



(10) **DE 10 2015 111 800 B4** 2022.04.28

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 111 800.9**  
(22) Anmeldetag: **21.07.2015**  
(43) Offenlegungstag: **28.01.2016**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **28.04.2022**

(51) Int Cl.: **H01M 4/505** (2010.01)  
**H01M 4/525** (2010.01)  
**H01M 4/131** (2010.01)

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:  
**2014-149290**      **22.07.2014**      **JP**

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

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

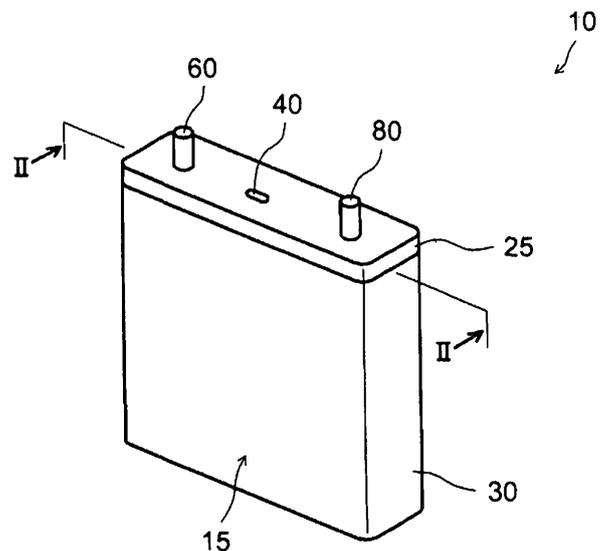
(72) Erfinder:  
**Sugiura, Ryuta, Toyota-shi, Aichi-ken, JP**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>US</b>	<b>2013 / 0 078 518</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>2013/ 149 716</b>	<b>A1</b>

(54) Bezeichnung: **Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie, Positivelektrode für eine Lithium-Sekundärbatterie und Lithium- Sekundärbatterie**

(57) Hauptanspruch: Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial **dadurch gekennzeichnet** ist, dass es umfasst: Ein Primärpartikel, das eine Spinellphase und eine geschichtete Steinsalzphase umfasst, wobei die Spinellphase von einem Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid mit einer Spinellkristallstruktur gebildet wird, die Lithium, Nickel und Mangan umfasst, die geschichtete Steinsalzphase von einem Übergangsmetallmischoxid mit einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur gebildet wird, das Lithium und mindestens ein Übergangsmetallelement umfasst, das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid, Sauerstoff und Fluor umfasst, und das Übergangsmetallmischoxid, Sauerstoff und Fluor umfasst, wobei ein Anteil des Übergangsmetallmischoxids in Bezug auf 100 Mol-% einer Gesamtmenge des Übergangsmetallmischoxids und des Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids 3 Mol-% bis 8 Mol-% beträgt.



## Beschreibung

### Hintergrund der Erfindung

#### 1. Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie, eine Positivelektrode für eine Lithium-Sekundärbatterie und eine Lithium-Sekundärbatterie.

#### 2. Beschreibung des Standes der Technik

**[0002]** Bei einer Bemühung, die Leistungsfähigkeit einer Lithium-Sekundärbatterie, in der Lithiumionen als Ladungsträger verwendet werden, zu steigern, ist es erforderlich, die Energiedichte weiter zu steigern. Um solche Anforderungen zu erfüllen, ist die Entwicklung eines Positivelektrodenaktivmaterials (eines Hochpotential-Positivelektrodenaktivmaterials) mit einem hohen Aktionspotential vorangeschritten. Beispiele eines solchen Positivelektrodenaktivmaterials umfassen ein Nickel und Mangan umfassendes Mischoxid (nachfolgend auch als „Ni-Mn-Spinellstrukturoxid“ bezeichnet). Das Ni-Mn-Spinellstrukturoxid weist ein Aktionspotential von 4,3 V oder mehr (bevorzugt ein Aktionspotential von 4,5 V oder mehr) ggü. Lithiummetall auf und ist ein Lithium-Übergangsmetall-Mischoxid mit einer Spinell-Kristallstruktur. Zum Beispiel das japanische Patent Nr. 3634694 (JP 3634694 B2) und die japanische Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. 2003-197194 (JP 2003-197194 A) offenbaren Beispiele des Ni-Mn-Spinellstrukturoxids. Außerdem offenbart die japanische Patentanmeldungsveröffentlichung Nr. 2001-250549 (JP2001-250549 A) ein Lithium umfassendes geschichtetes Manganmischoxid bei dem ein Teil der Sauerstoffatome (O) durch Fluoratom (F) ersetzt ist. Außerdem offenbart Materials Research Bulletin, 2008, Band 43, Ausgabe 12, S. 3607-3613 ein Ni-Mn-Spinellstrukturoxid bei dem ein Teil des O durch F ersetzt ist. Ferner offenbaren die Patentanmeldungen US 2013/0078518 A1 und WO 2013/149716 A1 Positivelektrodenmaterialien für Li-Ionen-Batterien aus dem Stand der Technik,

**[0003]** Wenn das Ni-Mn-Spinellstrukturoxid als ein Hochpotential-Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie verwendet wird, um die Leistungsfähigkeit weiter zu steigern, ist zum Beispiel eines der Ziele die Verbesserung der Langlebigkeit während der Verwendung einer Lithium-Sekundärbatterie bei einem hohen Potential. Wenn beispielsweise dieses Ni-Mn-Spinellstrukturoxid als ein Hochpotential-Positivelektrodenaktivmaterial verwendet wird, wenn eine Batterie wiederholt unter einer Bedingung aufgeladen und entladen wird bei der sie so aufgeladen wird, dass eine Positivelektrode ein hohes Potential von 4,3 V oder mehr, ggü.

