



(10) DE 20 2017 007 622 U1 2023.10.19

(12)

Gebrauchsmusterschrift

(21) Aktenzeichen: 20 2017 007 622.5

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

(22) Anmelddatag: 06.10.2017

H01M 4/505 (2010.01)

(67) aus Patentanmeldung: 11 2017 005 164.9

H01M 4/485 (2010.01)

(47) Eintragungstag: 13.09.2023

H01M 4/36 (2006.01)

(45) Bekanntmachungstag im Patentblatt: 19.10.2023

H01M 10/0525 (2010.01)

(30) Unionspriorität:

2016-200835	12.10.2016	JP
2017-052309	17.03.2017	JP
2017-100619	22.05.2017	JP

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:

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

(73) Name und Wohnsitz des Inhabers:

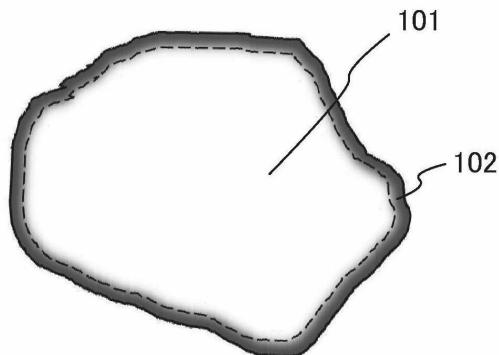
**Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.,
Atsugi-shi, Kanagawa-ken, JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Positivelektrodenaktivmaterialteilchen**

(57) Hauptanspruch: Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst, wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist, wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist, wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist, wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist, wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist, wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist, wobei ein Teil des Sauerstoffs des Magnesiumoxids durch Fluor substituiert ist, wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist, wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist, wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist, wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist, wobei der dritte Bereich ein Zersetzungspunkt eines Elektrolyten aufweist, und wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

100



Beschreibung**Technisches Gebiet**

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

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

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

Stand der Technik

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

[0005] Die für Lithiumionen-Sekundärbatterien aktuell erforderliche Leistung (performance) umfasst eine erhöhte Kapazität, verbesserte Zykluseigenschaften (cycle characteristics), einen sicheren Betrieb in verschiedenen Umgebungen und eine längerfristige Zuverlässigkeit.

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

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

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

[Patentdokument]

[Patentdokument 1] Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 2012-018914

[Patentdokument 2] Japanische Patentoffenlegungsschrift Nr. 2016-076454

Offenbarung der Erfindung

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

[0010] Eine Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, ein Positivelektrodenaktivmaterial bereitzustellen, das eine Verringerung der Kapazität auf Grund von Lade- und Entladezyklen unterdrückt, wenn es in einer Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet wird. Eine weitere Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, eine Sekundärbatterie mit ausgezeichneten Lade- und Entladeeigenschaften bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, eine hochsichere oder höchst zuverlässige Sekundärbatterie bereitzustellen.

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

[0012] Es sei angemerkt, dass die Beschreibungen dieser Aufgaben dem Vorhandensein anderer Aufgaben nicht im Wege stehen. Bei einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung müssen nicht sämtliche Aufgaben erfüllt werden. Weitere Aufgaben können aus der Erläuterung der Beschreibung, der Zeichnungen und der Patentansprüche abgeleitet werden.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[0023] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Positivelektrodenaktivmaterial bereitgestellt, das eine Verringerung der Kapazität auf Grund von Lade- und Entladezyklen unterdrückt, wenn es in einer Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendet wird. Eine Lithium-Sekundärbatterie mit hoher Kapazität kann bereitgestellt werden. Eine Sekundärbatterie mit hervorragenden Lade- und Entladeeigenschaften kann bereitgestellt werden. Eine hochsichere oder höchst zuverlässige Sekundärbatterie kann bereitgestellt werden. Ein neuartiges Material, ein neuartiges Aktivmaterial, eine neuartige Energiespeicheranordnung kann bereitgestellt werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

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

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

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

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

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

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

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

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

Fig. 9 stellt ein Beispiel für eine Sekundärbatterie dar.

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

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

Fig. 12 ist eine Außenansicht einer Sekundärbatterie.

Fig. 13 ist eine Außenansicht einer Sekundärbatterie.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Beste Art zur Ausführung der Erfindung

[0024] Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nachstehend detailliert unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen beschrieben. Es sei angemerkt, dass eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht auf die folgende Beschreibung beschränkt ist, und es wird von einem Fachmann leicht verstanden, dass Modi und Details der vorliegenden Erfindung auf verschiedene Weise verändert werden können. Außerdem sollte die vorliegende Erfindung nicht als auf die Beschreibung bei den folgenden Ausführungsformen beschränkt angesehen werden.

[0025] Es sei angemerkt, dass in Zeichnungen, die in dieser Beschreibung verwendet werden, die Größen, die Dicken und dergleichen der Komponenten, wie z. B. einer Positivelektrode, einer Negativelektrode, einer Aktivmaterialschicht, eines Separators und eines Außenteils, in einigen Fällen der Einfachheit halber übertrieben dargestellt sind. Deshalb sind die Größen der Komponenten weder auf die Größen in den Zeichnungen noch auf die Größenverhältnisse zwischen den Komponenten beschränkt.

[0026] Es sei angemerkt, dass bei Strukturen der vorliegenden Erfindung, die in dieser Beschreibung und dergleichen beschrieben werden, gleiche Abschnitte oder Abschnitte mit ähnlichen Funktionen mit gemeinsamen Bezugszeichen in unterschiedlichen Zeichnungen versehen sind und dass die Beschreibungen dieser nicht wiederholt werden. Zudem wird dasselbe Schraffurmuster bei Abschnitten mit ähnlichen Funktionen verwendet, und in einigen Fällen werden die Abschnitte nicht eigens mit Bezugszeichen versehen.

[0027] In dieser Beschreibung und dergleichen wird der Miller-Index für die Angabe von Kristallebenen und -orientierungen verwendet. In der Kristallographie wird ein Überstrich über einer Zahl in der Angabe platziert, die den Miller-Index verwendet; in dieser Beschreibung und dergleichen werden auf Grund von Angabebeschränkungen Kristallebenen und -orientierungen jedoch dadurch ausgedrückt, dass ein Minuszeichen (-) vor eine Zahl gestellt wird. Ferner wird eine einzelne Richtung, die eine Orientierung im Kristall zeigt, durch „[]“ dargestellt, wird eine gesetzte Richtung, die alle äquivalenten Orientierungen zeigt, durch „< >“ dargestellt, wird eine einzelne Richtung, die eine Kristallebene zeigt, durch „()“ dargestellt und wird eine gesetzte Ebene, die eine äquivalente Symmetrie aufweist, durch „{ }“ dargestellt.

[0028] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich Segregation auf ein Phänomen, bei dem in einem aus mehreren Elementen (z. B. A, B und C) bestehenden Feststoff ein bestimmtes Element (z. B. B) ungleichmäßig verteilt ist.

[0029] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur, die in einem Lithium und ein Übergangsmetall enthaltenden Verbundoxid enthalten ist, auf eine Kristallstruktur, in der eine Steinsalzionenanordnung, in der Kationen und Anionen abwechselnd angeordnet sind, enthalten ist und das Lithium und das Übergangsmetall regelmäßig angeordnet sind, um eine zweidimensionale Ebene zu bilden, so dass Lithium zweidimensional diffundieren kann. Es sei angemerkt, dass ein Defekt, wie z. B. eine Kationen- oder Anionenfehlstelle, bestehen kann. In der geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur ist streng genommen ein Gitter eines Steinsalzkristalls in einigen Fällen verzerrt.

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

[0031] Anionen eines geschichteten Steinsalzkristalls und Anionen eines Steinsalzkristalls bilden jeweils eine kubisch dichtest gepackte Struktur (kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur). Wenn ein geschichteter

Steinsalzkristall und ein Steinsalzkristall in Kontakt miteinander sind, gibt es eine Kristallebene, an der die Richtungen der kubisch dichtest gepackten Strukturen, die aus Anionen bestehen, miteinander ausgerichtet sind. Es sei angemerkt, dass eine Raumgruppe des geschichteten Steinsalzkristalls R-3m ist, die sich von einer Raumgruppe Fm-3m eines Steinsalzkristalls unterscheidet; somit unterscheidet sich der Index der Kristallebene, der die obigen Bedingungen in dem geschichteten Steinsalzkristall erfüllt, von demjenigen in dem Steinsalzkristall. In dieser Beschreibung kann in dem geschichteten Steinsalzkristall und dem Steinsalzkristall ein Zustand, in dem die Orientierungen der kubisch am dichtesten gepackten Strukturen, die aus Anionen bestehen, miteinander ausgerichtet sind, als Zustand bezeichnet, in dem die Kristallorientierungen im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind.

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

[0033] Ob die Kristallorientierungen in zwei Bereichen im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind oder nicht, kann durch ein Transmissionselektronenmikroskop- (TEM-) Bild, ein Rastertransmissionselektronenmikroskop- (scanning transmission electron microscope, STEM-) Bild, ein Bild eines Rastertransmissionselektronenmikroskops mit ringförmigem Dunkelfeld bei großem Winkel (high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM), ein Bild eines Rastertransmissionselektronenmikroskops mit ringförmigem Hellfeld (annular bright-field scan transmission electron microscopy, ABF-STEM) und dergleichen beurteilt werden. Röntgenbeugung, Elektronenbeugung, Neutronenbeugung und dergleichen können zur Beurteilung verwendet werden. In dem TEM-Bild und dergleichen kann die Ausrichtung von Kationen und Anionen als Wiederholung von hellen Linien und dunklen Linien beobachtet werden. Wenn die Orientierungen von kubisch dichtest gepackten Strukturen des geschichteten Steinsalzkristalls und des Steinsalzkristalls miteinander ausgerichtet sind, wird ein Zustand, in dem ein Winkel zwischen der Wiederholung von hellen Linien und dunklen Linien in dem geschichteten Steinsalzkristall und der Wiederholung von hellen Linien und dunklen Linien in dem Steinsalzkristall kleiner als oder gleich 5° ist, vorzugsweise kleiner als oder gleich 2,5° ist, beobachtet. Es sei angemerkt, dass in dem TEM-Bild und dergleichen in einigen Fällen ein leichtes Element, wie z. B. Sauerstoff oder Fluor, nicht deutlich beobachtet wird; in einem derartigen Fall kann jedoch die Ausrichtung der Orientierungen durch die Anordnung von Metallelementen beurteilt werden.

[0034] Ferner wird in dieser Beschreibung und dergleichen ein Zustand, in dem Strukturen zweidimensionaler Grenzflächen (interfaces) Ähnlichkeit aufweisen, als „Epitaxie“ bezeichnet. Kristallwachstum, bei dem Strukturen zweidimensionaler Grenzflächen Ähnlichkeit aufweisen, wird als „epitaktisches Wachstum“ bezeichnet. Darüber hinaus wird ein Zustand, in dem dreidimensionale Strukturen Ähnlichkeit aufweisen oder Orientierungen kristallographisch gleichartig sind, als „Topotaxie“ bezeichnet. In dem Fall der Topotaxie sind daher dann, wenn ein Teil eines Querschnitts beobachtet wird, die Orientierungen von Kristallen in zwei Bereichen (z. B. einem Bereich, der als Basis dient, und einem Bereich, der durch Wachstum gebildet wird) im Wesentlichen miteinander ausgerichtet.

(Ausführungsform 1)

[Struktur eines Positivelektrodenaktivmaterials]

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

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

einen Konzentrationsgradienten dar. In **Fig. 1B** und den folgenden Zeichnungen ist die Grenze zwischen dem ersten Bereich 101 und dem zweiten Bereich 102 der Einfachheit halber nur durch die Punktlinien gezeigt. Die Einzelheiten des ersten Bereichs 101 und des zweiten Bereichs 102 werden nachstehend beschrieben.

[0037] Wie in **Fig. 1B** dargestellt, kann der zweite Bereich 102 in einem Innenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials bestehen. Beispielsweise kann in dem Fall, in dem der erste Bereich 101 ein Polykristall ist, eine Segregation eines bestimmten Elements in der Korngrenze oder in ihrer Umgebung beobachtet werden, um den zweiten Bereich 102 auszubilden. Des Weiteren kann eine Segregation eines bestimmten Elements in einem Kristaldefekte enthaltenden Abschnitt in dem Positivelektrodenaktivmaterial oder in seiner Umgebung beobachtet werden, um den zweiten Bereich 102 auszubilden. Es sei angemerkt, dass sich in dieser Beschreibung und dergleichen Kristaldefekte auf Defekte beziehen, die in einem TEM-Bild und dergleichen beobachtet werden können, d. h. auf eine Struktur, in der ein anderes Element in den Kristall eindringt.

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

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

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

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

<Erster Bereich 101 >

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

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

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

[0045] Der erste Bereich 101 dient als Bereich, der insbesondere zu einer Lade- und Entladereaktion in dem Positivelektrodenaktivmaterial 100 beiträgt. Um die Kapazität einer Sekundärbatterie, die das Positivelektrodenaktivmaterial 100 enthält, zu erhöhen, ist das Volumen des ersten Bereichs 101 vorzugsweise größer als dasjenige des zweiten Bereichs 102.

[0046] Die geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur ist für den ersten Bereich 101 bevorzugt, weil es wahrscheinlich ist, dass Lithium zweidimensional diffundiert. Zusätzlich neigt dann, wenn der erste Bereich 101 eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist, eine Segregation eines repräsentativen Elements, wie z. B. Magnesium, die später beschrieben wird, dazu, unerwartet aufzutreten. Es sei angemerkt, dass der gesamte erste Bereich 101 nicht notwendigerweise eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist.

Zum Beispiel kann ein Teil des ersten Bereichs 101 Kristalldefekte enthalten, amorph sein oder eine andere Kristallstruktur aufweisen.

<Zweiter Bereich 102>

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

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

[0049] Wenn die Dicke des zweiten Bereichs 102 zu klein ist, verschlechtert sich seine Funktion als Beschichtungsschicht; wenn jedoch die Dicke des zweiten Bereichs 102 zu groß ist, verringert sich die Kapazität. Daher ist die Dicke des zweiten Bereichs bevorzugt größer als oder gleich 0,5 nm und kleiner als oder gleich 50 nm, stärker bevorzugt größer als oder gleich 0,5 nm und kleiner als oder gleich 3 nm.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[0059] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich eine Peakposition der Bindungsenergie von einem Element in einer XPS-Analyse auf einen Bindungsenergiewert, bei dem die maximale Intensität eines Energiespektrums in einem Bereich erhalten wird, der der Bindungsenergie des Elements entspricht.

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

[0060] Der Unterschied der Zusammensetzungen zwischen dem ersten Bereich 101 und dem zweiten Bereich 102 kann unter Verwendung eines TEM-Bildes, eines STEM-Bildes, einer schnellen Fourier-Transformation- (FFT-) Analyse, einer energiedispersiven Röntgenspektrometrie (energy dispersive X-ray spectrometry, EDX), einer Analyse in Tiefenrichtung durch Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (time-of-flight secondary ion mass spectrometry, ToF-SIMS), einer Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), einer Auger-Elektronenspektroskopie, einer thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) oder dergleichen beobachtet werden. Zum Beispiel wird in dem Querschnitts-TEM-Bild und dem STEM-Bild des Positivelektrodenaktivmaterials 100 ein Unterschied zwischen Bestandselementen als Helligkeitsunterschied beobachtet; somit kann ein Unterschied zwischen Bestandselementen des ersten Bereichs 101 und des zweiten Bereichs 102 beobachtet werden. Darüber hinaus kann es auch in einem EDX-Elementverteilungsbild beobachtet werden, dass der erste Bereich 101 und der zweite Bereich 102 unterschiedliche Elemente enthalten. Jedoch werden deutliche Grenzen zwischen dem ersten Bereich 101 und dem zweiten Bereich 102 nicht notwendigerweise durch die Analysen beobachtet.

[0061] In dieser Beschreibung und dergleichen bezieht sich der Umfang des zweiten Bereichs 102, der in einem Oberflächenabschnitt des Positivelektrodenaktivmaterials 100 besteht, auf einen Umfang von der äußersten Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 bis zu einem Bereich, in dem die Konzentration eines repräsentativen Elements, wie z. B. Magnesium, das durch eine Analyse in Tiefenrichtung nachgewiesen wird, 1/5 eines Peaks ist. Als Analyse in Tiefenrichtung kann die Linienanalyse von EDX, eine Analyse in Tiefenrichtung unter Verwendung von ToF-SIMS oder dergleichen, die vorstehend beschrieben worden ist, verwendet werden. Ferner besteht ein Konzentrationspeak von Magnesium bevorzugt in einem Bereich von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 bis zu einer Tiefe von 2 nm in Richtung des Zentrums, stärker bevorzugt bis zu einer Tiefe von 1 nm, und noch stärker bevorzugt bis zu einer Tiefe von 0,5 nm. Die Tiefe, bei der die Magnesiumkonzentration 1/5 des Peaks erreicht, d. h. der Umfang des zweiten Bereichs 102, ist je nach Herstellungsverfahren unterschiedlich. Jedoch ist in dem Fall eines später beschriebenen Herstellungsverfahrens die Tiefe ungefähr 2 nm bis 5 nm von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials entfernt.

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

[0063] Eine Verteilung von Fluor in dem Positivelektrodenaktivmaterial 100 überlappt sich vorzugsweise mit einer Verteilung von Magnesium. Somit besteht ein Peak einer Fluorkonzentration von bevorzugt in einem Bereich von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials 100 bis zu einer Tiefe von 2 nm in Richtung des Zentrums, stärker bevorzugt bis zu einer Tiefe von 1 nm, und noch stärker bevorzugt bis zu einer Tiefe von 0,5 nm.

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

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

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

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

[Segregation]

[0068] Der zweite Bereich 102 kann durch ein Sputterverfahren, ein Festphasenverfahren, ein Flüssigphasenverfahren, wie z. B. ein Sol-Gel-Verfahren, oder dergleichen ausgebildet werden. Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben jedoch herausgefunden, dass sich dann, wenn eine Magnesiumquelle und eine Fluorquelle mit Ausgangsmaterialien gemischt werden und anschließend die Mischung erwärmt wird, Magnesium segregiert, um den zweiten Bereich 102 auszubilden. Zusätzlich haben sie herausgefunden, dass das Positivelektrodenaktivmaterial, das den auf diese Weise ausgebildeten zweiten Bereich 102 umfasst, vorteilhaftere Eigenschaften aufweist.

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

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

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

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

[0073] Das Konzentrationsverhältnis zwischen Magnesium und Fluor, die in dem zweiten Bereich 102, der durch Segregation ausgebildet ist, enthalten sind, liegt beispielsweise bevorzugt im Bereich von $Mg:F = y:1$ ($3 \leq y \leq 5$) (Atomverhältnis), stärker bevorzugt $Mg:F = \text{ungefähr } 4:2$ (Atomverhältnis).

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

<Dritter Bereich 103>

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

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

[Herstellungsverfahren]

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

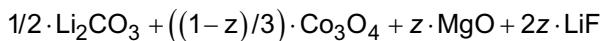
[0078] Zuerst werden Ausgangsmaterialien hergestellt (S11). Insbesondere wurden eine Lithiumquelle, eine Kobaltquelle, eine Magnesiumquelle und eine Fluorquelle individuell gewogen. Als Lithiumquelle kann beispielsweise Lithiumcarbonat, Lithiumfluorid oder Lithiumhydroxid verwendet werden. Als Kobaltquelle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

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

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

Magnesiumoxid zu Lithiumfluorid bevorzugt $MgO:LiF = 1:x$ ($1,5 \leq x \leq 4$) (Molverhältnis), stärker bevorzugt $MgO:LiF = \text{ungefähr } 1:2$ (Atomverhältnis).

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



$$(z = 0,01)$$

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

[0083] Als Nächstes wird das in S12 gemischte Material erwärmt (S13). Dieser Schritt kann als erstes Erwärmen oder Backen bezeichnet werden, damit sich dieser Schritt von dem nachstehend durchgeführten Erwärmungsschritt unterscheidet. Das erste Erwärmen wird bevorzugt bei höher als oder gleich $800^{\circ}C$ und niedriger als oder gleich $1050^{\circ}C$, stärker bevorzugt bei höher als oder gleich $900^{\circ}C$ und niedriger als oder gleich $1000^{\circ}C$ durchgeführt. Die Erwärmungszeit ist vorzugsweise länger als oder gleich 2 Stunden und kürzer als oder gleich 20 Stunden. Das erste Erwärmen wird vorzugsweise in einer trockenen Atmosphäre, wie z. B. trockener Luft, durchgeführt. In der getrockneten Atmosphäre ist beispielsweise der Taupunkt bevorzugt niedriger als oder gleich $-50^{\circ}C$, stärker bevorzugt niedriger als oder gleich $-100^{\circ}C$. Bei dieser Ausführungsform wird das Erwärmen 10 Stunden lang bei $1000^{\circ}C$ durchgeführt, die Temperaturanstiegsrate beträgt $200^{\circ}C/h$ und trockene Luft, deren Taupunkt bei $-109^{\circ}C$ liegt, fließt mit 10 l/min.

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

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

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

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

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

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

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

(Ausführungsform 2)

[0091] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für Materialien beschrieben, die für eine Sekundärbatterie verwendet werden können, die das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial 100 enthält. Bei dieser Ausführungsform wird als Beispiel eine Sekundärbatterie beschrieben, bei der eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung in einem Außenteil eingewickelt sind.

[Positivelektrode]

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

<Positivelektrodenaktivmaterialschicht>

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

[0094] Als Positivelektrodenaktivmaterial kann das Positivelektrodenaktivmaterial 100, das bei der vorstehenden Ausführungsform beschrieben worden ist, verwendet werden. Wenn das vorstehend beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial 100 verwendet wird, kann eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykluseigenschaften erhalten werden.

[0095] Beispiele für das leitfähige Additiv umfassen ein Kohlenstoffmaterial, ein Metallmaterial und ein leitendes Keramikmaterial. Alternativ kann ein Fasermaterial als leitfähiges Additiv verwendet werden. Der Anteil des leitfähigen Additivs ist im Verhältnis zu der Gesamtmenge der Aktivmaterialschicht vorzugsweise größer als oder gleich 1 Gew.-% und kleiner als oder gleich 10 Gew.-%, stärker bevorzugt größer als oder gleich 1 Gew.-% und kleiner als oder gleich 5 Gew.-%.

[0096] Ein elektrisches Leitungsnetzwerk kann durch das leitfähige Additiv in der Elektrode gebildet werden. Das leitfähige Additiv ermöglicht auch, einen elektrischen Leitungspfad zwischen den Positivelektrodenaktivmaterialteilchen aufrechtzuerhalten. Die elektrische Leitfähigkeit der Aktivmaterialschicht wird erhöht, indem der Aktivmaterialschicht das leitfähige Additiv hinzugefügt wird.

[0097] Beispiele für das leitfähige Additiv umfassen natürlichen Graphit, künstlichen Graphit, wie z. B. meso-Kohlenstoff-Mikrokügelchen (mesocarbon microbeads), und Kohlenstofffaser. Beispiele für eine Kohlenstofffaser umfassen eine auf Mesphasenpech basierende Kohlenstofffaser (mesophase pitch-based carbon fiber), eine auf isotropem Pech basierende Kohlenstofffaser (isotropic pitch-based carbon fiber), eine Kohlenstoffnanofaser und eine Kohlenstoffnanoröhre. Eine Kohlenstoffnanoröhre kann beispielsweise durch ein Gasphasenabscheidungsverfahren ausgebildet werden. Weitere Beispiele für das leitfähige Additiv umfassen Kohlenstoffmaterialien, wie z. B. Kohlenschwarz (z. B. Acetylenruß, acetylene black (AB)), Graphit- (Reißblei-) Teilchen, Graphen und Fulleren. Als Alternative kann auch ein Metallpulver oder Metallfasern von Kupfer, Nickel, Aluminium, Silber, Gold oder dergleichen, ein leitendes Keramikmaterial oder dergleichen verwendet werden.

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

[0099] Eine Graphenverbindung weist ausgezeichnete elektrische Eigenschaften, d. h. eine hohe Leitfähigkeit, sowie ausgezeichnete physikalische Eigenschaften, d. h. eine hohe Flexibilität und eine hohe mechanische Festigkeit, auf. Weiterhin weist eine Graphenverbindung eine planare Form auf. Eine Graphenverbindung ermöglicht einen niederohmigen Oberflächenkontakt. Darüber hinaus weist eine Graphenverbindung in einigen Fällen auch bei geringer Dicke eine sehr hohe Leitfähigkeit auf und ermöglicht somit die effiziente Ausbildung eines Leitungspfads in einer Aktivmaterialschicht selbst bei einer geringen Menge. Aus diesem Grund wird vorzugsweise eine Graphenverbindung als leitfähiges Additiv verwendet, da die Fläche, in der das Aktivmaterial und das leitfähige Additiv in Kontakt miteinander sind, erhöht werden kann. Hierbei wird

zum Beispiel besonders bevorzugt Graphen, mehrschichtiges Graphen oder reduziertes Graphenoxid (nachstehend „RGO“) als Graphenverbindung verwendet. Es sei angemerkt, dass sich RGO auf eine Verbindung bezieht, die beispielsweise durch Reduktion von Graphenoxid (GO) erhalten wird.

[0100] In dem Fall, in dem ein Aktivmaterial mit einem kleinen Teilchendurchmesser (z. B. 1 µm oder kleiner) verwendet wird, ist die spezifische Flächenausdehnung des Aktivmaterials groß, und daher werden mehr Leitungspfade für die Aktivmaterialteilchen benötigt. Somit neigt die Menge an leitfähigem Additiv dazu, zuzunehmen, und die unterstützte Menge an Aktivmaterial neigt dazu, in Relation dazu abzunehmen. Wenn die unterstützte Menge an Aktivmaterial abnimmt, nimmt auch die Kapazität der Sekundärbatterie ab. In einem derartigen Fall wird eine Graphenverbindung, die selbst in einer geringen Menge einen Leitungspfad effizient bilden kann, besonders bevorzugt als leitfähiges Additiv verwendet, da dadurch die getragene Menge an Aktivmaterial nicht abnimmt.

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

[0102] **Fig. 3A** zeigt eine Querschnittsansicht in Längsrichtung der Aktivmaterialschicht 200. Die Aktivmaterialschicht 200 umfasst Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 100, eine Graphenverbindung 201, die als leitfähiges Additiv dient, und ein Bindemittel (nicht dargestellt). Als Graphenverbindung 201 kann hier beispielsweise Graphen oder mehrschichtiges Graphen verwendet werden. Die Graphenverbindung 201 weist vorzugsweise eine blattartige Form auf. Die Graphenverbindung 201 kann eine blattartige Form aufweisen, die aus mehreren Schichten mehrschichtigem Graphen und/oder mehreren Schichten Graphen gebildet wird, die sich teilweise überlappen.

[0103] Der Querschnitt in Längsrichtung der Aktivmaterialschicht 200 in **Fig. 3A** zeigt eine im Wesentlichen gleichmäßige Dispersion der blattartigen Graphenverbindungen 201 in der Aktivmaterialschicht 200. Die Graphenverbindungen 201 werden zwar schematisch durch dicke Linien in **Fig. 3A** gezeigt, jedoch handelt es sich bei ihnen tatsächlich um dünne Filme, die jeweils eine Dicke aufweisen, die der Dicke einer oder mehrerer Schichten aus Kohlenstoffmolekülen entspricht. Die Vielzahl von Graphenverbindungen 201 wird derart ausgebildet, dass sie teilweise die Oberflächen der Vielzahl von Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 100 bedecken oder daran haften, so dass die Graphenverbindungen 201 in Oberflächenkontakt mit den Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 100 kommen.

[0104] Hier ist die Vielzahl von Graphenverbindungen miteinander verbunden, um eine netzartige Graphenverbindungsschicht (nachstehend als Graphenverbindungsnetz oder Graphennetz bezeichnet) zu bilden. Das Graphennetz, das das Aktivmaterial bedeckt, kann als Bindemittel zum Binden der Aktivmaterialien dienen. Die Menge eines Bindemittels kann daher verringert werden, oder das Bindemittel muss nicht notwendigerweise verwendet werden. Dies kann den Anteil des Aktivmaterials hinsichtlich des Elektrodenvolumens oder des Gewichts erhöhen. Das heißt, dass die Kapazität der Energiespeichervorrichtung erhöht werden kann.

[0105] Hier wird vorzugsweise die Reduktion durchgeführt, nachdem eine Schicht, die zur Aktivmaterialschicht 200 wird, derart ausgebildet worden ist, dass Graphenoxid als Graphenverbindung 201 verwendet und mit einem Aktivmaterial gemischt wird. Wenn Graphenoxid mit sehr hoher Dispergierbarkeit in einem polaren Lösungsmittel zur Bildung der Graphenverbindungen 201 verwendet wird, können die Graphenverbindungen 201 im Wesentlichen gleichmäßig in der Aktivmaterialschicht 200 dispergiert werden. Das Lösungsmittel wird durch Verflüchtigung aus einem Dispersionsmittel, in dem Graphenoxid gleichmäßig dispergiert ist, entfernt, und das Graphenoxid wird reduziert; somit überlappen die Graphenverbindungen 201, die in der Aktivmaterialschicht 200 verbleiben, teilweise einander und dispergieren derart, dass ein Oberflächenkontakt hergestellt wird, wodurch ein dreidimensionaler Leitungspfad gebildet wird. Es sei angemerkt, dass Graphenoxid beispielsweise entweder durch eine Wärmebehandlung oder unter Verwendung eines Reduktionsmittels reduziert werden kann.

[0106] Im Gegensatz zu einem teilchenförmigen leitfähigen Additiv, wie z. B. Acetylenruß, das in Punktkontakt mit einem Aktivmaterial kommt, kann die Graphenverbindung 201 einen niederohmigen Oberflächenkontakt bilden; demzufolge kann die elektrische Verbindung zwischen den Positivelektrodenaktivmaterialteilchen 100 und den Graphenverbindungen 201 mit einer geringeren Menge an Graphenverbindung 201 verbessert werden als im Falle eines normalen leitfähigen Additivs. Dies erhöht den Anteil des Positivelektrodenaktivmaterials 100 in der Aktivmaterialschicht 200, was zu einer erhöhten Entladekapazität der Energiespeichervorrichtung führt.

[0107] Als Bindemittel kann beispielsweise ein Gummimaterial, wie z. B. StyrolButadien-Kautschuk (styrene-butadiene rubber, SBR), Styrol-Isopren-Styrol-Kautschuk, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, Butadien-Kautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer, verwendet werden. Alternativ kann Fluorkautschuk als Bindemittel verwendet werden.

[0108] Für das Bindemittel werden beispielsweise vorzugsweise wasserlösliche Polymere verwendet. Als wasserlösliche Polymere kann ein Polysaccharid und dergleichen verwendet werden. Als Polysaccharid können ein Cellulosederivat, wie z. B. Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Diacetylcellulose oder regenerierte Cellulose, Stärke oder dergleichen verwendet werden. Stärker bevorzugt werden derartige wasserlösliche Polymere in Kombination mit einem der vorstehenden Gummimaterialien verwendet.

[0109] Alternativ wird als Bindemittel vorzugsweise ein Material, wie z. B. Polystyrol, Poly(methylacrylat), Poly(methylmethacrylat) (PMMA), Natriumpolyacrylat, Polyvinylalkohol (PVA), Polyethylenoxid (PEO), Polypropylenoxid, Polyimid, Polyvinylchlorid, Polytetrafluorethylen, Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylene, Polyethylenterephthalat, Nylon, Polyvinylidenfluorid (PVdF), Polyacrylnitril (PAN), Ethylen-Propylen-Dien-Polymer, Polyvinylacetat oder Nitrocellulose, verwendet.

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

[0111] Beispielsweise können ein Material mit einer signifikanten Viskositätsmodifizierungswirkung und ein weiteres Material in Kombination verwendet werden. Beispielsweise weist ein Gummimaterial oder dergleichen eine hohe Adhäsion oder eine hohe Elastizität auf, kann jedoch bei der Viskositätsmodifizierung Schwierigkeiten beim Mischen in einem Lösungsmittel aufweisen. In einem derartigen Fall wird zum Beispiel ein Gummimaterial oder dergleichen vorzugsweise mit einem Material gemischt, das eine signifikante Viskositätsmodifizierungswirkung aufweist. Als Material mit einer signifikanten Viskositätsmodifizierungswirkung wird vorzugsweise beispielsweise ein wasserlösliches Polymer verwendet. Ein Beispiel für ein wasserlösliches Polymer mit einer besonders signifikanten Viskositätsmodifizierungswirkung ist das vorstehend genannte Polysaccharid; beispielsweise kann ein Cellulosederivat, wie z. B. Carboxymethylcellulose (CMC), Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Diacetylcellulose oder regenerierte Cellulose, oder Stärke verwendet werden.

[0112] Es sei angemerkt, dass ein Cellulosederivat, wie z. B. Carboxymethylcellulose, eine höhere Löslichkeit erzielt, wenn es in ein Salz, wie z. B. ein Natriumsalz oder ein Ammoniumsalz von Carboxymethylcellulose, umgewandelt wird, und dementsprechend leicht eine Wirkung als Viskositätsmodifizierungsmittel zeigt. Die hohe Löslichkeit kann ebenfalls beim Ausbilden einer Aufschlämmung für eine Elektrode die Dispergierbarkeit eines Aktivmaterials und weiterer Komponenten erhöhen. In dieser Beschreibung umfassen Cellulose und ein Cellulosederivat, welche als Bindemittel einer Elektrode verwendet werden, Salze dieser.

[0113] Die wasserlöslichen Polymere stabilisieren die Viskosität, indem sie im Wasser aufgelöst werden, und ermöglichen eine stabile Dispersion des Aktivmaterials und eines anderen Materials, das als Bindemittel kombiniert wird, wie z. B. Styrol-Butadien-Kautschuk, in einer wässrigen Lösung. Ferner wird erwartet, dass ein wasserlösliches Polymer leicht und stabil an eine Oberfläche des Aktivmaterials adsorbiert wird, da es eine funktionelle Gruppe aufweist. Viele Cellulosederivate, wie z. B. Carboxymethylcellulose, weisen funktionelle Gruppen auf, wie z. B. eine Hydroxylgruppe und eine Carboxylgruppe. Auf Grund funktioneller Gruppen wird erwartet, dass Polymere in Wechselwirkung zueinander stehen und einen großen Bereich einer Oberfläche des Aktivmaterials bedecken.

[0114] In dem Fall, in dem das Bindemittel, das die Oberfläche des Aktivmaterials bedeckt oder in Kontakt mit der Oberfläche des Aktivmaterials ist, einen Film bildet, wird erwartet, dass der Film als Passivierungsfilm dient, um die Zersetzung der Elektrolytlösung zu unterdrücken. Hier bezeichnet der Passivierungsfilm einen Film ohne elektrische Leitfähigkeit oder einen Film mit einer sehr niedrigen elektrischen Leitfähigkeit, und der Passivierungsfilm kann die Zersetzung einer Elektrolytlösung auf einem Potential verhindern, auf dem eine Batteriereaktion beispielsweise in dem Fall stattfindet, in dem der Passivierungsfilm an der Oberfläche des Aktivmaterials ausgebildet wird. Vorzugsweise kann der Passivierungsfilm Lithiumionen leiten, während er die elektrische Leitfähigkeit unterdrückt.

<Positivelektrodenstromkollektor>

[0115] Der Positivelektrodenstromkollektor kann unter Verwendung eines Materials, das eine hohe Leitfähigkeit aufweist, ausgebildet werden, wie z. B. eines Metalls, wie Edelstahl, Gold, Platin, Aluminium oder Titan, oder einer Legierung davon. Es wird bevorzugt, dass sich ein Material, das für den Positivelektrodenstromkollektor verwendet wird, nicht auf dem Potential der Positivelektrode auflöst. Alternativ kann der Positivelektrodenstromkollektor unter Verwendung einer Aluminiumlegierung ausgebildet werden, der ein Element zur Verbesserung der Wärmebeständigkeit, wie z. B. Silizium, Titan, Neodym, Scandium oder Molybdän, hinzugefügt worden ist. Als weitere Alternative kann ein Metallelement, das durch Reagieren mit Silizium Silizid bildet, verwendet werden. Beispiele für das Metallelement, das durch Reagieren mit Silizium Silizid bildet, umfassen Zirconium, Titan, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Kobalt und Nickel. Der Stromkollektor kann eine beliebige verschiedener Formen aufweisen, einschließlich einer folienartigen Form, einer plattenartigen Form (blattartigen Form), einer netzartigen Form, einer Stanzmetallform und einer Streckmetallform. Der Stromkollektor weist vorzugsweise eine Dicke von 5 µm bis 30 µm auf.

[Negativelektrode]

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

<Negativelektrodenaktivmaterial>

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

[0118] Für das Negativelektrodenaktivmaterial kann ein Element, das Lade-/Entladereaktionen durch eine Legierungsreaktion (alloying reaction) und eine Entlegierungsreaktion (dealloying reaction) mit Lithium ermöglicht, verwendet werden. Beispielsweise kann ein Material, das mindestens eines von Silizium, Zinn, Gallium, Aluminium, Germanium, Blei, Antimon, Bismut, Silber, Zink, Cadmium, Indium und dergleichen enthält, verwendet werden. Derartige Elemente weisen eine höhere Kapazität auf als Kohlenstoff. Im Besonderen weist Silizium eine sehr hohe theoretische Kapazität von 4200 mAh/g auf. Deshalb wird Silizium vorzugsweise als Negativelektrodenaktivmaterial verwendet. Alternativ kann eine Verbindung, die eines der vorstehenden Elementen enthält, verwendet werden. Beispiele für die Verbindung umfassen SiO , Mg_2Si , Mg_2Ge , SnO , SnO_2 , Mg_2Sn , SnS_2 , V_2Sn_3 , FeSn_2 , CoSn_2 , Ni_3Sn_2 , Cu_6Sn_5 , Ag_3Sn , Ag_3Sb , Ni_2MnSb , CeSb_3 , LaSn_3 , $\text{La}_3\text{Co}_2\text{Sn}_7$, CoSb_3 , InSb und SbSn . Dabei können ein Element, das Lade-/Entladereaktionen durch eine Legierungsreaktion und eine Entlegierungsreaktion mit Lithium ermöglicht, eine Verbindung, die das Element enthält, und dergleichen als auf einer Legierung basierendes Material bezeichnet werden.

[0119] In dieser Beschreibung und dergleichen bezeichnet SiO beispielsweise Siliziummonoxid. SiO kann alternativ durch SiO_x dargestellt werden. Hier weist x vorzugsweise einen Annäherungswert von 1 auf. Beispielsweise ist x bevorzugt 0,2 oder größer und 1,5 oder kleiner, stärker bevorzugt 0,3 oder größer und 1,2 oder kleiner.

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

[0121] 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 mit einer sphärischen Form verwendet werden. Beispielsweise werden MCMB vorzugsweise verwendet, da sie eine sphärische Form aufweisen können. Außerdem können MCMB vorzugsweise verwendet werden, da sie relativ leicht eine kleine Flächenausdehnung aufweisen können. Beispiele für natürlichen Graphit umfassen Lamellengraphit und sphärischen natürlichen Graphit.

[0122] Graphit weist ein niedriges Potential auf, das im Wesentlichen gleich demjenigen eines Lithiummetalls ist (höher als oder gleich 0,05 V und niedriger als oder gleich 0,3 V gegen Li/Li^+), wenn Lithiumionen in den Graphit eingelagert werden (während eine Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindung (intercalation com-

ound) ausgebildet wird). Aus diesem Grund kann eine Lithiumionen-Sekundärbatterie eine hohe Betriebsspannung aufweisen. Zusätzlich wird Graphit hinsichtlich seiner Vorteile, z. B. seiner relativ hohen Kapazität pro Volumeneinheit, seiner relativ geringen Volumenausdehnung, seiner niedrigen Kosten und seines höheren Niveaus der Sicherheit als dasjenige eines Lithiummetalls, bevorzugt.

[0123] Alternativ kann als Negativelektrodenaktivmaterial ein Oxid, wie z. B. Titandioxid (TiO_2), Lithiumtitanoxid ($Li_4Ti_5O_{12}$), Lithium-Graphit-Einlagerungsverbindung (lithiumgraphite intercalation compound) (Li_xC_6), Niobpentoxid (Nb_2O_5), Wolframoxid (WO_2) oder Molybdänoxid (MoO_2), verwendet werden.

[0124] Als weitere Alternative kann für das Negativelektrodenaktivmaterial $Li_{3-x}M_xN$ ($M = Co, Ni$ oder Cu) mit einer Li_3N -Struktur, welches ein Nitrid ist, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält, verwendet werden. Zum Beispiel wird $Li_{2,6}Co_{0,4}N_3$ auf Grund seiner hohen Lade- und Entladekapazität (900 mAh/g und 1890 mAh/cm³) bevorzugt.

[0125] Ein Nitrid, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält, wird vorzugsweise verwendet, wobei in diesem Fall Lithiumionen in dem Negativelektrodenaktivmaterial enthalten sind und deswegen das Negativelektrodenaktivmaterial in Kombination mit einem Material für ein Positivelektrodenaktivmaterial, das keine Lithiumionen enthält, wie z. B. V_2O_5 oder Cr_3O_8 , verwendet werden kann. In dem Fall, in dem ein Lithiumionen enthaltendes Material als Positivelektrodenaktivmaterial verwendet wird, kann das Nitrid, das Lithium und ein Übergangsmetall enthält, als Negativelektrodenaktivmaterial verwendet werden, indem die in dem Positivelektrodenaktivmaterial enthaltenen Lithiumionen im Voraus ausgelagert werden.

[0126] Alternativ kann ein Material, das eine Konversionsreaktion bewirkt, als Negativelektrodenaktivmaterial verwendet werden; beispielsweise kann ein Übergangsmetallocid, das keine Legierung mit Lithium bildet, wie z. B. Kobaltoxid (CoO), Nickeloxid (NiO) und Eisenoxid (FeO), verwendet werden. Weitere Beispiele für das Material, das eine Konversionsreaktion bewirkt, umfassen Oxide, wie z. B. Fe_2O_3 , CuO , Cu_2O , RuO_2 und Cr_2O_3 , Sulfide, wie z. B. $CoS_{0,89}$, NiS und CuS , Nitride, wie z. B. Zn_3N_2 , Cu_3N und Ge_3N_4 , Phosphide, wie z. B. NiP_2 , FeP_2 und CoP_3 , und Fluoride, wie z. B. FeF_3 und BiF_3 .

[0127] Für das leitfähige Additiv und das Bindemittel, die in der Negativelektrodenaktivmaterialschicht enthalten sein können, können Materialien verwendet werden, die denjenigen des leitfähigen Additivs und des Bindemittels ähnlich sind, die in der Positivelektrodenaktivmaterialschicht enthalten sein können.

<Negativelektrodenstromkollektor>

[0128] Für den Negativelektrodenstromkollektor kann ein Material verwendet werden, das denjenigen des Positivelektrodenstromkollektors ähnlich ist. Es sei angemerkt, dass vorzugsweise ein Material, das nicht mit einem Trägerion wie Lithium legiert wird, für den Negativelektrodenstromkollektor verwendet wird.

