messung, bei der ein Bereich abgetastet wird, um den Bereich zwei-dimensional auszuwerten, in einigen Fällen als EDX-Flächenanalyse bezeichnet. Eine Auswertung der Verteilung im Teilchen des Positivelektrodenaktivmaterials bezüglich der Atomkonzentration mithilfe von Daten über einen linearen Bereich, die aus der EDX-Flächenanalyse extrahiert werden, wird in einigen Fällen als lineare Analyse bezeichnet.

[0115] Durch eine EDX-Flächenanalyse (z. B. Elementverteilungsanalyse) können die Magnesium- und Fluorkonzentrationen im Innenteil, im Oberflächenteil und in der Nähe der Kristallkorngrenze quantitativ analysiert werden. Durch eine lineare EDX-Analyse können Peaks der Magnesium- und Fluorkonzentrationen analysiert werden. Die Einheit der Konzentration von EDX ist beispielsweise Atom-%.

[0116] Wenn die EDX-Linienanalyse an dem Teilchen **101**, das in dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** enthalten ist, durchgeführt wird, ist in einem ersten Bereich, in dem der Abstand von der Oberfläche des Teilchens **101** größer als oder gleich 20 nm und kleiner oder gleich 200 nm ist, die Anzahl von Aluminiumatomen bei der EDX-Analyse vorzugsweise das 0,04-Fache oder mehr und weniger als das 1,6-Fache der Anzahl von Kobaltatomen. In einem zweiten Bereich, in dem der Abstand von der Oberfläche des Teilchens **101** größer als oder gleich 1 µm und kleiner oder gleich 3 µm ist, ist die Anzahl von Aluminiumatomen bei der EDX-Analyse vorzugsweise weniger als das 0,03-Fache der Anzahl von Kobaltatomen.

[0117] Spezifische Beispiele für ein Verfahren der EDX-Analyse umfassen ein Verfahren, in dem ein Querschnitt eines Teilchens durch Verarbeitung mittels FIB freigelegt wird und durch TEM-EDX-Analyse analysiert wird.

[Beispiel für eine Struktur eines Positivelektrodenaktivmaterials]

[0118] Positivelektrodenaktivmaterialien werden anhand von **Fig. 4** und **Fig. 5** beschrieben. In **Fig. 4** und **Fig. 5** wird der Fall beschrieben, in dem Kobalt als Übergangsmetall, das in dem Positivelektrodenaktivmaterial enthalten ist, verwendet wird.

[0119] Ein Positivelektrodenaktivmaterial, das in **Fig. 5** gezeigt wird, ist Lithium-Kobalt-Oxid (LiCoO_2), dem kein Halogen und kein Magnesium bei einem Herstellungsverfahren hinzugefügt werden, das später beschrieben wird. Die Kristallstruktur des in **Fig. 5** gezeigten Lithium-Kobalt-Oxids verändert sich in Abhängigkeit von der Ladetiefe, wie in Nicht-Patentdokument 1, Nicht-Patentdokument 2 und dergleichen erwähnt.

[0120] Wie in **Fig. 5** gezeigt, umfasst Lithium-Kobalt-Oxid mit einer Ladetiefe von 0 (in einem Entladezustand) einen Bereich, der die Kristallstruktur der Raumgruppe R-3m aufweist, und drei CoO_2 -Schichten sind in einer Einheitszelle vorhanden. Daher wird diese Kristallstruktur in einigen Fällen als O3-Kristallstruktur bezeichnet. Es sei angemerkt, dass die CoO_2 -Schicht eine Struktur aufweist, bei der Oktaeder, bei denen jeweils Sauerstoff-Atome an Kobalt hexakoordiniert sind, auf einer Ebene kontinuierlich angeordnet sind, wobei die Oktaeder Kanten gemeinsam haben.

[0121] Bei einer Ladetiefe von 1 weist das Lithium-Kobalt-Oxid eine Kristallstruktur der Raumgruppe P-3m1 auf, wobei es eine CoO_2 -Schicht in einer Einheitszelle gibt. Daher wird diese Kristallstruktur in einigen Fällen als O1-Kristallstruktur bezeichnet.

[0122] Das Lithium-Kobalt-Oxid mit einer Ladetiefe von ungefähr 0,88 weist die Kristallstruktur der Raumgruppe R-3m auf. Diese Struktur kann auch als Struktur genommen werden, bei der die Struktur von CoO_2 wie P-3m1 (O1) und die Struktur von LiCoO_2 wie R-3m (O3) abwechselnd übereinander angeordnet sind. Daher wird diese Kristallstruktur in einigen Fällen als H1-3-Kristallstruktur bezeichnet. Es sei angemerkt, dass die Anzahl von Kobaltatomen pro Einheitszelle in der tatsächlichen H1-3-Kristallstruktur doppelt so viel ist wie diejenige in den anderen Strukturen. In dieser Beschreibung, einschließlich **Fig. 5**, wird jedoch zum leichten Vergleich mit den anderen Strukturen die c-Achse der H1-3-Kristallstruktur auf 1/2 derjenigen der Einheitszelle verkürzt dargestellt.

[0123] Bei der H1-3-Kristallstruktur können, wie in Nicht-Patentdokument 3 offenbart, die Koordinaten von Kobalt und Sauerstoff in der Einheitszelle durch Co (0;0;0,42150±0,00016), O₁ (0;0;0,27671 ±0,00045) und O₂ (0;0;0,11535±0,00045) dargestellt werden. Bei O₁ und O₂ handelt es sich jeweils um ein Sauerstoffatom. Auf diese Weise wird die H1-3-Kristallstruktur durch eine Einheitszelle mit einem Kobaltatom und zwei Sauerstoffatomen dargestellt. Andererseits wird, wie später beschrieben, die Pseudo-Spinell-Kristallstruktur einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung vorzugsweise durch eine Einheitszelle mit einem Kobaltatom und einem Sauerstoffatom dargestellt. Das bedeutet, dass sich die Symmetrie zwischen Kobalt und Sauerstoff bei der Pseudo-Spinell-Struktur von derjenigen bei der H1-3-Struktur unterscheidet und dass eine Veränderung von der O3-Struktur zur Pseudo-Spinell-Struktur kleiner ist als zur H1-3-Struktur. Eine geeignete Einheitszelle zur Darstellung der Kristallstruktur des Positivelektrodenaktivmaterials kann beispielsweise derart ausgewählt werden, dass der GOF- (good of fitness) Wert bei einer XRD-Rietveld-Analyse kleiner wird.

[0124] Wenn eine Ladung mit hoher Spannung, bei der die Ladespannung in Bezug auf das Redoxpotential eines Lithiummetalls 4,6 V oder höher beträgt, oder eine Ladung mit einer großen Tiefe, bei der die Ladetiefe 0,8 oder mehr beträgt, und eine Entladung wiederholt werden, verändert sich die Kristallstruktur des Lithium-Kobalt-Oxids wiederholt zwischen der H1-3-Kristallstruktur und der R-3m- (O3-) Struktur im Entladezustand (d. h. nicht-gleichgewichtige Phasenverschiebung).

[0125] Zwischen diesen zwei Kristallstrukturen besteht jedoch eine große Abweichung der CoO₂-Schicht. Wie in **Fig. 5** durch eine gestrichelte Linie und einen Pfeil dargestellt, weicht die CoO₂-Schicht bei der H1-3-Kristallstruktur weitgehend von derjenigen bei der R-3m- (O3-) Struktur ab. Eine derartige dynamische Strukturveränderung kann die Stabilität der Kristallstruktur beeinträchtigen.

[0126] Außerdem ist auch die Differenz des Volumens groß. Die H1-3-Kristallstruktur und die O3-Kristallstruktur in einem Entladezustand, welche die gleiche Anzahl von Kobaltatomen enthalten, weisen eine Differenz des Volumens von 3,0 % oder mehr auf.

[0127] Zusätzlich ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass eine Struktur der H1-3-Kristallstruktur, bei der die CoO₂-Schichten wie bei P-3m1 (O1) kontinuierlich angeordnet sind, instabil ist.

[0128] Deswegen wird dann, wenn eine Ladung und Entladung mit hoher Spannung wiederholt wird, die Kristallstruktur des Lithium-Kobalt-Oxids gestört. Die Störung der Kristallstruktur verursacht eine Verschlechterung der Zyklusleistung. Dies wird davon ausgegangen, dass die Störung der Kristallstruktur die Anzahl von Stellen, an denen Lithium stabil existieren kann, verringert, was die Ein- und Auslagerung von Lithium schwierig macht.

[0129] Bei dem Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Abweichung der CoO₂-Schichten bei der Wiederholung einer Ladung und Entladung mit hoher Spannung verringert werden. Überdies kann eine Veränderung des Volumens verringert werden. Somit kann das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine ausgezeichnete Zyklusleistung erzielen. Das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann in einem Ladezustand mit hoher Spannung eine stabile Kristallstruktur aufweisen. Somit kann es bei dem Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weniger wahrscheinlich sein, dass dann, wenn der Ladezustand mit hoher Spannung beibehalten wird, ein Kurzschluss auftritt. In diesem Fall wird die Sicherheit weiter erhöht, was vorzuziehen ist.

[0130] Bei dem Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Differenz zwischen dem Volumen im ausreichend entladenen Zustand und demjenigen im mit hoher Spannung geladenen Zustand klein, wobei der Vergleich bezüglich einer Veränderung der Kristallstruktur für eine gleiche Anzahl von Übergangsmetallatomen angestellt wird.

[0131] **Fig. 4** zeigt Beispiele für die Kristallstrukturen des Positivelektrodenaktivmaterials **100** vor und nach der Ladung und Entladung.

[0132] Die Kristallstruktur mit einer Ladetiefe von 0 (in einem Entladezustand) in **Fig. 4** ist R-3m(O3) wie in **Fig. 5**. Andererseits umfasst das Positivelektrodenaktivmaterial **100** in dem Fall, in dem es eine ausreichend geladene Ladetiefe aufweist, einen Kristall mit einer Struktur, die sich von der H1-3-Kristallstruktur unterscheidet. Diese Kristallstruktur weist eine Raumgruppe R-3m auf und unterscheidet sich von einer Spinell-Kristallstruktur; jedoch bezieht sie sich auf eine Kristallstruktur, bei der Sauerstoff an Ionen, wie z. B. Kobalt und Magnesium, hexakoordiniert ist und die Anordnung der Kationen eine Symmetrie aufweist, die derjenigen der Spinell-Kristallstruktur ähnlich ist. Diese Struktur wird somit in dieser Beschreibung und dergleichen als Pseu-

do-Spinell-Kristallstruktur bezeichnet. Es sei angemerkt, dass bei der in **Fig. 4** dargestellten Pseudo-Spinell-Kristallstruktur kein Lithium dargestellt wird, um die Symmetrie der Kobaltatome und die Symmetrie der Sauerstoffatome zu veranschaulichen; zwischen den CoO_2 -Schichten befindet sich tatsächlich beispielsweise 20 Atom-% oder weniger Lithium im Verhältnis zu Kobalt. Sowohl bei der O3-Kristallstruktur als auch bei der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur befindet sich vorzugsweise eine sehr kleine Menge an Magnesium zwischen den CoO_2 -Schichten, d. h. an Lithiumstellen. An Sauerstoffstellen befindet sich vorzugsweise zufällig eine sehr kleine Menge eines Halogens, wie z. B. Fluor.

[0133] Es sei angemerkt, dass bei der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur Sauerstoff in einigen Fällen an ein leichtes Element, wie z. B. Lithium, tetrakoordiniert ist; auch in diesem Fall weist die Anordnung der Ionen eine Symmetrie auf, die derjenigen der Spinell-Kristallstruktur ähnlich ist.

[0134] Die Pseudo-Spinell-Kristallstruktur kann auch als Kristallstruktur betrachtet werden, die zufällig Li zwischen Schichten enthält aber einer CdCl_2 -Kristallstruktur ähnlich ist. Obwohl die Kristallstruktur, die der CdCl_2 -Kristallstruktur ähnlich ist, nahezu gleich einer Kristallstruktur eines Lithium-Nickel-Oxids ($\text{Li}_{0,06}\text{NiO}_2$) ist, das bis zu einer Ladetiefe von 0,94 geladen worden ist, ist es bekannt, dass reines Lithium-Kobalt-Oxid oder ein kobaltreiches Positivelektrodenaktivmaterial mit einer geschichteten Steinsalzstruktur üblicherweise keine solche Kristallstruktur aufweist.

[0135] Anionen eines geschichteten Steinsalzkristalls und Anionen eines Steinsalzkristalls bilden jeweils eine kubisch dichtest gepackte Struktur (kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur). Es wird angenommen, dass auch Anionen eines Pseudo-Spinellkristalls eine kubisch dichtest gepackte Struktur bilden. Wenn diese in Kontakt miteinander sind, gibt es eine Kristallebene, an der die Orientierungen der kubisch dichtest gepackten Strukturen, die aus Anionen bestehen, miteinander ausgerichtet sind. Es sei angemerkt, dass Raumgruppen des geschichteten Steinsalzkristalls und des Pseudo-Spinellkristalls $R-3m$ sind, die sich von Raumgruppen des Steinsalzkristalls, $Fm-3m$ (Raumgruppe eines allgemeinen Steinsalzkristalls) und $Fd-3m$ (Raumgruppe eines Steinsalzkristalls mit einfachster Symmetrie), unterscheidet; somit unterscheidet sich der Miller-Index der Kristallebene, der die vorstehenden Bedingungen in dem geschichteten Steinsalzkristall und dem Pseudo-Spinellkristall erfüllt, von demjenigen in dem Steinsalzkristall. In dieser Beschreibung wird in dem geschichteten Steinsalzkristall, dem Pseudo-Spinellkristall und dem Steinsalzkristall in einigen Fällen ein Zustand, in dem die Orientierungen der kubisch dichtest gepackten Strukturen, die aus Anionen bestehen, miteinander ausgerichtet sind, als Zustand bezeichnet, in dem die Kristallorientierungen im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind.

[0136] Bei dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** wird eine Veränderung der Kristallstruktur in dem Fall, in dem durch eine Ladung mit hoher Spannung viel Lithium ausgelagert wird, stärker unterdrückt als bei einem herkömmlichen Positivelektrodenaktivmaterial. Bei diesen Kristallstrukturen tritt, wie beispielsweise in **Fig. 4** durch eine gestrichelte Linie dargestellt, fast keine Abweichung der CoO_2 -Schichten auf.

[0137] Insbesondere weist die Struktur des Positivelektrodenaktivmaterials **100** auch bei hoher Ladespannung eine hohe Stabilität auf. Zum Beispiel umfasst das herkömmliche Positivelektrodenaktivmaterial in **Fig. 5** einen Bereich der Ladespannung, in dem auch bei einer Ladespannung, bei der die Kristallstruktur des Positivelektrodenaktivmaterials **100** zu der H1-3-Kristallstruktur wird, beispielsweise bei einer Spannung von ungefähr 4,6 V in Bezug auf das Potential des Lithiummetalls, die $R-3m$ - (O3-) Kristallstruktur beibehalten werden kann; überdies gibt es einen Bereich, in dem auch bei einer höheren Ladespannung, beispielsweise bei einer Spannung von ungefähr 4,65 V bis 4,7 V in Bezug auf das Potential des Lithiummetalls, die Pseudo-Spinell-Kristallstruktur erhalten werden kann. Wenn die Ladespannung weiter erhöht wird, kann ein H1-3-Kristall endlich beobachtet werden. Es sei angemerkt, dass es dann, wenn bei einer Sekundärbatterie beispielsweise Graphit als Negativelektrodenaktivmaterial verwendet wird, einen Bereich der Ladespannung, in dem beispielsweise auch bei einer Spannung der Sekundärbatterie von höher als oder gleich 4,3 V und niedriger als oder gleich 4,5 V die $R-3m$ - (O3-) Kristallstruktur beibehalten werden kann, sowie einen Bereich gibt, in dem auch bei einer höheren Ladespannung von beispielsweise höher als oder gleich 4,35 V und niedriger als oder gleich 4,55 V in Bezug auf das Potential des Lithiummetalls die Pseudo-Spinell-Kristallstruktur erhalten werden kann.

[0138] Bei dem Positivelektrodenaktivmaterial **100** wird daher die Kristallstruktur nicht so leicht gestört, selbst wenn eine Ladung und Entladung mit hoher Spannung wiederholt wird.

[0139] Es sei angemerkt, dass die Koordinaten von Kobalt und Sauerstoff in einer Einheitszelle der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur durch Co (0;0;0,5) bzw. O (0;0;x) dargestellt werden können, wobei $0,20 \leq x \leq 0,25$ gilt.

[0140] Magnesium, das sich in einer sehr kleinen Menge zufällig zwischen den CoO_2 -Schichten, d. h. an den Lithiumstellen, befindet, hat einen Effekt zur Unterdrückung einer Abweichung der CoO_2 -Schichten. Daher ist es wahrscheinlich, dass dann, wenn sich Magnesium zwischen den CoO_2 -Schichten befindet, die Pseudo-Spinell-Kristallstruktur erhalten wird. Somit verteilt sich Magnesium vorzugsweise im gesamten Teilchen des Positivelektrodenaktivmaterials **100**. Um Magnesium im gesamten Teilchen zu verteilen, wird vorzugsweise eine Wärmebehandlung im Herstellungsprozess des Positivelektrodenaktivmaterials **100** durchgeführt.

[0141] Wenn die Temperatur der Wärmebehandlung zu hoch ist, tritt jedoch eine Kationenmischung auf und erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass Magnesium in eine Kobaltstelle eintritt. Wenn Magnesium in der Kobaltstelle vorhanden ist, geht die Wirkung zur Beibehaltung der R-3m-Struktur verloren. Außerdem kann eine zu hohe Temperatur der Wärmebehandlung ungünstige Wirkungen beispielsweise zur Folge verursachen, dass Kobalt zweiwertig reduziert wird oder dass Lithium verdampft.

[0142] Daher wird es bevorzugt, dass vor der Wärmebehandlung zwecks der Verteilung von Magnesium im gesamten Teilchen eine Halogenverbindung, wie z. B. eine Fluorverbindung, dem Lithium-Kobalt-Oxid hinzugefügt wird. Wenn die Halogenverbindung hinzugefügt wird, verringert sich der Schmelzpunkt des Lithium-Kobalt-Oxids. Die Verringerung des Schmelzpunktes macht es einfach, bei einer Temperatur, bei der die Wahrscheinlichkeit für eine Kationenmischung gering ist, Magnesium im gesamten Teilchen zu verteilen. Ferner kann erwartet werden, dass das Vorhandensein der Fluorverbindung die Korrosionsbeständigkeit gegen Flusssäure erhöht, die durch Zersetzung einer Elektrolytlösung entsteht.

[0143] Es sei angemerkt, dass dann, wenn die Magnesiumkonzentration einen vorbestimmten Wert überschreitet, der Effekt zur Stabilisierung der Kristallstruktur kleiner werden kann. Das liegt vermutlich daran, dass Magnesium nicht nur in eine Lithiumstelle, sondern auch in eine Kobaltstelle eintritt.

<Ladeverfahren>

[0144] Eine Ladung mit hoher Spannung zur Beurteilung, ob es sich bei einem Verbundoxid um das Positivelektrodenaktivmaterial **100** einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt, kann beispielsweise unter Verwendung einer Knopfzelle (CR2032-Typ; Durchmesser: 20 mm; Höhe: 3,2 mm) mit einer Lithium-Gegenelektrode durchgeführt werden.

[0145] Insbesondere kann eine Positivelektrode verwendet werden, die hergestellt wird, indem ein Schlamm, in dem ein Positivelektrodenaktivmaterial, ein leitfähiges Additiv und ein Bindemittel vermischt sind, auf einen Positivelektrodenstromkollektor aus einer Aluminiumfolie aufgetragen wird.

[0146] Als Gegenelektrode kann Lithiummetall verwendet werden. Es sei angemerkt, dass sich dann, wenn ein anderes Material als das Lithiummetall für die Gegenelektrode verwendet wird, das Potential der Sekundärbatterie von dem Potential der Positivelektrode unterscheidet. In dieser Beschreibung und dergleichen bezeichnen „Spannung“ und „Potential“, wenn nicht anders angegeben, das Potential der Positivelektrode.

[0147] Als Elektrolyt, der in einer Elektrolytlösung enthalten ist, kann 1 mol/l Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) verwendet werden, und als Elektrolytlösung kann eine Lösung verwendet werden, in der Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von EC:DEC = 3:7 und 2 Gew.-% Vinylencarbonat (VC) vermischt sind.

[0148] Als Separator kann Polypropylen mit einer Dicke von 25 μm verwendet werden.

[0149] Eine Positivelektrodenode und eine Negativelektrodenode, die jeweils aus Edelstahl (SUS) ausgebildet sind, können verwendet werden.

[0150] Die Knopfzelle, die unter den vorstehenden Bedingungen hergestellt worden ist, wird bei 4,6 V und 0,5 C mit konstantem Strom geladen und wird dann mit konstanter Spannung geladen, bis der Stromwert 0,01 C erreicht. Es sei angemerkt, dass 1 C hier 137 mA/g entspricht. Die Temperatur beträgt 25 °C. Nach der derartigen Ladung wird die Knopfzelle in einem Handschuhkasten in einer Argonatmosphäre abgebaut, um die Positivelektrode zu entnehmen; auf diese Weise kann ein mit hoher Spannung geladenes Positivelektrodenaktivmaterial erhalten werden. Um bei nachfolgenden verschiedenen Analysen eine Reaktion mit einer äußeren Komponente zu unterdrücken, wird vorzugsweise eine Abdichtung in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Beispielsweise kann XRD in einem luftdichten Behälter in einer Argonatmosphäre durchgeführt werden.

<XRD>

[0151] Fig. 6 zeigt ideale Pulver-XRD-Muster mittels einer $\text{CuK}\alpha 1$ -Linie, die aus Modellen der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur und der H1-3-Kristallstruktur berechnet werden. Zum Vergleich werden auch ideale XRD-Muster gezeigt, die aus der Kristallstruktur von LiCoO_2 (O3) mit einer Ladetiefe von 0 und der Kristallstruktur von CoO_2 (O1) mit einer Ladetiefe von 1 berechnet werden. Es sei angemerkt, dass die Muster von LiCoO_2 (O3) und CoO_2 (O1) aus Kristallstrukturinformationen, die aus ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) (siehe Nicht-Patentdokument 5) genommen wurden, unter Verwendung von Reflex Powder Diffraction, das ein Modul von Materials Studio (BIOVIA) ist, erstellt wurden. Der Bereich von 2θ war von 15° bis 75° , „Step size“ war 0,01, die Wellenlänge $\lambda 1$ war $1,540562 \times 10^{-10}$ m, kein Wert wurde für $\lambda 2$ eingestellt, und „Monochromator“ wurde auf „single“ eingestellt. Das Muster der H1-3-Kristallstruktur wurde auf die gleiche Weise aus Kristallstrukturinformationen, die in Nicht-Patentdokument 3 offenbart sind, erstellt. Das Muster der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur wurde wie folgt erstellt: Aus einem XRD-Muster des Positivelektrodenaktivmaterials einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wurde die Kristallstruktur abgeschätzt, eine Anpassung wurde unter Verwendung von TOPAS ver. 3 (Kristallstruktur-Analysesoftware, hergestellt von Bruker Corporation) durchgeführt, und dann wurde ein XRD-Muster auf die vorstehend beschriebene Weise erstellt.

[0152] Bei der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur erscheinen, wie in Fig. 6 gezeigt, Beugungsspeaks bei $2\theta = 19,30 \pm 0,20^\circ$ (größer als oder gleich $19,10^\circ$ und kleiner als oder gleich $19,50^\circ$) und $2\theta = 45,55 \pm 0,10^\circ$ (größer als oder gleich $45,45^\circ$ und kleiner als oder gleich $45,65^\circ$). Insbesondere erscheinen scharfe Beugungsspeaks bei $2\theta = 19,30 \pm 0,10^\circ$ (größer als oder gleich $19,20^\circ$ und kleiner als oder gleich $19,40^\circ$) und $2\theta = 45,55 \pm 0,05^\circ$ (größer als oder gleich $45,50^\circ$ und kleiner als oder gleich $45,60^\circ$). Bei der H1-3-Kristallstruktur und der Kristallstruktur von CoO_2 (P-3m1, O1) erscheint jedoch kein Peak in diesen Positionen. Deshalb kann festgestellt werden, dass das Positivelektrodenaktivmaterial **100** einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dadurch gekennzeichnet ist, dass im mit hoher Spannung geladenen Zustand Peaks bei $2\theta = 19,30 \pm 0,20^\circ$ und $2\theta = 45,55 \pm 0,10^\circ$ erscheinen.

[0153] Das kann auch wie folgt ausgedrückt werden: Bei der Kristallstruktur mit einer Ladetiefe von 0 erscheint ein Beugungsspeak in XRD in einer Position, die in der Nähe der Position ist, in der ein Beugungsspeak bei der Kristallstruktur bei einer Ladung mit hoher Spannung erscheint. Insbesondere kann man sagen, dass die Differenz zwischen den Positionen, in denen zwei oder mehr, bevorzugt drei oder mehr Peaks der Hauptbeugungsspeaks der beiden Kristallstrukturen erscheinen, $2\theta = 0,7$ oder weniger, bevorzugt $2\theta = 0,5$ oder weniger ist.

[0154] Es sei angemerkt, dass, obwohl das Positivelektrodenaktivmaterial **100** einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bei einer Ladung mit hoher Spannung die Pseudo-Spinell-Kristallstruktur aufweist, das gesamte Teilchen nicht unbedingt die Pseudo-Spinell-Kristallstruktur aufweisen muss. Eine weitere Kristallstruktur kann ebenfalls enthalten sein, oder es kann teilweise amorph sein. Es sei angemerkt, dass dann, wenn die XRD-Muster einer Rietveld-Analyse unterzogen werden, der Anteil der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur bevorzugt größer als oder gleich 50 Gew.-%, stärker bevorzugt größer als oder gleich 60 Gew.-%, noch stärker bevorzugt größer als oder gleich 66 Gew.-% ist. Das Positivelektrodenaktivmaterial, in dem der Anteil der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur bevorzugt größer als oder gleich 50 Gew.-%, stärker bevorzugt größer als oder gleich 60 Gew.-%, noch stärker bevorzugt größer als oder gleich 66 Gew.-% ist, kann eine ausreichend ausgezeichnete Zyklusleistung aufweisen.

[0155] Ferner ist selbst nach den 100 oder mehr Zyklen der Ladung und Entladung vom Beginn der Messung der Anteil der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur bevorzugt größer als oder gleich 35 Gew.-%, stärker bevorzugt größer als oder gleich 40 Gew.-%, noch stärker bevorzugt größer als oder gleich 43 Gew.-%, wenn die Rietveld-Analyse durchgeführt wird.

[0156] Die Kristallitgröße der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur des Teilchens des Positivelektrodenaktivmaterials verringert sich nur auf ungefähr ein Zehntel derjenigen von LiCoO_2 (O3) in einem Entladezustand. Unter XRD-Messbedingungen, die denjenigen für die Positivelektrode vor der Ladung und Entladung gleich sind, kann daher ebenfalls nach der Ladung mit hoher Spannung ein deutlicher Peak der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur beobachtet werden. Im Gegensatz dazu verringert sich die Kristallitgröße des einfachen LiCoO_2 , das teilweise eine der Pseudo-Spinell-Kristallstruktur ähnliche Struktur aufweisen könnte, deren Peak breiter und kleiner ist. Die Kristallitgröße kann aus der Halbwertsbreite eines XRD-Peaks ermittelt werden.

<dQ/dVvsV-Kurve>

[0157] Wenn das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung mit hoher Spannung geladen und dann beispielsweise mit einer niedrigen Rate von 0,2 C oder weniger entladen wird, kann eine Veränderung der Spannung, die für den Zustand kurz vor dem Ende der Entladung charakteristisch ist, beobachtet werden. Diese Veränderung kann dadurch deutlich bestätigt werden, wenn sich mindestens ein Peak in einem Bereich von 3,5 V bis 3,9 V in einer dQ/dVvsV-Kurve, die aus einer Entladekurve erhalten wird, befindet.

[Ab-initio-Berechnung]

[0158] Als Nächstes wurde eine Veränderung der Stabilität oder dergleichen der Kristallstruktur des Positivelektrodenaktivmaterials einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, welche durch Hinzufügen von Magnesium verursacht wird, durch die Ab-initio-Berechnung geschätzt.

[0159] Bei jeder der O3-Kristallstruktur und der H1-3-Kristallstruktur wurde eine Veränderung der Energie in dem Fall, in dem Lithium ausgelagert wurde, durch die Ab-initio-Berechnung berechnet. Bei jeder der Kristallstrukturen wurde die Berechnung auch für den Fall durchgeführt, in dem 2 % Lithium an der Lithiumstelle durch Magnesium ersetzt wurden.

[0160] Ein Gitter und eine Atompositionen werden mittels der Ab-initio-Berechnung optimiert, um die Energie zu berechnen. Als Software wurde VASP (The Vienna Ab initio Simulation Package) verwendet. Als Funktional wurde LDA (lokale Dichtenäherung, Local density approximation) +U verwendet. Das U-Potential von Kobalt wurde auf 4,91 eingestellt. Als Pseudo-Potential der Elektronenzustände wurde ein Potential verwendet, das durch ein Projektor-Augmented-Wave- (PAW-) Verfahren erzeugt wurde. Die Cut-Off Energie wurde auf 600 eV eingestellt. Das Abtasten von K-Punkt wurde unter Verwendung einer Masche von $1 \times 1 \times 1$ durchgeführt. Hier kann bezüglich des U-Potentials auf Nicht-Patentdokumente 6 und 7 Bezug genommen werden.

[0161] Die Anzahl von Atomen, die für die Berechnung verwendet wurden, ist wie folgt: In dem Fall, in dem Magnesium nicht hinzugefügt wird, ist die Anzahl von Lithiumatomen (48-x), ist die Anzahl von Kobaltatomen 48 und ist die Anzahl von Sauerstoffatomen 96; und in dem Fall, in dem Magnesium hinzugefügt wird, ist die Anzahl von Lithiumatomen (47-x), ist die Anzahl von Magnesiumatomen 1, ist die Anzahl von Kobaltatomen 48 und ist die Anzahl von Sauerstoffatomen 96. Es sei angemerkt, dass x die Anzahl von ausgelagerten Lithiumatomen ist.

[0162] In dieser Beschreibung und dergleichen wird in einigen Fällen die auf diese Weise erhaltene Energie als Stabilisierungsenergie bezeichnet.

[0163] Die Energiedifferenz ΔE zwischen einem Kristallstrukturmodell, in dem eine Lithiumstelle durch ein Magnesiumatom ersetzt wird, und einem Kristallstrukturmodell, das durch Auslagerung von x Lithiumatomen aus dem ersten Kristallstrukturmodell erhalten wird, kann durch die folgende Formel 1 berechnet werden.

[Formel 1]

$$\Delta E = \left[\left\{ E_{\text{total}} \left(\text{Li}_{47-x}\text{Mg}_1\text{Co}_{48}\text{O}_{96} \right) + x \times R_{\text{atom}} \left(\text{Li} \right) \right\} - E_{\text{total}} \left(\text{Li}_{47}\text{Mg}_1\text{Co}_{48}\text{O}_{96} \right) \right] / 48 \quad (\text{Formel 1})$$

[0164] Hier bezeichnet $E_{\text{total}}(\text{Li}_{47}\text{Mg}_1\text{Co}_{48}\text{O}_{96})$ die Energie der Struktur, bei der ein Lithiumatom von $\text{Li}_{48}\text{Co}_{48}\text{O}_{96}$ durch Mg ersetzt wird, $E_{\text{total}}(\text{Li}_{47-x}\text{Mg}_1\text{Co}_{48}\text{O}_{96})$ bezeichnet die Energie der Struktur, bei der ein Lithiumatom von $\text{Li}_{48}\text{Co}_{48}\text{O}_{96}$ durch Mg ersetzt wird und x Lithiumatome ausgelagert werden, $E_{\text{atom}}(\text{Li})$ bezeichnet die Energie eines Lithiumatoms, $E_{\text{atom}}(\text{Co})$ bezeichnet die Energie eines Kobaltatoms und $E_{\text{atom}}(\text{Mg})$ bezeichnet die Energie eines Magnesiumatoms. Die vorstehende Formel 1 stellt das Kristallstrukturmodell dar, in dem ein Lithiumatom durch ein Magnesiumatom ersetzt wird, und eine ähnliche Berechnung wurde für ein Modell, in dem ein Lithiumatom nicht durch ein Magnesiumatom ersetzt wird, durchgeführt.

[0165] Fig. 7 und Fig. 8 zeigen Berechnungsergebnisse.

[0166] In Fig. 7A stellt die horizontale Achse den Belegungsgrad der Lithiumstelle dar, und die vertikale Achse stellt die Energiedifferenz ΔE dar. Fig. 7B ist ein Diagramm, in dem Differenzen zwischen der geraden Linie, die durch eine Strichpunktlinie in Fig. 7A gekennzeichnet ist und auf der die Energiedifferenz ΔE in dem Fall 6 eV ist, in dem der Belegungsgrad der Lithiumstelle 0 % ist, und den Berechnungsergebnissen auf der vertikalen

len Achse geplottet werden. Durch die Ladung einer Sekundärbatterie wird Lithium in dem Positivelektrodenaktivmaterial ausgelagert. Daher kann, indem die Energie, die durch die Verringerung des Belegungsgrads der Lithiumstelle erhalten wird, berechnet wird, der Zustand, in dem Lithium durch die Ladung ausgelagert wird, in Betracht gezogen werden.

[0167] Wie in **Fig. 7A** und **Fig. 7B** gezeigt, erhöht sich die Energiedifferenz ΔE , wenn sich der Belegungsgrad der Lithiumstelle verringert, was zur instabilen Kristallstruktur führt. Wie aus **Fig. 7B** ersichtlich, kreuzen sich die Energie der O3-Kristallstruktur und die Energie der H1-3-Kristallstruktur, was darauf hindeutet, dass eine Phasenverschiebung an der Kreuzung auftritt. Bei der Struktur, die durch die Ersetzung durch ein Magnesiumatom erhalten wird, ist der Belegungsgrad der Lithiumstelle, an der die Kreuzung der O3-Kristallstruktur und der H1-3-Kristallstruktur beobachtet wird, niedriger als derjenige bei der Struktur, bei der die Ersetzung durch ein Magnesiumatom nicht durchgeführt wird. Das heißt: Es wird darauf hingedeutet, dass eine größere Menge an Lithium ohne Phasenverschiebung ausgelagert werden kann.

[0168] Aus den Berechnungsergebnissen in **Fig. 7A** und **Fig. 7B** kann davon ausgegangen werden, dass das Hinzufügen von Magnesium eine stabile Ladung des Positivelektrodenaktivmaterials bei hoher Ladespannung ermöglicht.

[0169] In **Fig. 8** stellt die horizontale Achse den Belegungsgrad der Lithiumstelle dar, und die vertikale Achse stellt die Gitterkonstante der c-Achse dar. Wenn der Belegungsgrad der Lithiumstelle verringert wird, wird die Gitterkonstante der c-Achse erhöht und dann verringert.

[0170] **Fig. 9** zeigt die Beziehung zwischen dem Wert der c-Achse, der aus dem Messwert durch XRD berechnet wird, und dem Belegungsgrad der Lithiumstelle in dem Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Hier wurde die theoretische Kapazität eines Lithium-Kobalt-Oxids auf 274 mAh/g eingestellt. **Fig. 9** zeigt die Übereinstimmung der Berechnungsergebnisse mit dem Phänomen.

[0171] Diese Ausführungsform kann in einer geeigneten Kombination mit einer der anderen Ausführungsformen implementiert werden.

(Ausführungsform 2)

[0172] Bei dieser Ausführungsform wird ein Beispiel für ein Herstellungsverfahren des Positivelektrodenaktivmaterials einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschrieben.

[Beispiel für ein Herstellungsverfahren des Positivelektrodenaktivmaterials]

[0173] Als Nächstes wird ein Beispiel für ein Herstellungsverfahren des Positivelektrodenaktivmaterials einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung anhand von **Fig. 10** beschrieben.

<Schritt S11 >

[0174] Als Schritt S11 werden zuerst eine Halogenquelle, wie z. B. eine Fluorquelle oder eine Chlorquelle, und eine Magnesiumquelle, die Materialien einer Mischung 902 sind, vorbereitet. Zusätzlich zu diesen kann eine Lithiumquelle vorbereitet werden.

[0175] Als Fluorquelle kann beispielsweise Lithiumfluorid, Magnesiumfluorid oder dergleichen verwendet werden. Insbesondere wird Lithiumfluorid bevorzugt, da es einen relativ niedrigen Schmelzpunkt von 848 °C aufweist und sich leicht in einem Glühschritt auflöst, der später beschrieben wird. Als Chlorquelle kann beispielsweise Lithiumchlorid, Magnesiumchlorid oder dergleichen verwendet werden. Als Magnesiumquelle kann beispielsweise Magnesiumfluorid, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid, Magnesiumcarbonat oder dergleichen verwendet werden. Als Lithiumquelle kann beispielsweise Lithiumfluorid oder Lithiumcarbonat verwendet werden. Das heißt, dass Lithiumfluorid sowohl als Lithiumquelle als auch als Fluorquelle verwendet werden kann. Ebenfalls kann Magnesiumfluorid sowohl als Fluorquelle als auch als Magnesiumquelle verwendet werden.

[0176] Bei dieser Ausführungsform wird als Fluorquelle Lithiumfluorid LiF vorbereitet, und als Fluorquelle und Magnesiumquelle wird Magnesiumfluorid MgF_2 vorbereitet. Wenn Lithiumfluorid LiF und Magnesiumfluorid MgF_2 in einem Molverhältnis von ungefähr $LiF:MgF_2 = 65:35$ vermischt werden, wird der Effekt zur Verringerung des Schmelzpunktes maximiert (Nicht-Patentdokument 4). Andererseits gibt es dann, wenn die Menge an Lithiumfluorid groß ist, eine Sorge, dass sich aufgrund des überschüssigen Lithiums die Zyklusleistung

verschlechtert. Für das Molverhältnis von Lithiumfluorid LiF zu Magnesiumfluorid MgF_2 gilt somit bevorzugt $\text{LiF}:\text{MgF}_2 = x:1$ ($0 \leq x \leq 1,9$), stärker bevorzugt $\text{LiF}:\text{MgF}_2 = x:1$ ($0,1 \leq x \leq 0,5$), noch stärker bevorzugt $\text{LiF}:\text{MgF}_2 = x:1$ ($x = 0,33$ oder in der Nähe davon). Es sei angemerkt, dass sich der Begriff „in der Nähe“ in dieser Beschreibung und dergleichen auf einen Wert bezieht, der mehr als das 0,9-Fache und weniger als das 1,1-Fache eines gegebenen Wertes ist.

[0177] Wenn ein anschließender Misch- und Pulverisierungsschritt durch ein Nassverfahren durchgeführt wird, wird ein Lösungsmittel vorbereitet. Als Lösungsmittel kann ein Keton, wie z. B. Aceton, ein Alkohol, wie z. B. Ethanol oder Isopropanol, Ether, Dioxan, Acetonitril, N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) oder dergleichen verwendet werden. Vorzugsweise wird ein aprotisches Lösungsmittel verwendet, das mit geringerer Wahrscheinlichkeit mit Lithium reagiert. Bei dieser Ausführungsform wird Aceton verwendet.

<Schritt S12>

[0178] Als Nächstes werden als Schritt S12 die vorstehenden Materialien der Mischung 902 vermischt und pulverisiert. Das Mischen kann zwar entweder durch ein Trockenverfahren oder ein Nassverfahren durchgeführt werden, aber ein Nassverfahren wird bevorzugt, da die Materialien feiner pulverisiert werden können. Beispielsweise kann eine Kugelmühle oder eine Perlmühle für das Mischen verwendet werden. Wenn eine Kugelmühle verwendet wird, werden vorzugsweise zum Beispiel Zirkonia-Kugeln als Medium verwendet. Dieser Misch- und Pulverisierungsschritt wird vorzugsweise ausreichend durchgeführt, um die Mischung 902 fein zu pulverisieren.

<Schritt S13>

[0179] In Schritt S13 werden dann die Materialien, die in dem vorstehenden Schritt vermischt und gemahlen worden sind, gesammelt, um die Mischung 902 zu erhalten.

[0180] Die Mischung 902 weist beispielsweise einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser (D50) von bevorzugt größer als oder gleich 600 nm und kleiner als oder gleich 20 μm , stärker bevorzugt größer als oder gleich 1 μm und kleiner als oder gleich 10 μm auf. Die auf diese Weise fein pulverisierte Mischung 902 erleichtert, dass die Mischung 902 gleichmäßig auf eine Oberfläche eines Teilchens eines Verbundoxids, das Lithium, ein Übergangsmetall und Sauerstoff enthält, aufgetragen wird, wenn sie mit dem Verbundoxid in einem späteren Schritt vermischt wird. Wenn die Mischung 902 gleichmäßig auf der Oberfläche des Teilchens des Verbundoxids aufgetragen ist, können sich Halogen und Magnesium nach einer Erwärmung leicht im Oberflächenteil des Teilchens des Verbundoxids verteilen, was vorzuziehen ist. Wenn der Oberflächenteil einen Bereich umfasst, der weder Halogen noch Magnesium enthält, könnte es schwierig sein, in einem Ladezustand die vorstehend beschriebene Pseudo-Spinell-Kristallstruktur zu erhalten.

[0181] Als Nächstes wird in Schritten S21 bis S24 das Verbundoxid, das das Metall A, das Metall M und Sauerstoff enthält, erhalten.

<Schritt S21 >

[0182] Zuerst werden als Schritt S21 eine Quelle des Metalls A und eine Quelle des Metalls M als Materialien des Verbundoxids, das das Metall A, das Metall M und Sauerstoff enthält, vorbereitet.

[0183] Ein Beispiel, in dem Lithium als Metall A verwendet wird, wird beschrieben. Als Lithiumquelle kann beispielsweise Lithiumcarbonat oder Lithiumfluorid verwendet werden.

[0184] Als Metall M kann beispielsweise mindestens eines von Kobalt, Mangan und Nickel verwendet werden.

[0185] Wenn die geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur für das Positivelektrodenaktivmaterial eingesetzt wird, kann es sich bei dem Materialverhältnis um ein Mischverhältnis von Kobalt zu Mangan zu Nickel handeln, in dem die geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur erhalten werden kann. Diesen Übergangsmetallen kann Aluminium hinzugefügt werden, solange die geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur erhalten werden kann.

[0186] Als Quelle des Metalls M kann ein Oxid, ein Hydroxid oder dergleichen des Metalls, das als Beispiel für das Metall M beschrieben worden ist, verwendet werden. Als Kobaltquelle kann beispielsweise Kobaltoxid oder Kobalthydroxid verwendet werden. Als Manganquelle kann Manganoxid, Manganhydroxid oder dergleichen

verwendet werden. Als Nickelquelle kann Nickeloxid, Nickelhydroxid oder dergleichen verwendet werden. Als Aluminiumquelle kann Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder dergleichen verwendet werden.

<Schritt S22>

[0187] Als Nächstes werden als Schritt S22 die Quelle des Metalls A und die Quelle des Metalls M vermischt. Das Mischen kann entweder durch ein Trockenverfahren oder ein Nassverfahren durchgeführt werden. Beispielsweise kann eine Kugelmühle oder eine Perlmühle für das Mischen verwendet werden. Wenn eine Kugelmühle verwendet wird, werden vorzugsweise zum Beispiel Zirkonia-Kugeln als Medium verwendet.

<Schritt S23>

[0188] Als Nächstes werden als Schritt S23 die in dem vorstehenden Schritt vermischten Materialien erwärmt. Dieser Schritt wird gegebenenfalls als Backen oder erste Erwärmung bezeichnet, um diesen Schritt von einem nachstehenden Erwärmungsschritt zu unterscheiden. Die Erwärmung wird bevorzugt bei höher als oder gleich 800 °C und niedriger als 1100 °C, stärker bevorzugt bei höher als oder gleich 900 °C und niedriger als oder gleich 1000 °C, noch stärker bevorzugt bei ungefähr 950 °C durchgeführt. Wenn die Temperatur zu niedrig ist, könnten die Zersetzung und die Schmelzung von Ausgangsmaterialien unzureichend sein. Wenn andererseits die Temperatur zu hoch ist, könnte beispielsweise das Metall, das als Metall M verwendet wird und eine Redoxreaktion verursacht, übermäßig reduziert werden oder könnte das Metall A verdampfen, was zu einem Defekt führen könnte. Wenn beispielsweise Kobalt als Metall M verwendet wird, kann ein Defekt, dass Kobalt eine Valenz von 2 aufweist, entstehen.

[0189] Die Erwärmungszeit ist vorzugsweise länger als oder gleich 2 Stunden und kürzer als oder gleich 20 Stunden. Das Backen wird vorzugsweise in einer Atmosphäre, die nur wenig Wasser enthält (beispielsweise mit einem Taupunkt von niedriger als oder gleich -50 °C, bevorzugt niedriger als oder gleich -100 °C), wie z. B. in trockener Luft, durchgeführt. Beispielsweise wird die Erwärmung bei 1000 °C 10 Stunden lang durchgeführt, wobei vorzuziehen ist, dass die Temperatur mit einer Rate von 200 °C/h erhöht wird und dass die Durchflussrate der trockenen Atmosphäre auf 10 l/min eingestellt wird. Danach können die erwärmten Materialien auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Die Zeit, die gebraucht wird, um die Temperatur von einer bestimmten Temperatur auf Raumtemperatur zu verringern, ist vorzugsweise zum Beispiel länger als oder gleich 10 Stunden und kürzer als oder gleich 50 Stunden.

[0190] Es sei angemerkt, dass die Abkühlung auf Raumtemperatur in Schritt S23 nicht notwendig ist. Solange die anschließenden Schritte, nämlich Schritt S24 und Schritte S31 bis S33, problemlos durchgeführt werden können, kann die Abkühlung auf eine Temperatur, die höher ist als Raumtemperatur, durchgeführt werden.

[0191] Es sei angemerkt, dass das in dem Positivelektrodenaktivmaterial zu enthaltende Metall in den vorstehenden Schritten S22 und S23 eingeführt werden kann, oder das Metall kann teilweise in Schritten S41 bis S44 eingeführt werden, die später beschrieben werden. Insbesondere wird ein Metall M1 (M1 ist ein oder mehrere Metalle, die aus Kobalt, Mangan, Nickel und Aluminium ausgewählt werden) in Schritten S22 und S23 eingeführt, und ein Metall M2 (M2 ist beispielsweise ein oder mehrere Metalle, die aus Mangan, Nickel und Aluminium ausgewählt werden) wird in Schritten S41 bis S44 eingeführt. Indem das Metall M1 und das Metall M2 auf diese Weise in getrennten Schritten eingeführt werden, kann das Profil in Tiefenrichtung jedes Metalls variieren. Beispielsweise kann die Konzentration des Metalls M2 im Oberflächenteil des Teilchens im Vergleich zu derjenigen im Innenteil erhöht werden. Das Verhältnis der Anzahl von Atomen des Metalls M2 zu der Anzahl von Atomen des Metalls M1 kann im Oberflächenteil höher sein als im Innenteil.

[0192] Bei dem Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise Kobalt als Metall M1 ausgewählt und werden Nickel und Aluminium als Metall M2 ausgewählt.

<Schritt S24>

[0193] Als Nächstes werden als Schritt S24 die Materialien, die in dem vorstehenden Schritt gebacken worden sind, gesammelt, um das Verbundoxid, das das Metall A, das Metall M und Sauerstoff enthält, zu erhalten. Insbesondere wird Lithium-Kobalt-Oxid, Lithium-Mangan-Oxid, Lithium-Nickel-Oxid, Lithium-Kobalt-Oxid, in dem ein Teil von Kobalt durch Mangan ersetzt ist, Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid oder dergleichen erhalten.

[0194] In Schritt S24 kann auch ein im Voraus hergestelltes Verbundoxid, das das Metall A, das Metall M und Sauerstoff enthält, verwendet werden. In diesem Fall können Schritte S21 bis S23 weggelassen werden.