Lithiummetall aufweist, neigt die Batteriekapazität dazu, mit einer Zunahme der Anzahl von Auflade- und Entladevorgängen abzunehmen (sich zu verschlechtern). Als einer der Gründe wird angenommen, dass in dem Hochpotential-Ladungszustand ein in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid umfasstes Übergangsmetallelement (zum Beispiel Mangan) wahrscheinlich eluiert wird. Außerdem wird in dem Hochpotential-Ladungszustand ein nicht-wässriger Elektrolyt (typischerweise eine nicht-wässrige elektrolytische Lösung) zersetzt, sodass eine zusätzliche Säure (zum Beispiel Fluorwasserstoff (HF)) gebildet wird. Somit kann die Elution eines Übergangsmetallelements aus dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid durch die zusätzliche Säure begünstigt werden. Außerdem kann, wenn die Temperatur einer Batterie durch wiederholtes Hochpotential-Aufladen und -Entladen zunimmt (zum Beispiel auf 60°C oder mehr), die Lithium- (Li) Menge, die an der Oberfläche der Negativelektrode deaktiviert wird, zunehmen. Das deaktivierte Lithium steht nicht für die Aufladung und Entladung zur Verfügung. Als ein Ergebnis kann die Lithiummenge in einem Positivelektrodenaktivmaterial abnehmen, sodass eine Verschlechterung der Kapazität bewirkt wird (das heißt, eine Verschlechterung der Zykleneigenschaften).

### Kurzfassung der Erfindung

**[0004]** Die vorliegende Erfindung stellt ein Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie, eine Positivelektrode für eine Lithium-Sekundärbatterie und eine Lithium-Sekundärbatterie bereit.

**[0005]** Ein Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie nach einem ersten Aspekt der Erfindung umfasst ein Primärpartikel, das eine Spinellphase und eine geschichtete Steinsalzphase umfasst. Die Spinellphase wird von einem Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid mit einer Spinell-Kristallstruktur gebildet, das Lithium, Nickel und Mangan umfasst. Die geschichtete Steinsalzphase wird von einem Übergangsmetallmischoxid mit einer geschichteten Steinsalzstruktur gebildet, das Lithium und mindestens ein Übergangsmetallelement umfasst. Das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid umfasst Sauerstoff und Fluor. Das Übergangsmetallmischoxid umfasst Sauerstoff und Fluor.

**[0006]** Unter einer Hochpotential-Aufladebedingung kann Sauerstoff (O) von dem Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid mit einer Spinell-Kristallstruktur (nachfolgend auch als „Ni-Mn-Spinellstrukturoxid“ bezeichnet) desorbieren und ein Teil des nicht-wässrigen Elektrolyts kann oxidiert und zersetzt werden, sodass eine Säure (zum Beispiel HF) gebildet wird. Sogar in diesem Fall absorbiert in dem ersten Aspekt der Erfindung das Übergangsmetallmischoxid, das die geschichtete Steinsalzphase bildet, effizient die Säure. Als ein Ergebnis kann die Elution des

Übergangsmetalls (insbesondere Mn) aus dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid unterdrückt werden. Außerdem kann die Lithium- (Li) Menge, die an der Oberfläche einer Negativelektrode deaktiviert wird, steigen wenn die Temperatur einer Batterie steigt (zum Beispiel auf 60°C oder mehr) und somit kann die Li-Menge in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid abnehmen. Sogar in diesem Fall wird in dem ersten Aspekt der Erfindung Li von dem die geschichtete Steinsalzphase gebildeten Übergangsmetallmischoxid zugeführt und eine Verschlechterung (eine Abnahme) der Kapazität kann unterdrückt werden. Daher kann der erste Aspekt der Erfindung eine Verschlechterung (eine Abnahme) der Batteriekapazität sogar unterdrücken, wenn eine Batterie wiederholt unter einer Bedingung, dass sie so geladen wird, dass eine Positivelektrode ein Potential von 4,3 V oder mehr (oder 4,5 V oder mehr) ggü. Lithiummetall aufweist, wiederholt aufgeladen und entladen wird.

**[0007]** In dem ersten Aspekt der Erfindung umfasst das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid ein Fluoratom (F) mit hoher Elektronegativität (elektronenanziehenden Eigenschaften). Dieses F ist mit einer hohen Bindungsstärke an ein Metallelement wie Mn in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid gebunden. Daher kann sogar in dem obigen Hochpotential-Ladungszustand die Elution des Übergangsmetalls wie Mn von dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid effizienter unterdrückt werden. Außerdem umfasst das die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetallmischoxid ein Fluoratom (F). Dieses F ist mit einer hohen Bindungsstärke an das Übergangsmetall (zum Beispiel Mn) in dem die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxid gebunden. Somit kann die Oxidationswiderstandsfähigkeit des Übergangsmetallmischoxids verbessert werden. Daher kann die Zufuhr von Li zu dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid stabil über eine lange Zeitspanne fortgesetzt werden und die Dauerhaftigkeit (Zykleneigenschaften) des gesamten Positivelektrodenaktivmaterials können verbessert werden.

