



(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 114 254.6**
(22) Anmeldetag: **27.08.2015**
(43) Offenlegungstag: **03.03.2016**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **12.09.2024**

(51) Int Cl.: **H01M 4/525 (2010.01)**
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/48 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
2014-178466 02.09.2014 JP

(73) Patentinhaber:
TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA, Toyota-shi, Aichi-ken, JP

(74) Vertreter:
**KUHNEN & WACKER Patent- und
Rechtsanwaltsbüro PartG mbB, 85354 Freising,
DE**

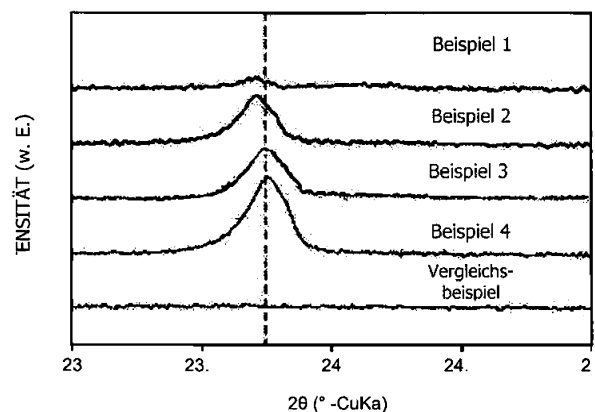
(72) Erfinder:
Aso, Hikaru, Toyota-shi, Aichi-ken, JP

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	6 337 158	B1
US	2012 / 0 028 128	A1
US	2015 / 0 104 706	A1

(54) Bezeichnung: **Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt**

(57) Hauptanspruch: Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt, dadurch gekennzeichnet, dass sie umfasst: eine Positivelektrode, die ein Positivaktivmaterial umfasst; eine Negativelektrode; und einen nicht-wässrigen Elektrolyt, wobei das Positivaktivmaterial Mischoxidpartikel mit einer Ni und Mn umfassenden Spinellstruktur umfasst, die Mischoxidpartikel eine Kristallphase von LiNbO_3 und eine Kristallphase von $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ umfassen, x größer als 0 und kleiner als 1 ist, und die Kristallphase abgeschieden vorliegt und sich in einem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel befindet.



Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt, die mit einem aus einem Mischoxid hergestelltem Positivaktivmaterial versehen ist.

2. Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Die Wichtigkeit von Lithiumionen-Sekundärbatterien oder anderen Sekundärbatterien mit nicht-wässrigem Elektrolyt als eine in einem Fahrzeug montierte Stromquelle oder eine Stromquelle eines persönlichen Computers einer mobilen Arbeitsstation hat zugenommen. Insbesondere wird eine Lithiumionen-Sekundärbatterie, die in der Lage ist, bei einem geringen Gewicht eine hohe Energiedichte zu erzielen, bevorzugt als eine in einem Fahrzeug montierte Stromquelle mit hoher Leistungsabgabe verwendet. Für solche Verwendungen ist eine Reduktion der Größe und des Gewichts der Batterie erforderlich und eine Zunahme der Energiedichte der Batterie ist ein wichtiges technisches Ziel geworden. Um die Energiedichte zu steigern, ist ein Steigern der Betriebsspannung einer Batterie effektiv.

[0003] Gegenwärtig wird als ein Positivaktivmaterial, das in einer Lithiumionen-Sekundärbatterie der 4 V Klasse umfasst ist, ein Lithium-Mangan Mischoxid (LiMn_2O_4) mit einer Spinellstruktur oder dergleichen verwendet. Wenn ein Positivaktivmaterial mit einem höheren Potential entwickelt wird, kann eine weitere Steigerung der Energie der Lithiumionen-Sekundärbatterie erzielt werden. Um diese Steigerung der Dichte zu erzielen, wird ein Lithium-Nickel-Mangan Mischoxid mit einer Spinellstruktur erwogen, in dem ein Teil des Mangans des LiMn_2O_4 durch Nickel ersetzt ist. In dem Nickel umfassenden Mischoxid umfasstes Nickel ermöglicht es der Lithiumionen-Sekundärbatterie in einem Spannungsbereich von 4,5 V oder mehr betrieben zu werden. Daher wird erwartet, dass das Nickel umfassende Mischoxid ein Positivaktivmaterial ist, das in der Lage ist, eine hohe Kapazität und eine hohe Energiedichte zu bieten.

[0004] Im Allgemeinen besteht, wenn die Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt, die das Nickel-Mangan Mischoxid mit einer Spinellstruktur als das Positivaktivmaterial verwendet, wiederholte Zyklen durchläuft, eine Möglichkeit, das Mn aus dem Positivaktivmaterial eluiert werden kann. Wenn Mn aus dem Positivaktivmaterial eluiert wird, schreitet die Verschlechterung eines Negativaktivmaterials oder eines nicht-wässrigen Elektrolyts aufgrund des eluierten Mn fort und es besteht die Möglichkeit, dass die Verschlechterung der Kapazität desselben auftreten kann.

[0005] Die Patentdokumente US 2012/028128 A1, US 6 337 158 B1 und US 2015/104706 A1 offenbaren Lithiumionen-Sekundärbatterien aus dem Stand der Technik.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Die vorliegende Erfindung stellt eine die Elution von Mn reduzierende Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt bereit.

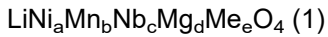
[0007] Eine Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach einem Aspekt der vorliegenden Erfindung umfasst: eine Positivelektrode, die ein Positivaktivmaterial umfasst; eine Negativelektrode und einen nicht-wässrigen Elektrolyt. Das Positivaktivmaterial umfasst Mischoxidpartikel mit einer Ni und Mn umfassenden Spinellstruktur. Die Mischoxidpartikel umfassen eine Kristallphase von LiNbO_3 und eine Kristallphase von $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. Das „x“ ist größer als 0 und kleiner als 1. Die Kristallphase liegt abgeschieden vor und befindet sich in einem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel.

[0008] Die Kristallphase, die die Kristallphase von LiNbO_3 und die Kristallphase von $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ umfasst und abgeschieden vorliegt und sich in dem Oberflächenschichtanteil befindet, kann die Elution von Mn aus dem Positivaktivmaterial verhindern oder reduzieren. Daher wird zum Beispiel die Kapazitätsverschlechterung nach dem Auftreten von Zyklen effektiv verbessert.

[0009] In dem Aspekt der vorliegenden Erfindung kann die Spinellstruktur Ni, Mn, Nb, Mg und Me umfassen. Me ist mindestens ein Metallelement mit einer geringeren Elektronegativität als einer Elektronegativität von Mn. Die Mischoxidpartikel können primär die Spinellstruktur bilden.

[0010] In der Ausgestaltung wird die Elution von Mn effektiv verhindert oder reduziert und somit können exzellente Batterieeigenschaften erzielt werden.

[0011] In der obigen Ausgestaltung kann eine Kombination der Spinellstruktur und der Kristallphase durch die allgemeine Formel (1) wie folgt wiedergegeben werden:



wobei a, b, c, d und e in der allgemeinen Formel (1) die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$0,4 \leq a \leq 0,6$$

$$1,2 \leq b \leq 1,6$$

$$0,02 \leq c \leq 0,1$$

$$0,02 \leq d \leq 0,1$$

$$0 \leq e \leq 0,1$$

$$1,8 \leq (a + b + c + d + e) \leq 2,2.$$

[0012] Wenn das Mischoxid mit der Zusammensetzung verwendet wird, können die Wirkungen der Aspekte der vorliegenden Erfindung zuverlässiger vorgewiesen werden. In der obigen Ausgestaltung kann Me mindestens ein Metallelement sein, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Na, K und Ca.

[0013] In der obigen Ausgestaltung kann das „e“ 0,03 oder mehr und 0,05 oder weniger betragen.

[0014] Da $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ eine höhere Ionenleitfähigkeit aufweist als LiNbO_3 , kann eine exzellente Batterieleistung (zum Beispiel Zykleneigenschaften und Leistungsabgabeeigenschaften) erzielt werden.

[0015] In der obigen Ausgestaltung kann $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ eine Kristallstruktur eines trigonalen Kristallsystems aufweisen, das zu der Raumgruppe R3C gehört.

[0016] In der obigen Ausgestaltung kann das „x“ größer als 0 und gleich wie oder kleiner als 0,5 sein.

[0017] In der obigen Ausgestaltung kann das „x“ 0,001 oder mehr und 0,3 oder weniger betragen.

[0018] In der obigen Ausgestaltung kann das „x“ 0,005 oder mehr und 0,2 oder weniger betragen.

[0019] In der obigen Ausgestaltung kann das „x“ 0,01 oder mehr und 0,1 oder weniger betragen.

[0020] In dem Aspekt der vorliegenden Erfindung kann die Kristallphase ein Film sein, der in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel verstreut vorliegt.

[0021] In der obigen Ausgestaltung kann die Kristallphase in einem Röntgenbeugungsmuster, das mit einem Pulverröntgenbeugungsanalysegerät gemessen wurde, ein Maximum an einer Position aufweisen, die von einem vorbestimmten Maximum zwischen $23,5^\circ$ und $24,0^\circ$ um $0,05^\circ$ bis inklusive $0,1^\circ$ in Richtung einer Seite eines geringeren Winkels verschoben ist, wobei das vorbestimmte Maximum von Maxima umfasst ist, die der Kristallphase von LiNbO_3 zugeordnet werden.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0022] Merkmale, Vorteile und die technische und industrielle Bedeutung der beispielhaften Ausführungsformen der Erfindung werden unten mit Bezug auf die begleitenden Figuren beschrieben, in denen gleiche Referenzzeichen gleiche Elemente bezeichnen und in denen:

Fig. 1 eine schematische Ansicht einer Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist;

Fig. 2 eine Ansicht ist, die eine gewickelte Elektrodenanordnung nach der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt;

- Fig. 3** eine Ansicht ist, die ein Röntgenbeugungsmuster von Beispiel 1 darstellt;
Fig. 4 eine Ansicht ist, die ein Röntgenbeugungsmuster von Beispiel 2 darstellt;
Fig. 5 eine Ansicht ist, die ein Röntgenbeugungsmuster von Beispiel 3 darstellt;
Fig. 6 eine Ansicht ist, die ein Röntgenbeugungsmuster von Beispiel 4 darstellt;
Fig. 7 eine Ansicht ist, die ein Röntgenbeugungsmuster des Vergleichsbeispiels darstellt;
Fig. 8 eine Ansicht für einen Vergleich zwischen den Röntgenbeugungsmustern der Beispiele ist;
Fig. 9 eine SEM Aufnahme ist, die Nb-Kartierungsergebnisse unter Verwendung von SEM-EDX darstellt;
 und
Fig. 10 eine SEM Aufnahme ist, die Nb-Kartierungsergebnisse unter Verwendung von SEM-EDX darstellt.

Detaillierte Beschreibung der Ausführungsformen

[0023] Nachfolgend werden, mit Bezug auf die Figuren, beispielhafte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschrieben. Jede der Figuren ist eine schematische Illustration und reflektiert nicht notwendigerweise reale Gegenstände. Einzelheiten, die nicht Einzelheiten sind, die in der Beschreibung insbesondere erwähnt werden und die für die Implementierung der vorliegenden Erfindung erforderliche Einzelheiten sind, können basierend auf dem Stand der Technik in dem entsprechenden Gebiet angemessen verändert werden. Nachfolgend wird eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung detaillierter, unter Verwendung einer Lithiumionen-Sekundärbatterie als ein Beispiel, beschrieben. Allerdings ist der Erfindungsgegenstand der vorliegenden Erfindung nicht auf die Lithiumionen-Sekundärbatterie beschränkt.