[0195] Als im Voraus hergestelltes Verbundoxid kann beispielsweise ein Lithium-Kobalt-Oxid-Teilchen, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (Produktname: CELLSEED C-10N), verwendet werden. Bei diesem Teilchen handelt es sich um ein Lithium-Kobalt-Oxid, das einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser (D50) von ungefähr 12 µm aufweist und in dem bei einer Verunreinigungsanalyse durch Massenspektrometrie mit Glimmentladung (GD-MS) die Magnesiumkonzentration und die Fluorkonzentration jeweils 50 ppm Gew. oder niedriger betragen, die Calciumkonzentration, die Aluminiumkonzentration und die Siliziumkonzentration jeweils 100 ppm Gew. oder niedriger betragen, die Nickelkonzentration 150 ppm Gew. oder niedriger beträgt, die Schwefelkonzentration 500 ppm Gew. oder niedriger beträgt, die Arsenkonzentration 1100 ppm Gew. oder niedriger beträgt und die Konzentration eines Elements, das sich von Lithium, Kobalt und Sauerstoff unterscheidet, 150 ppm Gew. oder niedriger beträgt.

[0196] Alternativ kann ein Lithium-Kobalt-Oxid-Teilchen, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD. (Produktname: CELLSEED C-5H), verwendet werden. Bei diesem Teilchen handelt es sich um ein Lithium-Kobalt-Oxid, das einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser (D50) von ungefähr 6,5 µm aufweist und in dem bei einer Verunreinigungsanalyse durch GD-MS die Konzentration eines Elements, das sich von Lithium, Kobalt und Sauerstoff unterscheidet, gleich oder niedriger als diejenige in C-10N ist.

[0197] Bei dieser Ausführungsform wird Kobalt als Metall M verwendet, und es wird das im Voraus hergestellte Lithium-Kobalt-Oxid-Teilchen (CELLSEED C-10N, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) verwendet.

<Schritt S31>

[0198] Als Nächstes werden als Schritt S31 die Mischung 902 und das in Schritt S24 erhaltene Verbundoxid vermischt. Das Verhältnis der Anzahl TM von Atomen des Übergangsmetalls in dem Verbundoxid, das Lithium, das Übergangsmetall und Sauerstoff enthält, zu der Anzahl Mg_{Mix1} von Magnesiumatomen, die in der Mischung 902 enthalten sind, ist bevorzugt $TM:Mg_{Mix1} = 1:y$ ($0,001 \leq y \leq 0,06$), stärker bevorzugt $TM:Mg_{Mix1} = 1:y$ ($0,003 \leq y \leq 0,03$).

[0199] Das Mischen in Schritt S31 wird vorzugsweise unter milderer Bedingungen durchgeführt als das Mischen in Schritt S12, damit das Teilchen des Verbundoxids nicht beschädigt wird. Beispielsweise werden Bedingungen bevorzugt, bei denen die Drehzahl kleiner oder die Zeit kürzer ist als beim Mischen in Schritt S12. Zudem kann man sagen, dass Bedingungen eines Trockenverfahrens milder sind als diejenigen eines Nassverfahrens. Beispielsweise kann eine Kugelmühle oder eine Perlmühle für das Mischen verwendet werden. Wenn eine Kugelmühle verwendet wird, werden vorzugsweise zum Beispiel Zirkonia-Kugeln als Medium verwendet.

<Schritt S32>

[0200] Als Nächstes werden als Schritt S32 die Materialien, die in dem vorstehenden Schritt vermischt worden sind, gesammelt, um die Mischung 903 zu erhalten.

[0201] Es sei angemerkt, dass bei dieser Ausführungsform das Verfahren beschrieben wird, bei dem die Mischung aus Lithiumfluorid und Magnesiumfluorid dem Lithium-Kobalt-Oxid mit weniger Verunreinigungen hinzugefügt wird; jedoch ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht darauf beschränkt. Statt der Mischung 903 in Schritt S33 kann eine Mischung verwendet werden, die erhalten wird, indem eine Magnesiumquelle und eine Fluorquelle einem Ausgangsmaterial eines Lithium-Kobalt-Oxids hinzugefügt werden und eine resultierende Mischung gebacken wird. Dieses Verfahren, bei dem es unnötig ist, Schritte S11 bis S14 und Schritte S21 bis S24 getrennt durchzuführen, ist einfach und weist eine hohe Produktivität auf.

[0202] Alternativ kann ein Lithium-Kobalt-Oxid, dem Magnesium und Fluor im Voraus hinzugefügt worden sind, zum Einsatz kommen. Wenn ein Lithium-Kobalt-Oxid, dem Magnesium und Fluor hinzugefügt sind, verwendet wird, können die Schritte bis zu Schritt S32 weggelassen werden, was einfacher ist.

[0203] Ferner können dem Lithium-Kobalt-Oxid, dem Magnesium und Fluor im Voraus hinzugefügt worden sind, eine Magnesiumquelle und eine Fluorquelle hinzugefügt werden.

<Schritt S33>

[0204] Als Nächstes wird als Schritt S33 die Mischung 903 erwärmt. Dieser Schritt wird gegebenenfalls als Glühen oder zweite Erwärmung bezeichnet, um diesen Schritt von dem vorstehenden Erwärmungsschritt zu unterscheiden.

[0205] Das Glühen wird vorzugsweise für eine angemessene Zeit bei einer angemessenen Temperatur durchgeführt. Die angemessene Temperatur und die angemessene Zeit hängen von den Bedingungen ab, wie z. B. der Größe und der Zusammensetzung des Teilchens des Verbundoxids in Schritt S24, das Lithium, das Übergangsmetall und Sauerstoff enthält. Wenn das Teilchen klein ist, wird in einigen Fällen eine niedrigere Temperatur oder eine kürzere Zeit bevorzugt als im Falle eines großen Teilchens.

[0206] Wenn beispielsweise der durchschnittliche Teilchendurchmesser (D50) des Teilchens in Schritt S24 ungefähr 12 µm beträgt, ist die Glüh Temperatur vorzugsweise zum Beispiel höher als oder gleich 600 °C und niedriger als oder gleich 950 °C. Die Glühzeit ist bevorzugt zum Beispiel länger als oder gleich 3 Stunden, stärker bevorzugt länger als oder gleich 10 Stunden, noch stärker bevorzugt länger als oder gleich 60 Stunden.

[0207] Andererseits ist dann, wenn der durchschnittliche Teilchendurchmesser (D50) des Teilchens in Schritt S24 ungefähr 5 µm beträgt, die Glüh Temperatur vorzugsweise zum Beispiel höher als oder gleich 600 °C und niedriger als oder gleich 950 °C. Die Glühzeit ist bevorzugt zum Beispiel länger als oder gleich 1 Stunde und kürzer als oder gleich 10 Stunden, stärker bevorzugt ungefähr 2 Stunden.

[0208] Die Zeit zur Verringerung der Temperatur nach dem Glühen ist vorzugsweise zum Beispiel länger als oder gleich 10 Stunden und kürzer als oder gleich 50 Stunden.

[0209] In Schritt S33 könnten dann, wenn die Glüh Temperatur zu hoch ist, die Teilchen gesintert werden.

[0210] Es wird davon ausgegangen, dass dann, wenn die Mischung 903 gegläht wird, zuerst ein einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweisendes Material (z. B. Lithiumfluorid; Schmelzpunkt: 848 °C) der Mischung 902 geschmolzen wird und sich im Oberflächenteil des Teilchens des Verbundoxids verteilt. Nun wird vermutet, dass der Schmelzpunkt eines anderen Materials dann aufgrund des geschmolzenen Materials verringert wird und das andere Material geschmolzen wird. Beispielsweise wird davon ausgegangen, dass Magnesiumfluorid (Schmelzpunkt: 1263 °C) geschmolzen wird und sich im Oberflächenteil des Teilchens des Verbundoxids verteilt.

[0211] Es wird davon ausgegangen, dass die in der Mischung 902 enthaltenen Elemente, die sich im Oberflächenteil verteilen, dann in dem Verbundoxid, das Lithium, das Übergangsmetall und Sauerstoff enthält, einen Mischkristall bilden.

[0212] Die in der Mischung 902 enthaltenen Elemente diffundieren schneller im Oberflächenteil des Teilchens des Verbundoxids und in der Nähe der Korngrenze als im Innenteil. Die Magnesium- und Halogenkonzentrationen sind demzufolge höher im Oberflächenteil und in der Nähe der Korngrenze als im Innenteil. Wenn die Magnesiumkonzentration im Oberflächenteil und in der Nähe der Korngrenze hoch ist, kann eine Veränderung der Kristallstruktur effektiver unterdrückt werden, was später beschrieben wird.

<Schritt S34>

[0213] Als Nächstes werden als Schritt S34 die Materialien, die in dem vorstehenden Schritt gegläht worden sind, gesammelt, um ein zweites Verbundoxid zu erhalten.

[0214] Als Nächstes wird das in Schritt S34 erhaltene Verbundoxid einer weiteren Behandlung unterzogen. Hier wird eine Behandlung zum Hinzufügen des Metalls M2 durchgeführt. Diese Behandlung wird nach Schritt S24 durchgeführt, wodurch die Konzentration des Metalls M2 im Oberflächenteil des Teilchens des Positivelektrodenaktivmaterials im Vergleich zu im Innenteil erhöht werden kann, was vorzuziehen ist.

[0215] Das Metall M2 kann beispielsweise hinzugefügt werden, indem in Schritt S31 ein Material, das das Metall M2 enthält, zusammen mit der Mischung 902 und dergleichen vermischt wird. In diesem Fall kann die Anzahl von Schritten verringert werden, um den Prozess zu vereinfachen, was vorzuziehen ist.

[0216] Als Alternative kann ein Schritt zum Hinzufügen des Metalls M2 nach Schritten S31 bis S33 durchgeführt werden, was nachfolgend beschrieben wird. In diesem Fall kann beispielsweise eine Bildung einer Verbindung aus Magnesium und dem Metall M2 in einigen Fällen unterdrückt werden.

[0217] In nachstehenden Schritten S41 bis S43 wird das Metall M2 dem Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hinzugefügt. Das Metall M2 kann beispielsweise durch ein Flüssigphasenverfahren, wie typischerweise ein Sol-Gel-Verfahren, ein Festphasenverfahren, ein Sputterverfahren, ein Verdampfungsverfahren, ein chemisches Gasphasenabscheidungs- (chemical vapor deposition, CVD-) Verfahren, ein Puls laserabscheidungs- (pulsed laser deposition, PLD-) Verfahren oder dergleichen hinzugefügt werden.

<Schritt S41 >

[0218] Als Schritt S41 wird zuerst eine Metallquelle vorbereitet. Wenn ein Sol-Gel-Verfahren zum Einsatz kommt, wird auch ein Lösungsmittel für das Sol-Gel-Verfahren vorbereitet. Als Metallquelle kann ein Metallalkoxid, ein Metallhydroxid, ein Metalloxid oder dergleichen verwendet werden. Wenn es sich bei dem Metall M2 um Aluminium handelt, kann beispielsweise die Anzahl von Kobaltatomen, die in dem Lithium-Kobalt-Oxid enthalten sind, auf 1 eingestellt werden und kann der relative Wert der Anzahl von Aluminiumatomen in der Metallquelle größer als oder gleich 0,005 und kleiner als oder gleich 0,02 sein. Wenn das Metall M2 zusätzlich zu Aluminium Nickel enthält, kann beispielsweise die Anzahl von Kobaltatomen, die in dem Lithium-Kobalt-Oxid enthalten sind, auf 1 eingestellt werden und kann der relative Wert der Anzahl von Nickelatomen in der Metallquelle größer als oder gleich 0,0005 und kleiner als oder gleich 0,02 sein.

[0219] Hier wird ein Beispiel gezeigt, in dem ein Sol-Gel-Verfahren zum Einsatz kommt und Aluminiumisopropoxid und Isopropanol als Metallquelle bzw. Lösungsmittel verwendet werden (Schritt S41 in **Fig. 10**).

<Schritt S42>

[0220] Als Nächstes wird als Schritt S42 Aluminiumalkoxid in Alkohol aufgelöst, und dann wird das Lithium-Kobalt-Oxid-Teilchen mit diesem vermischt.

[0221] Als Nächstes wird die Mischlösung aus der Alkohollösung des Metallalkoxids und dem Teilchen des Lithium-Kobalt-Oxids in einer Wasserdampf enthaltenden Atmosphäre gerührt. Das Rühren kann beispielsweise mit einem Magnetrührer durchgeführt werden. Die Rührzeit ist nicht begrenzt, solange Wasser und das Metallalkoxid in der Atmosphäre eine Hydrolyse- und Polykondensationsreaktion herbeiführen. Zum Beispiel kann das Rühren bei 25 °C und einer Feuchtigkeit von 90 %RH (relative Feuchtigkeit) 4 Stunden lang durchgeführt werden. Das Rühren kann auch in einer Atmosphäre, in der weder die Feuchtigkeit noch die Temperatur gesteuert werden, wie z. B. in einer Luftatmosphäre in einem Abzug, durchgeführt werden. In diesem Fall wird die Rührzeit vorzugsweise verlängert; beispielsweise kann das Rühren bei Raumtemperatur für 12 Stunden oder länger durchgeführt werden.

[0222] Wenn Wasserdampf und das Metallalkoxid in der Atmosphäre miteinander reagieren, kann eine Sol-Gel-Reaktion im Vergleich zu dem Fall, in dem flüssiges Wasser hinzugefügt wird, langsamer ablaufen. Wenn das Metallalkoxid und Wasser bei Raumtemperatur miteinander reagieren, kann beispielsweise eine Sol-Gel-Reaktion im Vergleich zu dem Fall, in dem eine Erwärmung bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes des Alkohols, der ein Lösungsmittel ist, durchgeführt wird, langsamer ablaufen. Wenn eine Sol-Gel-Reaktion langsam abläuft, kann eine qualitativ hochwertige Beschichtungsschicht mit gleichmäßiger Dicke ausgebildet werden.

[0223] Wenn beispielsweise Aluminium als Metall M2 hinzugefügt wird, ist der relative Wert der Anzahl von Atomen des Metalls M2 in Bezug auf die Summe von dem Metall M1 und dem Metall M2 z. B. bevorzugt größer als oder gleich 0,0005 und kleiner als oder gleich 0,02, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,015, noch stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,009. Wenn Nickel als Metall M2 hinzugefügt wird, ist der relative Wert der Anzahl von Atomen des Metalls M2 in Bezug auf die Summe von dem Metall M1 und dem Metall M2 bevorzugt größer als oder gleich 0,0005 und kleiner als oder gleich 0,02, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,015, noch stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,009.

<Schritt S43>

[0224] Als Nächstes wird als Schritt S43 aus der Mischlösung, die der vorstehenden Behandlung unterzogen worden ist, ein Niederschlag gesammelt, und der gesammelte Rückstand wird getrocknet, so dass eine Mischung 904 erhalten wird. Als Sammelverfahren des Niederschlags können Filtration, Zentrifugation, Verdampfung und Trocknung oder dergleichen verwendet werden. Der Niederschlag kann mit einem Alkohol gewaschen werden, der dem Lösungsmittel gleich ist, in das das Metallalkoxid aufgelöst worden ist. Der Trocknungsprozess kann beispielsweise bei 80 °C für länger als oder gleich 1 Stunde und kürzer als oder gleich 4 Stunden im Vakuum oder mit Umluft durchgeführt werden. Es sei angemerkt, dass dann, wenn Verdampfung und Trocknung zum Einsatz kommen, die Trennung des Lösungsmittels von dem Niederschlag nicht notwendigerweise in diesem Schritt durchgeführt werden muss; beispielsweise kann der Niederschlag im nächsten Backschritt (Schritt S44) gesammelt werden.

<Schritt S44>

[0225] Als Nächstes wird als Schritt S44 die erhaltene Mischung 904 gebacken.

[0226] Bezüglich der Backzeit ist die Retentionszeit bei einer Temperatur innerhalb eines bestimmten Bereichs bevorzugt länger als oder gleich 1 Stunde und kürzer als oder gleich 50 Stunden, stärker bevorzugt länger als oder gleich 2 Stunden und kürzer als oder gleich 20 Stunden. Wenn die Backzeit zu kurz ist, kann die Kristallinität der das Metall M2 enthaltenden Verbindung, die im Oberflächenteil ausgebildet wird, in einigen Fällen niedrig sein. In anderen Fällen kann das Metall M2 nicht ausreichend diffundieren. In anderen Fällen kann eine organische Substanz auf der Oberfläche verbleiben. Wenn die Backzeit zu lang ist, könnte jedoch das Metall M2 übermäßig diffundieren, so dass dessen Konzentration im Oberflächenteil und in der Nähe der Kristallkorngrenze abnehmen könnte. Außerdem verringert sich die Produktivität.

[0227] 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 920 °C, noch stärker bevorzugt höher als oder gleich 800 °C und niedriger als oder gleich 900 °C. Wenn die bestimmte Temperatur zu niedrig ist, kann die Kristallinität der das Metall M2 enthaltenden Verbindung, die im Oberflächenteil ausgebildet wird, in einigen Fällen niedrig sein. In anderen Fällen kann das Metall M2 nicht ausreichend diffundieren. In anderen Fällen kann eine organische Substanz auf der Oberfläche verbleiben.

[0228] Das Backen wird vorzugsweise in einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre durchgeführt. Wenn der Sauerstoffpartialdruck niedrig ist, soll die Backtemperatur niedriger sein, um eine Reduktion von Co zu verhindern.

[0229] Bei dieser Ausführungsform beträgt die bestimmte Temperatur 850 °C und wird 2 Stunden lang gehalten, wobei die Temperatur mit einer Rate von 200 °C/h erhöht wird und die Durchflussrate von Sauerstoff 10 l/min beträgt.

[0230] Bei der Abkühlung nach dem Backen ist die Abkühlzeit vorzugsweise lang, so dass die Kristallstruktur leicht stabilisiert werden kann. Die Zeit, die gebraucht wird, um die Temperatur von der bestimmten Temperatur auf Raumtemperatur zu verringern, ist vorzugsweise zum Beispiel länger als oder gleich 10 Stunden und kürzer als oder gleich 50 Stunden. Dabei ist die Backtemperatur in Schritt S44 vorzugsweise niedriger als die Backtemperatur in Schritt S33.

<Schritt S45>

[0231] Als Nächstes werden als Schritt S45 die abgekühlten Teilchen gesammelt, so dass das Positivelektrodenaktivmaterial **100** einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ausgebildet werden kann. Dabei werden die gesammelten Teilchen vorzugsweise durch ein Sieb geleitet.

[0232] Diese Ausführungsform kann in einer geeigneten Kombination mit einer der anderen Ausführungsformen implementiert werden.

(Ausführungsform 3)

[0233] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für Materialien beschrieben, die für eine Sekundärbatterie verwendet werden können, die das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial enthält.

<Strukturbeispiel 1 einer Sekundärbatterie>

[0234] Im Folgenden wird als Beispiel eine Sekundärbatterie beschrieben, bei der eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung in einem Außenteil eingewickelt sind.

[Positivelektrode]

[0235] Die Positivelektrode umfasst eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht und einen Positivelektrodenstromkollektor.

<Positivelektrodenaktivmaterialschicht>

[0236] Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht enthält mindestens ein Positivelektrodenaktivmaterial. Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht kann zusätzlich zu dem Positivelektrodenaktivmaterial weitere Materialien, wie z. B. einen Beschichtungsfilm auf der Oberfläche des Aktivmaterials, ein leitfähiges Additiv und ein Bindemittel, enthalten.

[0237] Als Positivelektrodenaktivmaterial kann das Positivelektrodenaktivmaterial **100**, das bei der vorstehenden Ausführungsform beschrieben worden ist, verwendet werden. Indem das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial **100** verwendet wird, kann eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität und ausgezeichneter Zyklusleistung erhalten werden.

[0238] 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 in der gesamten Aktivmaterialschicht ist bevorzugt mehr als oder gleich 1 Gew.-% und weniger als oder gleich 10 Gew.-%, stärker bevorzugt mehr als oder gleich 1 Gew.-% und weniger als oder gleich 5 Gew.-%.

[0239] Das leitfähige Additiv kann ein elektrisches Leitungsnetzwerk in der Aktivmaterialschicht bilden. Das leitfähige Additiv ermöglicht, einen elektrischen Leitungspfad zwischen Positivelektrodenaktivmaterialien aufrechtzuerhalten. Das Hinzufügen des leitfähigen Additivs zu der Aktivmaterialschicht kann die elektrische Leitfähigkeit der Aktivmaterialschicht erhöhen.

[0240] Als leitfähiges Additiv kann beispielsweise natürlicher Graphit, künstlicher Graphit, wie z. B. meso-Kohlenstoff-Mikrokügelchen (mesocarbon microbeads), oder eine Kohlenstofffaser verwendet werden. Als Kohlenstofffaser kann beispielsweise eine Kohlenstofffaser, wie z. B. eine auf Mesophasenpech basierende Kohlenstofffaser (mesophase pitch-based carbon fiber) oder eine auf isotropem Pech basierende Kohlenstofffaser (isotropic pitch-based carbon fiber), verwendet werden. Als Kohlenstofffaser kann auch eine Kohlenstoffnanofaser, eine Kohlenstoffnanoröhre oder dergleichen verwendet werden. Eine Kohlenstoffnanoröhre kann beispielsweise durch ein Gasphasenabscheidungsverfahren ausgebildet werden. Als leitfähiges Additiv kann beispielsweise auch ein Kohlenstoffmaterial, wie z. B. Kohlenstoffschwarz (z. B. Acetylenruß (AB)), ein Graphit-(Reißblei-) Teilchen, Graphen oder Fulleren, verwendet werden. Als Alternative kann beispielsweise ein Metallpulver oder Metallfasern von Kupfer, Nickel, Aluminium, Silber, Gold oder dergleichen, oder ein leitendes Keramikmaterial verwendet werden.

[0241] Alternativ kann eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv verwendet werden.

[0242] Eine Graphenverbindung kann ausgezeichnete elektrische Eigenschaften, d. h. eine hohe Leitfähigkeit, sowie ausgezeichnete physikalische Eigenschaften, d. h. eine hohe Flexibilität und eine hohe mechanische Festigkeit, aufweisen. Eine Graphenverbindung weist eine flache 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 Bildung eines Leitungspfades in der Aktivmaterialschicht selbst bei einer geringen Menge. Aus diesem Grund wird es bevorzugt, eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv zu verwenden, da die Fläche, in der das Aktivmaterial und das

leitfähige Additiv miteinander in Kontakt sind, erhöht werden kann. Die Graphenverbindung, die als leitfähiges Additiv dient, wird vorzugsweise unter Verwendung einer Sprühtrocknungsvorrichtung als Beschichtungsfilm ausgebildet, um die gesamte Oberfläche des Aktivmaterials zu bedecken. Außerdem wird die Graphenverbindung bevorzugt, da der elektrische Widerstand in einigen Fällen verringert werden kann. Hierbei wird zum Beispiel insbesondere vorzugsweise Graphen, mehrschichtiges Graphen oder RGO als Graphenverbindung verwendet. Es sei angemerkt, dass sich RGO beispielsweise auf eine Verbindung bezieht, die durch Reduktion von Graphenoxid (GO) erhalten wird.

[0243] Wenn ein Aktivmaterial mit einem kleinen Teilchendurchmesser, wie z. B. 1 μm oder weniger, verwendet wird, ist die spezifische Flächenausdehnung des Aktivmaterials groß, und daher werden mehr Leitungspfade zwischen den Aktivmaterialien benötigt. Somit gibt es die Tendenz, dass die Menge an leitfähigem Additiv erhöht wird und die Lademenge an Aktivmaterial in Relation dazu verringert wird. Wenn die Lademenge an Aktivmaterial abnimmt, nimmt die Kapazität der Sekundärbatterie ab. In einem derartigen Fall wird eine Graphenverbindung, die selbst bei einer geringen Menge einen Leitungspfad effizient bilden kann, besonders bevorzugt als leitfähiges Additiv verwendet, da somit die Lademenge an Aktivmaterial nicht abnimmt.

[0244] Ein Beispiel für eine Querschnittsstruktur einer Aktivmaterialschiicht 200, die eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv enthält, wird nachstehend beschrieben.

[0245] Fig. 11A zeigt eine Querschnittsansicht in Längsrichtung der Aktivmaterialschiicht 200. Die Aktivmaterialschiicht 200 umfasst das Positivelektrodenaktivmaterial 100, das teilchenförmig ist, 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 von mehrschichtigem Graphen und/oder mehreren Schichten von Graphen, die sich teilweise überlappen, besteht.

[0246] Der Querschnitt in Längsrichtung der Aktivmaterialschiicht 200 in Fig. 11B zeigt eine im Wesentlichen gleichmäßige Dispersion der blattartigen Graphenverbindung 201 in der Aktivmaterialschiicht 200. Die Graphenverbindung 201 ist zwar schematisch durch eine dicke Linie in Fig. 11B dargestellt; jedoch handelt es sich bei ihr tatsächlich um einen Dünnsfilm, der eine Dicke aufweist, die der Dicke einer Einzelschicht oder einer Schichtanordnung aus Kohlenstoffmolekülen entspricht. Eine Vielzahl von Graphenverbindungen 201 wird derart ausgebildet, dass sie teilweise eine Vielzahl von teilchenförmigen Positivelektrodenaktivmaterialien 100 bedecken oder an Oberflächen der Vielzahl von teilchenförmigen Positivelektrodenaktivmaterialien 100 haften, so dass ein Oberflächenkontakt hergestellt ist.

[0247] Dabei kann die Vielzahl von Graphenverbindungen miteinander verbunden sein, um eine netzartige Graphenverbindungsschiicht (nachstehend als Graphenverbindungsnetz oder Graphennetz bezeichnet) auszubilden. Das Graphennetz, das das Aktivmaterial bedeckt, kann auch 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 bezüglich des Elektrodenvolumens oder des Elektrodengewichts erhöhen. Das heißt, dass die Kapazität der Sekundärbatterie erhöht werden kann.

[0248] Hier wird vorzugsweise eine Reduktion durchgeführt, nachdem eine Schicht, die zur Aktivmaterialschiicht 200 wird, derart ausgebildet worden ist, dass Graphenoxid als Graphenverbindung 201 verwendet und mit dem Aktivmaterial vermischt wird. Wenn Graphenoxid mit sehr hoher Dispergierbarkeit in einem polaren Lösungsmittel zur Ausbildung der Graphenverbindung 201 verwendet wird, kann die Graphenverbindung 201 im Wesentlichen gleichmäßig in der Aktivmaterialschiicht 200 dispergiert werden. Das Lösungsmittel wird durch Verdampfung 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 miteinander und dispergieren derart, dass ein Oberflächenkontakt hergestellt wird, wodurch ein dreidimensionaler Leitungspfad gebildet werden kann. Es sei angemerkt, dass Graphenoxid beispielsweise durch eine Wärmebehandlung oder unter Verwendung eines Reduktionsmittels reduziert werden kann.

[0249] 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 Leitfähigkeit zwischen dem teilchenförmigen Positivelektrodenaktivmaterial 100 und der Graphenverbindung 201 mit einer geringeren Menge an Graphenverbindung 201 ver-

bessert werden als im Falle eines normalen leitfähigen Additivs. Daher kann der Anteil des Positivelektrodenaktivmaterials **100** in der Aktivmaterialschicht 200 erhöht werden. Dies kann die Entladekapazität der Sekundärbatterie erhöhen.

[0250] Indem eine Sprühtrocknungsvorrichtung verwendet wird, kann eine Graphenverbindung, die als leitfähiges Additiv dient, als Film, der die gesamte Oberfläche des Aktivmaterials bedeckt, im Voraus ausgebildet werden, und kann ferner ein Leitungspfad aus der Graphenverbindung zwischen den Aktivmaterialien gebildet werden.

[0251] Als Bindemittel wird vorzugsweise zum Beispiel ein Gummimaterial, wie z. B. Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), Styrol-Isopren-Styrol-Kautschuk, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, Butadien-Kautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer, verwendet. Alternativ kann Fluorkautschuk als Bindemittel verwendet werden.

[0252] Für das Bindemittel wird vorzugsweise zum Beispiel ein wasserlösliches Polymer verwendet. Als wasserlösliches Polymer kann beispielsweise ein Polysaccharid verwendet werden. Als Polysaccharid kann ein Cellulosederivat, wie z. B. Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Diacetylcellulose oder regenerierte Cellulose, eine Stärke oder dergleichen verwendet werden. Bevorzugt wird ein derartiges wasserlösliches Polymer in Kombination mit dem vorstehenden Gummimaterial verwendet.

[0253] Alternativ wird als Bindemittel vorzugsweise ein Material, wie z. B. Polystyrol, Poly(methylacrylat), Poly(methylmethacrylat) (PMMA), Natriumpolyacrylat, Polyvinylalkohol (PVA), Polyethylenoxid (PEO), Polypropylenoxid, Polyimid, Polyvinylchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polyethylenterephthalat, Nylon, Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyacrylnitril (PAN), Ethylen-Propylen-Dien-Polymer, Polyvinylacetat oder Nitrocellulose, verwendet.

[0254] Mehrere der vorstehenden Materialien können miteinander kombiniert und als Bindemittel verwendet werden.

[0255] Beispielsweise können ein Material, das eine signifikante Viskositätsmodifizierungswirkung aufweist, und ein weiteres Material in Kombination verwendet werden. Beispielsweise weist ein Gummimaterial oder dergleichen eine hohe Adhäsion oder eine hohe Elastizität auf, weist jedoch mitunter bei der Viskositätsmodifizierung Schwierigkeiten beim Mischen in einem Lösungsmittel auf. In einem derartigen Fall wird zum Beispiel ein Gummimaterial oder dergleichen vorzugsweise mit einem Material vermischt, das eine signifikante Viskositätsmodifizierungswirkung aufweist. Als Material mit einer signifikanten Viskositätsmodifizierungswirkung wird vorzugsweise zum Beispiel ein wasserlösliches Polymer verwendet. Als wasserlösliches Polymer mit einer signifikanten Viskositätsmodifizierungswirkung kann das vorstehend genannte Polysaccharid, wie beispielsweise ein Cellulosederivat, wie z. B. Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Diacetylcellulose oder regenerierte Cellulose, oder eine Stärke verwendet werden.

[0256] 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 demzufolge mit höherer Wahrscheinlichkeit eine Wirkung als Viskositätsmodifizierungsmittel zeigt. Die hohe Löslichkeit kann ebenfalls bei der Herstellung eines Schlamms für eine Elektrode die Dispergierbarkeit des Aktivmaterials und weiterer Komponenten erhöhen. In dieser Beschreibung umfassen die Begriffe „Cellulose“ und „Cellulosederivat“, welche als Bindemittel einer Elektrode verwendet werden, Salze dieser.

[0257] Ein Harz auf Fluor-Basis weist folgende Vorteile auf: eine hohe mechanische Festigkeit, eine hohe chemische Beständigkeit und eine hohe Wärmebeständigkeit. PVDF, das ein Harz auf Fluor-Basis ist, weist unter den Harzen auf Fluor-Basis sehr ausgezeichnete Eigenschaften, d. h. eine hohe mechanische Festigkeit, eine ausgezeichnete Verarbeitbarkeit und eine hohe Wärmebeständigkeit, auf.

[0258] Andererseits könnte PVDF geliert werden, wenn ein Schlamm, der bei der Auftragung einer Aktivmaterialschicht hergestellt wird, alkalisch wird. Alternativ könnte es ungelöst werden. Wenn ein Bindemittel geliert oder unlöslich wird, könnte eine Adhäsion zwischen dem Stromkollektor und der Aktivmaterialschicht verringert werden. Das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise verwendet, da pH des Schlamms verringert werden könnte und die Gelierung oder das Unlöslichwerden unterdrückt werden kann.

<Positivelektrodenstromkollektor>

[0259] Als Positivelektrodenstromkollektor kann ein Material mit hoher Leitfähigkeit verwendet werden, wie beispielsweise ein Metall, wie z. B. Edelstahl, Gold, Platin, Aluminium oder Titan, oder eine Legierung davon. Es ist vorzuziehen, dass sich ein Material, das für den Positivelektrodenstromkollektor verwendet wird, nicht auf dem Potential der Positivelektrode auflöst. Alternativ kann eine Aluminiumlegierung verwendet werden, der ein Element zur Verbesserung der Wärmebeständigkeit, wie z. B. Silizium, Titan, Neodym, Scandium oder Molybdän, hinzugefügt ist. Als Alternative kann der Positivelektrodenstromkollektor aus einem Metallelement, das durch eine Reaktion mit Silizium Silizid bildet, ausgebildet werden. Beispiele für das Metallelement, das durch eine Reaktion mit Silizium Silizid bildet, umfassen Zirkonium, Titan, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Kobalt und Nickel. Der Stromkollektor kann eine beliebige Form, wie z. B. eine folienartige Form, eine plattenartige Form (blattartige Form), eine netzartige Form, eine Stanzmetallform oder eine Streckmetallform, aufweisen. Der Stromkollektor weist vorzugsweise eine Dicke von größer als oder gleich 5 µm und kleiner als oder gleich 30 µm auf.

[Herstellungsverfahren einer Positivelektrode]

[0260] Als Beispiel für ein Herstellungsverfahren einer Positivelektrode, die das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält, wird ein Schlamm hergestellt und wird eine Auftragung des Schlammes durchgeführt, wodurch eine Elektrode hergestellt werden kann. Ein Beispiel für ein Herstellungsverfahren eines Schlammes, der für die Herstellung einer Elektrode verwendet wird, wird beschrieben.

[0261] Ein Lösungsmittel, das für die Herstellung des Schlammes verwendet wird, ist vorzugsweise ein polares Lösungsmittel. Beispielsweise kann ein beliebiges von Wasser, Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF), N-Methylpyrrolidon (NMP) und Dimethylsulfoxid (DMSO), oder eine Mischung aus zwei oder mehr dieser verwendet werden.

[0262] In dem Fall, in dem das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die erste Teilchengruppe und die zweite Teilchengruppe umfasst, werden die erste Teilchengruppe und die zweite Teilchengruppe in einem gewünschten Verhältnis vermischt. In dem Fall, in dem das Mischverhältnis von der ersten Teilchengruppe zu der zweiten Teilchengruppe 1:w (Gewichtsverhältnis) ist, ist w bevorzugt größer als oder gleich 0,01 und kleiner als oder gleich 0,6, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,03 und kleiner als oder gleich 0,6, noch stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,04 und kleiner als oder gleich 0,5, noch stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,09 und kleiner als oder gleich 0,3.

[0263] Das Positivelektrodenaktivmaterial einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann eine Teilchengrößenverteilung aufweisen, die dem Mischverhältnis der ersten Teilchengruppe und der zweiten Teilchengruppe entspricht. Die Intensität oder die Fläche der lokalen Maxima, die den jeweiligen Teilchengruppen entsprechen, weist in einigen Fällen einen Wert auf, der dem Verhältnis der Anteile der jeweiligen Teilchengruppen entspricht. Die Anzahl von lokalen Maxima einer Teilchengruppe kann eins oder zwei oder mehr sein. In dem Fall, in dem die Anzahl von lokalen Maxima zwei oder mehr ist, kann die Gesamtfläche der Vielzahl von lokalen Maxima verwendet werden.

[0264] Das Positivelektrodenaktivmaterial, in dem die erste Teilchengruppe und die zweite Teilchengruppe vermischt werden, ein leitfähiges Additiv, ein Bindemittel und ein Lösungsmittel werden vermischt, um eine Mischung J herzustellen. Das Mischen kann unter normalem Druck oder reduziertem Druck durchgeführt werden. In dem Mischschritt kann beispielsweise ein Mischer verwendet werden.

[0265] Als Nächstes wird die Viskosität der Mischung J gemessen. Danach wird ein Lösungsmittel nach Bedarf hinzugefügt, um die Viskosität zu regulieren. Durch die vorstehenden Schritte wird ein Schlamm zum Auftragen einer Aktivmaterialschicht erhalten.

[0266] Dabei gilt beispielsweise manchmal das Folgende: Je höher die Viskosität der Mischung J ist, desto höher ist die Dispergierbarkeit des Aktivmaterials, des Bindemittels und des leitfähigen Additivs in den Mischungen (desto besser sind sie miteinander gut vermischt). Daher ist die Viskosität der Mischung J vorzugsweise höher. Jedoch wird eine übermäßig hohe Viskosität der Mischung J bezüglich der Produktivität nicht bevorzugt, da dadurch die Geschwindigkeit der Auftragung der Elektrode verringert werden könnte.

[0267] Als Nächstes wird ein Verfahren zum Ausbilden einer Aktivmaterialschicht über einem Stromkollektor unter Verwendung des hergestellten Schlammes beschrieben.

[0268] Zuerst wird der Schlamm auf einen Stromkollektor aufgetragen. Vor dem Auftragen des Schlammes kann eine Oberflächenbehandlung an dem Stromkollektor durchgeführt werden. Beispiele für die Oberflächenbehandlung umfassen eine Corona-Entladungsbehandlung, eine Plasmabehandlung und eine Grundierungsbehandlung. Die „Grundierung“ bezieht sich hier auf einen Film, der vor dem Auftragen eines Schlammes auf den Stromkollektor über einem Stromkollektor ausgebildet wird, um den Widerstand einer Grenzfläche zwischen einer Aktivmaterialschiicht und dem Stromkollektor zu verringern oder um die Adhäsion zwischen der Aktivmaterialschiicht und dem Stromkollektor zu erhöhen. Es sei angemerkt, dass die Grundierung nicht notwendigerweise in Form eines Films ausgebildet ist und in einer Inselform ausgebildet werden kann. Zusätzlich kann die Grundierung als Aktivmaterial dienen und eine Kapazität aufweisen. Für die Grundierung kann beispielsweise ein Kohlenstoffmaterial verwendet werden. Beispiele für das Kohlenstoffmaterial umfassen Graphit, Kohlenstoffschwarz, wie z. B. Acetylenruß und Ketjen-Ruß (ketjen black, eingetragenes Markenzeichen), und eine Kohlenstoffnanoröhre.

[0269] Zum Auftragen des Schlammes kann ein Schlitzdüsenverfahren, ein Tiefdruckverfahren, ein Rakelverfahren oder eine Kombination aus beliebigen von ihnen verwendet werden. Ferner kann ein kontinuierlicher Beschichter oder dergleichen zum Auftragen verwendet werden.

[0270] Dann wird das Lösungsmittel des Schlammes verdampft, wodurch die Aktivmaterialschiicht gebildet werden kann.

[0271] Der Schritt zum Verdampfen des Lösungsmittels des Schlammes wird bei einer Temperatur in dem Bereich von bevorzugt 50 °C bis einschließlich 200 °C, stärker bevorzugt von 60 °C bis einschließlich 90 °C, durchgeführt. Das Verdampfen kann beispielsweise in einer Luftatmosphäre unter normalem Druck oder unter reduziertem Druck durchgeführt werden. Wenn das Verdampfen unter reduziertem Druck durchgeführt wird, kann die Verdampfungszeit in einigen Fällen verkürzt werden. Alternativ kann die Verdampfungstemperatur in einigen Fällen verringert werden.

[0272] Der Verdampfungsschritt kann unter Verwendung einer Heizplatte, eines Trockenofens oder dergleichen durchgeführt werden.

[0273] Die Aktivmaterialschiichten können auf beiden Oberflächen des Stromkollektors ausgebildet werden, oder die Aktivmaterialschiicht kann lediglich auf einer Oberfläche des Stromkollektors ausgebildet werden. Alternativ können beide Oberflächen teilweise einen Bereich umfassen, in dem die Aktivmaterialschiicht gebildet wird.

[0274] Nach der Verdampfung des Lösungsmittels aus der Aktivmaterialschiicht wird vorzugsweise ein Drücken durch ein Kompressionsverfahren, wie z. B. Walzendruckverfahren (roll press method) oder ein Flachplatten-Press-Verfahren (flat plate press method), durchgeführt.

[Negativelektrode]

[0275] Die Negativelektrode umfasst eine Negativelektrodenaktivmaterialschiicht und einen Negativelektrodenstromkollektor. Die Negativelektrodenaktivmaterialschiicht kann ein leitfähiges Additiv und ein Bindemittel enthalten.

<Negativelektrodenaktivmaterial>

[0276] Als Negativelektrodenaktivmaterial kann beispielsweise ein auf einer Legierung basierendes Material oder ein auf Kohlenstoff basierendes Material verwendet werden.

[0277] Für das Negativelektrodenaktivmaterial kann ein Element, das Lade- und Entladereaktionen durch eine Legierungsreaktion und eine Entlegierungsreaktion 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 hohe theoretische Kapazität von 4200 mAh/g auf. Aus diesem Grund wird Silizium vorzugsweise für das Negativelektrodenaktivmaterial verwendet. Alternativ kann eine Verbindung verwendet werden, die ein beliebiges der vorstehenden Elemente enthält. Beispiele dafür umfassen SiO, Mg₂Si, Mg₂Ge, SnO, SnO₂, Mg₂Sn, SnS₂, V₂Sn₃, FeSn₂, CoSn₂, Ni₃Sn₂, Cu₆Sn₆, Ag₃Sn, Ag₃Sb, Ni₂MnSb, CeSb₃, LaSn₃, La₃Co₂Sn₇, CoSb₃, InSb und SbSn. Hier werden gegebenenfalls ein Element, das Lade- und Entladereaktionen durch eine Legierungsreaktion und eine Entle-

gierungsreaktion mit Lithium ermöglicht, eine Verbindung, die das Element enthält, und dergleichen als auf einer Legierung basierendes Material bezeichnet.

[0278] 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. Zum Beispiel ist x vorzugsweise mehr als oder gleich 0,2 und weniger als oder gleich 1,5, bevorzugt mehr als oder gleich 0,3 und weniger als oder gleich 1,2.

[0279] Als auf Kohlenstoff basierendes Material kann Graphit, graphitierter Kohlenstoff (weicher Kohlenstoff), nicht graphitierter Kohlenstoff (Hartkohlenstoff), eine Kohlenstoffnanoröhre, Graphen, Kohlen schwarz oder dergleichen verwendet werden.

[0280] Beispiele für Graphit umfassen künstlichen Graphit und natürlichen Graphit. Beispiele für künstlichen Graphit umfassen meso-Kohlenstoff-Mikrokügelchen (mesocarbon microbeads, MCMB), auf Koks basierenden künstlichen Graphit (coke-based artificial graphite) und auf Pech basierenden künstlichen Graphit (pitch-based artificial graphite). Als künstlicher Graphit kann sphärischer Graphit in sphärischer Form verwendet werden. Beispielsweise werden MCMB bevorzugt, da sie in einigen Fällen eine sphärische Form aufweisen. Außerdem werden MCMB unter Umständen bevorzugt, da sie relativ leicht eine kleine Flächenausdehnung aufweisen können. Beispiele für natürlichen Graphit umfassen Lamellengraphit und sphärischen natürlichen Graphit.

[0281] Graphit hat ein niedriges Potential, das im Wesentlichen gleich demjenigen eines Lithiummetalls ist (höher als oder gleich 0,05 V und niedriger als oder gleich 0,3 V gegen Li/Li^+), wenn Lithiumionen in Graphit eingelagert werden (während eine Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindung erzeugt wird). Aus diesem Grund kann eine Lithiumionen-Sekundärbatterie eine hohe Betriebsspannung aufweisen. Zusätzlich wird Graphit beispielsweise aufgrund seiner Vorteile, d. h. einer relativ hohen Kapazität pro Volumeneinheit, einer relativ geringen Volumenausdehnung, niedriger Kosten und einer höheren Sicherheit als ein Lithiummetall, bevorzugt.

[0282] Als Negativelektrodenaktivmaterial kann ein Oxid, wie z. B. Titandioxid (TiO_2), Lithiumtitanoxid ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), eine Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindung (Li_xC_6), Niobpentoxid (Nb_2O_5), Wolframoxid (WO_2) oder Molybdänoxid (MoO_2), verwendet werden.

[0283] Als Negativelektrodenaktivmaterial kann $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ (M ist Co, Ni oder Cu) mit einer Li_3N -Struktur verwendet werden, welches ein Nitrid ist, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält. Zum Beispiel wird $\text{Li}_{2,6}\text{Co}_{0,4}\text{N}_3$ aufgrund seiner hohen Lade- und Entladekapazität (900 mAh/g bzw. 1890 mAh/cm³) bevorzugt.

[0284] Ein Nitrid, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält, wird vorzugsweise verwendet, wobei in diesem Fall Lithiumionen in dem Negativelektrodenaktivmaterial enthalten sind und daher das Negativelektrodenaktivmaterial in Kombination mit einem Material für ein Positivelektrodenaktivmaterial, das keine Lithiumionen enthält, wie z. B. V_2O_5 oder Cr_3O_8 , verwendet werden kann. Es sei angemerkt, dass auch in dem Fall, in dem ein Material, das Lithiumionen enthält, für das Positivelektrodenaktivmaterial verwendet wird, das Nitrid, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält, als Negativelektrodenaktivmaterial verwendet werden kann, indem die in dem Positivelektrodenaktivmaterial enthaltenen Lithiumionen im Voraus ausgelagert werden.

[0285] Außerdem kann ein Material, das eine Konversionsreaktion bewirkt, für das Negativelektrodenaktivmaterial verwendet werden. Beispielsweise kann ein Übergangsmetalloxid, das keine Legierung mit Lithium bildet, wie z. B. Kobaltoxid (CoO), Nickeloxid (NiO) und Eisenoxid (FeO), für das Negativelektrodenaktivmaterial 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 .

[0286] 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>

[0287] 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]

[0288] Die Elektrolytlösung enthält ein Lösungsmittel und einen Elektrolyten. Als Lösungsmittel der Elektrolytlösung wird ein aprotisches organisches Lösungsmittel bevorzugt. Zum Beispiel kann Ethylencarbonat (EC), Propylencarbonat (PC), Butylencarbonat, Chlorethylencarbonat, Vinylencarbonat, γ -Butyrolacton, γ -Valerolacton, Dimethylcarbonat (DMC), Diethylcarbonat (DEC), Ethylmethylcarbonat (EMC), Methylformat, Methylacetat, Ethylacetat, Methylpropionat, Ethylpropionat, Propylpropionat, Methylbutyrat, 1,3-Dioxan, 1,4-Dioxan, Dimethoxyethan (DME), Dimethylsulfoxid, Diethylether, Methylglyme, Acetonitril, Benzonitril, Tetrahydrofuran, Sulfolan oder Sulton verwendet werden, oder zwei oder mehr von diesen können in einer geeigneten Kombination in einem geeigneten Verhältnis verwendet werden.

[0289] Alternativ kann die Verwendung einer oder mehrerer Arten von ionischen Flüssigkeiten (bei Raumtemperatur geschmolzenen Salzen), 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 Überladens oder dergleichen ansteigt. Eine ionische Flüssigkeit enthält ein Kation und ein Anion, insbesondere 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 Hexafluorosphatanion und ein Perfluoralkylphosphatanion.

[0290] Als Elektrolyt, der in dem vorstehenden 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 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ oder $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, verwendet werden, oder zwei oder mehr von diesen können in einer geeigneten Kombination in einem geeigneten Verhältnis verwendet werden.

[0291] Als Elektrolytlösung, die für die Sekundärbatterie verwendet wird, wird vorzugsweise eine hochreine Elektrolytlösung verwendet, die nur eine kleine Menge an granularem Staub und einem Element, das sich von den Bestandteilen der Elektrolytlösung unterscheidet (nachstehend auch einfach als „Verunreinigung“ bezeichnet), enthält. Insbesondere ist das Gewichtsverhältnis der Verunreinigungen zu der Elektrolytlösung bevorzugt 1 % oder weniger, stärker bevorzugt 0,1 % oder weniger, noch stärker bevorzugt 0,01 % oder weniger.

[0292] Ferner kann ein Additivmittel, wie z. B. Vinylencarbonat, Propansulton (PS), tert-Butylbenzol (TBB), Fluorethylencarbonat (FEC), Lithium-Bis(oxalat)borat (LiBOB) oder eine Dinitrilverbindung, wie Succinonitril oder Adiponitril, der Elektrolytlösung hinzugefügt werden. Die Konzentration eines hinzuzufügenden Materials kann in Bezug auf das gesamte Lösungsmittel beispielsweise höher als oder gleich 0,1 Gew.-% und niedriger als oder gleich 5 Gew.-% sein.