**[0008]** Wie oben beschrieben, kann durch Verwenden des Positivelektrodenaktivmaterials mit dieser Ausgestaltung eine Verschlechterung der Kapazität des Positivelektrodenaktivmaterials sogar unter einer Hochpotentialbedingung unterdrückt werden. Bei einer Lithium-Sekundärbatterie, die unter Verwendung des Positivelektrodenaktivmaterials hergestellt wurde, kann die Langlebigkeit (die Zykleneigenschaften) des gesamten Positivelektrodenaktivmaterials verbessert werden, wenn sie unter der Bedingung verwendet wird, dass sie so aufgeladen wird, dass eine Positivelektrode ein hohes Potential von 4,3 V oder mehr (oder 4,5 V oder mehr) ggü. Lithiummetall aufweist.

**[0009]** In dem ersten Aspekt der Erfindung kann das Fluor, das Bestandteil des Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids ist, Fluor sein, das gegen einen Teil des das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid bildenden Sauerstoffs ausgetauscht ist. Das Fluor, das Bestandteil des Übergangsmetallmischoxids ist, kann Fluor sein, das gegen einen Teil des das Übergangsmetallmischoxid bildenden Sauerstoffs ausgetauscht ist.

**[0010]** Im ersten Aspekt der Erfindung kann das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid durch die folgende Formel (I) wiedergegeben werden.



**[0011]** M steht für mindestens ein Element, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Fe, Ti, Al, Si, Mg, Ca, Ba, Sr, Sc, V, Cr, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Ce, Sm, Zr, Nb, Ta, Mo, W, B, C, P und S besteht. Die „x“, „y“, und „z“ erfüllen die folgenden Zusammenhänge:

$$0 < z \leq 1;$$

$$0,4 \leq x \leq 0,6;$$

und

$$0 \leq y \leq 0,6.$$

**[0012]** Mit dieser Ausgestaltung kann die Spinell-Kristallstruktur stabil aufrechterhalten werden und die Wirkungen des ersten Aspekts der Erfindung können effizienter vorgewiesen werden. Daher kann diese Ausgestaltung die Elution des Übergangsmetalls wie Mn unterdrücken und ein Hochpotential-Positivelektrodenaktivmaterial mit hoher Langlebigkeit bereitstellen.

**[0013]** In der obigen Ausgestaltung kann M für zwei oder mehr Elemente stehen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Fe, Ti, Al, Si, Mg, Ca, Ba, Sr, Sc, V, Cr, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Ce, Sm, Zr, Nb, Ta, Mo, W, B, C, P, und S besteht.

**[0014]** In der obigen Ausgestaltung kann das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid durch die folgende Formel (IA) wiedergegeben werden:



**[0015]** Das „v“ und „w“ erfüllen die folgenden Zusammenhänge:

$$0 < v < 0,6;$$

$$0 < w < 0,6;$$

und

$v + w = y$ .

**[0016]** In der obigen Ausgestaltung kann das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid mindestens eines von Fe und Ti als M umfassen.

**[0017]** Ein Teil von Ni und Mn, die Hauptübergangsmetalle sind, welche die Spinell-Kristallstruktur bilden, ist durch Ti und Fe ersetzt. Als ein Ergebnis kann eine Bindungsstärke (Bindungsenergie) zwischen den Übergangsmetall in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid und Sauerstoff oder Fluor weiter gesteigert werden. Daher kann in einem Zustand, in dem eine Batterie so aufgeladen ist, dass eine Positivelektrode ein hohes Potential von 4,3 V oder mehr ggü. Lithiummetall aufweist, die Stabilität (Langlebigkeit) des Ni-Mn-Spinellstrukturoxids weiter verbessert werden. Außerdem kann die Sauerstoffdesorption von dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid unterdrückt werden und die Oxidationszerersetzung des nicht-wässrigen Elektrolyts und die Erzeugung einer Säure (zum Beispiel HF) können unterdrückt werden.

**[0018]** Im ersten Aspekt der Erfindung kann das Übergangsmetallmischoxid durch die folgende Formel (II) wiedergegeben werden:



**[0019]** M1 steht für Mangan oder mindestens zwei Elemente einschließlich Mangan. Die „a“ und „b“ erfüllen die folgenden Zusammenhänge:

$$0 < b \leq 1;$$

und

$$0 \leq a \leq 0,5.$$

**[0020]** Wie oben beschrieben, ist das eine überschüssige Li-Menge umfassende Übergangsmetallmischoxid bevorzugt, da das Übergangsmetall Mischoxid bei der Absorption einer Säure überlegen ist. Wenn die Temperatur einer Lithium-Sekundärbatterie steigt (zum Beispiel auf 60°C oder mehr) nimmt die Li-Menge in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid ab. In diesem Zustand, in dem die Li-Menge abnimmt, weist das Übergangsmetalloxid, das eine überschüssige Li-Menge umfasst, eine überragende Li-Zufuhrfähigkeit auf. Daher kann die obige Ausgestaltung eine Verschlechterung (Abnahme) der Kapazität des gesamten Positivelektrodenaktivmaterials effizient unterdrücken und ein Hochpotential-Positivelektrodenaktivmaterial mit hoher Langlebigkeit bereitstellen.