[Elektrolytlösung]

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

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

[0131] Alternativ kann die Verwendung einer oder mehrerer Arten von ionischen Flüssigkeiten (bei Raumtemperatur geschmolzene Salze), die Eigenschaften von Nicht-Entflammbarkeit und Nicht-Flüchtigkeit aufweisen, als Lösungsmittel der Elektrolytlösung verhindern, dass eine Sekundärbatterie explodiert oder Feuer

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

[0132] Als Elektrolyt, der in dem vorstehend beschriebenen Lösungsmittel aufgelöst wird, kann ein Lithiumsalz, wie z. B. LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiAlCl₄, LiSCN, LiBr, LiI, Li₂SO₄, Li₂B₁₀Cl₁₀, Li₂Bi₂Cl₁₂, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiC(CF₃SO₂)₃, LiC(C₂F₅SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₄F₉SO₂) (CF₃SO₂) und LiN(C₂F₅SO₂)₂, verwendet werden, oder zwei oder mehr dieser Lithiumsalze können in geeigneter Kombination in einem geeigneten Verhältnis verwendet werden.

[0133] Die Elektrolytlösung, die für eine Energiespeichervorrichtung verwendet wird, ist vorzugsweise hoch gereinigt und enthält nur eine geringe Menge an Staubpartikeln und anderen Elementen als die Bestandselemente der Elektrolytlösung (nachstehend auch einfach als Verunreinigungen bezeichnet). Insbesondere ist das Gewichtsverhältnis der Verunreinigungen zu der Elektrolytlösung weniger als oder gleich 1 %, bevorzugt weniger als oder gleich 0,1 %, und stärker bevorzugt weniger als oder gleich 0,01 %.

[0134] Ferner kann ein Additivmittel, wie z. B. Vinylencarbonat, Propansulton (PS), tert-Butylbenzol (TBB), Fluorethylencarbonat (FEC), LiBOB oder eine Dinitrilverbindung, wie z. B. Succinonitril oder Adiponitril, der Elektrolytlösung hinzugefügt werden. Die Konzentration eines hinzuzufügenden Materials ist im Verhältnis zu dem gesamten Lösungsmittel beispielsweise höher als oder gleich 0,1 Gew.-% und niedriger als oder gleich 5 Gew.-%.

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

[0136] Als Polymer, das einer Gelierung unterzogen wird, können ein Silikongel, ein Acrylgel, ein Acrylnitrilgel, ein Gel auf Polyethylenoxidbasis, ein Gel auf Polypropylenoxidbasis, ein Polymergel auf Fluorbasis oder dergleichen verwendet werden.

[0137] Beispiele für das Polymer umfassen ein Polymer mit einer Polyalkylenoxid-Struktur, wie z. B. Polyethylenoxid (PEO), PVDF, Polyacrylnitril und ein Copolymer, das eines von ihnen enthält. Beispielsweise kann PVDF-HFP, das ein Copolymer von PVDF und Hexafluorpropylen (HFP) ist, verwendet werden. Das gebildete Polymer kann porös sein.

[0138] Anstatt der Elektrolytlösung kann ein Festelektrolyt, der ein anorganisches Material, wie z. B. ein auf Sulfid basierendes anorganisches Material oder ein auf einem Oxid basierendes anorganisches Material, enthält, oder ein Festelektrolyt, der ein hochmolekulares Material, wie z. B. ein auf Polyethylenoxid (PEO) basierendes hochmolekulares Material, enthält, als Alternative verwendet werden. Wenn der Festelektrolyt verwendet wird, sind ein Separator und ein Abstandhalter unnötig. Da die Batterie ferner vollständig verfestigt werden kann, besteht keine Möglichkeit einer Flüssigkeitsleckage, wodurch die Sicherheit der Batterie drastisch erhöht wird.

[Separator]

[0139] Die Sekundärbatterie umfasst vorzugsweise einen Separator. Als Separator können beispielsweise Papier, Vliesstoff, Glasfasern, Keramik oder Kunstfasern, welche Nylon (Polyamid), Vinylon (auf Polyvinylalkohol basierende Fasern), Polyester, Acryl, Polyolefin oder Polyurethan enthalten, verwendet werden. Der Separator wird vorzugsweise derart ausgebildet, dass er die Form einer Tasche aufweist, um entweder die Positivelektrode oder die Negativelektrode zu umschließen.

[0140] Der Separator kann eine mehrschichtige Struktur aufweisen. Zum Beispiel kann ein organischer Materialfilm, wie z. B. Polypropylen oder Polyethylen, mit einem Material auf Keramikbasis, einem Material

auf Fluorbasis, einem Material auf Polyamidbasis, einer Mischung davon oder dergleichen beschichtet werden. Beispiele für das Material auf Keramikbasis umfassen Aluminiumoxidteilchen und Siliziumoxidteilchen. Beispiele für das Material auf Fluorbasis umfassen PVDF und Polytetrafluorethylen. Beispiele für das Material auf Polyamidbasis umfassen Nylon und Aramid (Aramid auf Meta-Basis und Aramid auf Para-Basis).

[0141] Eine Verschlechterung des Separators beim Laden und Entladen bei einer hohen Spannung kann unterdrückt werden, und somit kann die Zuverlässigkeit der Sekundärbatterie verbessert werden, da die Oxidationsbeständigkeit verbessert wird, wenn der Separator mit dem Material auf Keramikbasis beschichtet wird. Wenn der Separator mit dem Material auf Fluorbasis beschichtet wird, kommt der Separator außerdem leicht in engen Kontakt mit einer Elektrode, was zu hohen Ausgabeeigenschaften führt. Wenn der Separator mit dem Material auf Polyamidbasis, insbesondere Aramid, beschichtet wird, wird die Sicherheit der Sekundärbatterie verbessert, da die Wärmebeständigkeit verbessert wird.

[0142] Zum Beispiel können beide Oberflächen eines Polypropylenfilms mit einem gemischten Material aus Aluminiumoxid und Aramid beschichtet werden. Alternativ kann eine Oberfläche des Polypropylenfilms, die mit der Positivelektrode in Kontakt ist, mit dem gemischten Material aus Aluminiumoxid und Aramid beschichtet werden, und eine Oberfläche des Polypropylenfilms, die mit der Negativelektrode in Kontakt ist, kann mit dem Material auf Fluorbasis beschichtet sein.

[0143] Durch die Verwendung eines Separators mit einer mehrschichtigen Struktur kann die Kapazität der Sekundärbatterie pro Volumen erhöht werden, da die Sicherheit der Sekundärbatterie auch dann aufrechterhalten werden kann, wenn die Gesamtdicke des Separators klein ist.

(Ausführungsform 3)

[0144] Bei dieser Ausführungsform werden Beispiele für eine Form einer Sekundärbatterie beschrieben, die das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial 100 enthält. Für die Materialien, die für die bei dieser Ausführungsform beschriebene Sekundärbatterie verwendet werden, kann auf die Beschreibung der vorstehenden Ausführungsform verwiesen werden.

[Knopfzellen-Sekundärbatterie]

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

[0146] Bei einer Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 sind eine Positivelektrodendose 301, die auch als Positivelektrodenanschluss dient, und eine Negativelektrodendose 302, die auch als Negativelektrodenanschluss dient, durch eine Dichtung 303, die aus Polypropylen oder dergleichen besteht, voneinander isoliert und abgedichtet. Eine Positivelektrode 304 beinhaltet einen Positivelektrodenstromkollektor 305 und eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht 306, die in Kontakt mit dem Positivelektrodenstromkollektor 305 bereitgestellt ist. Eine Negativelektrode 307 beinhaltet einen Negativelektrodenstromkollektor 308 und eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht 309, die in Kontakt mit dem Negativelektrodenstromkollektor 308 bereitgestellt ist.

[0147] Es sei angemerkt, dass nur eine Oberfläche von jeder der Positivelektrode 304 und der Negativelektrode 307, die für die Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 verwendet werden, mit einer Aktivmaterialschicht versehen wird.

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

[0149] Die Negativelektrode 307, die Positivelektrode 304 und der Separator 310 werden in die Elektrolytlösung eingetaucht. Wie in **Fig. 4B** dargestellt, werden dann die Positivelektrode 304, der Separator 310, die Negativelektrode 307 und die Negativelektrodendose 302 in dieser Reihenfolge übereinander angeordnet, wobei die Positivelektrodendose 301 am unteren Ende liegt, und die Positivelektrodendose 301 und die

Negativelektrodendose 302 werden unter Druck verbunden, wobei die Dichtung 303 dazwischen liegt. Auf diese Weise kann die Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 hergestellt werden.

[0150] Wenn das bei der vorstehenden Ausführungsform beschriebene Positivelektrodenaktivmaterial in der Positivelektrode 304 verwendet wird, kann die Knopfzellen-Sekundärbatterie 300 mit hoher Kapazität und ausgezeichneten Zykluseigenschaften erhalten werden.

[Zylindrische Sekundärbatterie]

[0151] Als Nächstes wird ein Beispiel für eine zylindrische Sekundärbatterie unter Bezugnahme auf **Fig. 5A** bis **Fig. 5D** beschrieben. Eine zylindrische Sekundärbatterie 600 beinhaltet, wie in **Fig. 5A** dargestellt, eine Positivelektrodenkappe (Batteriedeckel) 601 an der obersten Oberfläche und eine Batteriedose (Außendose) 602 an der seitlichen Oberfläche und der nach unten weisenden Oberfläche. Die Positivelektrodenkappe und die Batteriedose (Außendose) 602 sind durch eine Dichtung (Isolierdichtung) 610 voneinander isoliert.

[0152] **Fig. 5B** ist eine schematische Querschnittsansicht der zylindrischen Sekundärbatterie. Innerhalb der Batteriedose 602, die eine hohle zylindrische Form aufweist, ist ein Batterieelement bereitgestellt, bei dem eine streifenförmige Positivelektrode 604 und eine streifenförmige Negativelektrode 606 gewickelt sind, wobei ein streifenförmiger Separator 605 dazwischen liegt. Obwohl nicht dargestellt, ist das Batterieelement um einen zentralen Stift gewickelt. Ein Ende der Batteriedose 602 ist geschlossen, und ihr anderes Ende ist geöffnet. Für die Batteriedose 602 kann ein Metall, das ein Korrosionsbeständigkeitsvermögen gegenüber einer Elektrolytlösung aufweist, wie z. B. Nickel, Aluminium oder Titan, eine Legierung eines derartigen Metalls oder eine Legierung aus einem derartigen Metall und einem weiteren Metall (z. B. Edelstahl) verwendet werden. Alternativ ist die Batteriedose 602 vorzugsweise mit Nickel, Aluminium oder dergleichen beschichtet, um eine Korrosion auf Grund der Elektrolytlösung zu verhindern. Innerhalb der Batteriedose 602 ist das Batterieelement, bei dem die Positivelektrode, die Negativelektrode und der Separator gewickelt sind, zwischen einem Paar von Isolierplatten 608 und 609 angeordnet, die einander gegenüber liegen. Ferner wird eine nicht-wässrige Elektrolytlösung (nicht dargestellt) in die Batteriedose 602 injiziert, die mit dem Batterielement versehen ist. Als nicht-wässrige Elektrolytlösung kann eine nicht-wässrige Elektrolytlösung, die denjenigen der Knopfzellen-Sekundärbatterie ähnlich ist, verwendet werden.

[0153] Da die Positivelektrode und die Negativelektrode der zylindrischen Sekundärbatterie gewickelt sind, werden vorzugsweise Aktivmaterialien an beiden Seiten der Stromkollektoren ausgebildet. Ein Positivelektrodenanschluss (Positivelektroden-Stromsammelleitung) 603 ist mit der Positivelektrode 604 verbunden, und ein Negativelektrodenanschluss (Negativelektroden-Stromsammelleitung) 607 ist mit der Negativelektrode 606 verbunden. Sowohl der Positivelektrodenanschluss 603 als auch der Negativelektrodenanschluss 607 können unter Verwendung eines Metallmaterials, wie z. B. Aluminium, ausgebildet werden. Der Positivelektrodenanschluss 603 und der Negativelektrodenanschluss 607 sind an einem Sicherheitsventil-Mechanismus 612 bzw. am Boden der Batteriedose 602 widerstandsgeschweißt. Der Sicherheitsventil-Mechanismus 612 ist über ein positives Temperaturkoeffizienten- (positive temperature coefficient, PTC-) Element 611 mit der Positivelektrodenkappe 601 elektrisch verbunden. Der Sicherheitsventil-Mechanismus 612 trennt die elektrische Verbindung zwischen der Positivelektrodenkappe 601 und der Positivelektrode 604, wenn der Innendruck der Batterie einen vorbestimmten Schwellenwert überschreitet. Um abnormale Wärmeerzeugung zu verhindern, schränkt das PTC-Element 611, das als wärmeempfindlicher Widerstand dient, dessen Widerstand sich mit dem Temperaturanstieg erhöht, die Strommenge durch Erhöhung des Widerstandes ein. Eine auf Bariumtitat (BaTiO₃) basierende Halbleiterkeramik kann für das PTC-Element verwendet werden.

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

[0155] **Fig. 5D** ist eine Draufsicht auf das Modul 615. Die leitfähige Platte 613 ist zur Verdeutlichung der Zeichnung durch eine gestrichelte Linie gezeigt. Wie in **Fig. 5D** dargestellt, kann das Modul 615 eine Leitung 616 umfassen, die die Vielzahl von Sekundärbatterien 600 elektrisch miteinander verbindet. Es ist möglich, die leitfähige Platte 613 über der Leitung 616 bereitzustellen, so dass sie sich überlappen. Zusätzlich kann eine Temperatursteuervorrichtung 617 zwischen der Vielzahl von Sekundärbatterien 600 bereitgestellt sein. Wenn die Sekundärbatterien 600 überwärmten werden, kann die Temperatursteuervorrichtung 617 diese kühlen, und wenn die Sekundärbatterien 600 zu stark gekühlt werden, kann die Temperatursteuervorrichtung

617 diese erwärmen. Somit wird die Leistung des Moduls 615 nicht so einfach durch die Außenlufttemperatur beeinflusst.

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

[Strukturbeispiele einer Sekundärbatterie]

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

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

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

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

[0161] Der Batteriepack beinhaltet zwischen der Sekundärbatterie 913 und der Antenne 914 eine Schicht 916. Die Schicht 916 weist beispielsweise eine Funktion auf, ein elektromagnetisches Feld von der Sekundärbatterie 913 zu blockieren. Als Schicht 916 kann beispielsweise ein Magnetkörper verwendet werden.

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

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

[0164] Wie in **Fig. 7A-1** dargestellt, ist die Antenne 914 auf einer der entgegengesetzten Oberflächen der Sekundärbatterie 913 angeordnet, wobei die Schicht 916 dazwischen liegt, und wie in **Fig. 7A-2** dargestellt, ist eine Antenne 918 auf der anderen der entgegengesetzten Oberflächen der Sekundärbatterie 913 bereitgestellt, wobei die Schicht 917 dazwischen liegt. Die Schicht 917 weist beispielsweise eine Funktion auf, ein elektromagnetisches Feld von der Sekundärbatterie 913 zu blockieren. Als Schicht 917 kann beispielsweise ein Magnetkörper verwendet werden.

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

[0166] Eine Antenne mit einer Form, die auf die Antenne 914 angewendet werden kann, kann als Antenne 918 verwendet werden. Die Antenne 918 kann ein flacher Leiter sein. Der flache Leiter kann als ein Leiter für elektrische Feldkopplung dienen. Das heißt, dass die Antenne 914 als einer von zwei Leitern eines Kondensators dienen kann. Elektrische Energie kann daher nicht nur durch ein elektromagnetisches Feld oder ein magnetisches Feld, sondern auch durch ein elektrisches Feld übertragen und empfangen werden.

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

[0168] Die Anzeigevorrichtung 920 kann beispielsweise ein Bild, das zeigt, ob ein Aufladen gegenwärtig durchgeführt wird oder nicht, ein Bild, das die Menge an gespeicherter Energie zeigt, oder dergleichen anzeigen. Als Anzeigevorrichtung 920 kann elektrisches Papier, eine Flüssigkristallanzeigevorrichtung, eine Elektrolumineszenz- (EL-) Anzeigevorrichtung oder dergleichen verwendet werden. Beispielsweise kann die Verwendung von elektrischem Papier den Stromverbrauch der Anzeigevorrichtung 920 verringern.

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

[0170] Der Sensor 921 weist beispielsweise eine Funktion zum Messen von Verschiebung, Position, Geschwindigkeit, Beschleunigung, Winkelgeschwindigkeit, Drehzahl, Abstand, Licht, Flüssigkeit, Magnetismus, Temperatur, chemischer Substanz, Ton, Zeit, Härte, elektrischem Feld, Strom, Spannung, elektrischer Energie, Strahlung, Durchflussrate, Feuchtigkeit, Steigungsgrad, Schwingung, Geruch oder Infrarotstrahlen auf. Mit dem Sensor 921 können beispielsweise Daten über eine Umgebung (z. B. Temperatur), in der sich die Energiespeichervorrichtung befindet, bestimmt und in einem Speicher innerhalb der Schaltung 912 gespeichert werden.

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

[0172] Die in **Fig. 8A** dargestellte Sekundärbatterie 913 umfasst ein gewickeltes Teil 950, das mit den Anschlüssen 951 und 952 in einem Gehäuse 930 bereitgestellt ist. Das gewickelte Teil 950 wird in eine Elektrolytlösung innerhalb des Gehäuses 930 getaucht. Der Anschluss 952 ist in Kontakt mit dem Gehäuse 930. Ein Isolator oder dergleichen verhindert den Kontakt zwischen dem Anschluss 951 und dem Gehäuse 930. Es sei angemerkt, dass **Fig. 8A** das Gehäuse 930, das der Einfachheit halber in zwei Stücke geteilt ist, darstellt; bei der realen Struktur ist jedoch das gewickelte Teil 950 mit dem Gehäuse 930 bedeckt und die Anschlüsse 951 und 952 erstrecken sich bis außerhalb des Gehäuses 930. Für das Gehäuse 930 kann ein Metallmaterial (z. B. Aluminium) oder ein Harzmaterial verwendet werden.

[0173] Es sei angemerkt, dass, wie in **Fig. 8B** dargestellt, das Gehäuse 930 in **Fig. 8A** unter Verwendung einer Vielzahl von Materialien ausgebildet sein kann. Bei der Sekundärbatterie 913 in **Fig. 8B** sind beispielsweise ein Gehäuse 930a und ein Gehäuse 930b aneinander befestigt, und das gewickelte Teil 950 ist in einem Bereich, der von dem Gehäuse 930a und dem Gehäuse 930b umschlossen ist, angeordnet.

[0174] Für das Gehäuse 930a kann ein isolierendes Material, wie z. B. ein organisches Harz, verwendet werden. Wenn im Besonderen ein Material, wie z. B. ein organisches Harz, für die Seite, auf der eine Antenne ausgebildet ist, verwendet wird, kann verhindert werden, dass ein elektrisches Feld von der Sekundärbatterie 913 blockiert wird. Wenn ein elektrisches Feld von dem Gehäuse 930a nur unwesentlich blockiert wird, kann eine Antenne, wie z. B. die Antenne 914 oder die Antenne 918, innerhalb des Gehäuses 930a angeordnet sein. Für das Gehäuse 930b kann beispielsweise ein Metallmaterial verwendet werden.

[0175] **Fig. 9** stellt die Struktur des gewickelten Teils 950 dar. Das gewickelte Teil 950 beinhaltet eine Negativelektrode 931, eine Positivelektrode 932 und Separatoren 933. Das gewickelte Teil 950 wird durch Aufwickeln einer Folienbahn eines Stapels erhalten, in dem sich die Negativelektrode 931 mit der Positivelektrode 932 überlappt, wobei der Separator 933 dazwischen liegt. Es sei angemerkt, dass eine Vielzahl von Folien-

bahnen, die jeweils die Negativelektrode 931, die Positivelektrode 932 und den Separator 933 beinhalten, übereinander angeordnet werden kann.

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

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

[Laminierte Sekundärbatterie]

[0178] Als Nächstes wird ein Beispiel für eine laminierte Sekundärbatterie unter Bezugnahme auf **Fig. 10A** bis **Fig. 10C**, **Fig. 11A** und **Fig. 11B**, **Fig. 12**, **Fig. 13**, **Fig. 14A** bis **Fig. 14C**, **Fig. 15A**, **Fig. 15B1**, **Fig. 15B2**, **Fig. 15C** und **Fig. 15D** sowie **Fig. 16A** und **Fig. 16B** beschrieben. Wenn die laminierte Sekundärbatterie Flexibilität aufweist und in einem elektronischen Gerät verwendet wird, bei dem mindestens ein Teil flexibel ist, kann die Sekundärbatterie zusammen mit dem elektronischen Gerät gebogen werden.

[0179] Eine laminierte Sekundärbatterie 980 wird unter Bezugnahme auf **Fig. 10A** bis **Fig. 10C** beschrieben. Die laminierte Sekundärbatterie 980 umfasst ein in **Fig. 10A** dargestelltes gewickeltes Teil 993. Das gewickelte Teil 993 umfasst eine Negativelektrode 994, eine Positivelektrode 995 und einen Separator 996. Das gewickelte Teil 993 wird, genauso wie das in **Fig. 9** dargestellte gewickelte Teil 950, durch Aufwickeln einer Folienbahn einer Stapsel erhalten, in dem sich die Negativelektrode 994 mit der Positivelektrode 995 überlappt, wobei der Separator 996 dazwischen liegt.

[0180] Es sei angemerkt, dass die Anzahl von Folienbahnen, die jeweils die Negativelektrode 994, die Positivelektrode 995 und den Separator 996 umfassen, je nach der Kapazität und dem Volumen eines Elements, die nötig sind, angemessen bestimmt wird. Die Negativelektrode 994 wird über eine Anschlusselektrode 997 oder eine Anschlusselektrode 998 mit einem Negativelektrodenstromkollektor (nicht dargestellt) verbunden. Die Positivelektrode 995 wird über die andere von der Anschlusselektrode 997 und der Anschlusselektrode 998 mit einem Positivelektrodenstromkollektor (nicht dargestellt) verbunden.

[0181] Wie in **Fig. 10B** dargestellt, wird das gewickelte Teil 993 in einen Raum gepackt, der durch Verbinden eines Films 981 und eines Films 982 mit einem vertieften Teil durch Thermokompressionsbonden oder der gleichen gebildet wird, die als Außenteil dienen, wodurch, wie in **Fig. 10C** dargestellt, die Sekundärbatterie 980 ausgebildet werden kann. Das gewickelte Teil 993 umfasst die Anschlusselektrode 997 und die Anschlusselektrode 998 und wird in eine Elektrolytlösung innerhalb eines Raums eingetaucht, der von dem Film 981 und dem Film 982 mit einem vertieften Teil umschlossen ist.

[0182] Für den Film 981 und den Film 982 mit einem vertieften Teil kann beispielsweise ein Metallmaterial, wie z. B. Aluminium, oder ein Harzmaterial verwendet werden. Unter Verwendung eines Harzmaterials für den Film 981 und den Film 982 mit einem vertieften Teil können die Formen des Films 981 und des Films 982 mit einem vertieften Teil geändert werden, wenn eine äußere Kraft ausgeübt wird; auf diese Weise kann eine flexible Sekundärbatterie hergestellt werden.

[0183] Obwohl **Fig. 10B** und **Fig. 10C** ein Beispiel darstellen, in dem ein Raum von zwei Filmen gebildet wird, kann sich das gewickelte Teil 993 in einem Raum befinden, der durch Biegen eines Films gebildet wird.

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

[0185] In **Fig. 10A** bis **Fig. 10C** ist ein Beispiel beschrieben, in dem die Sekundärbatterie 980 ein gewickeltes Teil in einem Raum umfasst, der durch Filme gebildet wird, die als Außenteil dienen; wie in **Fig. 11A** und **Fig. 11B** dargestellt, kann eine Sekundärbatterie jedoch eine Vielzahl von streifenförmigen Positivelektroden, eine Vielzahl von streifenförmigen Separatoren und eine Vielzahl von streifenförmigen Negativelektroden in einem Raum umfassen, der durch Filme gebildet wird, die zum Beispiel als Außenteil dienen.

[0186] Eine laminierte Sekundärbatterie 500, die in **Fig. 11A** dargestellt wird, umfasst eine Positivelektrode 503, die einen Positivelektrodenstromkollektor 501 und eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht 502 beinhaltet, eine Negativelektrode 506, die einen Negativelektrodenstromkollektor 504 und eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht 505 beinhaltet, einen Separator 507, eine Elektrolytlösung 508 und ein Außenteil 509. Der Separator 507 ist zwischen der Positivelektrode 503 und der Negativelektrode 506 in dem Außenteil 509 angeordnet. Das Außenteil 509 ist mit der Elektrolytlösung 508 gefüllt. Die bei der Ausführungsform 2 beschriebene Elektrolytlösung kann für die Elektrolytlösung 508 verwendet werden.

[0187] Bei der laminierten Sekundärbatterie 500, die in **Fig. 11A** dargestellt wird, dienen der Positivelektrodenstromkollektor 501 und der Negativelektrodenstromkollektor 504 auch als Anschlüsse für einen elektrischen Kontakt mit einem äußeren Abschnitt. Aus diesem Grund können der Positivelektrodenstromkollektor 501 und der Negativelektrodenstromkollektor 504 derart angeordnet sein, dass ein Teil des Positivelektrodenstromkollektors 501 und ein Teil des Negativelektrodenstromkollektors 504 an der Außenseite des Außenteils 509 freiliegen. Alternativ kann eine Anschlusselektrode (lead electrode) durch Ultraschallschweißen an dem Positivelektrodenstromkollektor 501 oder dem Negativelektrodenstromkollektor 504 befestigt werden, so dass anstatt des Positivelektrodenstromkollektors 501 und des Negativelektrodenstromkollektors 504 die Anschlusselektrode an der Außenseite des Außenteils 509 freiliegt.

[0188] Als Außenteil 509 der laminierten Sekundärbatterie 500 kann beispielsweise ein laminierter Film verwendet werden, der eine dreischichtige Struktur aufweist, in der ein hochflexibler dünner Metallfilm aus Aluminium, Edelstahl, Kupfer, Nickel oder dergleichen über einem Film aus einem Material, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polycarbonat, Ionomer oder Polyamid, angeordnet ist und ein isolierender synthetischer Harzfilm aus einem Harz auf Polyamidbasis, einem Harz auf Polyesterbasis oder dergleichen als Außenfläche des Außenteils über dem dünnen Metallfilm angeordnet ist.

[0189] **Fig. 11B** stellt ein Beispiel für eine Querschnittsstruktur der laminierten Sekundärbatterie 500 dar. Obwohl der Einfachheit halber nur zwei Stromkollektoren in **Fig. 18A** dargestellt werden, umfasst eine reale Batterie eine Vielzahl von Elektrodenschichten.

[0190] Das Beispiel in **Fig. 11B** umfasst 16 Elektrodenschichten. Die laminierte Sekundärbatterie 500 weist Flexibilität auf, obwohl sie die 16 Elektrodenschichten umfasst. **Fig. 11B** stellt eine Struktur dar, die 8 Schichten Negativelektrodenstromkollektoren 504 und 8 Schichten Positivelektrodenstromkollektoren 501, d. h. insgesamt 16 Schichten umfasst. Es sei angemerkt, dass **Fig. 11B** einen Querschnitt des Anschlussabschnitts der Negativelektrode darstellt, und die 8 Negativelektrodenstromkollektoren 504 sind durch Ultraschallschweißen miteinander verbunden. Es ist unnötig zu erwähnen, dass die Anzahl der Elektrodenschichten nicht auf 16 beschränkt ist und diese größer als 16 oder kleiner als 16 sein kann. Mit einer großen Anzahl von Elektrodenschichten kann die Sekundärbatterie eine hohe Kapazität aufweisen. Im Gegensatz dazu kann mit einer kleinen Anzahl von Elektrodenschichten die Sekundärbatterie eine kleine Dicke und hohe Flexibilität aufweisen.

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

[0192] **Fig. 14A** stellt Außenansichten der Positivelektrode 503 und der Negativelektrode 506 dar. Die Positivelektrode 503 beinhaltet den Positivelektrodenstromkollektor 501, und die Positivelektrodenaktivmaterialschicht 502 ist an einer Oberfläche des Positivelektrodenstromkollektors 501 ausgebildet. Die Positivelektrode 503 umfasst auch einen Bereich, in dem ein Teil des Positivelektrodenstromkollektors 501 freiliegt (nachstehend als Etikettbereich (tab region) bezeichnet). Die Negativelektrode 506 beinhaltet den Negativelektrodenstromkollektor 504, und die Negativelektrodenaktivmaterialschicht 505 ist an einer Oberfläche des Negativelektrodenstromkollektors 504 ausgebildet. Die Negativelektrode 506 umfasst auch einen Bereich, in dem ein Teil des Negativelektrodenstromkollektors 504 freiliegt, d. h. einen Etikettbereich. Die Flächen und die Formen der Etikettbereiche in der Positivelektrode und der Negativelektrode sind nicht auf diejenigen, die in **Fig. 14A** dargestellt werden, beschränkt.

[Verfahren zum Herstellen der laminierten Sekundärbatterie]

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

[0194] Zuerst werden die Negativelektrode 506, der Separator 507 und die Positivelektrode 503 übereinander angeordnet. **Fig. 14B** stellt die Schichtanordnung dar, die die Negativelektrode 506, den Separator 507 und die Positivelektrode 503 umfasst. Ein hier beschriebenes Beispiel umfasst 5 Negativelektroden und 4 Positivelektroden. Die Etikettbereiche der Positivelektroden 503 werden dann miteinander verbunden, und die Positivelektrodenanschlusselektrode 510 wird mit dem Etikettbereich der auf der äußersten Oberfläche liegenden Positivelektrode verbunden. Das Verbinden bzw. Bonden kann beispielsweise durch Ultraschallschweißen durchgeführt werden. Auf ähnliche Weise werden die Etikettbereiche der Negativelektroden 506 miteinander verbunden, und die Negativelektrodenanschlusselektrode 511 wird mit dem Etikettbereich der auf der äußersten Oberfläche liegenden Negativelektrode verbunden.

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

[0196] Das Außenteil 509 wird dann entlang einer gestrichelten Linie zugeklappt, wie in **Fig. 14C** gezeigt. Danach werden Außenkanten des Außenteils 509 miteinander verbunden. Das Verbinden kann beispielsweise durch Thermokompressionsboden durchgeführt werden. Dabei bleibt ein Teil (oder eine Seite) des Außenteils 509 unverbunden (um einen Einlass bereitzustellen), so dass die Elektrolytlösung 508 später eingeleitet werden kann.

[0197] Als Nächstes wird die Elektrolytlösung 508 durch den Einlass des Außenteils 509 in das Außenteil 509 eingeleitet. Die Elektrolytlösung 508 wird vorzugsweise in einer Atmosphäre mit verringertem Druck oder in einer Inertgasatmosphäre eingeleitet. Schließlich wird der Einlass durch Verbinden geschlossen. Auf die vorstehende Weise kann die laminierte Sekundärbatterie 500 hergestellt werden.

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

[Biegbare Sekundärbatterie]

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

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

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

[0202] Wie in **Fig. 16A** dargestellt, umfasst die Batterie 250 eine Vielzahl von streifenförmigen Positivelektroden 211a, eine Vielzahl von streifenförmigen Negativelektroden 211b und eine Vielzahl von Separatoren 14. Die Positivelektrode 211a und die Negativelektrode 211b umfassen jeweils einen vorstehenden Etikettab schnitt und einen anderen Abschnitt als das Etikett. Eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht ist auf einer anderen Oberfläche der Positivelektrode 211a als dem Etikettab schnitt ausgebildet, und eine Negativelektrodenaktivmaterialschicht ist auf einer anderen Oberfläche der Negativelektrode 211b als dem Etikettab schnitt ausgebildet.

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

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

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

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

[0207] Das Außenteil 251 weist eine filmartige Form auf und ist mit den Positivelektroden 211a und den Negativelektroden 211b zwischen den einander zugewandten Abschnitten des Außenteils 251 zur Hälfte gefaltet. Das Außenteil 251 umfasst einen Biegeabschnitt 261, ein Paar von Dichtungsabschnitten 262 und einen Dichtungsabschnitt 263. Das Paar von Dichtungsabschnitten 262 ist mit den Positivelektroden 211a und den Negativelektroden 211b versehen, die dazwischen positioniert sind, und kann daher auch als seitliche Dichtungen bezeichnet werden. Der Dichtungsabschnitt 263 weist Abschnitte auf, die sich mit der Leitung 212a und der Leitung 212b überlappen, und kann auch als obere Dichtung bezeichnet werden.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[0216] In der Formel beträgt a 0,8 oder mehr und 3,0 oder weniger, bevorzugt 0,9 oder mehr und 2,5 oder weniger, stärker bevorzugt 1,0 oder mehr und 2,0 oder weniger.

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

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

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

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

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

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

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

[0224] Zuerst zeigen **Fig. 17A** bis **Fig. 17G** Beispiele für elektronische Geräte, die die bei der Ausführungsform 3 beschriebene biegbare Sekundärbatterie beinhalten. Beispiele für ein elektronisches Gerät, das eine flexible Sekundärbatterie beinhaltet, umfassen Fernsehgeräte (auch als Fernseher oder Fernsehempfänger bezeichnet), Monitore für Computer oder dergleichen, Digitalkameras oder digitale Videokameras, digitale Fotorahmen, Mobiltelefone (auch als Handys oder tragbare Telefongeräte bezeichnet), tragbare Spielekonsolen, tragbare Informationsendgeräte, Audiowiedergabegeräte und große Spielautomaten, wie z. B. Pachinko-Automaten.

[0225] Außerdem kann eine flexible Sekundärbatterie entlang einer gekrümmten Oberfläche einer Innenwand/Außenwand eines Hauses oder eines Gebäudes oder entlang einer gekrümmten Innenseite/Außenseite eines Fahrzeugs eingebaut sein.

[0226] **Fig. 17A** stellt ein Beispiel für ein Mobiltelefon dar. Ein Mobiltelefon 7400 ist mit einem Anzeigeabschnitt 7402, der in einem Gehäuse 7401 eingebaut ist, einem Bedienknopf 7403, einem externen Verbindungsanschluss 7404, einem Lautsprecher 7405, einem Mikrofon 7406 und dergleichen versehen. Es sei angemerkt, dass das Mobiltelefon 7400 eine Sekundärbatterie 7407 beinhaltet. Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Sekundärbatterie 7407 verwendet wird, kann ein leichtes Mobiltelefon mit einer langen Lebensdauer bereitgestellt werden.

[0227] **Fig. 17B** stellt das Mobiltelefon 7400 dar, das gebogen ist. Wenn das ganze Mobiltelefon 7400 durch äußere Krafteinwirkung gebogen wird, wird ebenfalls die Sekundärbatterie 7407, die in dem Mobiltelefon 7400 enthalten ist, gebogen. **Fig. 17C** stellt die gebogene Sekundärbatterie 7407 dar. Die Sekundärbatterie 7407 ist eine dünne Speicherbatterie. Die Sekundärbatterie 7407 ist in gebogenem Zustand fixiert. Es sei angemerkt, dass die Sekundärbatterie 7407 eine Anschlusselektrode 7408, die elektrisch mit einem Stromkollektor 7409 verbunden ist, beinhaltet.

[0228] **Fig. 17D** stellt ein Beispiel für eine Anzeigevorrichtung in Form eines Armbands dar. Eine tragbare Anzeigevorrichtung 7100 beinhaltet ein Gehäuse 7101, einen Anzeigeabschnitt 7102, einen Bedienknopf 7103 und eine Sekundärbatterie 7104. **Fig. 17E** stellt die gebogene Sekundärbatterie 7104 dar. Wenn die gebogene Sekundärbatterie 7104 am Arm eines Benutzers getragen wird, ändert das Gehäuse seine Form, und der Krümmungszustand eines Teils der Sekundärbatterie 7104 oder der gesamten Sekundärbatterie 7104 wird geändert. Es sei angemerkt, dass der Krümmungsradius einer Kurve an einem Punkt den Radius des kreisförmigen Bogens bezeichnet, der der Kurve an diesem Punkt am nächsten kommt. Der Kehrwert des Krümmungsradius ist die Krümmung. Insbesondere wird ein Teil des Gehäuses, das ganze Gehäuse, ein Teil der Hauptfläche oder die ganze Hauptfläche der Sekundärbatterie 7104 im Bereich des Krümmungsradius von 40 mm bis 150 mm geändert. Wenn der Krümmungsradius der Hauptfläche der Sekundärbatterie 7104 größer als oder gleich 40 nm und kleiner als oder gleich 150 nm ist, kann die Zuverlässigkeit auf einem hohen Niveau gehalten werden. Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Sekundärbatterie 7104 verwendet wird, kann eine leichte tragbare Anzeigevorrichtung mit einer langen Lebensdauer bereitgestellt werden.

[0229] **Fig. 17F** stellt ein Beispiel für ein armbanduhrtiges tragbares Informationsendgerät dar. Ein tragbares Informationsendgerät 7200 beinhaltet ein Gehäuse 7201, einen Anzeigeabschnitt 7202, ein Band 7203, eine Schnalle 7204, einen Bedienknopf 7205, einen Eingangs-/Ausgangsanschluss 7206 und dergleichen.

[0230] Das tragbare Informationsendgerät 7200 kann verschiedene Applikationen, wie z. B. Mobiltelefongespräche, E-Mails verschricken und empfangen, Texte anzeigen und bearbeiten, Musik wiedergeben, Internet-Kommunikation und ein Computer-Spiel, ausführen.

[0231] Die Anzeigeoberfläche des Anzeigeabschnitts 7202 ist gekrümmt, und Bilder können auf der gekrümmten Anzeigeoberfläche angezeigt werden. Der Anzeigeabschnitt 7202 beinhaltet ferner einen Berührungssensor, und die Bedienung kann durch Berühren des Bildschirms mit einem Finger, einem Stift oder dergleichen durchgeführt werden. Zum Beispiel kann man durch Berühren eines Icons 7207, das auf dem Anzeigeabschnitt 7202 angezeigt wird, eine Applikation starten.

[0232] Mit dem Bedienknopf 7205 können verschiedene Funktionen ausgeführt werden, wie z. B. Zeiteinstellung, Ein-/Ausschalten des Stroms, Ein-/Ausschalten der drahtlosen Kommunikation, Aktivieren und Deaktivieren des Ruhemodus sowie Aktivieren und Deaktivieren eines Stromsparmodus. Beispielsweise können die Funktionen des Bedienknopfs 7205 beliebig durch Einstellen des Betriebssystems, das in dem tragbaren Informationsendgerät 7200 eingebaut ist, eingestellt werden.

[0233] Das tragbare Informationsendgerät 7200 kann die Nahbereichskommunikation verwenden, die ein Kommunikationsverfahren auf Basis eines bestehenden Kommunikationsstandards ist. Zum Beispiel kann gegenseitige Kommunikation zwischen dem tragbaren Informationsendgerät 7200 und einem Headset, das drahtlose Kommunikation ausführen kann, durchgeführt werden, und somit ist Freisprechen möglich.

[0234] Das tragbare Informationsendgerät 7200 beinhaltet außerdem den Eingangs-/Ausgangsanschluss 7206, und Daten können über ein Verbindungselement direkt an ein weiteres Informationsendgerät gesendet und von ihm empfangen werden. Ein Aufladen ist mittels Eingangs-/Ausgangsanschlusses 7206 ferner möglich. Es sei angemerkt, dass der Ladevorgang ohne den Eingangs-/Ausgangsanschluss 7206 durch drahtlose Stromzufuhr durchgeführt werden kann.

[0235] Der Anzeigeabschnitt 7202 des tragbaren Informationsendgeräts 7200 beinhaltet die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird, kann ein leichtes tragbares Informationsendgerät mit einer langen Lebensdauer bereitgestellt werden. Beispielsweise kann die Sekundärbatterie 7104, die in **Fig. 17E** dargestellt wird und sich in dem gebogenen Zustand befindet, in dem Gehäuse 7201 bereitgestellt werden. Alternativ kann die Sekundärbatterie 7104, die in **Fig. 17E** dargestellt wird, in dem Band 7203 derart bereitgestellt sein, dass sie gebogen werden kann.

[0236] Ein tragbares Informationsendgerät 7200 beinhaltet vorzugsweise einen Sensor. Als Sensor wird vorzugsweise beispielsweise ein Sensor für den menschlichen Körper, wie z. B. ein Fingerabdrucksensor, ein Impulssensor oder ein Temperatursensor, ein Berührungssensor, ein Drucksensor, ein Beschleunigungssensor oder dergleichen montiert.

[0237] **Fig. 17G** stellt ein Beispiel für eine Anzeigevorrichtung in Form einer Armbinde dar. Eine Anzeigevorrichtung 7300 beinhaltet einen Anzeigeabschnitt 7304 und die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Die Anzeigevorrichtung 7300 kann einen Berührungssensor in dem Anzeigeabschnitt 7304 beinhalten und als tragbares Informationsendgerät dienen.

[0238] Die Anzeigeoberfläche des Anzeigeabschnitts 7304 ist gekrümmt, und Bilder können auf der gekrümmten Anzeigeoberfläche angezeigt werden. Ein Anzeigezustand der Anzeigevorrichtung 7300 kann beispielsweise durch Nahbereichskommunikation geändert werden, die ein auf einem bestehenden Kommunikationsstandard basierendes Kommunikationsverfahren ist.

[0239] Die Anzeigevorrichtung 7300 beinhaltet einen Eingangs-/Ausgangsanschluss, und Daten können über ein Verbindungselement direkt an ein weiteres Informationsendgerät gesendet und von ihm empfangen werden. Ein Aufladen ist mittels Eingangs-/Ausgangsanschlusses ferner möglich. Es sei angemerkt, dass der Ladevorgang ohne den Eingangs-/Ausgangsanschluss durch drahtlose Energieversorgung ausgeführt werden kann.

[0240] Wenn die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als Sekundärbatterie verwendet wird, die in der Anzeigevorrichtung 7300 enthalten ist, kann eine leichte Anzeigevorrichtung mit einer langen Lebensdauer bereitgestellt werden.

[0241] Als Nächstes stellen **Fig. 18A** und **Fig. 18B** ein Beispiel für einen zusammenklappbaren Tablet-Computer dar. Ein Tablet-Computer 9600, der in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** dargestellt wird, beinhaltet ein Gehäuse 9630a, ein Gehäuse 9630b, einen beweglichen Abschnitt 9640, der die Gehäuse 9630a und 9630b verbindet, einen Anzeigeabschnitt 9631, einen Schalter 9626 zum Umschalten des Anzeigemodus, einen Netzschalter 9627, einen Schalter 9625 zum Umschalten des Stromsparmodus, eine Halterung 9629 und einen Bedienschalter 9628. Ein flexibler Bildschirm wird für den Anzeigeabschnitt 9631 verwendet, wodurch ein Tablet-Computer mit einem größeren Anzeigeabschnitt bereitgestellt werden kann. **Fig. 18A** stellt den Tablet-Computer 9600 dar, der geöffnet ist, und **Fig. 18B** stellt den Tablet-Computer 9600 dar, der zugeklappt ist.