[0024] In der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein in der Lithiumionen-Sekundärbatterie verwendetes Positivaktivmaterial aus Mischoxidpartikel hergestellt, die Partikel sind (typischerweise Sekundärpartikel), die durch Ansammeln von Primärpartikeln hergestellt sind und eine Spinellstruktur aufweisen, die mindestens Nickel (Ni) und Mangan (Mn) umfasst. Die Mischoxidpartikel umfassen mindestens eines von Primärpartikeln und Sekundärpartikeln und bevorzugt umfassen sie beide. Die Mischoxidpartikel umfassen die Kristallphase von LiNbO_3 und die Kristallphase von $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$). Die Kristallphase liegt abgeschieden vor und befindet sich in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel. Das heißt, der Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel umfasst die Kristallphase von LiNbO_3 und $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ während die Mischoxidpartikel primär die Ni und Mn umfassende Spinellstruktur bilden. Da die abgeschiedene Kristallphase sich in dem Oberflächenschichtanteil der Partikel befindet, wird zum Beispiel die Elution von Mn aus dem Positivaktivmaterial verhindert und somit kann die Verschlechterung der Kapazität nachdem Zyklen der Batterie auftreten, effektiv verbessert werden. Es ist bevorzugt, dass eine solche Kristallphase, zum Beispiel, in einer Filmform in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel verstreut vorliegt. Nach dieser Ausführungsform kann eine Wirkung des Verbesserns der Zyklenverschlechterung aufgrund des Vorliegens der Kristallphase effizienter erzielt werden.

[0025] In der vorliegenden Erfindung umfasst die Kristallphase eine Kristallphase von $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$). Hier ist „x“ in $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ein Wert, der den Anteil von Nb angibt, das in der Kristallstruktur (zum Beispiel im trigonalen Kristallsystem, das zu der Raumgruppe R3C gehört) von LiNbO_3 gegen Mg ausgetauscht wurde. Der Bereich, der von x angenommen werden kann, kann in einem Bereich von $0 < x < 1$ liegen, solange die Kristallstruktur von LiNbO_3 ohne Brüche erhalten werden kann. Das heißt, das Zusammensetzungsverhältnis von $\text{Mg}(1-x)$ und $\text{Nb}(x)$ wird abhängig vom Ziel dieser Ausgestaltung angemessen gewählt und kann, zum Beispiel, $0 < x \leq 0,5$ erfüllen, erfüllt bevorzugt $0,001 \leq x \leq 0,3$, erfüllt stärker bevorzugt $0,005 \leq x \leq 0,2$ und erfüllt insbesondere bevorzugt $0,01 \leq x \leq 0,1$. Wie oben beschrieben, wird durch Austausch eines Teils des Nb von LiNbO_3 durch Ni, die Li-Ionenleitfähigkeit der Kristallphase verbessert. Daher kann eine exzellente Batterieleistung erzielt werden. Die „Batterieleistung“ kann mindestens eines von und bevorzugt alle von Batteriekapazität, Zyklen-eigenschaften und Leistungsabgabeeigenschaften umfassen. Das Zusammensetzungsverhältnis von $\text{Mg}(1-x)$ und $\text{Nb}(x)$ kann, zum Beispiel, anhand einer Simulation eines Röntgenbeugungsmusters oder einer Kristallstrukturanalyse beschrieben werden.

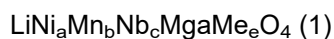
[0026] Die Mischoxidpartikel können unter Verwendung eines Röntgenbeugungsmusters geprüft werden, das durch ein Pulverröntgenbeugungsanalysegerät (XRD) gemessen wird. Wenn zum Beispiel die Mischoxidpartikel die Kristallphase von LiNbO_3 umfassen, können typischerweise zusätzlich zu den Maxima, die der Ni und Mn umfassenden Spinellstruktur zugeordnet werden, Maxima an Positionen von 2θ von ungefähr $23,5^\circ$, $32,8^\circ$, $34,8^\circ$, $42,5^\circ$ und $53,1^\circ$ beobachtet werden, die der Kristallphase von LiNbO_3 zugeordnet wer-

den. Das heißt, es kann anhand der an Positionen von 2θ von ungefähr $23,5^\circ$, $32,8^\circ$, $34,8^\circ$, $42,5^\circ$ und $53,1^\circ$ beobachtete Maxima bestätigt werden, dass die Mischoxidpartikel die Kristallphase von LiNbO_3 umfassen. Außerdem können, wenn die Mischoxidpartikel die Kristallphase von $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) umfassen, typischerweise zusätzlich zu den der Ni und Mn umfassenden Spinellstruktur zugeordneten Maxima der Kristallphase von $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ zugeordnete Maxima in Position beobachtet werden, die von den oben beschriebenen der Kristallphase von LiNbO_3 zugeordneten Maxima in Richtung der Seite des geringeren Winkels verschoben sind (zum Beispiel in Positionen, die um $0,05^\circ$ bis inklusive $0,1^\circ$ in Richtung der Seite des geringeren Winkels verschoben sind). Das heißt, es kann anhand der Maxima in Positionen, die von den der Kristallphase von LiNbO_3 zugeordneten Maxima in Richtung der Seite des geringeren Winkels verschoben sind, bestätigt werden, dass die Mischoxidpartikel die Kristallphase von $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ umfassen.

[0027] Durch Nb-Kartierung, zum Beispiel durch SEM (Rasterelektronenmikroskop)-EDX (energiedispersive Röntgenspektroskopie) kann erkannt werden, dass die Kristallphase stärker abgeschieden vorliegt (typischerweise zerstreut) und sich eher in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel als in dem Zentralanteil derselben befindet.

[0028] Ein Verfahren zum Ermöglichen, dass die Kristallphase von LiNbO_3 oder $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ abgeschieden wird, sodass sie sich in dem Oberflächensichtbereich der Mischoxidpartikel befindet, die primär von der Spinellstruktur gebildet werden, ist nicht besonders beschränkt und es kann zum Beispiel ein Verfahren des Zusetzens von Niob (Nb) oder Magnesium (Mg) während der Synthese des Mischoxids verwendet werden. Durch Zusetzen von Nb oder Mg während der Synthese des Mischoxids wird das Mischoxid erhalten, das primär in der Spinellstruktur gebildet ist, in der ein Teil des Mn durch Nb oder Mg ersetzt ist und LiNbO_3 oder $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ können in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel kristallisiert werden.

[0029] Als ein passendes Beispiel des Mischoxids wird ein Mischoxid verwendet, dessen Gesamtzusammensetzung, einschließlich der Spinellstruktur und der Kristallphase, durch die allgemeine Formel (I) wiedergegeben wird.



[0030] Wobei a, b, c, d und e in der Formel (1) die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$0,4 \leq a \leq 0,6$$

$$1,2 \leq b \leq 1,6$$

$$0,02 \leq c \leq 0,1$$

$$0,02 \leq d \leq 0,1$$

$$0 \leq e \leq 0,1$$

$$1,8 \leq (a + b + c + d + e) \leq 2,2$$

[0031] Wie oben beschrieben liegt Me nicht vor oder Me ist mindestens ein Element mit einer geringeren Elektronegativität als der von Mn.

[0032] Wie in der Formel (1) dargestellt, umfasst ein geeignetes, hier verwendetes Mischoxid Lithium (Li), Nickel (Ni), Mangan (Mn), Niob (Nb) und Magnesium (Mg) als Bestandteilselemente. Das Mischoxid kann mindestens ein Metallelemente Me zusätzlich zu Li, Ni, Mn, Nb und Mg umfassen, das heißt, e kann größer als 0 sein. Außerdem umfasst das Mischoxid möglicherweise kein Me, das heißt, auch $e=0$ kann erfüllt sein. Das Metallelement Me kann typischerweise ein Typ oder zwei oder mehrere Typen sein, ausgewählt aus Metallelementen (Übergangsmetallelementen, typischen Metallelementen und dergleichen), die eine geringere Elektronegativität als die von Mn aufweisen. Insbesondere können Calcium (Ca), Strontium (Sr), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Titan (Ti), Zirkonium (Zr), Skandium (Sc), Yttrium (Y) und dergleichen verwendet werden und es können zum Beispiel bevorzugt Ca, Na und K verwendet werden. Der Zusammensetzungsanteil (das heißt, der Wert von e in der Formel (1)) des Elements Me ist nicht besonders beschränkt und kann, zum Beispiel, $0 \leq e \leq 0,1$ erfüllen (zum Beispiel $0 \leq e \leq 0,08$) und erfüllt bevorzugt $0,03 \leq e \leq 0,05$. In dem Mischoxid, dem Me in dem Zusammensetzungsanteil zugesetzt ist, ist ein Teil des Mn durch Me mit einer geringeren Elektronegativität ersetzt und somit wird die Spinelltyp-Kristallstruktur des Mischoxids stabili-

siert. Daher kann ferner ein Sauerstoffmangel verhindert werden, sogar während des Brennens, das später beschrieben wird. In der Beschreibung bedeutet die „Elektronegativität“ „Pauling-Elektronegativität“.

[0033] Außerdem ist „a“ in der Formel (1) ein Wert, der im Wesentlichen den Anteil von Ni wiedergibt, das in Spinelltyp-Kristallstruktur gegen Mn ausgetauscht wurde, und der Bereich, der von a angenommen werden kann, kann angemessen gewählt werden, solange die Spinelltyp-Kristallstruktur ohne Brüche erhalten werden kann. Zum Beispiel beträgt a 0,4 oder mehr (bevorzugt 0,45 oder mehr und stärker bevorzugt 0,475 oder mehr) und 0,6 oder weniger (bevorzugt 0,55 oder weniger und stärker bevorzugt 0,5 oder weniger). In dem Mischoxid, dem Ni in dem Zusammensetzungsanteil zugesetzt ist, ist ein Teil des Mn gegen Ni ausgetauscht und somit wird die Spinelltyp-Kristallstruktur des Mischoxids stabilisiert. Daher kann das Mischoxid bevorzugt in einem Spannungsbereich (typischerweise bei einer durchschnittlichen Spannung von 4,5 V oder mehr) verwendet werden, in dem das Positivelektrodenpotential 4,6 V oder mehr (in Bezug auf Lithium) beträgt.

[0034] Außerdem ist „c“ in der Formel (1) der Zusammensetzungsanteil von Nb in dem Mischoxid und erfüllt typischerweise $0,02 \leq c \leq 0,1$; erfüllt bevorzugt $0,03 \leq c \leq 0,1$; und erfüllt besonders bevorzugt $0,05 \leq c \leq 0,1$. Durch Austauschen eines Teils des Mn gegen Nb, wird die Spinelltyp-Kristallstruktur des Mischoxids, dem Nb in dem Zusammensetzungsanteil zugesetzt ist, stabilisiert. Daher kann ferner ein Sauerstoffmangel sogar während des Brennens, das später beschrieben wird, verhindert werden. Außerdem kann eine angemessene Menge LiNbO_3 oder $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel kristallisiert werden. Wenn der Wert von c zu gering ist, können Fälle auftreten, in denen es schwierig wird, LiNbO_3 oder $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel zu kristallisieren. Wenn andererseits der Wert von c zu hoch ist, können Fälle auftreten, in denen die Batteriekapazität dazu tendiert, abzunehmen.