**[0021]** In dem ersten Aspekt der Erfindung ist es möglich, dass das Primärpartikel des Nickel und

Mangan umfassenden Mischoxids keine Korngrenze aufweist.

**[0022]** In der obigen Ausgestaltung kann typischerweise das Nichtvorliegen einer Korngrenze unter Verwendung eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) bestätigt werden. In dem Positivelektrodenaktivmaterial mit der obigen Ausgestaltung ist das die Spinellphase bildende Nickel und Mangan umfassende Mischoxid über Sauerstoff an das die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetalloxid gebunden, sodass integrierte Primärpartikel gebildet werden. Daher ist nach der obigen Ausgestaltung die Kontaktfläche des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxids mit dem nicht-wässrigen Elektrolyt begrenzt. Als ein Ergebnis kann während der obigen Erzeugung einer Säure (zum Beispiel HF) eine durch die Säure verursachte Verschlechterung des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxids unterdrückt werden. Außerdem kann aufgrund der stabilen Li-Zufuhr von dem Übergangsmetallmischoxid, in dem die Verschlechterung unterdrückt ist, eine Verschlechterung (eine Abnahme) der Kapazität des Ni-Mn-Spinellstrukturoxids effizient unterdrückt werden.

**[0023]** In dem ersten Aspekt der Erfindung beträgt ein Anteil des Übergangsmetallmischoxids in Bezug auf 100 Mol-% einer Gesamtmenge des Übergangsmetallmischoxids und des Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids 3 Mol-% bis 8 Mol-%.

**[0024]** Das Positivelektrodenaktivmaterial mit der obigen Ausgestaltung weist einen ausreichenden Anteil des Ni-Mn-Spinellstrukturoxids auf und ist somit als ein Hochpotential-Positivelektrodenaktivmaterial bevorzugt. Außerdem weist das Positivelektrodenaktivmaterial mit der obigen Ausgestaltung eine ausreichende Menge des Übergangsmetalloxids auf. Sogar in einem Zustand, in dem die Li Menge in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid abnimmt, wird Li von dem die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxid zugeführt. Daher kann nach der obigen Ausgestaltung eine Verschlechterung (eine Abnahme) der Kapazität des Ni-Mn-Spinellstrukturoxids effizient unterdrückt werden.

**[0025]** Ein zweiter Aspekt der Erfindung ist eine Positivelektrode für eine Lithium-Sekundärbatterie. Die Positivelektrode umfasst eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht, die an einem Positivelektrodenstromsammler bereitgestellt ist und das Positivelektrodenaktivmaterial nach dem ersten Aspekt der Erfindung umfasst.

**[0026]** Eine Lithium-Sekundärbatterie nach einem dritten Aspekt der Erfindung umfasst eine Positivelektrode, eine Negativelektrode und einen nicht-

wässrigen Elektrolyt. Die Positivelektrode umfasst eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht, die an einem Positivelektrodenstromsammeler bereitgestellt ist. Die Negativelektrode umfasst eine Negativelektroden Aktivmaterialschicht, die an einem Negativelektrodenstromsammeler bereitgestellt ist. Die Positivelektrodenaktivmaterialschicht umfasst das Positivelektrodenaktivmaterial nach dem ersten Aspekt der Erfindung.

#### Figurenliste

**[0027]** 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 wobei:

**Fig. 1** eine perspektivische Ansicht ist, die schematisch die äußerliche Erscheinung einer Lithium-Sekundärbatterie nach einer Ausführungsform der Erfindung darstellt; und

**Fig. 2** eine Querschnittsansicht aufgenommen entlang der Linie II-II aus **Fig. 1** ist.

#### Detaillierte Beschreibung der Ausführungsformen

**[0028]** Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden im Folgenden beschrieben. Zum Implementieren der Ausführungsformen der Erfindung erforderlicher Angelegenheiten abgesehen von denen auf die ausdrücklich in dieser Beschreibung Bezug genommen wird, können als Angelegenheiten der Ausgestaltung durch Person mit durchschnittlichen Fähigkeiten in der Technik in den relevanten technischen Gebiet angesehen werden. Die Erfindung kann basierend auf den in dieser Beschreibung offenbarten Inhalten und allgemeinen technischen Fachwissen in dem Fachgebiet ausgeführt werden.