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

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

[0244] Der Schalter 9626 zum Wechseln eines Anzeigemodus ermöglicht das Wechseln zwischen einem Hochformat und einem Querformat, das Wechseln zwischen einer Schwarz-Weiß-Anzeige und einer Farbanzeige und dergleichen. Der Schalter 9625 zum Umschalten des Stromsparmodus kann die Anzeigeleuchtdichte entsprechend der Menge an Außenlicht steuern, das von einem optischen Sensor in dem Tablet-Computer 9600 beim Verwenden des Tablet-Computers 9600 gemessen wird. Zusätzlich zu dem optischen Sensor kann in dem Tablet-Computer eine weitere Erfassungsvorrichtung einschließlich eines Sensors zum Erfassen der Neigung, wie z. B. einen Gyroskopsensor oder einen Beschleunigungssensor, eingebaut sein.

[0245] Der Tablet-Computer ist in **Fig. 18B** zugeklappt. Der Tablet-Computer beinhaltet das Gehäuse 9630, eine Solarzelle 9633 und eine Lade-/Entladesteuerschaltung 9634, die einen Gleichstrom-Gleichstrom-Wandler 9636 beinhaltet. Die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als die Energiespeichereinheit 9635 verwendet.

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

[0247] Der Tablet-Computer, der in **Fig. 18A** und **Fig. 18B** dargestellt wird, kann auch eine Funktion zum Anzeigen verschiedener Arten von Daten (z. B. eines Standbildes, eines bewegten Bildes und eines Textbildes), eine Funktion zum Anzeigen eines Kalenders, eines Datums oder der Zeit auf dem Anzeigeabschnitt, eine Berührungseingabe-Funktion zum Bedienen oder Bearbeiten der Daten, die durch die Berührungseingabe auf dem Anzeigeabschnitt angezeigt werden, eine Funktion zum Steuern der Verarbeitung mittels verschiedener Arten von Software (Programmen) und dergleichen aufweisen.

[0248] Die Solarzelle 9633, die an der Oberfläche des Tablet-Computers angebaut ist, führt elektrische Energie einem Touchscreen, einem Anzeigeabschnitt, einem Bildsignalverarbeitungsabschnitt und dergleichen zu. Es sei angemerkt, dass die Solarzelle 9633 an einer oder beiden Oberflächen des Gehäuses 9630 angeordnet sein kann und die Energiespeichereinheit 9635 effizient geladen werden kann.

[0249] Die Struktur und die Funktion der in **Fig. 18B** dargestellten Lade-/Entladesteuerschaltung 9634 werden unter Bezugnahme auf ein Blockschaltbild in **Fig. 18C** beschrieben. Die Solarzelle 9633, die Energiespeichereinheit 9635, der Gleichstrom-Gleichstrom-Wandler 9636, ein Wandler 9637, Schalter SW1 bis SW3 und der Anzeigeabschnitt 9631 sind in **Fig. 18C** dargestellt, und die Energiespeichereinheit 9635, der Gleichstrom-Gleichstrom-Wandler 9636, der Wandler 9637 und die Schalter SW1 bis SW3 entsprechen der Lade-/Entladesteuerschaltung 9634 in **Fig. 18B**.

[0250] Zuerst wird ein Beispiel für den Betrieb in dem Fall, in dem Energie von der Solarbatterie 9633 unter Verwendung von Außenlicht erzeugt wird, beschrieben. Die Spannung der von der Solarzelle erzeugten elektrischen Energie wird von dem Gleichstrom-Gleichstrom-Wandler 9636 auf eine Ladespannung der Energiespeichereinheit 9635 erhöht oder verringert. Wenn die Leistung aus der Solarzelle 9633 zum Betrieb des Anzeigeabschnitts 9631 verwendet wird, wird der Schalter SW1 eingeschaltet und die Spannung der Leistung wird durch den Wandler 9637 auf eine Spannung, die für den Betrieb des Anzeigeabschnitts 9631 erforderlich ist, erhöht oder verringert. Wenn keine Anzeige auf dem Anzeigeabschnitt 9631 ausgeführt wird, wird der Schalter SW1 abgeschaltet und der Schalter SW2 angeschaltet, so dass die Energiespeichereinheit 9635 geladen werden kann.

[0251] Es sei angemerkt, dass die Solarzelle 9633 als Beispiel für ein Energieerzeugungsmittel beschrieben wird; jedoch ist eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht auf dieses Beispiel beschränkt. Die

Energiespeichereinheit 9635 kann mittels eines anderen Energieerzeugungsmittels, wie z. B. eines piezoelektrischen Elements oder eines thermoelektrischen Wandlerelements (Peltier-Elements), aufgeladen werden. Beispielsweise kann die Energiespeichereinheit 9635 mittels eines kontaktfreien Energieübertragungsmoduls aufgeladen werden, das Energie drahtlos (kontaktlos) überträgt und empfängt, um die Batterie aufzuladen, oder in einer Kombination mit einem anderen Lademittel.

[0252] **Fig.** 19 stellt weitere Beispiele für elektronische Geräte dar. In **Fig.** 19 ist eine Anzeigevorrichtung 8000 ein Beispiel für ein elektronisches Gerät, das eine Sekundärbatterie 8004 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhaltet. Insbesondere entspricht die Anzeigevorrichtung 8000 einer Anzeigevorrichtung zum Empfangen einer Fernsehübertragung und beinhaltet ein Gehäuse 8001, einen Anzeigeabschnitt 8002, Lautsprecherabschnitte 8003, die Sekundärbatterie 8004 und dergleichen. Die Sekundärbatterie 8004 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in dem Gehäuse 8001 vorgesehen. Die Anzeigevorrichtung 8000 kann elektrische Energie aus einer gewerblichen Stromquelle empfangen. Alternativ kann die Anzeigevorrichtung 8000 elektrische Energie verwenden, die in der Sekundärbatterie 8004 gespeichert ist. Somit kann die Anzeigevorrichtung 8000 unter Verwendung der Sekundärbatterie 8004 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0253] Eine Halbleiteranzeigevorrichtung, wie z. B. eine Flüssigkristallanzeigevorrichtung, eine Licht emittierende Vorrichtung, in der ein Licht emittierendes Element, wie z. B. ein organisches EL-Element, in jedem Pixel vorgesehen ist, eine Elektrophoreseanzeigevorrichtung, ein Mikrospiegelaktor (digital micromirror device: DMD), ein Plasmabildschirm (plasma display panel: PDP) oder ein Feldemissionsbildschirm (field emission display: FED), kann für den Anzeigeabschnitt 8002 verwendet werden.

[0254] Es sei angemerkt, dass die Anzeigevorrichtung in ihrer Kategorie zusätzlich zu einer Vorrichtung zum Empfangen einer Fernsehübertragung sämtliche Informationsanzeigevorrichtungen für Personal-Computer, Werbeanzeigen und dergleichen mit einschließt.

[0255] Eine eingebaute Beleuchtungseinrichtung 8100 in **Fig.** 19 ist ein Beispiel für ein elektronisches Gerät, das eine Sekundärbatterie 8103 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet. Insbesondere beinhaltet die Beleuchtungseinrichtung 8100 ein Gehäuse 8101, eine Lichtquelle 8102, die Sekundärbatterie 8103 und dergleichen. Obwohl **Fig.** 19 den Fall darstellt, in dem die Sekundärbatterie 8103 in einer Decke 8104 vorgesehen ist, in der das Gehäuse 8101 und die Lichtquelle 8102 eingebaut sind, kann die Sekundärbatterie 8103 in dem Gehäuse 8101 vorgesehen sein. Die Beleuchtungseinrichtung 8100 kann elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle empfangen. Alternativ kann die Beleuchtungseinrichtung 8100 elektrische Energie verwenden, die in der Sekundärbatterie 8103 gespeichert ist. Somit kann die Beleuchtungseinrichtung 8100 unter Verwendung der Sekundärbatterie 8103 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0256] Es sei angemerkt, dass, obwohl die eingebaute Beleuchtungseinrichtung 8100, die in der Decke 8104 bereitgestellt ist, in **Fig.** 19 als Beispiel dargestellt wird, die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beispielsweise als eingebaute Beleuchtungseinrichtung verwendet werden kann, die außer in der Decke 8104 in einer Wand 8105, einem Boden 8106, einem Fenster 8107 oder dergleichen bereitgestellt wird. Alternativ kann die Sekundärbatterie in einer Tischlampe oder dergleichen verwendet werden.

[0257] Als Lichtquelle 8102 kann eine künstliche Lichtquelle, die Licht mittels Energie künstlich emittiert, verwendet werden. Insbesondere werden eine Glühfadenlampe, eine Entladungslampe, wie z. B. eine Fluoreszenzlampe, und Licht emittierende Elemente, wie z. B. eine LED oder ein organisches EL-Element, als Beispiele für die künstliche Lichtquelle angegeben.

[0258] Eine Klimaanlage in **Fig.** 19, die eine Inneneinheit 8200 und eine Außeneinheit 8204 beinhaltet, ist ein Beispiel für ein elektronisches Gerät, das eine Sekundärbatterie 8203 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhaltet. Insbesondere beinhaltet die Inneneinheit 8200 ein Gehäuse 8201, einen Luftauslass 8202, die Sekundärbatterie 8203 und dergleichen. Obwohl **Fig.** 19 den Fall darstellt, in dem die Sekundärbatterie 8203 in der Inneneinheit 8200 vorgesehen ist, kann die Sekundärbatterie 8203 in der Außeneinheit 8204 vorgesehen sein. Alternativ kann die Sekundärbatterie 8203 sowohl in der Inneneinheit

8200 als auch in der Außeneinheit 8204 bereitgestellt sein. Die Klimaanlage kann elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle empfangen. Alternativ kann die Klimaanlage elektrische Energie verwenden, die in der Sekundärbatterie 8203 gespeichert ist. Im Besonderen kann in dem Fall, in dem die Sekundärbatterien 8203 sowohl in der Inneneinheit 8200 als auch in der Außeneinheit 8204 vorgesehen sind, die Klimaanlage unter Verwendung der Sekundärbatterie 8203 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0259] Es sei angemerkt, dass zwar die in Teile aufgetrennte-Klimaanlage, die die Inneneinheit und die Außeneinheit beinhaltet, als ein Beispiel in **Fig. 19** dargestellt wird, die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung jedoch in einer Klimaanlage, in der die Funktionen einer Inneneinheit und einer Außeneinheit in einem Gehäuse integriert sind, verwendet werden kann.

[0260] Ein in **Fig. 19** dargestellter elektrischer Gefrier-Kühlschrank 8300 ist ein Beispiel für ein elektronisches Gerät, das eine Sekundärbatterie 8304 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beinhaltet. Insbesondere beinhaltet der elektrische Gefrier-Kühlschrank 8300 ein Gehäuse 8301, eine Kühlschranktür 8302, eine Gefrierschranktür 8303, die Sekundärbatterie 8304 und dergleichen. Die Sekundärbatterie 8304 ist in dem Gehäuse 8301 in **Fig. 19** vorgesehen. Der elektrische Gefrier-Kühlschrank 8300 kann elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle empfangen. Alternativ kann der elektrische Gefrier-Kühlschrank 8300 elektrische Energie verwenden, die in der Sekundärbatterie 8304 gespeichert ist. Somit kann der elektrische Gefrier-Kühlschrank 8300 unter Verwendung der Sekundärbatterie 8304 einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung als unterbrechungsfreie Stromquelle betrieben werden, auch wenn elektrische Energie von einer gewerblichen Stromquelle auf Grund eines Stromausfalls oder dergleichen nicht zugeführt werden kann.

[0261] Zusätzlich kann in einer Zeitperiode, in der elektronische Geräte nicht verwendet werden, insbesondere dann, wenn der Anteil der Menge an Energie, die tatsächlich verbraucht wird, zur Gesamtmenge an Energie, die aus einer gewerblichen Energieversorgungsquelle zugeführt werden kann (wobei ein derartiger Anteil als Energieverbrauchsrate bezeichnet wird), niedrig ist, Energie in der Sekundärbatterie gespeichert werden, wodurch die Energieverbrauchsrate in einer Zeitperiode, in der die elektronischen Geräte verwendet werden, verringert werden kann. Zum Beispiel kann in dem Fall des elektrischen Gefrier-Kühlschranks 8300 Energie in der Sekundärbatterie 8304 in der Nachtzeit gespeichert werden, wo die Temperatur niedrig ist und die Kühlschranktür 8302 und die Gefrierschranktür 8303 nicht oft auf- und zugemacht werden. Andererseits wird tagsüber, wo die Temperatur hoch ist und die Kühlschranktür 8302 und die Gefrierschranktür 8303 häufig auf- und zugemacht werden, die Sekundärbatterie 8304 als Hilfsenergieversorgungsquelle verwendet; somit kann die Energieverbrauchsrate tagsüber verringert werden.

[0262] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Sekundärbatterie ausgezeichnete Zykluseigenschaften aufweisen. Ferner kann gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine Sekundärbatterie mit hoher Kapazität erhalten werden; somit kann die Sekundärbatterie selbst kompakter und leichter gemacht werden. Somit wird die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in dem bei dieser Ausführungsform beschriebenen elektronischen Gerät verwendet, wodurch ein leichteres elektronisches Gerät mit einer längeren Lebensdauer erhalten werden kann. Diese Ausführungsform kann in geeigneter Kombination mit einer beliebigen der anderen Ausführungsformen implementiert werden.

(Ausführungsform 5)

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

[0264] Die Verwendung von Sekundärbatterien in Fahrzeugen ermöglicht die Produktion von Sauber-Energie-Fahrzeugen der nächsten Generationen, wie z. B. Hybrid-Elektrofahrzeuge (hybrid electric vehicles, HEVs), Elektrofahrzeuge (electric vehicles, EVs) und Plug-in-Hybrid-Elektrofahrzeuge (plug-in hybrid electric vehicle, PHEVs).

[0265] **Fig. 20A** bis **Fig. 20C** stellen jeweils ein Beispiel für ein Fahrzeug dar, bei dem die Sekundärbatterie einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Ein Fahrzeug 8400, das in **Fig. 20A** dargestellt wird, ist ein Elektrofahrzeug, das mittels der Antriebsleistung eines Elektromotors läuft. Alternativ ist das Fahrzeug 8400 ein Hybrid-Elektrofahrzeug, das in angemessener Weise entweder mit einem Elektromo-

tor oder mit einem Verbrennungsmotor betrieben werden kann. Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann ein Fahrzeug mit hoher Laufleistung bereitstellen. Das Fahrzeug 8400 beinhaltet die Sekundärbatterie. Als Sekundärbatterie können die in **Fig. 12C** und **Fig. 12D** dargestellten Module der Sekundärbatterien derart angeordnet sein, dass sie in einem Bodenteil in dem Kraftfahrzeug verwendet werden. Alternativ kann ein Batteriepack, in dem eine Vielzahl von Sekundärbatterien, die jeweils in **Fig. 17Abis** **Fig. 17C** dargestellt werden, kombiniert werden, in einem Bodenteil des Fahrzeugs angeordnet werden. Die Sekundärbatterie wird nicht nur zum Betreiben eines Elektromotors 8406, sondern auch zum Zuführen elektrischer Energie zu einer Licht emittierenden Vorrichtung, wie z. B. einem Scheinwerfer 8401 oder einer Innenraumbeleuchtung (nicht dargestellt), verwendet.

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

[0267] **Fig. 20B** stellt ein Fahrzeug 8500 dar, das die Sekundärbatterie beinhaltet. Das Fahrzeug 8500 kann aufgeladen werden, wenn die Sekundärbatterie mit elektrischer Energie über ein externes Ladegerät durch ein Plug-in-System, ein kontaktloses Energieversorgungssystem oder dergleichen versorgt wird. In **Fig. 20B** ist eine Sekundärbatterie 8024 in dem Fahrzeug 8500 mittels eines bodengestützten Ladegerätes 8021 über ein Kabel 8022 aufgeladen. Beim Laden kann angemessen ein gegebenes Verfahren, wie z. B. CHAdeMO (eingetragenes Warenzeichen) oder Combined Charging System als Ladeverfahren, der Standard eines Verbinders oder dergleichen verwendet werden. Das bodengestützte Ladegerät 8021 kann eine Ladestation sein, die in einer Handelseinrichtung oder einer Haushaltsstromquelle bereitgestellt wird. Zum Beispiel kann mittels einer Plug-in-Technik die Sekundärbatterie 8024 in dem Fahrzeug 8500 aufgeladen werden, indem sie mit elektrischer Energie von außen versorgt wird. Das Aufladen kann durch Umwandlung eines Wechselstroms (AC electric power) in einen Gleichstrom (DC electric power) mittels eines Wandlers, wie z. B. eines Wechselstrom-Gleichstrom-Wandlers, durchgeführt werden.

[0268] Darüber hinaus kann, obwohl nicht dargestellt, das Fahrzeug ein Stromempfangsgerät beinhalten, so dass es aufgeladen werden kann, indem es mit elektrischer Energie von einem oberirdischen Stromübertragungsgerät auf kontaktlose Weise versorgt wird. In dem Fall des kontaktlosen Stromversorgungssystems kann das Elektrofahrzeug nicht nur beim Halten, sondern auch beim Fahren aufgeladen werden, indem ein Stromübertragungsgerät in eine Straße oder eine Außenwand eingebaut wird. Des Weiteren kann das kontaktlose Energieversorgungssystem benutzt werden, um elektrische Energie zwischen Fahrzeugen zu übertragen und zu empfangen. Eine Solarzelle kann in dem Äußeren des Fahrzeugs bereitgestellt werden, um die Sekundärbatterie aufzuladen, wenn das Fahrzeug hält oder sich bewegt. Um elektrische Energie auf eine derartige kontaktlose Weise zuzuführen, kann ein elektromagnetisches Induktions-Verfahren oder ein magnetisches Resonanz-Verfahren verwendet werden.

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

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

[0271] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Sekundärbatterie verbesserte Zykluseigenschaften aufweisen und die Kapazität der Sekundärbatterie kann erhöht werden. Somit kann die Sekundärbatterie selbst kompakter und leichter gemacht werden. Die kompakte und leichte Sekundärbatterie trägt zu einer Verringerung des Gewichts eines Fahrzeugs bei, und demzufolge erhöht sich die Fahrleistung. Des Weiteren kann die Sekundärbatterie in dem Fahrzeug als Stromquelle zum Zuführen von elektrischer Energie zu Produkten, die sich von dem Fahrzeug unterscheiden, verwendet werden. In einem derartigen Fall kann beispielsweise vermieden werden, dass in Spitzenzeiten des Energiebedarfs (Strombedarfs) eine gewerbliche Stromquelle verwendet wird. Wenn die Verwendung einer kommerziellen Stromquelle zu Spitzenzeiten des Energiebedarfs vermieden werden kann, kann die Vermeidung zu Energieeinsparungen und einer Verringerung der Kohlendioxidemissionen beitragen. Darüber hinaus kann die Sekundärbatterie für

einen langen Zeitraum verwendet werden, wenn die Zylkuseigenschaften ausgezeichnet sind; somit kann die Einsatzmenge an seltenen Metallen, wie z. B. Kobalt, reduziert werden.

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

[Beispiel 1]

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

<Herstellung von Proben 1 bis 6 von Positivelektrodenaktivmaterialien>

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

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

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

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

[Tabelle 1]

	gemeinsames Ausgangsmaterial I	Zusatz-Ausgangsmaterial	Mg:F (Atomverhältnis)
Probe 1	$\text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ Co}_3\text{O}_4$	0,5 Mol-% MgO, 1 Mol-% LiF	1:2
Probe 2		0,5 Mol-% MgO, 0,5 Mol-% LiF	1:1
Probe 3		0,5 Mol-% MgO, 2 Mol-% LiF	1:4
Probe 4 (Vergleichsbeispiel)		1 Mol-% LiF	-
Probe 5 (Vergleichsbeispiel)		0,5 Mol-% MgO	-
Probe 6 (Vergleichsbeispiel)		-	-

[0278] Positivelektrodenaktivmaterialien wurden aus jeder der vorstehenden sechs Proben, wie bei dem bei der Ausführungsform 1 beschriebenen Herstellungsverfahren, durch den folgenden Prozess erhalten: Mischen von Ausgangsmaterialien, erstes Erwärmen, Abkühlen, Sieben, zweites Erwärmen, Abkühlen und

Rückgewinnen. Die Teilchen in der Mitte dieses Prozesses und das Positivelektrodenaktivmaterial nach dem Prozess wurden der folgenden Analyse unterzogen.

<STEM-EDX>

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

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

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

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

<Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)>

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

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

Messgerät: Quantera II, hergestellt von PHI, Inc.

Röntgenstrahlquelle: monochromatisches Al (1486,6 eV)

Erfassungsfläche: 100 μm^2

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

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

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

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

[Tabelle 2]

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

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

[Tabelle 3]

	Häufigkeitsverhältnis					
	Li	Co	O	C		
Probe 5 vor zweitem Erwärmen	0,904	1,000	2,880	1,060		
Probe 5 nach zweitem Erwärmen	1,057	1,000	3,070	1,057		
Probe 1 vor zweitem Erwärmen	0,668	1,000	2,565	0,891		
Probe 1 nach zweitem Erwärmen	0,772	1,000	2,838	0,988		
	Häufigkeitsverhältnis					
	F	S	Ca	Mg	Na	Zr
Probe 5 vor zweitem Erwärmen	0,000	0,000	0,024	0,000	0,120	0,030
Probe 5 nach zweitem Erwärmen	0,000	0,000	0,025	0,000	0,134	0,025
Probe 1 vor zweitem Erwärmen	0,043	0,000	0,027	0,152	0,071	0,022
Probe 1 nach zweitem Erwärmen	0,000	0,000	0,024	0,180	0,156	0,036

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

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

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

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

<Zykluseigenschaften>

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

[0292] Für die Positivelektrode wurde eine Positivelektrode verwendet, die ausgebildet wurde, indem eine Aufschlämmung, in der das ausgebildete Positivelektrodenaktivmaterial, Acetylenruß (AB) und Polyvinylidenfluorid (PVDF) in einem Gewichtsverhältnis von Positivelektrodenaktivmaterial:AB:PVDF = 95:2,5:2,5 gemischt wurden, auf einen Stromkollektor aufgebracht wurde.

[0293] Als Gegenelektrode wurde ein Lithiummetall verwendet.

[0294] Als Elektrolyt, der in einer Elektrolytlösung enthalten ist, wurde 1 mol/l Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) verwendet und als Elektrolytlösung wurde eine Lösung verwendet, in der Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonat (DEC) in einem Volumenverhältnis von EC:DEC = 3:7 und 2 Gew.-% Vinylencarbonat (VC) gemischt wurden.

[0295] Eine Positivelektrodendose und eine Negativelektrodendose wurden aus Edelstahl (SUS) hergestellt.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien der Proben 7 und 8>

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

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

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

[Tabelle 4]

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

<Zykluseigenschaften>

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

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

[Beispiel 2]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[Tabelle 5]

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

<STEM>

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

[0318] Bei der Probe 7 war es aus der Differenz der Bildhelligkeit oder dergleichen wahrzunehmen, dass der erste Bereich und der zweite Bereich voneinander unterschiedliche Bereiche sind. Wie in **Fig. 29A** und

Fig. 29B gezeigt, wurde bei der Probe 7 mit dem zweiten Bereich, der durch Segregation ausgebildet wurde, der ungefähr 1 nm bis 2 nm dicke zweite Bereich beobachtet.

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

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

<Lade- und Entladeeigenschaften>

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

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

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

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

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

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

[Beispiel 3]

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

<Analysiertes Positivelektrodenaktivmaterial>

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

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

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

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

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

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

[0334] Die Ergebnisse liegen nahe an $d = 0,24$ nm für OA(1 01), $d = 0,20$ nm für OB(104), $d = 0,47$ nm für OC(003), $ZAOB = 25^\circ$, $ZBOC = 55^\circ$ und $LAOC = 80^\circ$, die aus Lithiumkobaltoxid- ($LiCoO_2$ -) Daten (ICDD50-0653) in der ICDD-Datenbank erhalten werden. Deshalb ist es klar geworden, dass der Bereich, der mit FFT2 gekennzeichnet ist, ein Lithiumkobaltoxid enthaltender Bereich und ein Bild von [010]-Einfall ist.

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

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

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

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

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

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

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

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

<ToF-SIMS>

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

[0344] Eine Analyse wurde von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials in Tiefenrichtung durchgeführt, indem die ToF-SIMS-Analyse und ein Sputtern abwechselnd wiederholt wurden, wobei Teilchen von mehreren Positivelektrodenaktivmaterialien als Proben verwendet wurden. Als Messgerät wurde TOF.SIMS 5-300 (hergestellt von ION-TOF GmbH) verwendet. Als Ionenquelle zum Sputtern wurde Cs verwendet. Die Analyse wurde im Bereich von ungefähr $50 \mu\text{m}^2$ durchgeführt.

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

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

<XPS>

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

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

[Tabelle 6]

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

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

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

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

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

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

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

[Beispiel 4]

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

«Temperatur des zweiten Erwärmens»

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 11 bis Probe 13>

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

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

[Tabelle 7]

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

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

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

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

«Atmosphäre des zweiten Erwärmens»

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 14 bis Probe 16>

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

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

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

[Tabelle 8]

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

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

[Beispiel 5]

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

«Vergleich zwischen Fluor und Chlor»

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

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien von Proben 17 und 18>

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

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

<Zykluseigenschaften>

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

[Tabelle 9]

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

	Zusatz-Ausgangsmaterial	Energiedichte-Retentionsrate (%) beim Laden mit 4,6 V nach 20 Zyklen
Probe 6 (Vergleichsbeispiel)	-	62,9

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

«Vergleich zwischen Magnesium und anderen Metallen»

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

<Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien der Probe 19 bis Probe 29>

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

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

<Zykluseigenschaften>

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

[Tabelle 10]

	Zusatz-Ausgangsmaterial	Energiedichte-Retentionsrate (%) beim Laden mit 4,6 V nach 20 Zyklen
Probe 7	1 Mol-% MgO, 2 Mol-% LiF	97,0
Probe 19 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% MgO, 1 Mol-% TiO ₂ , 2 Mol-% LiF	58,5
Probe 20 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% ZrO ₂ , 2 Mol-% LiF	58,4
Probe 21 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% TiO ₂ , 2 Mol-% LiF	55,2

	Zusatz-Ausgangsmaterial	Energiedichte-Retentionsrate (%) beim Laden mit 4,6 V nach 20 Zyklen
Probe 22 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% V_2O_5 , 2 Mol-% LiF	54,8
Probe 23 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% ZnO, 2 Mol-% LiF	53,8
Probe 24 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% CaO, 2 Mol-% LiF	51,0
Probe 25 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% Al_2O_3 , 2 Mol-% LiF	49,7
Probe 26 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% MoO_2 , 2 Mol-% LiF	49,5
Probe 27 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% SrO, 2 Mol-% LiF	49,0
Probe 28 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% NaF, 1 Mol-% LiF	47,3
Probe 29 (Vergleichsbeispiel)	1 Mol-% BaO, 2 Mol-% LiF	4,9
Probe 6 (Vergleichsbeispiel)	-	62,9

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

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

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

[0378] Eine Sekundärbatterie mit einem derartigen Positivelektrodenaktivmaterial weist eine hohe Kapazität und eine lange Lebensdauer auf; somit ist sie für tragbare elektronische Geräte geeignet. Des Weiteren ist es dann, wenn sie für Autos und andere Fahrzeuge verwendet wird, auch möglich zu vermeiden, dass ein Netzstrom in Spitzenzeiten des Energiebedarfs verwendet wird, was zur Energieeinsparung und Verringerung der Kohlendioxidemissionen beitragen kann.

[Beispiel 6]

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

<Probe 31, Probe 32>

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

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

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

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

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

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

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

[0387] Die synthetisierten Verbundoxidteilchen wurden auf Raumtemperatur abgekühlt.

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

[0389] Die erwärmten Teilchen wurden auf Raumtemperatur abgekühlt und einer Zerkleinerungsbehandlung unterzogen. Bei der Zerkleinerungsbehandlung wurden die Teilchen durch ein Sieb mit einer Öffnungsweite von $53\text{ }\mu\text{m}$ geschickt.

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

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

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

[Tabelle 11]

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

<Zykloseigenschaften>

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

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

[0395] Als Gegenelektrode wurde ein Lithiummetall verwendet.

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

[0397] Eine Positivelektrodendose und eine Negativelektrodendose wurden aus Edelstahl (SUS) hergestellt.

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

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

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

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

<STEM-FFT>

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

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

[0404] Im Tiefenbereich von ungefähr 0,5 nm bis 5 nm von der Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials wurde auch ein Zustand beobachtet, in dem sich die Regelmäßigkeit von derjenigen in dem Innenbereich unterscheidet. Es wurde davon ausgegangen, dass dies daran liegt, dass die Orientierung von Kristallen zwischen dem Tiefenbereich von ungefähr 0,5 nm bis 5 nm von der Oberfläche und dem Innenbereich unterschiedlich ist.

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

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

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

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

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

[0410] Die Ergebnisse liegen nahe an $d = 0,24$ nm für OA(10-11), $d = 0,20$ nm für OB(10-14), $d = 0,47$ nm für OC(0003), $ZAOB = 25^\circ$, $ZBOC = 55^\circ$ und $LAOC = 80^\circ$, die aus Lithiumkobaltoxid- (LiCoO_2) Daten (ICDD50-0653) in der ICDD-Datenbank erhalten werden. Deshalb ist es klar geworden, dass der Bereich, der mit FFT2 gekennzeichnet ist, ein Bereich mit einer geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur und ein Bild von [-12-10]-Einfall ist.

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

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

[0413] Die Ergebnisse liegen nahe an $d = 0,20$ nm für OA(01-14), $d = 0,23$ nm für OB(10-1-2), $d = 0,23$ nm für OC(1-102), $ZAOB = 55^\circ$, $ZBOC = 70^\circ$ und $LAOC = 125^\circ$, die aus Lithiumkobaltoxid- (LiCoO_2) Daten (ICDD50-0653) in der ICDD-Datenbank erhalten werden. Deshalb ist es klar geworden, dass der Bereich, der mit FFT2 gekennzeichnet ist, ein Bereich mit einer geschichteten Steinsalz-Kristallstruktur und ein Bild von [02-21]-Einfall ist.

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

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

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

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

[0418] Außerdem weist FFT2, das ein Bereich des Oberflächenabschnitts des Positivelektrodenaktivmaterials ist, eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur auf. FFT2 ist ein Bild von [-12-10]-Einfall, das den Zustand zeigt, in dem sich die Schicht aus Sauerstoffatomen, die Schicht aus M- (Nickel-, Mangan- oder Kobalt-) Atomen und die Schicht aus Lithiumatomen wiederholen. Es wird davon ausgegangen, dass sich die dunklere Schicht und die hellere Schicht in dem Helffeld-STEM-Bild wiederholen, weil sich die Schicht aus M und die Schicht aus Sauerstoff und Lithium wiederholen. Das heißt, dass sich, obwohl FFT3 und FFT2 die gleiche geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweisen, die Kristallachsenrichtungen voneinander unterscheiden.

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

<EDX>

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

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

STEM-Bild wie in **Fig. 48A1**, **Fig. 49A2** ist ein Mangan-Verteilungsbild, **Fig. 49B1** ist ein Nickel-Verteilungsbild und **Fig. 49B2** ist ein Kobalt-Verteilungsbild.

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

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

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

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

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

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

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

[Beispiel 7]

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

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

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

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

[Tabelle 12]

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

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

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

Bezugszeichen

[0435] 100: Positivelektrodenaktivmaterial, 101: erster Bereich, 102: zweiter Bereich, 103: dritter Bereich, 200: Aktivmaterialschicht, 201: Graphenverbindung, 211a: Positivelektrode, 211b: Negativelektrode, 212a: Leitung, 212b: Leitung, 214: Separator, 215a: Verbindungsabschnitt, 215b: Verbindungsabschnitt, 217: Befestigungselement, 250: Sekundärbatterie, 251: Außenteil, 261: Biegeabschnitt, 262: Dichtungsabschnitt, 263: Dichtungsabschnitt, 271: Kammlinie, 272: Troglinie, 273: Raum, 300: Sekundärbatterie, 301: Positivelektrodenendose, 302: Negativelektrodenendose, 303: Dichtung, 304: Positivelektrode, 305: Positivelektrodenstromkollektor, 306: Positivelektrodenaktivmaterialschicht, 307: Negativelektrode, 308: Negativelektrodenstromkollektor, 309: Negativelektrodenaktivmaterialschicht, 310: Separator, 500: Sekundärbatterie, 501: Positivelektrodenstromkollektor, 502: Positivelektrodenaktivmaterialschicht, 503: Positivelektrode, 504: Negativelektrodenstromkollektor, 505: Negativelektrodenaktivmaterialschicht, 506: Negativelektrode, 507: Separator, 508: Elektrolytlösung, 509: Außenteil, 510: Positivelektrodenanschlusselektrode, 511: Negativelektrodenanschlusselektrode, 600: Sekundärbatterie, 601: Positivelektrodenkappe, 602: Batteriedose, 603: Positivelektrodenanschluss, 604: Positivelektrode, 605: Separator, 606: Negativelektrode, 607: Negativelektrodenanschluss, 608: Isolierplatte, 609: Isolierplatte, 611: PTC-Element, 612: Sicherheitsventil-Mechanismus, 900: Leiterplatte, 910: Etikett, 911: Anschluss, 912: Schaltung, 913: Sekundärbatterie, 914: Antenne, 915: Dichtungsmittel, 916: Schicht, 917: Schicht, 918: Antenne, 920: Anzeigevorrichtung, 921: Sensor, 922: Anschluss, 930: Gehäuse, 930a: Gehäuse, 930b: Gehäuse, 931: Negativelektrode, 932: Positivelektrode, 933: Separator, 950: gewickeltes Teil, 951: Anschluss, 952: Anschluss, 980: Sekundärbatterie, 993: gewickeltes Teil, 994: Negativelektrode, 995: Positivelektrode, 996: Separator, 997: Anschlussselektrode, 998: Anschlussselektrode, 1001: Kristalldefekt, 7100: tragbare Anzeigevorrichtung, 7101: Gehäuse, 7102: Anzeigearbeitschnitt, 7103: Bedienknopf, 7104: Sekundärbatterie, 7200: tragbares Informationsendgerät, 7201: Gehäuse, 7202: Anzeigearbeitschnitt, 7203: Band, 7204: Schnalle, 7205: Bedienknopf, 7206: Eingangs-/Ausgangsanschluss, 7207: Icon, 7300: Anzeigevorrichtung, 7304: Anzeigearbeitschnitt, 7400: Mobiltelefon, 7401: Gehäuse, 7402: Anzeigearbeitschnitt, 7403: Bedienknopf, 7404: externer Verbindungsanschluss, 7405: Lautsprecher, 7406: Mikrofon, 7407: Sekundärbatterie, 7408: Anschlussselektrode, 7409: Stromkollektor, 8000: Anzeigevorrichtung, 8001: Gehäuse, 8002: Anzeigearbeitschnitt, 8003: Lautsprecherabschnitt, 8004: Sekundärbatterie, 8021: Ladegerät, 8022: Kabel, 8024: Sekundärbatterie, 8100: Beleuchtungsvorrichtung, 8101: Gehäuse, 8102: Lichtquelle, 8103: Sekundärbatterie, 8104: Decke, 8105: Wand, 8106: Fußboden, 8107: Fenster, 8200: Inneneinheit, 8201: Gehäuse, 8202: Luftauslass, 8203: Sekundärbatterie, 8204: Außeneinheit, 8300: elektrischer Gefrier-Kühlschrank, 8301: Gehäuse, 8302: Kühlschranktür, 8303: Gefrierschranktür, 8304: Sekundärbatterie, 8400: Fahrzeug, 8401: Scheinwerfer, 8406: Elektromotor, 8500: Fahrzeug, 8600: Motorroller, 8601: Seitenspiegel, 8602: Sekundärbatterie, 8603: Blinker, 8604: Lagereinheit unter dem Sitz, 9600: Tablet-Computer, 9625: Schalter, 9626: Schalter, 9627: Netzschalter, 9628: Bedienschalter, 9629: Halterung, 9630: Gehäuse, 9630a: Gehäuse, 9630b: Gehäuse, 9631: Anzeigearbeitschnitt, 9633: Solarzelle, 9634: Lade-/Entladesteuerschaltung, 9635: Energiespeichereinheit, 9636: Gleichstrom-Gleichstrom-Wandler, 9637: Wandler, 9640: beweglicher Abschnitt.

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

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

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

Schutzansprüche

1. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Sauerstoffs des Magnesiumoxids durch Fluor substituiert ist,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist,
wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist,
wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und
wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

2. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Sauerstoffs des Magnesiumoxids durch Fluor substituiert ist,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist,
wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen wird,
wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und
wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

3. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist, wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei eine Verteilung von Fluor mit einer Verteilung von Magnesium in dem Positivelektrodenaktivmaterial überlappt,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist,
wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist,

wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und
wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

4. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei eine Verteilung von Fluor mit einer Verteilung von Magnesium in dem Positivelektrodenaktivmaterial überlappt,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist,
wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen wird,
wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und
wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

5. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Magnesiums des Magnesiumoxids an Fluor gebunden ist,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist,
wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist,
wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und
wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

6. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Magnesiums des Magnesiumoxids an Fluor gebunden ist,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist,
wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen

wird,

wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und
wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

7. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Sauerstoffs in dem zweiten Bereich durch Fluor substituiert ist, wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist,
wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist,
wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und
wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

8. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Sauerstoffs in dem zweiten Bereich durch Fluor substituiert ist,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist,
wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen wird,
wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und
wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

9. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei eine Verteilung von Fluor mit einer Verteilung von Magnesium in dem Positivelektrodenaktivmaterial überlappt,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist,
wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis

einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist, wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

10. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst, wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist, wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist, wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist, wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist, wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist, wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist, wobei eine Verteilung von Fluor mit einer Verteilung von Magnesium in dem Positivelektrodenaktivmaterial überlappt, wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist, wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist, wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen wird, wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

11. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst, wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist, wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist, wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist, wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist, wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist, wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist, wobei ein Teil des Magnesiums in dem zweiten Bereich an Fluor gebunden ist, wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist, wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist, wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist, wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist, wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

12. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst, wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist, wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich, einen zweiten Bereich und einen dritten Bereich aufweist, wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist, wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist, wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist, wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist, wobei ein Teil des Magnesiums in dem zweiten Bereich an Fluor gebunden ist, wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist, wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist, wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen

wird,

wobei der dritte Bereich ein Zersetzungsprodukt eines Elektrolyten aufweist, und
wobei der dritte Bereich in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

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

wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,

wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,

wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,

wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,

wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,

wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,

wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,

wobei ein Teil des Sauerstoffs des Magnesiumoxids durch Fluor substituiert ist,

wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,

wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist,

wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist, und

wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist.

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

wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,

wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,

wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,

wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,

wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,

wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,

wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,

wobei ein Teil des Sauerstoffs des Magnesiumoxids durch Fluor substituiert ist,

wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,

wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist, und

wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen wird.

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

wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,

wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,

wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,

wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,

wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,

wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,

wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,

wobei eine Verteilung von Fluor mit einer Verteilung von Magnesium in dem Positivelektrodenaktivmaterial überlappt,

wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,

wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist,

wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist, und

wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist.

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

wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,

wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,

wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei eine Verteilung von Fluor mit einer Verteilung von Magnesium in dem Positivelektrodenaktivmaterial überlappt,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist, und
wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen wird.

17. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Magnesiums des Magnesiumoxids an Fluor gebunden ist,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist, und
wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist.

18. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, CoO(II) und Magnesiumoxid aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Magnesiums des Magnesiumoxids an Fluor gebunden ist,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist, und
wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen wird.

19. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Sauerstoffs in dem zweiten Bereich durch Fluor substituiert ist,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,

wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist, und wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist.

20. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Sauerstoffs in dem zweiten Bereich durch Fluor substituiert ist, wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist, und
wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen wird.

21. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei eine Verteilung von Fluor mit einer Verteilung von Magnesium in dem Positivelektrodenaktivmaterial überlappt,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist, und
wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist.

22. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei eine Verteilung von Fluor mit einer Verteilung von Magnesium in dem Positivelektrodenaktivmaterial überlappt,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist, und
wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen wird.

23. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,

wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Magnesiums in dem zweiten Bereich an Fluor gebunden ist,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist,
wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist, und
wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist.

24. Lithiumionen-Sekundärbatterie, die eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und eine Elektrolytlösung umfasst,
wobei die Positivelektrode ein Positivelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei die Negativelektrode ein Negativelektrodenaktivmaterial aufweist,
wobei das Positivelektrodenaktivmaterial einen ersten Bereich und einen zweiten Bereich aufweist,
wobei der erste Bereich Lithiumkobaltoxid aufweist,
wobei der erste Bereich eine geschichtete Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei der zweite Bereich Fluor, Kobalt und Magnesium aufweist,
wobei der zweite Bereich eine Steinsalz-Kristallstruktur aufweist,
wobei ein Teil des Magnesiums in dem zweiten Bereich an Fluor gebunden ist,
wobei der erste Bereich einen ersten Analysepunkt und der zweite Bereich einen zweiten Analysepunkt aufweist,
wobei ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im zweiten Analysepunkt größer als ein Anteil an zweiwertigem Kobalt im ersten Analysepunkt ist, und
wobei der Anteil an zweiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen wird.

25. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei ein Verhältnis einer Konzentration von Magnesium zu einer Konzentration von Fluor $Mg:F=y:1$ ($3 < y < 5$) (Atomverhältnis) beträgt, wenn eine XPS-Analyse an einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials durchgeführt wird.

26. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24,
wobei die Elektrolytlösung einen Elektrolyt aufweist, der Lithiumhexafluorophosphat umfasst, und
wobei die Elektrolytlösung Ethylenkarbonat, Diethylenkarbonat und Vinylenkarbonat aufweist.

27. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei die Elektrolytlösung Vinylenkarbonat aufweist.

28. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei die Elektrolytlösung Ethylenkarbonat und Diethylenkarbonat in einem Volumenverhältnis von 3:7 und 2 Gew.-% Vinylenkarbonat aufweist.

29. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei eine durch Röntgenphotonenspektroskopie gemessene Peakposition einer Bindungsenergie von Fluor in dem Positivelektrodenaktivmaterial 682 eV oder mehr und weniger als 685 eV beträgt.

30. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei der zweite Bereich ein Bereich ist, der sich von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe erstreckt, in der bei einer EDX-Analyse des Positivelektrodenaktivmaterials eine Konzentration von Magnesium in einer Tiefenrichtung 1/5 eines maximalen Peaks der Konzentration von Magnesium beträgt.

31. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei sich ein Peak einer Konzentration von Fluor in einem Bereich befindet, der sich bei einer EDX-Analyse des Positivelektrodenaktivmaterials von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 1 nm erstreckt.

32. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, und 24,

wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des zweiten Analysepunkts 3,8 oder mehr ist, und

wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist.

33. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, und 24,

wobei ein L_3/L_2 -Verhältnis des ersten Analysepunkts weniger als 3,8 ist, und

wobei das L_3/L_2 -Verhältnis ein durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessenes Verhältnis einer spektralen Intensität eines L_2 -Niveaus von Kobalt und eines L_3 -Niveaus von Kobalt ist.

34. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei in dem zweiten Analysepunkt der Anteil von zweiwertigem Kobalt größer ist als ein Anteil von Kobalt, der andere Wertigkeiten aufweist.

35. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24,

wobei in dem ersten Analysepunkt ein Anteil von dreiwertigem Kobalt größer ist als ein Anteil von Kobalt, der andere Wertigkeiten aufweist,

wobei in dem zweiten Analysepunkt der Anteil von zweiwertigem Kobalt größer ist als ein Anteil von Kobalt, der andere Wertigkeiten aufweist, und

wobei der Anteil von dreiwertigem Kobalt durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen wird.

36. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der dritte Bereich ein Beschichtungsfilm ist, der in Kontakt mit zumindest einem Teil des zweiten Bereichs ist.

37. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei sich ein Peak einer Konzentration von Magnesium in einem Bereich befindet, der sich bei einer EDX-Analyse des Positivelektrodenaktivmaterials von einer Oberfläche des Positivelektrodenaktivmaterials bis zu einer Tiefe von 2 nm erstreckt.

38. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei der erste Bereich weiterhin Aluminium aufweist.

39. Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 24, wobei Kristallorientierungen in dem ersten Bereich und dem zweiten Bereich im Wesentlichen miteinander ausgerichtet sind.

Es folgen 51 Seiten Zeichnungen

FIG. 1A

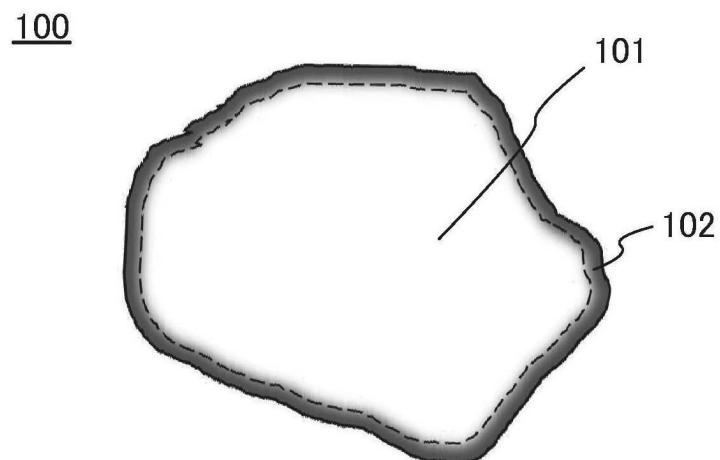


FIG. 1B

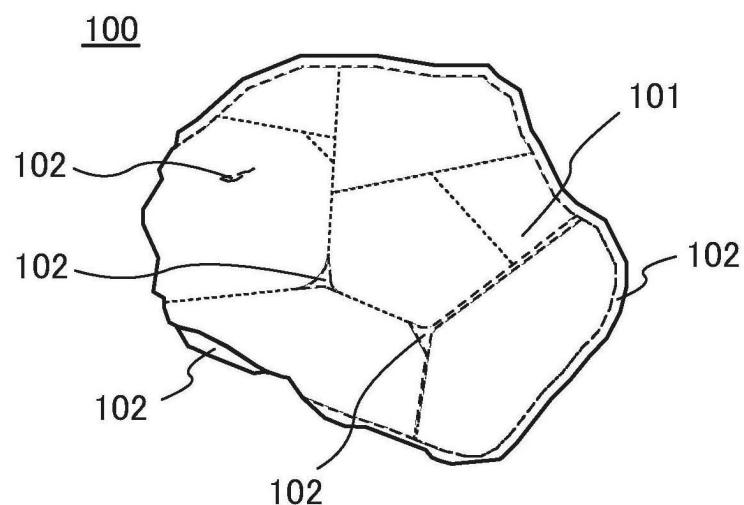


FIG. 1C

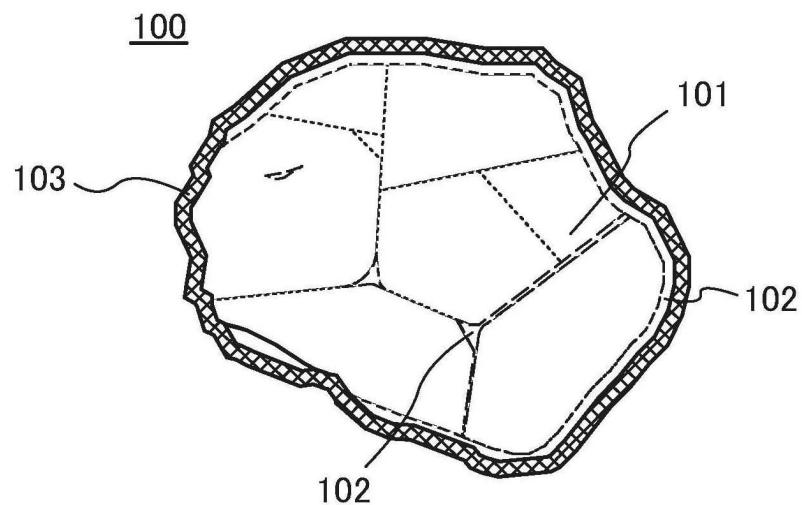


FIG. 2

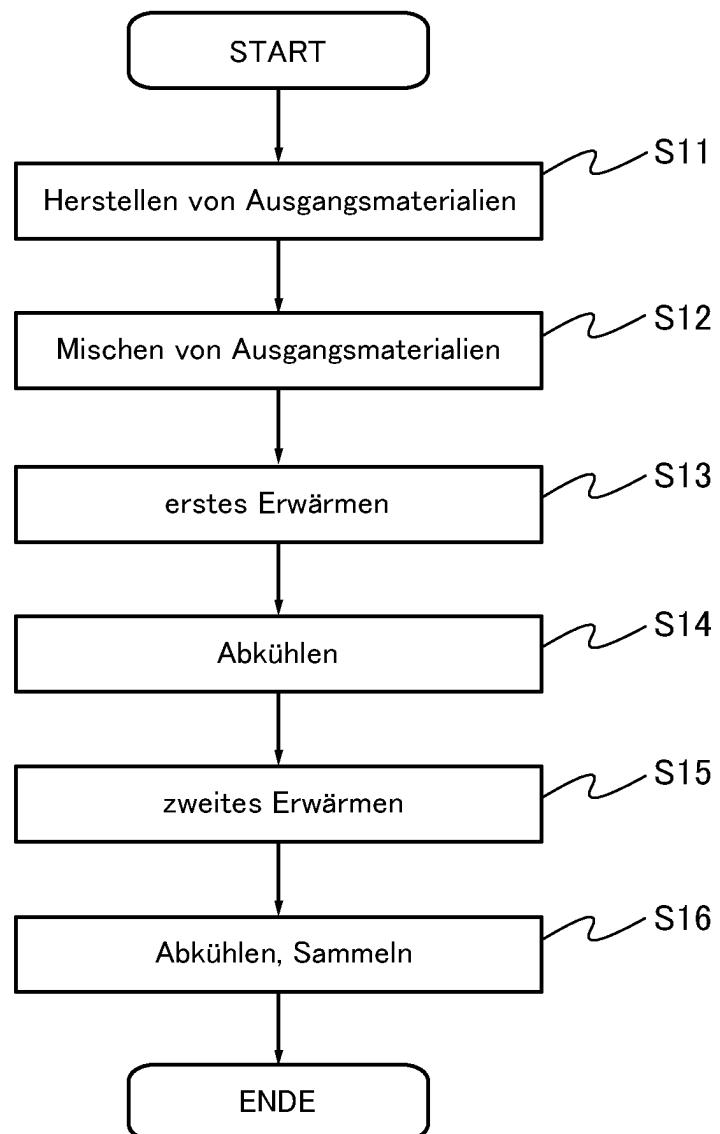


FIG. 3A

200

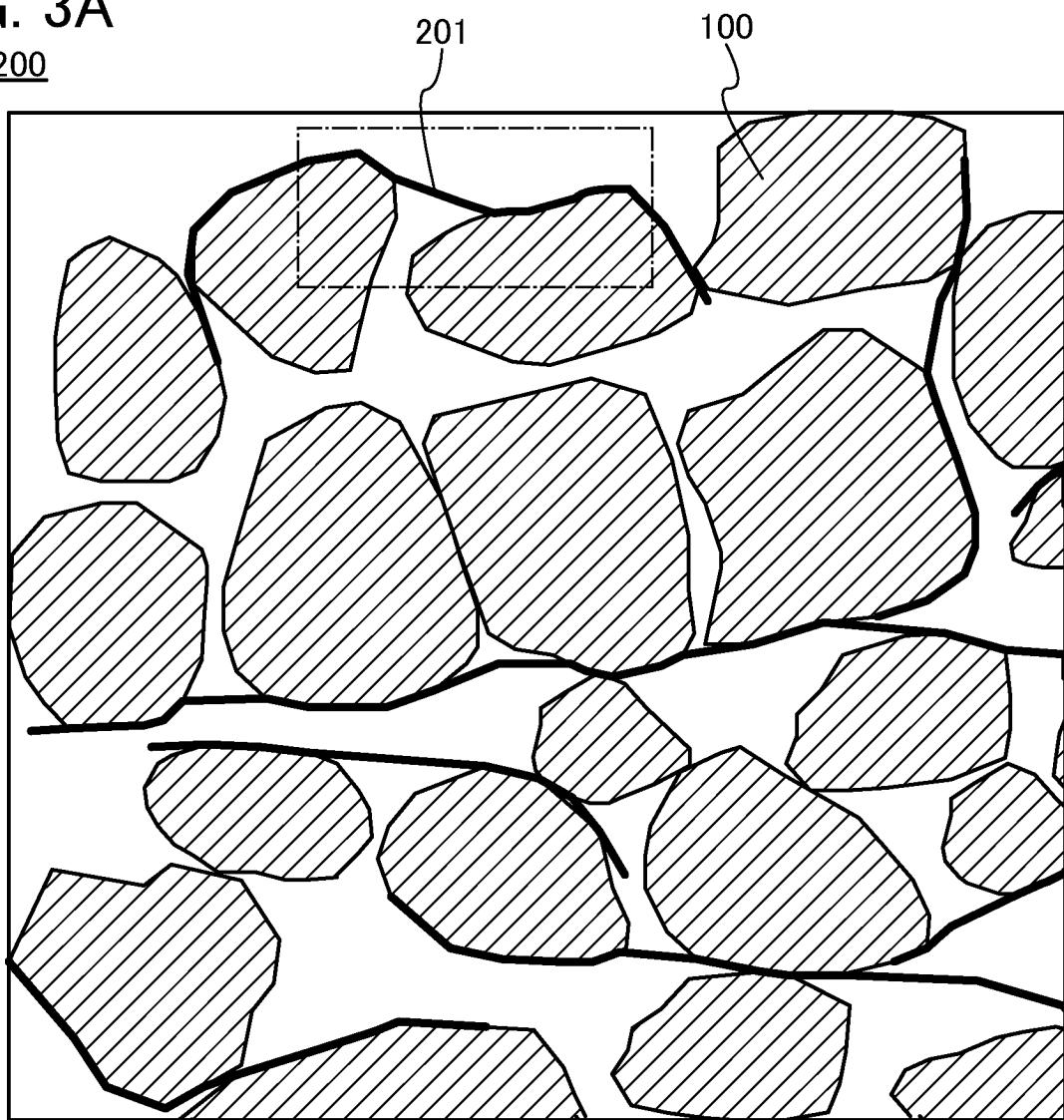


FIG. 3B

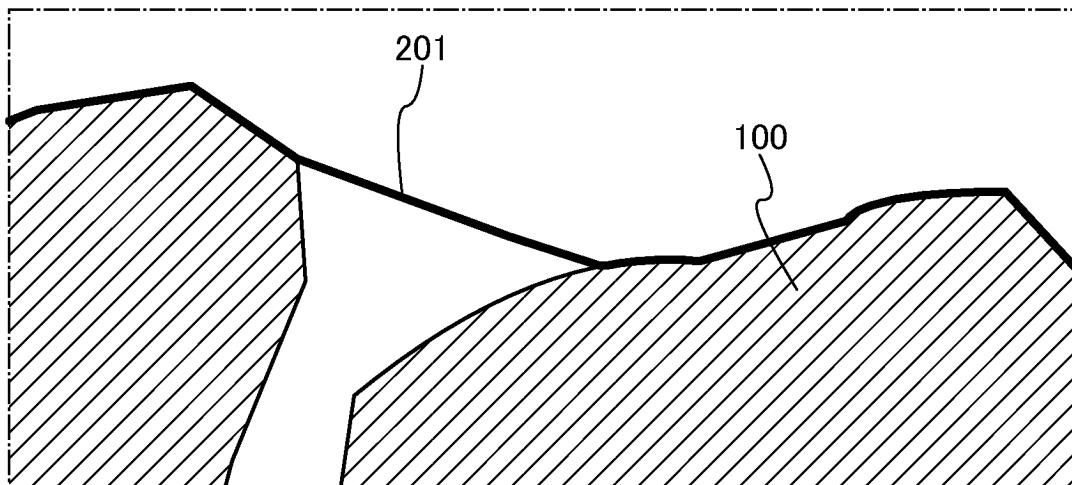


FIG. 4A

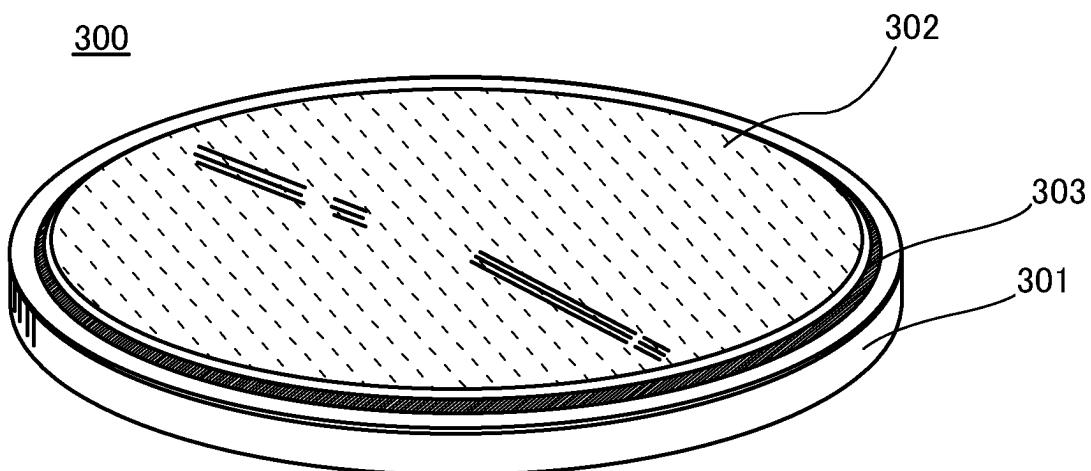


FIG. 4B

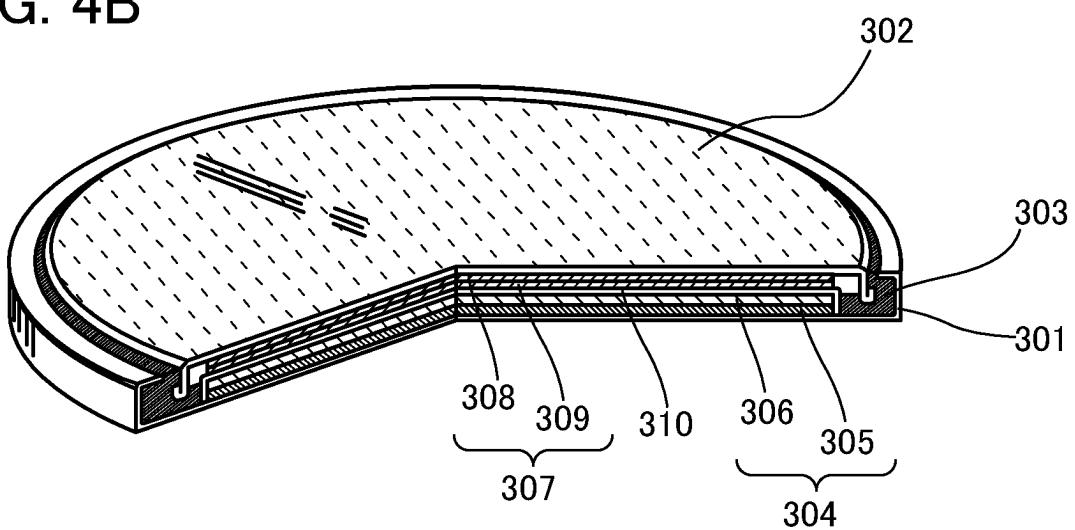


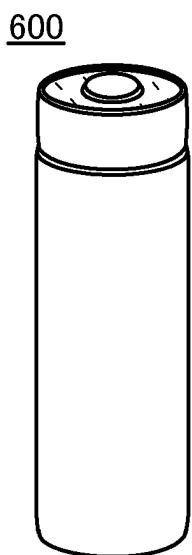
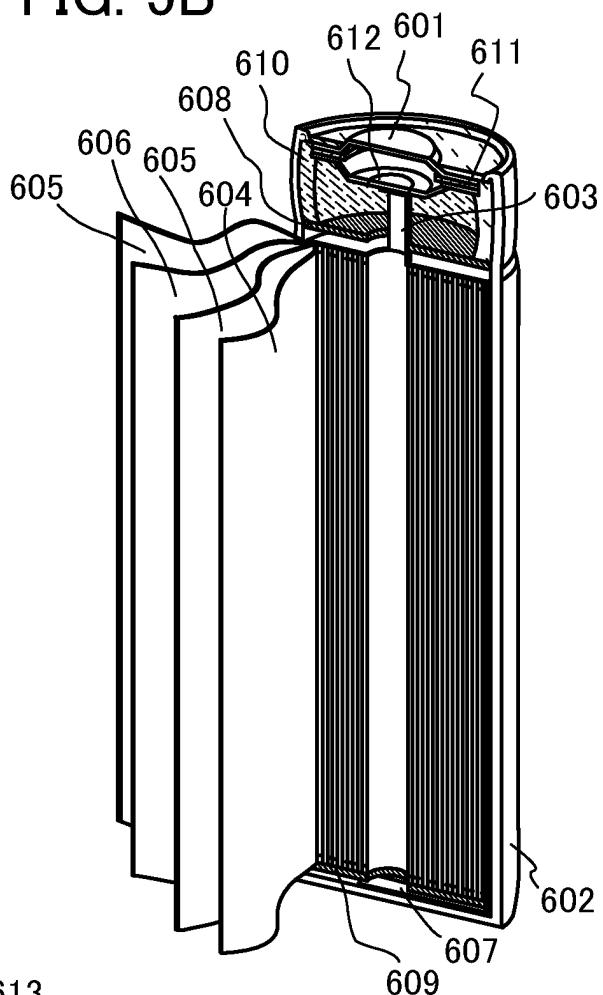
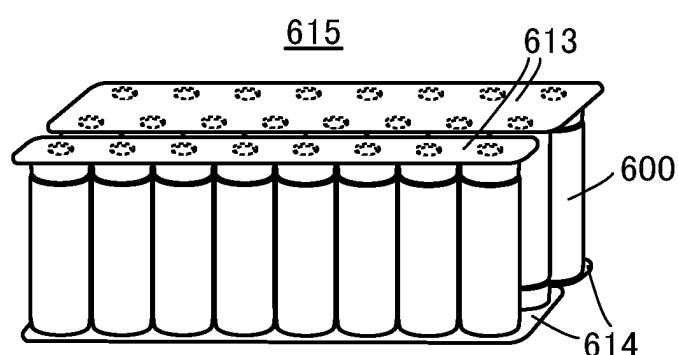
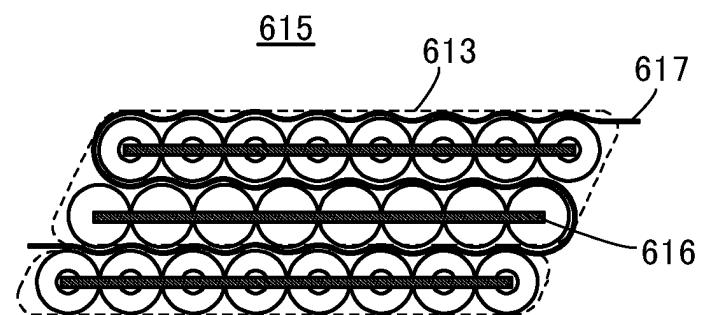
FIG. 5A**FIG. 5B****FIG. 5C****FIG. 5D**