[0035] Außerdem ist „d“ in der Formel (1) der Zusammensetzungsanteil von Mg in dem Mischoxid und erfüllt typischerweise $0,02 \leq d \leq 0,1$; erfüllt bevorzugt $0,03 \leq d \leq 0,1$ und erfüllt insbesondere bevorzugt $0,05 \leq d \leq 0,1$. Durch Austauschen eines Teils des Mn gegen Mg kann die Spinelltyp-Kristallstruktur des Mischoxids, dem Mg in dem Zusammensetzungsanteil zugesetzt ist, stabilisiert werden. Daher kann ferner sogar während des Brennens, das später beschrieben wird, ein Sauerstoffmangel verhindert werden. Außerdem kann eine angemessene Menge $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel kristallisiert werden. Wenn der Wert von d zu gering ist, können Fälle auftreten, in denen es schwierig wird, $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel zu kristallisieren. Wenn andererseits der Wert von d zu hoch ist, können Fälle auftreten, in denen die Batteriekapazität dazu tendiert, abzunehmen.

[0036] Das Mischoxid kann als typische Partikel (Sekundärpartikel) vorliegen, die durch Ansammeln von Primärpartikeln erzeugt werden. Die Eigenschaften der Partikel sind nicht besonders beschränkt und die durchschnittliche Korngröße der Primärpartikel basierend auf einer SEM Beobachtung kann zum Beispiel 1 μm oder mehr und 3 μm oder weniger betragen. Außerdem kann die durchschnittliche Korngröße der Sekundärpartikel basierend auf einer SEM Beobachtung 5 μm oder mehr und 10 μm oder weniger betragen.

[0037] Ein Verfahren zum Herstellen der Mischoxidpartikel ist nicht besonders beschränkt und die Mischoxidpartikel können, zum Beispiel, dadurch hergestellt werden, dass durch Vermischen verschiedener Arten von Ausgangsrohmaterialien in einem wässrigen Lösungsmittel (Mischvorgang) eine gemischte Rohflüssigkeit erhalten wird, durch Erwärmen der gemischten Rohflüssigkeit ein gelartiger Vorläufer erhalten wird (Gelierungsvorgang) und der gelartige Vorläufer gebrannt wird (Brennvorgang). Nachfolgend wird das hier offenbarte Herstellungsverfahren unter Verwendung eines Mischoxids, dessen gesamte Zusammensetzung durch die allgemeine oben beschriebene Formel (1): $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Nb}_c\text{Mg}_d\text{Me}_e\text{O}_4$ wiedergegeben wird, als ein Beispiel beschrieben und ist nicht dazu gedacht, die vorliegende Erfindung auf bestimmte Aspekte zu beschränken.

[0038] In dem Mischvorgang werden typischerweise als die Ausgangsrohmaterialien eine Lithium- (Li) Quelle, eine Nickel- (Ni) Quelle, eine Mangan- (Mn) Quelle, eine Niob-(Nb) Quelle, eine Magnesium- (Mg) Quelle und eine Me-Element-Quelle vorbereitet und diese Materialien werden in dem wässrigen Lösungsmittel vermischt, wodurch die gemischte Rohflüssigkeit erhalten wird. Die Mengen der Metallelementquellen (der Li-Quelle, der Ni-Quelle, der Mn-Quelle, der Nb-Quelle, der Mg-Quelle und der Me-Quelle) in der gemischten Rohflüssigkeit können auf geeignete Weise so ermittelt werden, dass die molaren Verhältnisse von a, b, c, d und e in der allgemeinen Formel (1) erfüllt sind. Die gemischte Rohflüssigkeit kann durch Lösen vorbestimmter Mengen der Metallelement-Quellen (der Li-Quelle, der Ni-Quelle, der Mn-Quelle, der Nb-Quelle, der Mg-Quelle und der Me-Quelle) in dem wässrigen Lösungsmittel hergestellt werden. Die Reihenfolge, in der die Metallelemente dem wässrigen Lösungsmittel zugesetzt werden, ist nicht besonders beschränkt. Außerdem

können Anionen der Metallelement-Quellen (der Li-Quelle, der Ni-Quelle, der Mn-Quelle, der Mg-Quelle und der Me-Quelle), abgesehen von der Nb-Quelle, geeigneter Weise so gewählt werden, dass die Metallelement-Quellen wasserlöslich sind. Zum Beispiel Essigsäureionen, Schwefelsäureionen, Salpetersäureionen, Carbonsäureionen, Hydroxidionen und Chloridionen können verwendet werden. Von diesen werden bevorzugt Essigsäureionen verwendet. Die Anionen der Metallelement-Quellen können die Gleichen sein, teilweise die Gleichen sein, oder sich voneinander unterscheiden. Außerdem können die Metallelement-Quellen in einem solvatisierten Zustand, wie den Hydraten derselben, vorliegen.

[0039] Als die Nb-Quelle können eine anorganische Niobverbindung wie Nioboxid oder eine organische Niobverbindung wie Niobalkoxide (zum Beispiel Pentaethoxyniob (V)) und Niobchelate verwendet werden. Die Nb-Quelle ist hier unter dem Gesichtspunkt, dass eines von LiNbO_3 und $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ selektiv in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel kristallisiert wird, einer der wichtigen Faktoren. Das heißt, in dieser Ausgestaltung, durch Verwenden der organischen Niobverbindung wie Pentaethoxyniob (V) als die Nb-Quelle, kann $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ selektiv in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel kristallisiert werden. Außerdem kann durch Verwenden der anorganischen Niob-Verbindung wie Nioboxid als die Nb-Quelle LiNbO_3 selektiv in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel kristallisiert werden.

[0040] Das wässrige Lösungsmittel, das verwendet wird, um die gemischte Rohflüssigkeit herzustellen, ist typischerweise Wasser (reines Wasser) und es kann auch ein gemischtes Lösungsmittel verwendet werden, das hauptsächlich Wasser umfasst. Als ein Lösungsmittel, abgesehen von in dem gemischten Lösungsmittel umfasstem Wasser, können geeigneter Weise ein Typ oder zwei oder mehr Typen organischer Lösungsmittel (zum Beispiel niederkettige Alkohole und niederkettige Ketonen) gewählt und verwendet werden, die gleichmäßig mit Wasser vermischt werden können. Außerdem kann, wenn die verwendete Rohmaterialverbindung eine geringe Wasserlöslichkeit oder dergleichen aufweist, geeigneter Weise eine Verbindung (Säure, Basen oder dergleichen) oder dergleichen, die die Wasserlöslichkeit verbessern kann, dem wässrigen Lösungsmittel zugesetzt werden.

[0041] Bevorzugt kann die gemischte Rohflüssigkeit so angepasst werden, dass sie eine Acidität aufweist ($\text{pH} < 7$). Als eine Verbindung, die der gemischten Rohflüssigkeit ermöglichen kann eine Acidität aufzuweisen, kann bevorzugt eine anorganische Säure verwendet werden. Es können, zum Beispiel, ein Typ oder zwei oder mehrere Typen, ausgewählt aus Salpetersäure (HNO_3), Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H_2SO_4), Perchlorsäure (HClO_4) und dergleichen verwendet werden. Von diesen wird Salpetersäure bevorzugt verwendet. Die Verbindung wird bevorzugt so zugesetzt, dass der pH der gemischten Rohflüssigkeit ungefähr $1 \leq \text{pH} \leq 3$ beträgt (zum Beispiel $1 \leq \text{pH} < 3$). Durch Erfüllen dieses Bereichs kann die Wasserlöslichkeit der Metallelement-Quellen verbessert werden und die Reaktionsrate derselben kann gesteigert werden. Außerdem bezeichnet in der Beschreibung der pH-Wert einen Wert, der bei Raumtemperatur (einer Flüssigkeitstemperatur von 25°C) unter Verwendung eines kommerziell erhältlichen pH-Meters gemessen wird.

[0042] In dem Gelierungsvorgang wird der gelartige Vorläufer durch Erwärmen der gemischten Rohflüssigkeit erhalten (Gelierungsvorgang) während die gemischte Rohflüssigkeit mit einer geeigneten Geschwindigkeit gerührt wird. Das Mittel zum Erwärmen der gemischten Rohflüssigkeit ist nicht besonders beschränkt und ein beliebiges Mittel wie ein Ölbad kann verwendet werden. Die Reaktionszeit kann zum Beispiel eine Zeitspanne sein, während derer die Ausgangsrohmaterialien ausreichend durch die Flüssigphase diffundiert und permeiert werden und während derer die Erzeugung des gelartigen Vorläufers ausreichend fortschreitet und sie kann zum Beispiel 8 Stunden oder mehr und 30 Stunden oder weniger betragen und bevorzugt 12 Stunden oder mehr und 24 Stunden oder weniger. Außerdem kann die Reaktionstemperatur eine Temperatur sein (typischerweise 50°C bis 100°C , zum Beispiel, 70°C bis 90°C (typischerweise 80°C)), die gleich ist wie oder geringer als der Siedepunkt des wässrigen Lösungsmittels.

[0043] In dem Back- bzw. Brennvorgang können die hier offenbarten Mischoxidpartikel durch Brennen des Vorläufers hergestellt werden. Der Brennvorgang kann in der Luft oder in einer Atmosphäre durchgeführt werden, die sauerstoffreicher ist, als die Luft. Als ein bevorzugter Aspekt wird der Brennvorgang durchgeführt, der einen ersten Schritt, bei dem der Vorläufer bei einer Temperatur T_1 von 200°C oder mehr und 400°C oder weniger (das heißt, $200^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 400^\circ\text{C}$, zum Beispiel, $200^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 300^\circ\text{C}$, typischerweise $220^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 260^\circ\text{C}$) gebrannt wird und einen zweiten Brennschritt umfasst, bei dem das Erhaltene dem ersten Brennschritt unterworfen, abgekühlt und zerkleinert wird und danach ein Brennen des Erhaltenen bei einer Temperatur T_2 von 700°C oder mehr und 1000°C oder weniger (das heißt, $700^\circ\text{C} \leq T_2 \leq 1000^\circ\text{C}$, zum Beispiel, $800^\circ\text{C} \leq T_2 \leq 900^\circ\text{C}$) durchgeführt wird. Durch Brennen des Vorläufers nach dem mehrstufigen Brennplan, kann ein erwünschtes Mischoxid effizienter gebildet werden.

[0044] Außerdem wird das erhaltene gebrannte Material typischerweise zerkleinert und danach, wie erforderlich, zu einer erwünschten Korngröße gesiebt, sodass es als das Positivaktivmaterial verwendet werden kann. Wie oben beschrieben, können die Mischoxidpartikel (das Positivaktivmaterial) hergestellt werden, die hauptsächlich die Mn, Ni, Nb und Mg umfassende Spinellstruktur aufweisen und die Kristallphase von LiNbO_3 oder $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ aufweisen, die abgeschieden vorliegt und sich in dem Oberflächenschichtanteil derselben befindet.

[0045] Die hier offenbarte Mischoxidpartikel (das Positivaktivmaterial) werden/wird verbreitet in Lithiumionen-Sekundärbatterien und verschiedenen anderen Sekundärbatterien mit nicht-wässrigem Elektrolyt angewendet und sind/ist nützlich für das Verbessern der Leistungsfähigkeit der Batterien. Zum Beispiel kann, nachdem Zyklen der Batterien auftreten, eine Kapazitätsverschlechterung effektiv verbessert werden.