**[0029]** In einer Ausführungsform der Erfindung umfasst eine Positivelektrode für eine Lithium-Sekundärbatterie einen Positivelektrodenstromsammeler und eine an dem Positivelektrodenstromsammeler gebildete Positivelektrodenaktivmaterialschicht. Als der Positivelektrodenstromsammeler wird bevorzugt ein leitfähiges Bauteil verwendet, das aus einem hochgradig leitfähigen Metall gebildet ist, wie im Fall eines Stromsammlers, der in einer Positivelektrode für eine Lithium-Sekundärbatterie des Standes der Technik verwendet wird. Zum Beispiel Aluminium oder eine Aluminium als einen Hauptbestandteil umfassende Legierung können verwendet werden. Die Form des Positivelektrodenstromsammlers ist nicht besonders beschränkt, da sie abhängig von der Form und dergleichen einer Lithium-Sekundärbatterie variieren kann. Der Positivelektrodenstromsammeler kann zum Beispiel verschiedene Formen

wie eine Stabform, eine Plattenform, eine Blattform und eine Folienform aufweisen.

**[0030]** Das Positivelektrodenaktivmaterial ist ein Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie. Die das Positivelektrodenaktivmaterial bildenden Primärpartikel umfassen: eine Phase (eine Spinellphase), die von einem Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid mit einer Spinell-Kristallstruktur gebildet wird, das Lithium (Li), Nickel (Ni) und Mangan (Mn) umfasst; und eine Phase (eine geschichtete Steinsalzphase), die von einem Übergangsmetallmischoxid mit einer geschichteten Steinsalzstruktur gebildet wird, das Lithium (Li) und ein Übergangsmetallelement oder zwei oder mehr Übergangsmetallelemente umfasst. In dieser Beschreibung bezieht sich „Primärpartikel“ auf die kleinste Einheit, welche das Positivelektrodenaktivmaterial bildet, und insbesondere bezieht es sich auf die kleinste Einheit, die basierend auf der geometrischen Konfiguration der Erscheinungsform ermittelt werden kann. Ein Aggregat der Primärpartikel ist ein Sekundärpartikel. In dem Positivelektrodenaktivmaterial mit der obigen Konfigurierung kann unter einer Hochpotentialaufladungsbedingung, bei der eine Batterie so aufgeladen wird, dass eine positive Elektrode ein hohes Potential von 4,3 V oder mehr (oder 4,5 V oder mehr) in ggü. Lithiummetall aufweist, Sauerstoff (O) von dem Nickel- und Mangan umfassenden Mischoxid mit einer Spinell-Kristallstruktur Ni-Mn-Spinellstrukturoxid desorbiert werden und ein Teil des nichtwässrigen Elektrolyts kann oxidiert und zersetzt werden, sodass eine Säure (z.B. HF) gebildet wird. Sogar in diesem Fall absorbiert das die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetallmischoxid effizient die Säure. Als ein Ergebnis kann die Elution des Übergangsmetalls (insbesondere Mn) von dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid verhindert werden. Außerdem kann, wenn die Temperatur einer Batterie ansteigt (zum Beispiel auf 60°C oder mehr) die Li-Menge, die an der Oberfläche einer Negativelektrode deaktiviert ist, ansteigen und somit kann die Li-Menge in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid abnehmen. Sogar in diesem Fall kann Li von dem die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxid dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid zugeführt werden. Als ein Ergebnis kann, wenn eine Batterie unter eine Potentialaufladungsbedingung aufgeladen wird oder unter einer Hochtemperaturbedingung verwendet wird, die Stabilität (die Langlebigkeit) des Positivelektrodenaktivmaterials verbessert werden.

**[0031]** Ferner umfassen in dem Positivelektrodenaktivmaterial sowohl das Ni-Mn-Spinellstrukturoxid als auch das in die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetallmischoxid Sauerstoffatome (O) und Fluoratome (F). Das heißt, ein Teil der das Ni-Mn-Spinellstrukturoxid und das Übergangsmetalloxid bildenden Sauerstoffatome ist durch Fluoratome

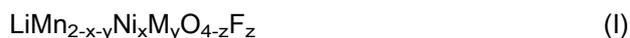
(F) ersetzt. Typischerweise ist in dem Positivelektrodenaktivmaterial ein Teil von Stellen mit Fluor substituiert, wobei die Stellen umfassen (das heißt, O-Stellen), an denen Sauerstoff in der Kristallstruktur des Ni-Mn-Spinellstrukturoxids koordiniert ist; und Stellen (das heißt, O-Stellen), an denen Sauerstoff der Kristallstruktur des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxids koordiniert ist. Durch das F mit einer hohen Elektronegativität (elektronenanziehenden Eigenschaften) umfassende Ni-Mn-Spinellstrukturoxid kann F mit einer hohen Bindungsstärke an Mn gebunden werden. Als ein Ergebnis kann in dem obigen Hochpotentialaufladungszustand die Elution von Mn von dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid verändert werden. Außerdem wird durch das die geschichtete Steinsalzphase bildende Fluoratome (F) umfassende Übergangsmetallmischoxids, F mit einer hohen Bindungsstärke an das Übergangsmetall (zum Beispiel Mn) in dem die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetalloxid gebunden. Daher kann die Oxidationswiderstandsleistungsfähigkeit des Übergangsmetallmischoxids verbessert werden. Als ein Ergebnis kann die Li-Zufuhr zu dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid stabiler über eine lange Zeitspanne fortgeführt werden und die Langlebigkeit kann man die Zykleneigenschaften des gesamten Positivelektrodenaktivmaterials verbessert werden.