FIG. 6A

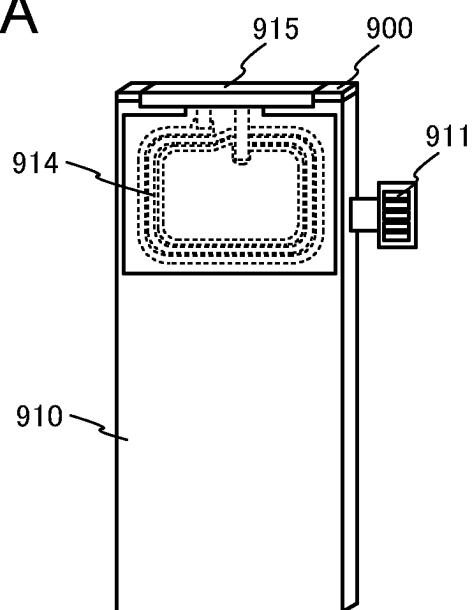


FIG. 6B

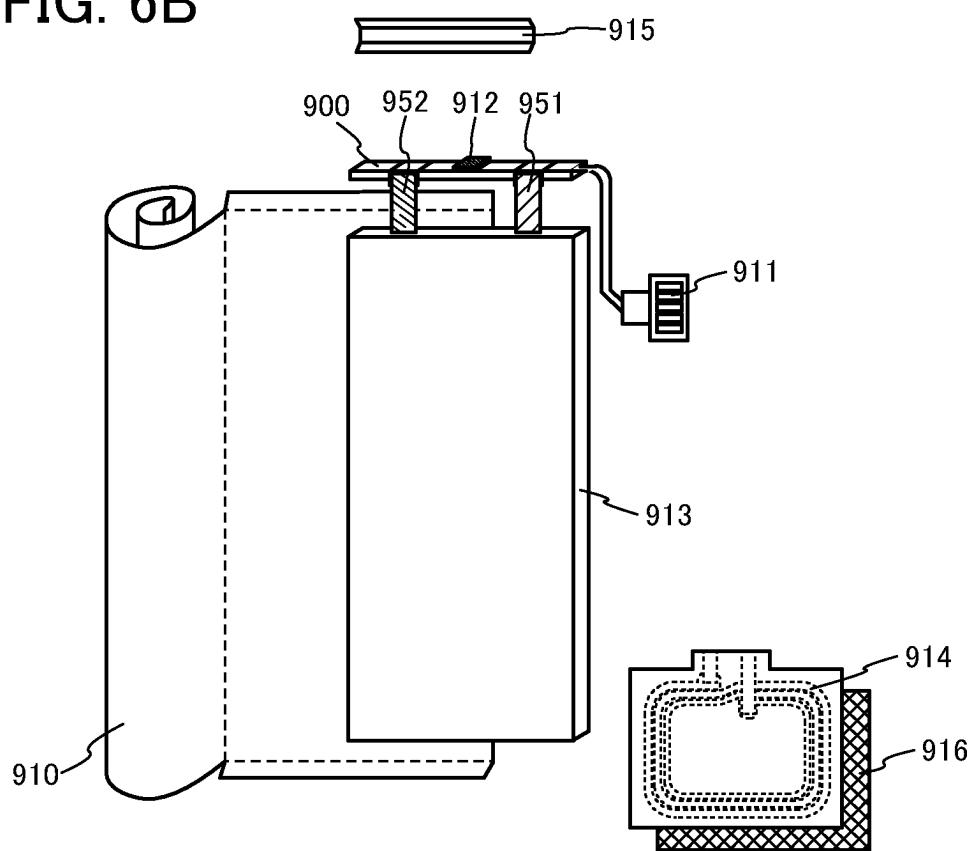


FIG. 7A1

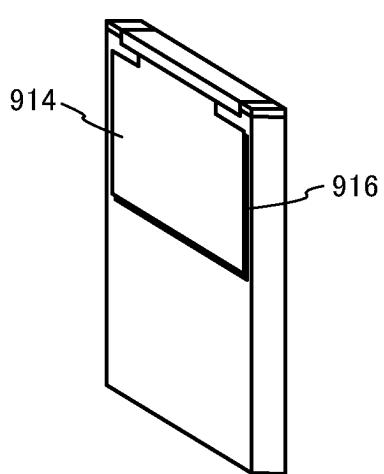


FIG. 7A2

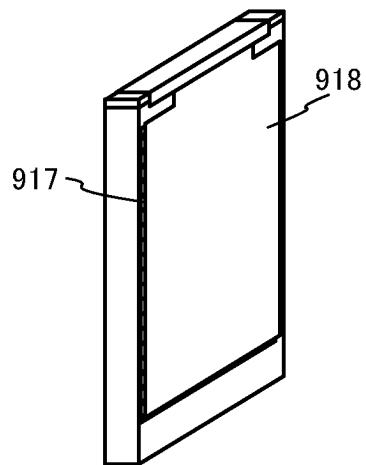


FIG. 7B1

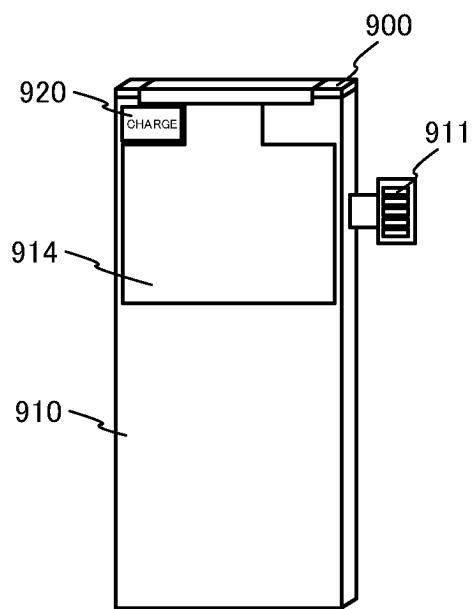


FIG. 7B2

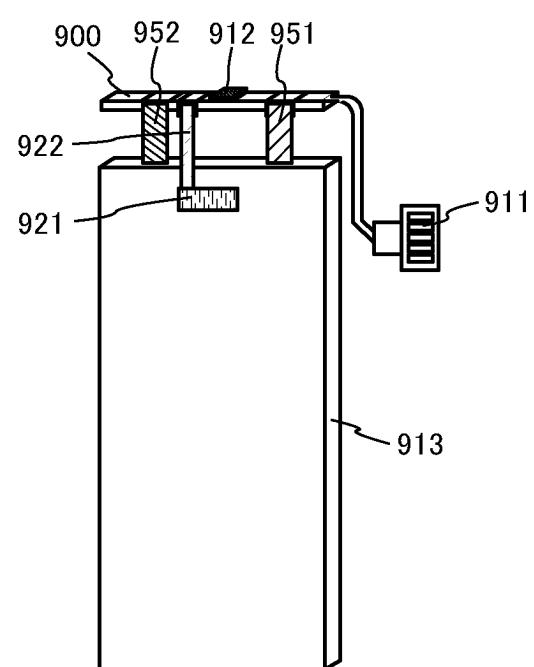


FIG. 8A

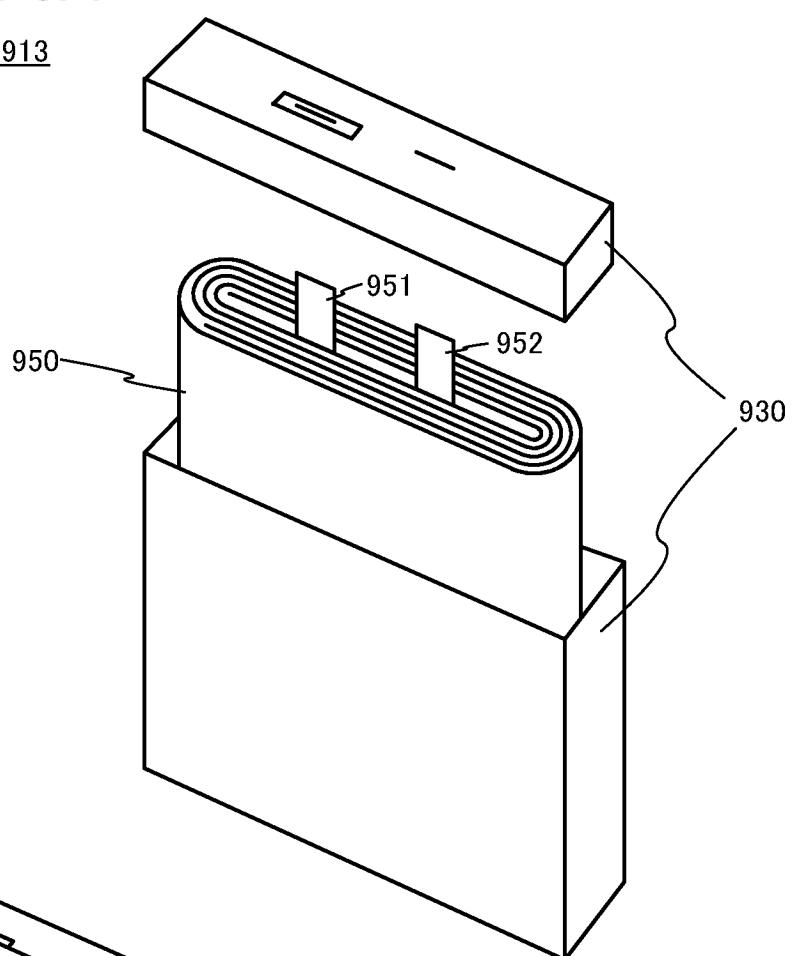


FIG. 8B

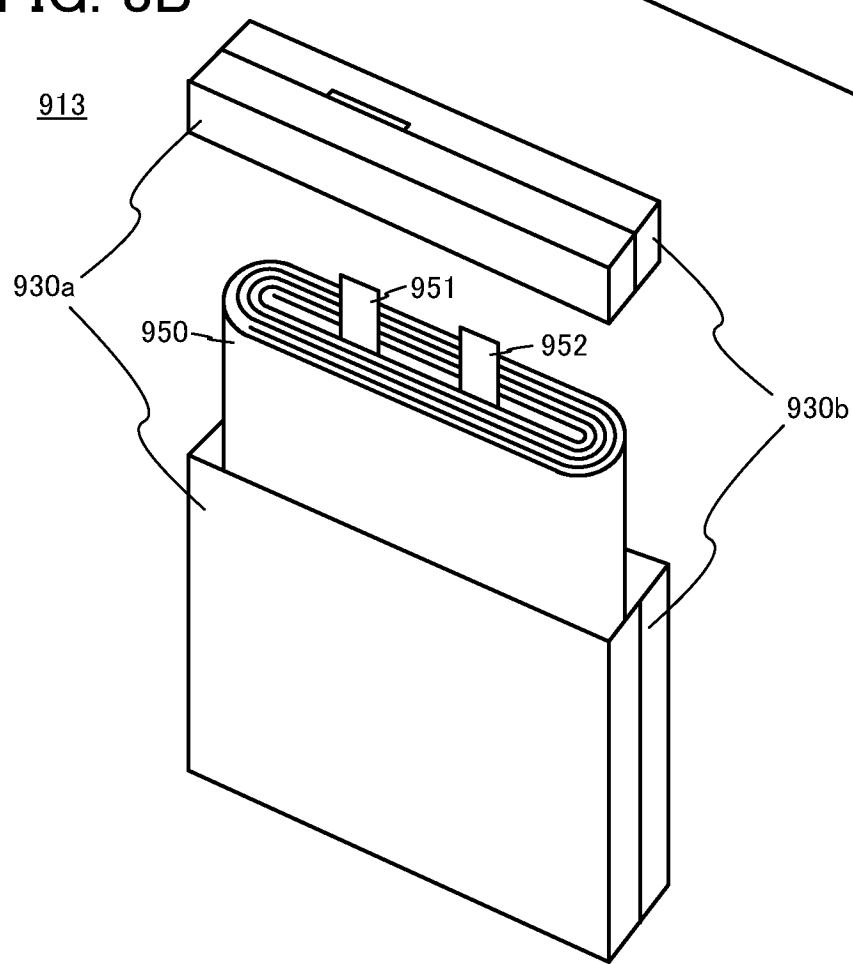


FIG. 9

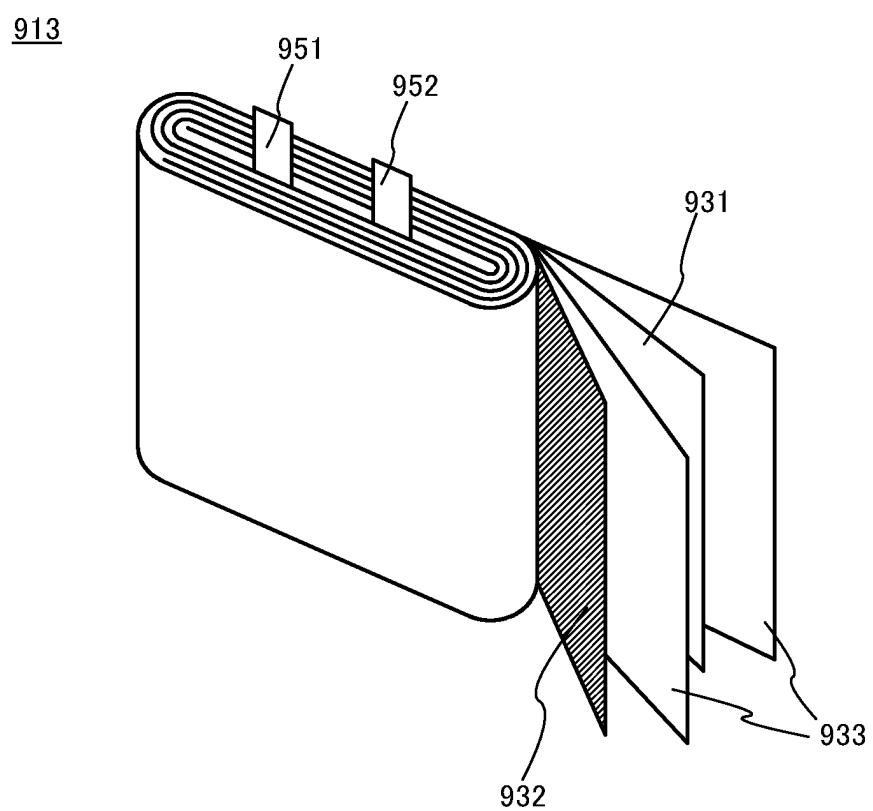


FIG. 10A

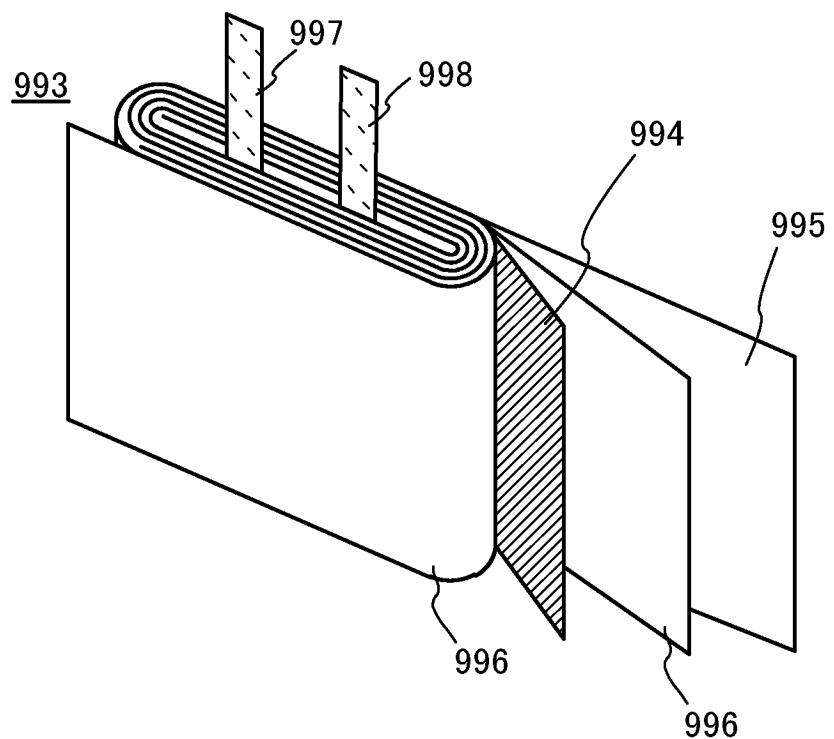


FIG. 10B

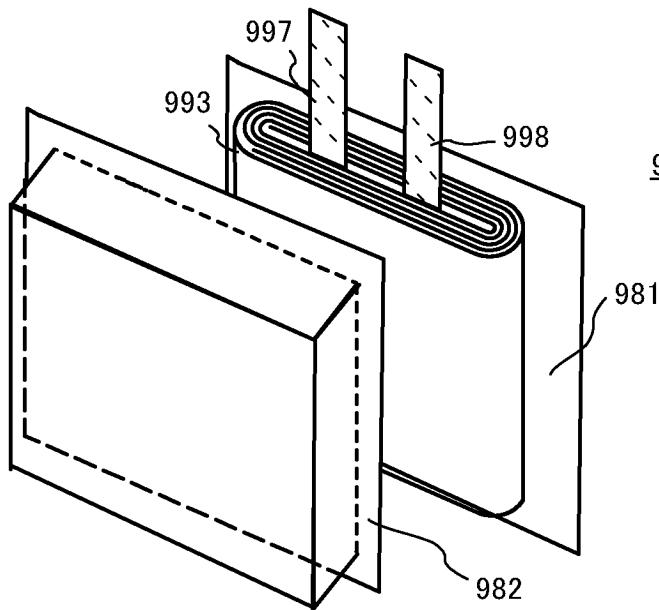


FIG. 10C

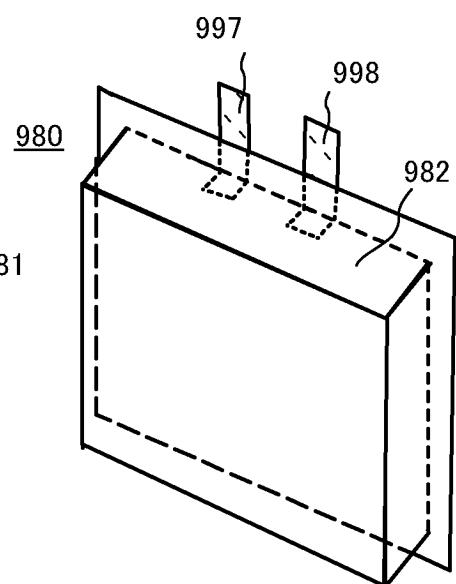


FIG. 11A

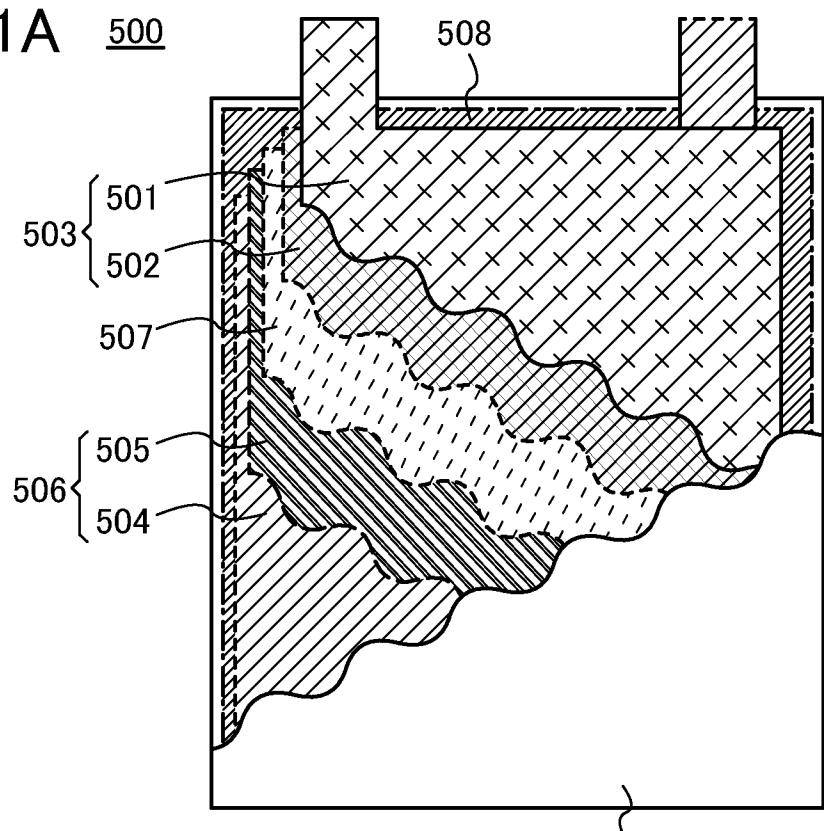


FIG. 11B

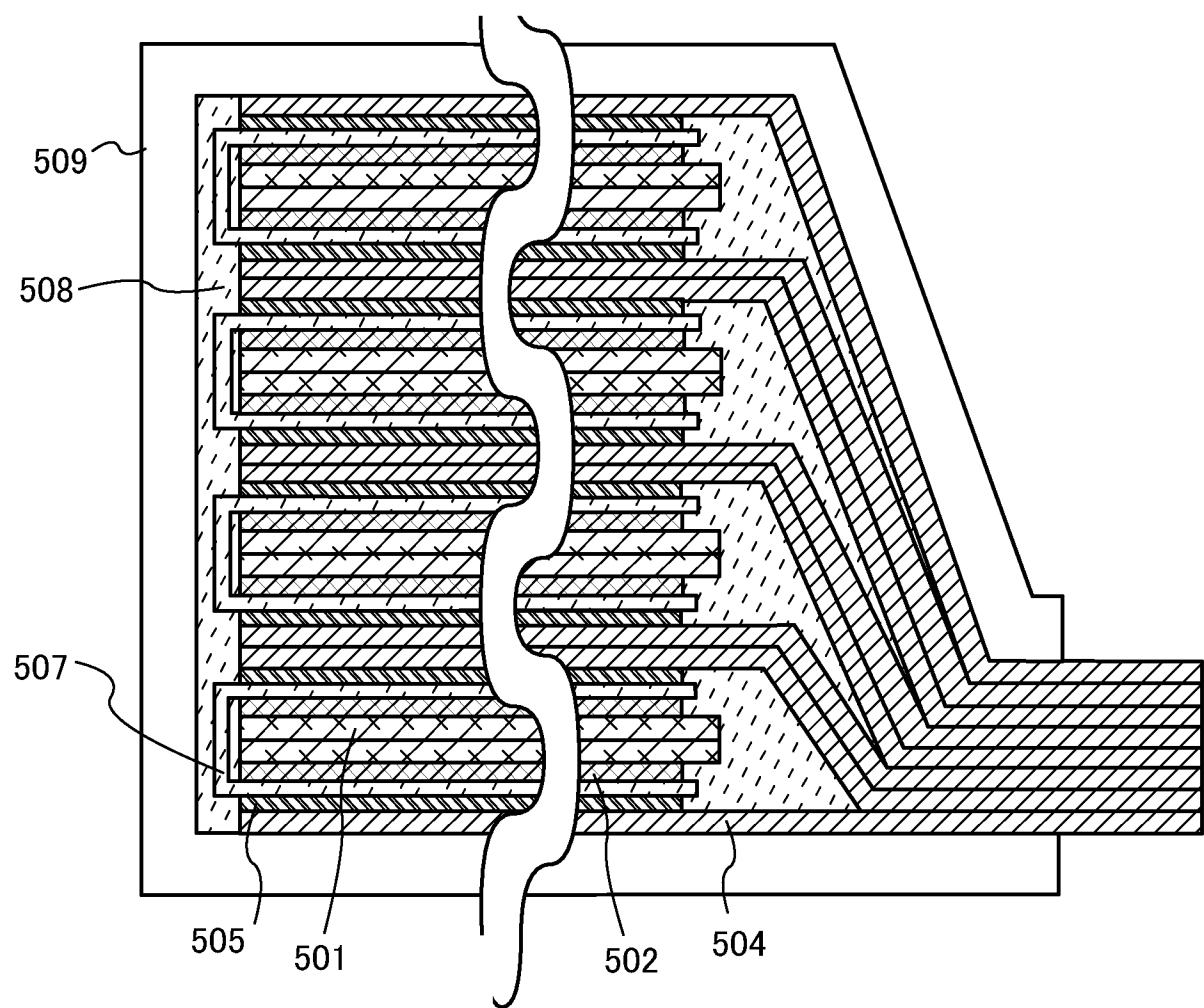


FIG. 12

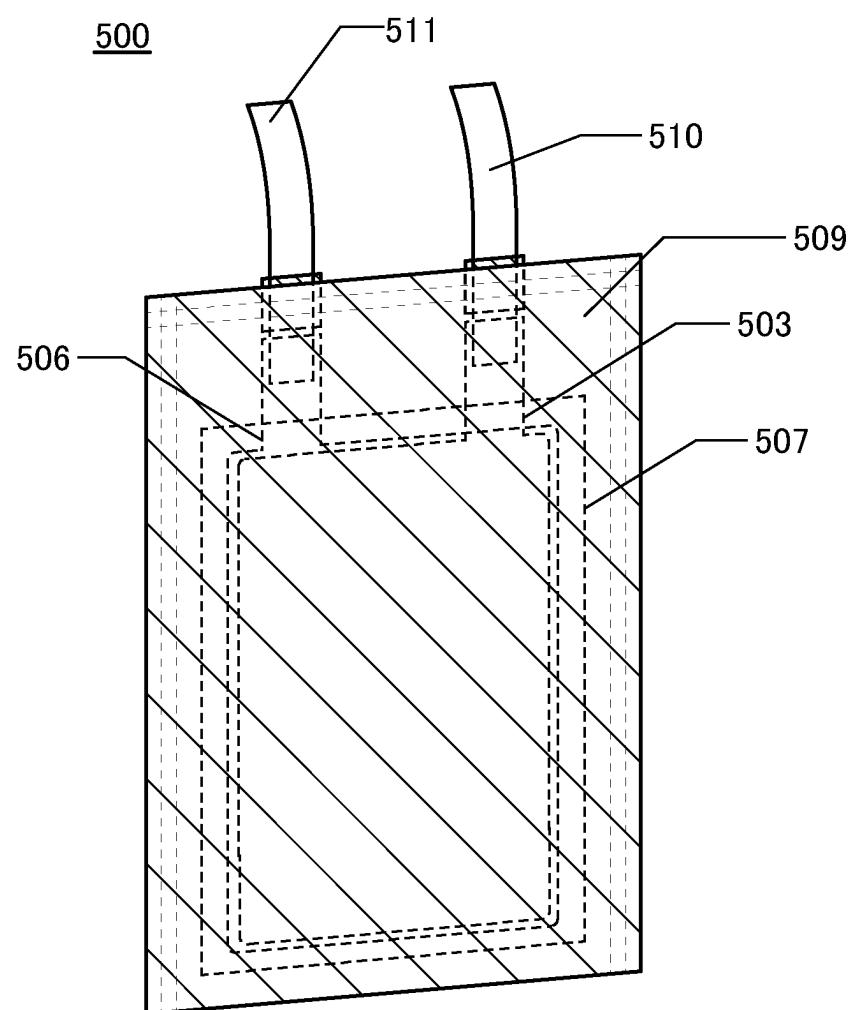


FIG. 13

500

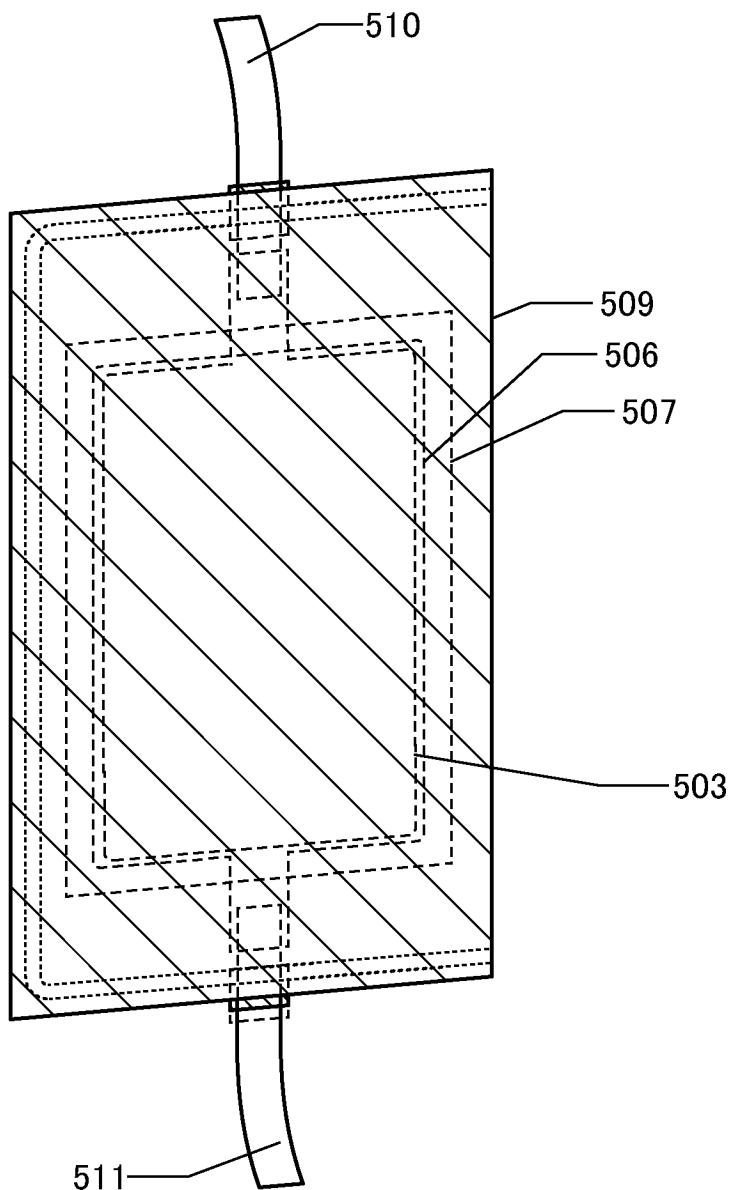


FIG. 14A

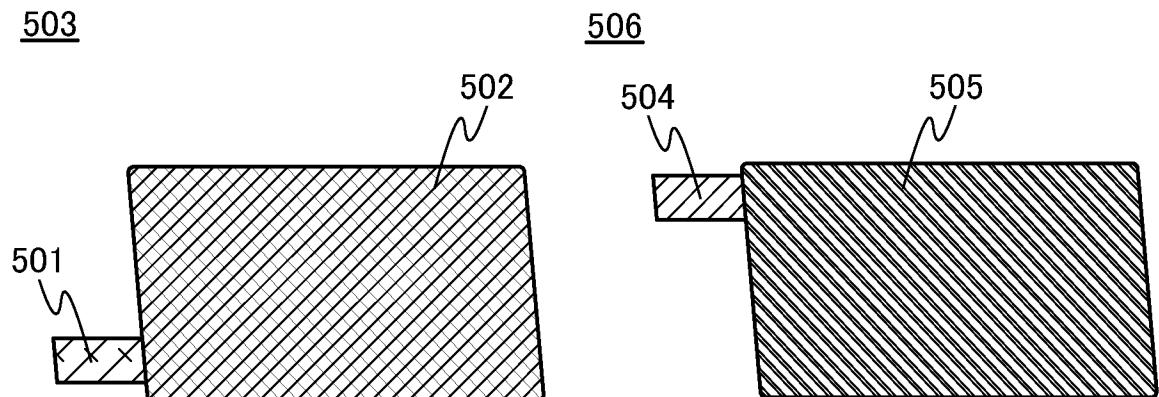


FIG. 14B

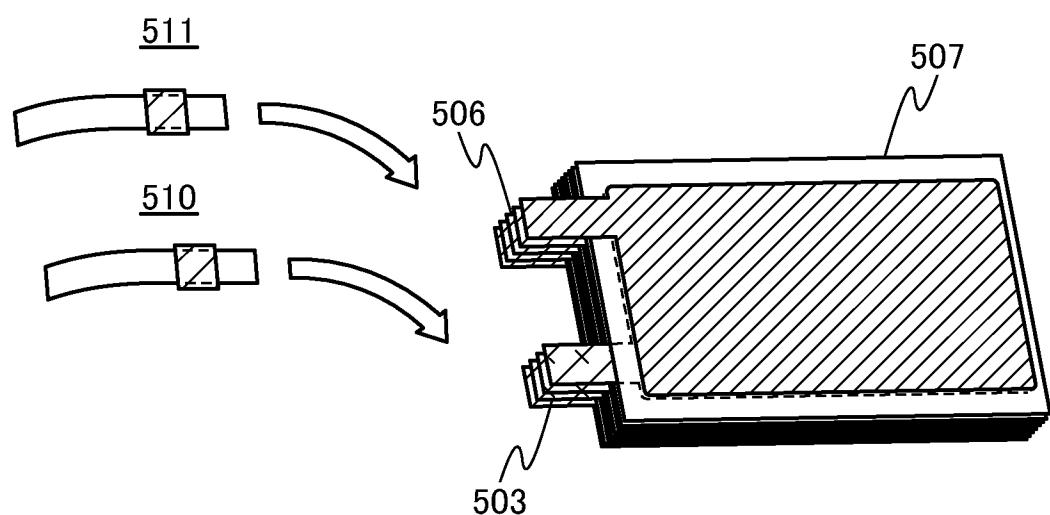


FIG. 14C

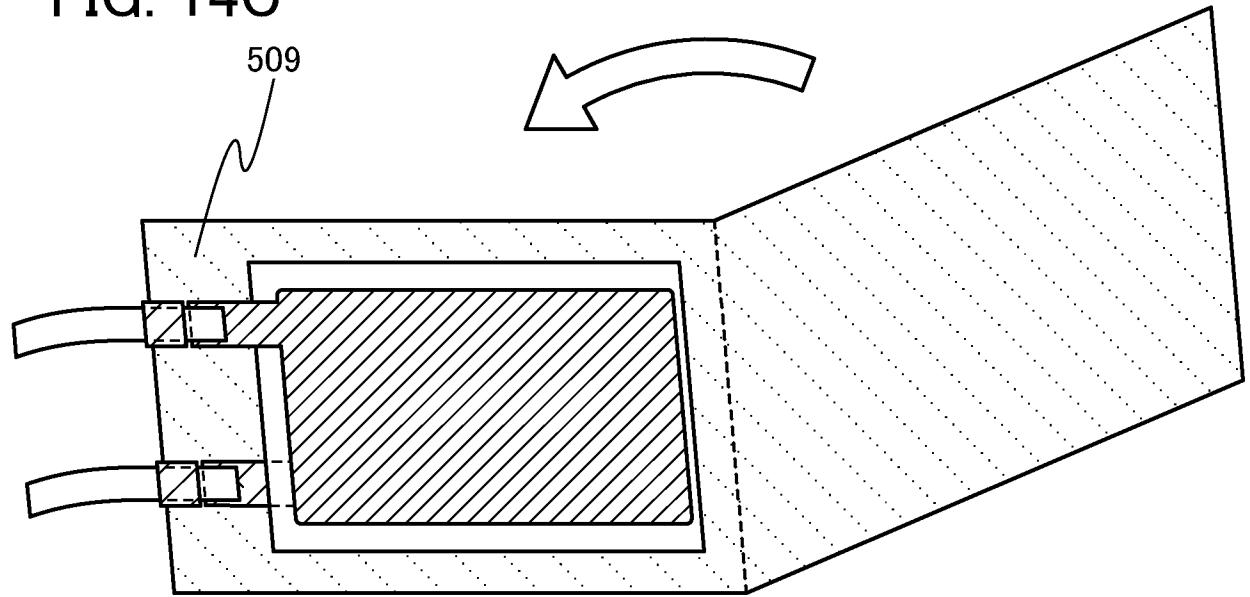


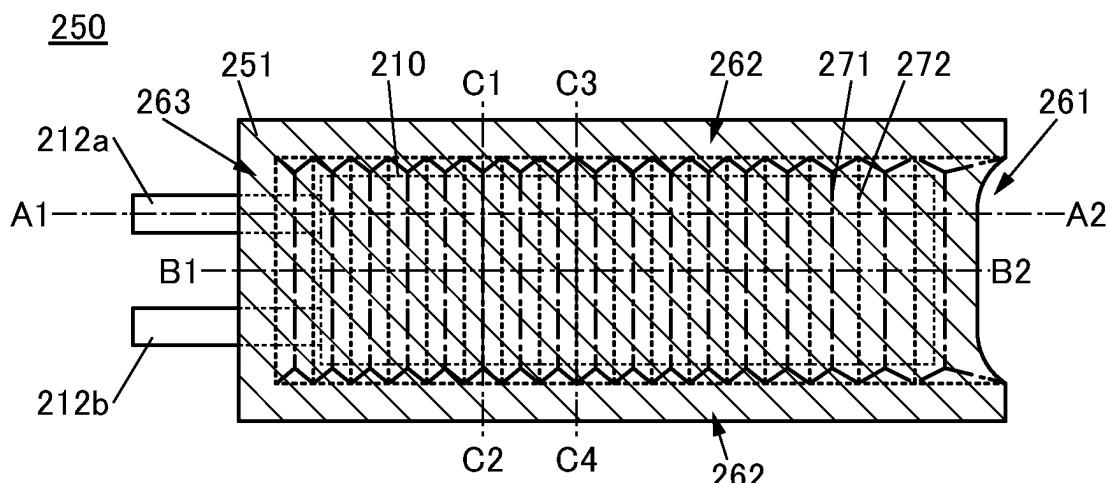
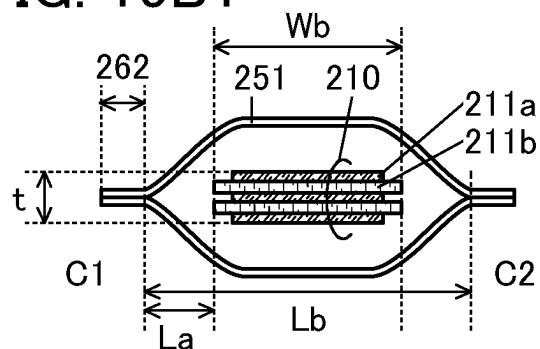
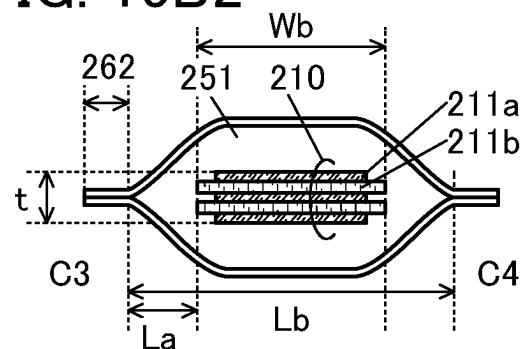
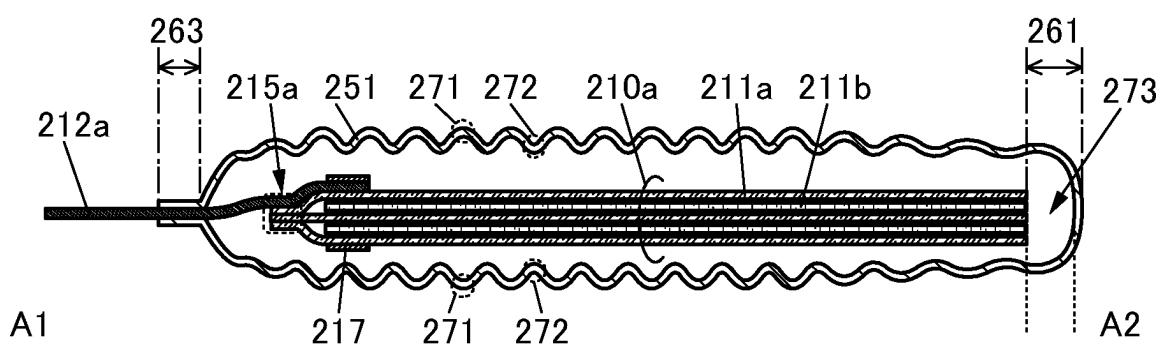
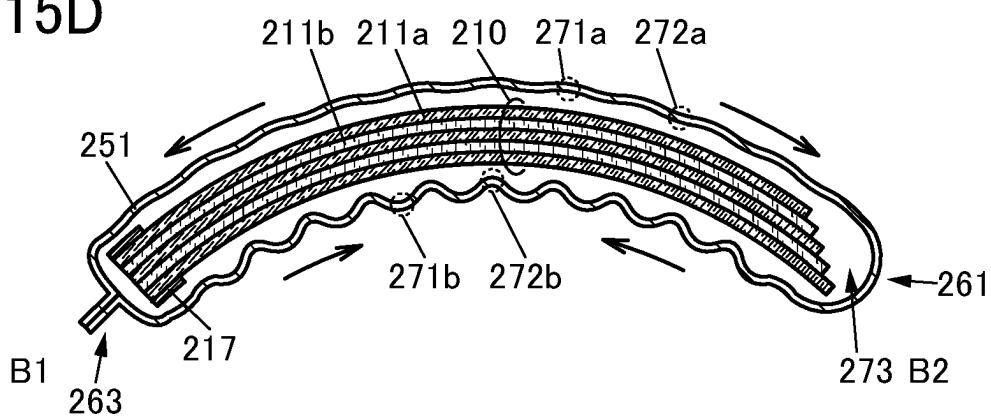
FIG. 15A**FIG. 15B1****FIG. 15B2****FIG. 15C****FIG. 15D**

FIG. 16A

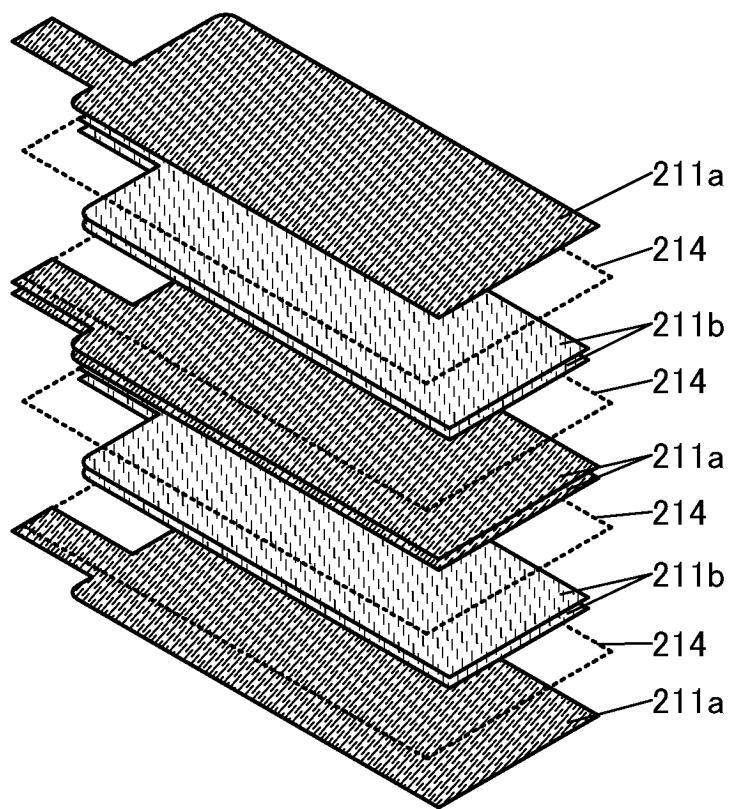


FIG. 16B

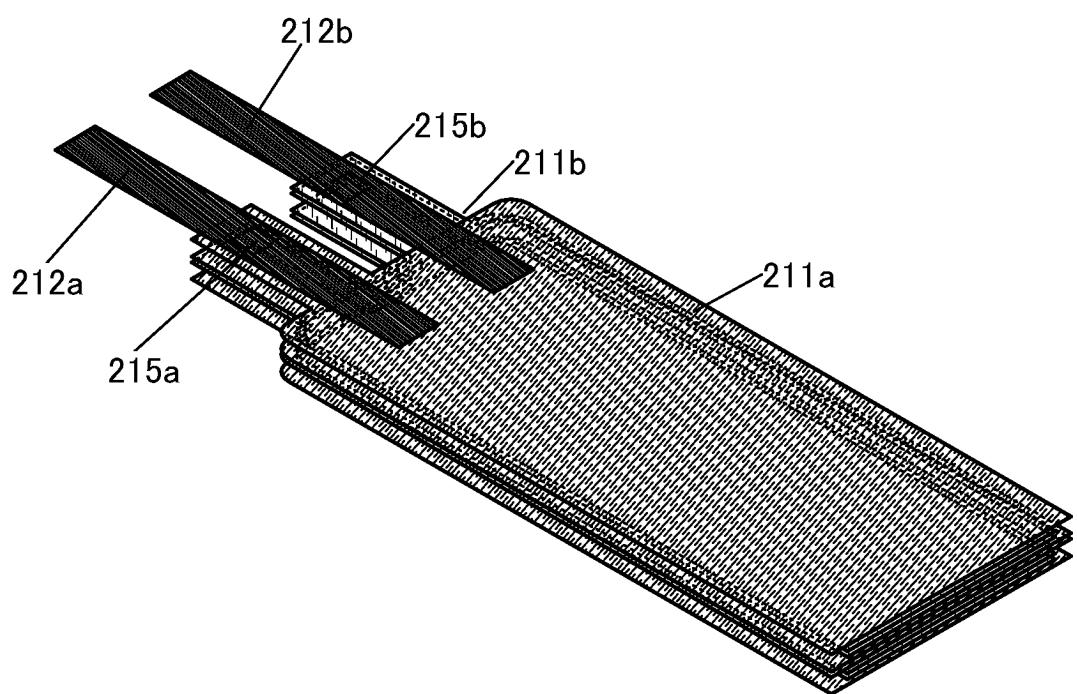


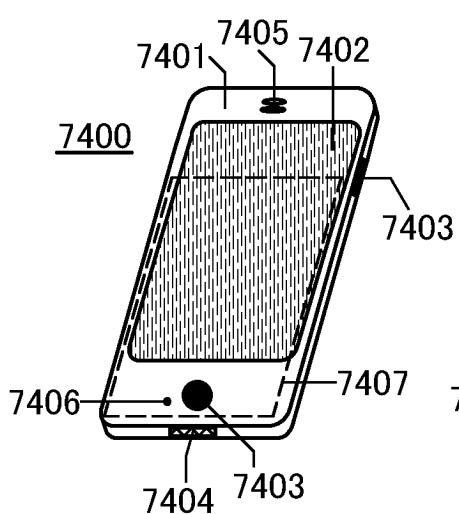
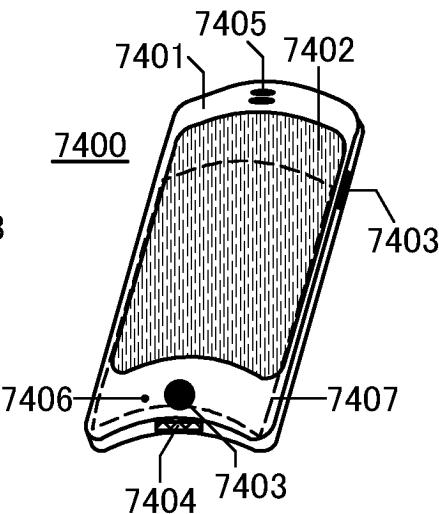
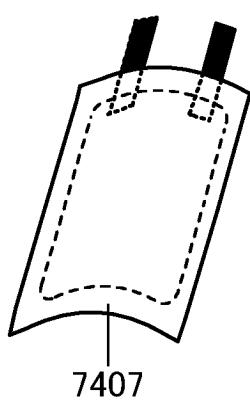
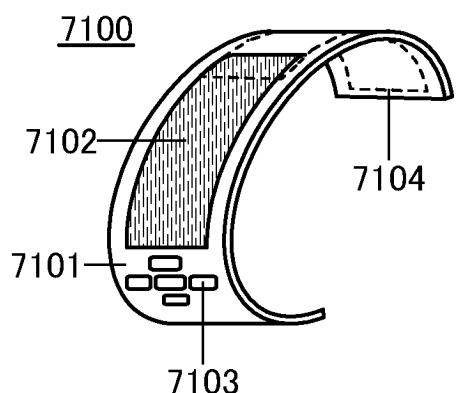
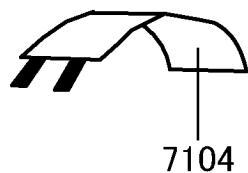
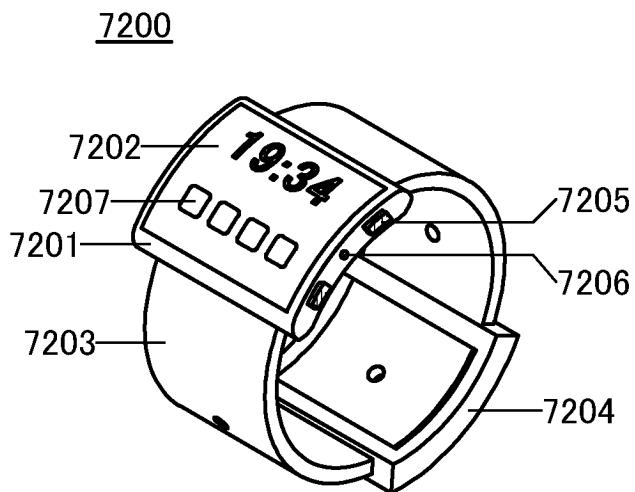
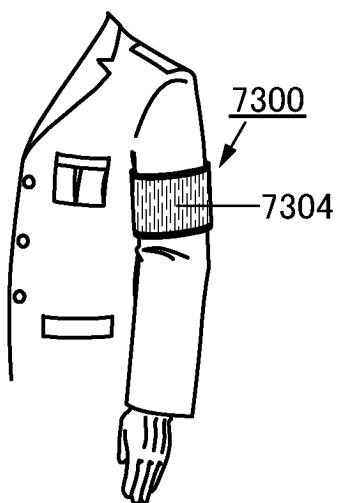
FIG. 17A**FIG. 17B****FIG. 17C****FIG. 17D****FIG. 17E****FIG. 17F****FIG. 17G**

FIG. 18A

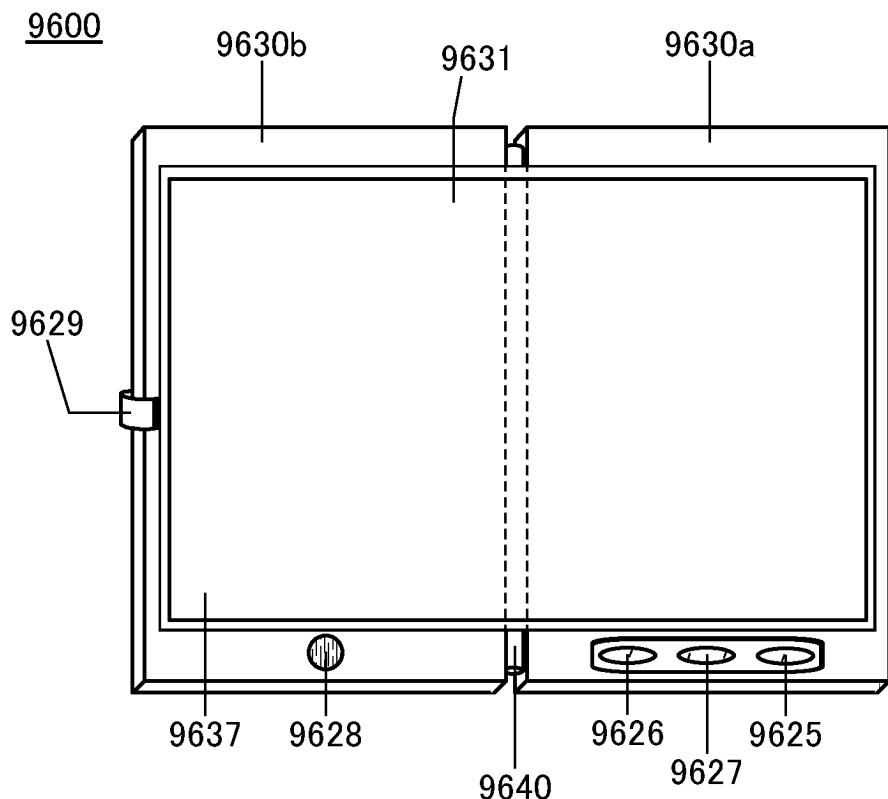


FIG. 18B

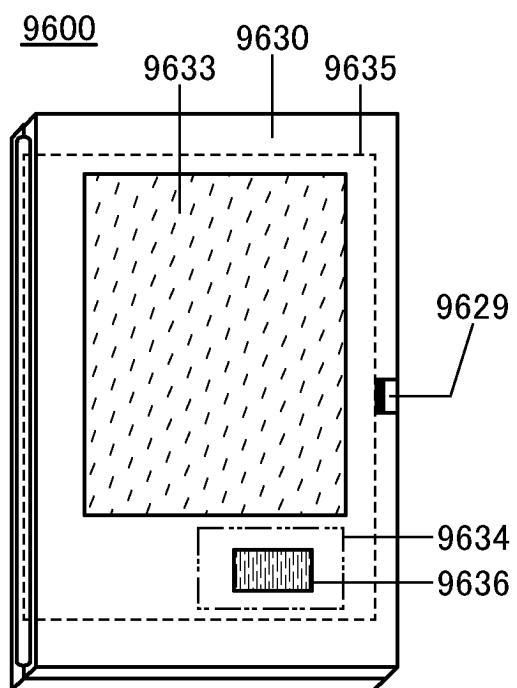
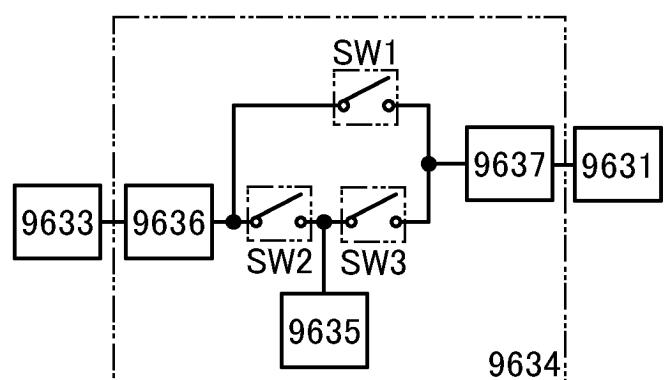


FIG. 18C



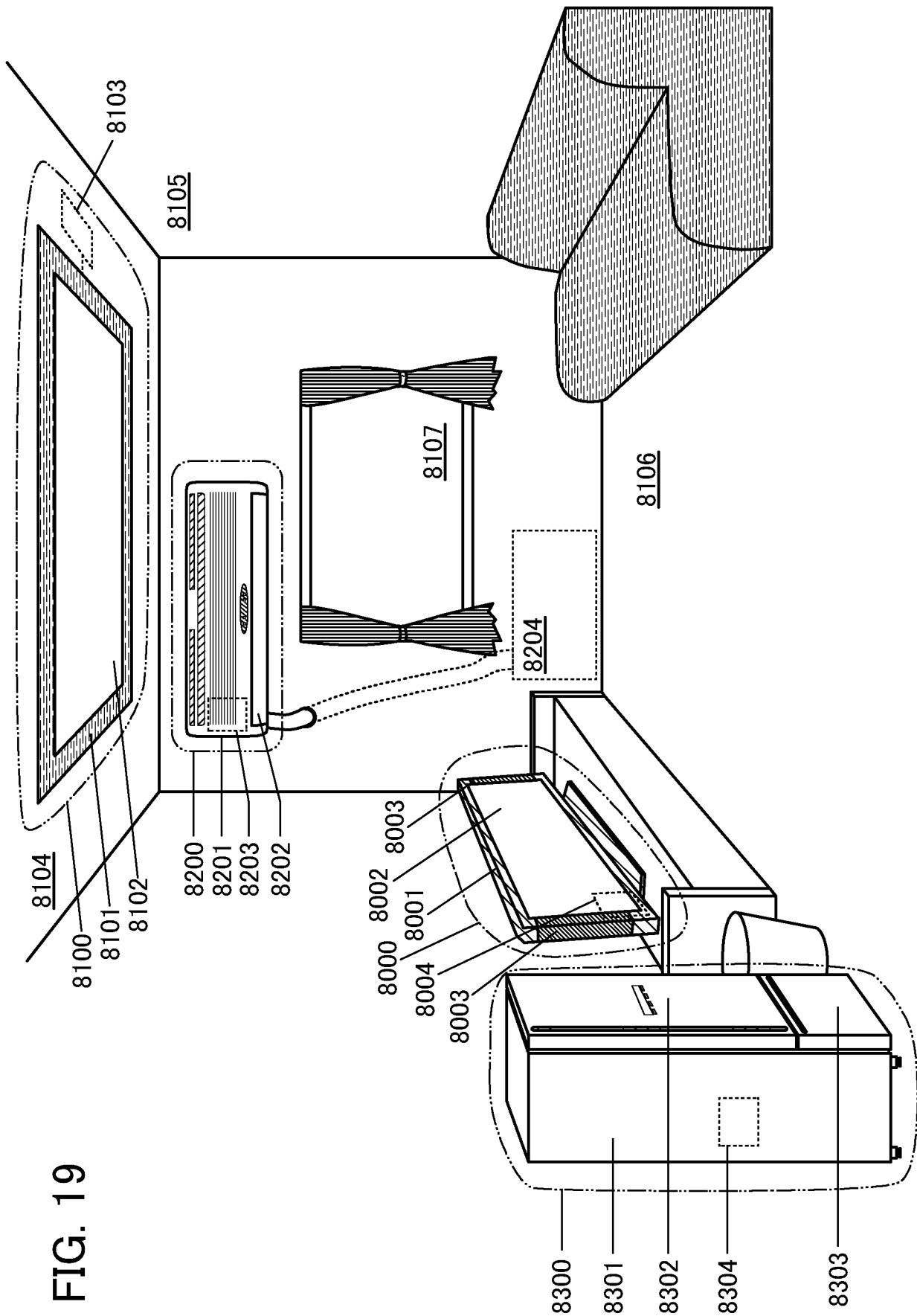


FIG. 20A

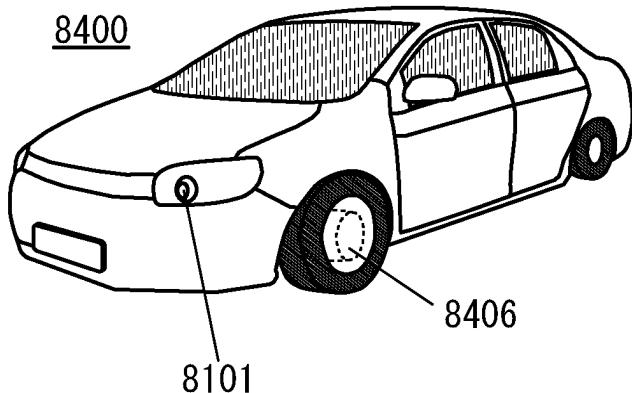


FIG. 20B

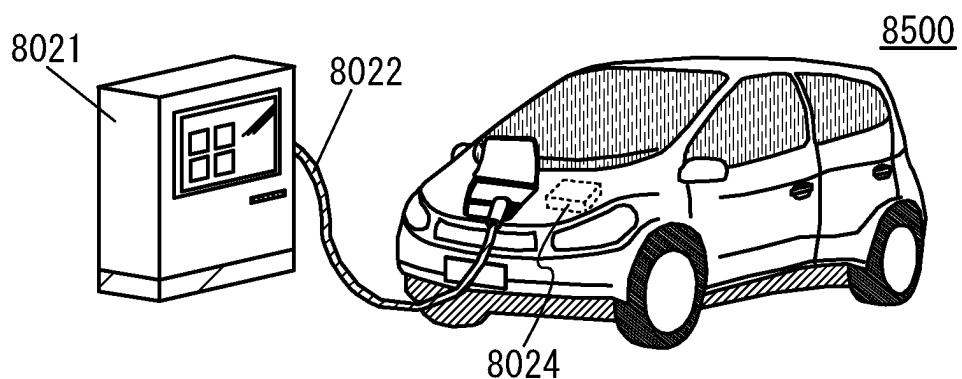


FIG. 20C

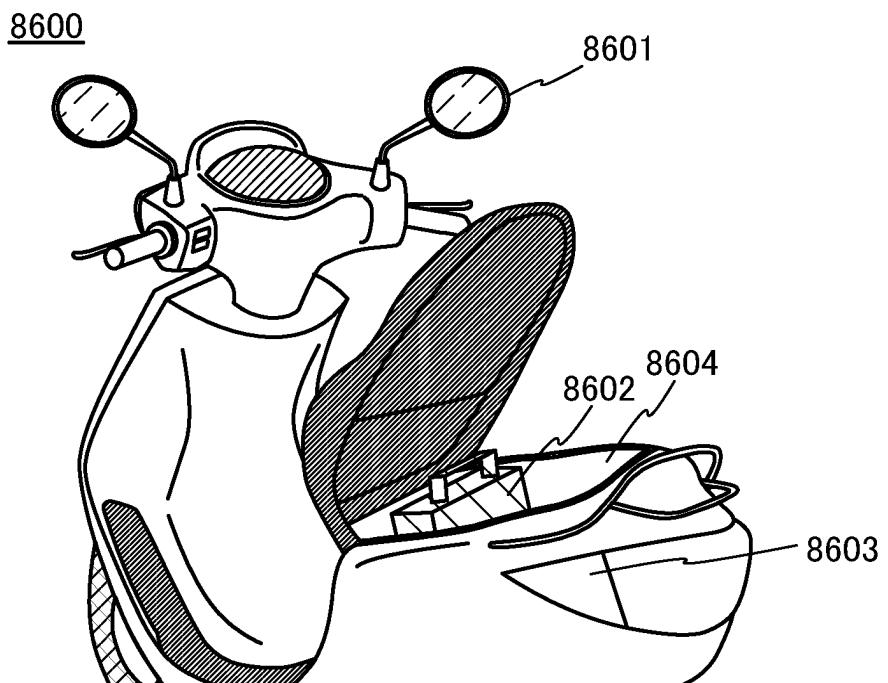


FIG. 21A

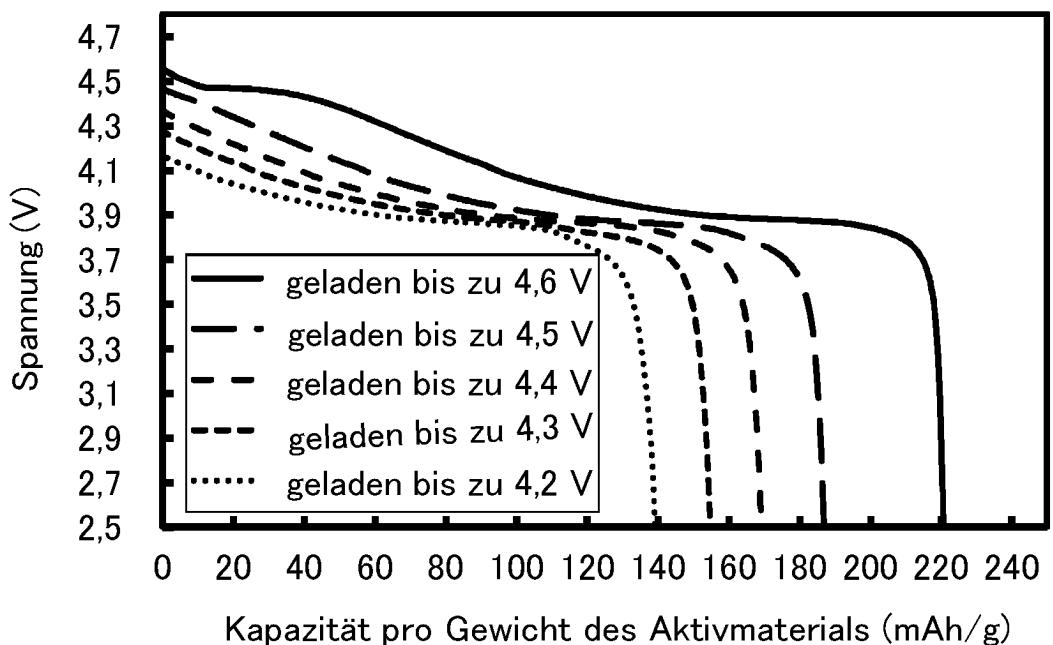


FIG. 21B

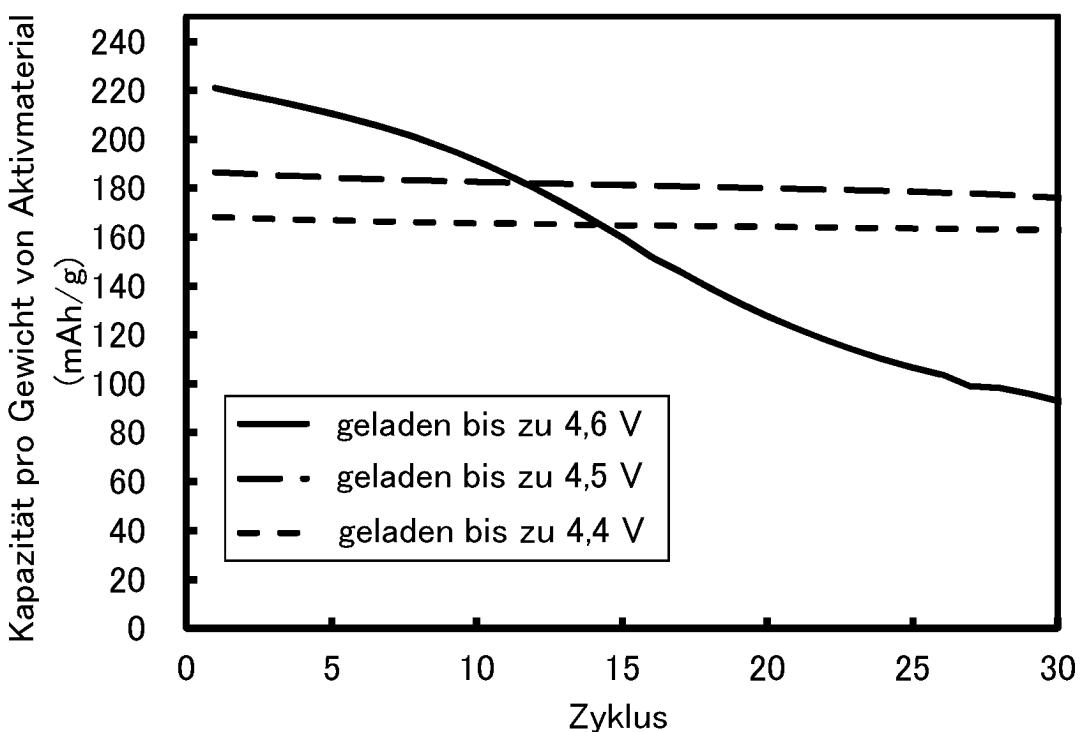


FIG. 22A

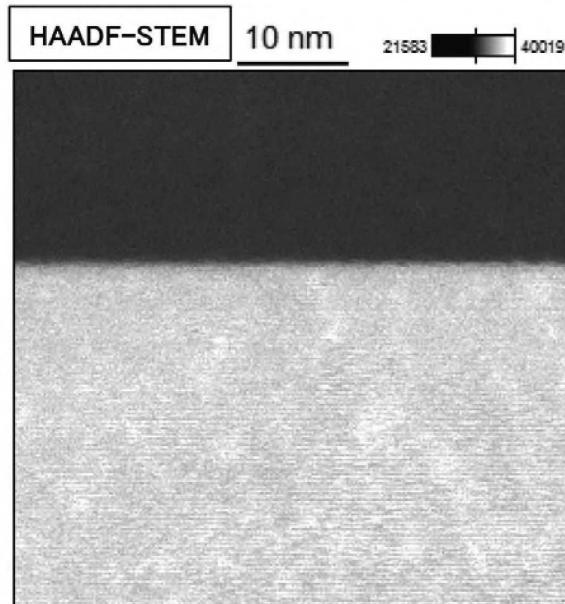


FIG. 22B

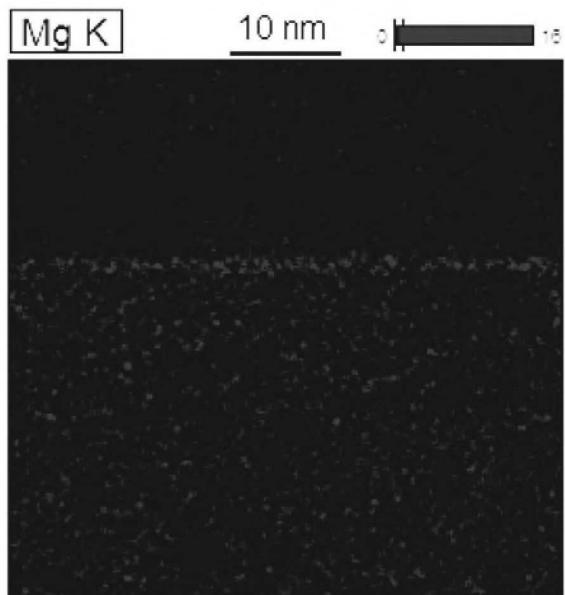
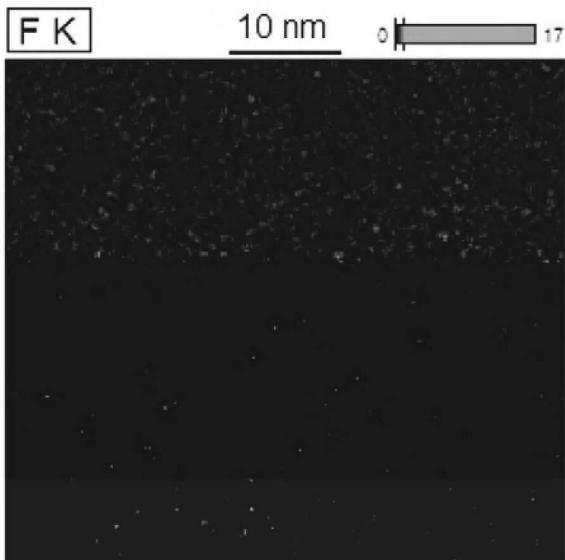