[0046] Als Grund, aus dem die obigen Wirkungen erzielt werden, wird zum Beispiel die Ursächlichkeit der folgenden Gründe angenommen. Im Allgemeinen besteht in einer das Lithium-Nickel-Mangan Mischoxid mit der Spinellstruktur als das Positivaktivmaterial verwendenden Batterie, eine Möglichkeit, dass Mn aus dem Positivaktivmaterial eluiert werden kann. Es wird angenommen, dass die Elution von Mn auftritt, da Sauerstoff in dem Spinellgitter im Mangel vorliegt, wenn das Lithium-Nickel-Mangan Mischoxid während des Herstellungsverfahrens gebrannt wird und dass somit ein Teil des Mn^{3+} in einen disproportionierten Zustand gerät und zu Mn^{2+} wird, das einfach eluiert wird. Außerdem gerät sogar wenn Zyklen wiederholt werden nachdem die Batterie hergestellt wurde, ein Teil des Mn^{3+} durch die in dem nicht-wässrigen Elektrolyt umfassten Aktivierungskomponenten in einen disproportionierten Zustand und wird Mn^{2+} , das einfach eluiert wird. Wenn zum Beispiel Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) als das Leitsalz des nicht-wässrigen Elektrolyts verwendet wird, werden eine durch die Reaktion von LiPF_6 erzeugte Säurekomponente wie Fluorwasserstoff und eine in dem nicht-wässrigen Elektrolyt vorliegende kleine Feuchtigkeitsmenge als die Aktivierungskomponente angesehen. Wenn Mn aus dem Positivaktivmaterial eluiert wird, schreiten aufgrund des eluierten Mn eine Verschlechterung in dem Negativaktivmaterial und dem nicht-wässrigen Elektrolyt fort, was als Hauptfaktor der Kapazitätsverschlechterung wirken kann.

[0047] Im Gegensatz dazu umfassen die hier offenbarten Mischoxidpartikel die Kristallphase von LiNbO_3 oder $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ in dem Oberflächenschichtanteil derselben während sie hauptsächlich die Ni und Mn umfassende Spinellstruktur bilden. Da die Kristallphase abgeschieden vorliegt und sich in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel befindet, wird das Positivaktivmaterial vor den im nicht-wässrigen Elektrolyt umfassten Aktivierungskomponenten (zum Beispiel Fluorwasserstoff) geschützt. Daher gerät Mn sogar wenn Zyklen wiederholt werden weniger wahrscheinlich in einen disproportionierten Zustand. Außerdem ist in dieser Ausführungsform, da ein Teil des Mn in der Spinellstruktur durch Nb mit einer höheren Valenz (typischerweise einer Valenz von 5) ersetzt ist und ein Teil des Mn in der Spinellstruktur durch Mg mit einer geringen Elektronegativität ersetzt ist, die Bindungsstärke von Sauerstoff und Übergangsmetallen gesteigert und somit ist es weniger wahrscheinlich, dass in dem Kristallgitter während des oben beschriebenen Brennvorgangs ein Sauerstoffmangel entsteht. Daher kann zusammen mit dem Schutz durch die Kristallphase noch besser verhindert werden, dass Mn in einen disproportionierten Zustand gerät. Als Ergebnis wird angenommen, dass Mn weniger wahrscheinlich eluiert wird.

[0048] Im Folgenden werden die Ausgestaltungen der Mischoxidpartikel (das Positivaktivmaterial) verwendenden Lithiumionen-Sekundärbatterie nacheinander beschrieben. Hier wird beispielhaft eine Lithiumionen-Sekundärbatterie in einer Form dargestellt, bei der eine Elektrodenanordnung vom gewickelten Typ (nachfolgend als „gewickelte Elektrodenanordnung“ bezeichnet) und ein nicht-wässriger Elektrolyt in einem kastenförmigen Gehäuse (hier einer Kastenform in einer rechteckigen Parallelfachform) untergebracht sind. Außerdem ist die Batteriestruktur derselben nicht auf das dargestellte Beispiel beschränkt und sie ist insbesondere nicht auf die kastenförmige Batterie beschränkt.

[0049] Fig. 1 ist eine Schnittansicht einer Lithiumionen-Sekundärbatterie 100 nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Fig. 2 ist eine Ansicht, die eine gewickelte Elektrodenanordnung 200 darstellt, die in der Lithiumionen-Sekundärbatterie 100 angebracht ist.

[0050] Die Lithiumionen-Sekundärbatterie 100 nach der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist, wie in Fig. 1 dargestellt, in einem flachen rechteckigen Batteriegehäuse (das heißt, einem externen Gehäuse) aufgebaut. In der Lithiumionen-Sekundärbatterie 100 sind, wie in Fig. 2 dargestellt, eine flache gewickelte Elektrodenanordnung 200 und ein Flüssigphasenelektrolyt (elektrolytische Flüssigkeit) (nicht dargestellt) in dem Batteriegehäuse 300 untergebracht.

[0051] Das Batteriegehäuse 300 ist so ausgelegt, dass es einen Gehäusekörper 320 mit einer Kastenform (das heißt, einer rechteckigen, würfelförmigen Parallelepipedform mit einem Boden) umfasst, wobei ein Ende (in einem typischen Verwendungszustand der Batterie 100 einem oberen Endbereich entsprechend) derselben eine Öffnung und eine die Öffnungsabdichtplatte (Abdeckung) 340 aufweist, die von einem rechteckigen Plattenbauteil gebildet wird, das an der Öffnung befestigt ist und die Öffnung blockiert.

[0052] Das Material des Batteriegehäuses 300 ist nicht besonders beschränkt solange das Material in einer abgedichteten Batterie des Standes der Technik verwendet werden kann. Das Batteriegehäuse 300, das hauptsächlich aus einem Metallmaterial hergestellt ist, das leichtgewichtig ist und eine gute thermische Leitfähigkeit aufweist, ist bevorzugt und als das Material desselben wird Aluminium beispielhaft genannt.

[0053] Wie in **Fig. 1** dargestellt, sind ein Positivelektrodenanschluss 420 für eine externe Verbindung und ein Negativelektrodenanschluss 440 in der Öffnungsabdichtplatte 340 gebildet. Zwischen den zwei Anschlüssen 420, 440 der Öffnungsabdichtplatte 340 sind ein dünnes Sicherheitsventil 360, das dazu ausgelegt ist, in einem Fall, in dem der Innendruck auf ein vorbestimmtes Niveau oder mehr steigt, den Innendruck des Batteriegehäuses 300 abzulassen und eine Flüssigkeitsinjektionsöffnung 350 gebildet. Außerdem wird in **Fig. 1** die Flüssigkeitseinspritzöffnung 350 durch ein Dichtmaterial 352 abgedichtet nachdem eine Flüssigkeit injiziert wurde.

[0054] Wie in **Fig. 2** dargestellt, umfasst die gewickelte Elektrodenanordnung 200, eine lange blattartige Positivelektrode (Positivelektrodenblatt 220), eine lange blattartige Negativelektrode (Negativelektrodenblatt 240), die dem Positivelektrodenblatt 220 ähnelt, und insgesamt zwei lange blattartige Separatoren (Separatoren 262, 264).

[0055] Das Positivelektrodenblatt 220 umfasst einen streifenartigen Positivelektrodensammler 221 und eine Positivaktivmaterialschicht 223. Als der Positivelektrodensammler 221 kann, zum Beispiel, eine für die Positivelektrode geeignete Metallfolie verwendet werden. In dieser Ausführungsform wird eine Aluminiumfolie als der Positivelektrodensammler 221 verwendet. Ein nicht beschichteter Bereich 222 ist entlang des Kantenbereichs einer Seite des Positivelektrodensammlers 221 in der Breitenrichtung desselben festgelegt. In dem abgebildeten Beispiel wird die Positivaktivmaterialschicht 223 an beiden Seiten des Positivelektrodensammlers 221, abgesehen von dem nicht beschichteten Bereich 222, gehalten, der an den Positivelektrodensammler 221 festgelegt ist. In der Positivaktivmaterialschicht 223 sind die oben beschriebenen Positivaktivmaterial (Mischoxidpartikel), ein leitfähiges Material und ein Bindemittel umfasst.

[0056] Als das leitfähige Material wird zum Beispiel ein Kohlenstoffmaterial wie Kohlenstoffpulver und Kohlenstofffaser beispielhaft genannt. Als das leitfähige Material kann ein Typ, ausgewählt aus den leitfähigen Materialien alleine verwendet werden oder zwei oder mehrere Typen derselben können auch in Kombination verwendet werden. Als das Kohlenstoffpulver können verschiedene Typen von Kohlenstoffruß (zum Beispiel Acetylenruß, Ölofenruß, graphitisierter Kohlenstoffruß, Kohlenstoffruß, Graphit und Ketjen black) Kohlenstoffpulver wie Graphitpulver verwendet werden.

[0057] Außerdem ermöglicht das Bindemittel, dass die in der Positivaktivmaterialschicht umfassten Positivaktivmaterialpartikel und die Partikel des leitfähigen Materials miteinander verbunden werden, oder es ermöglicht, dass solche Partikel und der Positivelektrodensammler 221 miteinander verbunden werden. Als das Bindemittel kann ein Polymer verwendet werden, das in dem verwendeten Lösungsmittel löslich oder dispergierbar ist. Für die Positivelektrodenmisch-Zusammensetzung, die ein wässriges Lösungsmittel verwendet, kann bevorzugt ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Polymer, wie ein Cellulosepolymer (Carboxymethylcellulose (CMC), Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), oder dergleichen), Kautschuk (Vinylacetatcopolymer, ein Styrolbutadiencopolymer (SBR), ein acrylsäuremodifiziertes SBR Harz (SBR Latex), oder dergleichen) verwendet werden. Außerdem kann für die Positivelektrodenmisch-Zusammensetzung, die ein nicht-wässriges Lösungsmittel verwendet, ein Polymer (Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyvinylidenechlorid (PVDC), Polyacrylnitril (PAN), oder dergleichen) bevorzugt verwendet werden.

[0058] Die Positivaktivmaterialschicht 223 wird zum Beispiel dadurch gebildet, dass ein Positivelektrodenmisch hergestellt wird, in dem die oben beschriebenen Positivaktivmaterialpartikel, das leitfähige Material und das Bindemittel in einem Lösungsmittel miteinander zu einer Pastenform (Schlämmenform) vermischt werden, das Gemisch auf den Positivelektrodensammler 221 aufgetragen und das Resultierende getrocknet und gewalzt wird. Zu dieser Zeit kann als das Lösungsmittel des Positivelektrodenmischs, eines von einem wässrigen Lösungsmittel und einem nicht-wässrigen Lösungsmittel, verwendet werden. Als ein geeignetes Beispiel des nicht-wässrigen Lösungsmittels kann N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) verwendet werden. Das als

das Bindemittel beispielhaft dargestellte Polymermaterial kann zusätzlich für die Funktion des Bindemittels für den Zweck des Aufweisens der Funktion eines Verdickungsmittels des Positivelektrodenmischs, oder die Funktion anderer Zusatzstoffe, verwendet werden.