**[0032]** Außerdem liegt bevorzugt in dem Primärpartikel des hier offenbarten Positivelektrodenaktivmaterials keine Korngrenze (Kristallkorngrenze) an einer Grenze zwischen der Spinellphase und der geschichteten Steinsalzphase vor und das die Spinellphase bildende Oxid ist über Sauerstoff so an das die geschichtete Steinsalzphase bildende Oxid gebunden, dass die Spinellphase und die geschichtete Steinsalzphase nicht voneinander getrennt werden können. Bevorzugt liegt das die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetallmischoxids in einem Zustand vor, in dem die Primärpartikel in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid keine Korngrenze aufweisen. Daher ist in dem Positivelektrodenaktivmaterial mit der obigen Konfiguration die Kontaktfläche des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxids mit dem nichtwässrigen Elektrolyt begrenzt. Als ein Ergebnis kann während der obigen Erzeugung einer Säure (zum Beispiel HF) eine durch die Säure bewirkte Verschlechterung des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmischoxids unterdrückt werden. Außerdem kann aufgrund der stabilen Li-Zufuhr von dem Übergangsmischoxids, in dem die Verschlechterung unterdrückt ist, eine Verschlechterung (eine Abnahme) der Kapazität des Ni-Mn-Spinellstrukturoxids effizient unterdrückt werden.

**[0033]** In dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid kann typischerweise ein Teil der Mn-Stellen einer durch die Formel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  wiedergegebenen Verbindung

durch Ni substituiert sein. Ferner kann ein Teil der Mn-Stellen mit anderen Übergangsmetallelementen substituiert sein. Da das die Spinellphase bildende Ni-Mn-Spinellstrukturoxid die obige Konfiguration aufweist, kann das Betriebsspannung einer dieses Positivelektrodenaktivmaterial verwendenden Lithium-Sekundärbatterie auf 4,5 V oder mehr unter einer Hochtemperaturbedingung angepasst werden (zum Beispiel eine sogenannte Größenordnung von 5 V ggü. Lithium).

**[0034]** Es ist bevorzugt, dass das Ni-Mn-Spinellstrukturoxid eine durchschnittliche Zusammensetzung aufweist, die durch die folgende Formel (I) wiedergegeben wird.



**[0035]** In Formel (I) erfüllen x, y und z die folgenden Zusammenhänge:  $0,4 \leq x \leq 0,6$ ;  $0 \leq y \leq 0,6$ ; und  $0 < z \leq 1$ . Die Werte von x, y und z werden in einen Bereich gelegt, in dem die durch die Formel (I) wiedergegebene Verbindung die Spinellstruktur annehmen kann, auch wenn sie in Abhängigkeit der Verhältnisse zwischen den jeweiligen Elementen variieren.

**[0036]** In der Formel (I) steht x für den Ni-Gehaltsanteil in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid. In dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid sind ein Teil der Mn-Stellen mit Ni substituiert. Als ein Ergebnis können die Verbesserung der Zykleneigenschaften und die Verbesserung der Energiedichte erreicht werden. Demensprechend ist es unter dem Gesichtspunkt des Vorweissens der Wirkungen der Ni-Substitution auf einem hohen Niveau stärker bevorzugt, dass  $0,42 \leq x$ . Außerdem ist es unter dem Gesichtspunkt des stabilen Aufrechterhaltens der Spinellstruktur stärker bevorzugt, dass  $x \leq 0,5$ . Typischerweise kann x 0,45 sein.

**[0037]** In der Formel (I) steht z für den F-Gehaltsanteil in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid (dem Anteil von O in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid, der durch F ersetzt ist). In dem obigen Bereich von  $0 < z \leq 1$  tendiert eine die Mn-Elution unterdrückende Wirkung dazu, verbessert zu werden, wenn der F-Gehaltsanteil im Ni-Mn-Spinellstrukturoxid steigt. Wenn andererseits der F-Gehaltsanteil in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid (der Anteil von O in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid, der durch F ersetzt ist) übermäßig hoch ist (typischerweise, wenn z in der Formel (I) größer als 1 ist) ist es schwierig, die Spinell-Kristallstruktur stabil aufrechtzuerhalten. Daher ist es unter dem Gesichtspunkt des stabilen Aufrechterhaltens der Spinell-Kristallstruktur, während die die Mn-Elution unterdrückende Wirkung auf einem hohen Niveau vorgewiesen wird, bevorzugt, dass  $0,001 \leq z \leq 0,8$  (stärker bevorzugt  $0,001 \leq z \leq 0,5$  und noch stärker bevorzugt  $0,01 \leq z \leq 0,3$ ; zum Beispiel  $0,02 \leq z \leq 0,3$ ), wobei die Mn-Elution unterdrückende Wirkung,

durch das Ni-Mn-Spinellstrukturoxid erzielt wird, das Sauerstoff und Fluor umfasst, das heißt, dadurch, dass ein Teil des O in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid durch F ersetzt ist.