FIG. 22C



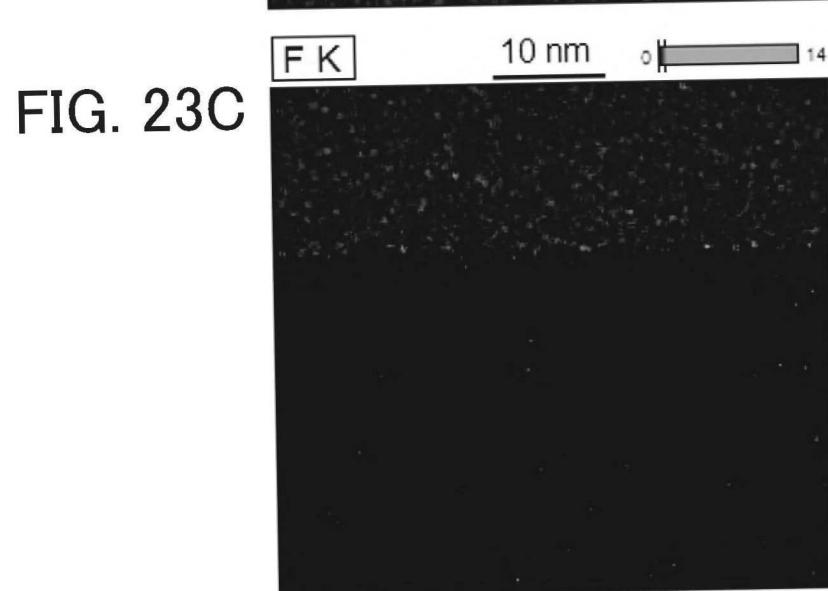
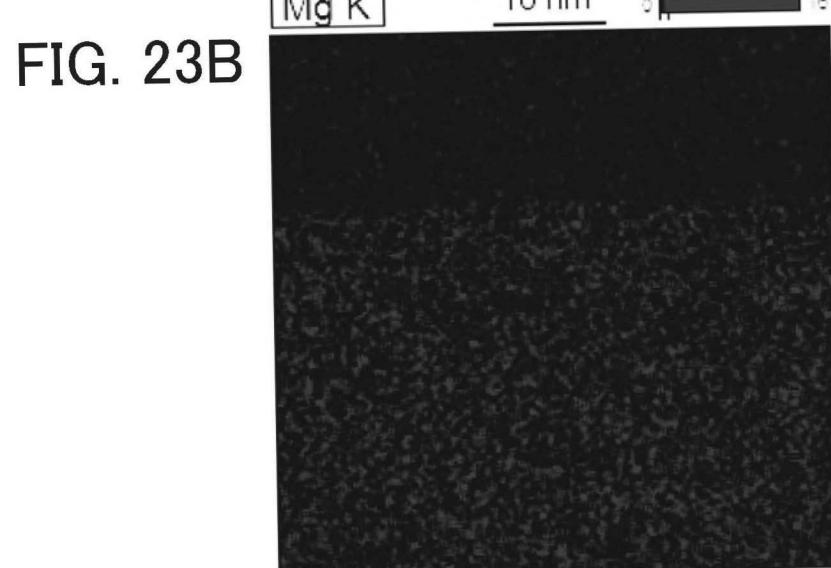
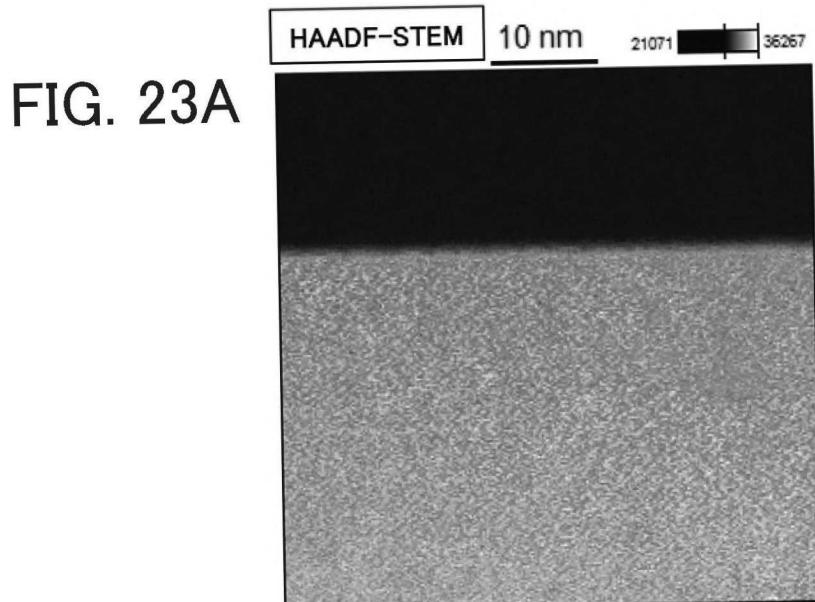


FIG. 24

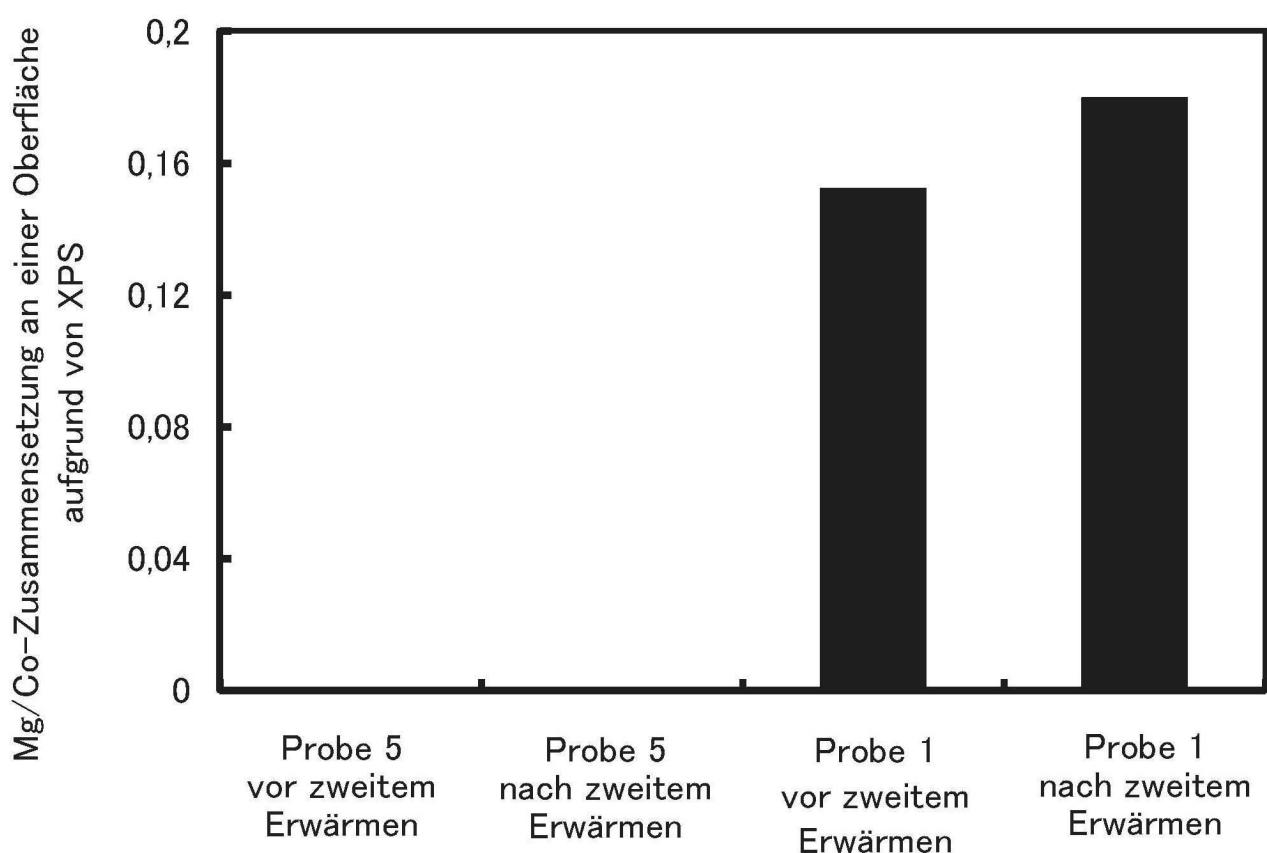


FIG. 25A

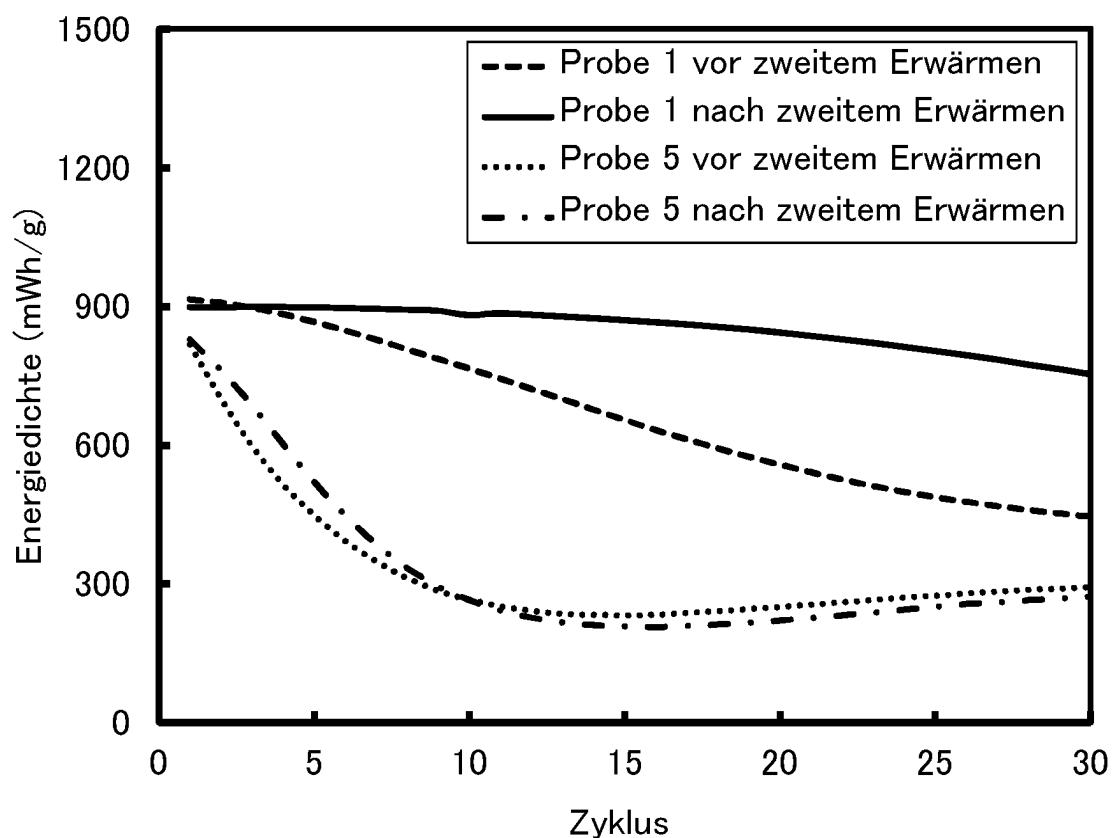


FIG. 25B

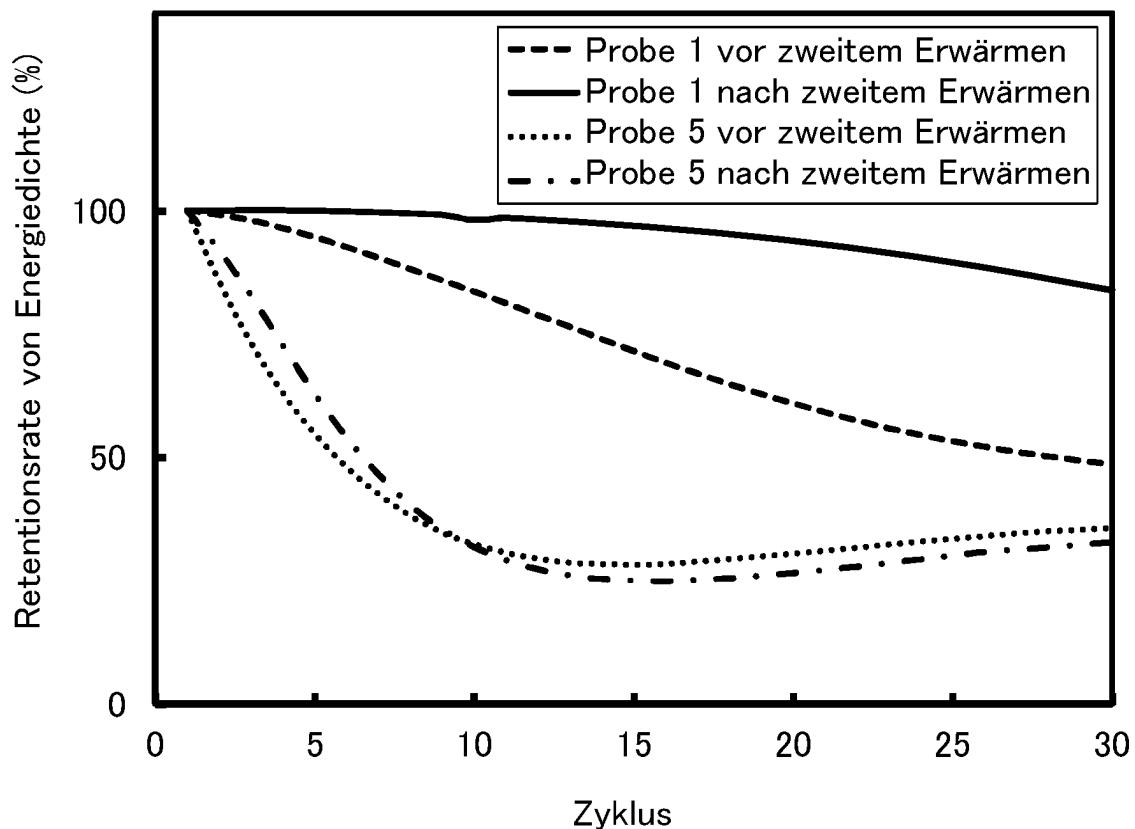


FIG. 26

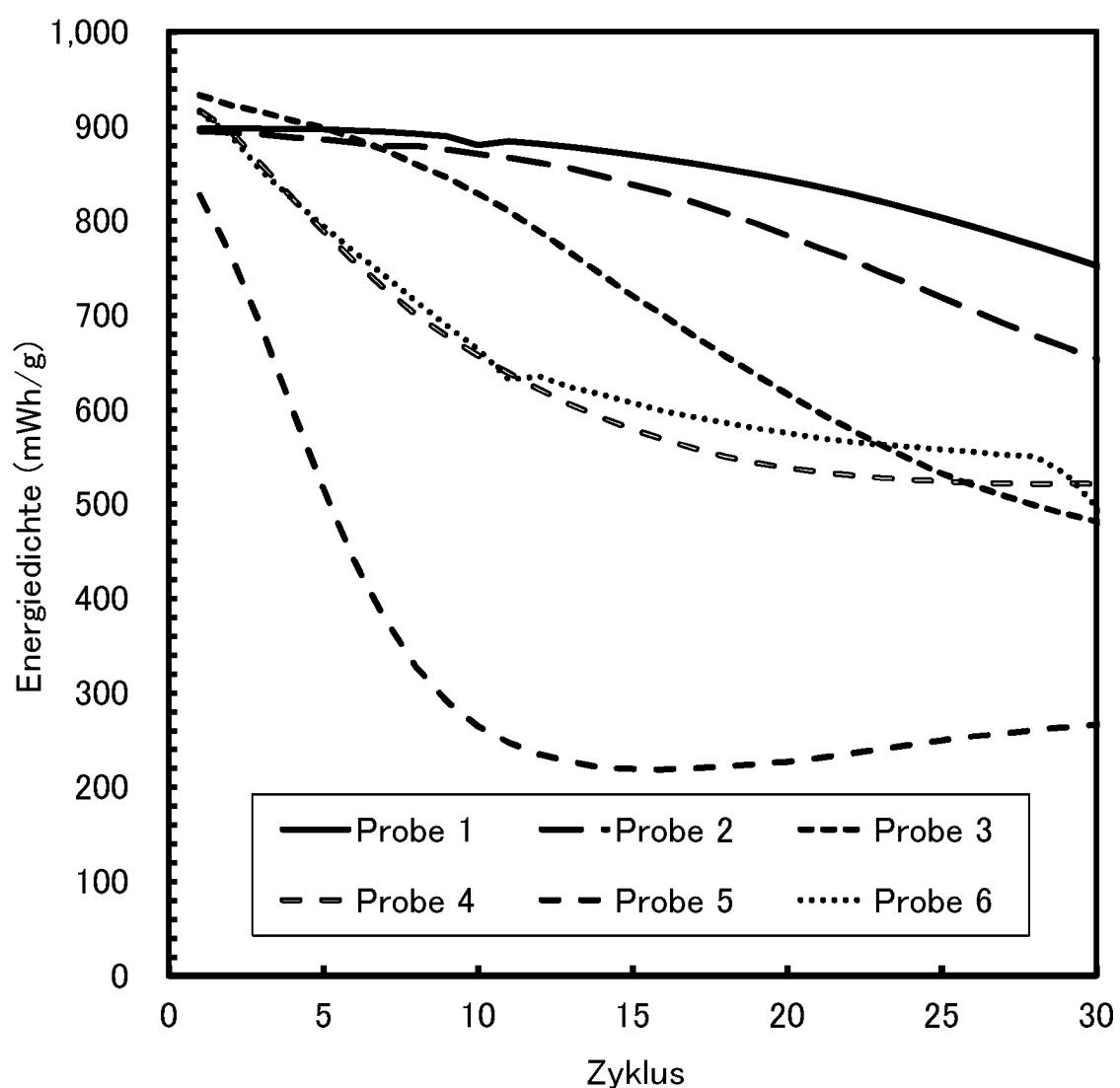


FIG. 27

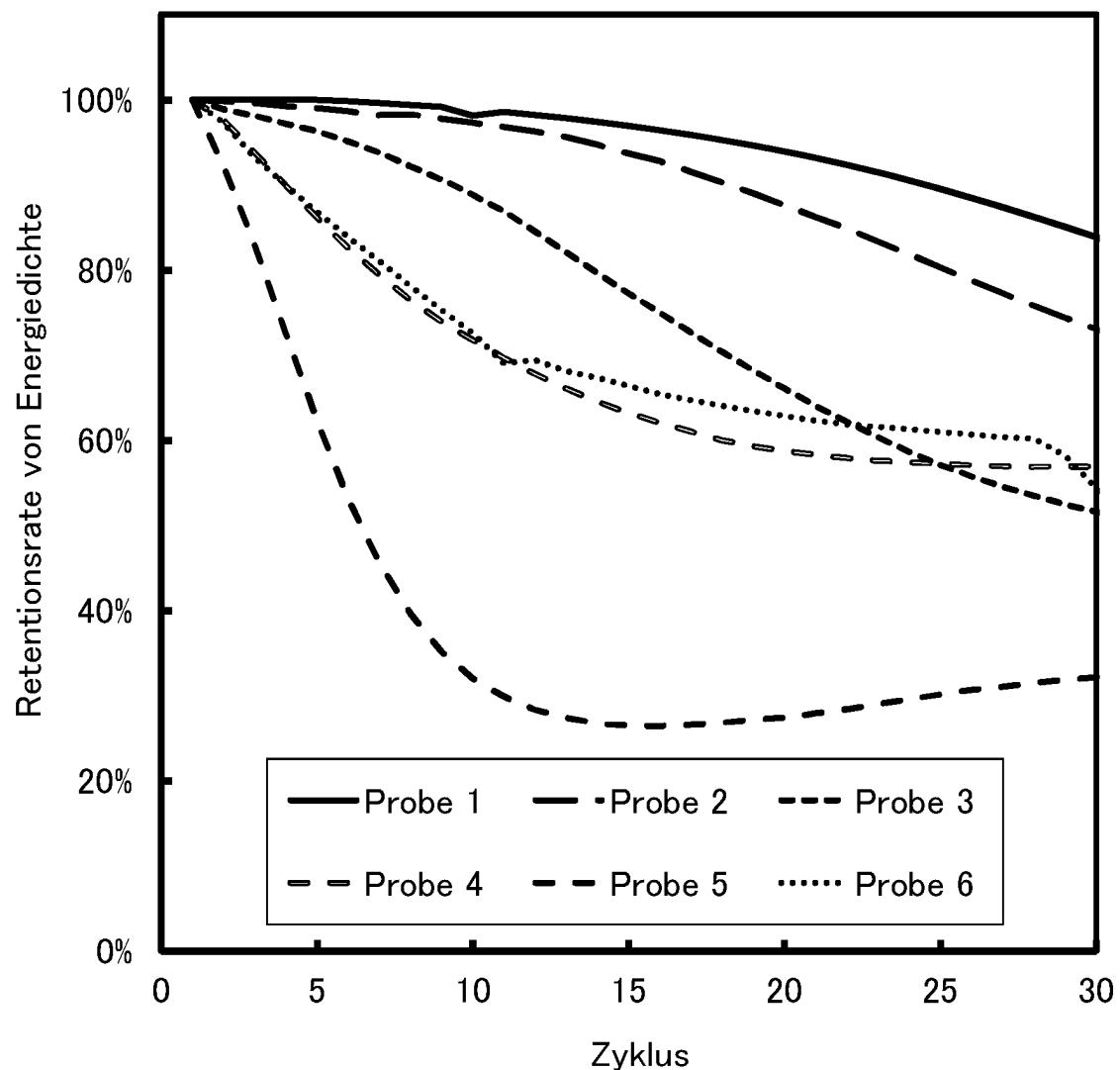


FIG. 28A

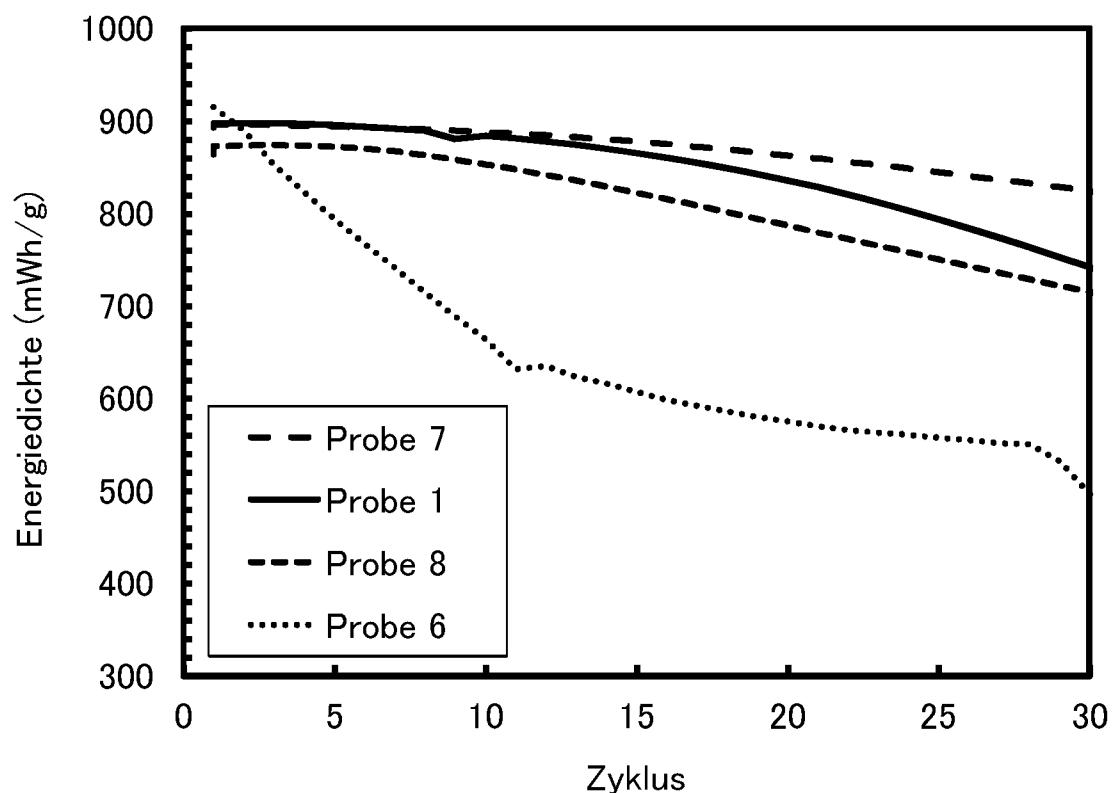


FIG. 28B

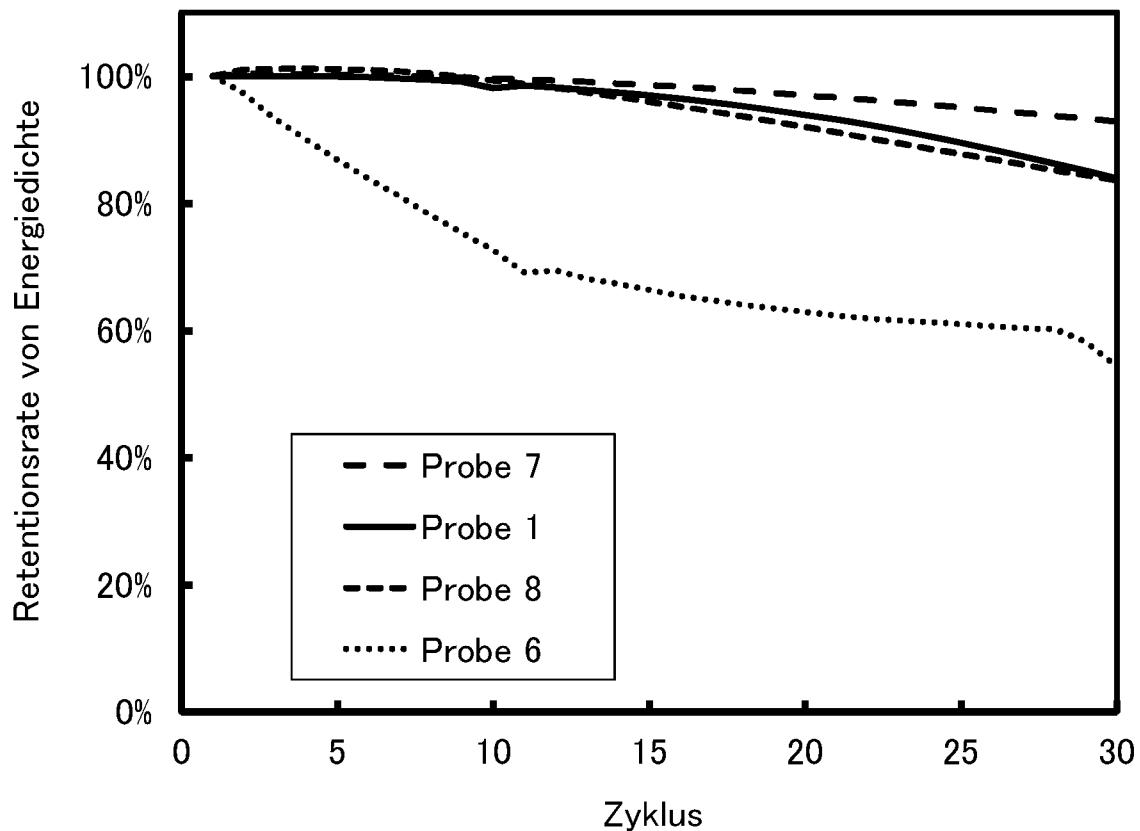


FIG. 29A

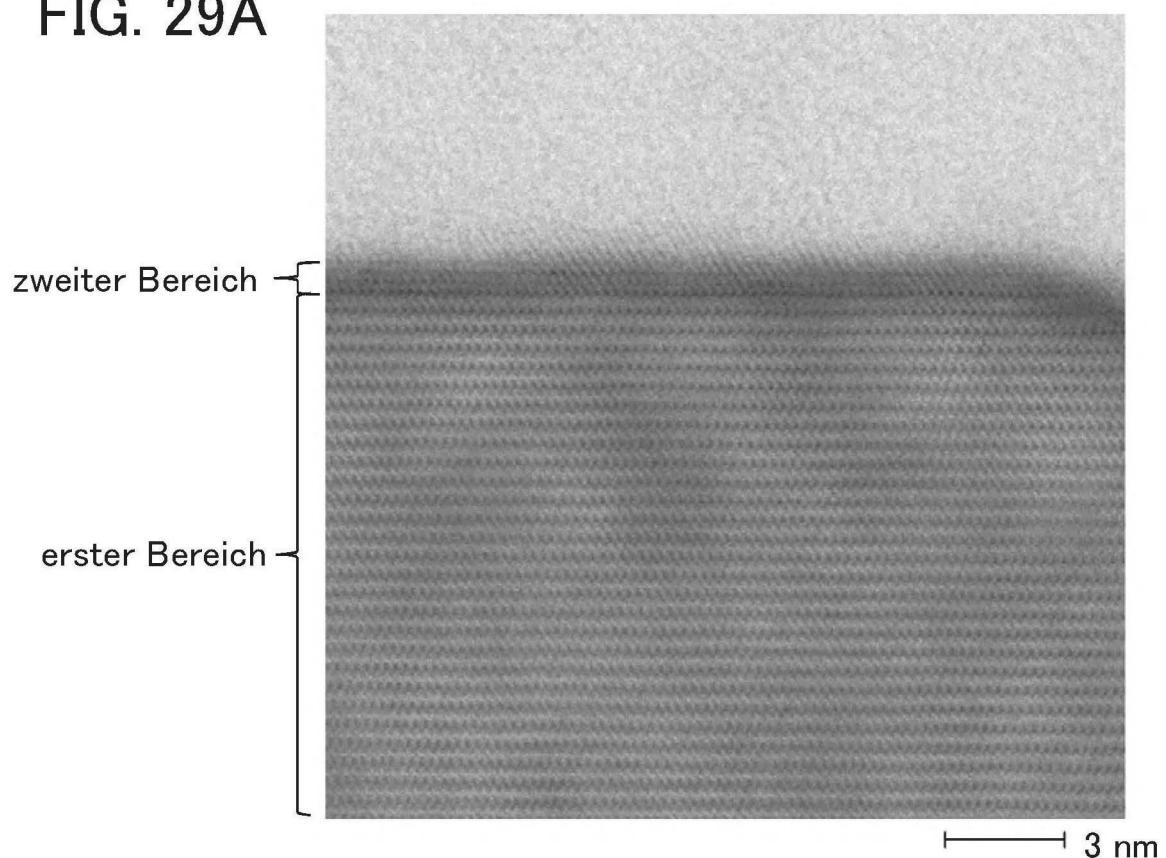


FIG. 29B

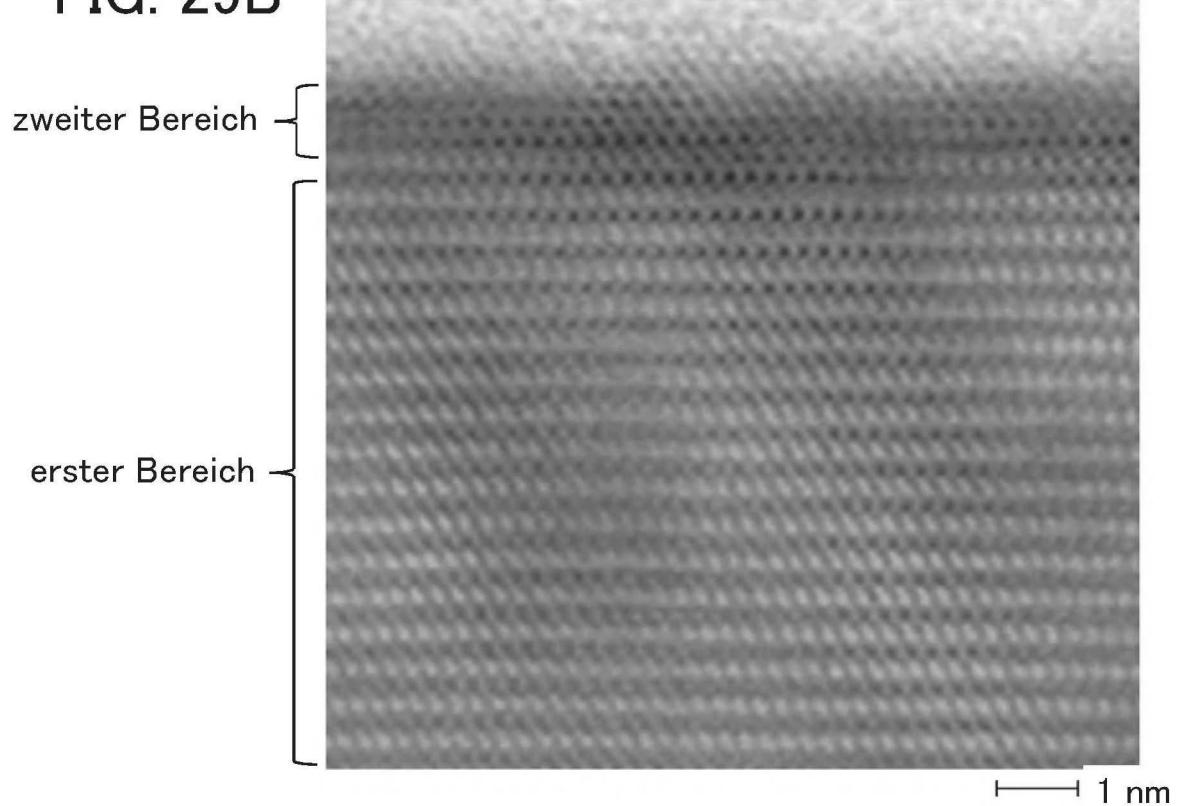


FIG. 30A

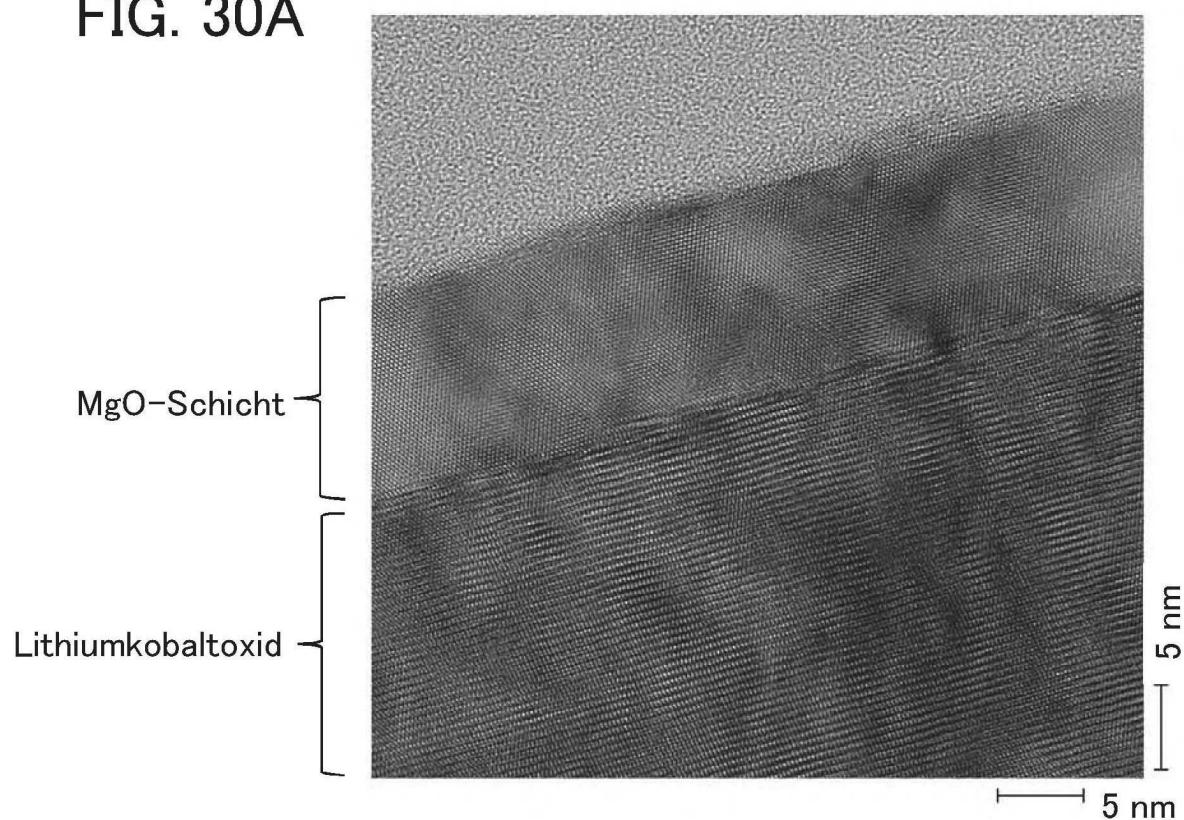


FIG. 30B

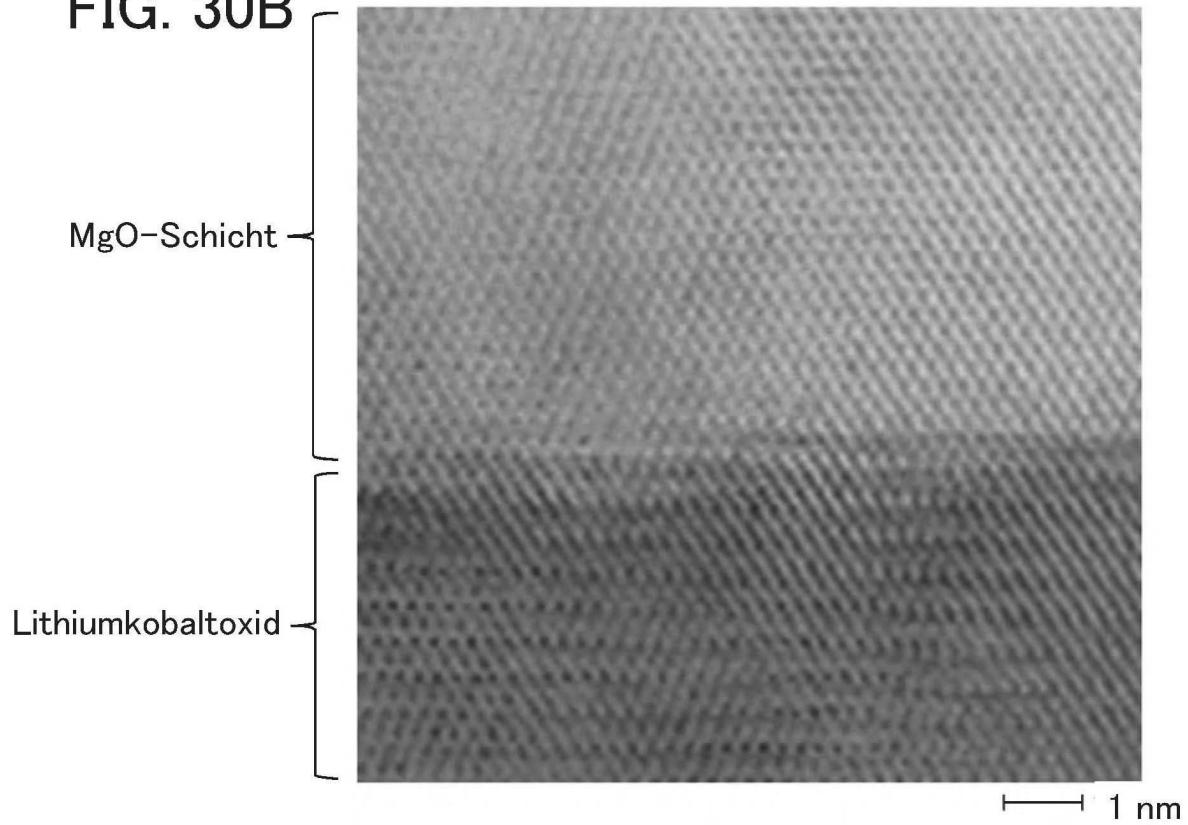


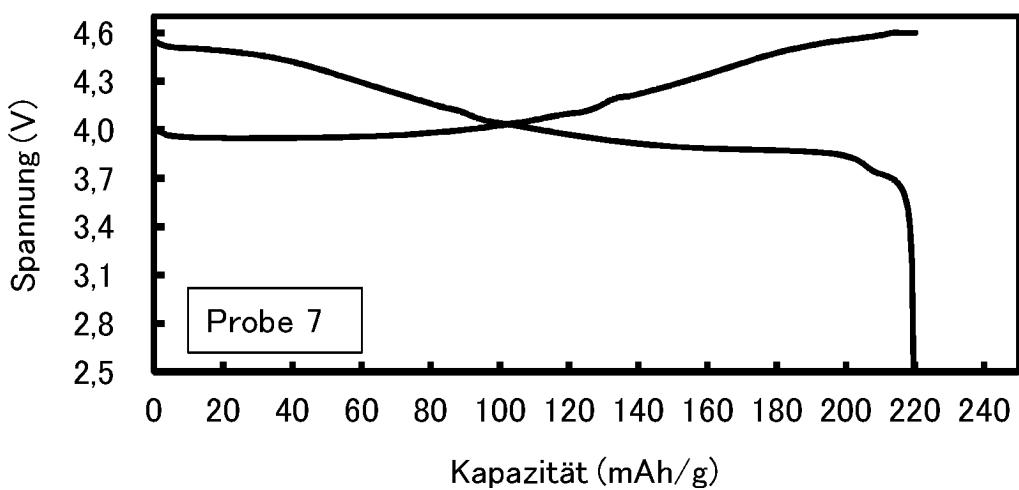
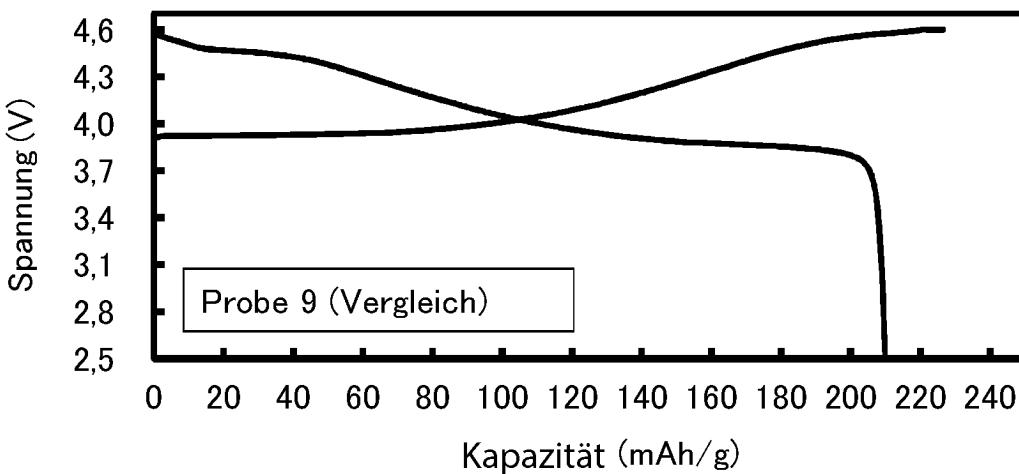
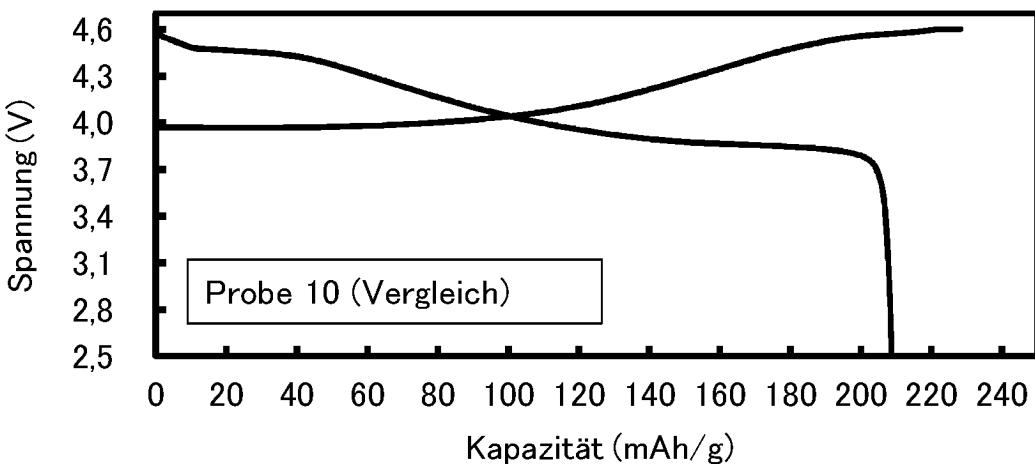
FIG. 31A**FIG. 31B****FIG. 31C**