[0293] Alternativ kann ein Polymergelelektrolyt verwendet werden, der erhalten wird, indem ein Polymer in einer Elektrolytlösung quellen gelassen wird.

[0294] Wenn ein Polymergelelektrolyt verwendet wird, wird die Sicherheit gegen eine Flüssigkeitsleckage und dergleichen erhöht. Darüber hinaus kann die Sekundärbatterie dünner und leichter sein.

[0295] Als geliertes Polymer kann ein Silikongel, ein Acrylgel, ein Acrylnitrilgel, ein Gel auf Polyethylenoxidbasis, ein Gel auf Polypropylenoxidbasis, ein Polymergel auf Fluorbasis oder dergleichen verwendet werden.

[0296] Als Polymer kann beispielsweise ein Polymer mit einer Polyalkylenoxid-Struktur, wie z. B. Polyethylenoxid (PEO), PVDF, Polyacrylnitril oder ein Copolymer, das eines von ihnen enthält, verwendet werden. Beispielsweise kann PVDF-HFP, das ein Copolymer von PVDF und Hexafluorpropylen (HFP) ist, verwendet werden. Das gebildete Polymer kann porös sein.

[0297] 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, verwendet werden. Wenn der Festelektrolyt verwendet wird, sind

ein Separator und ein Abstandshalter unnötig. Da die Batterie vollständig verfestigt werden kann, gibt es keine Möglichkeit einer Flüssigkeitsleckage, wodurch die Sicherheit dramatisch erhöht wird.

[Separator]

[0298] Die Sekundärbatterie umfasst vorzugsweise einen Separator. Als Separator kann beispielsweise derjenige verwendet werden, der aus Papier, Vliesstoff, Glasfasern, Keramik oder Kunstfasern, welche Nylon (Polyamid), Vinyon (auf Polyvinylalkohol basierende Fasern), Polyester, Acryl, Polyolefin oder Polyurethan enthalten, ausgebildet ist. Der Separator wird vorzugsweise in Form einer Tasche verarbeitet, um entweder die Positivelektrode oder die Negativelektrode zu umschließen.

[0299] Der Separator kann eine mehrschichtige Struktur aufweisen. Zum Beispiel kann ein organischer Materialfilm aus Polypropylen, Polyethylen oder dergleichen mit einem Material auf Keramikbasis, einem Material auf Fluorbasis, einem Material auf Polyamidbasis, einer Mischung davon oder dergleichen beschichtet werden. Als Material auf Keramikbasis kann beispielsweise Aluminiumoxidteilchen oder Siliziumoxidteilchen verwendet werden. Als Material auf Fluorbasis kann beispielsweise PVDF oder Polytetrafluorethylen verwendet werden. Als Material auf Polyamidbasis kann beispielsweise Nylon oder Aramid (Aramid auf Meta-Basis und Aramid auf Para-Basis) verwendet werden.

[0300] Wenn der Separator mit dem Material auf Keramikbasis beschichtet wird, wird die Oxidationsbeständigkeit erhöht, so dass eine Verschlechterung des Separators bei einer Ladung und Entladung mit hoher Spannung unterdrückt werden kann und die Zuverlässigkeit der Sekundärbatterie verbessert werden kann. Wenn der Separator mit dem Material auf Fluorbasis beschichtet wird, kommt der Separator leicht in engem Kontakt mit einer Elektrode, was zur besseren Ausgabeleistung führt. Wenn der Separator mit dem Material auf Polyamidbasis, insbesondere mit Aramid, beschichtet wird, wird die Wärmebeständigkeit erhöht und kann somit die Sicherheit der Sekundärbatterie verbessert werden.

[0301] Zum Beispiel können beide Oberflächen eines Polypropylenfilms mit einem Materialgemisch aus Aluminiumoxid und Aramid beschichtet werden. Alternativ kann eine Oberfläche des Polypropylenfilms, die in Kontakt mit der Positivelektrode ist, mit dem Materialgemisch aus Aluminiumoxid und Aramid beschichtet werden, und eine Oberfläche des Polypropylenfilms, die in Kontakt mit der Negativelektrode ist, kann mit dem Material auf Fluorbasis beschichtet werden.

[0302] Durch die Verwendung eines Separators mit einer mehrschichtigen Struktur kann die Sicherheit der Sekundärbatterie auch dann aufrechterhalten werden, wenn die Gesamtdicke des Separators klein ist, und somit kann die Kapazität der Sekundärbatterie pro Volumen erhöht werden.

[Außenteil]

[0303] Für das Außenteil der Sekundärbatterie kann beispielsweise ein Metallmaterial, wie z. B. Aluminium, oder ein Harzmaterial verwendet werden. Es kann auch ein Außenteil in Form eines Films verwendet werden. Als Film kann beispielsweise ein Film mit einer dreischichtigen Struktur verwendet werden, bei der ein hochflexibler dünner Metallfilm aus Aluminium, Edelstahl, Kupfer, Nickel oder dergleichen über einem Film aus einem Material, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Ionomer oder Polyamid, angeordnet ist und ein isolierender synthetischer Harzfilm bzw. Kunstharzfilm aus einem auf Polyamid basierenden Harz, einem auf Polyester basierenden Harz oder dergleichen als Außenfläche des Außenteils über dem dünnen Metallfilm angeordnet ist.

<Strukturbeispiel 2 einer Sekundärbatterie>

[0304] Eine Struktur einer Sekundärbatterie, bei der eine Festelektrolytschicht verwendet wird, wird als Strukturbeispiel einer Sekundärbatterie nachstehend beschrieben.

[0305] Wie in **Fig. 12A** dargestellt, umfasst eine Sekundärbatterie 400 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine Positivelektrode 410, eine Festelektrolytschicht 420 und eine Negativelektrode 430.

[0306] Die Positivelektrode 410 umfasst einen Positivelektrodenstromkollektor 413 und eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht 414. Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht 414 enthält ein Positivelektrodenaktivmaterial 411 und einen Festelektrolyten 421. Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht 414 kann ein leitfähiges Additiv und ein Bindemittel enthalten.

[0307] Die Festelektrolytschicht 420 enthält den Festelektrolyten 421. Die Festelektrolytschicht 420 ist zwischen der Positiven Elektrode 410 und der Negativen Elektrode 430 angeordnet, und sie ist ein Bereich, der weder das Positivelektrodenaktivmaterial 411 noch ein Negativelektrodenaktivmaterial 431 enthält.

[0308] Die Negativelektrode 430 umfasst einen Negativelektrodenstromkollektor 433 und eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht 434. Die Negativelektrodenaktivmaterialschicht 434 enthält das Negativelektrodenaktivmaterial 431 und den Festelektrolyten 421. Die Negativelektrodenaktivmaterialschicht 434 kann ein leitfähiges Additiv und ein Bindemittel enthalten. Es sei angemerkt, dass in dem Fall, in dem Metalllithium für die Negativelektrode 430 verwendet wird, die Negativelektrode 430 nicht den Festelektrolyten 421 umfassen kann, wie in **Fig. 12B** dargestellt. Die Verwendung von Metalllithium für die Negativelektrode 430 wird bevorzugt, da die Energiedichte der Sekundärbatterie 400 erhöht werden kann.

[0309] Wie in **Fig. 13A** dargestellt, kann die Sekundärbatterie eine Struktur aufweisen, bei der eine Kombination der Positiven Elektrode 410, der Festelektrolytschicht 420 und der Negativen Elektrode 430 wiederholt angeordnet ist. Wenn mehrere Kombinationen, die jeweils die Positivelektrode 410, die Festelektrolytschicht 420 und die Negativelektrode 430 umfassen, angeordnet werden, kann die Spannung der Sekundärbatterie erhöht werden. **Fig. 13A** ist eine schematische Darstellung für den Fall, in dem vier Schichten der Kombination der Positiven Elektrode 410, der Festelektrolytschicht 420 und der Negativen Elektrode 430 angeordnet sind.

[0310] Die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann eine Dünnschicht-Festkörperbatterie sein. Eine Dünnschicht-Festkörperbatterie kann derart hergestellt werden, dass eine Positivelektrode, ein Festelektrolyt, eine Negativelektrode, eine Leitungselektrode und dergleichen durch ein Gasphasenverfahren (ein Vakuumverdampfungsverfahren, ein Puls laserabscheidungsverfahren, ein Aerosol-Abscheidungsverfahren oder ein Sputterverfahren) abgeschieden werden. **Fig. 13B** stellt ein Beispiel für eine Dünnschicht-Festkörperbatterie 450 dar. Wie in **Fig. 13B** dargestellt, wird, nachdem eine Leitungselektrode 441 und eine Leitungselektrode 442 über einem Substrat 440 ausgebildet worden sind, die Positivelektrode 410 über der Leitungselektrode 441 ausgebildet, wird die Festelektrolytschicht 420 über der Positivelektrode 410 ausgebildet und wird die Negativelektrode 430 über der Festelektrolytschicht 420 und der Leitungselektrode 442 ausgebildet, wodurch die Dünnschicht-Festkörperbatterie 450 hergestellt werden kann. Als Substrat 440 kann ein Keramiksubstrat, ein Glassubstrat, ein Kunststoffsubstrat, ein Metallsubstrat oder dergleichen verwendet werden.

[0311] Als Festelektrolyt 421, der in der Festelektrolytschicht 420 enthalten ist, kann ein auf Sulfid basierender Festelektrolyt, ein auf Oxid basierender Festelektrolyt, ein auf Halogenid basierender Festelektrolyt oder dergleichen verwendet werden.

[0312] Beispiele für den auf Sulfid basierenden Festelektrolyten umfassen ein auf Thio-Silizium basierendes Material (z. B. $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ und $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$), ein Sulfidglas (z. B. $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$, $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$, $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$, $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ und $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$) und ein auf Sulfid basierendes kristallisiertes Glas (z. B. $\text{Li}_3\text{P}_3\text{S}_{11}$ und $\text{Li}_{3,25}\text{P}_{0,95}\text{S}_4$). Der auf Sulfid basierende Festelektrolyt weist folgende Vorteile auf: eine hohe Leitfähigkeit von einigen Materialien, eine Möglichkeit der Synthese bei niedriger Temperatur und eine Leichtigkeit der Aufrechterhaltung eines Leitungspfades nach der Ladung und Entladung wegen seiner relativen Weichheit.

[0313] Beispiele für den auf Oxid basierenden Festelektrolyten umfassen ein Material mit einer Perowskit-Kristallstruktur (z. B. $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$), ein Material mit einer NASICON-Kristallstruktur (z. B. $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$), ein Material mit einer Granat-Kristallstruktur (z. B. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), ein Material mit einer LISICON-Kristallstruktur (z. B. $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$), LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$), ein Oxidglas (z. B. $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ und $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$) und ein auf Oxid basierendes kristallisiertes Glas (z. B. $\text{Li}_{1,07}\text{Al}_{0,69}\text{Ti}_{1,46}(\text{PO}_4)_3$ und $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$). Der auf Oxid basierende Festelektrolyt weist einen Vorteil, nämlich eine Stabilität an der Luft, auf.

[0314] Beispiele für den auf Halogenid basierenden Festelektrolyten umfassen LiAlCl_4 , Li_3InBr_6 , LiF , LiCl , LiBr und LiI . Außerdem kann ein Verbundmaterial, in dem Poren aus porösem Aluminiumoxid oder porösem Siliziumdioxid mit diesem auf Halogenid basierenden Festelektrolyten gefüllt sind, als Festelektrolyt verwendet werden.

[0315] Alternativ kann eine Mischung aus unterschiedlichen Festelektrolyten verwendet werden.

[0316] Insbesondere wird $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1$) mit einer NASICON-Kristallstruktur (nachstehend LAMP) bevorzugt, da LAMP Aluminium und Titan enthält, welche jeweils ein Element sind, das in dem Posi-

tivelektrodenaktivmaterial **100** einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten sein kann; daher wird ein Synergieeffekt der Verbesserung der Zyklusleistung erwartet. Ferner kann die Verbesserung der Produktivität durch die Verringerung der Anzahl von Schritten erwartet werden. Es sei angemerkt, dass in dieser Beschreibung und dergleichen ein Material mit einer NASICON-Kristallstruktur eine Verbindung bezeichnet, die durch $M_2(XO_4)_3$ (M: Übergangsmetall; X: S, P, As, Mo, W oder dergleichen) dargestellt wird und eine Struktur aufweist, bei der MO_6 -Oktaeder und XO_4 -Tetraeder, welche Kanten gemeinsam haben, dreidimensional angeordnet sind.

[Außenteil und Form der Sekundärbatterie]

[0317] Ein Außenteil der Sekundärbatterie 400 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann unter Verwendung verschiedener Materialien ausgebildet werden und verschiedene Formen aufweisen, und das Außenteil weist vorzugsweise eine Funktion zum Anlegen des Drucks an die Positivelektrode, die Festelektrolytschicht und die Negativelektrode auf.

[0318] **Fig. 14** zeigt ein Beispiel für eine Zelle zur Auswertung von Materialien einer Festkörperbatterie.

[0319] **Fig. 14A** ist eine schematische Querschnittsansicht einer Auswertungszelle. Die Auswertungszelle umfasst ein unteres Element 761, ein oberes Element 762 sowie eine Befestigungsschraube und eine Flügelmutter 764 zur Befestigung dieser. Durch Drehen einer Druckschraube 763 wird eine Elektrodenplatte 753 gedrückt, um ein Auswertungsmaterial zu befestigen. Ein Isolator 766 ist zwischen dem unteren Element 761 und dem oberen Element 762 bereitgestellt, welche aus einem Edelstahlmaterial bestehen. Ein O-Ring 765 zur Abdichtung ist zwischen dem oberen Element 762 und der Druckschraube 763 bereitgestellt.

[0320] Das Auswertungsmaterial ist auf einer Elektrodenplatte 751 platziert, von einem Isolierrohr 752 umschlossen und durch die Elektrodenplatte 753 von oben gedrückt. **Fig. 14B** ist eine vergrößerte perspektivische Ansicht der Peripherie des Auswertungsmaterials.

[0321] Eine Schichtanordnung aus einer Positivelektrode 750a, einer Festelektrolytschicht 750b und einer Negativelektrode 750c wird als Beispiel für das Auswertungsmaterial gezeigt, und **Fig. 14C** ist ihre Querschnittsansicht. Es sei angemerkt, dass für die gleichen Abschnitte in **Fig. 14A**, **Fig. 14B** und **Fig. 14C** die gleichen Bezugszeichen verwendet werden.

[0322] Es kann festgehalten werden, dass die Elektrodenplatte 751 und das untere Element 761, die elektrisch mit der Positivelektrode 750a verbunden sind, einem Positivelektrodenanschluss entsprechen. Ferner kann festgehalten werden, dass die Elektrodenplatte 753 und das obere Element 762, die elektrisch mit der Negativelektrode 750c verbunden sind, einem Negativelektrodenanschluss entsprechen. Der elektrische Widerstand oder dergleichen kann gemessen werden, während der Druck durch die Elektrodenplatte 751 und die Elektrodenplatte 753 an das Auswertungsmaterial angelegt wird.

[0323] Als Außenteil der Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise ein Gehäuse mit hoher Luftdichtheit verwendet. Beispielsweise kann ein Keramik-Gehäuse oder ein Harz-Gehäuse verwendet werden. Das Außenteil wird vorzugsweise in einer geschlossenen Atmosphäre, beispielsweise in einem Handschuhkasten, abgedichtet, wobei die Luft blockiert wird.

[0324] **Fig. 15A** ist eine perspektivische Ansicht einer Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die ein Außenteil und eine Form aufweist, welche sich von denjenigen in **Fig. 14** unterscheiden. Die Sekundärbatterie in **Fig. 15A** umfasst externe Elektroden 771 und 772 und ist mit einem Außenteil, das eine Vielzahl von Gehäuseelementen umfasst, abgedichtet.

[0325] **Fig. 15B** zeigt ein Beispiel für einen Querschnitt entlang der Strichpunktlinie in **Fig. 15A**. Eine Schichtanordnung, die die Positivelektrode 750a, die Festelektrolytschicht 750b und die Negativelektrode 750c umfasst, ist von einem Gehäuseelement 770a, in dem eine Elektrodenschicht 773a auf einer ebenen Platte bereitgestellt ist, einem rahmenförmigen Gehäuseelement 770b und einem Gehäuseelement 770c, in dem eine Elektrodenschicht 773b auf einer ebenen Platte bereitgestellt ist, umschlossen und abgedichtet. Für die Gehäuseelemente 770a, 770b und 770c kann ein Isoliermaterial, wie z. B. ein Harzmaterial oder Keramik, verwendet werden.

[0326] Die externe Elektrode 771 ist über die Elektrodenschicht 773a elektrisch mit der Positivelektrode 750a verbunden und dient als Positivelektrodenanschluss. Die externe Elektrode 772 ist über die Elektrodenschicht 773b elektrisch mit der Negativelektrode 750c verbunden und dient als Negativelektrodenanschluss.

[0327] Diese Ausführungsform kann je nach Bedarf mit einer der anderen Ausführungsformen kombiniert werden.

(Ausführungsform 4)

[0328] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für eine Form einer Sekundärbatterie beschrieben, die das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial **100** enthält. Bezüglich der Materialien, die für die bei dieser Ausführungsform beschriebene Sekundärbatterie verwendet werden, kann auf die Beschreibung der vorstehenden Ausführungsform Bezug genommen werden.

[Knopfzellen-Sekundärbatterie]

[0329] Zuerst wird ein Beispiel für eine Knopfzellen-Sekundärbatterie beschrieben. **Fig. 16A** ist eine Außenansicht einer Knopfzellen- (einschichtigen flachen) Sekundärbatterie, und **Fig. 16B** ist eine Querschnittsansicht davon.

[0330] 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 diesem angeordnet ist. Eine Negativelektrode 307 beinhaltet einen Negativelektrodenstromkollektor 308 und eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht 309, die in Kontakt mit diesem angeordnet ist.

[0331] 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 sein kann.

[0332] Für die Positivelektrodenendose 301 und die Negativelektrodenendose 302 kann ein Metall mit Korrosionsbeständigkeit gegen eine Elektrolytlösung, wie z. B. Nickel, Aluminium oder Titan, eine Legierung dieses Metalls oder eine Legierung aus diesem Metall und einem weiteren Metall (z. B. Edelstahl) verwendet werden. Eine Beschichtung mit Nickel, Aluminium oder dergleichen wird bevorzugt, um eine Korrosion aufgrund der Elektrolytlösung zu verhindern. Die Positivelektrodenendose 301 und die Negativelektrodenendose 302 sind elektrisch mit der Positivelektrode 304 bzw. der Negativelektrode 307 verbunden.

[0333] Die Negativelektrode 307, die Positivelektrode 304 und ein Separator 310 werden in einen Elektrolyten eingetaucht. Wie in **Fig. 16B** 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 wird die Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 hergestellt.

[0334] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial für die Positivelektrode 304 verwendet wird, kann die Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 eine hohe Kapazität und eine ausgezeichnete Zyklusleistung aufweisen.

[0335] Hier wird ein Stromfluss bei der Ladung einer Sekundärbatterie anhand von **Fig. 16C** beschrieben. Wenn eine Sekundärbatterie, bei der Lithium verwendet wird, als geschlossene Schaltung angesehen wird, bewegen sich Lithiumionen in die Richtung, in die ein Strom fließt. Es sei angemerkt, dass bei der Sekundärbatterie, bei der Lithium verwendet wird, eine Anode und eine Kathode bei der Ladung und Entladung ihre Rollen tauschen und dass eine Oxidationsreaktion und eine Reduktionsreaktion somit gegeneinander getauscht werden; daher wird eine Elektrode mit einem höheren Reaktionspotential eine Positivelektrode genannt, und eine Elektrode mit einem niedrigeren Reaktionspotential wird eine Negativelektrode genannt. Aus diesem Grund wird in dieser Beschreibung die Positivelektrode als „Positivelektrode“ oder „+Elektrode (Pluselektrode)“ und die Negativelektrode als „Negativelektrode“ oder „-Elektrode (Minuselektrode)“ in allen Fällen bezeichnet, in denen eine Ladung durchgeführt wird, eine Entladung durchgeführt wird, ein Rückimpulsstrom zugeführt wird

und ein Ladestrom zugeführt wird. Die Verwendung der Begriffe „Anode“ und „Kathode“, welche sich auf eine Oxidationsreaktion und eine Reduktionsreaktion beziehen, könnte zu einer Verwechslung führen, da die Anode und die Kathode bei der Ladung und Entladung umgekehrt sein können. Deshalb werden die Begriffe „Anode“ und „Kathode“ in dieser Beschreibung nicht verwendet. Wenn der Begriff „Anode“ oder „Kathode“ verwendet werden sollte, sollte immer auch erwähnt werden, ob sie bei der Ladung oder Entladung ist und ob sie einer Positiven Elektrode (Pluselektrode) oder einer Negativen Elektrode (Minuselektrode) entspricht.

[0336] Zwei Anschlüsse in **Fig. 16C** sind mit einem Ladegerät verbunden, und die Sekundärbatterie 300 wird geladen. Je weiter die Ladung der Sekundärbatterie 300 fortschreitet, desto größer wird eine Potentialdifferenz zwischen Elektroden.

[Zylindrische Sekundärbatterie]

[0337] Als Nächstes wird ein Beispiel für eine zylindrische Sekundärbatterie anhand von **Fig. 17** beschrieben. **Fig. 17A** zeigt eine Außenansicht einer zylindrischen Sekundärbatterie 600. **Fig. 17B** zeigt eine schematische Querschnittsansicht der zylindrischen Sekundärbatterie 600. Die zylindrische Sekundärbatterie 600 beinhaltet, wie in **Fig. 17B** dargestellt, eine Positivelektrodenkappe (Batteriedeckel) 601 an einer Oberseite und eine Batteriedose (Außendose) 602 an einer Seitenfläche und einer Unterseite. Die Positivelektrodenkappe und die Batteriedose (Außendose) 602 sind durch eine Dichtung (Isolierdichtung) 610 voneinander isoliert.

[0338] 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 Separator 605 dazwischen liegt. Obwohl nicht dargestellt, ist das Batterieelement um einen zentralen Stift gewickelt. Ein Ende der Batteriedose 602 ist geschlossen, und das andere Ende ist geöffnet. Für die Batteriedose 602 kann ein Metall mit Korrosionsbeständigkeit gegen eine Elektrolytlösung, wie z. B. Nickel, Aluminium oder Titan, eine Legierung dieses Metalls oder eine Legierung aus diesem Metall und einem weiteren Metall (z. B. Edelstahl) verwendet werden. Die Batteriedose 602 ist vorzugsweise mit Nickel, Aluminium oder dergleichen beschichtet, um eine Korrosion aufgrund 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 zugewandt sind. Eine nicht-wässrige Elektrolytlösung (nicht dargestellt) wird in die Batteriedose 602, die mit dem Batterieelement versehen ist, injiziert. Als nicht-wässrige Elektrolytlösung kann diejenige, die derjenigen der Knopfzellen-Sekundärbatterie ähnlich ist, verwendet werden.

[0339] Da die Positivelektrode und die Negativelektrode, die für die zylindrische Speicherbatterie verwendet werden, gewickelt sind, sind vorzugsweise Aktivmaterialien an beiden Seiten eines Stromkollektors 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 für den Positivelektrodenanschluss 603 als auch für den Negativelektrodenanschluss 607 kann ein Metallmaterial, wie z. B. Aluminium, verwendet 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 elektrisch mit der Positivelektrodenkappe 601 verbunden. Der Sicherheitsventil-Mechanismus 612 trennt die elektrische Verbindung zwischen der Positivelektrodenkappe 601 und der Positivelektrode 604, wenn ein erhöhter Innendruck der Batterie einen vorbestimmten Schwellenwert überschreitet. Um anormale Wärmeerzeugung zu verhindern, schränkt das PTC-Element 611, das als wärmeempfindlicher Widerstand dient, dessen Widerstand sich mit dem Temperaturanstieg erhöht, die Strommenge durch die Erhöhung des Widerstands ein. Eine auf Bariumtitanat (BaTiO_3) basierende Halbleiterkeramik oder dergleichen kann für das PTC-Element verwendet werden.

[0340] Alternativ kann, wie in **Fig. 17C** 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 oder in Reihe geschaltet sein, oder sie können zueinander parallel und dann in Reihe geschaltet sein. Mit dem Modul 615, das die Vielzahl von Sekundärbatterien 600 umfasst, kann eine große Menge an elektrischer Energie entnommen werden.

[0341] **Fig. 17D** ist eine Draufsicht auf das Modul 615. Die leitfähige Platte 613 wird zur Verdeutlichung der Zeichnung durch eine gestrichelte Linie dargestellt. Wie in **Fig. 17D** dargestellt, kann das Modul 615 eine Leitung 616 umfassen, die die Vielzahl von Sekundärbatterien 600 elektrisch miteinander verbindet. Es ist möglich, die leitfähige Platte über der Leitung 616 derart bereitzustellen, dass sie sich überlappen. Zusätzlich

kann eine Temperatusteuvorrichtung 617 zwischen der Vielzahl von Sekundärbatterien 600 bereitgestellt sein. Wenn die Sekundärbatterien 600 überwärmt werden, kann die Temperatusteuvorrichtung 617 diese kühlen, und wenn die Sekundärbatterien 600 zu stark gekühlt werden, kann die Temperatusteuvorrichtung 617 diese erwärmen. Somit wird die Leistung des Moduls 615 nicht so leicht durch die Außenlufttemperatur beeinflusst. Ein Wärmeträger, der in der Temperatusteuvorrichtung 617 enthalten ist, weist vorzugsweise eine isolierende Eigenschaft und Unbrennbarkeit auf.

[0342] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial für die Positivelektrode 604 verwendet wird, kann die zylindrische Sekundärbatterie 600 eine hohe Kapazität und eine ausgezeichnete Zyklusleistung aufweisen.

[Strukturbeispiele von Sekundärbatterien]

[0343] Weitere Strukturbeispiele von Sekundärbatterien werden anhand von **Fig. 18** bis **Fig. 22** beschrieben.

[0344] **Fig. 18A** und **Fig. 18B** sind Außenansichten einer Sekundärbatterie. Eine Sekundärbatterie 913 ist über eine Leiterplatte 900 mit einer Antenne 914 und einer Antenne 915 verbunden. Ein Etikett 910 haftet an der Sekundärbatterie 913. Wie in **Fig. 18B** dargestellt, ist die Sekundärbatterie 913 ferner mit einem Anschluss 951 und einem Anschluss 952 verbunden.

[0345] Die Leiterplatte 900 beinhaltet einen Anschluss 911 und eine Schaltung 912. Der Anschluss 911 ist mit dem Anschluss 951, dem Anschluss 952, der Antenne 914, der Antenne 915 und der Schaltung 912 verbunden. Es sei angemerkt, dass eine Vielzahl von Anschlüssen 911, die jeweils als Steuersignal-Eingangsanschluss, Energieversorgungsanschluss oder dergleichen dienen, bereitgestellt sein kann.

[0346] Die Schaltung 912 kann auf der Rückseite der Leiterplatte 900 bereitgestellt sein. Es sei angemerkt, dass die Formen der Antenne 914 und der Antenne 915 nicht auf die Form einer Spule beschränkt sind und beispielsweise auch eine lineare Form oder eine Plattenform sein können. Darüber hinaus kann eine Antenne, wie z. B. eine planare Antenne, eine Aperturantenne, eine Wanderwellenantenne, eine EH-Antenne, eine magnetische Feld-Antenne oder eine dielektrische Antenne, verwendet werden. Alternativ kann es sich bei der Antenne 914 oder der Antenne 915 um einen flachen Leiter handeln. Der flache Leiter kann als ein Leiter für elektrische Feldkopplung dienen. Das heißt, dass die Antenne 914 oder die Antenne 915 als einer von zwei Leitern eines Kondensators dienen kann. Elektrische Energie kann daher nicht nur durch ein elektromagnetisches Feld oder ein magnetisches Feld, sondern auch durch ein elektrisches Feld übertragen werden.

[0347] Die Linienbreite der Antenne 914 ist vorzugsweise größer als diejenige der Antenne 915. Dies kann die Menge an elektrischer Energie, welche von der Antenne 914 empfangen wird, erhöhen.

[0348] Die Sekundärbatterie beinhaltet eine Schicht 916 zwischen der Sekundärbatterie 913 und den Antennen 914 und 915. Die Schicht 916 weist beispielsweise eine Funktion auf, ein elektromagnetisches Feld von der Sekundärbatterie 913 zu blockieren. Als Schicht 916 kann beispielsweise ein Magnetkörper verwendet werden.

[0349] Es sei angemerkt, dass die Struktur der Sekundärbatterie nicht auf die in **Fig. 18** gezeigte beschränkt ist.

[0350] Beispielsweise kann, wie in **Fig. 19A** und **Fig. 19B** dargestellt, ein Paar von entgegengesetzten Oberflächen der Sekundärbatterie 913 in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** mit jeweiligen Antennen versehen sein. **Fig. 19A** ist eine Außenansicht, die eine Seite der entgegengesetzten Oberflächen darstellt, und **Fig. 19B** ist eine Außenansicht, die die andere Seite der entgegengesetzten Oberflächen darstellt. Für Abschnitte, die denjenigen in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** gleich sind, kann in angemessener Weise auf eine Beschreibung der in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** dargestellten Sekundärbatterie Bezug genommen werden.

[0351] Wie in **Fig. 19A** dargestellt, ist die Antenne 914 auf einer der entgegengesetzten Oberflächen der Sekundärbatterie 913 bereitgestellt, wobei die Schicht 916 dazwischen liegt, und wie in **Fig. 19B** dargestellt, ist eine Antenne 918 auf der anderen der entgegengesetzten Oberflächen der Sekundärbatterie 913 bereitgestellt, wobei eine 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.

[0352] Bei der vorstehenden Struktur können sowohl die Antenne 914 als auch die Antenne 918 vergrößert werden. Die Antenne 918 weist beispielsweise eine Funktion zur Datenkommunikation mit einem externen Gerät auf. Eine Antenne mit einer Form, die auf die Antenne 914 angewendet werden kann, kann beispielsweise als Antenne 918 verwendet werden. Als Kommunikationssystem über die Antenne 918 zwischen der Sekundärbatterie und einem anderen Gerät kann ein Antwortverfahren oder dergleichen, das zwischen der Sekundärbatterie und einem anderen Gerät verwendet werden kann, wie z. B. Near Field Communication (NFC), zum Einsatz kommen.

[0353] Alternativ kann, wie in **Fig. 19C** dargestellt, die in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** dargestellte Sekundärbatterie 913 mit einer Anzeigevorrichtung 920 versehen sein. Die Anzeigevorrichtung 920 ist elektrisch mit dem Anschluss 911 verbunden. Es sei angemerkt, dass das Etikett 910 nicht notwendigerweise in einem Abschnitt, in dem die Anzeigevorrichtung 920 bereitgestellt ist, bereitgestellt sein muss. Es sei angemerkt, dass bezüglich der Abschnitte, die denjenigen der in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** dargestellten Sekundärbatterie ähnlich sind, in angemessener Weise auf die Beschreibung der in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** dargestellten Sekundärbatterie Bezug genommen werden kann.

[0354] Die Anzeigevorrichtung 920 kann beispielsweise ein Bild, das zeigt, ob eine Ladung gegenwärtig durchgeführt wird oder nicht, oder ein Bild, das die Menge an gespeicherter Energie zeigt, anzeigen. Als Anzeigevorrichtung 920 kann beispielsweise elektrisches Papier, eine Flüssigkristallanzeigevorrichtung oder eine Elektrolumineszenz-(EL-) Anzeigevorrichtung verwendet werden. Beispielsweise kann die Verwendung des elektrischen Papiers den Stromverbrauch der Anzeigevorrichtung 920 verringern.

[0355] Alternativ kann, wie in **Fig. 19D** dargestellt, die in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** dargestellte Sekundärbatterie 913 mit einem Sensor 921 versehen sein. Der Sensor 921 ist über einen Anschluss 922 elektrisch mit dem Anschluss 911 verbunden. Es sei angemerkt, dass bezüglich der Abschnitte, die denjenigen der in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** dargestellten Sekundärbatterie ähnlich sind, in angemessener Weise auf die Beschreibung der in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** dargestellten Sekundärbatterie Bezug genommen werden kann.

[0356] Der Sensor 921 kann 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 aufweisen. Mit dem Sensor 921 können beispielsweise Daten über eine Umgebung (z. B. Temperatur), in der sich die Sekundärbatterie befindet, erfasst werden und in einem Speicher innerhalb der Schaltung 912 gespeichert werden.

[0357] Ferner werden Strukturbeispiele der Sekundärbatterie 913 anhand von **Fig. 20** beschrieben.

[0358] Die in **Fig. 20A** dargestellte Sekundärbatterie 913 umfasst ein gewickeltes Teil 950, das mit dem Anschluss 951 und dem Anschluss 952 versehen und in einem Gehäuse 930 bereitgestellt ist. Das gewickelte Teil 950 wird in eine Elektrolytlösung innerhalb des Gehäuses 930 eingetaucht. 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 in **Fig. 20A** das Gehäuse 930, das der Einfachheit halber in zwei Stücke geteilt ist, dargestellt wird; bei der realen Struktur ist jedoch das gewickelte Teil 950 mit dem Gehäuse 930 bedeckt und die Anschlüsse 951 und 952 erstrecken sich bis zur Außenseite des Gehäuses 930. Für das Gehäuse 930 kann ein Metallmaterial (z. B. Aluminium) oder ein Harzmaterial verwendet werden.

[0359] Es sei angemerkt, dass, wie in **Fig. 20B** gezeigt, das Gehäuse 930 in **Fig. 20A** unter Verwendung einer Vielzahl von Materialien ausgebildet sein kann. Bei der Sekundärbatterie 913 in **Fig. 20B** 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, bereitgestellt.

[0360] Für das Gehäuse 930a kann ein isolierendes Material, wie z. B. ein organisches Harz, verwendet werden. Wenn im Besonderen ein Material, wie z. B. ein organisches Harz, für die Seite, auf der eine Antenne ausgebildet ist, verwendet wird, kann verhindert werden, dass ein elektrisches Feld von der Sekundärbatterie 913 blockiert wird. Wenn ein elektrisches Feld von dem Gehäuse 930a nur unwesentlich blockiert wird, kann eine Antenne, wie z. B. die Antenne 914 oder die Antenne 915, innerhalb des Gehäuses 930a bereitgestellt sein. Für das Gehäuse 930b kann beispielsweise ein Metallmaterial verwendet werden.

[0361] Fig. 21 stellt eine Struktur des gewickelten Teils 950 dar. Das gewickelte Teil 950 umfasst eine Negativelektrode 931, eine Positivelektrode 932 und einen Separator 933. Das gewickelte Teil 950 wird durch Aufwickeln einer Schichtanordnung erhalten, in der sich die Negativelektrode 931 und die Positivelektrode 932 überlappen, wobei der Separator 933 dazwischen liegt. Es sei angemerkt, dass eine Vielzahl von Schichtanordnungen, die jeweils die Negativelektrode 931, die Positivelektrode 932 und den Separator 933 beinhalten, übereinander angeordnet werden kann.

[0362] Die Negativelektrode 931 ist über einen der Anschlüsse 951 und 952 mit dem in Fig. 18 dargestellten Anschluss 911 verbunden. Die Positivelektrode 932 ist über den anderen der Anschlüsse 951 und 952 mit dem in Fig. 18 dargestellten Anschluss 911 verbunden.

[0363] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial für die Positivelektrode 932 verwendet wird, kann die Sekundärbatterie 913 eine hohe Kapazität und eine ausgezeichnete Zyklusleistung aufweisen.

[Laminierte Sekundärbatterie]

[0364] Als Nächstes wird ein Beispiel für eine laminierte Sekundärbatterie anhand von Fig. 22 bis Fig. 26 beschrieben. Wenn die laminierte Sekundärbatterie Flexibilität aufweist und in einem elektronischen Gerät installiert wird, bei dem mindestens ein Teil flexibel ist, kann die Sekundärbatterie zusammen mit dem elektronischen Gerät gebogen werden.

[0365] Eine laminierte Sekundärbatterie 980 wird anhand von Fig. 22 beschrieben. Die laminierte Sekundärbatterie 980 umfasst ein in Fig. 22A 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. 21 dargestellte gewickelte Teil 950, durch Aufwickeln einer Schichtanordnung erhalten, in der sich die Negativelektrode 994 und die Positivelektrode 995 überlappen, wobei der Separator 996 dazwischen liegt.

[0366] Es sei angemerkt, dass die Anzahl von Schichtanordnungen, die jeweils die Negativelektrode 994, die Positivelektrode 995 und den Separator 996 umfassen, je nach der benötigten Kapazität und dem benötigten Elementvolumen angemessen bestimmt werden kann. Die Negativelektrode 994 ist über eine Anschlusselektrode 997 oder eine Anschlusselektrode 998 mit einem Negativelektrodenstromkollektor (nicht dargestellt) verbunden. Die Positivelektrode 995 ist über die andere der Anschlusselektroden 997 und 998 mit einem Positivelektrodenstromkollektor (nicht dargestellt) verbunden.

[0367] Wie in Fig. 22B dargestellt, wird das vorstehend beschriebene gewickelte Teil 993 in einen Raum gepackt, der durch Verbinden eines Films 981 und eines Films 982 mit einem vertieften Teil, welche als Außenteil dienen, durch Thermokompressionsbonden oder dergleichen gebildet wird; somit kann, wie in Fig. 22C dargestellt, die Sekundärbatterie 980 hergestellt werden. 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 dem vertieften Teil umschlossen ist.

[0368] 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 als Material des Films 981 und des Films 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 Speicherbatterie hergestellt werden.

[0369] Obwohl Fig. 22B und Fig. 22C ein Beispiel darstellen, in dem zwei Filmen verwendet werden, kann das vorstehend beschriebene gewickelte Teil 993 in einem Raum gepackt werden, der durch Biegen eines Films gebildet wird.

[0370] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial für die Positivelektrode 995 verwendet wird, kann die Sekundärbatterie 980 eine hohe Kapazität und eine ausgezeichnete Zyklusleistung aufweisen.

[0371] Anhand von Fig. 22 ist ein Beispiel beschrieben worden, in dem die Sekundärbatterie 980 das gewickelte Teil in dem Raum umfasst, der durch die als Außenteil dienenden Filme gebildet wird; jedoch kann, wie in Fig. 23 dargestellt, beispielsweise eine Sekundärbatterie eine Vielzahl von streifenförmigen Positivelektro-

den, eine Vielzahl von streifenförmigen Separatoren und eine Vielzahl von streifenförmigen Negativelektroden in einem Raum umfassen, der durch die als Außenteil dienenden Filme gebildet wird.

[0372] Eine laminierte Sekundärbatterie 500, die in **Fig. 23A** 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 angeordnet, welche in dem Außenteil 509 bereitgestellt sind. Das Außenteil 509 ist mit der Elektrolytlösung 508 gefüllt. Die bei der Ausführungsform 2 beschriebene Elektrolytlösung kann als Elektrolytlösung 508 verwendet werden.

[0373] Bei der in **Fig. 23A** dargestellten laminierten Sekundärbatterie 500 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 sie teilweise an der Außenseite des Außenteils 509 freiliegen. Alternativ kann eine Anschlusselektrode durch Ultraschallschweißen mit dem Positivelektrodenstromkollektor 501 oder dem Negativelektrodenstromkollektor 504 verbunden werden, so dass anstatt des Positivelektrodenstromkollektors 501 und des Negativelektrodenstromkollektors 504 die Anschlusselektrode an der Außenseite des Außenteils 509 freiliegt.

[0374] Als Außenteil 509 der laminierten Sekundärbatterie 500 kann beispielsweise ein laminierter Film mit einer dreischichtigen Struktur verwendet werden, bei 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.

[0375] **Fig. 23B** zeigt ein Beispiel für eine Querschnittsstruktur der laminierten Sekundärbatterie 500. Obwohl **Fig. 23A** der Einfachheit halber nur zwei Stromkollektoren darstellt, umfasst eine reale Sekundärbatterie eine Vielzahl von Elektroden, wie in **Fig. 23B** dargestellt.

[0376] In **Fig. 23B** ist die Anzahl von Elektroden, beispielsweise 16. Es sei angemerkt, dass die Sekundärbatterie 500 Flexibilität aufweist, obwohl sie die 16 Elektroden umfasst. **Fig. 23B** 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. 23B** einen Querschnitt eines Anschlussabschnitts der Negativelektrode darstellt, und die 8 Schichten Negativelektrodenstromkollektoren 504 sind durch Ultraschallschweißen miteinander verbunden. Es ist unnötig zu erwähnen, dass die Anzahl von Elektroden nicht auf 16 beschränkt ist und diese größer als 16 oder kleiner als 16 sein kann. Mit einer größeren Anzahl von Elektroden kann die Sekundärbatterie eine höhere Kapazität aufweisen. Im Gegensatz dazu kann mit einer kleineren Anzahl von Elektroden die Sekundärbatterie eine kleinere Dicke und eine höhere Flexibilität aufweisen.

[0377] **Fig. 24** und **Fig. 25** zeigen hier jeweils ein Beispiel für die Außenansicht der laminierten Sekundärbatterie 500. In **Fig. 24** und **Fig. 25** sind die Positivelektrode 503, die Negativelektrode 506, der Separator 507, das Außenteil 509, eine Positivelektrodenanschlusselektrode 510 und eine Negativelektrodenanschlusselektrode 511 enthalten.

[0378] **Fig. 26A** 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 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 der Positivelektrode und der Negativelektrode sind nicht auf die in **Fig. 26A** dargestellten Beispiele beschränkt.

[Herstellungsverfahren der laminierten Sekundärbatterie]

[0379] Nun wird ein Beispiel für ein Herstellungsverfahren der laminierten Sekundärbatterie, deren Außenansicht in **Fig. 24** dargestellt wird, anhand von **Fig. 26B** und **Fig. 26C** beschrieben.

[0380] Zuerst werden die Negativelektrode 506, der Separator 507 und die Positivelektrode 503 übereinander angeordnet. **Fig. 26B** stellt die Schichtanordnung dar, die die Negativelektrode 506, den Separator 507 und die Positivelektrode 503 umfasst. Hier wird ein Beispiel dargestellt, in dem 5 Negativelektroden und 4 Positivelektroden verwendet werden. 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 kann beispielsweise durch Ultraschallschweißen erfolgen. 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.

[0381] Als Nächstes werden die Negativelektrode 506, der Separator 507 und die Positivelektrode 503 über dem Außenteil 509 angeordnet.

[0382] Das Außenteil 509 wird als Nächstes entlang einer gestrichelten Linie zugeklappt, wie in **Fig. 26C** dargestellt. Danach werden Außenkanten des Außenteils 509 miteinander verbunden. Das Verbinden kann beispielsweise durch Thermokompressionsbonden erfolgen. Dabei bleibt ein Teil (oder eine Seite) des Außenteils 509 unverbunden (dieser Teil wird nachstehend als Einlass bezeichnet), damit die Elektrolytlösung 508 später eingeleitet werden kann.

[0383] Als Nächstes wird die Elektrolytlösung 508 (nicht dargestellt) über den Einlass, der an dem Außenteil 509 bereitgestellt ist, in die Innenseite des Außenteils 509 eingeleitet. Die Elektrolytlösung 508 wird vorzugsweise in einer Atmosphäre mit reduziertem Druck oder in einer inerten Atmosphäre eingeleitet. Schließlich wird der Einlass durch Verbinden geschlossen. Auf diese Weise kann die laminierte Sekundärbatterie 500 hergestellt werden.

[0384] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial für die Positivelektrode 503 verwendet wird, kann die Sekundärbatterie 500 eine hohe Kapazität und eine ausgezeichnete Zyklusleistung aufweisen.

[Biegbare Sekundärbatterie]

[0385] Als Nächstes wird ein Beispiel für eine biegbare Sekundärbatterie anhand von **Fig. 27** und **Fig. 28** beschrieben.

[0386] **Fig. 27A** zeigt eine schematische Draufsicht auf eine biegbare Sekundärbatterie 250. **Fig. 27B**, **Fig. 27C** und **Fig. 27D** sind schematische Querschnittsansichten entlang der Schnittlinie C1-C2, der Schnittlinie C3-C4 bzw. der Schnittlinie A1-A2 in **Fig. 27A**. Die Sekundärbatterie 250 umfasst ein Außenteil 251 sowie eine Positivelektrode 211a und eine Negativelektrode 211b, welche in dem Außenteil 251 platziert sind. 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 zur 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 umschlossen ist.

[0387] Die Positivelektrode 211a und die Negativelektrode 211b, welche in der Sekundärbatterie 250 enthalten sind, werden anhand von **Fig. 28** beschrieben. **Fig. 28A** ist eine perspektivische Ansicht, die die Anordnungsreihenfolge der Positivelektrode 211a, der Negativelektrode 211b und des Separators 214 darstellt. **Fig. 28B** ist eine perspektivische Ansicht, die die Leitung 212a und die Leitung 212b zusätzlich zu der Positivelektrode 211a und der Negativelektrode 211b darstellt.

[0388] Wie in **Fig. 28A** dargestellt, umfasst die Sekundärbatterie 250 eine Vielzahl von streifenförmigen Positivelektroden 211a, eine Vielzahl von streifenförmigen Negativelektroden 211b und eine Vielzahl von Separatoren 214. Die Positivelektroden 211a und die Negativelektroden 211b umfassen jeweils einen vorstehenden Etikettabschnitt und einen anderen Abschnitt als das Etikett. Eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht ist an dem anderen Abschnitt als dem Etikett auf einer Oberfläche der Positivelektrode 211a ausgebildet, und eine

Negativelektrodenaktivmaterialschicht ist an dem anderen Abschnitt als dem Etikett auf einer Oberfläche der Negativelektrode 211b ausgebildet.

[0389] Die Positivelektroden 211a und die Negativelektroden 211b sind derart übereinander angeordnet, dass die Oberflächen der Positivelektroden 211a, auf denen keine Positivelektrodenaktivmaterialschicht ausgebildet ist, in Kontakt miteinander sind und dass die Oberflächen der Negativelektroden 211b, auf denen kein Negativelektrodenaktivmaterial ausgebildet ist, in Kontakt miteinander sind.

[0390] Der Separator 214 ist zwischen der Oberfläche der Positivelektrode 211a, auf der das Positivelektrodenaktivmaterial ausgebildet ist, und der Oberfläche der Negativelektrode 211b, auf der das Negativelektrodenaktivmaterial ausgebildet ist, bereitgestellt. In **Fig. 28** wird der Separator 214 zur Verdeutlichung durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

[0391] Wie in **Fig. 28B** dargestellt, ist die Vielzahl von Positivelektroden 211a 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.

[0392] Als Nächstes wird das Außenteil 251 anhand von **Fig. 27B**, **Fig. 27C**, **Fig. 27D** und **Fig. 27E** beschrieben.

[0393] Das Außenteil 251 weist eine filmartige Form auf und ist derart zur Hälfte gefaltet, dass die Positivelektroden 211a und die Negativelektroden 211b zwischen den beiden Hälften eingelegt sind. Das Außenteil 251 umfasst einen Biegeabschnitt 261, ein Paar von Dichtungsabschnitten 262 und einen Dichtungsabschnitt 263. Das Paar von Dichtungsabschnitten 262 ist derart bereitgestellt, dass die Positivelektroden 211a und die Negativelektroden 211b dazwischen liegen, und kann 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.

[0394] 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.

[0395] **Fig. 27B** stellt einen Querschnitt entlang einem Teil dar, der sich mit der Kammlinie 271 überlappt. **Fig. 27C** stellt einen Querschnitt entlang einem Teil dar, der sich mit der Troglinie 272 überlappt. Sowohl **Fig. 27B** als auch **Fig. 27C** entsprechen Querschnitten der Sekundärbatterie 250, der Positivelektroden 211a und der Negativelektroden 211b in Querrichtung.