**[0038]** Von den durch die Formel (I) wiedergegebenen Nickel und Mangan umfassenden Mischoxiden umfassen typische Beispiele eines Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids, bei dem M nicht vorliegt und  $y=0$  ein Ni-Mn-Spinellstrukturoxid, das  $x=0,5$  und  $0,0001 \leq z \leq 0,5$  erfüllt, das heißt, eine Verbindung, die durch  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  wiedergegeben wird. In  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  ist die Stabilität der Spinell-Kristallstruktur hoch und die die Mn-Elution unterdrückende Wirkung, die durch das F umfassende Oxid erzielt wird (das heißt, dadurch dass ein Anteil des O in dem Oxid durch F ersetzt ist) ist stark.

**[0039]** Als Alternative umfasst das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid bevorzugt ein zusätzliches von Li, Mn, Ni, O und F verschiedenes Element als M. Zum Beispiel kann M ein Element oder zwei oder mehr Elemente sein, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Alkali-Erdmetall-Elementen wie Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba); Übergangsmetallelementen wie Eisen (Fe), Titan (Ti), Scandium (Sc), Vanadium (V), Chrom (Cr), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Yttrium (Y), Zirkonium (Zr), Niob (Nb), Molybden (Mo), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Tantal (Ta) und Wolfram (W); Lanthanoid-Elementen wie Lanthan (La), Cer (Ce) und Samarium (Sm); Nichtübergangsmetallelementen wie Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In) und Zinn (Sn); Halbmetallelementen wie Bor (B), Silizium (Si) und Antimon (Sb); und nichtmetallischen Elementen wie Kohlenstoff (C), Phosphor (P) und Schwefel (S). Als M können ein Element oder zwei oder mehr Elemente auf geeignete Weise von den obigen beispielhaften Elementen ausgewählt werden, um die Batterieleistungsfähigkeit zu verbessern. Die Verbesserung der Batterieleistungsfähigkeit umfasst eine Steigerung der Energiedichte, die Verbesserung der Langlebigkeit (der Zykleneigenschaften) und die Verbesserung der Leistungsaufnahme- und Leistungsabgabeeigenschaften.

**[0040]** Wenn das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid ein zusätzliches von Li, Mn, Ni, O und F verschiedenes Element als M umfasst, kann M in der Formel (I) typischerweise ein Element oder zwei oder mehr Elemente sein, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: Eisen (Fe), Titan (Ti), Aluminium (Al), Silizium (Si), Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Barium (Ba), Strontium (Sr), Scandium (Sc), Vanadium (V), Chrom (Cr), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Gallium (Ga), Yttrium (Y), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Indium (In), Zinn (Sn), Antimon (Sb), Lanthan (La), Cer (Ce), Samarium (Sm), Zirkonium (Zr), Niob (Nb), Tantal

(Ta), Molybden (Mo), Wolfram (W), Bor (B), Kohlenstoff (C), Phosphor (P) und Schwefel (S). Insbesondere sind Silizium (Si), Kobalt (Co), Lanthan (La), Zirkonium (Zr), Niob (Nb), Tantal (Ta), Wolfram (W) und Bor (B) bevorzugte Elemente, die als M umfasst sein können.

**[0041]** In einem Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid, das mindestens Fe oder Ti als M umfasst, kann die Bindungsstärke zwischen dem Übergangsmetall und Sauerstoff im Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid gesteigert werden. Als ein Ergebnis kann, sogar wenn eine Batterie so aufgeladen wird, dass eine positive Elektrode ein hohes Potential von 4,3 V oder mehr ggü. Lithiummetall aufweist, die Elution des Übergangsmetallelements (typischerweise Mangan) aus dem Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid unterdrückt werden. Das heißt, dieses Nickel und Mangan umfassende Mischoxid, das mindestens Fe und/oder Ti als M umfasst (typischerweise, in dem ein Teil des Nickels und Mangans, die das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid bilden, durch Fe und/oder Ti ersetzt ist) ist bevorzugt, da die Stabilität (die Langlebigkeit) des Positivelektrodenaktivmaterials in einem Hochpotentialzustand verbessert werden kann. Insbesondere ist es unter dem Gesichtspunkt des stabilen Aufrechterhaltens der Spinell-Kristallstruktur möglich, dass das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid kein anderes Element als Fe und Ti als M in der Formel (I) umfasst.

**[0042]** Hier wird das Ti und Fe umfassende Ni-Mn-Spinellstrukturoxid bevorzugt durch die folgende Formel (III) wiedergegeben.



**[0043]** Das durch die Formel (III) wiedergegebene Ni-Mn-Spinellstrukturoxid entspricht von den durch die Formel (I) wiedergegebenen Ni-Mn-Spinellstrukturoxiden einem mindestens Fe und Ti als M umfassenden Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid. Das x und y in der Formel (III) sind gleich definiert wie die in der Formel (I). In der Formel (III) erfüllen  $y_1$ ,  $y_2$  und  $y_3$  die folgenden Zusammenhänge:  $0 < y_1 \leq 0,2$ ;  $0 < y_2 \leq 0,2$ ; und  $0 \leq y_3 \leq 0,2$ . Die Werte von x,  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $y_3$  und z werden in einen Bereich gelegt, in dem die durch die Formel (III) wiedergegebene Verbindung die Spinellstruktur annehmen kann, auch wenn sie abhängig von den Verhältnissen zwischen den jeweiligen Elementen variieren. In der Formel (III) steht M' für ein zusätzliches Element (M') in dem Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid, das ein anderes ist als Li, Mn, Ni, Ti, Fe, O und F. M' kann nicht vorliegen oder es kann ein Element oder zwei oder mehr Elemente ausgewählt aus den Beispielen des Zusatzelements (M) in der Formel (I) abgesehen von Ti und Fe sein. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt M nicht vor.