FIG. 32A

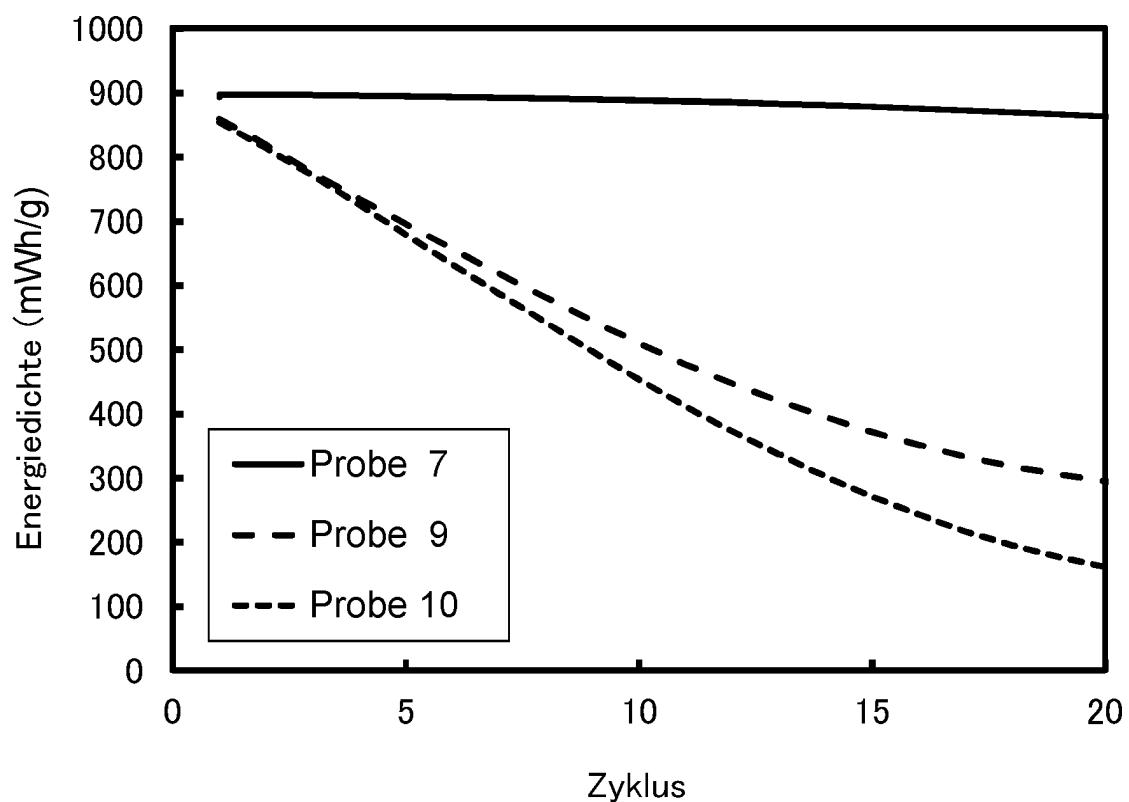


FIG. 32B

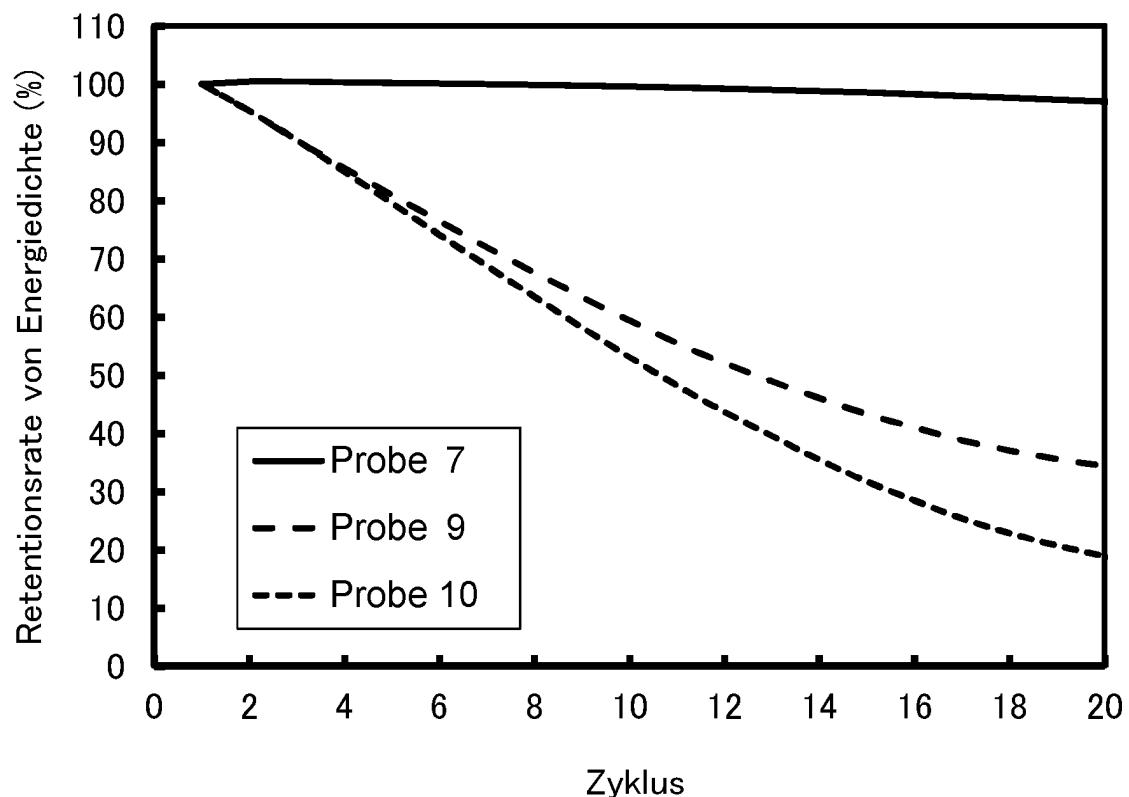


FIG. 33A

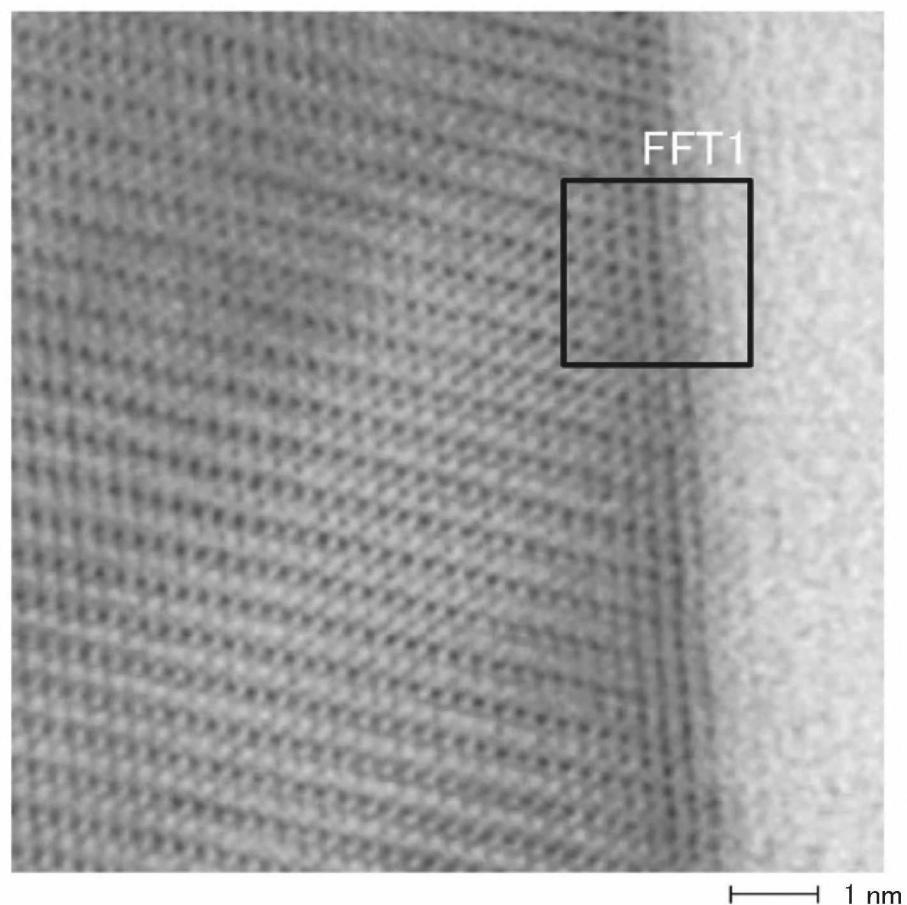


FIG. 33B

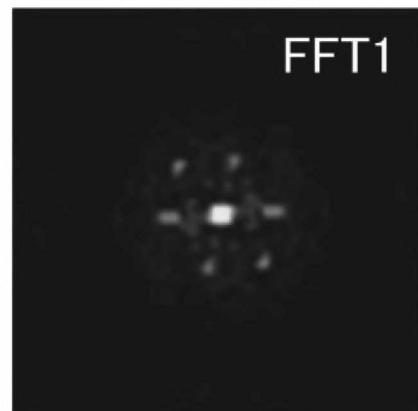


FIG. 33C

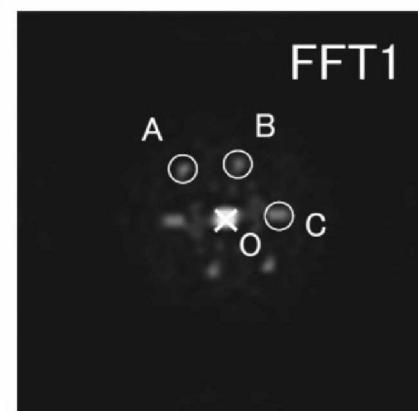


FIG. 34A

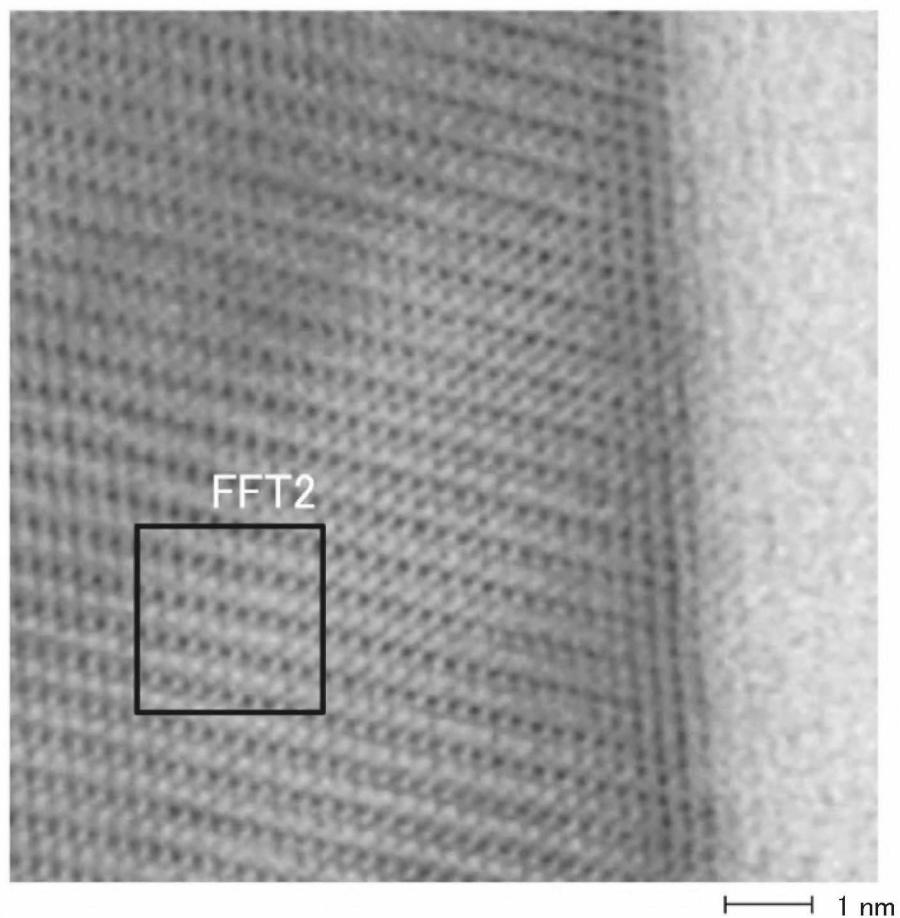


FIG. 34B

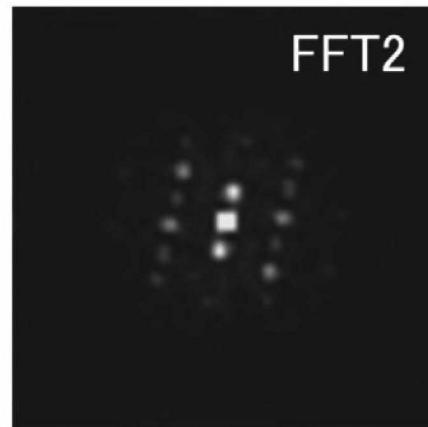
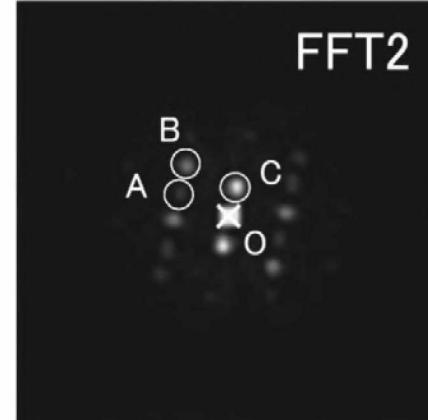


FIG. 34C



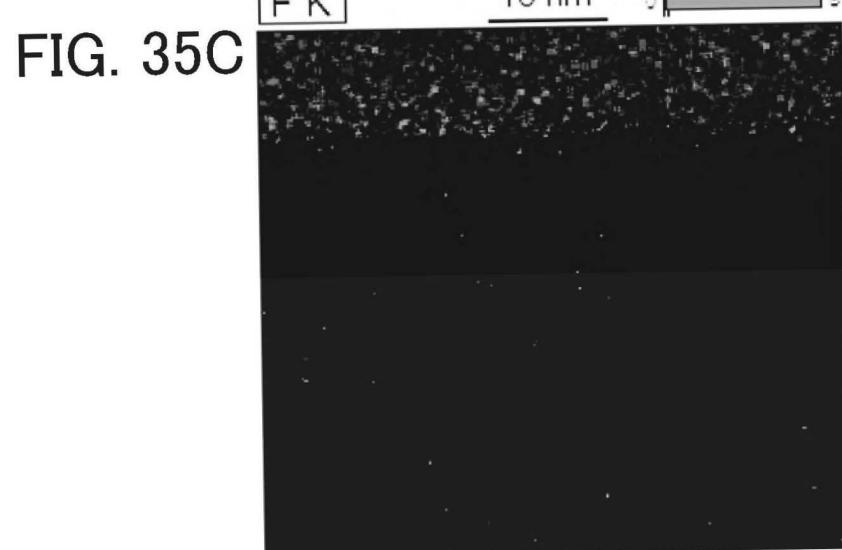
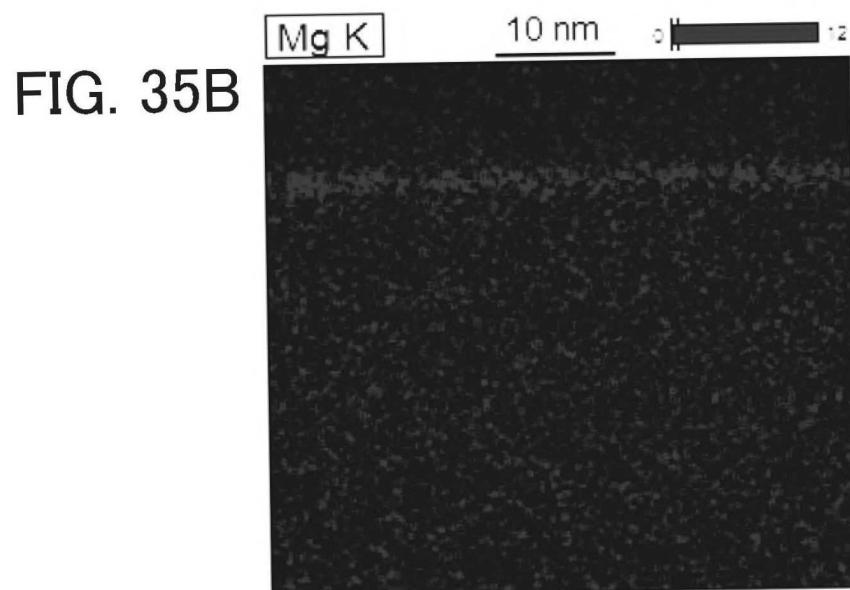
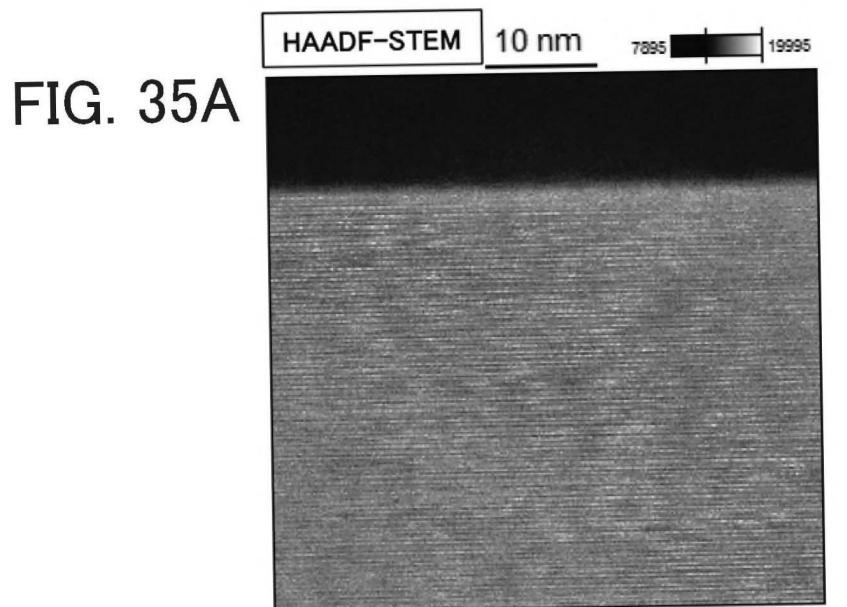