[0396] Hier wird ein Abstand zwischen in Querrichtung gerichteten Endabschnitten der Positivelektrode 211a und der Negativelektrode 211b, d. h. Endabschnitten der Positivelektrode 211a und der Negativelektrode 211b, und dem Dichtungsabschnitt 262 als Abstand L_a definiert. Wenn die Sekundärbatterie 250 beispielsweise durch Biegen verformt wird, verändern sich die Formen der Positivelektrode 211a und der Negativelektrode 211b derart, dass ihre Positionen in Längsrichtung gegeneinander verschoben werden, wie später beschrieben. Wenn dabei der Abstand L_a zu kurz ist, wird das Außenteil 251 in einigen Fällen hart an der Positivelektrode 211a und der Negativelektrode 211b gerieben, so dass das Außenteil 251 beschädigt werden kann. Wenn insbesondere ein Metallfilm des Außenteils 251 freiliegt, könnte der Metallfilm durch die Elektrolytlösung korrodiert werden. Somit wird der Abstand L_a vorzugsweise so lang wie möglich eingestellt. Wenn jedoch der Abstand L_a zu groß ist, nimmt das Volumen der Sekundärbatterie 250 zu.

[0397] Der Abstand L_a zwischen der Positivelektrode 211a bzw. der Negativelektrode 211b und dem Dichtungsabschnitt 262 wird vorzugsweise erhöht, wenn die Gesamtdicke der übereinander angeordneten Positivelektroden 211a und Negativelektroden 211b erhöht wird.

[0398] Wenn insbesondere die Gesamtdicke der übereinander angeordneten Positivelektroden 211a, Negativelektroden 211b und Separatoren 214 (nicht dargestellt) als Dicke t definiert wird, ist der Abstand L_a vorzugsweise das 0,8-Fache oder mehr und das 3,0-Fache oder weniger, bevorzugt das 0,9-Fache oder mehr und das 2,5-Fache oder weniger, stärker bevorzugt das 1,0-Fache oder mehr und das 2,0-Fache oder weniger der Dicke t . Wenn der Abstand L_a in diesem Bereich liegt, kann eine kompakte Batterie erhalten werden, die beim Biegen sehr zuverlässig ist.

[0399] Wenn ferner der Abstand zwischen dem Paar von Dichtungsabschnitten 262 als Abstand L_b definiert wird, ist der Abstand L_b vorzugsweise ausreichend größer als die Breite der Positivelektrode 211a und die Breite der Negativelektrode 211b (hier 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 Querrichtung verschoben werden, wenn die Positivelektrode 211a und die Negativelektrode 211b durch eine Verformung der Sekundärbatterie 250, beispielsweise durch wiederholtes Biegen, in Kontakt mit dem Außenteil 251 kommen; somit kann effektiv verhindert werden, dass die Positivelektrode 211a und die Negativelektrode 211b an dem Außenteil 251 gerieben werden.

[0400] Beispielsweise beträgt die Differenz zwischen dem Abstand L_b (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 Dicke t der Positivelektrode 211a und der Negativelektrode 211b.

[0401] Mit anderen Worten: Der Abstand L_b , die Breite W_b und die Dicke t erfüllen vorzugsweise die Beziehung der folgenden Formel 2.

[Formel 2]

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

[0402] In der Formel ist a mehr als oder gleich 0,8 und weniger als oder gleich 3,0, bevorzugt mehr als oder gleich 0,9 und weniger als oder gleich 2,5, stärker bevorzugt mehr als oder gleich 1,0 und weniger als oder gleich 2,0.

[0403] **Fig. 27D** stellt einen Querschnitt dar, der die Leitung 212a umfasst, und entspricht einem Querschnitt der Sekundärbatterie 250, der Positivelektrode 211a und der Negativelektrode 211b in Längsrichtung. Wie in **Fig. 27D** dargestellt, ist vorzugsweise ein Raum 273 zwischen in Längsrichtung gerichteten Endabschnitten der Positivelektrode 211a und der Negativelektrode 211b und dem Außenteil 251 in dem Biegeabschnitt 261 bereitgestellt.

[0404] **Fig. 27E** zeigt eine schematische Querschnittsansicht der Sekundärbatterie 250 im gebogenen Zustand. **Fig. 27E** entspricht einem Querschnitt entlang der Schnittlinie B1-B2 in **Fig. 27A**.

[0405] Wenn die Sekundärbatterie 250 gebogen wird, dehnt sich ein Teil des Außenteils 251 aus, der beim Biegen an der Außenseite positioniert ist, und die Form eines anderen Teils, der an der Innenseite positioniert ist, verändert sich derart, dass er sich zusammenzieht. Insbesondere verändert sich die Form des Teils des Außenteils 251, der an der Außenseite positioniert ist, derart, dass die Wellenamplitude kleiner wird und die Länge der Wellenperiode größer wird. Im Gegensatz dazu verändert sich die Form des Teils des Außenteils 251, der an der Innenseite positioniert ist, derart, dass die Wellenamplitude größer wird und die Länge der Wellenperiode kleiner wird. Indem sich die Form des Außenteils 251 auf diese Weise verändert, wird die durch Biegen auf das Außenteil 251 ausgeübte Belastung abgemildert, so dass sich ein Material selbst, das das Außenteil 251 bildet, nicht ausdehnen und zusammenziehen muss. Als Ergebnis kann die Sekundärbatterie 250 mit geringer Kraft gebogen werden, ohne das Außenteil 251 zu beschädigen.

[0406] Wenn die Sekundärbatterie 250 gebogen wird, werden, wie in **Fig. 27E** dargestellt, die Positionen der Positivelektrode 211a und der Negativelektrode 211b relativ zueinander verschoben. Dabei sind die Enden der übereinander angeordneten Positivelektroden 211a und Negativelektroden 211b auf der Seite des Dichtungsabschnitts 263 durch ein Befestigungselement 217 fixiert; somit werden sie 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 Ergebnis kann die Sekundärbatterie 250 gebogen werden, ohne die Positivelektrode 211a und die Negativelektrode 211b zu beschädigen.

[0407] Das Vorhandensein des Raums 273 zwischen der Positivelektrode 211a bzw. der Negativelektrode 211b und dem Außenteil 251 ermöglicht, dass die Positivelektrode 211a und die Negativelektrode 211b relativ zueinander verschoben werden, ohne dass die Positivelektrode 211a und die Negativelektrode 211b, die beim Biegen an der Innenseite positioniert sind, das Außenteil 251 berühren.

[0408] In der in **Fig. 27** und **Fig. 28** dargestellten Sekundärbatterie 250 ist es weniger wahrscheinlich, dass das Außenteil, die Positivelektrode 211a und die Negativelektrode 211b beschädigt werden und sich die Batterieigenschaften verschlechtern, selbst wenn die Sekundärbatterie 250 wiederholt gebogen und gedehnt wird. Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial für die Positivelektrode 211a, die in der Sekundärbatterie 250 enthalten ist, verwendet wird, kann eine Batterie mit ausgezeichneterer Zyklusleistung erhalten werden.

[0409] **Fig. 29A** ist eine perspektivische Ansicht, wobei drei laminierte Sekundärbatterien 500 zwischen einer ersten Platte 521 und einer zweiten Platte 524 angeordnet und befestigt sind. Wie in **Fig. 29B** dargestellt, wird der Abstand zwischen der ersten Platte 521 und der zweiten Platte 524 unter Verwendung eines Befestigungsmittels 525a und eines Befestigungsmittels 525b befestigt, wodurch der Druck an die drei Sekundärbatterien 500 angelegt werden kann.

[0410] Obwohl **Fig. 29A** und **Fig. 29B** ein Beispiel zeigen, in dem die drei laminierten Sekundärbatterien 500 verwendet werden, ist die Anzahl von Sekundärbatterien 500 nicht besonders beschränkt und können vier oder mehr Sekundärbatterien 500 verwendet werden. Wenn zehn oder mehr Sekundärbatterien 500 verwendet werden, können sie als Stromquelle eines Kompaktfahrzeugs verwendet werden, und wenn 100 oder mehr Sekundärbatterien 500 verwendet werden, können sie als in einem Fahrzeug integrierte große Stromquelle verwendet werden. Um eine Überladung zu verhindern, kann die laminierte Sekundärbatterie 500 mit einer Schutzschaltung oder einem Temperatursensor zur Überwachung der Erhöhung der Temperatur bereitgestellt werden.

[0411] In einer Festkörperbatterie kann der Kontaktzustand der internen Grenzflächen vorteilhaft gehalten werden, indem ein vorbestimmter Druck in Anordnungsrichtung von übereinander angeordneten Positivelektroden und Negativelektroden angelegt wird. Durch Anlegung eines vorbestimmten Drucks in Anordnungsrichtung von Positivelektroden und Negativelektroden kann die Ausdehnung in Anordnungsrichtung wegen der Ladung und Entladung der Festkörperbatterie verhindert werden; daher kann die Zuverlässigkeit der Festkörperbatterie verbessert werden.

[0412] Diese Ausführungsform kann je nach Bedarf mit einer der anderen Ausführungsformen kombiniert werden.

(Ausführungsform 5)

[0413] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für elektronische Geräte beschrieben, in denen die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung integriert ist.

[0414] Zuerst stellen **Fig. 30A** bis **Fig. 30G** Beispiele für elektronische Geräte dar, in denen die in einem Teil der Ausführungsform 3 beschriebene biegbare Sekundärbatterie integriert ist. Beispiele für die elektronischen Geräte, bei denen die biegbare Sekundärbatterie verwendet wird, 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.

[0415] Außerdem kann eine flexible Sekundärbatterie entlang einer gekrümmten Oberfläche einer Innen-/Außenwand eines Hauses oder eines Gebäudes oder entlang einer gekrümmten Innen-/Außenseite eines Fahrzeugs eingebaut sein.

[0416] **Fig. 30A** stellt ein Beispiel für ein Mobiltelefon dar. Ein Mobiltelefon 7400 ist mit einem Anzeigeabschnitt 7402, der in einem Gehäuse 7401 eingebaut ist, einem Bedienknopf 7403, einem externen Verbindungsanschluss 7404, einem Lautsprecher 7405, einem Mikrophon 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 langer Lebensdauer bereitgestellt werden.

[0417] **Fig. 30B** stellt das Mobiltelefon 7400 im gebogenen Zustand dar. Wenn das gesamte Mobiltelefon 7400 durch äußere Kraft gebogen wird, wird ebenfalls die in diesem bereitgestellte Sekundärbatterie 7407 gebogen. **Fig. 30C** stellt die Sekundärbatterie 7407 im gebogenen Zustand dar. Die Sekundärbatterie 7407 ist eine dünne Speicherbatterie. Die Sekundärbatterie 7407 ist im gebogenen Zustand fixiert. Es sei angemerkt, dass die

Sekundärbatterie 7407 eine Anschlusselektrode beinhaltet, die elektrisch mit einem Stromkollektor verbunden ist. Der Stromkollektor ist beispielsweise eine Kupferfolie und ist teilweise mit Gallium legiert; daher wird die Adhäsion zwischen dem Stromkollektor und einer Aktivmaterialsicht in Kontakt mit diesem verbessert, und die Sekundärbatterie 7407 weist selbst im gebogenen Zustand eine hohe Zuverlässigkeit auf.

[0418] Fig. 30D 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. 30E** stellt die Sekundärbatterie 7104 im gebogenen Zustand dar. Wenn die Sekundärbatterie 7104 im gebogenen Zustand am Arm eines Benutzers getragen wird, verändert sich die Form des Gehäuses und verändert sich die Krümmung eines Teils der Sekundärbatterie 7104 oder der gesamten Sekundärbatterie 7104. Es sei angemerkt, dass sich der Krümmungsradius an einem Punkt einer Kurve auf den Radius eines entsprechenden Kreises bezieht und dass der Kehrwert des Krümmungsradius als Krümmung bezeichnet wird. Insbesondere verändert sich der Krümmungsradius eines Teils des Gehäuses, des gesamten Gehäuses, eines Teils der Hauptfläche oder der gesamten Hauptfläche der Sekundärbatterie 7104 im Bereich von mehr als oder gleich 40 mm und weniger als oder gleich 150 mm. Wenn der Krümmungsradius der Hauptfläche der Sekundärbatterie 7104 im Bereich von mehr als oder gleich 40 nm und weniger als oder gleich 150 nm liegt, kann eine hohe Zuverlässigkeit aufrechterhalten werden. Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Sekundärbatterie 7104 verwendet wird, kann eine leichte tragbare Anzeigevorrichtung mit langer Lebensdauer bereitgestellt werden.

[0419] Fig. 30F 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.

[0420] Das tragbare Informationsendgerät 7200 kann verschiedene Applikationen ausführen, beispielsweise das Durchführen von Mobiltelefongesprächen, das Verschicken und Empfangen von E-Mails, das Anzeigen und Bearbeiten von Texten, das Wiedergeben von Musik, Internet-Kommunikation und das Ausführen von Computerspielen.

[0421] Eine Anzeigefläche des Anzeigeabschnitts 7202 ist gekrümmt, und Bilder können auf der gekrümmten Anzeigefläche 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.

[0422] Der Bedienknopf 7205 kann verschiedene Funktionen aufweisen, wie z. B. Zeiteinstellung, Ein-/Aus-schalten des Stroms, Ein-/Aus-schalten der drahtlosen Kommunikation, Aktivieren und Deaktivieren des Ruhemodus sowie Aktivieren und Deaktivieren eines Stromsparmodus. Beispielsweise können die Funktionen des Bedienknopfs 7205 frei durch ein Betriebssystem, das in dem tragbaren Informationsendgerät 7200 eingebaut ist, eingestellt werden.

[0423] Das tragbare Informationsendgerät 7200 kann ferner die Nahbereichskommunikation ausführen, die auf einem bestehenden Kommunikationsstandard basiert. Zum Beispiel ermöglicht eine gegenseitige Kommunikation mit einem Headset, das für die drahtlose Kommunikation geeignet ist, Freisprech-Telefonate.

[0424] Das tragbare Informationsendgerät 7200 beinhaltet ferner den Eingangs-/Ausgangsanschluss 7206, und Daten können über einen Anschluss direkt an ein weiteres Informationsendgerät gesendet und von ihm empfangen werden. Es kann auch eine Ladung über den Eingangs-/Ausgangsanschluss 7206 durchgeführt werden. Es sei angemerkt, dass der Ladevorgang ohne den Eingangs-/Ausgangsanschluss 7206 durch drahtlose Stromzufuhr durchgeführt werden kann.

[0425] 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 langer Lebensdauer bereitgestellt werden. Beispielsweise kann die in **Fig. 30E** dargestellte Sekundärbatterie 7104 im gebogenen Zustand in dem Gehäuse 7201 integriert sein. Alternativ kann sie in dem Band 7203 derart integriert sein, dass sie gebogen werden kann.

[0426] Das tragbare Informationsendgerät 7200 beinhaltet vorzugsweise einen Sensor. Als Sensor wird vorzugsweise zum Beispiel ein Sensor für den menschlichen Körper, wie z. B. ein Fingerabdrucksensor, ein Im-

pulssensor oder ein Temperatursensor, ein Berührungssensor, ein Drucksensor oder ein Beschleunigungssensor montiert.

[0427] **Fig. 30G** stellt ein Beispiel für eine Anzeigevorrichtung in Form eines Armbands dar. Eine Anzeigevorrichtung 7300 beinhaltet einen Anzeigeabschnitt 7304 und die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die Anzeigevorrichtung 7300 kann ferner einen Berührungssensor in dem Anzeigeabschnitt 7304 beinhalten und als tragbares Informationsendgerät dienen.

[0428] Eine Anzeigefläche des Anzeigeabschnitts 7304 ist gekrümmt, und Bilder können auf der gekrümmten Anzeigefläche angezeigt werden. Der Anzeigezustand der Anzeigevorrichtung 7300 kann beispielsweise durch Nahbereichskommunikation geändert werden, die auf einem bestehenden Kommunikationsstandard basiert.

[0429] Die Anzeigevorrichtung 7300 beinhaltet einen Eingangs-/Ausgangsanschluss, und Daten können über einen Anschluss direkt an ein weiteres Informationsendgerät gesendet und von ihm empfangen werden. Es kann auch eine Ladung über den Eingangs-/Ausgangsanschluss durchgeführt werden. Es sei angemerkt, dass der Ladevorgang ohne den Eingangs-/Ausgangsanschluss durch drahtlose Stromzufuhr durchgeführt werden kann.

[0430] Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Sekundärbatterie verwendet wird, die in der Anzeigevorrichtung 7300 enthalten ist, kann eine leichte Anzeigevorrichtung mit langer Lebensdauer bereitgestellt werden.

[0431] Zusätzlich werden Beispiele für elektronische Geräte, in denen die bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Sekundärbatterie mit guter Zyklusleistung integriert ist, anhand von **Fig. 30H**, **Fig. 31** und **Fig. 32** beschrieben.

[0432] Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Sekundärbatterie eines täglich verwendeten elektronischen Geräts verwendet wird, kann ein leichtes Produkt mit langer Lebensdauer bereitgestellt werden. Beispiele für das täglich verwendete elektronische Gerät umfassen eine elektrische Zahnbürste, einen elektrischen Rasierer und eine elektrische Schönheitsausrüstung. Als Sekundärbatterien dieser Produkte sind im Hinblick auf eine leichte Handhabung für Benutzer kleine stabförmige Sekundärbatterien mit geringem Gewicht und hoher Kapazität erwünscht.

[0433] **Fig. 30H** ist eine perspektivische Ansicht einer Vorrichtung, die auch als Verdampfer (elektronische Zigarette) bezeichnet wird. In **Fig. 30H** umfasst eine elektronische Zigarette 7500 einen Zerstäuber 7501 mit einem Heizelement, eine Sekundärbatterie 7504, die dem Zerstäuber Strom zuführt, und eine Kassette 7502, die eine Flüssigkeitszufuhrflasche, einen Sensor und dergleichen umfasst. Um die Sicherheit zu erhöhen, kann eine Schutzschaltung, die ein Überladen und ein Überentladen der Sekundärbatterie 7504 verhindert, elektrisch mit der Sekundärbatterie 7504 verbunden sein. Die in **Fig. 30H** dargestellte Sekundärbatterie 7504 umfasst einen externen Anschluss zur Verbindung mit einem Ladegerät. Wenn man die elektronische Zigarette 7500 hält, wird die Sekundärbatterie 7504 zu einem Spitzenabschnitt; daher ist vorzuziehen, dass die Sekundärbatterie 7504 eine kurze Gesamtlänge und ein kleines Gewicht aufweist. Mit der Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, die eine hohe Kapazität und eine vorteilhafte Zyklusleistung aufweist, kann die kleine und leichte elektronische Zigarette 7500, der für eine lange Zeit über einen langen Zeitraum verwendet werden kann, bereitgestellt werden.

[0434] Als Nächstes stellen **Fig. 31A** und **Fig. 31B** ein Beispiel für einen zusammenklappbaren Tablet-Computer dar. Ein Tablet-Computer 9600, der in **Fig. 31A** und **Fig. 31B** dargestellt wird, beinhaltet ein Gehäuse 9630a, ein Gehäuse 9630b, einen beweglichen Abschnitt 9640, der das Gehäuse 9630a und das Gehäuse 9630b verbindet, einen Anzeigeabschnitt 9631, der einen Anzeigeabschnitt 9631a und einen Anzeigeabschnitt 9631b umfasst, Schalter 9625 bis 9627, 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. 31A** stellt den Tablet-Computer 9600 dar, der geöffnet ist, und **Fig. 31B** stellt den Tablet-Computer 9600 dar, der geschlossen ist.

[0435] Der Tablet-Computer 9600 beinhaltet eine Energiespeichereinheit 9635 innerhalb des Gehäuses 9630a und des Gehäuses 9630b. Die Energiespeichereinheit 9635 ist über den beweglichen Abschnitt 9640 hinüber in dem Gehäuse 9630a und dem Gehäuse 9630b bereitgestellt.

[0436] Der gesamte Anzeigeabschnitt 9631 oder ein Teil des Anzeigeabschnitts 9631 kann als Bereich eines Touchscreens dienen, wobei Daten eingegeben werden können, indem ein Bild, darunter auch ein Icon, ein Text, ein Eingabeformular oder dergleichen, das/der in diesem Bereich angezeigt wird, berührt wird. Beispielsweise können Tastaturknöpfe auf dem gesamten Bildschirm des Anzeigeabschnitts 9631a auf der Seite des Gehäuses 9630a angezeigt werden, während Daten, wie z. B. ein Text oder ein Bild, auf dem Anzeigeabschnitt 9631b auf der Seite des Gehäuses 9630b angezeigt werden können.

[0437] Ferner kann eine Tastatur auf dem Anzeigeabschnitt 9631b auf der Seite des Gehäuses 9630b angezeigt werden, während Daten, wie z. B. ein Text oder ein Bild, auf dem Anzeigeabschnitt 9631a auf der Seite des Gehäuses 9630a angezeigt werden können. Des Weiteren kann ein Knopf zum Umschalten der Tastaturanzeige des Touchscreens auf dem Anzeigeabschnitt 9631 angezeigt werden, um durch Berührung des Knopfs mit einem Finger, einem Stift oder dergleichen die Tastatur auf dem Anzeigeabschnitt 9631 anzuzeigen.

[0438] Des Weiteren kann eine Berührungseingabe gleichzeitig im Bereich des Touchscreens des Anzeigeabschnitts 9631a auf der Seite des Gehäuses 9630a und im Bereich des Touchscreens des Anzeigeabschnitts 9631b auf der Seite des Gehäuses 9630b vorgenommen werden.

[0439] Bei den Schaltern 9625 bis 9627 kann es sich jeweils nicht nur um eine Schnittstelle zur Bedienung des Tablet-Computers 9600, sondern auch um eine Schnittstelle handeln, die zum Umschalten verschiedener Funktionen geeignet ist. Beispielsweise kann mindestens einer der Schalter 9625 bis 9627 als Schalter zum Ein-/Ausschalten des Tablet-Computers 9600 dienen. Beispielsweise kann mindestens einer der Schalter 9625 bis 9627 eine Funktion zum Umschalten der Orientierung der Anzeige, wie z. B. Hochformat oder Querformat, oder eine Funktion zum Umschalten zwischen einer monochromen Anzeige und einer Farbanzeige aufweisen. Beispielsweise kann mindestens einer der Schalter 9625 bis 9627 eine Funktion zur Anpassung der Leuchtdichte des Anzeigeabschnitts 9631 aufweisen. Die Leuchtdichte des Anzeigeabschnitts 9631 kann entsprechend der Menge des Außenlichts bei der Verwendung, das durch einen in dem Tablet-Computer 9600 eingebauten optischen Sensor erfasst wird, optimiert werden. Es sei angemerkt, dass zusätzlich zu dem optischen Sensor eine weitere Erfassungsvorrichtung, wie z. B. ein Sensor zum Erfassen der Neigung, z. B. ein Gyroskopsensor oder ein Beschleunigungssensor, in dem Tablet-Computer integriert sein kann.

[0440] **Fig. 31A** stellt ein Beispiel dar, in dem die Anzeigefläche des Anzeigeabschnitts 9631a auf der Seite des Gehäuses 9630a nahezu gleich derjenigen des Anzeigeabschnitts 9631b auf der Seite des Gehäuses 9630b ist; jedoch sind die jeweiligen Anzeigeflächen des Anzeigeabschnitts 9631a und des Anzeigeabschnitts 9631b nicht besonders beschränkt, und ein Anzeigeabschnitt kann sich bezüglich der Größe und der Anzeigequalität von dem anderen Anzeigeabschnitt unterscheiden. Beispielsweise kann es sich bei einem von ihnen um einen Anzeigebildschirm handeln, der im Vergleich zu dem anderen zur hochauflösenden Anzeige geeignet ist.

[0441] Der Tablet-Computer 9600 ist in **Fig. 31B** zugeklappt. Der Tablet-Computer 9600 beinhaltet ein Gehäuse 9630, eine Solarzelle 9633 und eine Lade- und Entladesteuerschaltung 9634, die einen DCDC-Wandler 9636 beinhaltet. Eine Energiespeichereinheit einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Energiespeichereinheit 9635 verwendet.

[0442] Es sei angemerkt, dass, wie vorstehend beschrieben, der Tablet-Computer 9600 derart zugeklappt werden kann, dass sich das Gehäuse 9630a und das Gehäuse 9630b überlappen, wenn sie nicht in Gebrauch sind. Der Anzeigeabschnitt 9631 kann aufgrund der Faltung geschützt werden, was die Beständigkeit des Tablet-Computers 9600 erhöhen kann. Die Energiespeichereinheit 9635, bei der die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird, weist eine hohe Kapazität und eine vorteilhafte Zyklusleistung auf; daher kann der Tablet-Computer 9600, der für eine lange Zeit über einen langen Zeitraum verwendet werden kann, bereitgestellt werden.

[0443] Der in **Fig. 31A** und **Fig. 31B** dargestellte Tablet-Computer 9600 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, des Datums, der Zeit oder dergleichen auf dem Anzeigeabschnitt, eine Berührungseingabe-Funktion zum Bedienen oder Bearbeiten der auf dem Anzeigeabschnitt angezeigten Daten durch Berührungseingabe, eine Funktion zum Steuern der Verarbeitung mittels verschiedener Arten von Software (Programmen) und dergleichen aufweisen.

[0444] Die Solarzelle 9633, die an einer Oberfläche des Tablet-Computers 9600 angebaut ist, kann elektrische Energie einem Touchscreen, einem Anzeigeabschnitt, einem Bildsignalverarbeitungsabschnitt und dergleichen zuführen. Es sei angemerkt, dass die Solarzelle 9633 an einer Seite oder beiden Seiten des Gehäuses

ses 9630 bereitgestellt sein kann und dass die Energiespeichereinheit 9635 effizient geladen werden kann. Es sei angemerkt, dass die Verwendung einer Lithiumionen-Batterie als Energiespeichereinheit 9635 zu einem Vorteil, z. B. einer Verkleinerung, führt.

[0445] Die Struktur und die Arbeitsweise der in **Fig. 31B** dargestellten Lade- und Entladesteuerschaltung 9634 werden anhand eines Blockdiagramms in **Fig. 31C** beschrieben. **Fig. 31C** stellt die Solarzelle 9633, die Energiespeichereinheit 9635, den DCDC-Wandler 9636, einen Wandler 9637, Schalter SW1 bis SW3 und den Anzeigeabschnitt 9631 dar, und die Energiespeichereinheit 9635, der DCDC-Wandler 9636, der Wandler 9637 und die Schalter SW1 bis SW3 entsprechen der in **Fig. 31B** dargestellten Lade- und Entladesteuerschaltung 9634.

[0446] Zuerst wird ein Beispiel für die Arbeitsweise in dem Fall beschrieben, in dem die Solarzelle 9633 elektrische Energie unter Verwendung von Außenlicht erzeugt. Die Spannung der von der Solarzelle erzeugten elektrischen Energie wird von dem DCDC-Wandler 9636 auf eine Ladespannung der Energiespeichereinheit 9635 erhöht oder verringert. Wenn der Anzeigeabschnitt 9631 mit der elektrischen Energie aus der Solarzelle 9633 betrieben wird, wird der Schalter SW1 eingeschaltet, und die Spannung wird durch den Wandler 9637 auf eine Spannung, die für den Anzeigeabschnitt 9631 benötigt wird, erhöht oder verringert. Wenn keine Anzeige auf dem Anzeigeabschnitt 9631 durchgeführt wird, wird der Schalter SW1 ausgeschaltet und wird der Schalter SW2 eingeschaltet, so dass die Energiespeichereinheit 9635 geladen werden kann.

[0447] Es sei angemerkt, dass die Solarzelle 9633 als Beispiel für ein Energieerzeugungsmittel beschrieben worden ist; jedoch ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht darauf beschränkt. Die Energiespeichereinheit 9635 kann mittels eines anderen Energieerzeugungsmittels, wie z. B. eines piezoelektrischen Elements oder eines thermoelektrischen Wandlerelements (Peltier-Elements), geladen werden. Beispielsweise kann eine Ladung mittels eines kontaktfreien Energieübertragungsmoduls durchgeführt werden, das die Ladung durch drahtloses (kontaktloses) Übertragen und Empfangen von elektrischer Energie ausführt, oder ein weiteres Lademittel kann mit diesem kombiniert werden.

[0448] **Fig. 32** stellt weitere Beispiele für elektronische Geräte dar. In **Fig. 32** ist eine Anzeigevorrichtung 8000 ein Beispiel für ein elektronisches Gerät, bei dem eine Sekundärbatterie 8004 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird. 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 bereitgestellt. Die Anzeigevorrichtung 8000 kann elektrische Energie aus einer gewerblichen Stromquelle empfangen. Alternativ kann sie 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 aufgrund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0449] 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 bereitgestellt 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.

[0450] Es sei angemerkt, dass die Anzeigevorrichtung in ihrer Kategorie zusätzlich zu derjenigen zum Empfangen einer Fernsehübertragung sämtliche Informationsanzeigevorrichtungen für Personal-Computer, Werbeanzeigen und dergleichen miteinschließt.

[0451] Eine eingebaute Beleuchtungseinrichtung 8100 in **Fig. 32** ist ein Beispiel für ein elektronisches Gerät, bei dem eine Sekundärbatterie 8103 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Insbesondere beinhaltet die Beleuchtungseinrichtung 8100 ein Gehäuse 8101, eine Lichtquelle 8102, die Sekundärbatterie 8103 und dergleichen. Obwohl **Fig. 32** den Fall darstellt, in dem die Sekundärbatterie 8103 in einer Decke 8104 bereitgestellt ist, in der das Gehäuse 8101 und die Lichtquelle 8102 eingebaut sind, kann die Sekundärbatterie 8103 auch in dem Gehäuse 8101 bereitgestellt sein. Die Beleuchtungseinrichtung 8100 kann elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle empfangen. Alternativ kann sie 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 aufgrund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0452] Es sei angemerkt, dass, obwohl die eingebaute Beleuchtungseinrichtung 8100, die in der Decke 8104 bereitgestellt ist, in **Fig. 32** als Beispiel dargestellt wird, die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beispielsweise auch für eine eingebaute Beleuchtungseinrichtung verwendet werden kann, die beispielsweise in einer Wand 8105, einem Boden 8106, einem Fenster 8107 oder dergleichen, d. h. außer in der Decke 8104, bereitgestellt ist. Alternativ kann die Sekundärbatterie für eine Tischlampe oder dergleichen verwendet werden.

[0453] Als Lichtquelle 8102 kann eine künstliche Lichtquelle, die Licht mittels elektrischer Energie künstlich emittiert, verwendet werden. Konkrete Beispiele für die künstliche Lichtquelle umfassen eine Glühlampe, eine Entladungslampe, wie z. B. eine Fluoreszenzlampe, und Licht emittierende Elemente, wie z. B. eine LED und ein organisches EL-Element.

[0454] Eine Klimaanlage in **Fig. 32**, die eine Inneneinheit 8200 und eine Außeneinheit 8204 beinhaltet, ist ein Beispiel für ein elektronisches Gerät, bei dem eine Sekundärbatterie 8203 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Insbesondere beinhaltet die Inneneinheit 8200 ein Gehäuse 8201, einen Luftauslass 8202, die Sekundärbatterie 8203 und dergleichen. Obwohl **Fig. 32** den Fall darstellt, in dem die Sekundärbatterie 8203 in der Inneneinheit 8200 bereitgestellt ist, kann die Sekundärbatterie 8203 in der Außeneinheit 8204 bereitgestellt 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 sie elektrische Energie verwenden, die in der Sekundärbatterie 8203 gespeichert ist. Im Besonderen kann in dem Fall, in dem die Sekundärbatterie 8203 sowohl in der Inneneinheit 8200 als auch in der Außeneinheit 8204 bereitgestellt ist, 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 aufgrund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0455] Es sei angemerkt, dass zwar die in Teile aufgetrennte Klimaanlage, die die Inneneinheit und die Außeneinheit beinhaltet, als Beispiel in **Fig. 32** dargestellt wird, die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung jedoch für eine Klimaanlage, in der die Funktionen einer Inneneinheit und einer Außeneinheit in einem Gehäuse integriert sind, verwendet werden kann.

[0456] Ein elektrischer Gefrier-Kühlschrank 8300 in **Fig. 32** ist ein Beispiel für ein elektronisches Gerät, bei dem eine Sekundärbatterie 8304 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Insbesondere beinhaltet der elektrische Gefrier-Kühlschrank 8300 ein Gehäuse 8301, eine Kühlschranktür 8302, eine Gefrierschranktür 8303, die Sekundärbatterie 8304 und dergleichen. In **Fig. 32** ist die Sekundärbatterie 8304 in dem Gehäuse 8301 bereitgestellt. Der elektrische Gefrier-Kühlschrank 8300 kann elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle empfangen. Alternativ kann er elektrische Energie verwenden, die in der Sekundärbatterie 8304 gespeichert ist. Somit kann der elektrische Gefrier-Kühlschrank 8300 unter Verwendung der Sekundärbatterie 8304 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle aufgrund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0457] Es sei angemerkt, dass unter den vorstehend beschriebenen elektronischen Geräten ein Hochfrequenzheizgerät, wie z. B. ein Mikrowellenofen, und ein elektronisches Gerät, wie z. B. ein elektrischer Reiskocher, hohe elektrische Energie in einer kurzen Zeit benötigen. Das Auslösen eines Ausschalters einer gewerblichen Stromquelle beim Verwenden elektrischer Geräte kann verhindert werden, indem die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Hilfsstromquelle verwendet wird, um elektrische Energie zuzuführen, die von der gewerblichen Stromquelle nicht im ausreichenden Maße zugeführt werden kann.

[0458] Zusätzlich kann in einer Zeitperiode, in der elektronische Geräte nicht verwendet werden, insbesondere dann, wenn der Anteil der Menge der elektrischen Energie, die tatsächlich verbraucht wird, in der Gesamtmenge der elektrischen Energie, die von einer gewerblichen Stromquelle zugeführt werden kann (wobei ein derartiger Anteil als Energieverbrauchsrate bezeichnet wird), niedrig ist, elektrische Energie in der Sekundärbatterie gespeichert werden, wodurch eine Erhöhung der Energieverbrauchsrate in der anderen Zeitperiode verhindert werden kann. Zum Beispiel kann im Falle des elektrischen Gefrier-Kühlschranks 8300 elektrische Energie in der Sekundärbatterie 8304 in der Nachtzeit gespeichert werden, in der die Temperatur niedrig ist und die Kühlschranktür 8302 und die Gefrierschranktür 8303 nicht oft auf- und zugemacht werden. Anderer-

seits wird tagsüber, wo die Temperatur hoch ist und die Kühltür 8302 und die Gefrierschranktür 8303 häufig auf- und zugemacht werden, die Sekundärbatterie 8304 als Hilfsstromquelle verwendet; somit kann die Energieverbrauchsrate tagsüber verringert werden.

[0459] Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend kann die Sekundärbatterie eine ausgezeichnete Zyklusleistung und eine höhere Zuverlässigkeit aufweisen. Ferner kann einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität erhalten werden; somit kann die Sekundärbatterie eine bessere Leistung aufweisen, und daher kann die Sekundärbatterie selbst kompakter und leichter gemacht werden. Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in dem bei dieser Ausführungsform beschriebenen elektronischen Gerät integriert wird, kann ein leichteres elektronisches Gerät mit einer längeren Lebensdauer erhalten werden.

[0460] Diese Ausführungsform kann in einer geeigneten Kombination mit einer der anderen Ausführungsformen implementiert werden.

(Ausführungsform 6)

[0461] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für Fahrzeuge beschrieben, in denen die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung integriert ist.

[0462] Wenn die Sekundärbatterien in Fahrzeugen integriert werden, können Saubere-Energie-Fahrzeuge der nächsten Generationen, wie z. B. Hybrid-Elektrofahrzeuge (HEVs), Elektrofahrzeuge (EVs) und Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeuge (PHEVs), bereitgestellt werden.

[0463] **Fig. 33** stellt ein Beispiel für ein Fahrzeug dar, bei dem die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Ein in **Fig. 33A** dargestelltes Fahrzeug 8400 ist ein Elektrofahrzeug, das mittels der Antriebsleistung eines Elektromotors läuft. Alternativ ist das Fahrzeug 8400 ein Hybrid-Elektrofahrzeug, das in angemessener Weise entweder mit dem Elektromotor oder mit einem Verbrennungsmotor betrieben werden kann. Durch die Verwendung einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann ein Fahrzeug mit hoher Laufleistung bereitgestellt werden. Das Fahrzeug 8400 beinhaltet ferner eine Sekundärbatterie. Als Sekundärbatterie können die in **Fig. 17C** und **Fig. 17D** dargestellten Module der Sekundärbatterien, die in einem Bodenteil des Fahrzeugs angeordnet sind, verwendet werden. Alternativ kann ein Batteriepack, in dem eine Vielzahl der in **Fig. 20** dargestellten Sekundärbatterien miteinander kombiniert ist, im Bodenteil des Fahrzeugs angeordnet werden. Die Sekundärbatterie kann 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 werden.

[0464] Die Sekundärbatterie kann auch einer Anzeigevorrichtung eines Geschwindigkeitsmessers, eines Tachometers oder dergleichen in dem Fahrzeug 8400 elektrische Energie zuführen. Die Sekundärbatterie kann einer Halbleitervorrichtung in dem Fahrzeug 8400, wie z. B. einem Navigationssystem, elektrische Energie zuführen.

[0465] Ein in **Fig. 33B** dargestelltes Fahrzeug 8500 kann geladen werden, indem eine Sekundärbatterie, die in dem Fahrzeug 8500 enthalten ist, mit elektrischer Energie über eine externe Ladeeinrichtung durch ein Plug-in-System, ein kontaktloses Energieversorgungssystem oder dergleichen versorgt wird. In **Fig. 33B** ist eine Sekundärbatterie 8024, die in dem Fahrzeug 8500 integriert ist, mittels eines bodengestützten Ladegerätes 8021 über ein Kabel 8022 geladen. Bei der Ladung kann angemessen ein gegebenes Verfahren, wie z. B. CHAdeMO (eingetragenes Markenzeichen) oder Combined Charging System, als Ladeverfahren, Standard eines Anschlusses oder dergleichen verwendet werden. Bei dem Ladegerät 8021 kann es sich um eine Ladestation, die in einer Handelseinrichtung bereitgestellt ist, oder eine Haushaltsstromquelle handeln. Zum Beispiel kann die Sekundärbatterie 8024, die in dem Fahrzeug 8500 integriert ist, mittels einer Plug-in-Technik geladen werden, indem sie mit elektrischer Energie von außen versorgt wird. Die Ladung kann durch Umwandlung eines Wechselstroms in einen Gleichstrom mittels eines Wandlers, wie z. B. eines ACDC-Wandlers, durchgeführt werden.

[0466] Darüber hinaus kann, obwohl nicht dargestellt, das Fahrzeug ein Energieempfangsgerät beinhalten, um geladen zu werden, indem es mit elektrischer Energie von einem oberirdischen Energieübertragungsgerät auf kontaktlose Weise versorgt wird. Im Falle des kontaktlosen Energieversorgungssystems kann das Elektrofahrzeug nicht nur beim Halten, sondern auch beim Fahren geladen werden, indem ein Energieübertragungsgerät 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 emp-

fangen. Darüber hinaus kann eine Solarzelle an der Außenseite des Fahrzeugs bereitgestellt sein, um beim Halten oder Fahren die Sekundärbatterie zu laden. Für eine derartige kontaktlose Stromversorgung kann ein elektromagnetisches Induktionsverfahren oder ein magnetisches Resonanzverfahren verwendet werden.

[0467] Fig. 33C stellt ein Beispiel für ein Motorrad dar, bei dem die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Ein in **Fig. 33C** dargestelltes Motorroller 8600 beinhaltet eine Sekundärbatterie 8602, einen Seitenspiegel 8601 und einen Blinker 8603. Die Sekundärbatterie 8602 kann dem Blinker 8603 elektrische Energie zuführen.

[0468] Bei dem in **Fig. 33C** dargestellten Motorroller 8600 kann die Sekundärbatterie 8602 in einem Stauraum unter dem Sitz 8604 verstaut werden. Die Sekundärbatterie 8602 kann in dem Stauraum unter dem Sitz 8604 selbst mit einer geringen Größe verstaut werden. Die Sekundärbatterie 8602 ist abnehmbar, kann zum Laden in den Innenraum getragen werden und kann, bevor das Motorrad gefahren wird, verstaut werden.

[0469] Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend kann die Sekundärbatterie eine verbesserte Zyklusleistung aufweisen und kann die Kapazität der Sekundärbatterie 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 in dem Fahrzeug integrierte Sekundärbatterie als Stromversorgungsquelle für Produkte, die sich von dem Fahrzeug unterscheiden, verwendet werden. In diesem Fall kann beispielsweise vermieden werden, dass in Spitzenzeiten des Strombedarfs eine gewerbliche Stromquelle verwendet wird. Die Vermeidung der Verwendung einer gewerblichen Stromquelle zu Spitzenzeiten des Strombedarfs kann zu Energieeinsparungen und einer Verringerung der Kohlendioxidemissionen beitragen. Da die Sekundärbatterie mit vorteilhafter Zyklusleistung für einen langen Zeitraum verwendet werden kann, kann die Einsatzmenge an seltenen Metallen, typischerweise Kobalt, verringert werden.

[0470] Diese Ausführungsform kann in einer geeigneten Kombination mit einer der anderen Ausführungsformen implementiert werden.

[Beispiel 1]

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien>

[0471] Positivelektrodenaktivmaterialien wurden anhand des Flussdiagramms in **Fig. 10** derart hergestellt, dass dann, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist, die Anzahl von Magnesiumatomen, diejenige von Nickelatomen und diejenige von Aluminiumatomen wie in Tabelle 1 sind.

[Tabelle 1]

Mg	Ni	Al
0,5	0,25	0,25
	0,5	0,5
	1	1
1	0,25	0,25
	0,5	0,5
	1	0,5
2	0,1	0,25
	0,1	0,5
	0,25	0,25
	0,5	0,1
	0,5	0,5
	0,65	0,65
	0,75	0,5
	0,75	0,75

Mg	Ni	Al
	0,9	0.5
	1	0.5
	1	1
	1,2	0.5
	1,5	0.5

[0472] Zuerst wurde die Mischung 902, die Magnesium und Fluor enthält, durch Schritte S11 bis S13 hergestellt. LiF und MgF_2 wurden in einem Molverhältnis von $\text{LiF}:\text{MgF}_2 = 1:3$ gewogen, und die Materialien wurden durch ein Trockenverfahren vermischt und pulverisiert. Das Mischen und Pulverisieren wurden 1 Stunde lang mit 150 U/min in einer Kugelmühle unter Verwendung von Zirkonia-Kugeln durchgeführt. Nach der Behandlung wurden die Materialien gesammelt, um die Mischung 902 zu erhalten.

[0473] Als Nächstes wurde CELLSEED C-10N, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD., als Verbundoxid vorbereitet (Schritt S24).

[0474] Als Nächstes wurden die Mischung 902 und das Verbundoxid vermischt (Schritt S31). Das Abwiegen wurde derart durchgeführt, dass dann, wenn die Anzahl von Kobaltatomen, die in dem Verbundoxid enthalten sind, 100 ist, die Anzahl von Magnesiumatomen, die in der Mischung 902 enthalten sind, wie in Tabelle 1 ist. Das Mischen wurde durch ein Trockenverfahren durchgeführt. Das Mischen wurde 1 Stunde lang mit 150 U/min in einer Kugelmühle unter Verwendung von Zirkonia-Kugeln durchgeführt.

[0475] Als Nächstes wurde das Material nach der Behandlung gesammelt, um die Mischung 903 zu erhalten (Schritt S32).

[0476] Als Nächstes wurde die Mischung 903 in einen Aluminiumoxid-Tiegel gegeben und mit einem Muffelofen in einer Sauerstoffatmosphäre 60 Stunden lang bei 850 °C geglüht (Schritt S33). Beim Glühen wurde der Aluminiumoxid-Schmelztiegel zugedeckt. Die Durchflussrate von Sauerstoff war 10 l/min. Die Temperatur wurde mit einer Rate von 200 °C/h erhöht und über einen Zeitraum von 10 Stunden oder länger verringert. Das Material wurde nach der Wärmebehandlung gesammelt und gesiebt, um ein zweites Verbundoxid zu erhalten (Schritt S34).

[0477] Als Nächstes wurde als Schritt S41 Nickel hinzugefügt, und Schritte S41 bis S44 wurden wieder durchgeführt, um Aluminium hinzuzufügen. Es sei angemerkt, dass Proben, bei denen die Bedingung zum Einsatz kam, unter der Schritte S41 bis S44 nicht durchgeführt wurden, auch hergestellt wurden.

[0478] Zuerst wurden Nickelhydroxid, das eine Metallquelle ist, und das zweite Verbundoxid in einer Kugelmühle vermischt. Das Mischen wurde derart durchgeführt, dass dann, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist, die Anzahl von Nickelatomen wie in der Tabelle 1 ist. Das Mischen wurde 1 Stunde lang mit 150 U/min in einer Kugelmühle unter Verwendung von Zirkonia-Kugeln durchgeführt. Nach dem Mischen wurde die Mischung durch ein Sieb mit 300 $\mu\text{m}\Phi$ gesiebt. Danach wurde die erhaltene Mischung in einen Aluminiumoxid-Schmelztiegel gegeben und 2 Stunden lang bei 850 °C in einer Sauerstoffatmosphäre geglüht, wobei der Aluminiumoxid-Schmelztiegel zugedeckt war.

[0479] Als Nächstes wurde eine Beschichtungsschicht, die Aluminium enthält, durch ein Sol-Gel-Verfahren ausgebildet. Als Metallquelle wurde Al-Isopropoxid verwendet, und als Lösungsmittel wurde 2-Propanol verwendet. Das Mischen wurde derart durchgeführt, dass dann, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist, die Anzahl von Aluminiumatomen wie in der Tabelle 1 ist. Danach wurde die erhaltene Mischung in einen Aluminiumoxid-Schmelztiegel gegeben und 2 Stunden lang bei 850 °C in einer Sauerstoffatmosphäre geglüht, wobei der Aluminiumoxid-Schmelztiegel zugedeckt war. Danach wurde die Mischung durch ein Sieb mit 53 $\mu\text{m}\Phi$ gesiebt, um ein Pulver zu sammeln; auf diese Weise wurden Positivelektrodenaktivmaterialien, für die die Bedingungen wie in der Tabelle 1 variiert wurden, erhalten. **Fig. 46** zeigt die Messergebnisse der Teilchengrößenverteilung unter der Bedingung, bei der unter den erhaltenen Positivelektrodenaktivmaterialien die Anzahl von Magnesiumatomen, diejenige von Nickelatomen und diejenige von Aluminiumatomen 1, 0,5 bzw. 0,5 sind.

<Herstellung einer Sekundärbatterie>

[0480] Unter Verwendung der vorstehend erhaltenen Positivelektrodenaktivmaterialien wurden die jeweiligen Positivelektroden hergestellt. Als Positivelektroden wurden diejenigen verwendet, die jeweils erhalten wurden, indem ein Schlamm, in dem das Positivelektrodenaktivmaterial, AB und PVDF in einem Gewichtsverhältnis von Aktivmaterial:AB:PVDF = 95:3:2 vermischt sind, auf einen Stromkollektor aufgetragen wurde. Als Lösungsmittel des Schlammes wurde NMP verwendet.

[0481] Nachdem der Schlamm auf den Stromkollektor aufgetragen worden war, wurde das Lösungsmittel verdampft. Danach wurde ein Druck von 210 kN/m ausgeübt, und dann wurde ein weiterer Druck von 1467 kN/m ausgeübt. Durch den vorstehenden Prozess wurde die Positivelektrode erhalten. Die Lademenge der Positivelektrode wurde auf ungefähr 7 mg/cm² eingestellt.

[0482] Unter Verwendung der hergestellten Positivelektrode wurde eine CR2032-Knopfzellen-Sekundärbatterie (Durchmesser: 20 mm; Höhe: 3,2 mm) hergestellt.

[0483] Für eine Gegenelektrode wurde ein Lithiummetall verwendet.

[0484] Als Elektrolyt, der in einer Elektrolytlösung enthalten ist, wurde 1 mol/l Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) verwendet, und als Elektrolytlösung wurde eine Lösung verwendet, in der Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von EC:DEC = 3:7 vermischt sind. Es sei angemerkt, dass bei der Sekundärbatterie, deren Zyklusleistung auszuwerten war, der Elektrolytlösung 2 Gew.-% Vinylencarbonat (VC) hinzugefügt wurde.

[0485] Als Separator wurde Polypropylen mit einer Dicke von 25 µm verwendet.

[0486] Eine Positivelektrodenode und eine Negativelektrodenode, die jeweils aus Edelstahl (SUS) ausgebildet sind, wurden verwendet.