[0059] Wie in **Fig. 2** dargestellt, umfasst das Negativelektrodenblatt 240 einen streifenartigen Negativelektrodenansammler 241 und eine Negativaktivmaterialschicht 243. Als der Negativelektrodenansammler kann, zum Beispiel, eine für die Negativelektrode geeignete Metallfolie verwendet werden. In dieser Ausführungsform wird eine streifenartige Kupferfolie mit einer Dicke von ungefähr 10 µm als der Negativelektrodenansammler 241 verwendet. Ein nicht beschichteter Bereich 242 ist entlang des Kantenbereichs einer Seite des Negativelektrodenansammlers 241 in der Breitenrichtung desselben festgelegt. Die Negativaktivmaterialschicht 243 wird an beiden Oberflächen des Negativelektrodenansammlers 241 gehalten, abgesehen von dem nicht beschichteten Bereich 242, der an dem Negativelektrodenansammler 241 festgelegt ist. In der Negativaktivmaterialschicht 243 sind Negativaktivmaterialpartikel umfasst. Hier wird die Negativaktivmaterialschicht 243 durch Auftragen eines die Negativaktivmaterialpartikel umfassenden Negativelektrodenmischs auf dem Negativelektrodenstromsammler 241, trocken des Resultierenden und Pressen des Resultierenden zu einer vorbestimmten Dicke erhalten.

[0060] Als die in der Negativaktivmaterialschicht 243 umfassten Negativaktivmaterialpartikel können ohne jegliche besondere Beschränkungen ein Typ oder zwei oder mehrere Typen von Materialien verwendet werden, die für Lithiumionen-Sekundärbatterien des Standes der Technik verwendet werden. Als ein geeignetes Beispiel kann ein kohlenstoffbasiertes Material, wie Graphitkohlenstoff und amorpher Kohlenstoff, Lithiumübergangsmetalloxide, Lithiumübergangsmetallnitride und dergleichen verwendet werden.

[0061] Wie in **Fig. 2** dargestellt, sind die Separatoren 262, 264 Bauteile, die das Positivelektrodenblatt 220 und das Negativelektrodenblatt 240 voneinander separieren. In diesem Beispiel werden die Separatoren 262, 264 von einem streifenartigen Blattmaterial mit einer vorbestimmten Breite mit einer Mehrzahl feiner Löcher gebildet. Als die Separatoren 262, 264 kann, zum Beispiel, ein Separator mit einer Einschnittstruktur, der von einem porösen Polyolefin basierten Harz gebildet wird, oder ein Separator mit einer geschichteten Struktur verwendet werden. In diesem Beispiel ist, wie in **Fig. 2** dargestellt, eine Breite b_1 der Negativaktivmaterialschicht 243 geringfügig breiter als eine Breite a_1 der Positivaktivmaterialschicht 223. Außerdem sind die Breiten c_1 und c_2 der Separatoren 262, 264 geringfügig größer als die Breite b_1 der Negativaktivmaterialschicht 243 ($c_1, c_2 > b_1 > a_1$).

[0062] Außerdem werden in dem in **Fig. 2** dargestellten Beispiel die Separatoren 262, 264 von einem blattartigem Bauteil gebildet. Die Separatoren 262, 264 können Bauteile sein, welche die Bewegung des nicht-wässrigen Elektrolyts ermöglichen, während sie die Positivaktivmaterialschicht 223 und die Negativaktivmaterialschicht 243 gegeneinander Isolieren. Daher sind die Separatoren 262, 264 nicht auf die blattartigen Bauteile beschränkt. Anstelle der blattartigen Bauteile, können die Separatoren 262, 264 zum Beispiel von Schichten von Partikeln gebildet werden, die an der Oberfläche der Positivaktivmaterialschicht 223 oder der Negativaktivmaterialschicht 243 gebildet sind und isolierende Eigenschaften aufweisen. Die isolierende Eigenschaften aufweisenden Partikel können hier zum Beispiel von einem anorganischen Füllstoff (zum Beispiel einem Füllstoff aus Metalloxiden, Metallhydroxiden, oder dergleichen) mit isolierenden Eigenschaften, oder Harzpartikeln (zum Beispiel Partikeln von Polyethylen, Polypropylen, oder dergleichen) mit isolierenden Eigenschaften gebildet werden.

[0063] Als der Elektrolyt (der nicht-wässrige Elektrolyt) kann ohne jegliche besondere Beschränkung der gleiche Elektrolyt, wie der nicht-wässrige Elektrolyt verwendet werden, der in der Lithiumionen-Sekundärbatterie des Standes der Technik verwendet wird. Der nicht-wässrige Elektrolyt weist typischerweise eine Zusammensetzung auf, die ein Leitsalz in einem geeigneten nicht-wässrigen Lösungsmittel umfasst. Als das nicht-wässrige Lösungsmittel können zum Beispiel ein Typ oder zwei oder mehr Typen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Dieethoxyethan, Tetrahydrofuran und 1,3-Dioxolan, verwendet werden. Als das Leitsalz können zum Beispiel Lithiumsalze wie LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ und $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ verwendet werden. Als ein Beispiel, kann ein nicht-wässriger Elektrolyt verwendet werden, der LiPF_6 in einer Konzentration von ungefähr 1 Mol/l in einem gemischten Lösungsmittel (zum Beispiel in einem Massenverhältnis von 1:1) aus Ethylencarbonat und Diethylcarbonat umfasst.

[0064] In dieser Ausführungsform ist, wie in **Fig. 2** dargestellt, die gewickelte Elektrodenanordnung 200 in flacher Weise in einer Richtung im rechten Winkel zu einer Wickelachse WL gefaltet. In dem in **Fig. 2** dargestellten Beispiel sind der nicht beschichtete Bereich 222 des Positivelektrodenansammlers 221 und der nicht

beschichtete Bereich 242 des Negativelektrodensammlers 241 in einer Spiralf orm an beiden Seiten der Separatoren 262, 264 exponiert. Diese Ausführungsform ist, wie in **Fig. 1** dargestellt, der mittlere Bereich der nicht beschichteten Bereiche 222 (242) zusammengefasst und an Sammlerstreifen 420a, 440a der Elektrodenanschlüsse 420, 440 (der internen Anschlüsse) geschweißt, die in dem Batteriegehäuse 300 angeordnet sind.

[0065] Mehrere sich auf die vorliegende Erfindung beziehende Beispiele werden nachfolgend beschrieben. Allerdings sind die Beispiele nicht dazu gedacht, die vorliegende Erfindung auf die Beispiele zu beschränken.

[0066] Lithiumacetat-Dihydrat als eine Lithium-Quelle, Nickelacetat-Tetrahydrat als eine Nickel-Quelle, Manganacetat-Tetrahydrat als eine Mangan-Quelle, Pentaethoxyniob als eine Niob-Quelle und Magnesiumacetat-Tetrahydrat als eine Magnesium-Quelle wurden so in reinem Wasser gelöst, dass ein molares Verhältnis von Li:Ni:Mn:Mg:Nb von 33,33:15,83:47,5:1,67:1,67 erzielt wurde, wodurch eine gemischte Rohflüssigkeit hergestellt wurde. Als nächstes wurde der gemischten Rohflüssigkeit Schwefelsäure zugesetzt, um den pH derselben auf 3 einzustellen und danach wurde das Resultierende für 12 Stunden auf 80°C erwärmt, während es mit einer geeigneten Geschwindigkeit gerührt wurde, wodurch ein gelartiger Vorläufer erhalten wurde. Der Vorläufer wurde bei 250°C in der Luftatmosphäre gebrannt, abgekühlt, zerkleinert und dann weiter bei 850°C gebrannt, wodurch Mischoxidpartikel (ein Positivaktivmaterial) nach Beispiel 1 erhalten wurde, dessen Gesamtzusammensetzung durch $\text{Li}(\text{Ni}_{0,475}\text{Mn}_{1,35}\text{Nb}_{0,05}\text{Mg}_{0,05})\text{O}_4$ dargestellt wird.

[0067] Durch Abändern der gemischten Rohflüssigkeit, sodass sie ein molares Verhältnis Li:Ni:Mn:Nb:Mg von 33,33:16,67:45:3,33:1,67 aufwies, wurden Mischoxidpartikel nach Beispiel 2 erhalten, deren Gesamtzusammensetzung durch $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,35}\text{Nb}_{0,1}\text{Mg}_{0,05})\text{O}_4$ dargestellt wird. Die anderen Vorgänge wurden in der gleichen Abfolge durchgeführt wie die in Beispiel 1.

[0068] Mischoxidpartikel (ein Positivaktivmaterial) nach Beispiel 3 wurden in der gleichen Abfolge wie der in Beispiel 1 erhalten, abgesehen davon, dass Nioboxid als die Nickel-Quelle in der gemischten Rohflüssigkeit verwendet wurde.

[0069] Mischoxidpartikel (ein Positivaktivmaterial) nach Beispiel 4 wurden in der gleichen Abfolge wie der in Beispiel 2 erhalten, abgesehen davon, dass Nioboxid als die Niob-Quelle in der gemischten Rohflüssigkeit verwendet wurde.

[0070] Durch Abändern der gemischten Rohflüssigkeit, sodass sie ein molares Verhältnis von Li:Ni:Mn von 33,33:16,67:50 aufwies, wurden ohne Zusetzen der Niob-Quelle und der Magnesium-Quelle Mischoxidpartikel nach dem Vergleichsbeispiel erhalten, deren Gesamtzusammensetzung durch $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5})\text{O}_4$ dargestellt wird. Die anderen Abläufe wurden in der gleichen Abfolge durchgeführt wie die in Beispiel 1.

[0071] Eine Pulver-Röntgenbeugungsmessung, der in jedem Beispiel erhaltenen Mischoxidpartikel, wurde durchgeführt. Die Messung wurde in einem Bereich von $2\theta=10^\circ$ bis 120° bei 25°C unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ (einer Wellenlänge von 0,154 nm) als die Quelle durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Fig. 3** (Beispiel 1), **Fig. 4** (Beispiel 2), **Fig. 5** (Beispiel 3), **Fig. 6** (Beispiel 4) und **Fig. 7** (Vergleichsbeispiel) dargestellt. Außerdem ist ein vergrößertes Beugungsmuster bei $2\theta=23^\circ$ bis 25° eines jeden Beispiels in **Fig. 8** dargestellt.

[0072] Wie in **Fig. 7** dargestellt, wurden im Vergleichsbeispiel nur auf die Spinelltyp-Kristallstruktur von $\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5})\text{O}_4$ zurückzuführende Maxima beobachtet. Im Gegensatz dazu wurden in **Fig. 3** bis **6**, in den Beispielen 1 bis 4 zusätzlich zu den auf die Spinelltyp-Kristallstruktur zurückzuführenden Maxima auf die Kristallstruktur von LiNbO_3 zurückzuführenden Maxima an Positionen von 2θ von ungefähr $23,5^\circ$; $32,8^\circ$; $34,8^\circ$; $42,5^\circ$ und $53,1^\circ$ beobachtet. Anhand der Ergebnisse in den Beispielen 1 bis 4 wurde bestätigt, dass die Spinelltyp-Kristallstruktur und die Kristallphase von LiNbO_3 vorlagen, wobei sie miteinander vermischt waren. Hier waren, wie in **Fig. 8** dargestellt, in den Beispielen 1 und 2, die Maxima von LiNbO_3 , in den Beispielen 3 und 4, zu der Seite des geringeren Winkels verschoben. Anhand dessen wird angenommen, dass in den Beispielen 1 und 2 $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($0 < x < 1$) mit einer größeren Gitterkonstante als der von LiNbO_3 erzeugt wurde.