FIG. 36

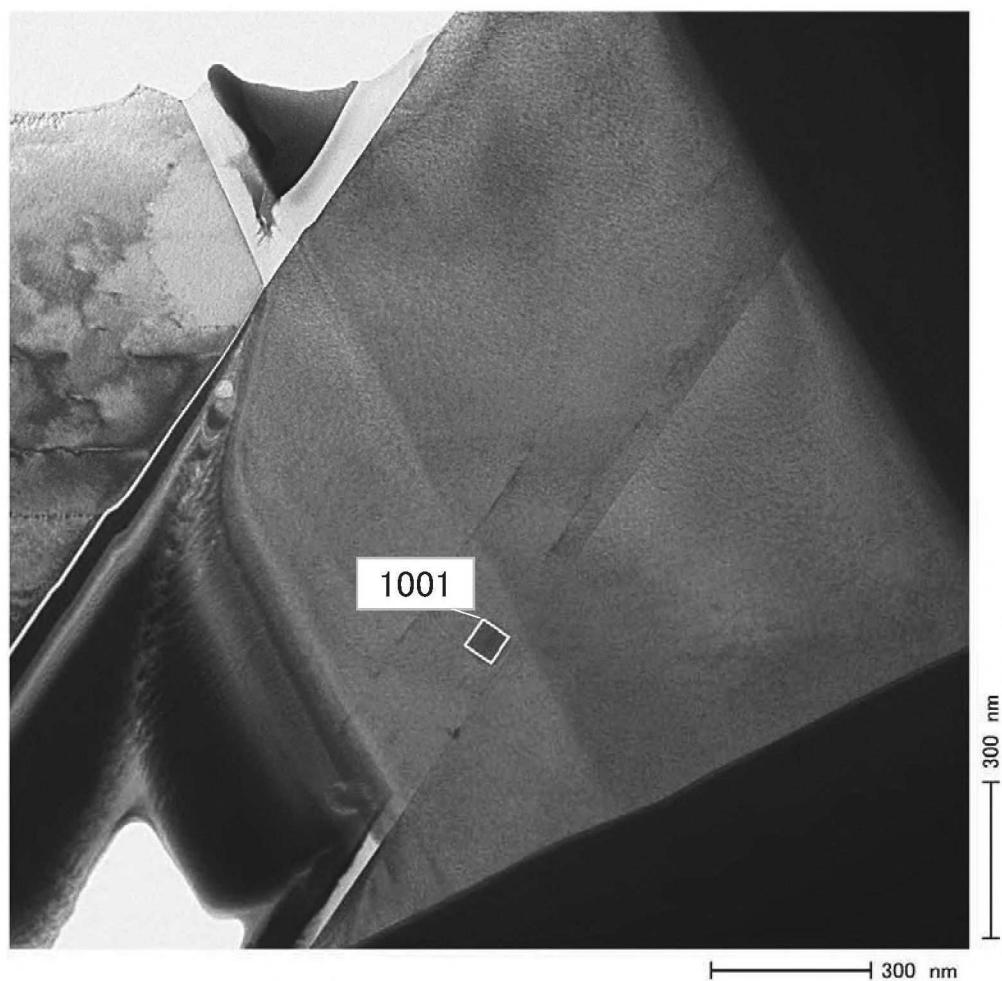


FIG. 37A1

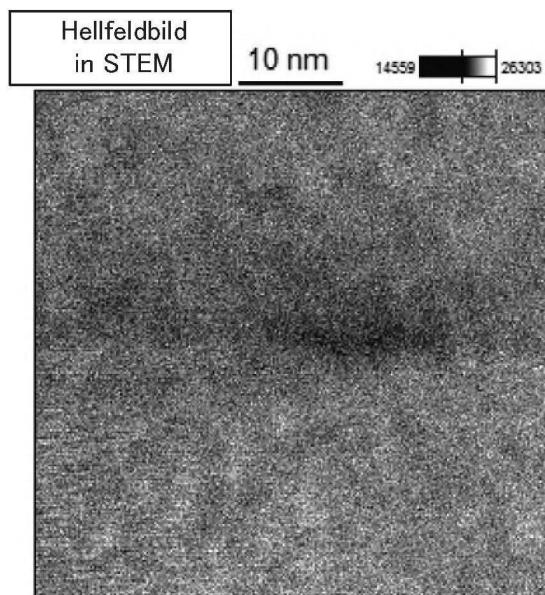


FIG. 37A2

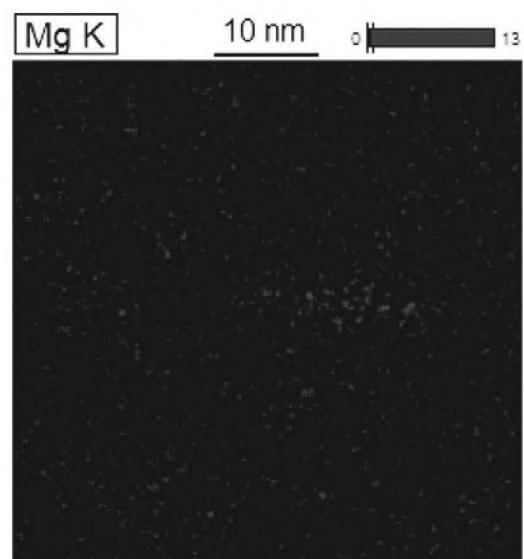


FIG. 37B1

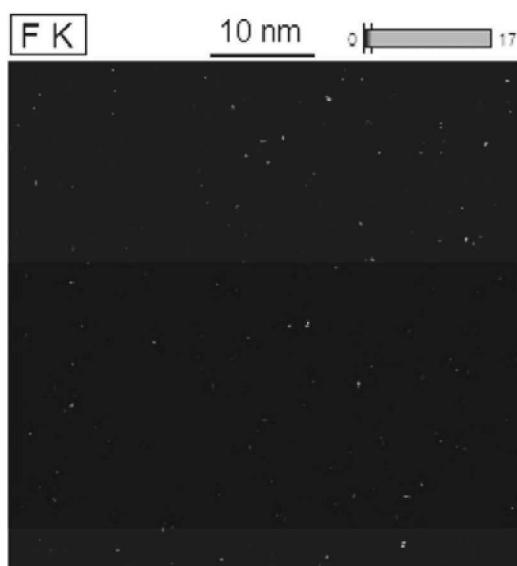


FIG. 37B2

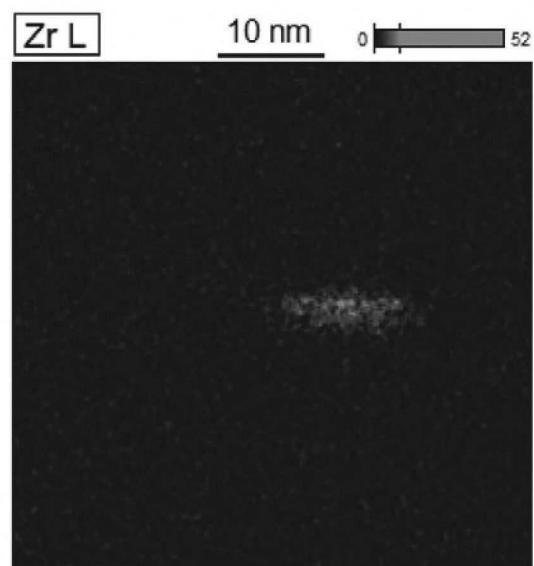


FIG. 38

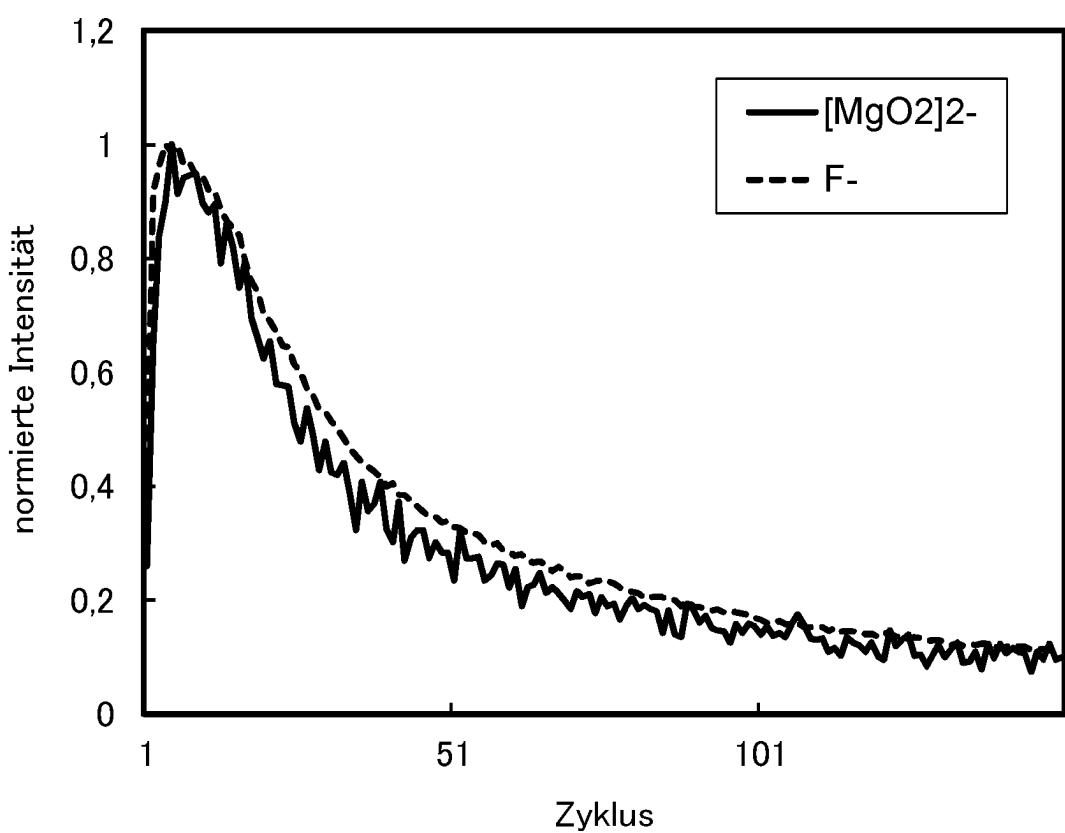


FIG. 39

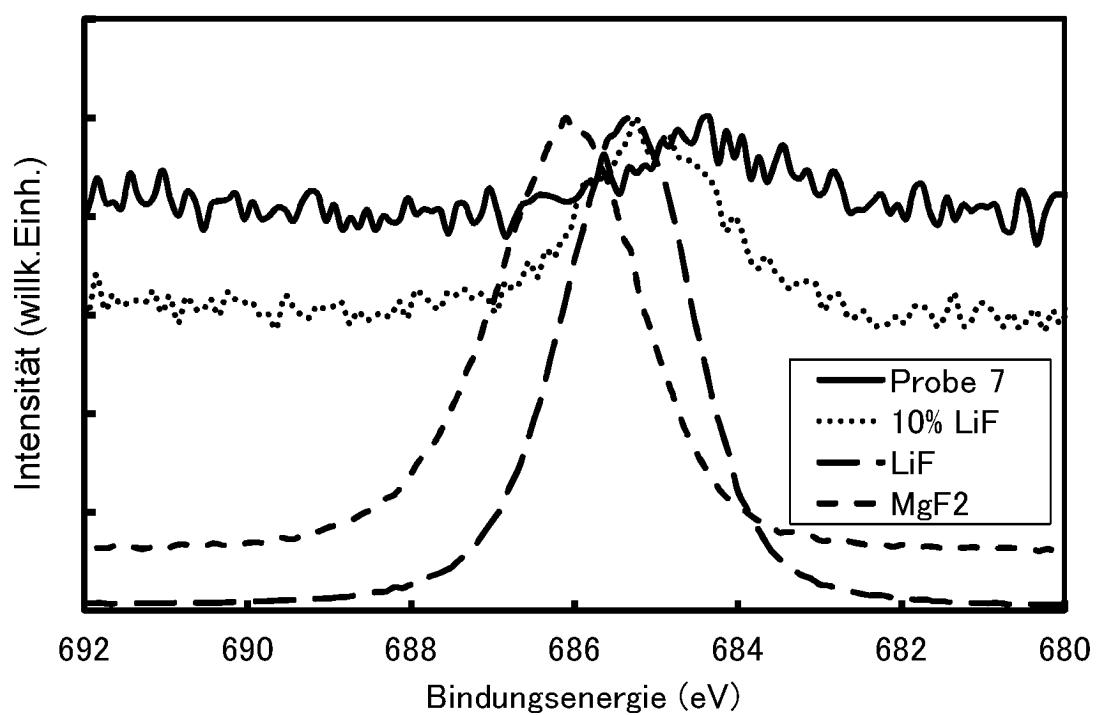


FIG. 40A

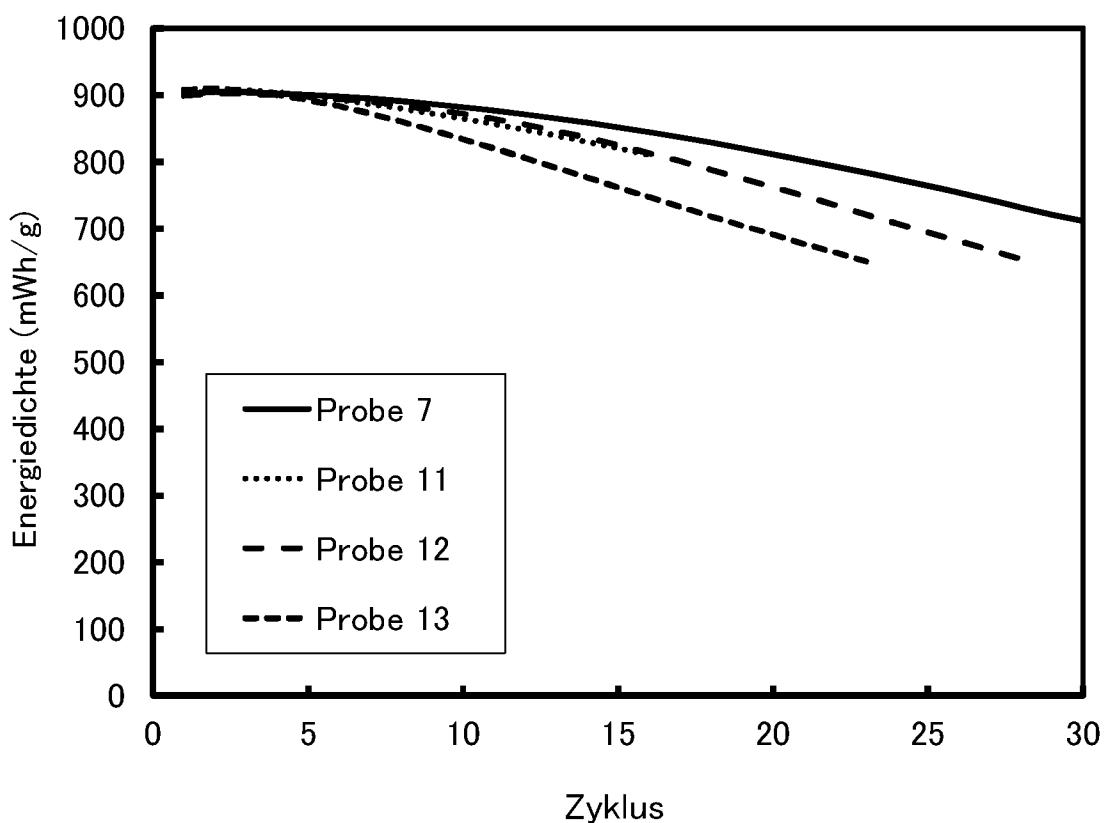


FIG. 40B

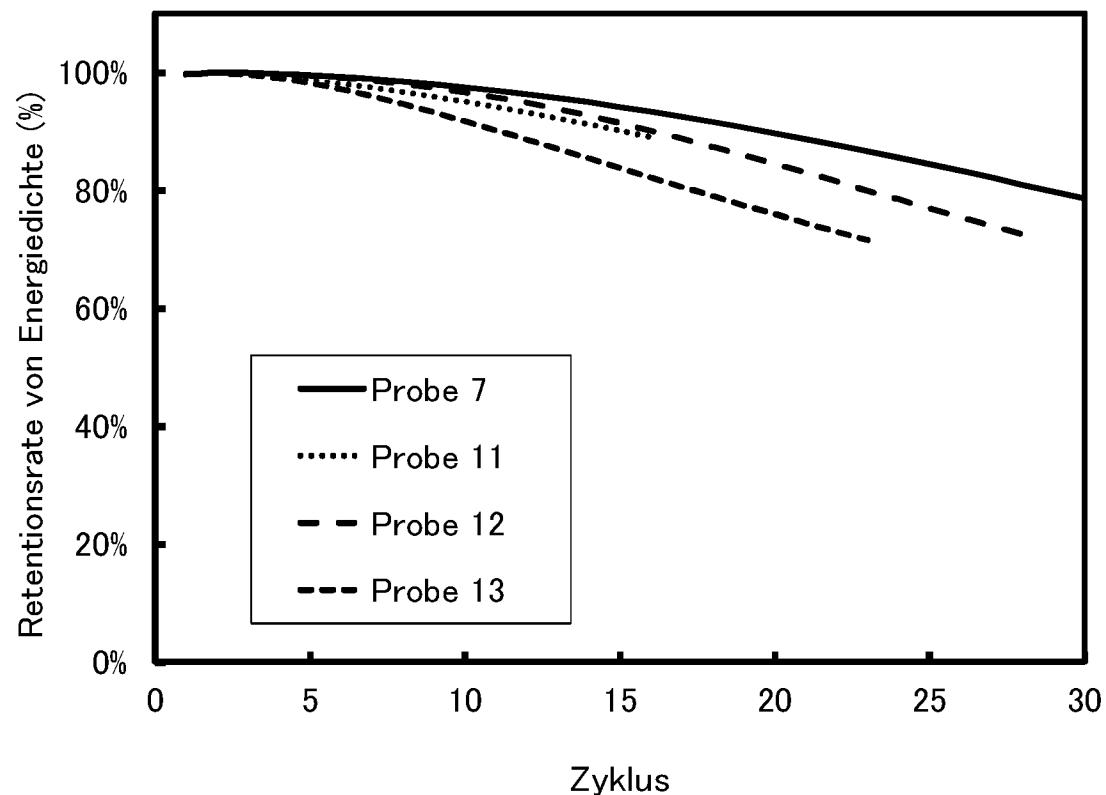


FIG. 41A

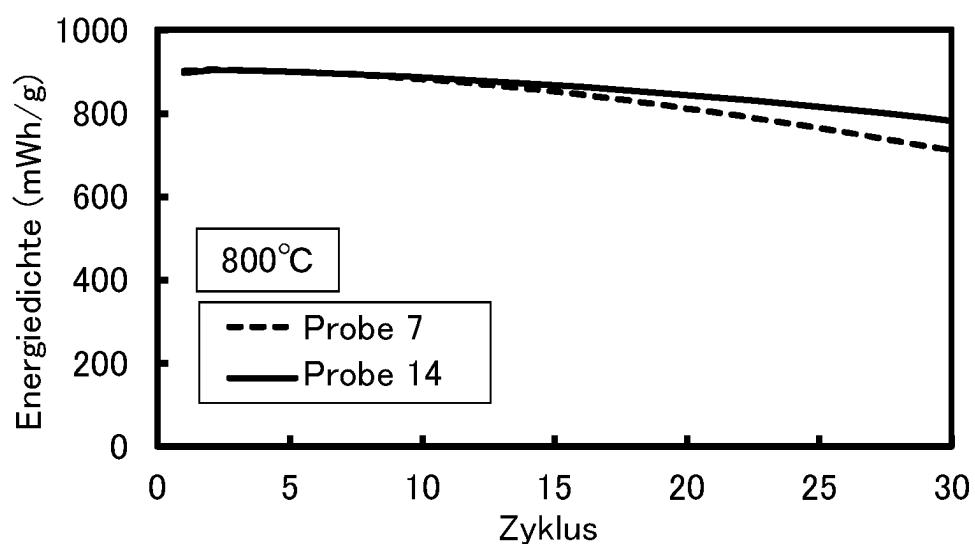


FIG. 41B

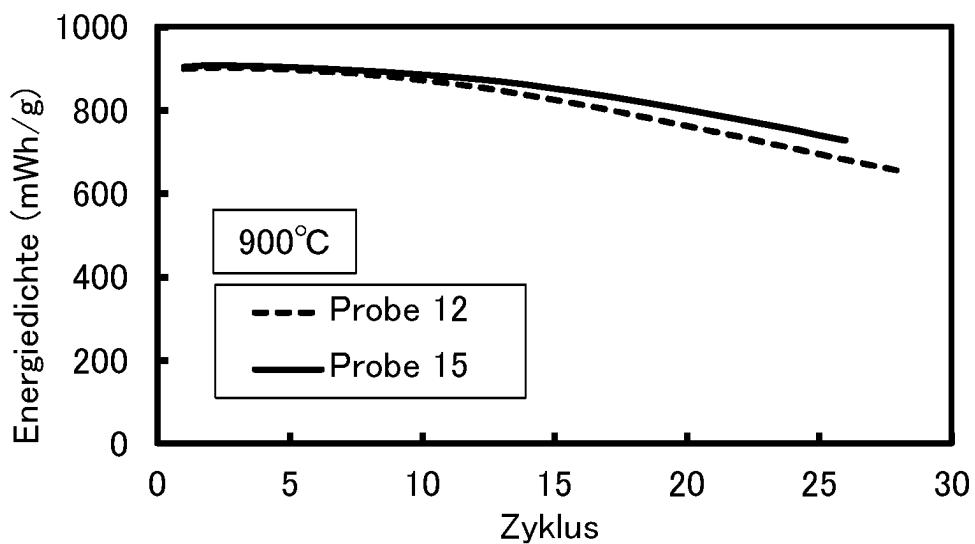


FIG. 41C

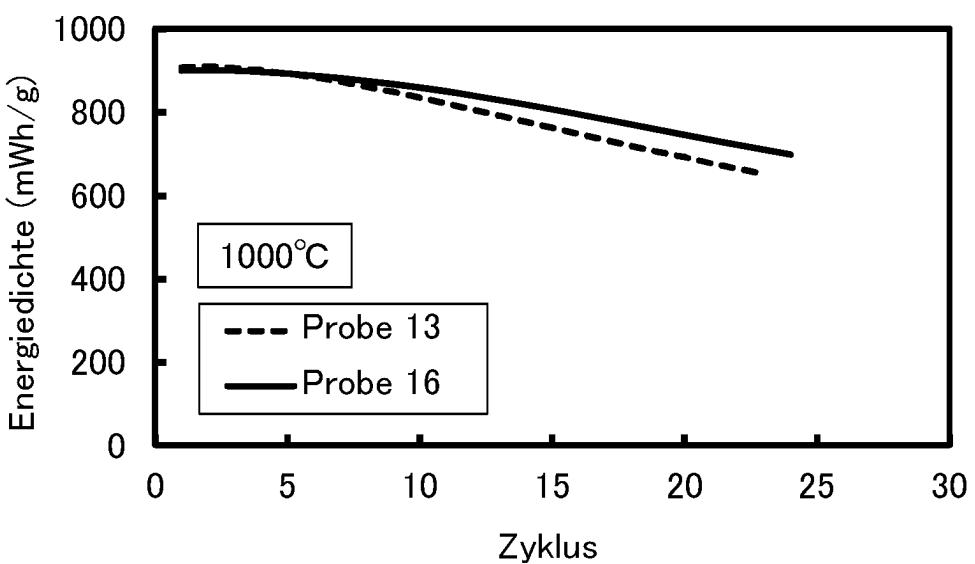


FIG. 42A

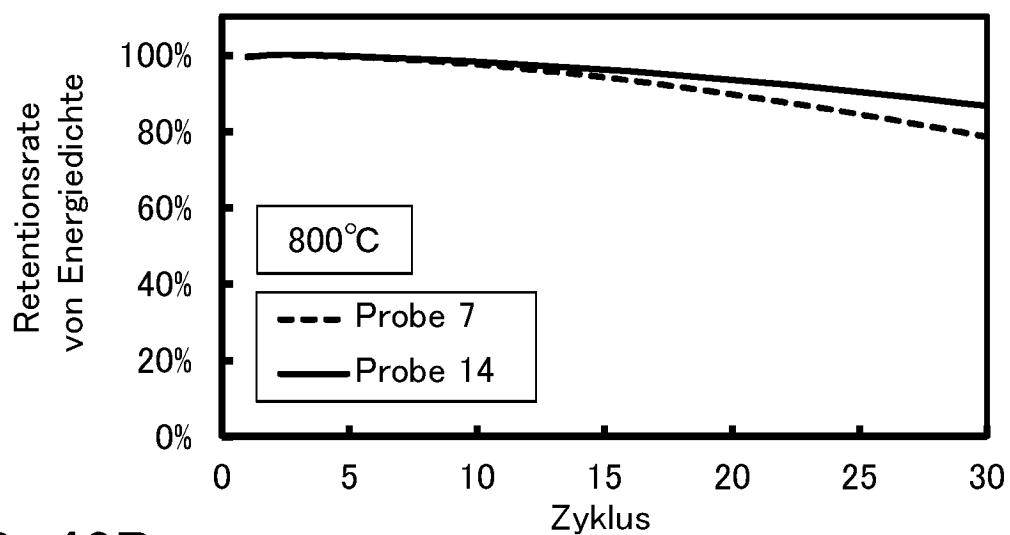


FIG. 42B

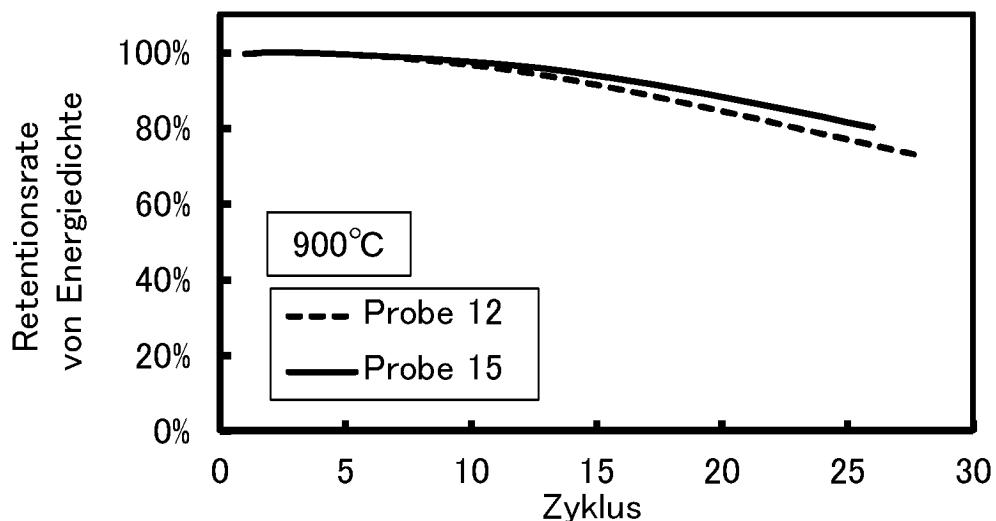


FIG. 42C

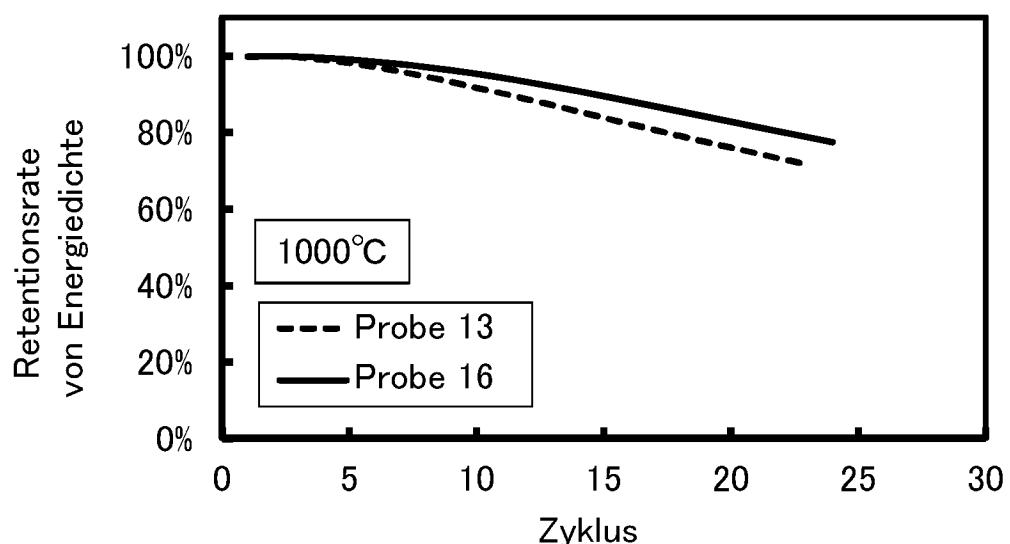


FIG. 43A

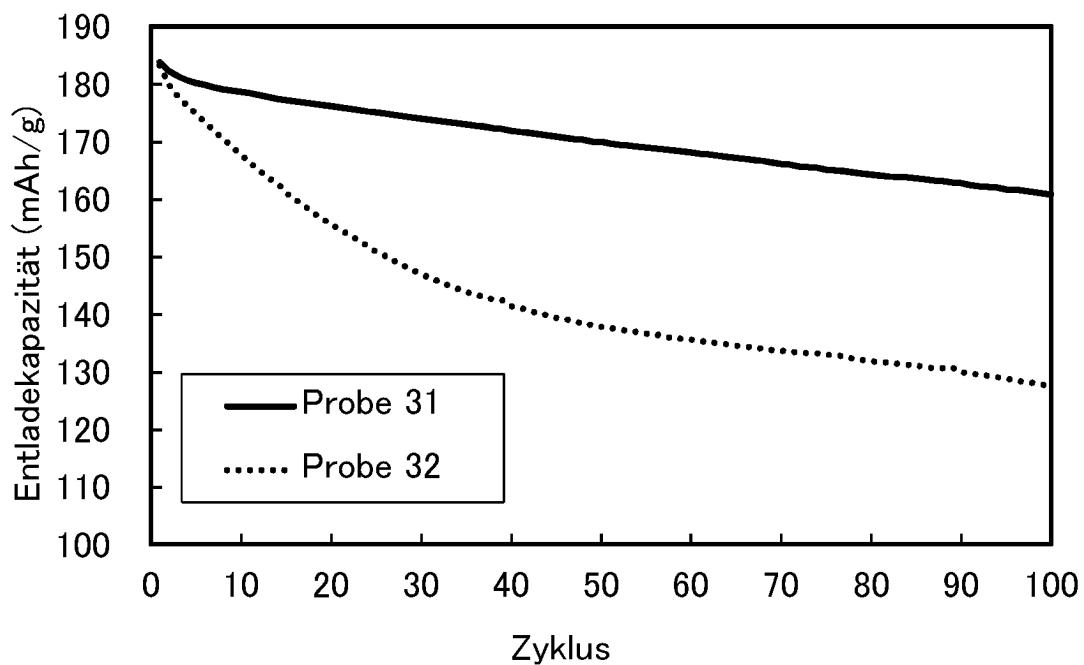


FIG. 43B

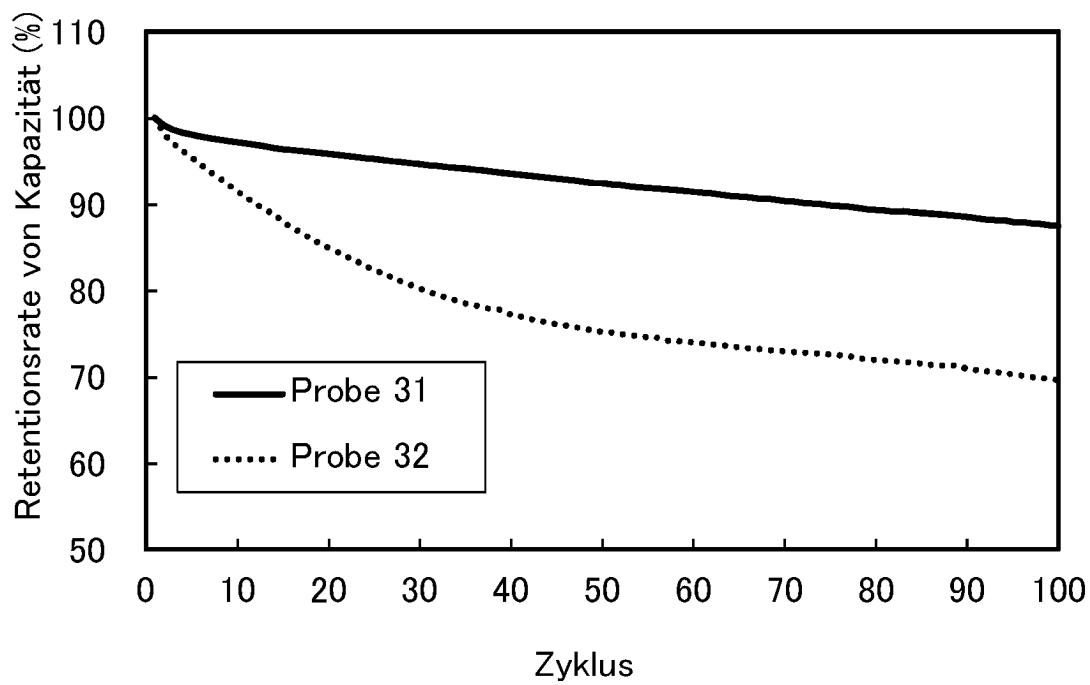


FIG. 44A

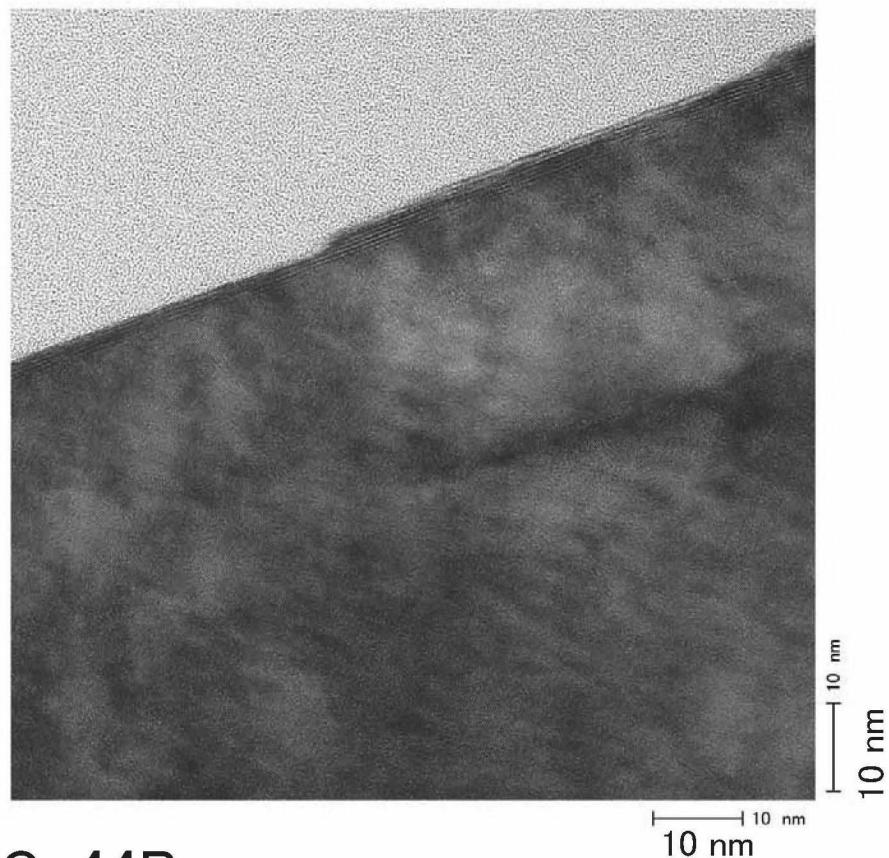


FIG. 44B

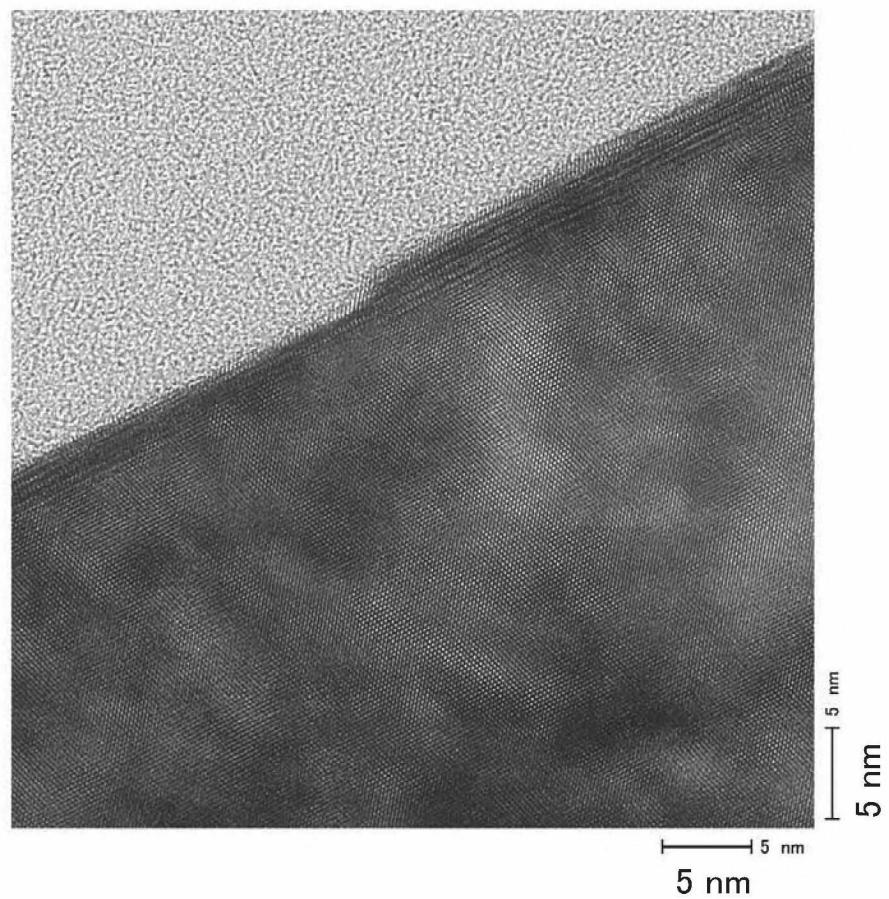


FIG. 45A

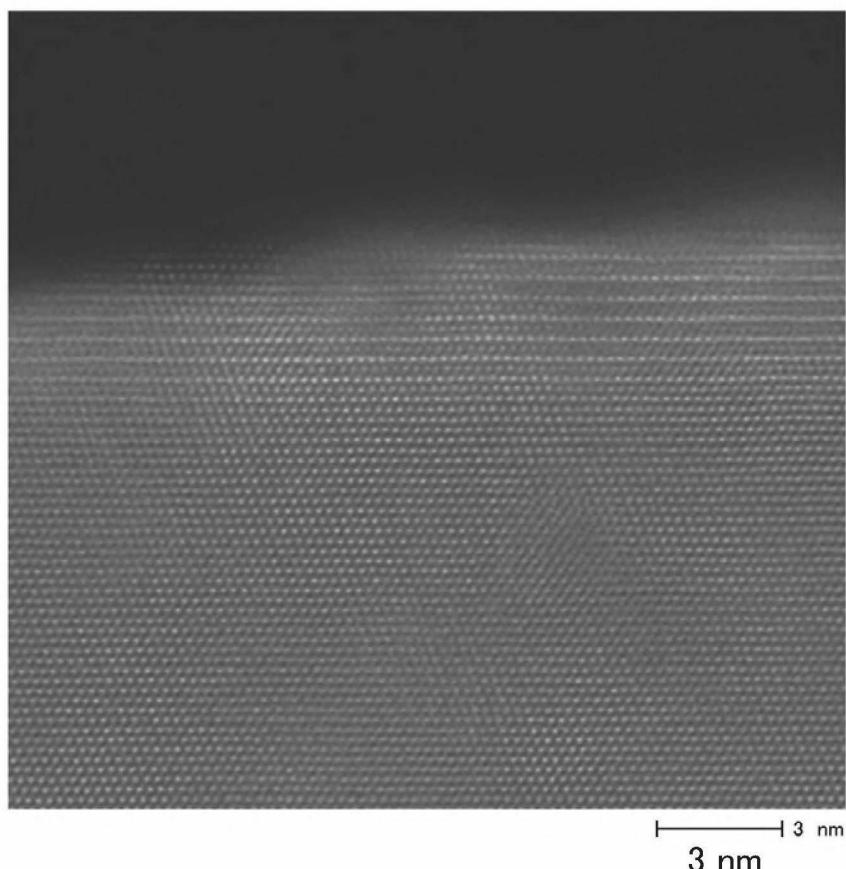


FIG. 45B

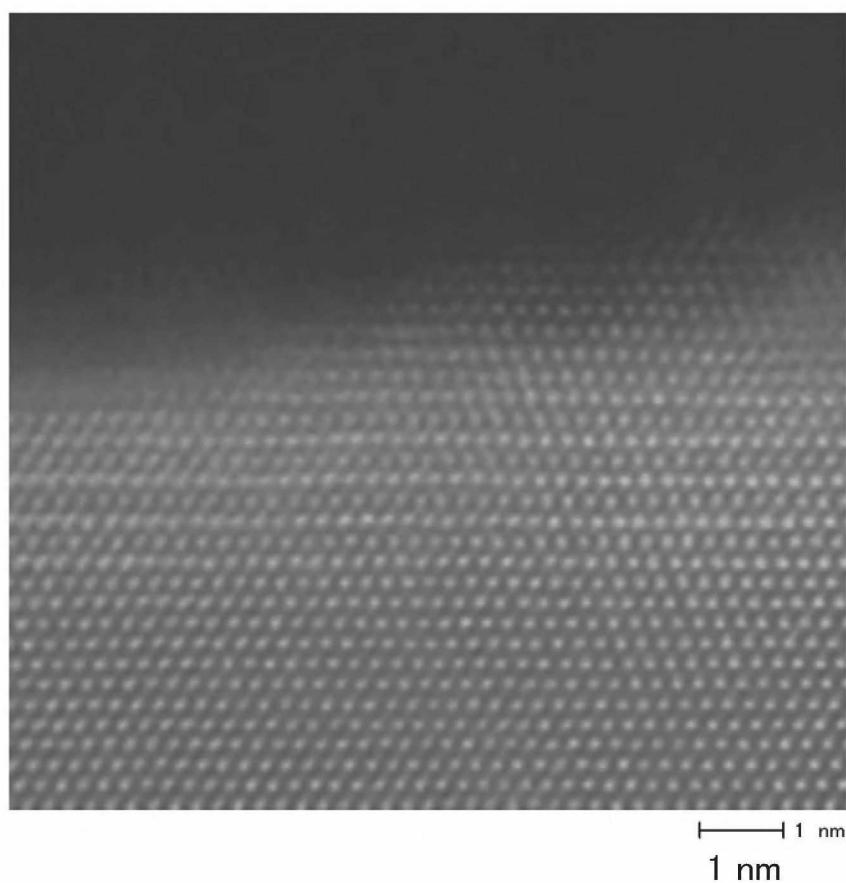


FIG. 46A

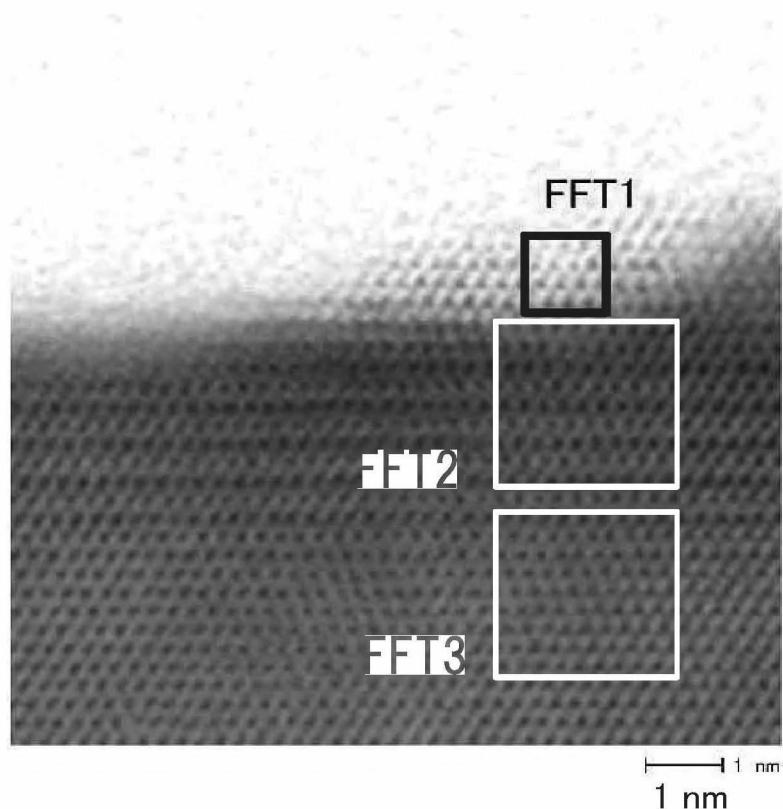


FIG. 46B

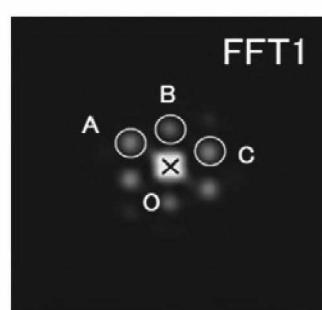


FIG. 46C

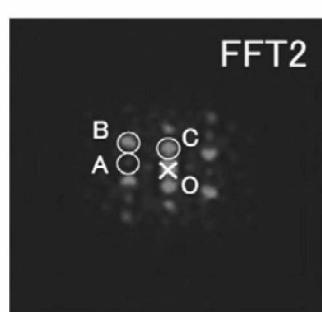


FIG. 46D

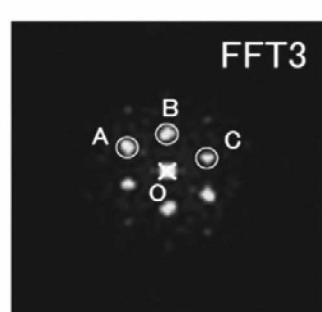


FIG. 47

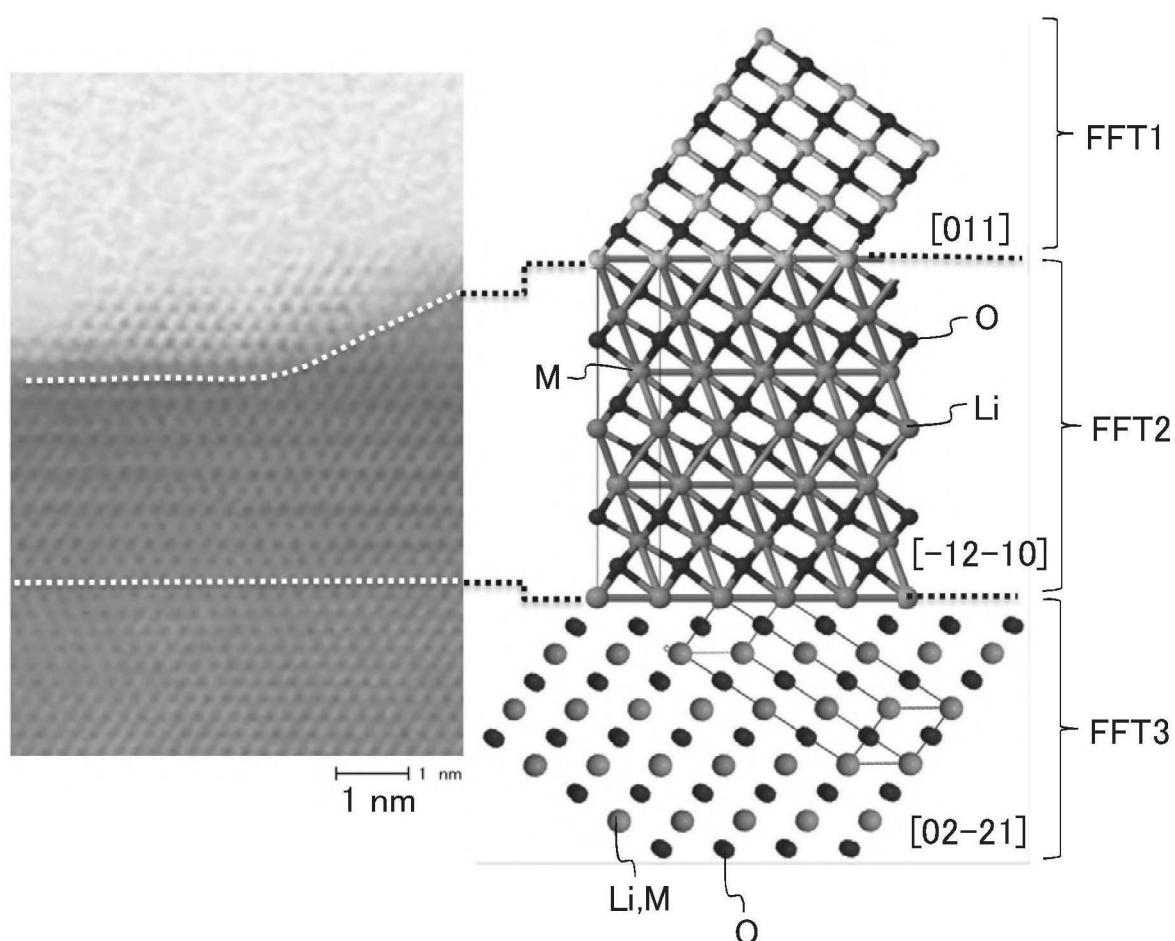


FIG. 48A1

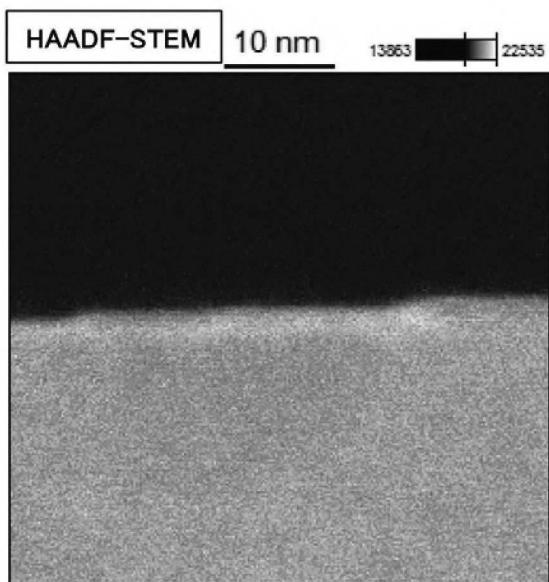


FIG. 48A2

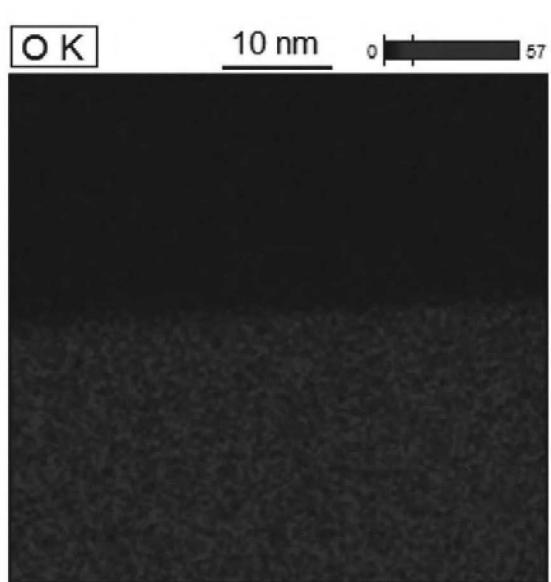


FIG. 48B1

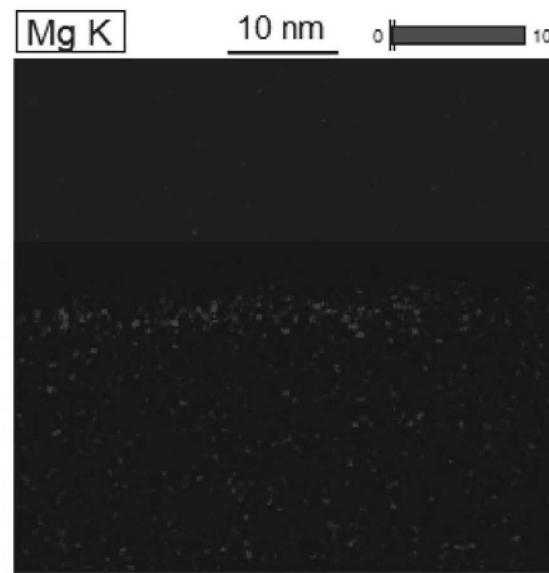


FIG. 48B2

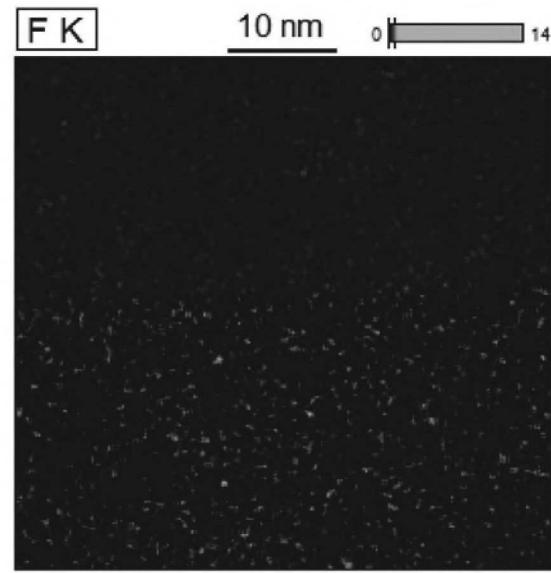


FIG. 49A1

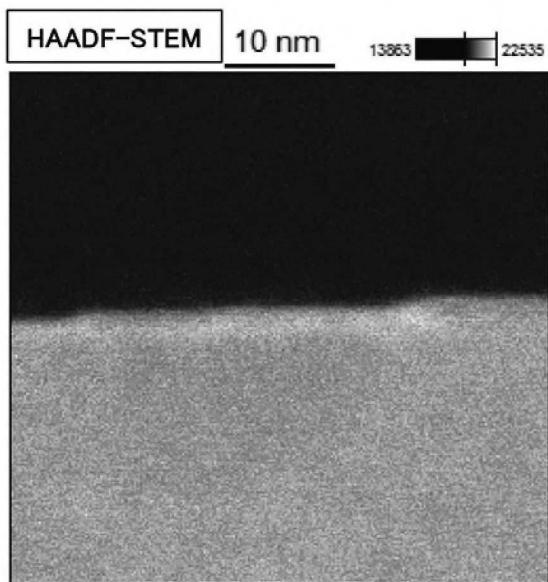


FIG. 49A2

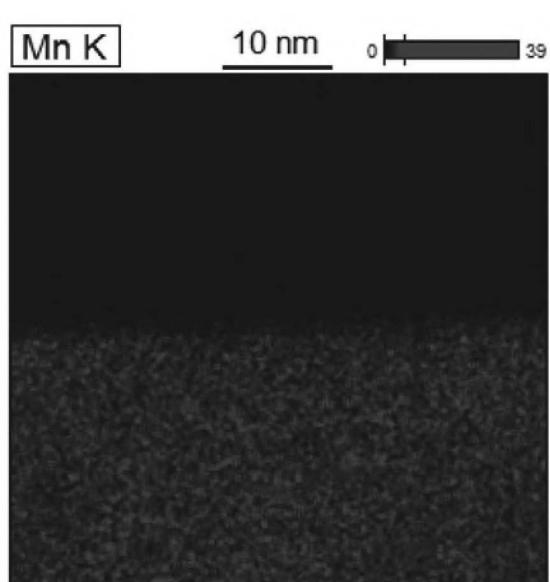


FIG. 49B1

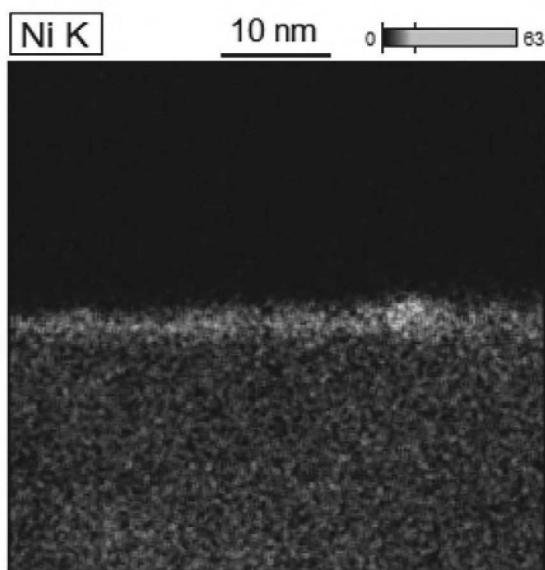


FIG. 49B2

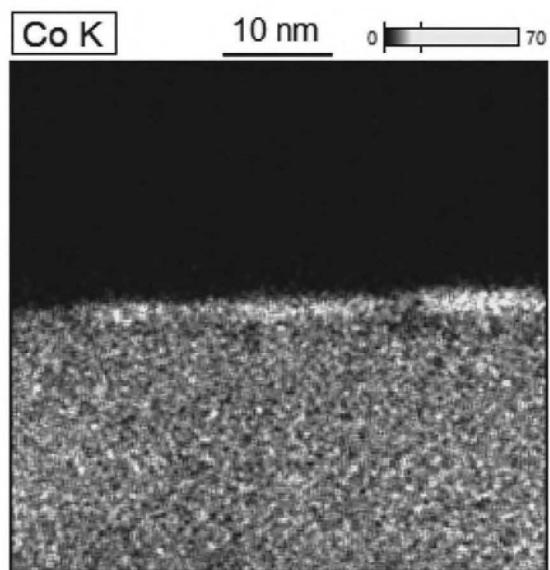
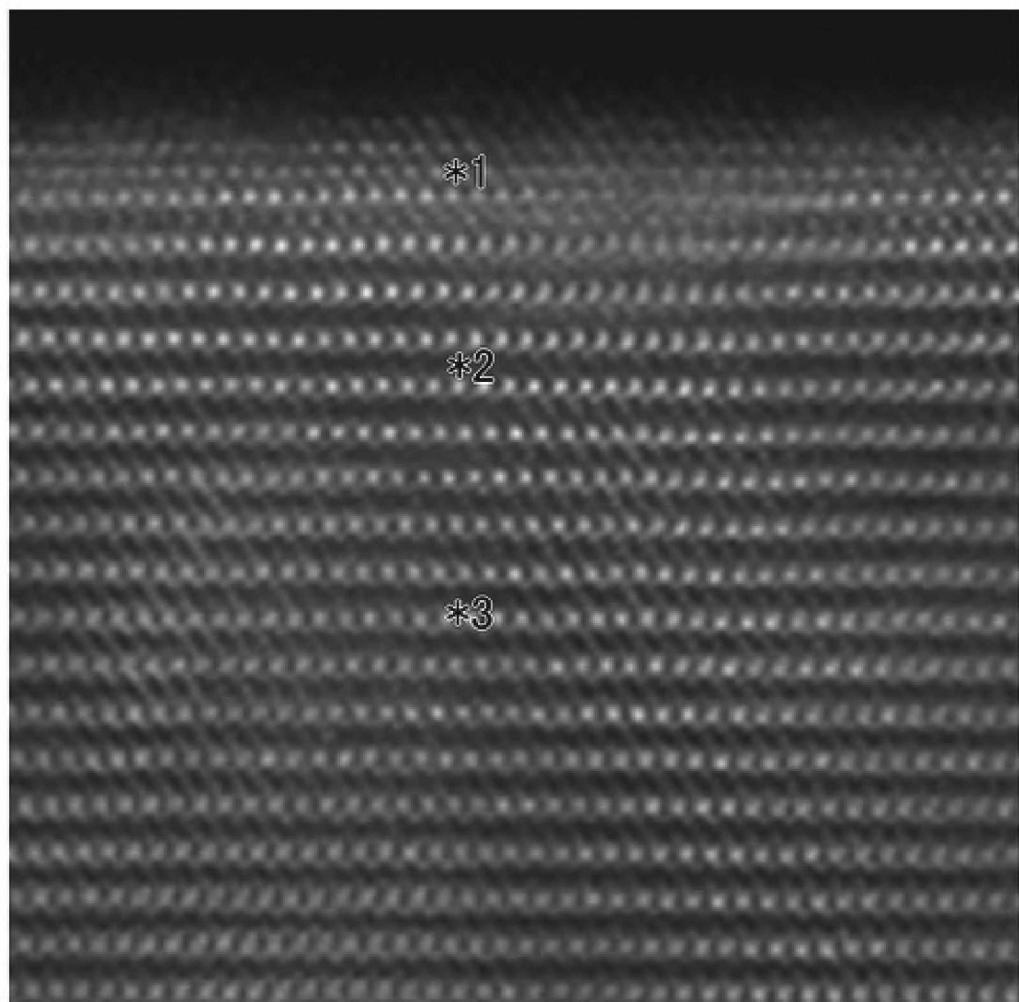


FIG. 50



*4: ca. 10 nm tief von der Oberfläche

*5: ca. 100 nm tief von der Oberfläche

*6: in der Nähe des Zentrums

1 nm

FIG. 51