<Zyklusleistung>

[0487] Als Nächstes wurde die Zyklusleistung jeder der hergestellten Sekundärbatterien ausgewertet. Eine CCCV-Ladung (0,5 C; 4,6 V; ein Abschlussstrom: 0,05 C) und eine CC-Entladung (0,5 C; 2,5 V) wurden bei 25 °C wiederholt durchgeführt, um die Zyklusleistung auszuwerten.

[0488] Fig. 34 bis Fig. 36 zeigen die Ergebnisse der Zyklusleistung nach 50 Zyklen. Die horizontale Achse stellt die Entladekapazitäts-Retentionsrate dar, und die vertikale Achse stellt die Entladeenergie dar. In Fig. 34, Fig. 35 und Fig. 36 wurden Werte in dem Fall zusammengefasst, in dem die Menge an Magnesium 0,5, 1,0 bzw. 2,0 ist, wenn die Menge an Kobalt 100 ist. Tabelle 2 und Tabelle 3 zeigen die Entladekapazitäts-Retentionsrate bzw. die Entladeenergie nach 50 Zyklen in dem Fall, in dem die Menge an Magnesium 2,0 ist.

[Tabelle 2]

		Al						
		0	0.1	0,25	0,5	0,65	0,75	1
Ni	0	92,7	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	95,1	93,5	-	-	-
	0,25	-	-	96,0	-	-	-	-
	0.5	-	97,1	-	97,9	-	-	-
	0,65	-	-	-	-	96,6	-	-
	0,75	-	-	-	97,8	-	97,9	-
	0,9	-	-	-	96,9	-	-	-
	1	-	-	-	98,2	-	-	95,3
	1,2	-	-	-	97,8	-	-	-
	1,5	-	-	-	97,6	-	-	-

[Tabelle 3]

		Al						
		0	0,1	0,25	0,5	0,65	0,75	1
Ni	0	811	-	-	-	-	-	-
	0,1	-	-	807	787	-	-	-
	0,25	-	-	828	-	-	-	-
	0,5	-	841	-	842	-	-	-
	0,65	-	-	-	-	824	-	-
	0,75	-	-	-	843	-	837	-
	0,9	-	-	-	828	-	-	-
	1	-	-	-	847	-	-	774
	1,2	-	-	-	844	-	-	-
	1,5	-	-	-	837	-	-	-

[0489] Fig. 37 zeigt auszugsweise die Entladekapazitäts-Retentionsrate und die Entladeenergie unter zwei Bedingungen, unter denen Nickel und Aluminium beide 0,25 oder 0,5 waren, und unter Bedingungen, unter denen Schritte S41 bis S44 nicht durchgeführt wurden und Nickel und Aluminium nicht hinzugefügt wurden (in der Legende des Diagramms als „Ni: -, Al: -“ dargestellt).

[0490] Ausgezeichnetere Eigenschaften wurden unter jeder der Bedingungen erhalten, unter denen die Menge an Nickel größer als 0,1 und kleiner als 1 ist und die Menge an Aluminium größer als oder gleich 0,1 und kleiner als 1 ist. Insbesondere wurde ausgezeichnete Eigenschaften unter der Bedingung erhalten, unter der die Menge an Magnesium 1 ist.

<Beständigkeit gegen kontinuierliche Ladung>

[0491] Als Nächstes wurden Positivelektrodenaktivmaterialien unter der Bedingung hergestellt, unter der die Anzahl von Magnesiumatomen 1,0 oder 1,5 ist und die Anzahl von Nickelatomen und diejenige von Aluminiumatomen beide 0 oder 0,25 sind, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist, und Sekundärbatterien wurden anhand des vorstehenden Verfahrens hergestellt und die Beständigkeit gegen kontinuierliche Ladung wurde ausgewertet.

[0492] Die Sekundärbatterien, bei denen die hergestellten Positivelektrodenaktivmaterialien verwendet wurden, wurden bei 25 °C einmal geladen und entladen. Als Ladung wurde eine CCCV-Ladung (0,2 C; 4,5 V; ein Abschlussstrom: 0,02 C) durchgeführt, und dann wurde eine 2-minütige Pause nach der Ladung eingelegt. Als Entladung wurde eine CC-Entladung (0,2 C; 3,0 V) durchgeführt, und dann wurde eine 2-minütige Pause nach der Entladung eingelegt.

[0493] Als kontinuierliche Ladung wurde danach eine CCCV-Ladung (0,5 C) bei 60 °C durchgeführt. Die obere Grenzspannung wurde auf 4,6 V eingestellt. Hier wurde 1 C auf 191,7 mA/g eingestellt.

[0494] Fig. 38A zeigt die Ergebnisse für den Fall, in dem die Anzahl von Magnesiumatomen 1,0 ist, und Fig. 38B zeigt die Ergebnisse für den Fall, in dem die Anzahl von Magnesiumatomen 1,5 ist, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist.

[0495] Eine ausgezeichnete kontinuierliche Beständigkeit wurde unter den Bedingungen erhalten, unter denen Nickel und Aluminium hinzugefügt wurden.

<XPS>

[0496] Positivelektrodenaktivmaterialien wurden anhand des vorstehenden Verfahrens derart hergestellt, dass dann, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist, die Menge an Magnesium, diejenige an Nickel und diejenige an Aluminium diejenigen unter vier Bedingungen der Tabelle 4 (XPS-1 bis XPS-4) waren, und die XPS-Analyse wurde durchgeführt.

[Tabelle 4]

	Mg	Ni	Al
XPS-1	2	-	-
XPS-2		0.5	-
XPS-3		-	0.5
XPS-4		0.5	0.5

[0497] Tabelle 5 listet die Konzentrationen der jeweiligen Elemente auf, die durch XPS erhalten wurden.

[Tabelle 5]

	[Atom-%]										
	Li	Co	Ni	O	Mg	F	C	Al	Ca	Na	S
XPS-1	10,1	12,9	-	43,2	8,6	8,7	13,0	-	-	2,1	1,5
XPS-2	10,3	13,0	-	43,0	9,4	8,0	12,3	-	-	2,8	1,3
XPS-3	10,0	12,7	-	42,6	9,1	8,1	12,7	0,9	-	2,5	1,5
XPS-4	8,7	11,6	-	43,3	9,5	9,3	12,4	0,5	-	3,6	1,1

[0498] Auch unter der Bedingung, unter der Nickel hinzugefügt wurde, lag die Menge an Nickel bei der XPS-Analyse unter der Nachweisgrenze. Unter der Bedingung, unter der Aluminium hinzugefügt wurde, wurde Aluminium nachgewiesen. Die Menge an Aluminium war kleiner als ein Viertel der Menge an Magnesium. Demzufolge könnte beispielsweise Aluminium in ein Teilchen leichter als Magnesium diffundieren und könnte Nickel in ein Teilchen leichter als Aluminium diffundieren.

<XRD der Positivelektrode>

[0499] Eine Positivelektrode wurde unter Verwendung des Positivelektrodenaktivmaterials hergestellt, das unter der Bedingung ausgebildet wurde, bei der unter den erhaltenen Positivelektrodenaktivmaterialien die Anzahl von Magnesiumatomen, diejenige von Nickelatomen und diejenige von Aluminiumatomen 1, 0,5 bzw. 0,5 sind.

[0500] Diese Positivelektrode wurde für die Überprüfung der Kapazität einmal geladen und entladen und danach bei 4,5 V, 4,55 V oder 4,6 V geladen. Dann wurde die Positivelektrode einer XRD-Analyse unterzogen.

[0501] Für die Überprüfung der Kapazität wurde eine CCCV-Ladung (0,2 C; 4,5 V; ein Abschlussstrom: 0,05 C) durchgeführt, und dann wurde eine 20-minütige Pause nach der Ladung eingelegt. Als Entladung wurde eine CC-Entladung (0,2 C; 3 V) durchgeführt, und dann wurde eine 20-minütige Pause nach der Entladung eingelegt. Die Temperatur war 25 °C und 1C war 191 mA/g.

[0502] Als Ladung danach bei 4,5 V, 4,55 V oder 4,6 V wurde eine CCCV-Ladung (0,2 C; jede der Spannungen; ein Abschlussstrom: 0,02 C) durchgeführt. Nach der Ladung wurde die Sekundärbatterie in einem Handschuhkasten in einer Argonatmosphäre abgebaut, um die Positivelektrode zu entnehmen, und sie wurde mit DMC gewaschen. Dann wurde die Positivelektrode in einen luftdichten Behälter in einer Argonatmosphäre gelegt und einer XRD-Analyse unterzogen. **Fig. 39** und **Fig. 40** zeigen die XRD-Ergebnisse. **Fig. 39** und **Fig. 40** unterscheiden sich voneinander durch den Winkelbereich von 2θ , der auf der horizontalen Achse dargestellt wird.

[0503] Gitterkonstanten wurden aus den erhaltenen XRD-Ergebnissen berechnet, und bei den Ladespannungen von 4,5 V, 4,55 V und 4,6 V waren die Gitterkonstanten der a-Achse 2,812, 2,814 bzw. 2,818 [$\times 10^{-10}$ m] und die Gitterkonstanten der c-Achse 14,28, 14,04 bzw. 13,79 [$\times 10^{-10}$ m].

[Beispiel 2]

[0504] Als Nächstes wurden Sekundärbatterien unter Verwendung von Verbundoxidmaterialien hergestellt, die sich von denjenigen des Beispiels 1 unterscheiden.

<Herstellung 2 einer Sekundärbatterie>

[0505] Als Verbundoxid, das in Schritt S24 verwendet wurde, wurden Positivelektrodenaktivmaterialien unter Verwendung von EQ-Lib-LCO, hergestellt von MTI Corporation, hergestellt.

[0506] Als Herstellungsbedingung werden die folgenden fünf Bedingungen angegeben. Die erste Bedingung ist, dass Schritte S11 bis S13 und Schritte S21 bis S24 nicht durchgeführt werden und Magnesium, Nickel und Aluminium nicht hinzugefügt werden (in **Fig. 42** „Mg: -, Ni: -, Al: -“ dargestellt). Die zweite Bedingung ist, dass die Anzahl von Magnesiumatomen 1,0 ist, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist, und Nickel und Aluminium nicht hinzugefügt werden (Mg: 1, Ni: -, Al: -). Die dritte Bedingung ist, dass die Anzahl von Magnesiumatomen 1,0 ist und die Anzahl von Nickelatomen und diejenige von Aluminiumatomen jeweils 0,25 sind, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist (Mg: 1, Ni: 0.25, Al: 0.25). Die vierte Bedingung ist, dass die Anzahl von Magnesiumatomen 1,0 ist und die Anzahl von Nickelatomen und diejenige von Aluminiumatomen jeweils 0,5 sind, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist (Mg: 1, Ni: 0.5, Al: 0.5). Die fünfte Bedingung ist, dass die Anzahl von Magnesiumatomen, diejenige von Nickelatomen und diejenige von Aluminiumatomen jeweils 1,0 sind, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist (Mg: 1, Ni: 1, Al: 1). Unter Verwendung der Positivelektrodenaktivmaterialien, die unter den vorstehenden Bedingungen hergestellt wurden, wurden Sekundärbatterien anhand des Verfahrens des Beispiels 1 hergestellt, und die Zyklusleistung wurde ausgewertet. Zwei Positivelektroden, nämlich eine Positivelektrode, deren Lademenge auf ungefähr 7 mg/cm² eingestellt wurde, und eine Positivelektrode, deren Lademenge auf ungefähr 20 mg/cm² eingestellt wurde, wurden vorbereitet. Die Temperatur bei einer Zyklusprüfung wurde auf 45 °C eingestellt, und die obere Grenzspannung bei der Ladung wurde auf 4,6 V eingestellt.

<Zyklusleistung>

[0507] **Fig. 41** zeigt die Messergebnisse der Teilchengrößenverteilung des verwendeten Verbundoxids, das von MTI Corporation hergestellt wird. **Fig. 42** zeigt die Ergebnisse der Zyklusleistung der Positivelektrode, deren Lademenge auf ungefähr 7 mg/cm² eingestellt wurde, und **Fig. 43** zeigt die Zyklusleistung der Positivelektrode, deren Lademenge auf ungefähr 20 mg/cm² eingestellt wurde. Durch das Hinzufügen von Magnesium wurde die Zyklusleistung erhöht, und durch das Hinzufügen von Nickel und Aluminium wurde die Zyklusleistung weiter erhöht.

<Herstellung 3 einer Sekundärbatterie>

[0508] Positivelektrodenaktivmaterialien wurden unter Verwendung eines Lithium-Kobalt-Oxids, hergestellt von Sigma-Aldrich Co. LLC., als in Schritt S24 verwendetes Verbundoxid hergestellt. Als Herstellungsbedingung werden die folgenden zwei Bedingungen angegeben. Die erste Bedingung ist, dass Schritte S11 bis S13 und Schritte S21 bis S24 nicht durchgeführt werden und Magnesium, Nickel und Aluminium nicht hinzugefügt werden. Die zweite Bedingung ist, dass die Anzahl von Magnesiumatomen 0,5 ist, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist, und Nickel und Aluminium nicht hinzugefügt werden. Unter Verwendung der Positivelektrodenaktivmaterialien, die unter diesen Bedingungen hergestellt wurden, wurden Sekundärbatterien anhand des Verfahrens des Beispiels 1 hergestellt, und die Zyklusleistung wurde ausgewertet. Die Temperatur bei einer Zyklusprüfung wurde auf 45 °C eingestellt, und die obere Grenzspannung bei der Ladung wurde auf 4,55 V eingestellt.

<Zyklusleistung>

[0509] **Fig. 44** zeigt die Messergebnisse der Teilchengrößenverteilung des verwendeten Verbundoxids, das von Sigma-Aldrich Co. LLC. hergestellt wird. **Fig. 45** zeigt die Ergebnisse der Zyklusleistung. Durch das Hinzufügen von Magnesium wurde die Zyklusleistung erhöht.

[Beispiel 3]

[0510] In diesem Beispiel wurden Leistungen von Sekundärbatterien ausgewertet, bei denen die Positivelektrodenaktivmaterialien von Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung verwendet wurden.

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien>

[0511] Anhand des Flussdiagramms in **Fig. 10** wurden die Positivelektrodenaktivmaterialien hergestellt.

[0512] Zuerst wurde die Mischung 902, die Magnesium und Fluor enthält, durch Schritte S11 bis S13 hergestellt. LiF und MgF_2 wurden in einem Molverhältnis von $\text{LiF}:\text{MgF}_2 = 1:3$ gewogen. Die gewogenen LiF und MgF_2 wurden durch ein Trockenverfahren pulverisiert und vermisch. Das Pulverisieren und Mischen wurden 1 Stunde lang mit 150 U/min in einer Kugelmühle unter Verwendung von Zirkonia-Kugeln durchgeführt. Nach der Behandlung wurden die Materialien gesammelt, um die Mischung 902 zu erhalten.

[0513] Als Nächstes wurde CELLSEED 5H, hergestellt von NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD., als Verbundoxid vorbereitet (Schritt S24). **Fig. 47** zeigt die Ergebnisse der Teilchengrößenverteilung von 5H.

[0514] Als Nächstes wurden die Mischung 902 und das Verbundoxid vermisch (Schritt S31). Das Abwiegen wurde derart durchgeführt, dass dann, wenn die Anzahl von Kobaltatomen, die in dem Verbundoxid enthalten sind, 100 ist, die Anzahl von Magnesiumatomen, die in der Mischung 902 enthalten sind, 0,5 oder 2 ist. Das Mischen wurde durch ein Trockenverfahren durchgeführt. Das Mischen wurde 1 Stunde lang mit 150 U/min in einer Kugelmühle unter Verwendung von Zirkonia-Kugeln durchgeführt. Es sei angemerkt, dass als Vergleichsbeispiel die Herstellung auch unter einer Bedingung durchgeführt wurde, bei der kein Magnesium hinzugefügt wird.

[0515] Als Nächstes wurde das Material nach der Behandlung gesammelt, um die Mischung 903 zu erhalten (Schritt S32).

[0516] Als Nächstes wurde die Mischung 903 in einen Aluminiumoxid-Tiegel gegeben und mit einem Muffelofen in einer Sauerstoffatmosphäre 60 Stunden lang bei 850 °C geglüht (Schritt S33). Beim Glühen wurde der Aluminiumoxid-Schmelztiegel zugedeckt. Die Durchflussrate von Sauerstoff war 10 l/min. Die Temperatur wurde mit einer Rate von 200 °C/h erhöht und über einen Zeitraum von 10 Stunden oder länger verringert. Das Material wurde nach der Wärmebehandlung gesammelt und gesiebt, um ein zweites Verbundoxid zu erhalten (Schritt S34).

[0517] Als Nächstes wurden Nickelhydroxid, das eine Metallquelle ist, und das zweite Verbundoxid in einer Kugelmühle vermisch. Das Mischen wurde derart durchgeführt, dass dann, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist, die Anzahl von Nickelatomen 0,5 ist. Das Mischen wurde 1 Stunde lang mit 150 U/min in einer Kugelmühle unter Verwendung von Zirkonia-Kugeln durchgeführt. Nach dem Mischen wurde die Mischung durch ein Sieb mit 300 $\mu\text{m}\Phi$ gesiebt. Danach wurde die erhaltene Mischung in einen Aluminiumoxid-Schmelztiegel gegeben und 2 Stunden lang bei 850 °C in einer Sauerstoffatmosphäre geglüht, wobei der Aluminiumoxid-Schmelztiegel zugedeckt war.

[0518] Als Nächstes wurde eine Beschichtungsschicht, die Aluminium enthält, durch ein Sol-Gel-Verfahren ausgebildet. Als Metallquelle wurde Al-Isopropoxid verwendet, und als Lösungsmittel wurde 2-Propanol verwendet. Das Mischen wurde derart durchgeführt, dass dann, wenn die Anzahl von Kobaltatomen **100** ist, die Anzahl von Aluminiumatomen 0,5 ist. Danach wurde die erhaltene Mischung in einen Aluminiumoxid-Schmelztiegel gegeben und 2 Stunden lang bei 850 °C in einer Sauerstoffatmosphäre geglüht, wobei der Aluminiumoxid-Schmelztiegel zugedeckt war. Danach wurde die Mischung durch ein Sieb mit 53 $\mu\text{m}\Phi$ gesiebt, um ein Pulver zu sammeln; auf diese Weise wurden Positivelektrodenaktivmaterialien erhalten.

<Herstellung einer Sekundärbatterie>

[0519] Unter Verwendung der vorstehend erhaltenen Positivelektrodenaktivmaterialien wurden die jeweiligen Positivelektroden hergestellt. Als Vergleichsbeispiel wurde auch eine Positivelektrode, bei der CELLSEED 5H als Positivelektrodenaktivmaterial verwendet wurde (in **Fig. 48** „Mg: -, Ni: -, Al: -“ dargestellt), hergestellt. Als Positivelektroden wurden diejenigen verwendet, die jeweils erhalten wurden, indem ein Schlamm, in dem das Positivelektrodenaktivmaterial, AB und PVDF in einem Gewichtsverhältnis von Aktivmaterial:AB:PVDF = 95:3:2 vermischt sind, auf einen Stromkollektor aufgetragen wurde. Als Lösungsmittel des Schlammes wurde NMP verwendet.

[0520] Nachdem der Schlamm auf den Stromkollektor aufgetragen worden war, wurde das Lösungsmittel verdampft. Danach wurde ein Druck von 210 kN/m ausgeübt, und dann wurde ein weiterer Druck von 1467

kN/m ausgeübt. Durch den vorstehenden Prozess wurde die Positivelektrode erhalten. Die Lademenge der Positivelektrode wurde auf ungefähr 7 mg/cm² eingestellt.

[0521] Unter Verwendung der hergestellten Positivelektrode wurde eine CR2032-Knopfzellen-Sekundärbatterie (Durchmesser: 20 mm; Höhe: 3,2 mm) hergestellt.

[0522] Für eine Gegenelektrode wurde ein Lithiummetall verwendet.

[0523] Als Elektrolyt, der in einer Elektrolytlösung enthalten ist, wurde 1 mol/l Lithiumhexafluorophosphat (LiPF₆) verwendet, und als Elektrolytlösung wurde eine Lösung verwendet, in der Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von EC:DEC = 3:7 vermischt sind. Es sei angemerkt, dass bei der Sekundärbatterie, deren Zyklusleistung auszuwerten war, der Elektrolytlösung 2 Gew.-% Vinylencarbonat (VC) hinzugefügt wurde.

[0524] Als Separator wurde Polypropylen mit einer Dicke von 25 µm verwendet.

[0525] Eine Positivelektrodenode und eine Negativelektrodenode, die jeweils aus Edelstahl (SUS) ausgebildet sind, wurden verwendet.

<Zyklusleistung>

[0526] Als Nächstes wurde die Zyklusleistung jeder der hergestellten Sekundärbatterien bei 45 °C ausgewertet. Für die Überprüfung der Kapazität wurden eine Ladung und eine Entladung dreimal durchgeführt, und dann wurden für die Zyklusprüfung eine Ladung und eine Entladung 50-mal durchgeführt.

[0527] Für die Überprüfung der Kapazität wurde eine CCCV-Ladung (0,2 C; 4,5 V; ein Abschlussstrom: 0,02 C) durchgeführt, und dann wurde eine 20-minütige Pause nach der Ladung eingelegt. Als Entladung wurde eine CV-Entladung (0,2 C; 3 V) durchgeführt, und dann wurde eine 20-minütige Pause nach der Entladung eingelegt.

[0528] Als Ladung für die Zyklusprüfung wurde eine CCCV-Ladung (0,76 C; 4,6 V; ein Abschlussstrom: 0,02 C) durchgeführt, und dann wurde eine 20-minütige Pause nach der Ladung eingelegt. Als Entladung wurde eine CV-Entladung (0,76 C; 3 V) durchgeführt, und dann wurde eine 20-minütige Pause nach der Entladung eingelegt. Außerdem war 1 C 177,5 mA/g.

[0529] Fig. 48 zeigt die Ergebnisse der Zyklusleistung. Durch das Hinzufügen von Nickel und Aluminium wurde eine deutliche Erhöhung der Zyklusleistung beobachtet. Der Wert der Entladekapazität variierte abhängig von der Menge an hinzugefügtem Magnesium, und eine ausgezeichnete Entladekapazität wurde unter der Bedingung erhalten, unter der die Menge an Magnesium 0,5 war.

Bezugszeichenliste

100	Positivelektrodenaktivmaterial,
101	Teilchen,
102	Teilchen,
103	Beschichtungsfilm,
108	Stromkollektor,
109	Positivelektrodenaktivmaterialschicht,
111	Bereich,
112	Bereich

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 2002216760 [0009]
- JP 2006261132 [0009]
- JP 201691633 [0009]
- WO 2011/077654 [0009]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Toyoki Okumura et al., „Correlation of lithium ion distribution and X-ray absorption near-edge structure in O3-and O2-lithium cobalt oxides from firstprinciple calculation“, Journal of Materials Chemistry, 2012, 22, S. 17340-17348 [0010]
- Motohashi, T. et al., „Electronic phase diagram of the layered cobalt oxide system Li_xCoO_2 ($0.0 \leq x \leq 1.0$)“, Physical Review B, 80(16), 2009, 165114 [0010]
- Zhaohui Chen et al., „Staging Phase Transitions in Li_xCoO_2 “, Journal of The Electrochemical Society, 2002, 149(12) A1604-A1609 [0010]
- W. E. Counts et al., Journal of the American Ceramic Society, 1953, 36[1] 12-17 [0010]
- Belsky, A. et al., „New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) : accessibility in support of materials research and design“, Acta Cryst., 2002, B58 364-369 [0010]
- Dudarev, S. L. et al, „Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA1U study“, Physical Review B, 1998, 57(3) 1505 [0010]
- Zhou, F. et al, „First-principles prediction of redox potentials in transition-metal compounds with LDA+U“, Physical Review B, 2004, 70 235121 [0010]

Patentansprüche

1. Positivelektrodenaktivmaterial, das umfasst:
Lithium, Kobalt, Sauerstoff und Aluminium; und
eine Kristallstruktur mit einer Raumgruppe R-3m,
wobei die Kristallstruktur durch eine Rietveld-Analyse eines Musters, das durch Pulver-Röntgendiffraktometrie mittels einer CuK α 1-Linie erhalten wird, geschätzt wird, und
wobei es bei einer Analyse durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie einen Bereich gibt, in dem die Anzahl von Aluminiumatomen das 0,2-Fache oder weniger der Anzahl von Kobaltatomen ist.
2. Positivelektrodenaktivmaterial nach Anspruch 1, das ein Teilchen umfasst, wobei in dem Fall, in dem ein Querschnitt des Teilchens durch TEM-EDX analysiert wird, in einem ersten Bereich, in dem ein Abstand von einer Oberfläche des Teilchens größer als oder gleich 20 nm und kleiner als oder gleich 200 nm ist, die Anzahl von Aluminiumatomen bei der TEM-EDX-Analyse das 0,04-Fache oder mehr und weniger als das 1,6-Fache der Anzahl von Kobaltatomen ist und in einem zweiten Bereich, in dem ein Abstand von der Oberfläche des Teilchens größer als oder gleich 1 μ m und kleiner als oder gleich 3 μ m ist, die Anzahl von Aluminiumatomen bei der TEM-EDX-Analyse weniger als das 0,03-Fache der Anzahl von Kobaltatomen ist.
3. Positivelektrodenaktivmaterial nach Anspruch 2, wobei der Querschnitt des Teilchens durch Verarbeitung durch ein fokussiertes Ionenstrahl-System freigelegt wird.
4. Positivelektrodenaktivmaterial nach Anspruch 2 oder 3, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Beschichtungsfilm, der in Kontakt mit der Oberfläche des Teilchens ist, umfasst, wobei der Beschichtungsfilm Kohlenstoff enthält, und wobei die Anzahl von Kobaltatomen in dem Beschichtungsfilm weniger als das 0,05-Fache der Anzahl von Kohlenstoffatomen in dem Beschichtungsfilm ist.
5. Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das Magnesium umfasst, wobei bei der Analyse durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie die Anzahl von Magnesiumatomen das 0,4-Fache oder mehr und das 1,5-Fache oder weniger der Anzahl von Kobaltatomen ist.
6. Positivelektrodenaktivmaterial, das umfasst:
Lithium, Kobalt, Sauerstoff, Nickel und Aluminium; und
eine Kristallstruktur mit einer Raumgruppe R-3m, wenn eine Rietveld-Analyse an einem Muster, das durch Pulver-Röntgendiffraktometrie mittels einer CuK α 1-Linie erhalten wird, durchgeführt wird,
wobei bei einer Analyse durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie die Anzahl von Aluminiumatomen kleiner als die Anzahl von Kobaltatomen und größer als die Anzahl von Nickelatomen ist.
7. Positivelektrodenaktivmaterial nach Anspruch 6, das ein Teilchen umfasst, wobei in dem Fall, in dem ein Querschnitt des Teilchens durch TEM-EDX analysiert wird, in einem ersten Bereich, in dem ein Abstand von einer Oberfläche des Teilchens größer als oder gleich 20 nm und kleiner als oder gleich 200 nm ist, die Anzahl von Aluminiumatomen bei der TEM-EDX-Analyse das 0,04-Fache oder mehr und weniger als das 1,6-Fache der Anzahl von Kobaltatomen ist und in einem zweiten Bereich, in dem ein Abstand von der Oberfläche des Teilchens größer als oder gleich 1 μ m und kleiner als oder gleich 3 μ m ist, die Anzahl von Aluminiumatomen bei der TEM-EDX-Analyse weniger als das 0,03-Fache der Anzahl von Kobaltatomen ist.
8. Positivelektrodenaktivmaterial nach Anspruch 7, wobei in dem ersten Bereich die Anzahl von Nickelatomen bei der TEM-EDX-Analyse weniger als das 0,5-Fache der Anzahl von Aluminiumatomen ist.
9. Positivelektrodenaktivmaterial nach Anspruch 7 oder 8, wobei der Querschnitt des Teilchens durch Verarbeitung durch ein fokussiertes Ionenstrahl-System freigelegt wird.
10. Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Ansprüche 7 bis 9,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen Beschichtungsfilm, der in Kontakt mit der Oberfläche des Teilchens ist, umfasst,
wobei der Beschichtungsfilm Kohlenstoff enthält, und
wobei die Anzahl von Kobaltatomen in dem Beschichtungsfilm weniger als das 0,05-Fache der Anzahl von Kohlenstoffatomen in dem Beschichtungsfilm ist.

11. Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die Anzahl von Schwefelatomen, die durch Massenspektrometrie mit Glimmentladung gemessen werden, größer als oder gleich 150 ppm Gew. und kleiner als oder gleich 2000 ppm Gew. ist.

12. Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Anzahl von Titanatomen, die durch Massenspektrometrie mit Glimmentladung gemessen werden, kleiner als oder gleich 300 ppm Gew. ist.

13. Positivelektrodenaktivmaterial, das eine Gruppe von Teilchen ist, das umfasst:
eine erste Teilchengruppe und eine zweite Teilchengruppe;
Lithium, Kobalt, Sauerstoff und Aluminium; und
eine Kristallstruktur mit einer Raumgruppe R-3m, wenn eine Rietveld-Analyse an einem Muster, das durch Pulver-Röntgendiffraktometrie mittels einer CuK α 1-Linie erhalten wird, durchgeführt wird,
wobei bei ICP-MS, GD-MS oder einer Elementaranalyse einer Atomabsorption die Konzentration von Magnesium Mg1 ist und die Konzentration von Kobalt Co1 ist,
wobei Mg1/Co1 größer als oder gleich 0,001 und kleiner als oder gleich 0,06 ist,
wobei eine Teilchengrößenverteilung der ersten Teilchengruppe ein erstes lokales Maximum aufweist und eine Teilchengrößenverteilung der zweiten Teilchengruppe ein zweites lokales Maximum aufweist,
wobei das erste lokale Maximum einen lokalen Maximalwert von größer als oder gleich 9 μ m und kleiner als oder gleich 25 μ m aufweist, und
wobei das zweite lokale Maximum einen lokalen Maximalwert von größer als oder gleich 0,1 μ m und kleiner als 9 μ m aufweist.

14. Positivelektrodenaktivmaterial nach Anspruch 13,
wobei die Intensität des lokalen Maximalwerts des ersten lokalen Maximums I1 ist,
wobei die Intensität des lokalen Maximalwerts des zweiten lokalen Maximums I2 ist, und
wobei I1/I2 größer als oder gleich 0,01 und kleiner als oder gleich 0,6 ist.

15. Positivelektrodenaktivmaterial nach Anspruch 13 oder 14, das Magnesium umfasst, wobei in der Gruppe von Teilchen die Konzentration von Magnesium bei der Analyse durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie das 0,4-Fache oder mehr und das 1,5-Fache oder weniger der Konzentration von Kobalt ist.

16. Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Ansprüche 13 bis 15, wobei die Teilchengrößenverteilung unter Verwendung eines Teilchengrößenverteilungs-Messgeräts mittels Laserbeugung gemessen wird.

17. Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Ansprüche 13 bis 16, wobei ein Abstrahlwinkel bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie größer als oder gleich 40° und kleiner als oder gleich 50° ist.

18. Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, die das Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 17 umfasst, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst, wobei eine Ladung und eine Entladung jeweils einmal durchgeführt werden und eine erste Entladekapazität durch die Entladung erhalten wird und dann die Ladung und die Entladung abwechselnd jeweils 50 Mal durchgeführt werden und eine zweite Entladekapazität durch die letzte Entladung erhalten wird und die zweite Entladekapazität größer als oder gleich 90 % der ersten Entladekapazität ist.

19. Sekundärbatterie nach Anspruch 18,
wobei die Ladung unter einer CCCV-Bedingung durchgeführt wird,
wobei ein CC-Ladestrom höher als oder gleich 0,01 C und niedriger als oder gleich 1,0 C ist,
wobei die obere Grenzspannung der CC-Ladung in Bezug auf Li/Li⁺ höher als oder gleich 4,55 V ist,
wobei ein Abschlussstrom der CV-Ladung höher als oder gleich 0,001 C ist, wobei die Entladung unter einer CC-Bedingung durchgeführt wird,
wobei ein CC-Entladestrom höher als oder gleich 0,05 C und niedriger als oder gleich 2,0 C ist, und
wobei die Messtemperatur höher als oder gleich 15 °C und niedriger als oder gleich 55 °C ist.

20. Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode umfasst, die das Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 17 umfasst,
wobei Metalllithium als Gegenelektrode verwendet wird,
wobei eine Ladung und eine Entladung jeweils einmal durchgeführt werden und eine erste Entladekapazität durch die Entladung erhalten wird und dann die Ladung und die Entladung abwechselnd jeweils 50 Mal durch-

geführt werden und eine zweite Entladekapazität durch die letzte Entladung erhalten wird und die zweite Entladekapazität größer als oder gleich 90 % der ersten Entladekapazität ist,
wobei die Ladung unter einer CCCV-Bedingung durchgeführt wird,
wobei ein CC-Ladestrom höher als oder gleich 0,01 C und niedriger als oder gleich 1,0 C ist,
wobei die obere Grenzspannung der CC-Ladung in Bezug auf Li/Li⁺ höher als oder gleich 4,55 V ist,
wobei ein Abschlussstrom der CV-Ladung höher als oder gleich 0,001 C ist, wobei die Entladung unter der CC-Bedingung durchgeführt wird,
wobei ein CC-Entladestrom höher als oder gleich 0,05 C und niedriger als oder gleich 2,0 C ist, und
wobei die Messtemperatur höher als oder gleich 15 °C und niedriger als oder gleich 55 °C ist.