[0073] Außerdem wurde unter Verwendung SEM-EDX eine Nb-Kartierung der Mischoxidpartikel durchgeführt, die in jedem der Beispiele erhalten wurden. Die Ergebnisse sind in **Fig. 9** (Beispiel 1) und **Fig. 10** (Beispiel 2) dargestellt. In den Figuren bezeichnen Teile mit einer dunkleren Schattierung Punkte, an denen Nb vorliegt. Wie in **Fig. 9** und **10** dargestellt, wurde bestätigt, dass in den Beispielen 1 und 2 Nb die Oberfläche der Mischoxidpartikel (hier der Primärpartikel) bedeckte. Anhand dieser Ergebnisse wurde bestätigt, dass die

Kristallphase von LiNbO_3 oder $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ abgeschieden vorlag und sich in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel befand.

[0074] Die wie oben beschrieben erhaltenen Positivaktivmaterialpartikel, Acetylenruß (AB: HS-100, hergestellt durch DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) als ein leitfähiges Material und Polyvinylidenfluorid (PVDF: KF Polymer, hergestellt durch KUREHA CORPORATION) als ein Bindemittel, wurden mit N-Methylpyrrolidon (NMP) so verknetet, dass ein Materialmassenverhältnis von 85:10:5 erzielt wurde, wodurch eine pastenartige Zusammensetzung (Positivelektrodenpaste) zum Bilden einer Positivaktivmaterialschiht hergestellt wurde. Die Positivelektrodenpaste wurde auf eine Aluminiumfolie (einen Positivelektroden sammeler) aufgetragen, um eine Beschichtungsmenge (eine Beschichtungsmenge im Hinblick auf den Feststoffgehalt, das heißt, die Trockenmasse einer Positivaktivmaterialschiht) von 6 mg/cm^2 zu erzielen, und getrocknet, um eine Positivaktivmaterialschiht zu bilden. Als nächstes wurde die Positivaktivmaterialschiht auf eine Dicke von $41 \text{ }\mu\text{m}$ gepresst, wodurch ein Positivelektrodenblatt hergestellt wurde.

[0075] Durch Stanzen des Positivelektrodenblattes zu einem Kreis mit einem Durchmesser von 16 mm , wurde eine Positivelektrode hergestellt. Die Positivelektrode (Arbeitselektrode), Graphit (mit einem Durchmesser von 19 mm) als eine Negativelektrode (Gegenelektrode) und ein Separator (ein poröses PP (Polyethylen) Blatt mit einem Durchmesser von 22 mm wurde verwendet) wurden zusammen mit einem nicht-wässrigem Elektrolyt in ein Gehäuse aus rostfreiem Stahl eingebaut, wodurch eine Münzzellbatterie mit einem Durchmesser von 20 mm und einer Dicke von $3,2 \text{ mm}$ (Typ 2032) hergestellt wurde. Als der nicht-wässrige Elektrolyt wurde ein Elektrolyt verwendet, der LiPF_6 als das Leitsalz in einer Konzentration von ungefähr 1 Mol/l in einem gemischten Lösungsmittel aus Ethylencarbonat (EC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) umfasste, die in einem Volumenverhältnis von 3:7 umfasst waren. Als nächstes wurde, durch daran Durchführen von Konditionierungsbehandlungen, eine Lithiumionen-Sekundärbatterie für die Bewertung erstellt.

[0076] Die Initialkapazität und die Kapazitätserhaltungsrate nach dem Durchlaufen von Zyklen wurden für die Lithiumionen-Sekundärbatterie eines jedes Beispiels für Bewertungstest bewertet.

[0077] Die Initialkapazität der Lithiumionen-Sekundärbatterie für die Bewertung in jedem der Beispiele wurde durch die folgenden Vorgänge 1 bis 4 gemessen.

[0078] Vorgang 1: Nachdem die Batterie durch ein $1/3\text{C}$ Konstantstromladen bei 25°C $4,9 \text{ V}$ erreichte, wurde die Batterie für 10 Sekunden abgeklemmt.

[0079] Vorgang 2: Nachdem die Batterie durch ein $1/3\text{C}$ Konstantstromladen $3,5 \text{ V}$ erreichte, wurde die Batterie für 10 Sekunden abgeklemmt.

[0080] Vorgang 3: Nachdem die Batterie durch ein 1C Konstantstromladen $4,9 \text{ V}$ erreichte, wurde die Batterie durch Kontaktspannungsladen für $2,5 \text{ Stunden}$ aufgeladen und danach für 10 Sekunden abgeklemmt.

[0081] Vorgang 4: Nachdem die Batterie durch ein 1C Konstantstromladen $3,5 \text{ V}$ erreichte, wurde die Batterie durch ein Konstantspannungsentladen für $2,5 \text{ Stunden}$ entladen und danach für 10 Sekunden abgeklemmt.

[0082] Hier wurde die Entladungskapazität (CCCV Entladungskapazität) während der Entladung von der Konstantstromentladung bis zur Kontaktspannungsentladung in Vorgang 4 als eine „Initialkapazität“ bezeichnet.

[0083] Nach der Initialaufladung wurde, durch Anwenden eines Aufladungs-/Entladungsmusters, ein Zyklentest durchgeführt, bei dem ein Aufladen und ein Entladen mit 2C an der Batterie eines jeden Beispiels wiederholt wurden. Insbesondere wurde ein Auflade-/Entladezyklus kontinuierlich 100-mal durchgeführt, bei dem die Batterie mit einem Konstantstrom von 2C bei 60°C auf $4,9 \text{ V}$ aufgeladen und danach mit einem Konstantstrom von 2C auf $3,5\text{V}$ entladen wurde. Außerdem wurde die Kapazitätserhaltungsrate nach dem Durchlaufen von Zyklen durch (Entladungskapazität in 100sten Zyklus durch Entladungskapazität im 1sten Zyklus) $\times 100$ berechnet.

[0084] Für jedes Beispiel sind die Ergebnisse der Tests in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

	Gesamtzusammensetzung	Nb-Quelle	Initialkapazität (mAh/g)	Kapazitätserhaltungsrate nach 100 Zyklen (%)
Beispiel 1	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,475}\text{Mn}_{1,35}\text{Nb}_{0,05}\text{Mg}_{0,05})\text{O}_4$	Pentaethoxyniob	104,3	63,5
Beispiel 2	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,35}\text{Nb}_{0,1}\text{Mg}_{0,05})\text{O}_4$	Pentaethoxyniob	91,75	60,12
Beispiel 3	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,475}\text{Mn}_{1,35}\text{Nb}_{0,05}\text{Mg}_{0,05})\text{O}_4$	Nioboxid	92,7	61,5
Beispiel 4	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,35}\text{Nb}_{0,1}\text{Mg}_{0,05})\text{O}_4$	Nioboxid	77,58	55,05
Vergleichsbeispiel	$\text{Li}(\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5})\text{O}_4$	-	77,3	51,06

[0085] Wie in Tabelle 1 dargestellt, war bei den Beispielen 1 bis 4, in denen die Mischoxidpartikel als das Positivaktivmaterial verwendet wurden, die im Oberflächenschichtanteil derselben die Kristallphase von LiNbO_3 oder $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ umfassten, im Vergleich zu denen des Vergleichsbeispiels, die Kapazitätserhaltungsrate nach dem Durchlaufen von Zyklen höher und die Langlebigkeit war ausgezeichneter. Anhand der Ergebnisse wurde bestätigt, dass die Zykleneigenschaften dadurch verbessert werden konnten, dass ermöglicht wurde, dass die Kristallphase von LiNbO_3 oder $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ abgeschieden vorlag und sich in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel befand. Außerdem war im Fall eines Vergleichs unter der gleichen Zusammensetzung im Beispiel 1, in dem die Kristallphase von $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ abgeschieden vorlag, im Vergleich zu denen im Beispiel 3, bei dem die Kristallphase von LiNbO_3 abgeschieden vorlag, die Initialkapazität höher und die Zykleneigenschaften waren ausgezeichneter. Außerdem war bei Beispiel 2, bei dem die Kristallphase von $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ abgeschieden vorlag, im Vergleich zu denen des Beispiels 4, bei dem die Kristallphase von LiNbO_3 abgeschieden vorlag, die Initialkapazität höher und die Zykleneigenschaften waren ausgezeichneter. Es wird angenommen, dass $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ eine höhere Lithiumionen-Leitfähigkeit aufweist als LiNbO_3 und es wird angenommen, dass die Abscheidung einer geringen Menge $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ zu der Verbesserung der Batterieeigenschaften beiträgt.

[0086] Die Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und die oben im Detail beschriebenen Beispiele sind lediglich Beispiele und können auf angemessene Weise modifiziert und verändert werden.

[0087] Nach der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung und den Beispielen zeigt die Lithiumionen-Sekundärbatterie, wie oben beschrieben, eine exzellente Leistungsfähigkeit und kann somit als eine Lithiumionen-Sekundärbatterie für verschiedene Anwendungen verwendet werden. Zum Beispiel kann die Lithiumionen-Sekundärbatterie geeigneter Weise als die Stromquelle für einen Motor verwendet werden, der in einem Fahrzeug wie einem Kraftfahrzeug montiert ist. Die Lithiumionen-Sekundärbatterie kann auch in einer Batteriepackform verwendet werden, in der eine Mehrzahl der Lithiumionen-Sekundärbatterien in Serie und/oder parallel geschaltet ist. Daher kann nach der hier offenbarten Technik ein Fahrzeug (typischerweise ein Kraftfahrzeug, insbesondere ein mit einem Motor versehenes Kraftfahrzeug wie ein Hybridfahrzeug, ein elektrisches Fahrzeug oder ein Brennstoffzellenfahrzeug), das mit der Lithiumionen-Sekundärbatterie (kann auch in einer Batteriepackform vorliegen) als der Stromquelle versehen ist, bereitgestellt werden.

[0088] Auch wenn die Lithiumionen-Sekundärbatterie hier beispielhaft dargestellt ist, kann die Sekundärbatterie der vorliegenden Erfindung auf die Struktur einer anderen Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt als der Lithiumionen-Sekundärbatterie angewendet werden, solange die Sekundärbatterie nicht besonders ausdrücklich beschränkt ist.

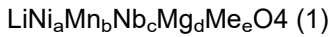
Patentansprüche

1. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie umfasst:
eine Positivelektrode, die ein Positivaktivmaterial umfasst;
eine Negativelektrode; und
einen nicht-wässrigen Elektrolyt, wobei
das Positivaktivmaterial Mischoxidpartikel mit einer Ni und Mn umfassenden Spinellstruktur umfasst,
die Mischoxidpartikel eine Kristallphase von LiNbO_3 und eine Kristallphase von $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ umfassen,
x größer als 0 und kleiner als 1 ist, und

die Kristallphase abgeschieden vorliegt und sich in einem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel befindet.

2. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei die Spinellstruktur Ni, Mn, Nb, Mg und Me umfasst, Me mindestens ein Metallelement mit einer geringeren Elektronegativität als der Elektronegativität von Mn ist, und die Mischoxidpartikel, primär die Spinellstruktur, bilden.

3. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 2, wobei eine Kombination der Spinellstruktur und der Kristallphase wie folgt durch die allgemeine Formel (1) dargestellt wird:



wobei a, b, c, d und e in der allgemeinen Formel (1) die folgenden Bedingungen erfüllen:

$$0,4 \leq a \leq 0,6$$

$$1,2 \leq b \leq 1,6$$

$$0,02 \leq c \leq 0,1$$

$$0,02 \leq d \leq 0,1$$

$$0 \leq e \leq 0,1$$

$$1,8 \leq (a + b + c + d + e) \leq 2,2.$$

4. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 3, wobei Me mindestens ein Metallelement ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Na, K und Ca.

5. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 4, wobei e 0,03 oder größer und 0,05 oder kleiner ist.

6. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei $\text{LiMg}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ eine Kristallstruktur eines trigonalen Kristallsystems aufweist, das zur Raumgruppe R3C gehört.

7. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei x größer als 0 und gleich wie oder kleiner als 0,5 ist.

8. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 7, wobei x 0,001 oder größer und 0,3 oder kleiner ist.

9. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 8, wobei x 0,005 oder größer und 0,2 oder kleiner ist.

10. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 9, wobei x 0,01 oder größer und 0,1 oder kleiner ist.

11. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Kristallphase ein Film ist, der in dem Oberflächenschichtanteil der Mischoxidpartikel verstreut vorliegt.

12. Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei die Kristallphase ein Maximum in einer Position aufweist, die von einem vorbestimmten Maximum zwischen $23,5^\circ$ und $24,0^\circ$ in einem durch ein Pulverröntgenbeugungsanalysegerät gemessenen Röntgenbeugungsmuster um $0,05^\circ$ bis $0,1^\circ$ zu einer Seite eines geringeren Winkels verschoben ist, wobei das vorbestimmte Maximum von Maxima umfasst ist, die der Kristallphase von LiNbO_3 zugeordnet werden.

Es folgen 6 Seiten Zeichnungen

FIG. 1

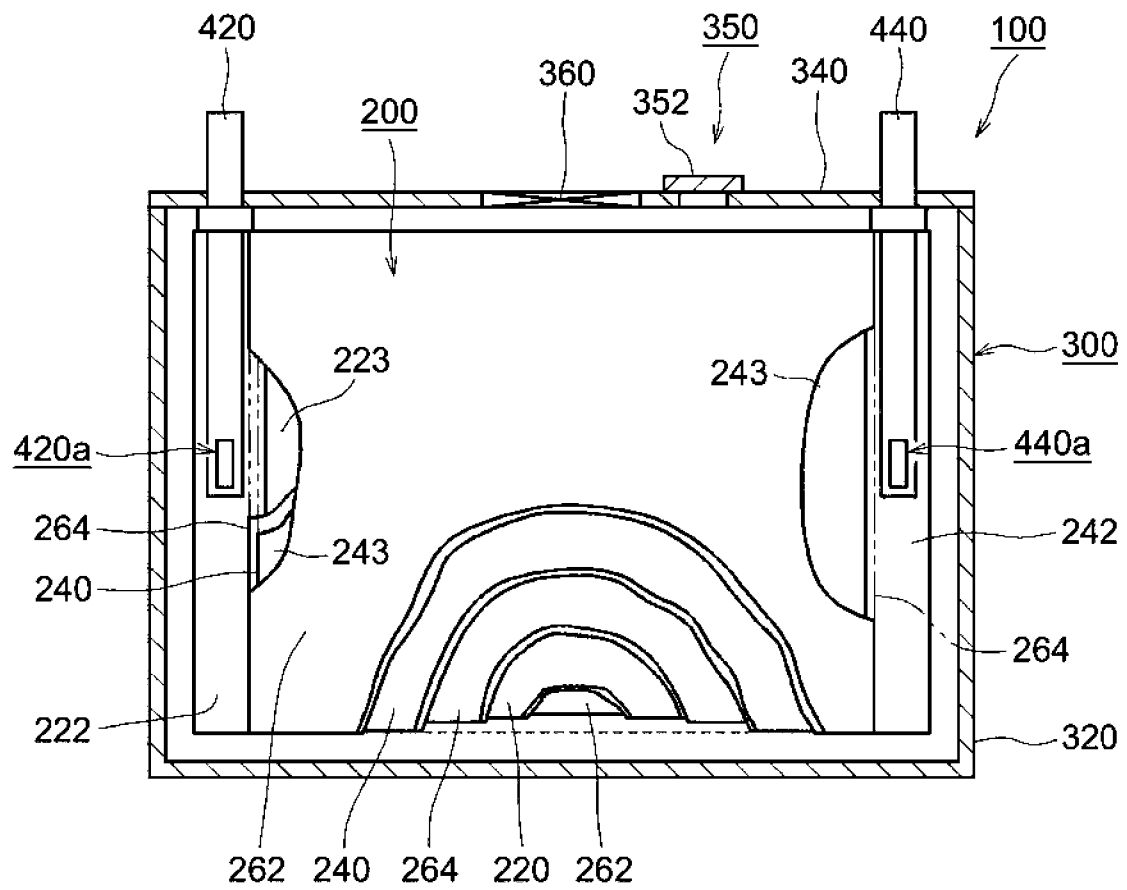


FIG. 2

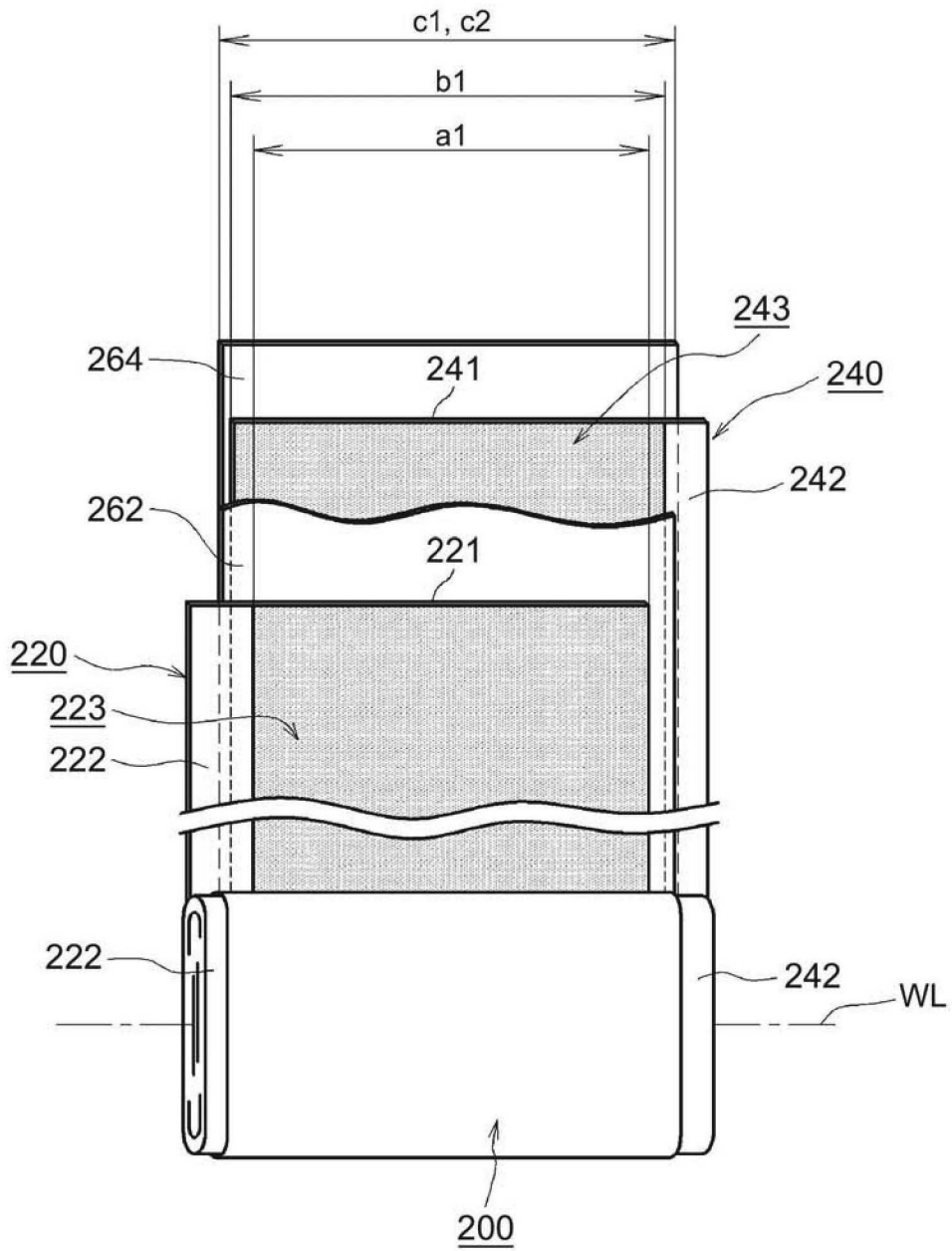


FIG. 3

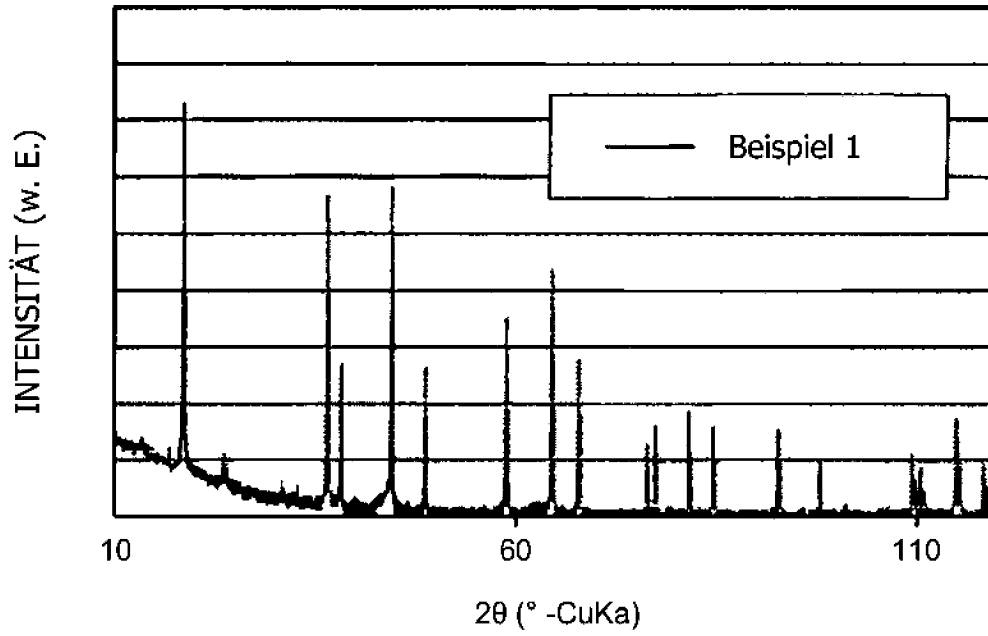


FIG. 4

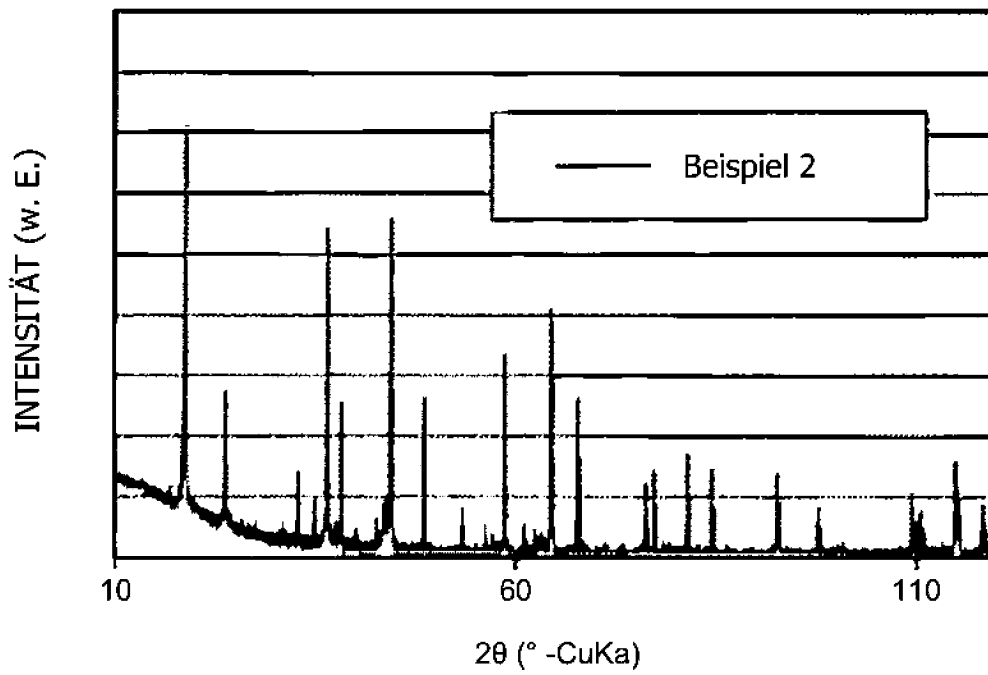


FIG. 5

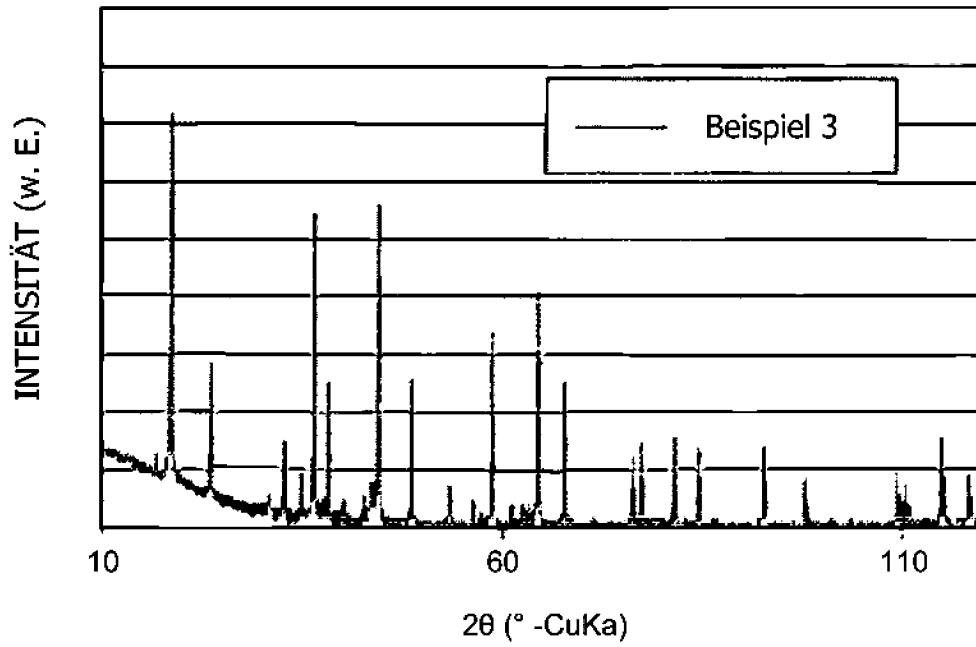


FIG. 6

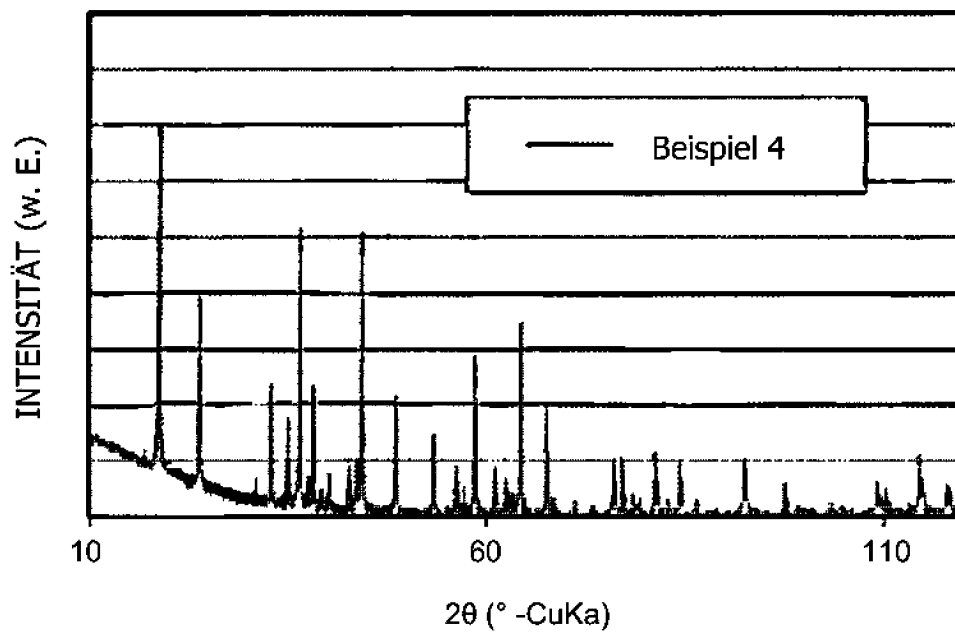


FIG. 7

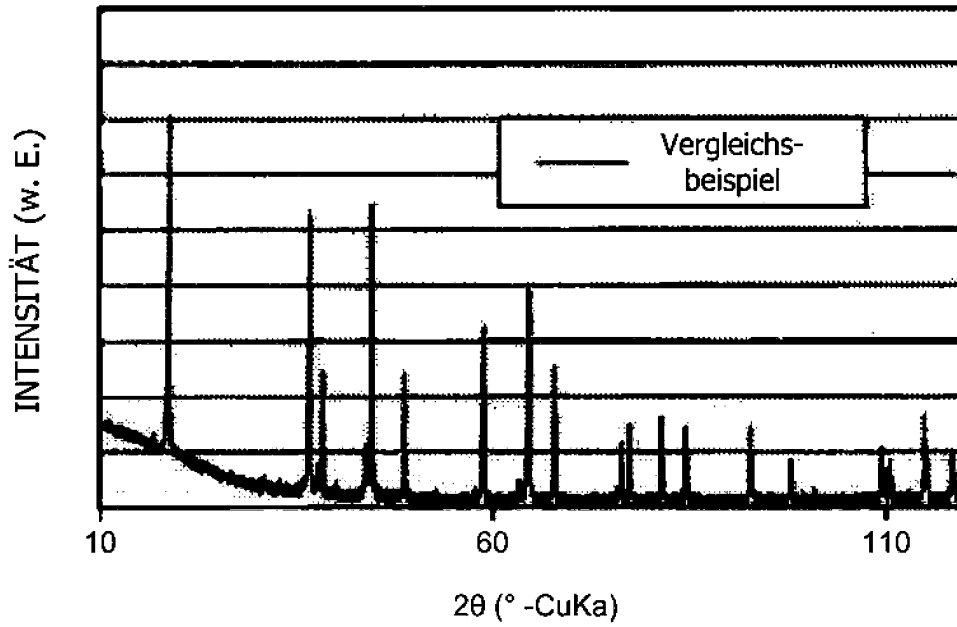


FIG. 8

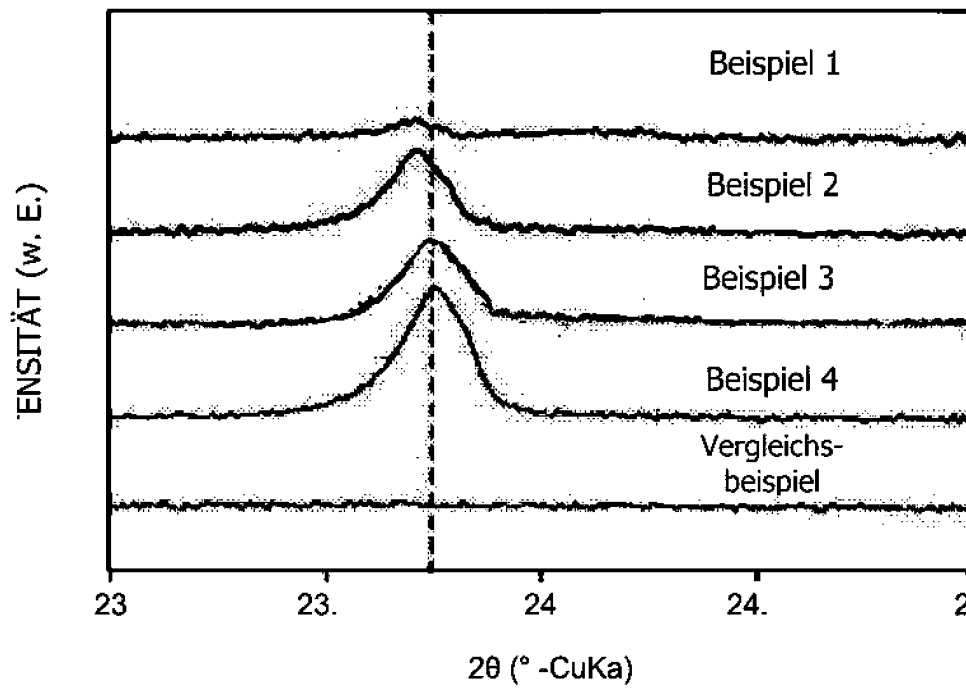


FIG. 9

EDS-SCHICHT-BILD 10

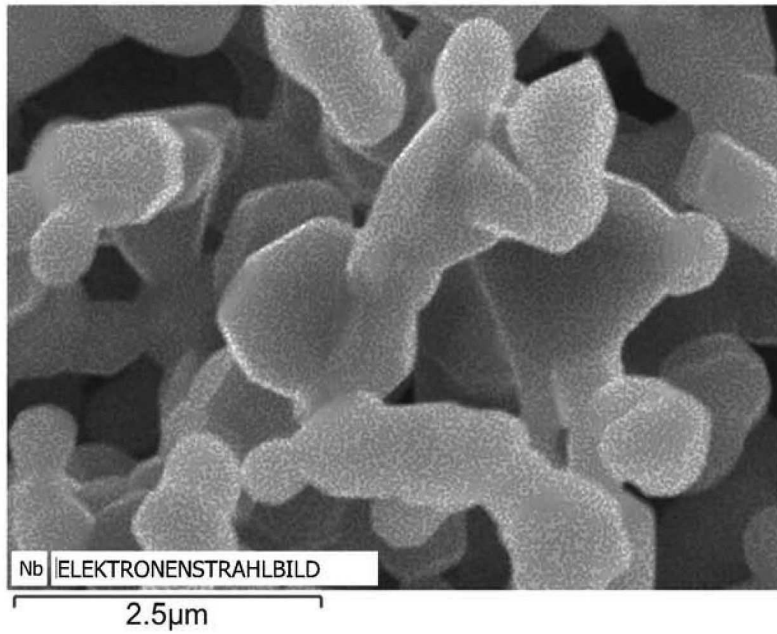


FIG. 10

EDS-SCHICHT-BILD 3