Es folgen 48 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1A

101

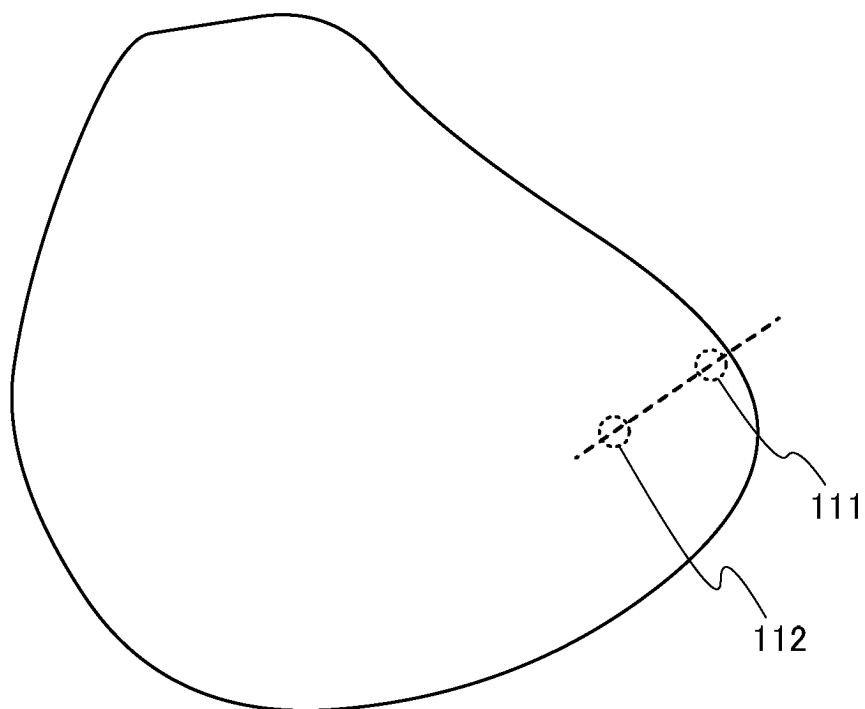


Fig. 1B

101

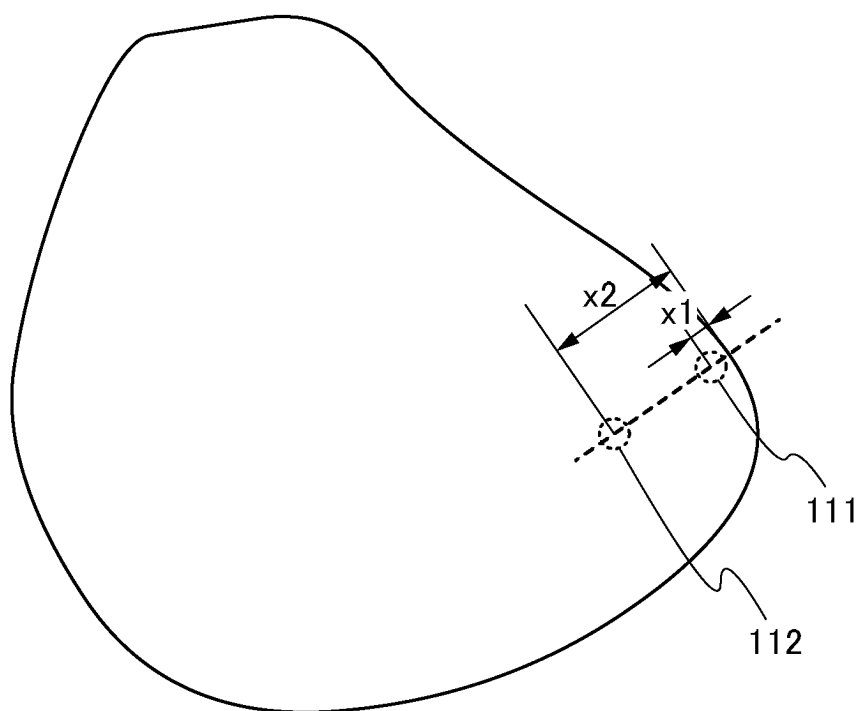


Fig. 2A

101

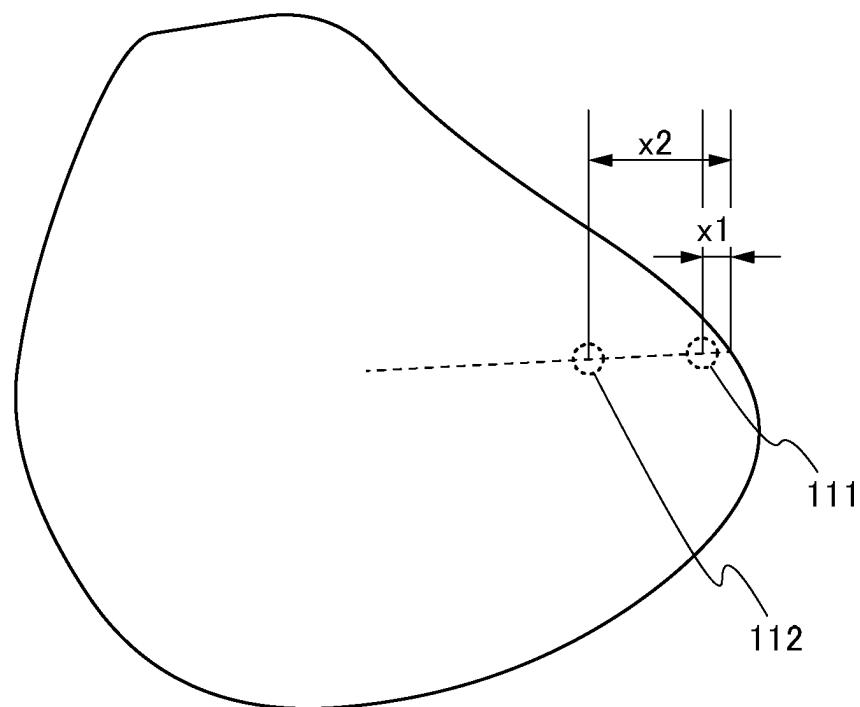


Fig. 2B

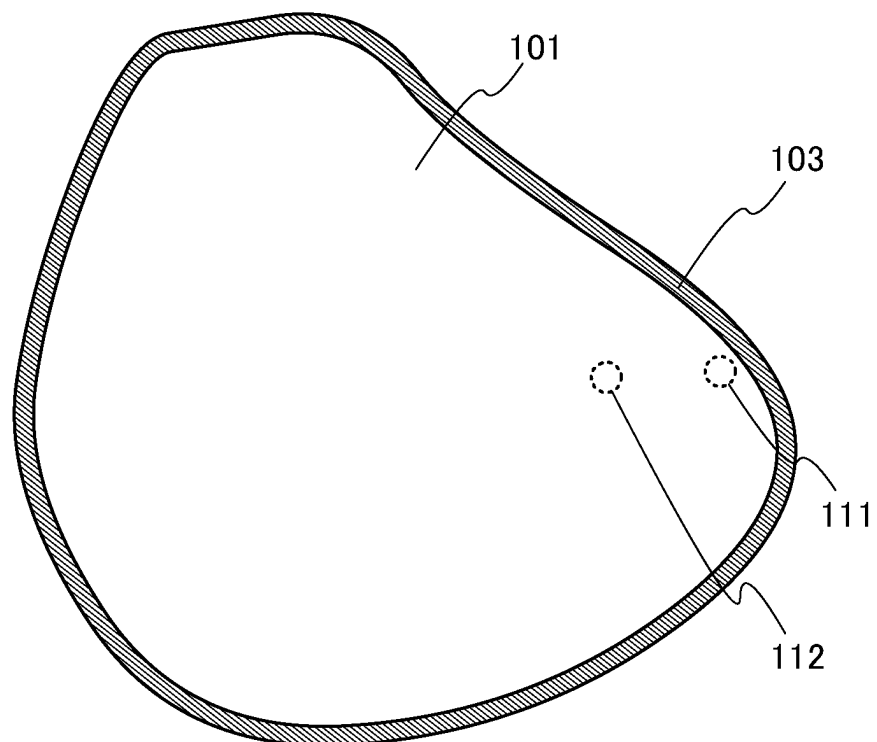


Fig. 3

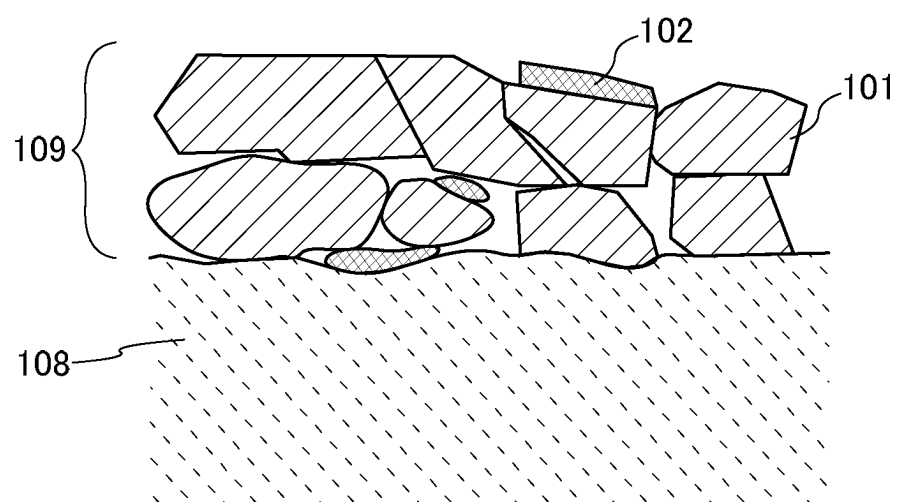


Fig. 4

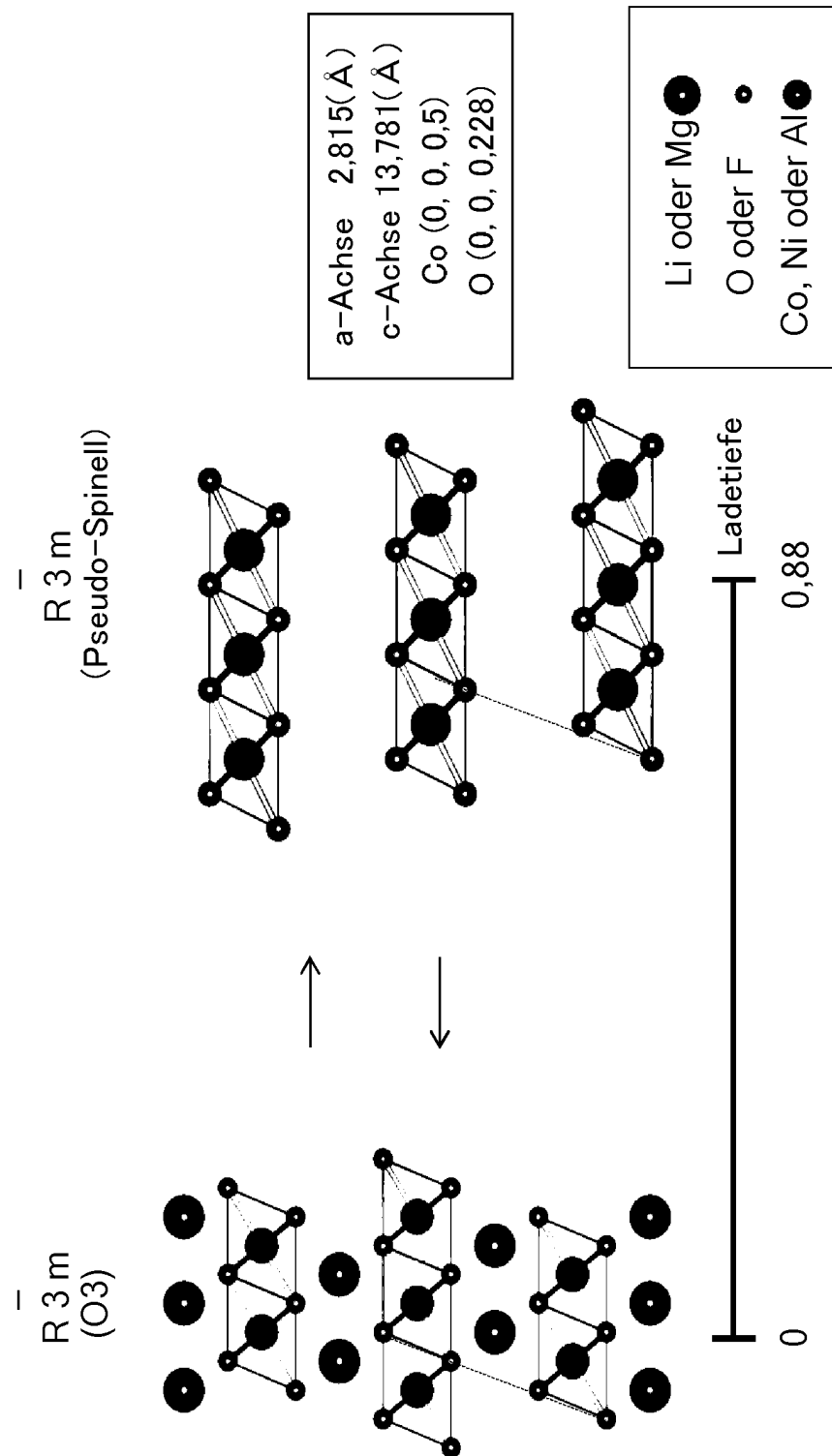


Fig. 5

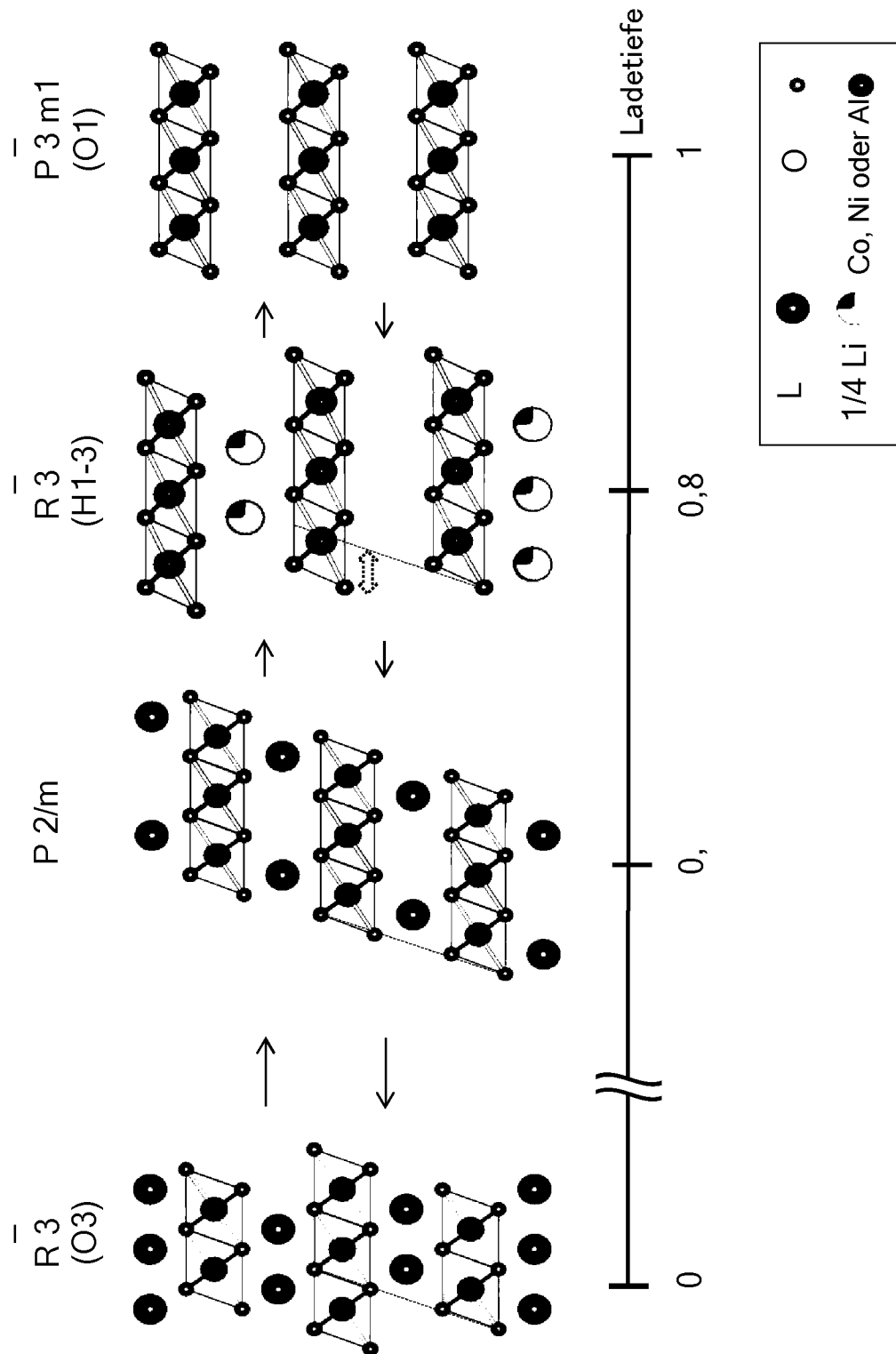


Fig. 6

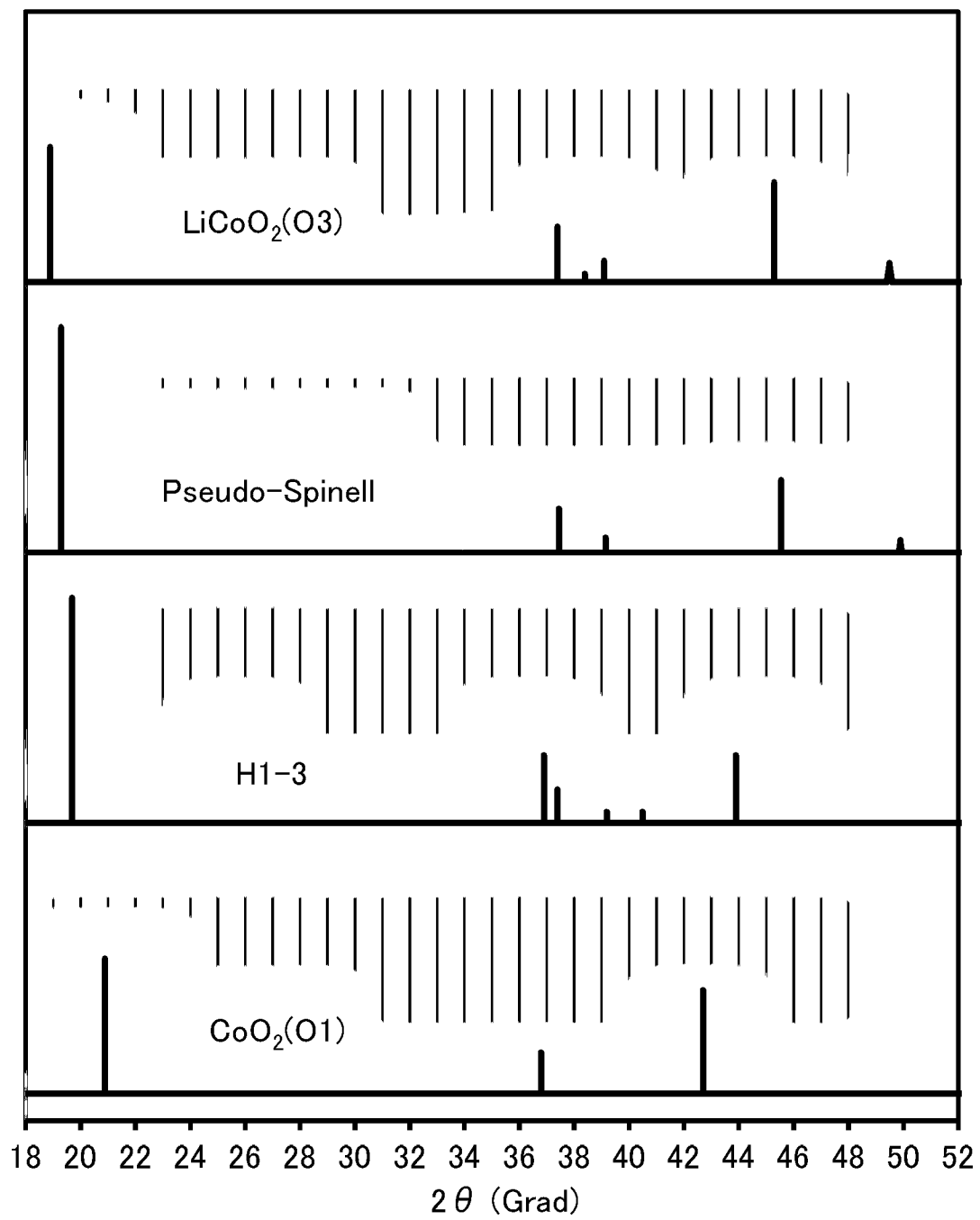


Fig. 7A

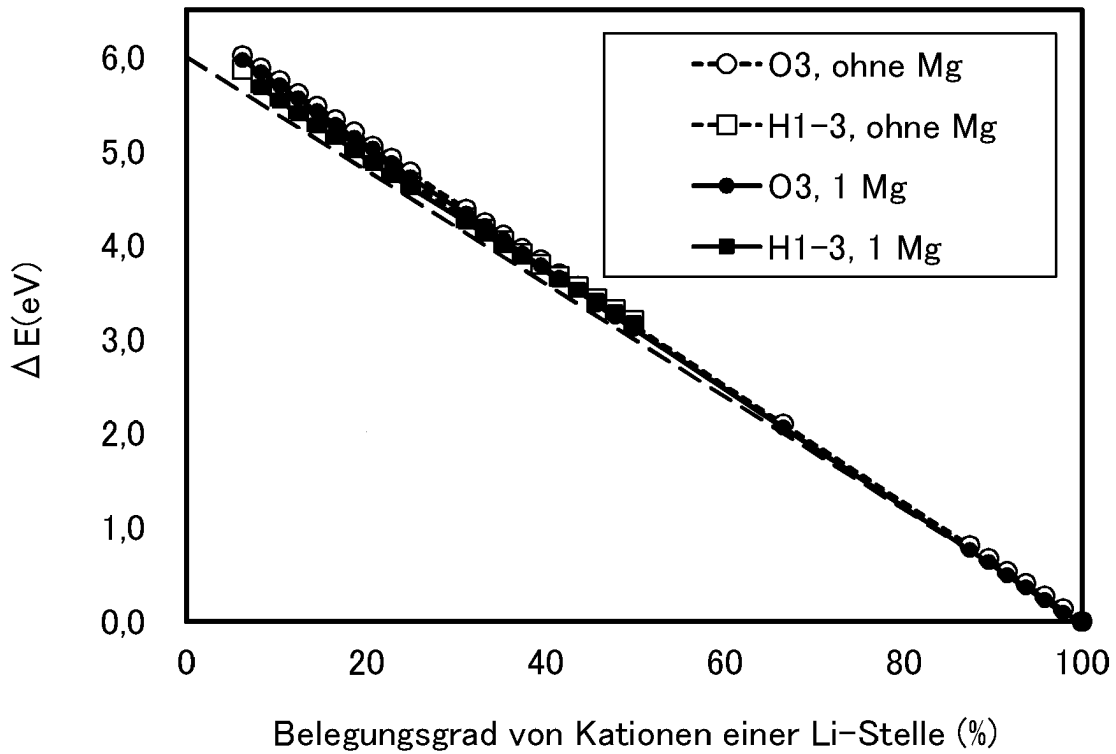


Fig. 7B

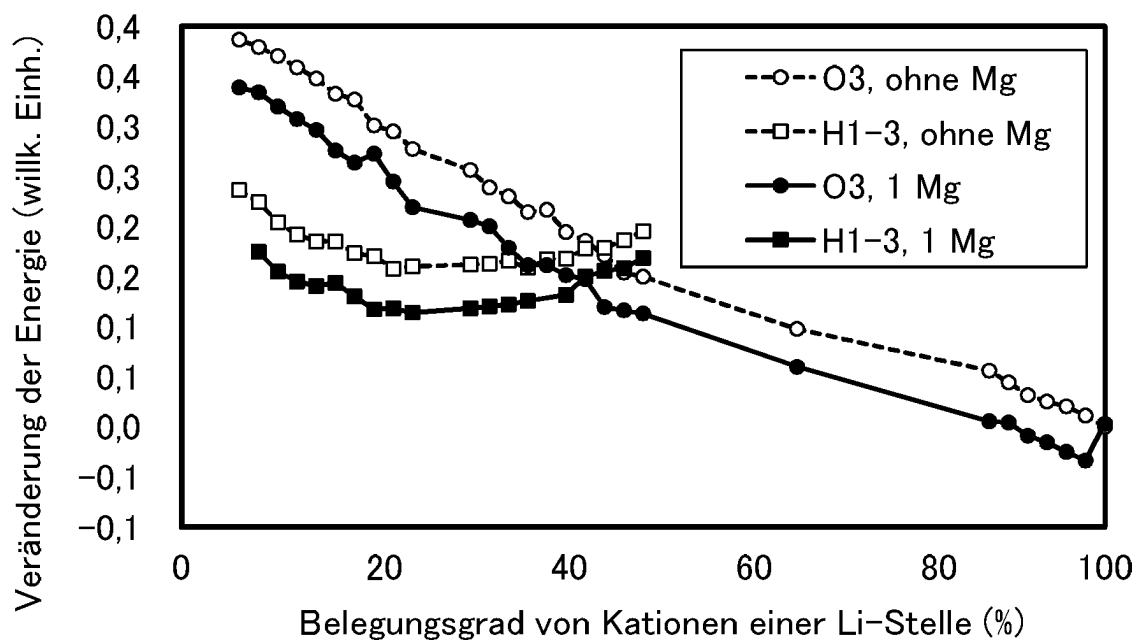


Fig. 8

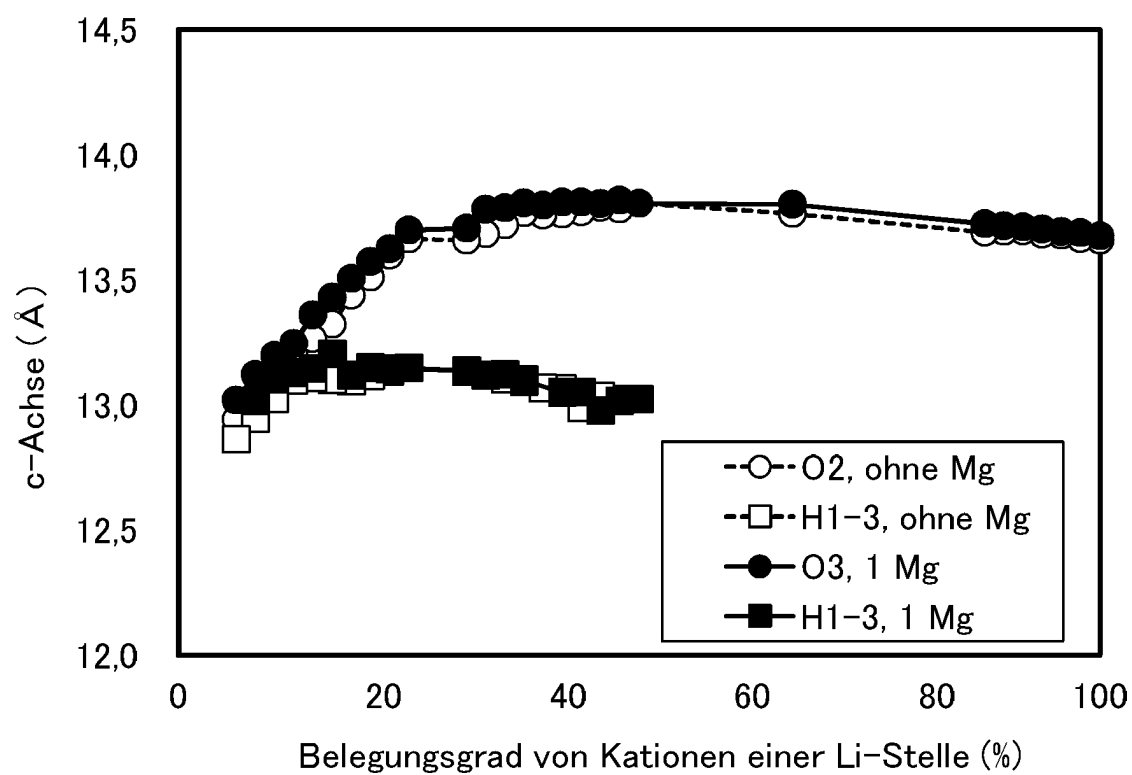


Fig. 9

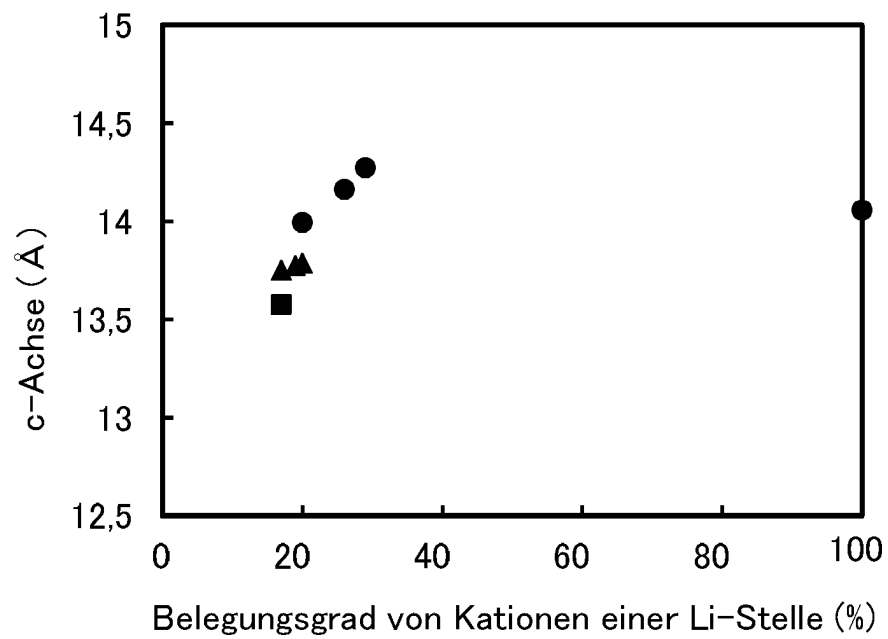


Fig. 10

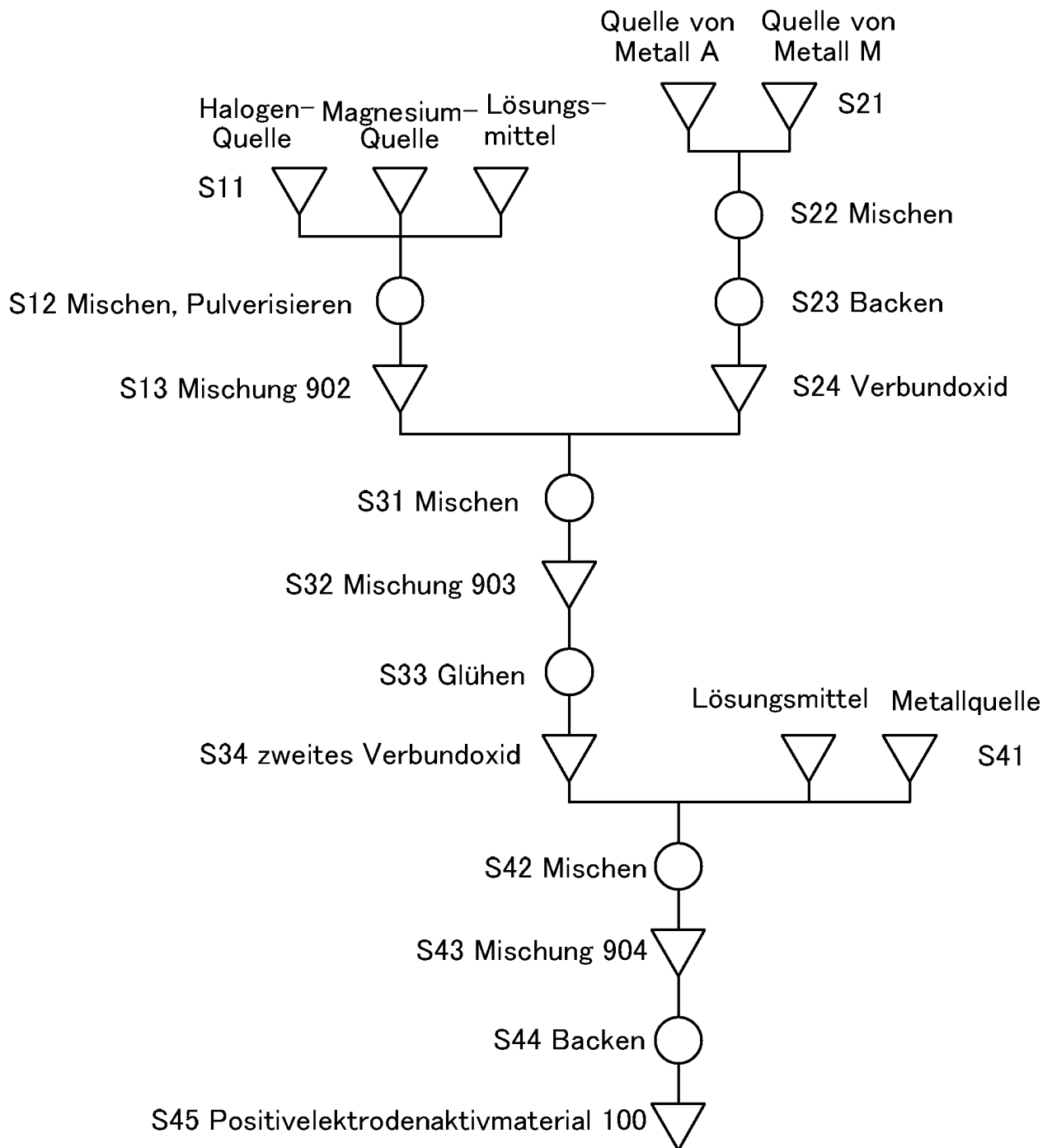


Fig. 11A

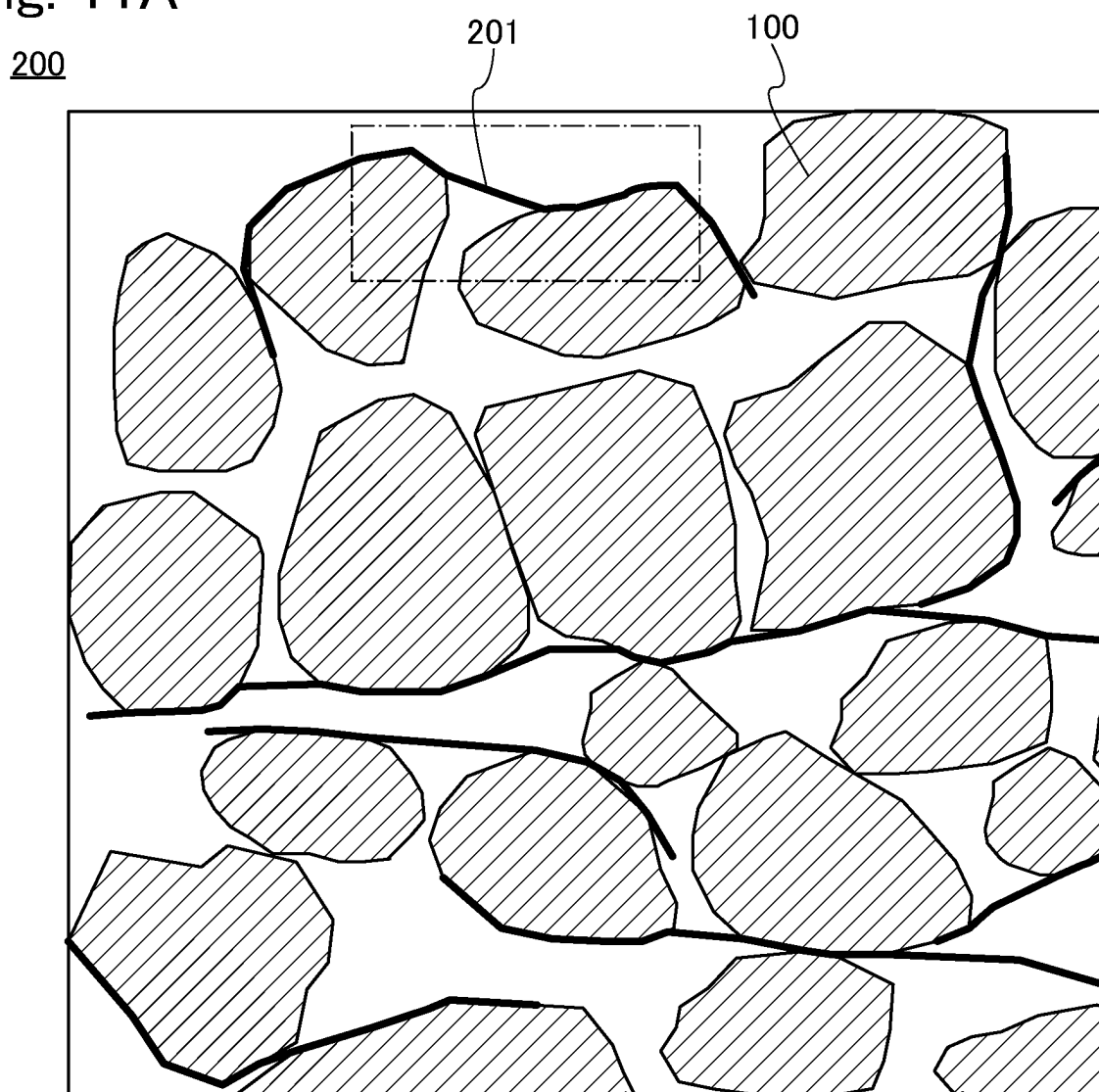


Fig. 11B

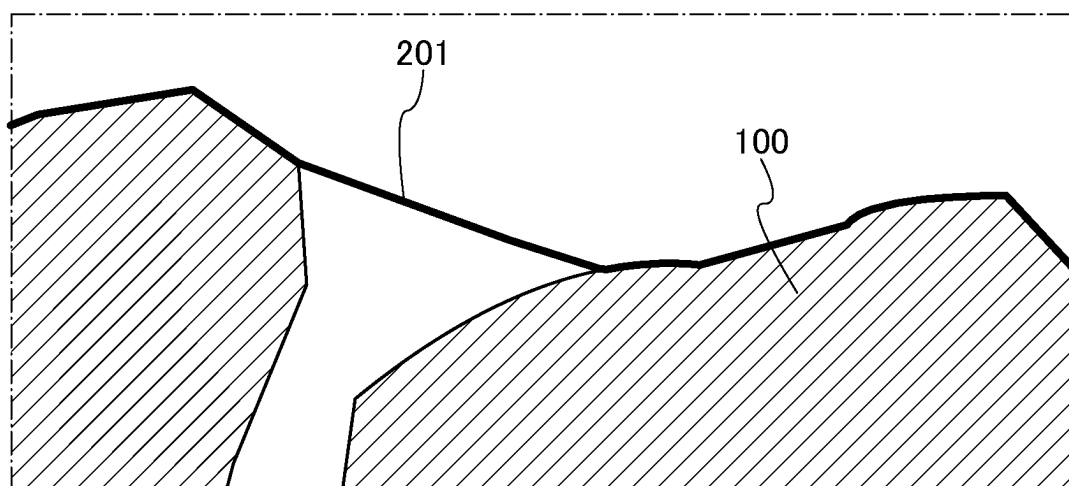


Fig. 12A

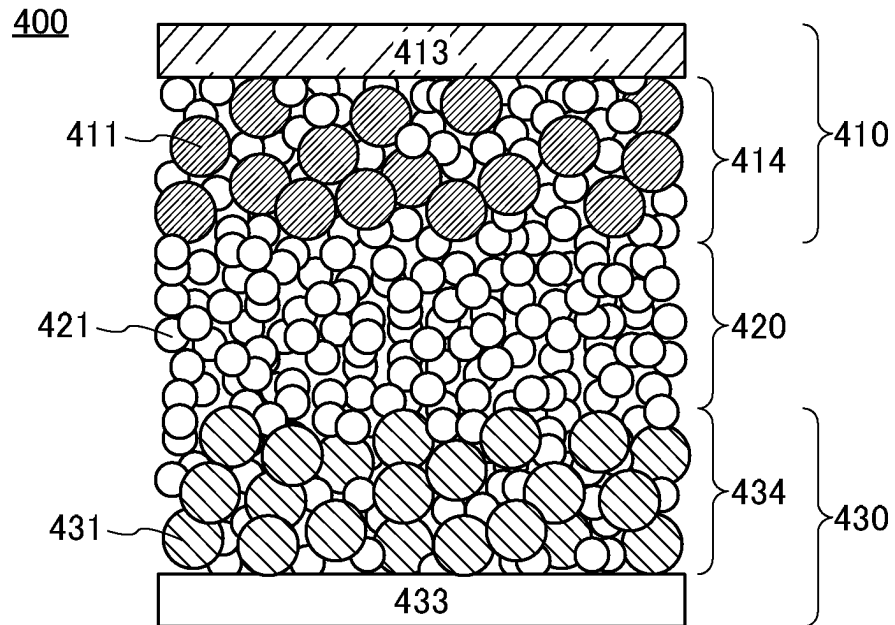


Fig. 12B

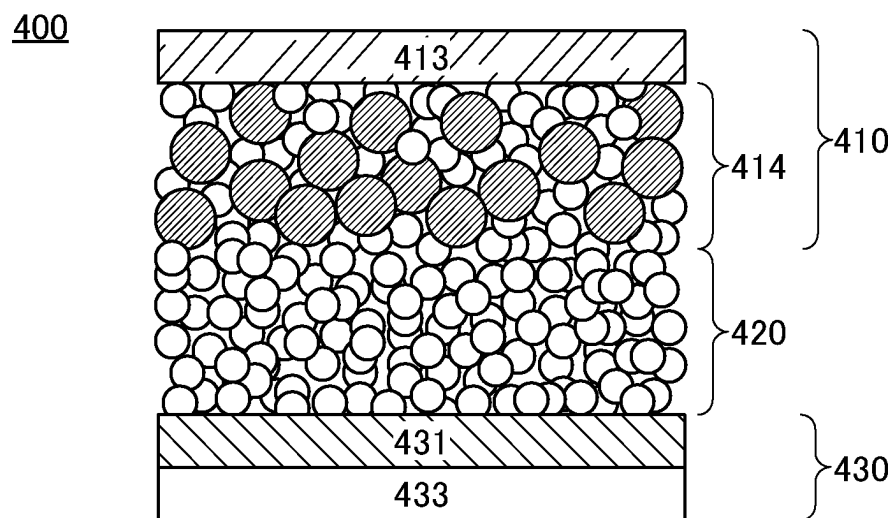


Fig. 13A

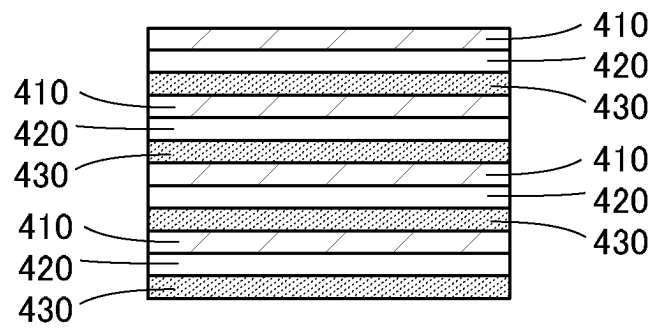


Fig. 13B

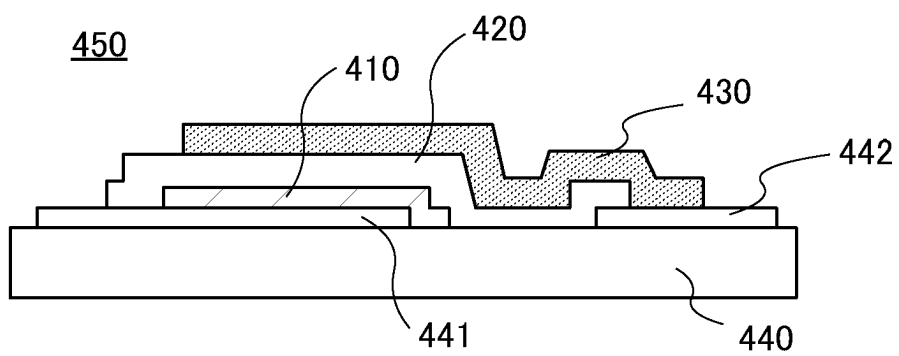


Fig. 14A

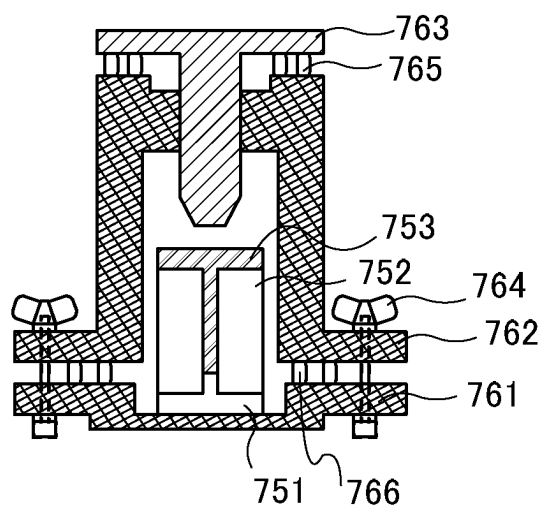


Fig. 14B

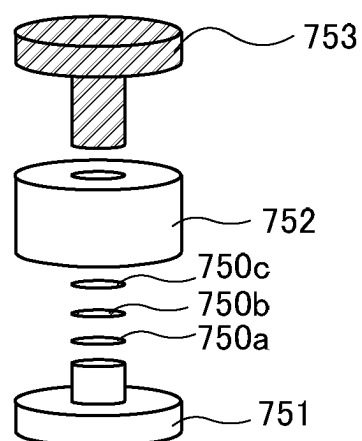


Fig. 14C

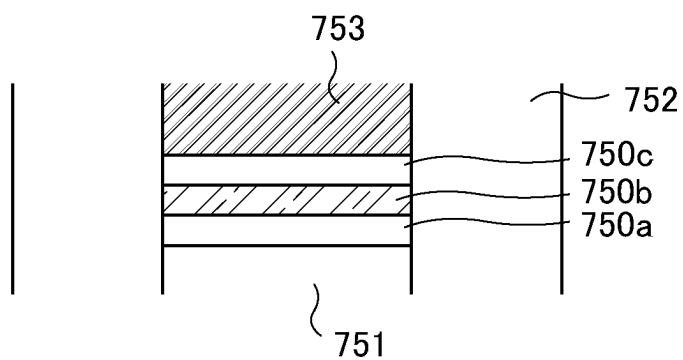


Fig. 15A

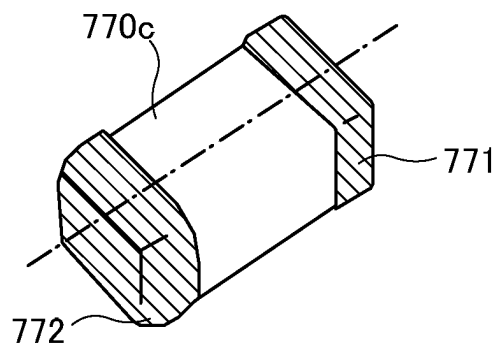


Fig. 15B

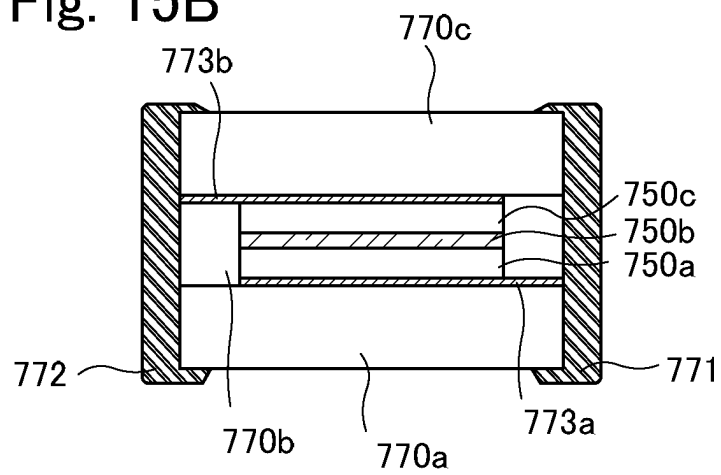


Fig. 16A

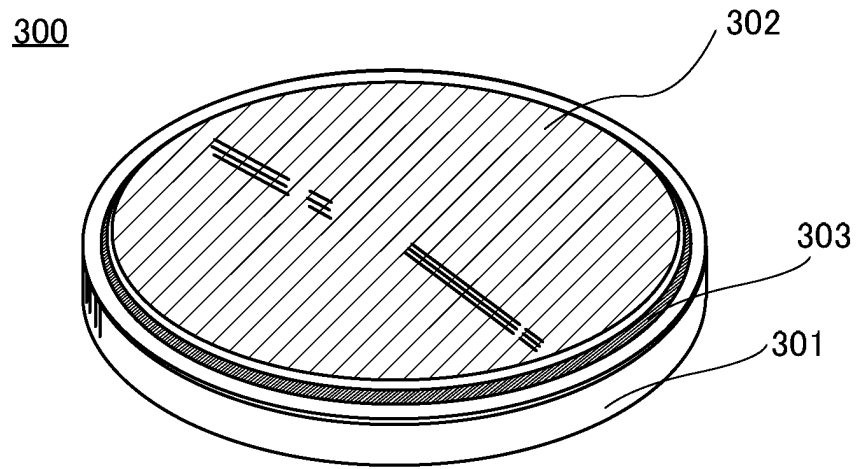


Fig. 16B

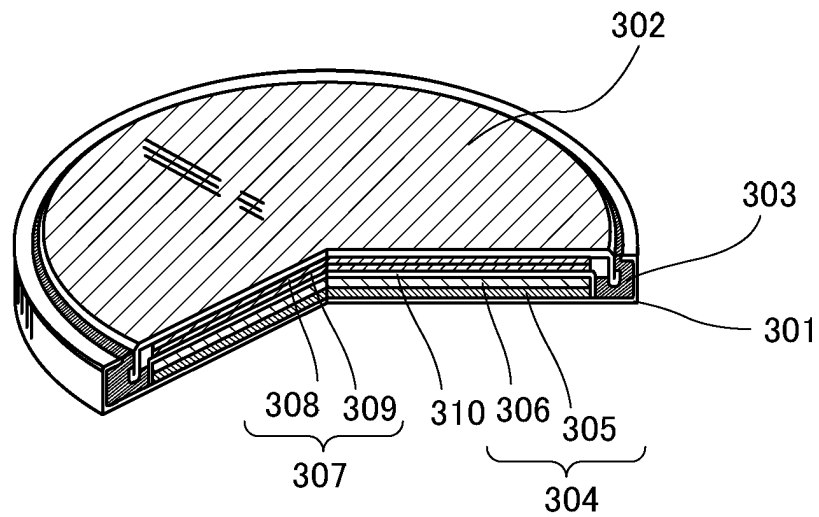


Fig. 16C

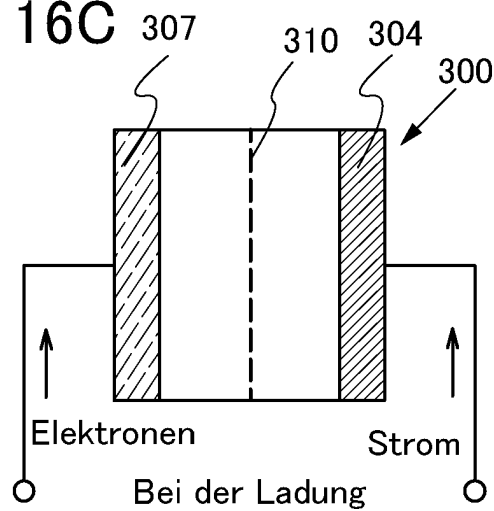


Fig. 17A

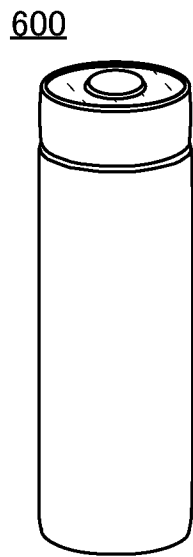


Fig. 17B

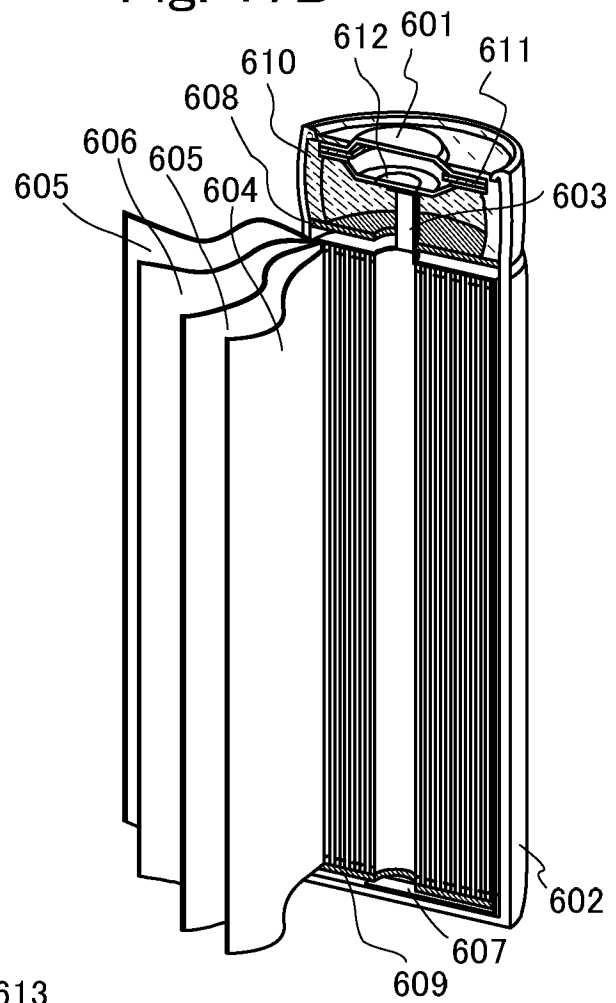


Fig. 17C

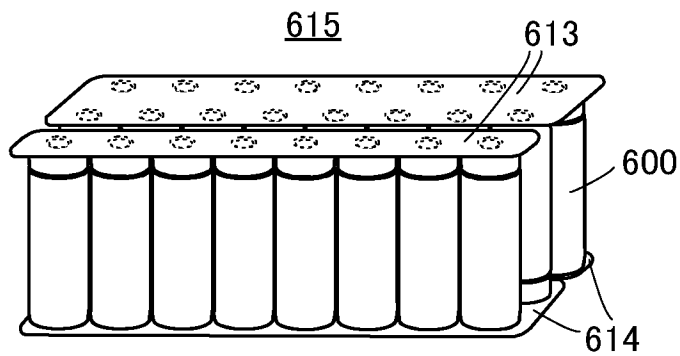


Fig. 17D

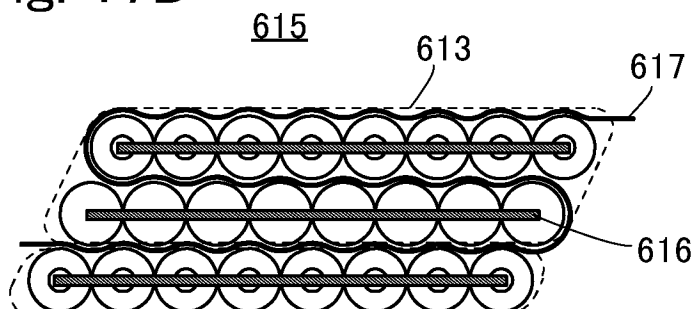


Fig. 18A

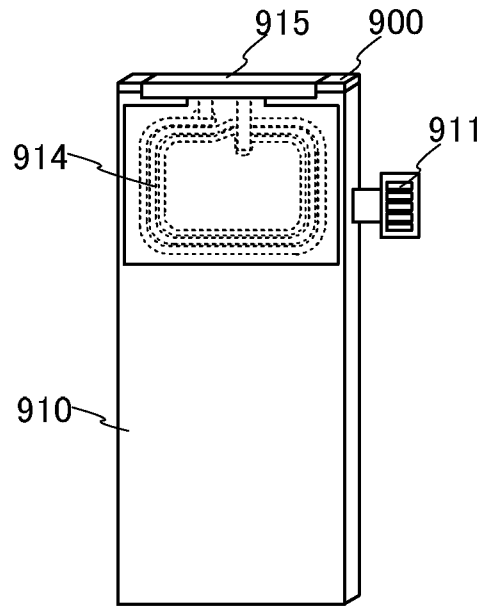


Fig. 18B

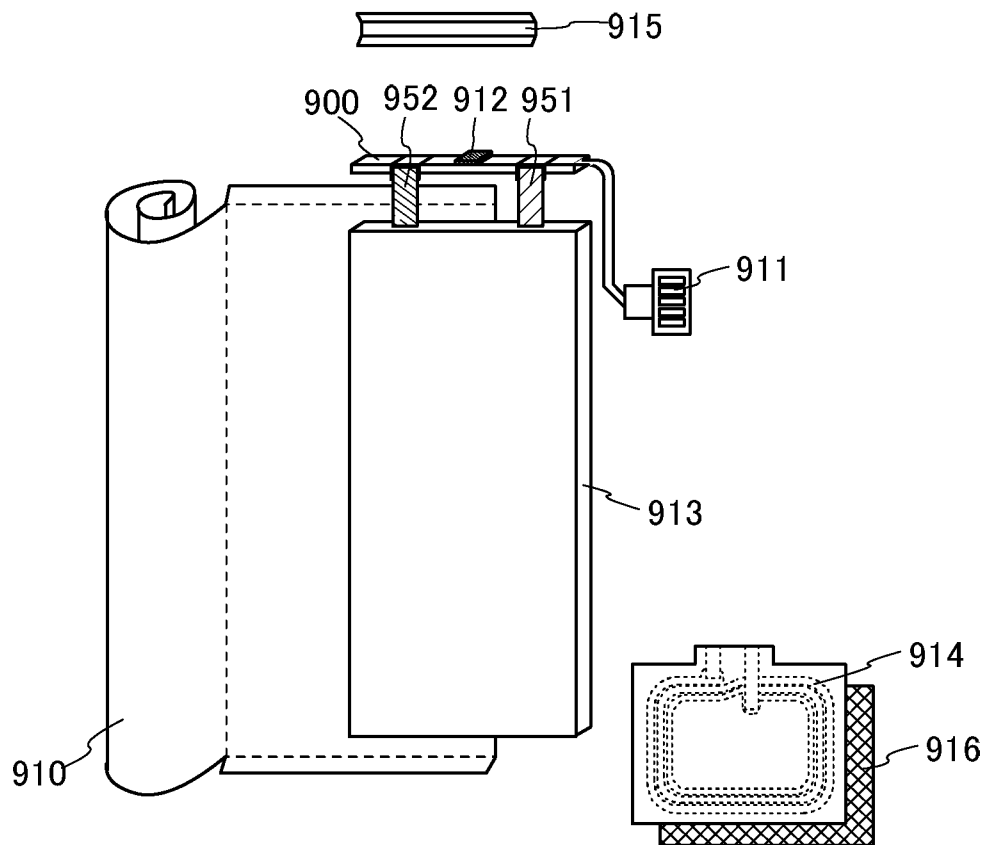


Fig. 19A

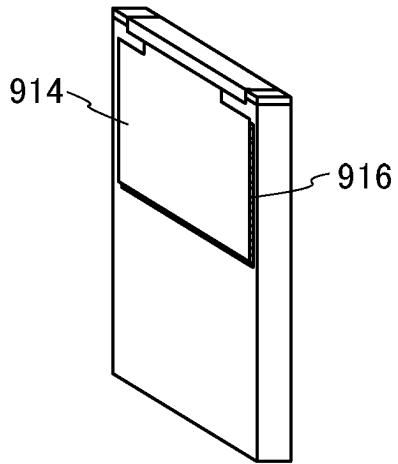


Fig. 19B

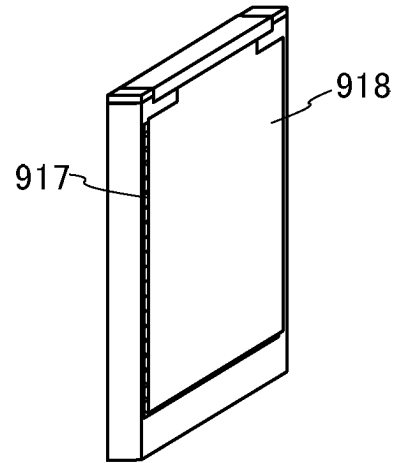


Fig. 19C

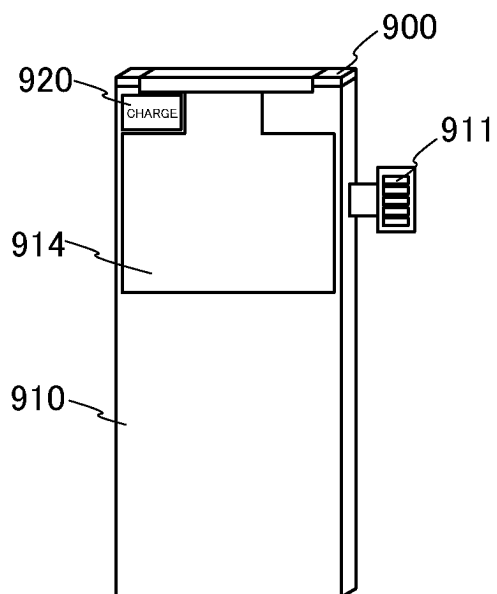


Fig. 19D

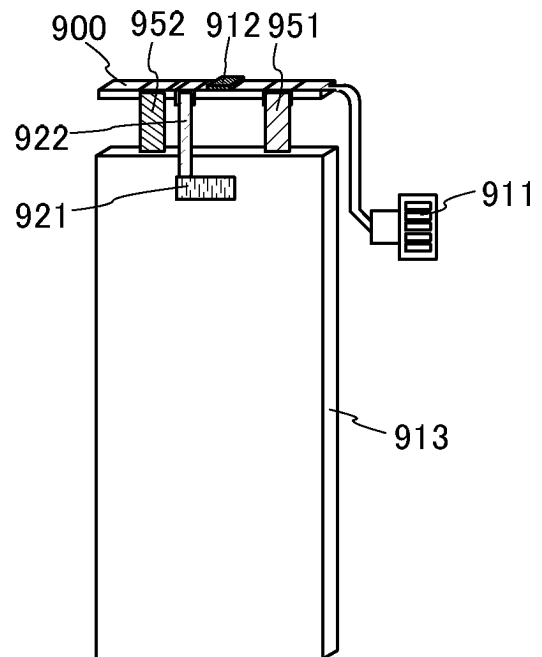


Fig. 20A

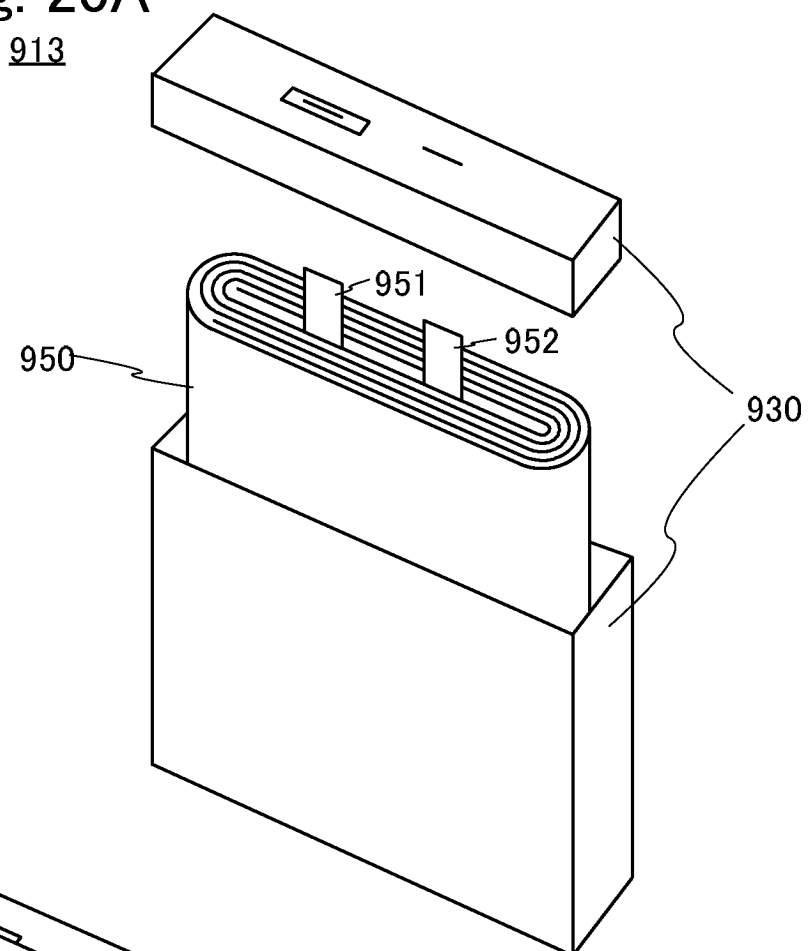


Fig. 20B

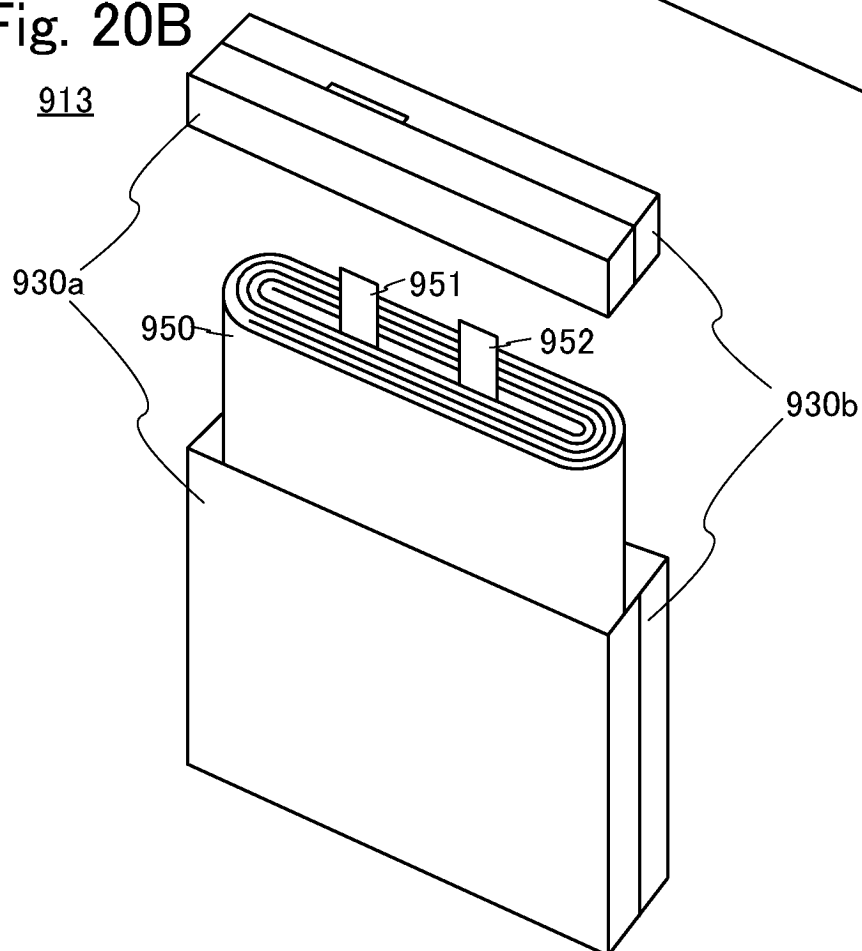


Fig. 21

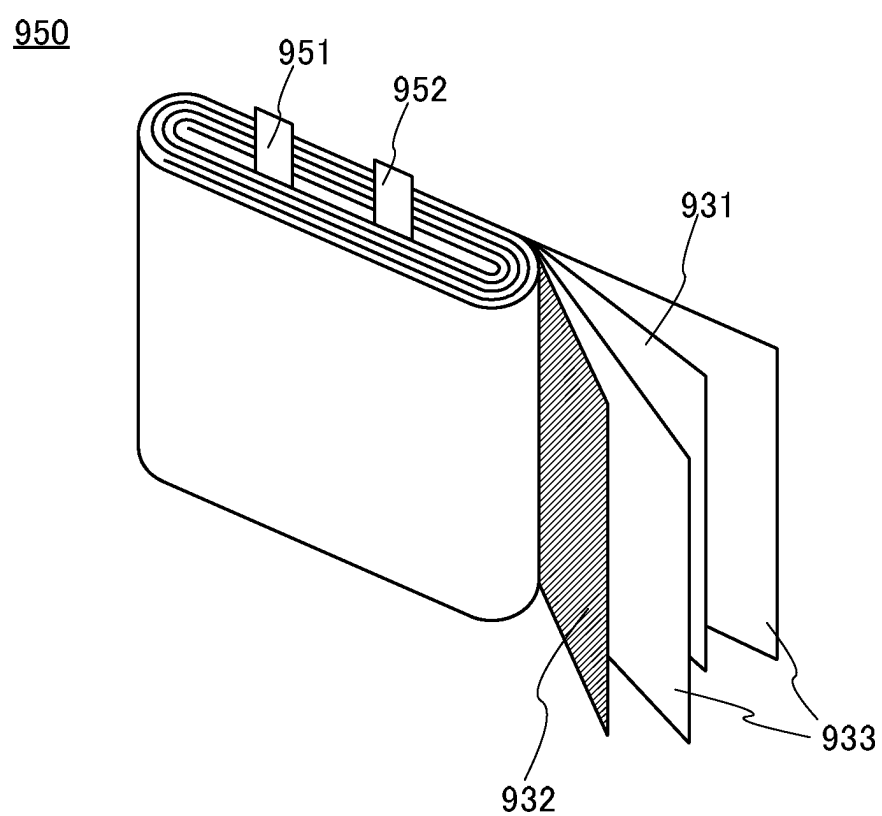


Fig. 22A

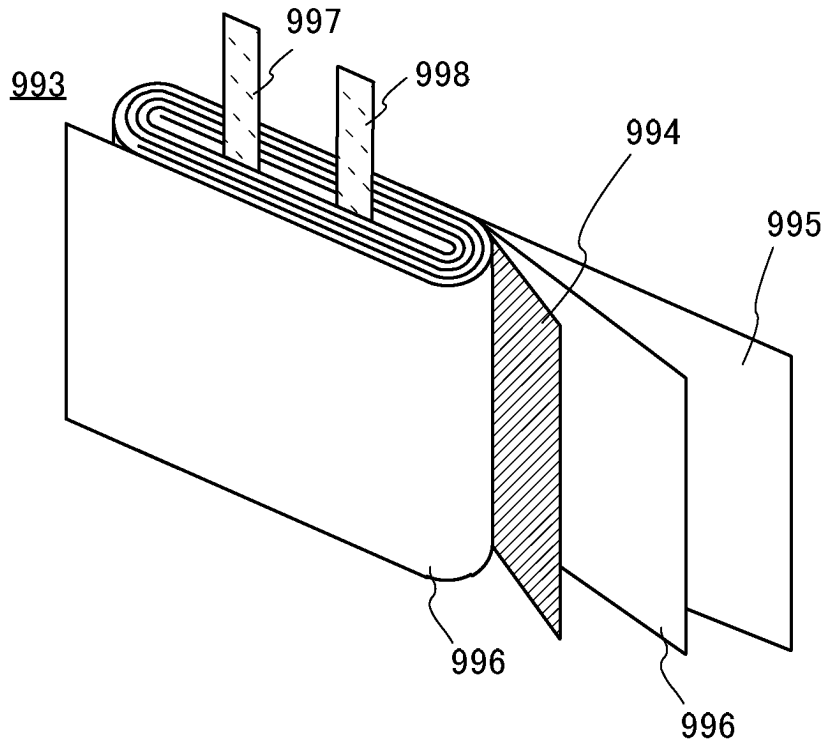


Fig. 22B

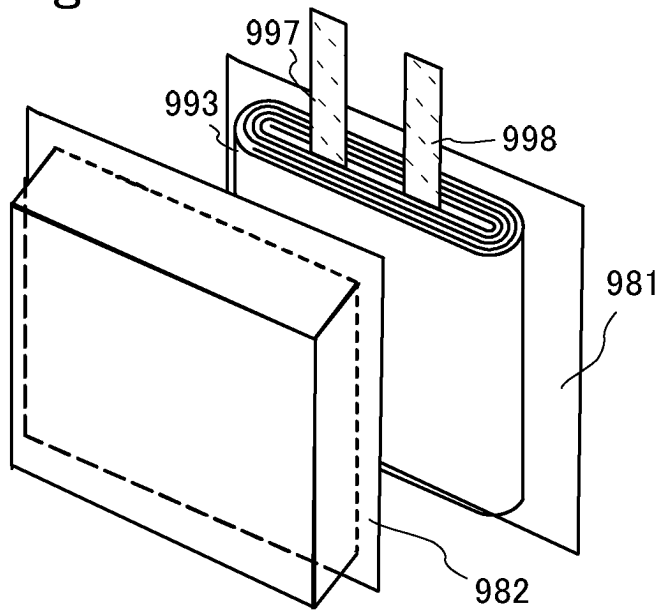


Fig. 22C

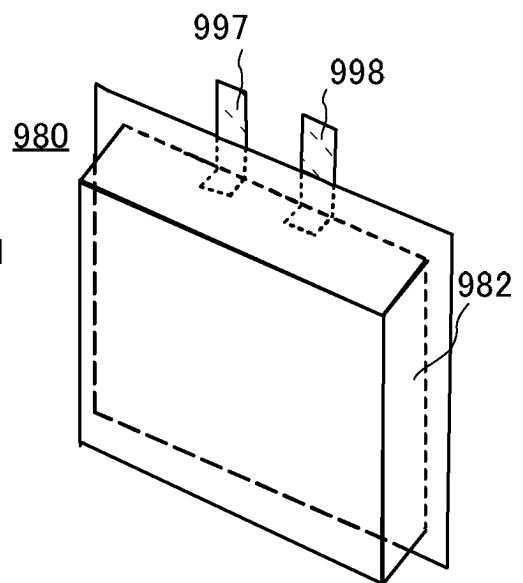


Fig. 23A

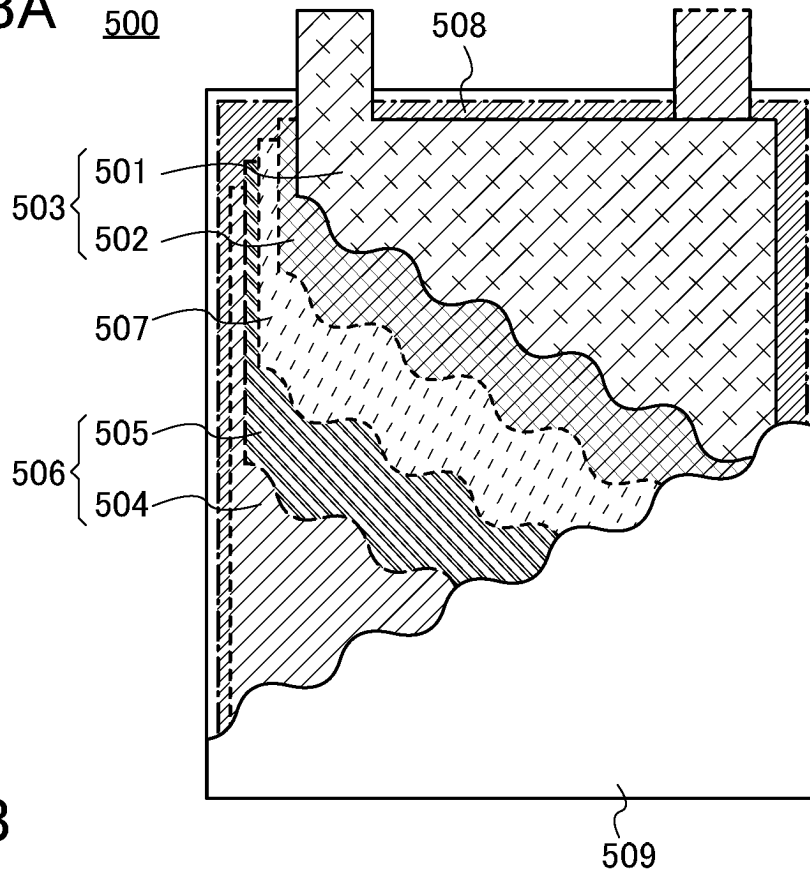


Fig. 23B

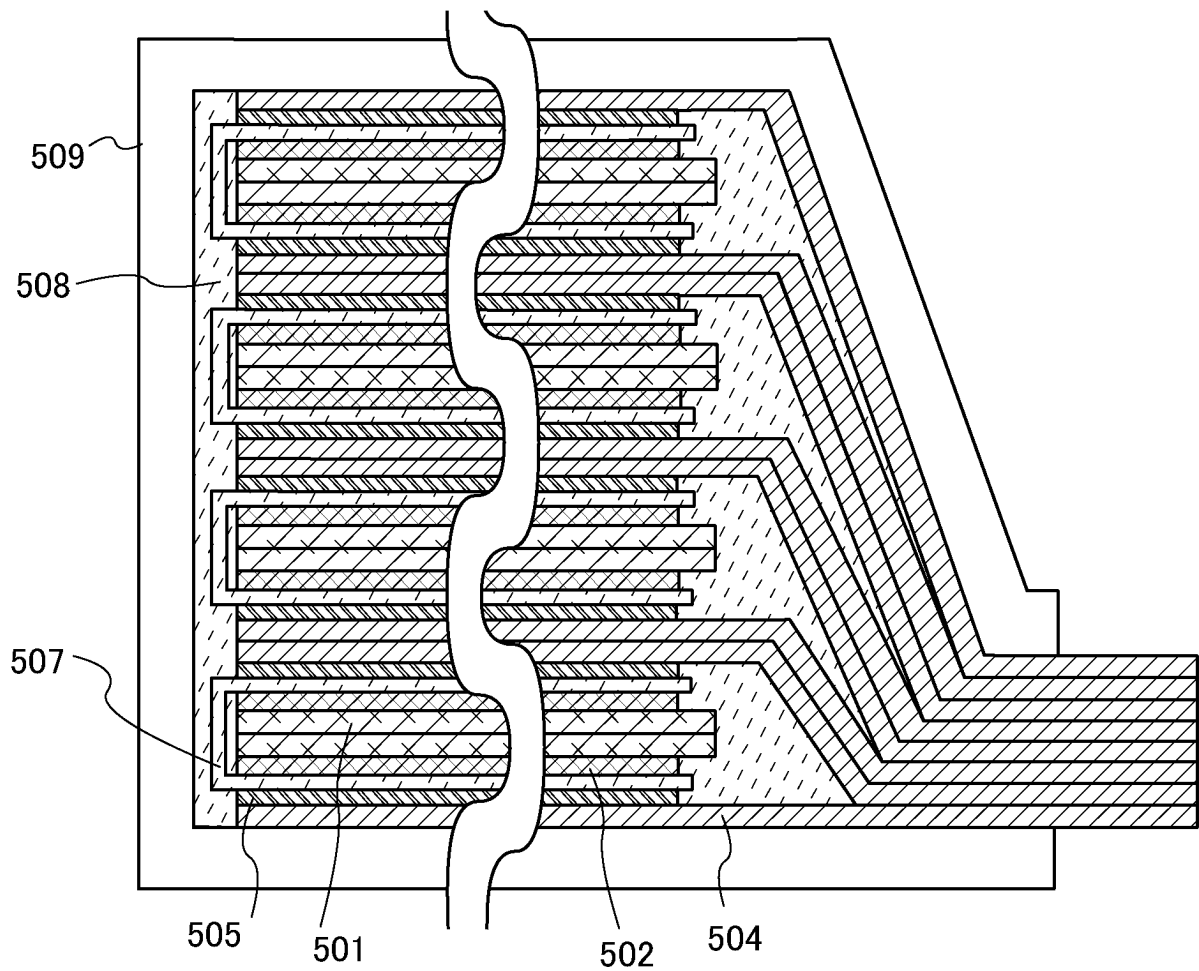


Fig. 24

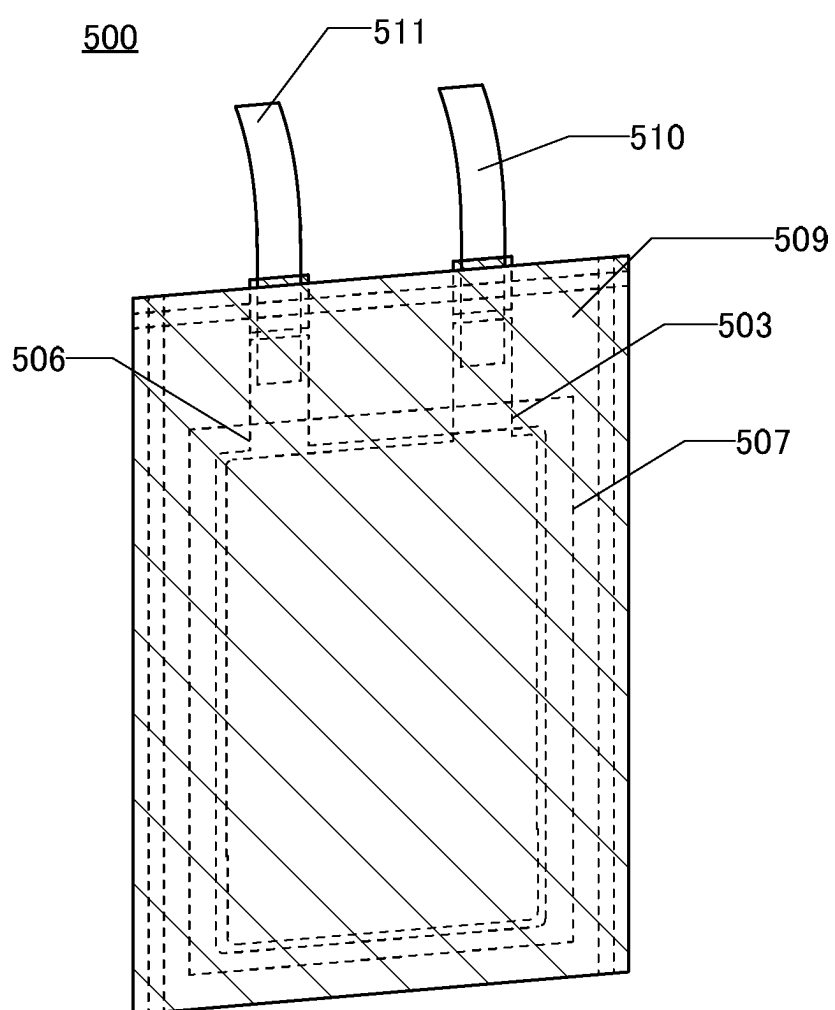


Fig. 25

500

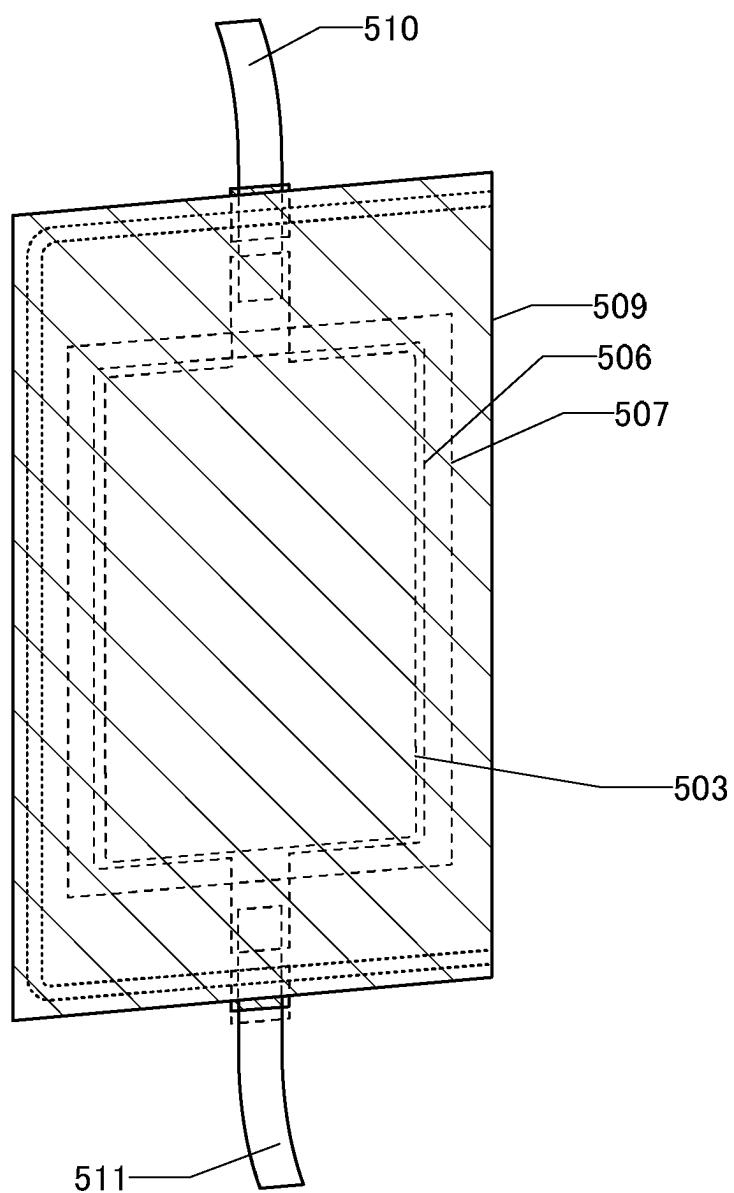


Fig. 26A

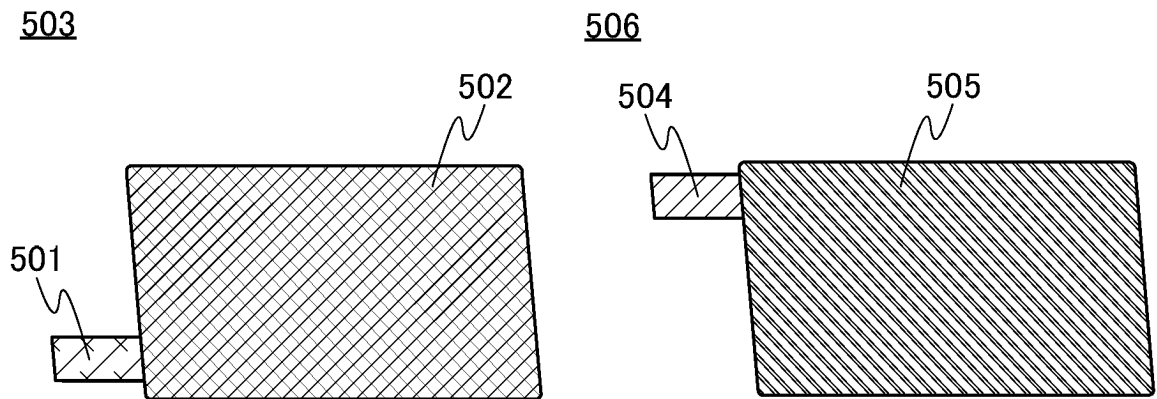


Fig. 26B

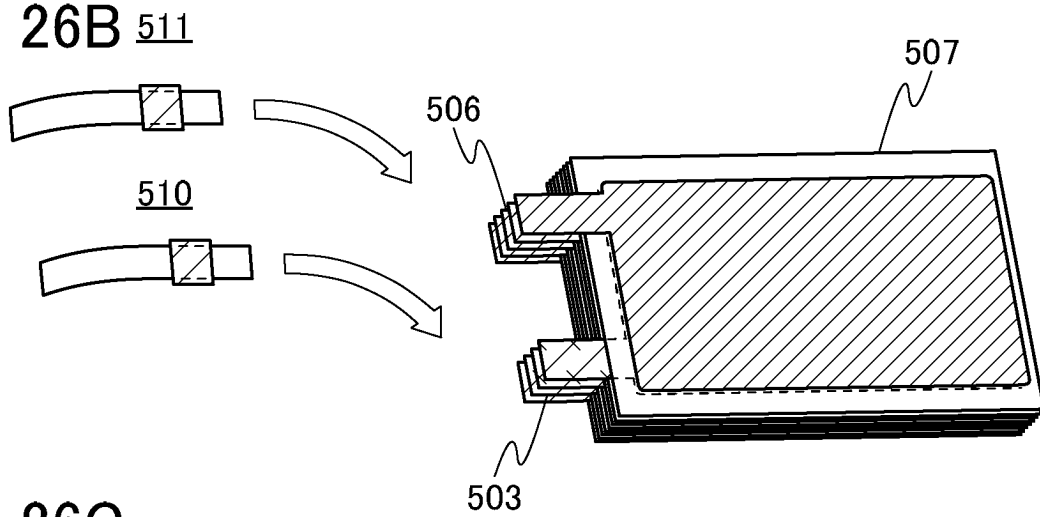


Fig. 26C

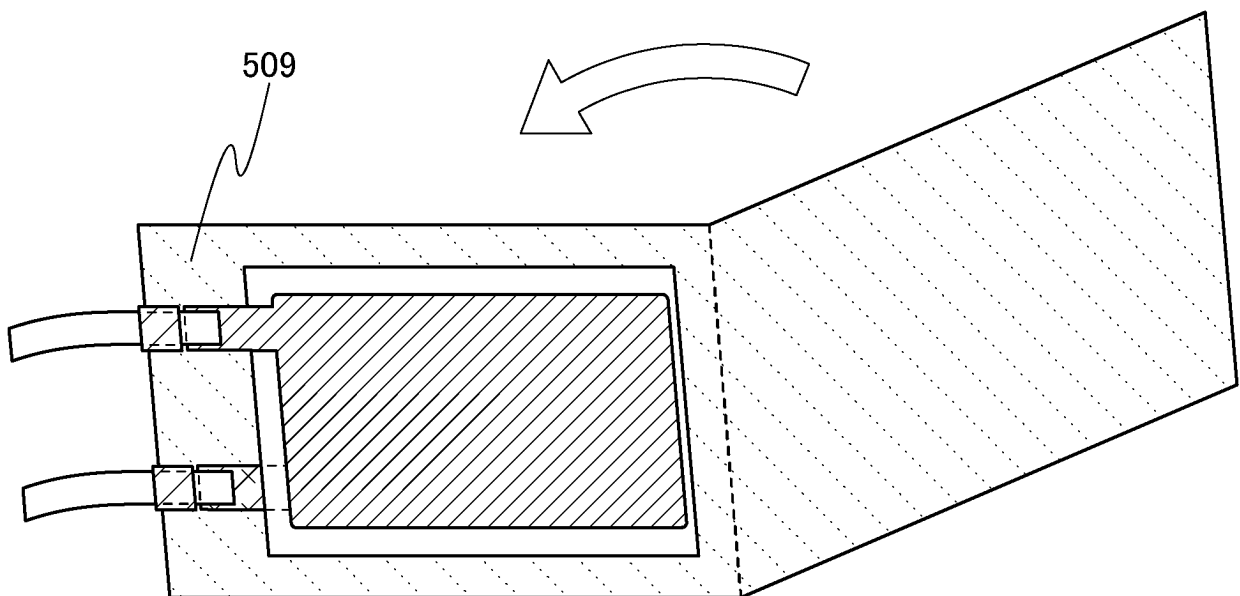


Fig. 27A

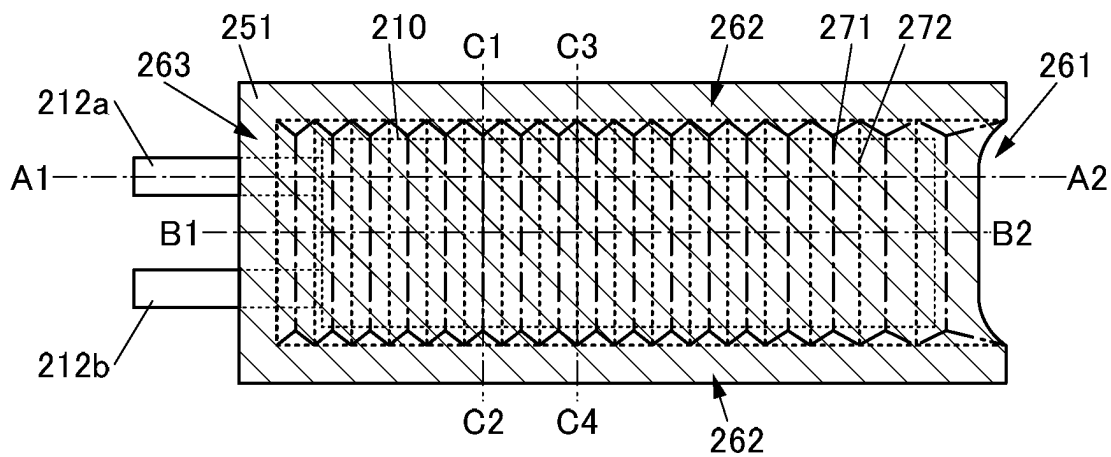


Fig. 27B

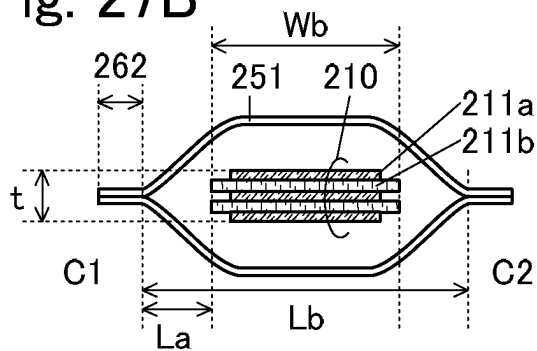


Fig. 27C

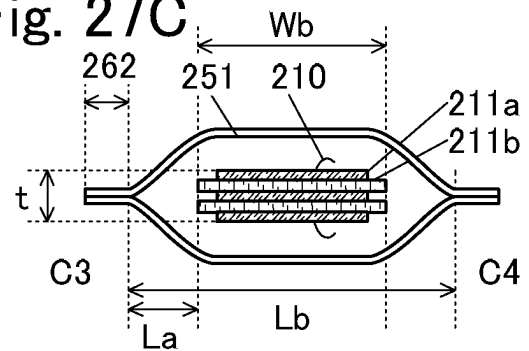


Fig. 27D

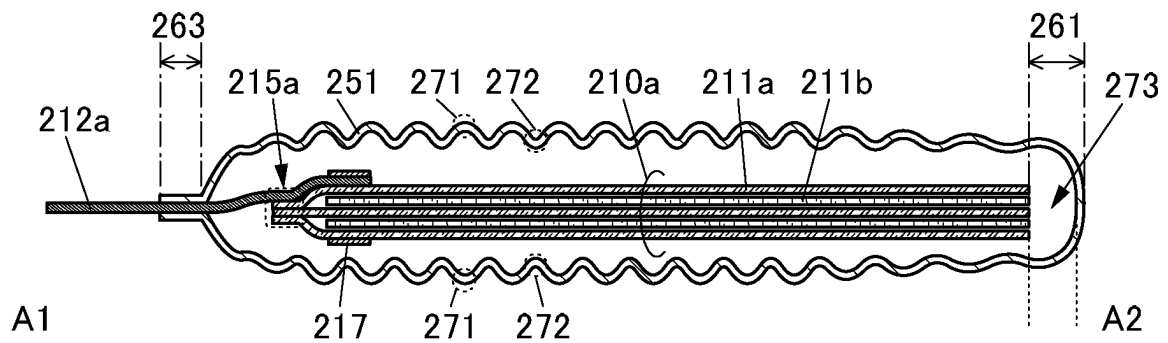


Fig. 27E

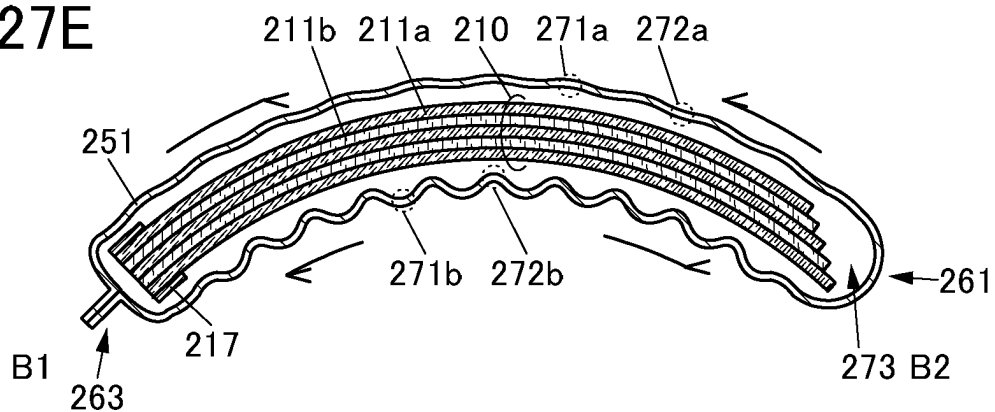


Fig. 28A

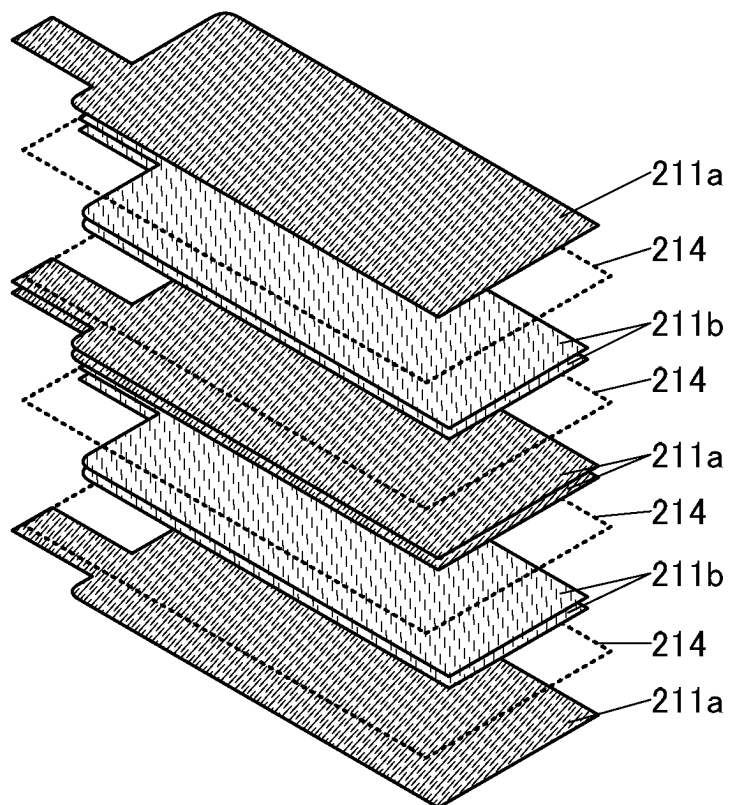


Fig. 28B

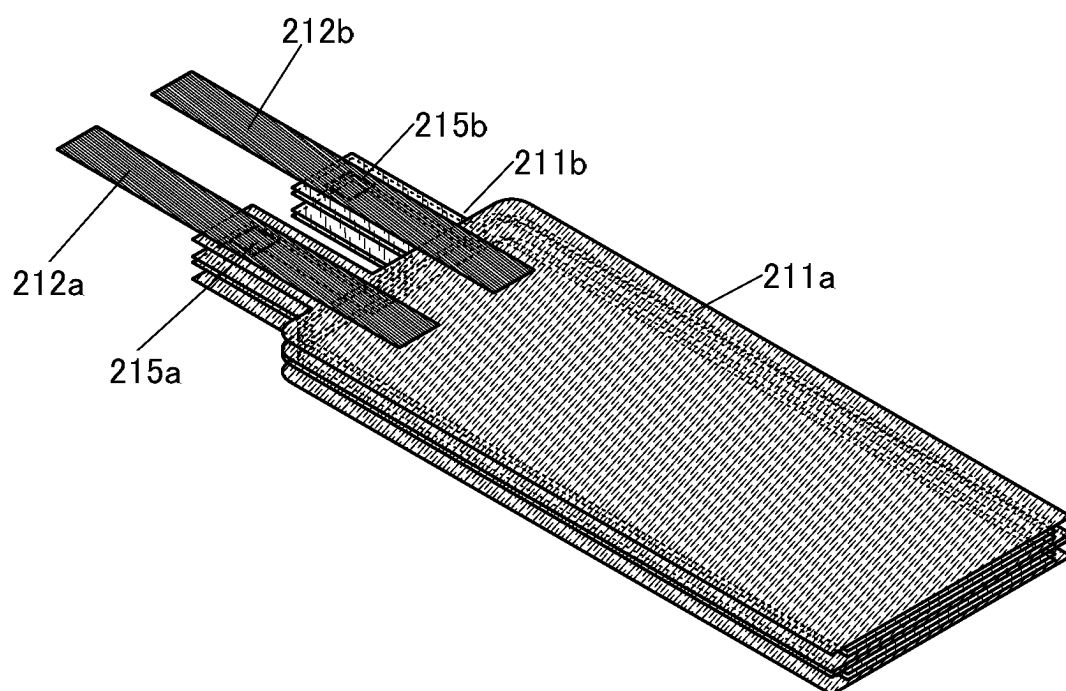


Fig. 29A

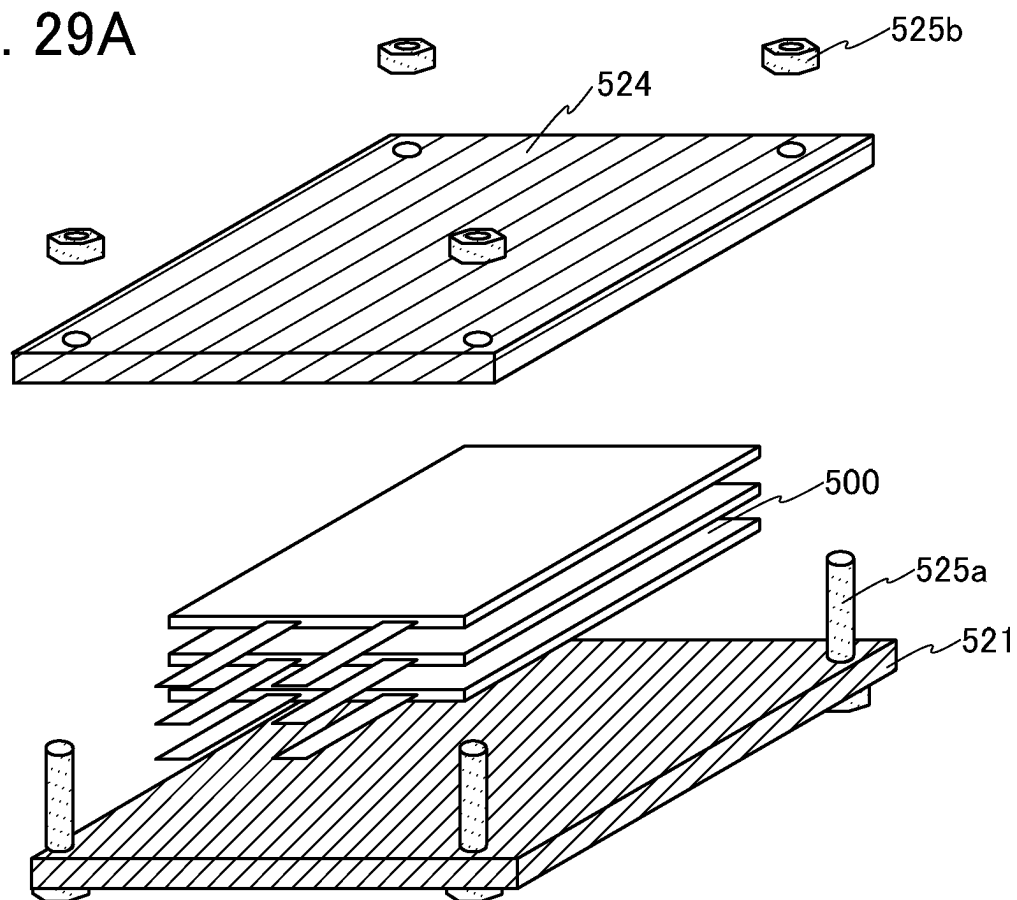


Fig. 29B

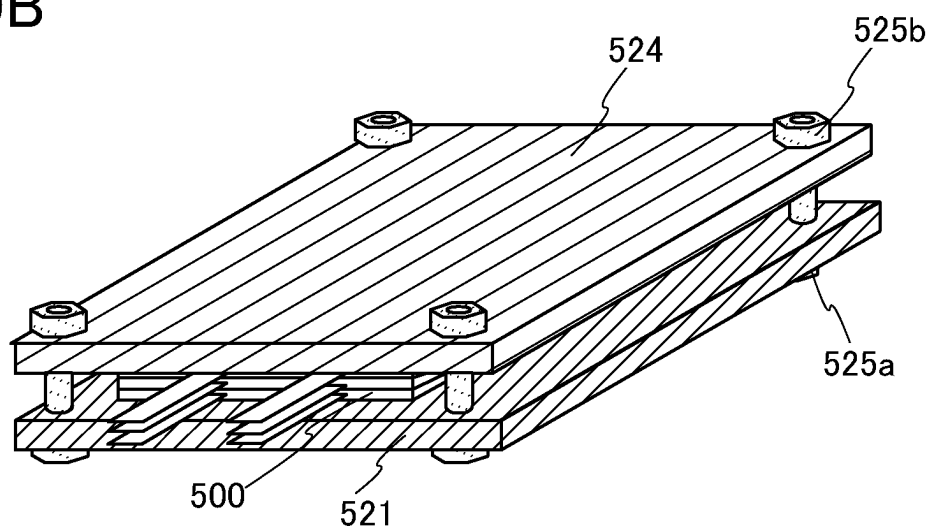


Fig. 30A

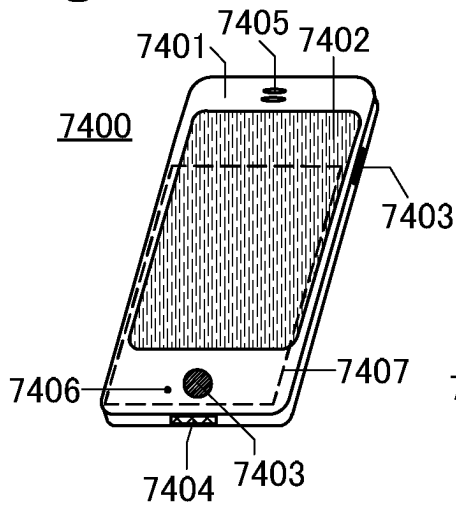


Fig. 30B

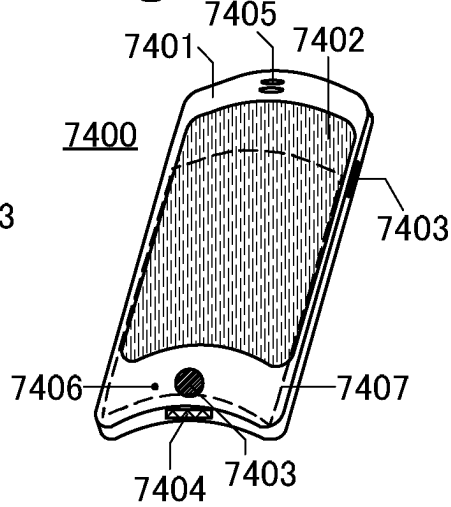


Fig. 30C

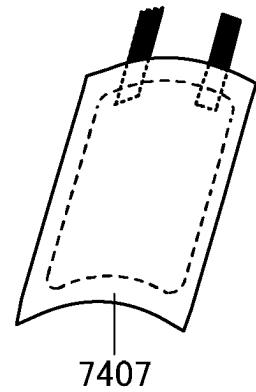


Fig. 30D

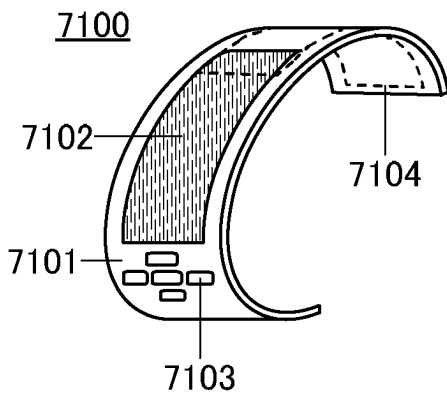


Fig. 30E



Fig. 30F

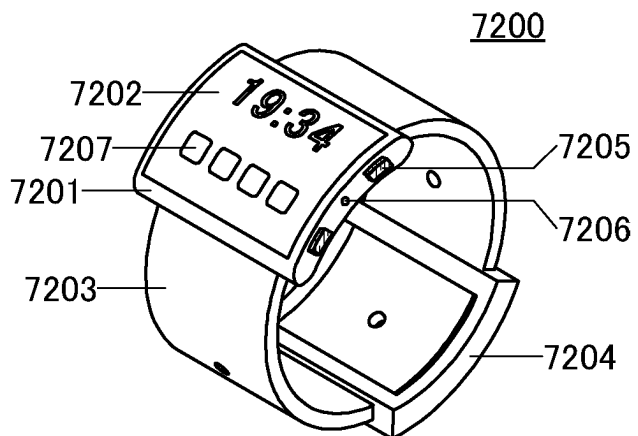


Fig. 30G

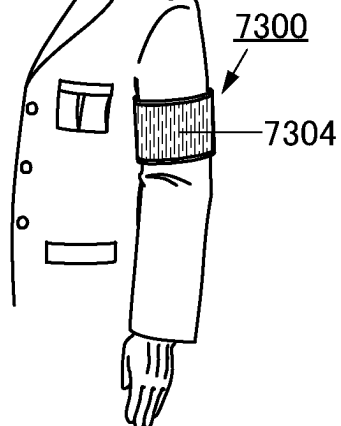


Fig. 30H

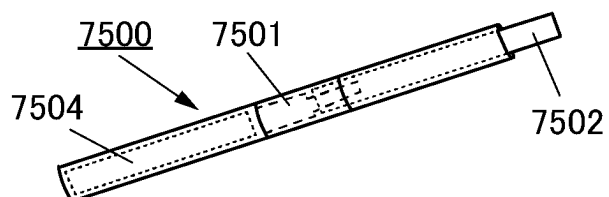


Fig. 31A

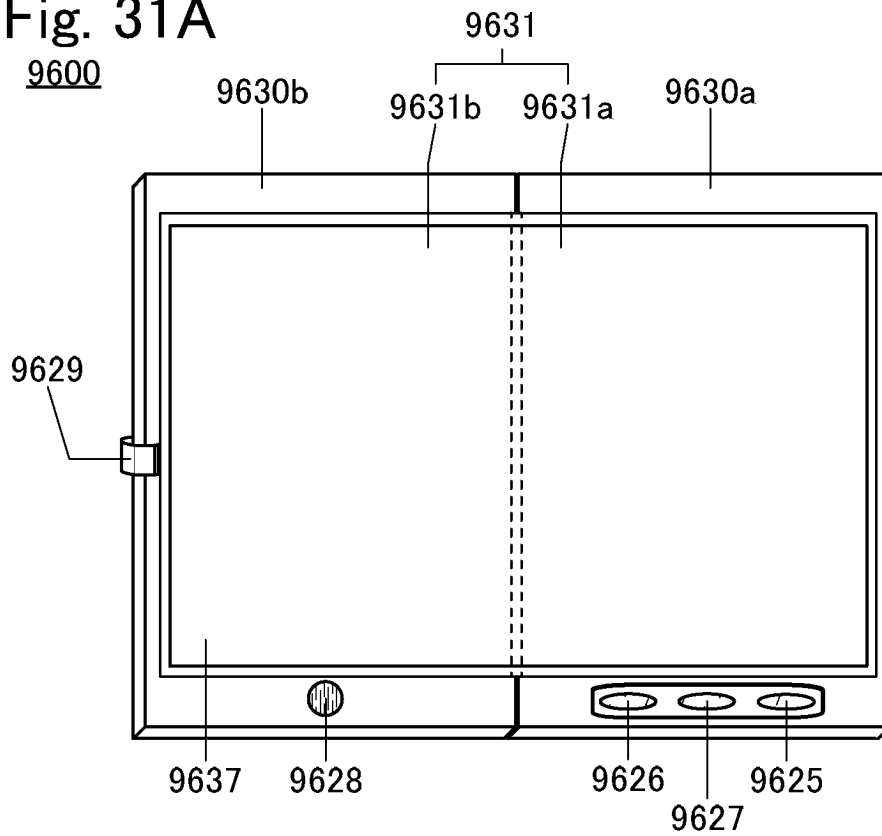


Fig. 31B

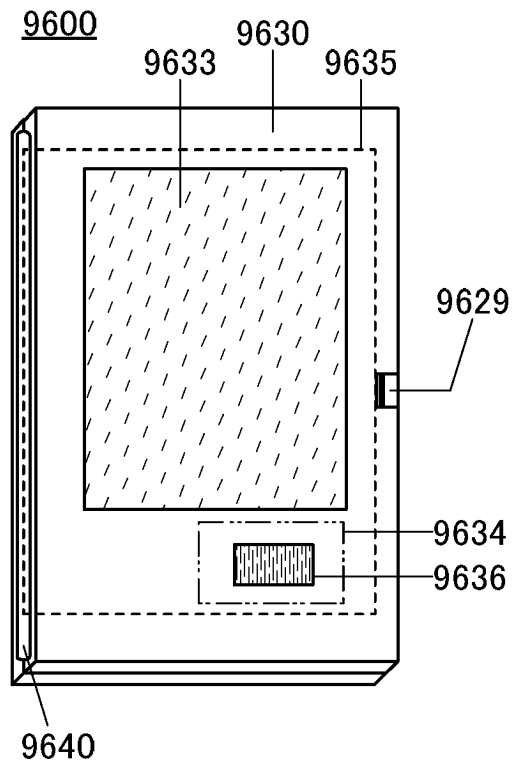


Fig. 31C

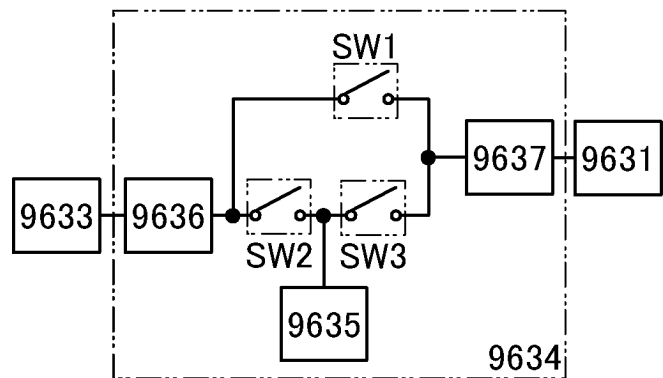


Fig. 32

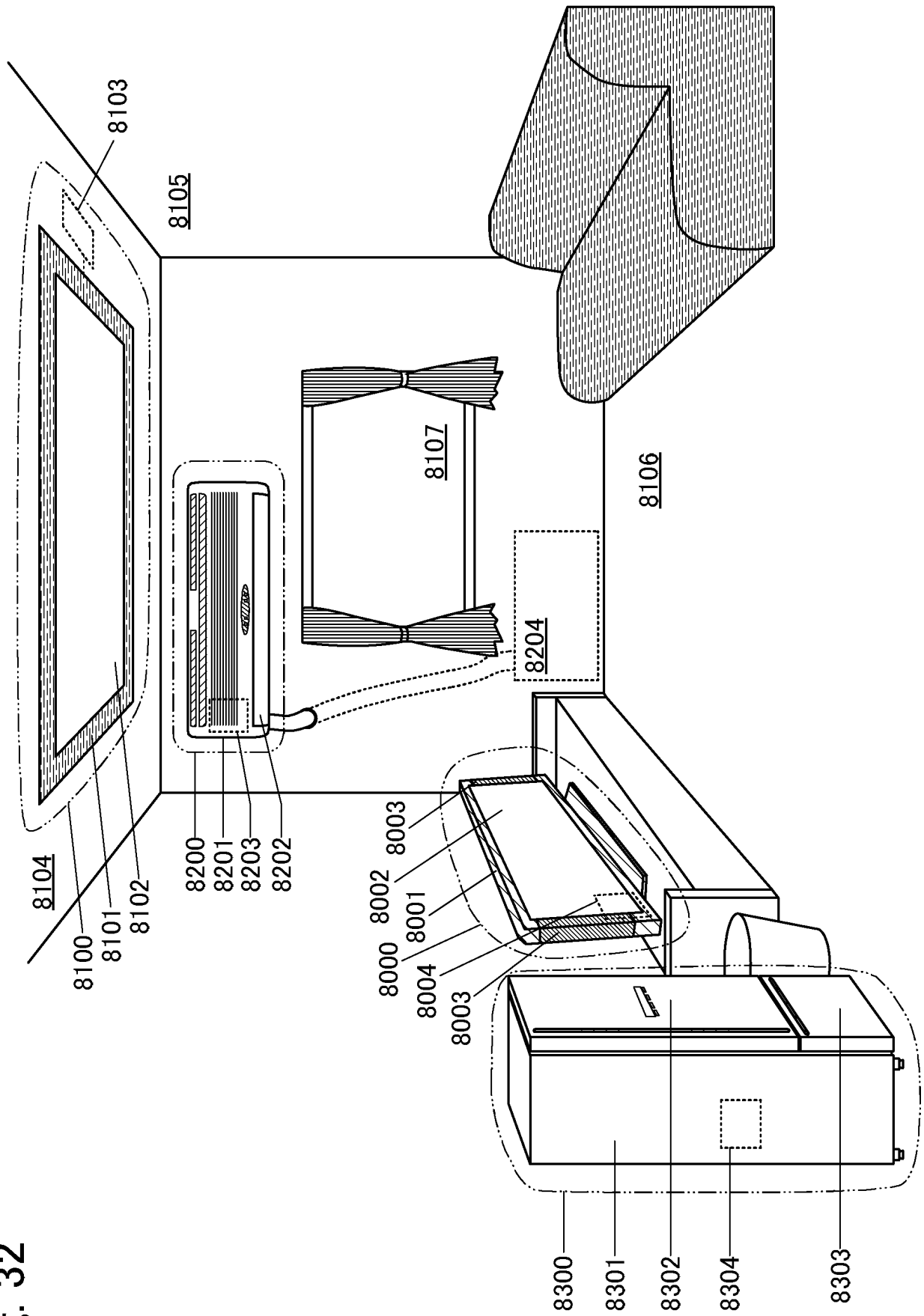


Fig. 33A

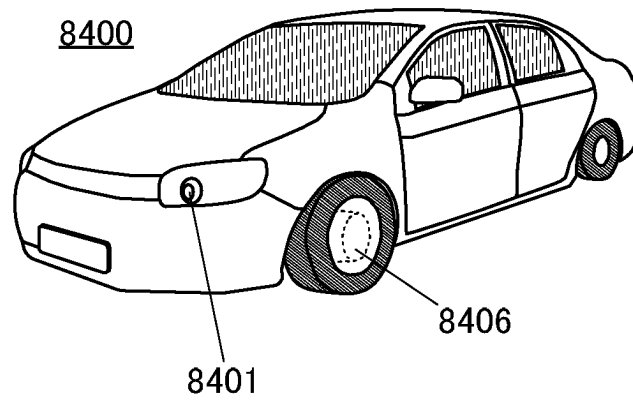


Fig. 33B

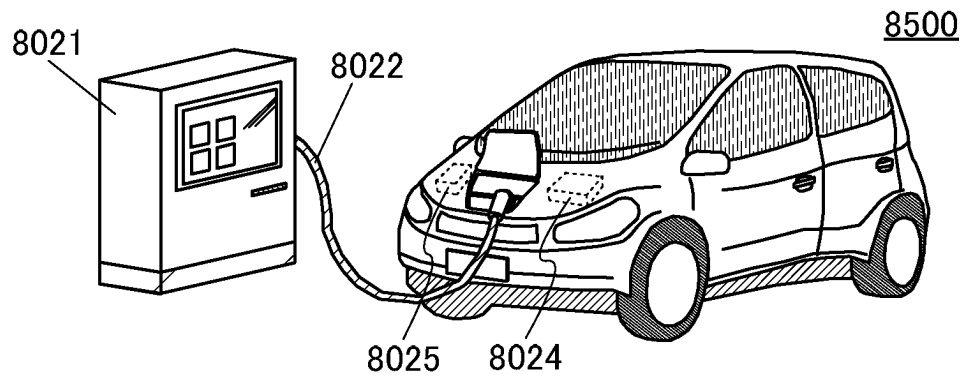


Fig. 33C

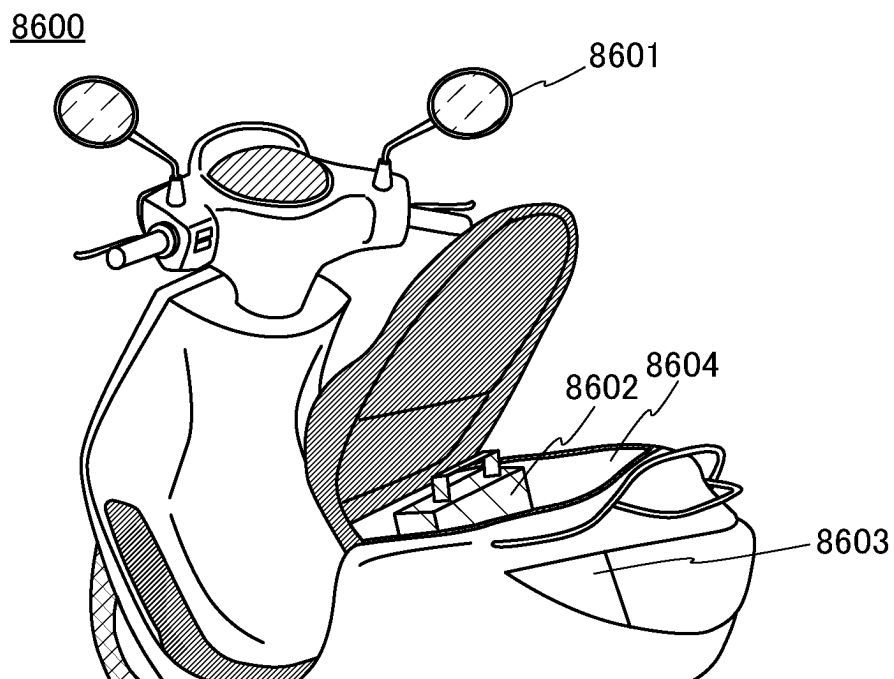


Fig. 34

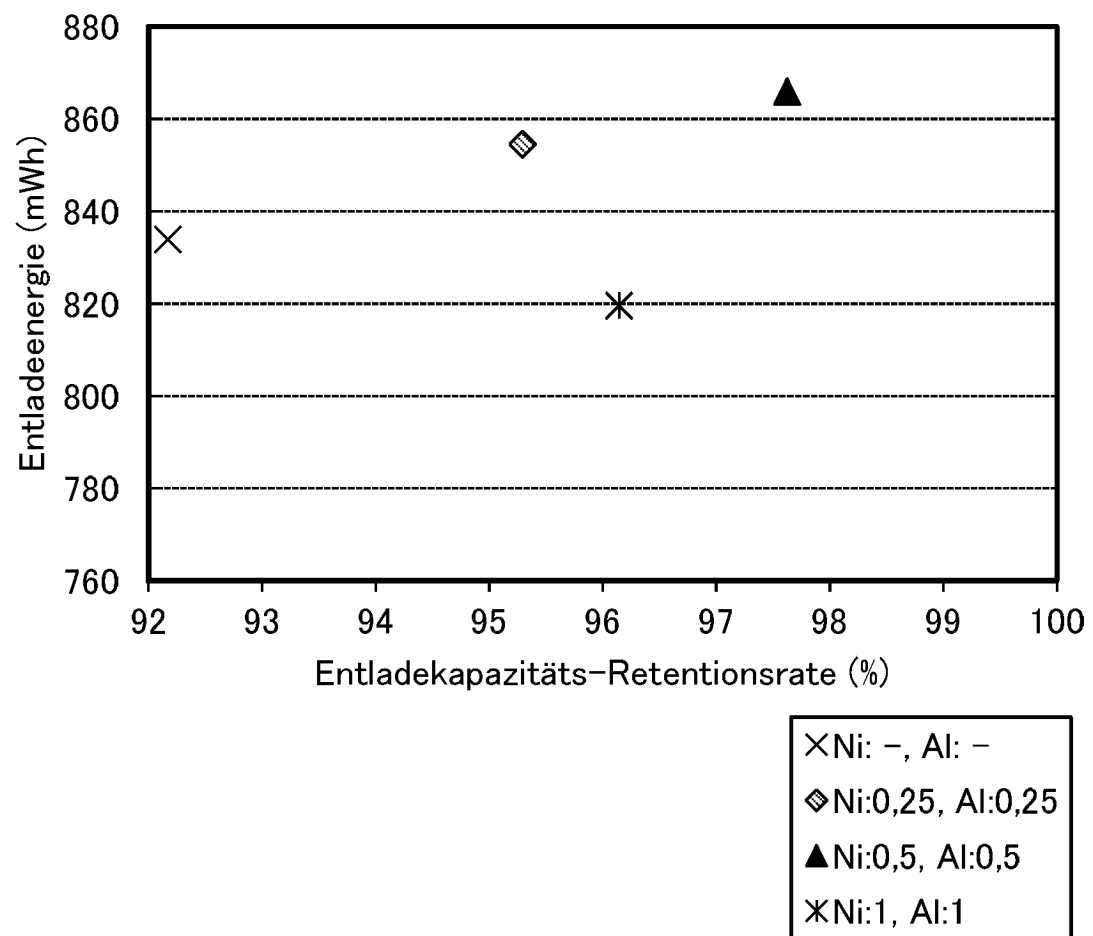


Fig. 35

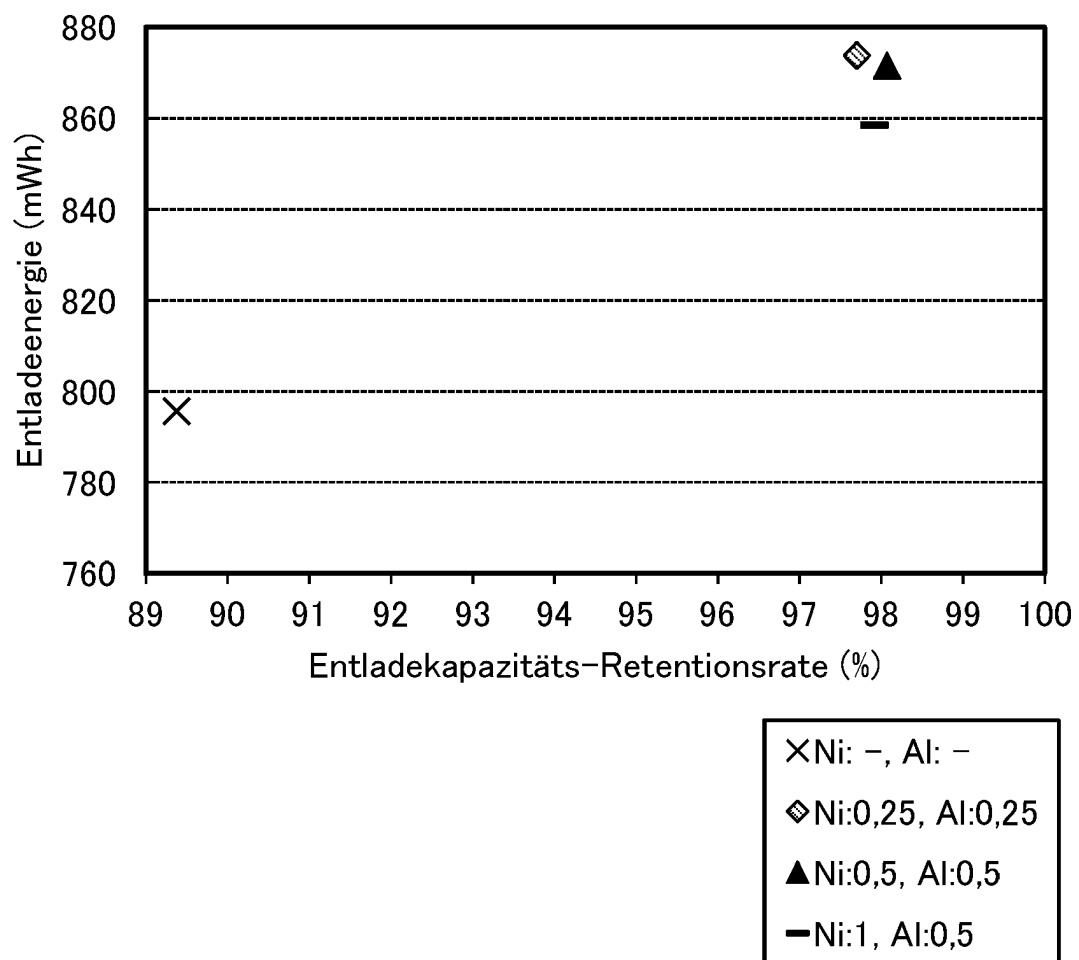
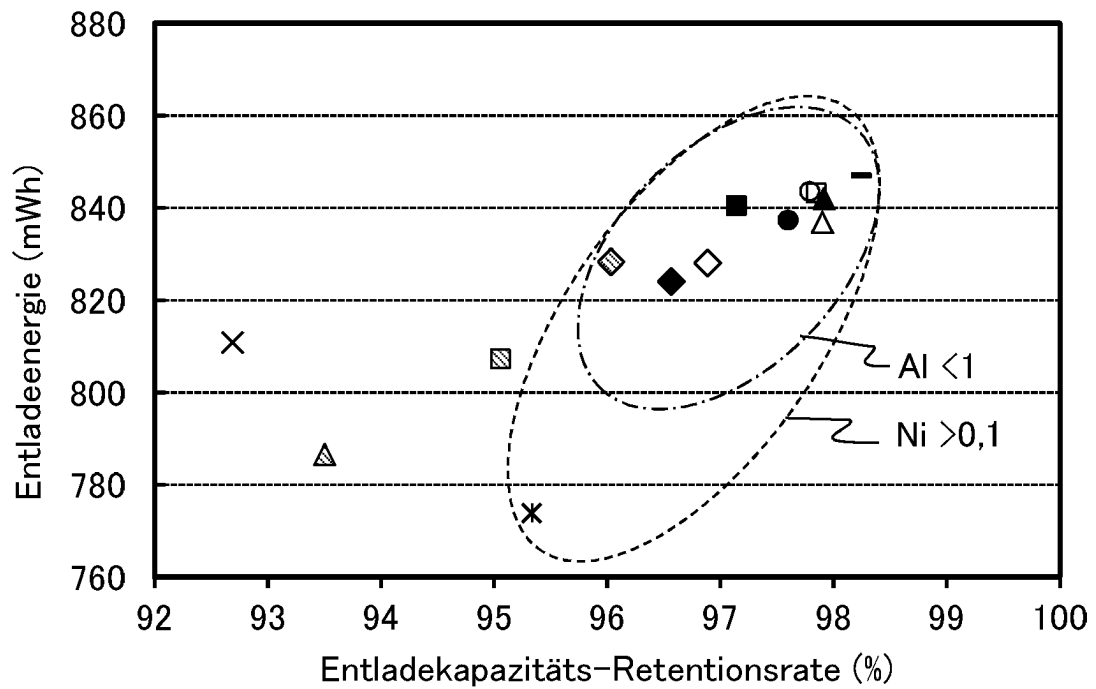
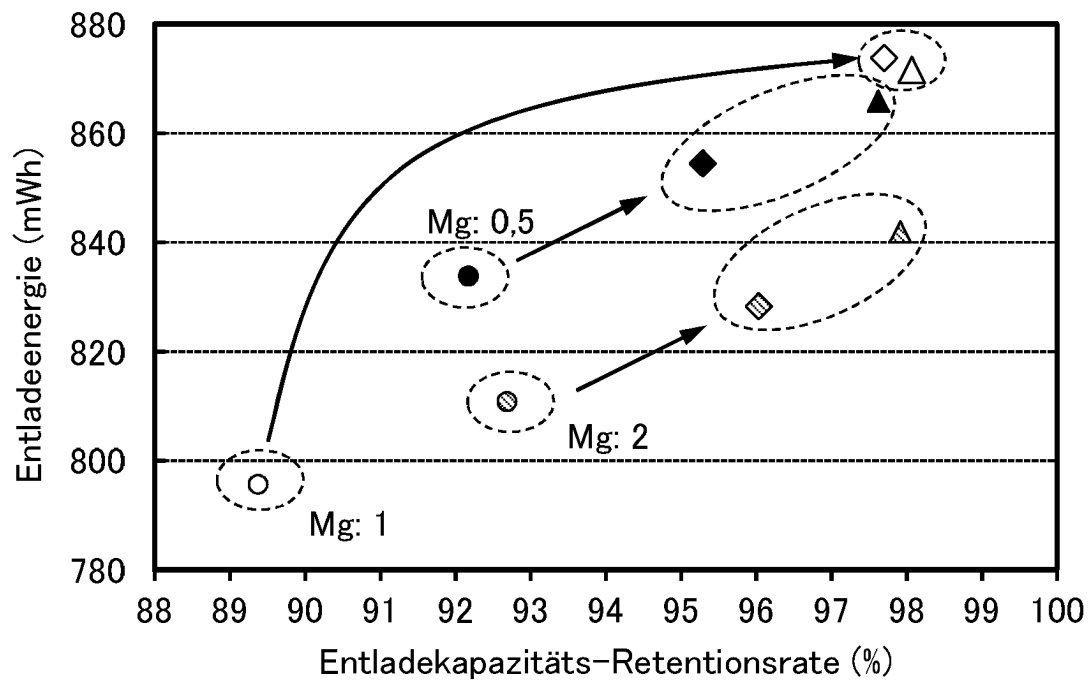


Fig. 36



- × Ni: -, Al: -
- ▣ Ni:0,1, Al:0,25
- △ Ni:0,1, Al:0,5
- ◊ Ni:0,25, Al:0,25
- Ni:0,5, Al:0,1
- ▲ Ni:0,5, Al:0,5
- ◆ Ni:0,65, Al:0,65
- Ni:0,75, Al:0,5
- △ Ni:0,75, Al:0,75
- ◇ Ni:0,9, Al:0,5
- Ni:1, Al:0,5
- * Ni:1, Al:1
- Ni:1,2, Al:0,5
- Ni:1,5, Al:0,5

Fig. 37



- Mg:0,5, Ni: –, Al: –
- ◆ Mg:0,5, Ni:0,25, Al:0,25
- ▲ Mg:0,5, Ni:0,5, Al:0,5
- Mg:1, Ni: –, Al: –
- ◇ Mg:1, Ni:0,25, Al:0,25
- △ Mg:1, Ni:0,5, Al:0,5
- ⊗ Mg: 2, Ni: –, Al: –
- ◊ Mg:2, Ni:0,25, Al:0,25
- ◤ Mg:2, Ni:0,5, Al:0,5

Fig. 38A

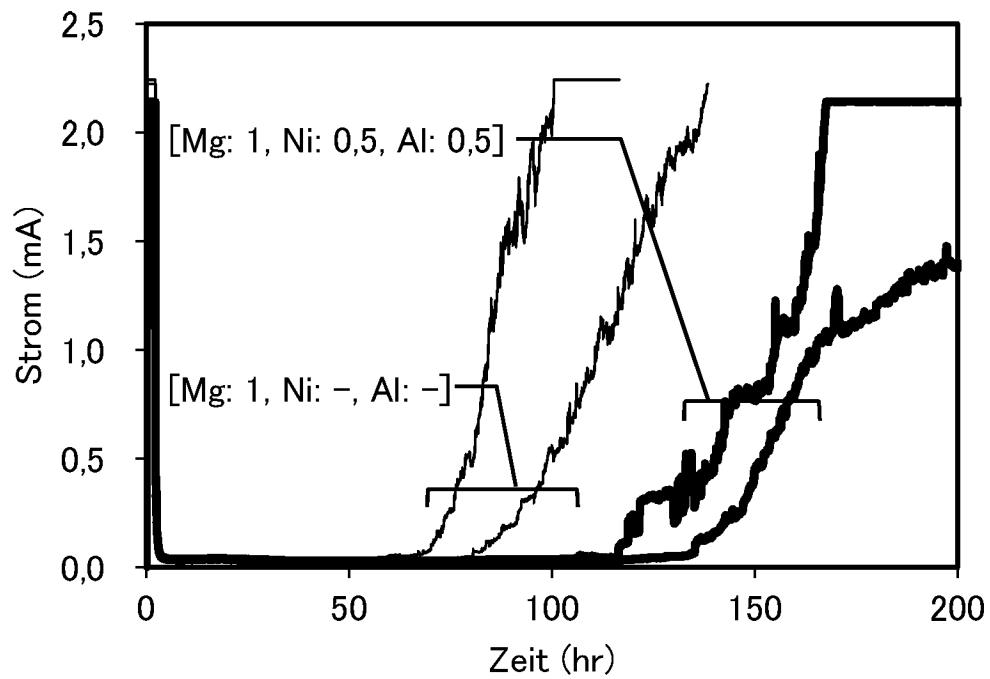


Fig. 38B

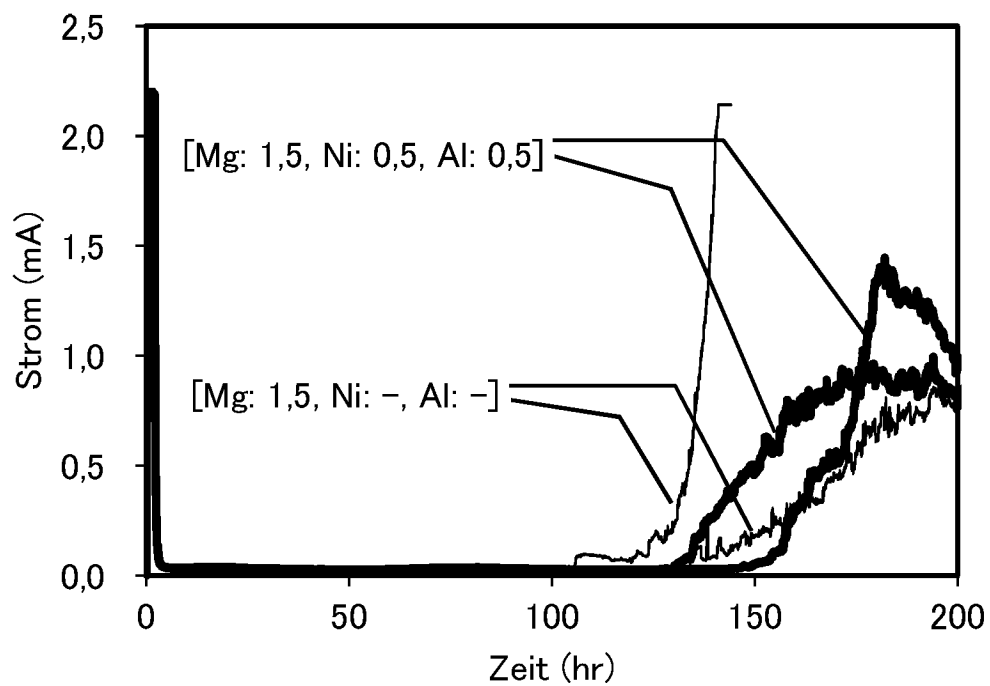


Fig. 39

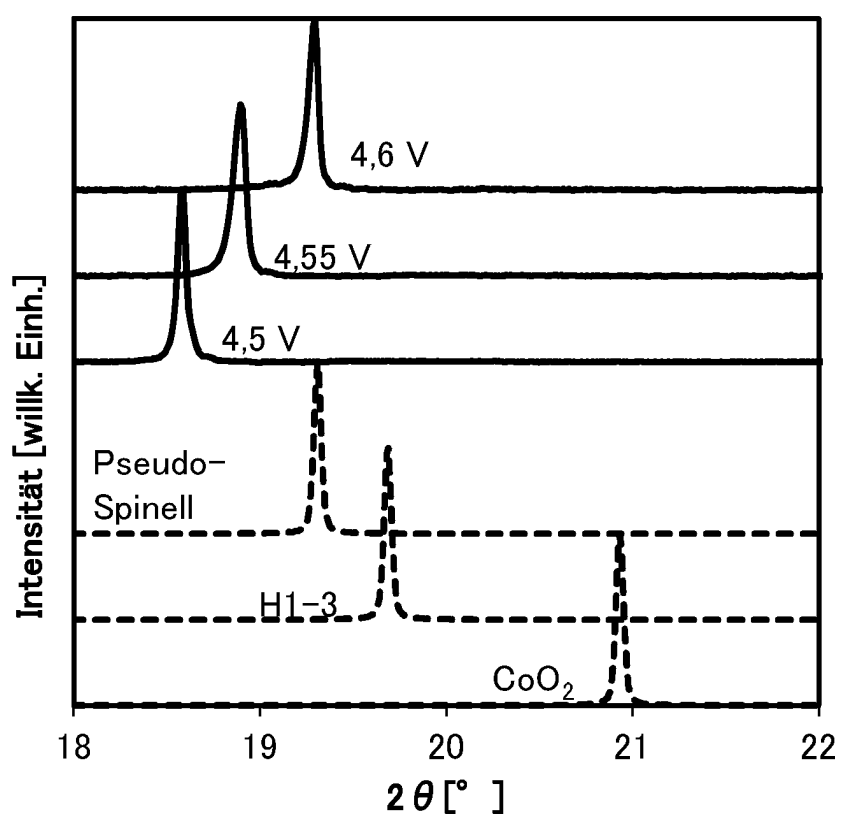


Fig. 40

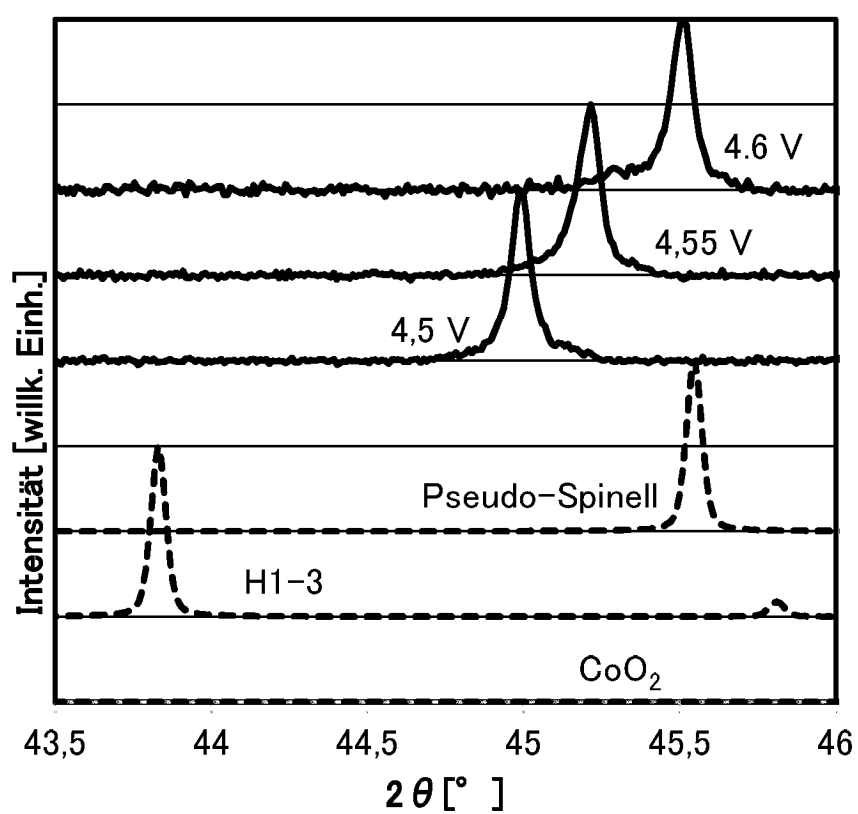


Fig. 41

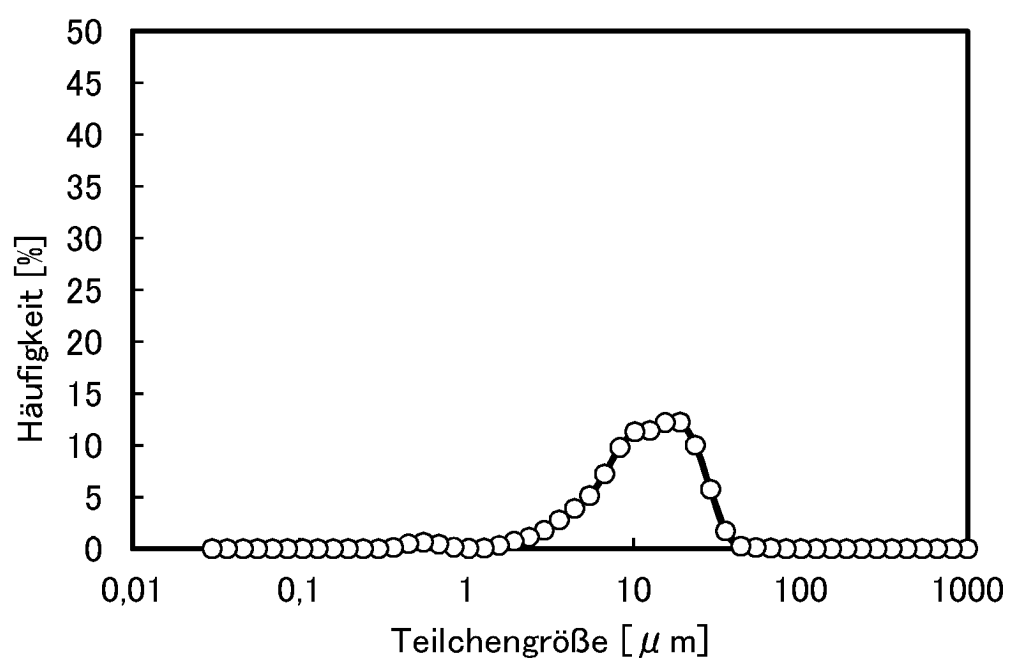


Fig. 42

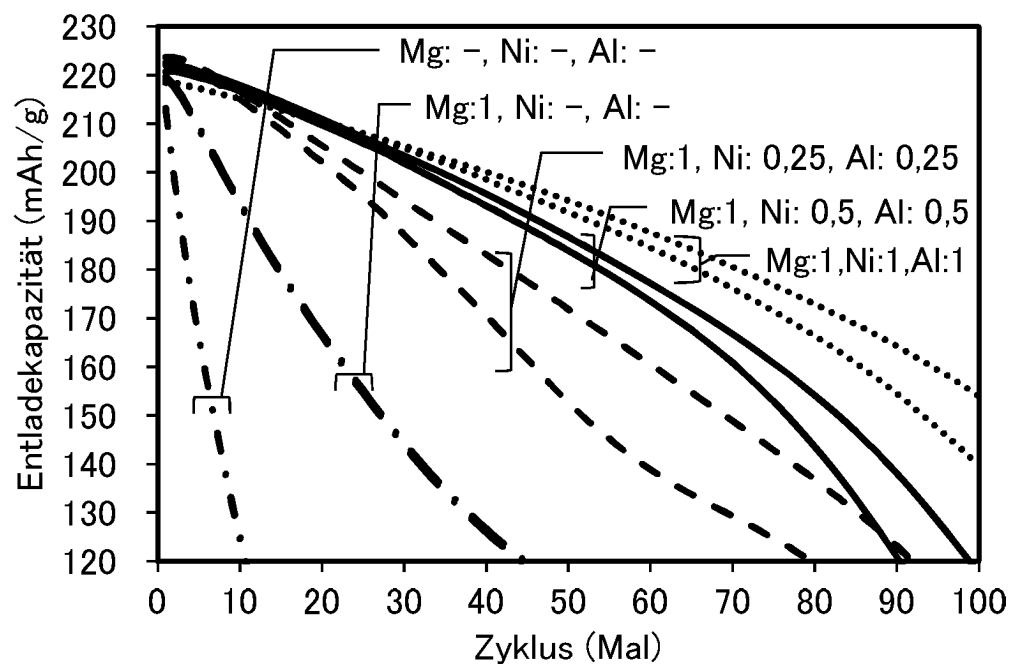


Fig. 43

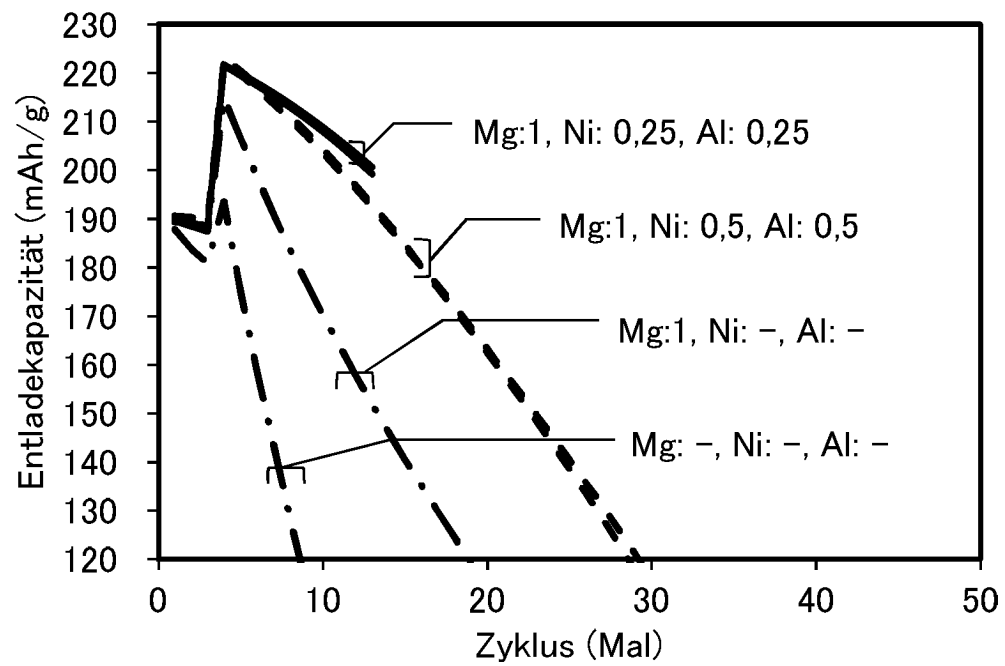


Fig. 44

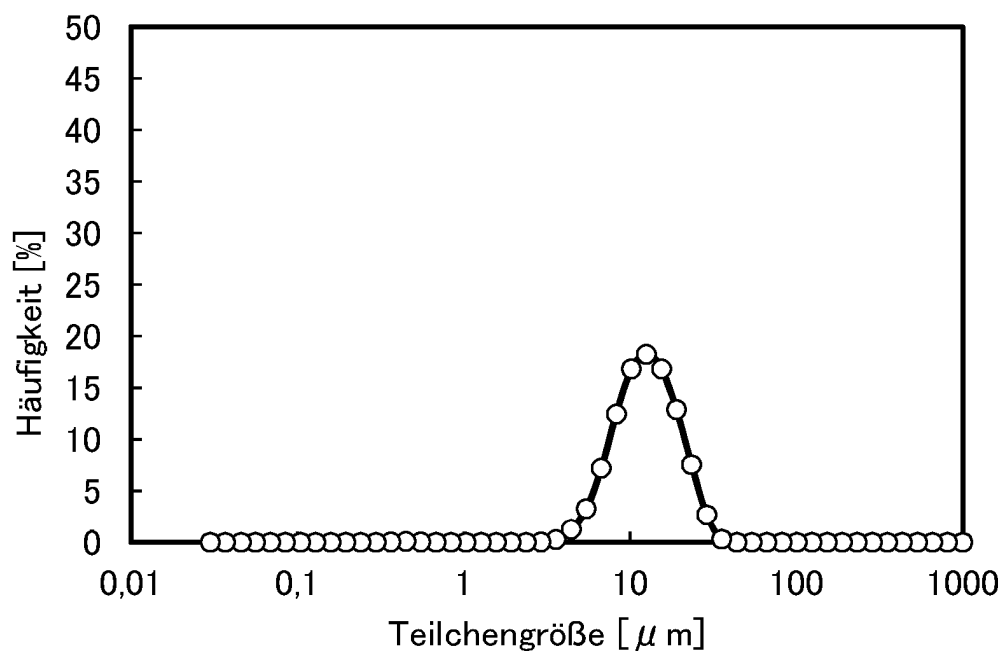


Fig. 45

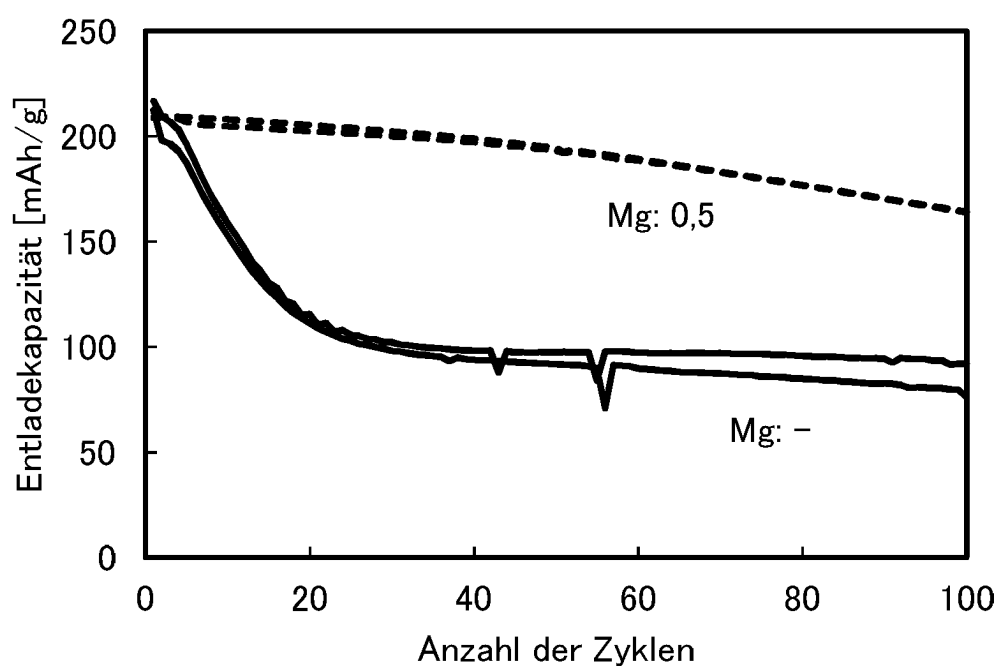


Fig. 46

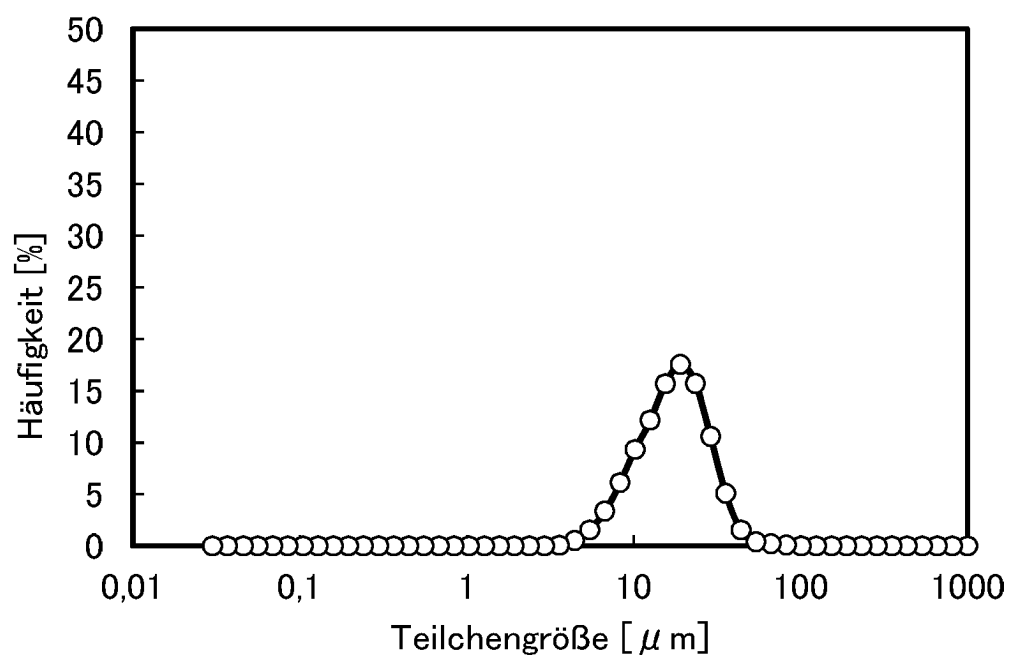


Fig. 47

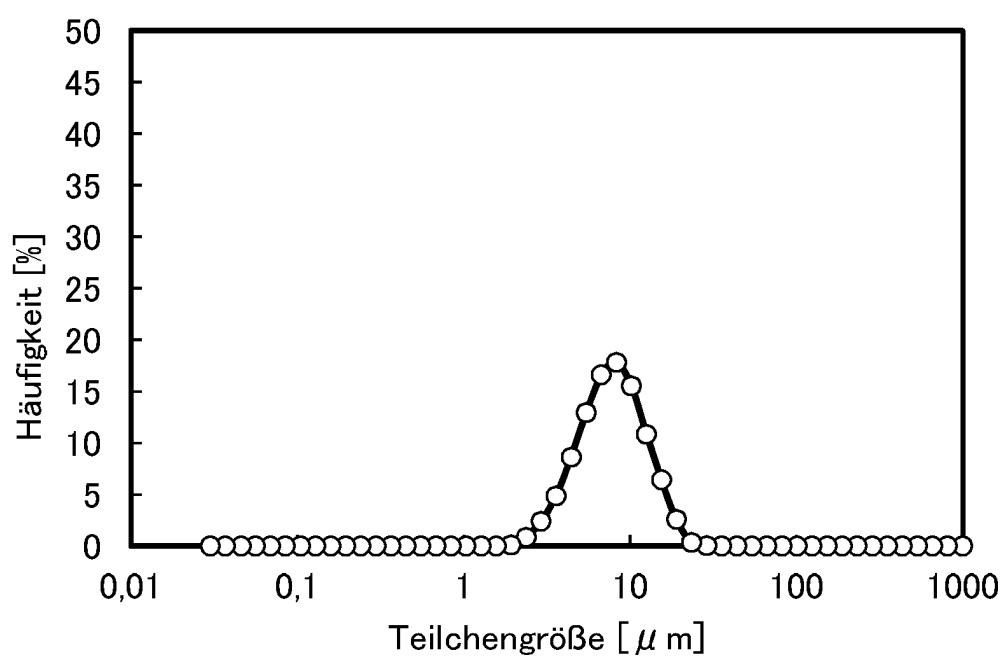


Fig. 48