**[0044]** Wenn der Ti-Gehaltsanteil in dem durch die Formel (III) wiedergegebenen Ni-Mn-Spinellstrukturoxid übermäßig hoch ist (typischerweise wenn  $y_1$  in der Formel (III) größer ist als 0,2) kann die Elektronenleitfähigkeit des Positivelektrodenaktivmaterials abnehmen und der Batteriewiderstand kann in einer Lithium-Sekundärbatterie, in der eine Positivelektrode ein Obergrenzenaktionspotential von 4,5 V oder mehr ggü. Lithiummetall aufweist, steigen. Daher ist es unter dem Gesichtspunkt des Unterdrückens einer Zunahme des Batteriewiderstands während die die Mn-Elution unterdrückende Wirkung auf einem hohen Niveau aufgewiesen wird, bevorzugt, dass  $0 < y_1 \leq 0,15$  (stärker bevorzugt  $0 < y_1 \leq 0,1$  und noch stärker bevorzugt  $0,01 \leq y_1 \leq 0,1$ ), wobei der die Mn-Elution unterdrückende Effekt dadurch erreicht wird, dass ein Teil von Ni und Mn durch Ti und Fe ersetzt ist.

**[0045]** Wenn der Fe-Gehaltsanteil in dem Nickel- und Mangan umfassenden Mischoxid übermäßig hoch ist (typischerweise wenn  $y_2$  in der Formel (III) größer als 0,2 ist) kann die Kapazität einer Batterie, die stabil betrieben wird, abnehmen, wenn eine Positivelektrode ein Obergrenzenaktionspotential von 4,5 V bis 5 V ggü. Lithium-Metall aufweist. Es ist daher unter dem Gesichtspunkt des Unterdrückens einer Abnahme der Batteriekapazität während der die Mn-Elution unterdrückende Effekt auf einem hohen Niveau aufgewiesen wird, bevorzugt, dass  $0 < y_2 \leq 0,15$  (stärker bevorzugt  $0 < y_2 \leq 0,1$  und noch stärker bevorzugt  $0,01 \leq y_2 \leq 0,1$ ), wobei der die Mn-Elution unterdrückende Effekt dadurch erreicht wird, dass ein Teil von Ni und Mn in dem Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid durch Ti und Fe ersetzt ist.

**[0046]** Weitere bevorzugte Beispiele des durch die Formel (III) wiedergegebenen Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids umfassen ein Nickel und Mangan umfassendes Mischoxid, das  $x=0,45$ ,  $y_1=0,05$ ,  $y_2=0,05$ ,  $y_3=0$  und  $0,001 \leq z \leq 0,5$  erfüllt, das heißt, ein Nickel und Mangan umfassendes Mischoxid, das durch  $\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Ti}_{0,05}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$  wiedergegeben wird. In  $\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Ti}_{0,05}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{4-z}\text{F}_z$ , ist Stabilität der Kristallstruktur extrem hoch und der die Mn-Elution unterdrückende Effekt, der durch das F umfassende Nickel und Mangan umfassende Mischoxid erreicht wird (das heißt, dadurch, dass ein Teil des O in dem Oxid durch F ersetzt ist) ist extrem hoch. Außerdem kann die Sauerstoffdesorption von dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid unterdrückt werden und die Oxidationszersetzung des nichtwässrigen Elektrolyts und die Erzeugung einer Säure (zum Beispiel HF) können reduziert werden.

**[0047]** Die geschichtete Steinsalzphase wird von einem Übergangsmetallmischoxid mit einer geschichteten Kristallstruktur (geschichtete Steinsalzkristallstruktur) gebildet, das Lithium (Li) und ein

Übergangsmetallelement oder zwei oder mehr Übergangsmetallelemente umfasst. Die Zusammensetzung des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxids ist nicht besonders beschränkt. Ein Lithiumübergangsmetallmischoxid, das herkömmlicher Weise als ein Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie verwendet wird, kann eine Verbindung sein, die als ein sogenanntes Mangan-Mischoxid oder sogenanntes Nickel-Mangan-Mischoxid mit einer geschichteten Steinsalzstruktur bekannt ist. Typische Beispiele des Übergangsmetallmischoxids mit einer geschichteten Steinsalzstruktur umfassen eine Verbindung, die durch die Formel  $\text{LiMnO}_2$  wiedergegeben wird. Andernfalls kann das Übergangsmetallmischoxid eine sogenannte lithiumreiche (Lithiumüberschuss-) Verbindung (ein geschichtetes Mn-Oxid mit Li-Überschuss) sein, das durch die Formel  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  wiedergegeben wird. Insbesondere ist das geschichtete Mn-Oxid mit Li-Überschuss in einem Zustand bevorzugt, indem die Li-Menge in der Spinellphase bei einer hohen Temperatur einer Batterie (zum Beispiel 60°C oder mehr) abnimmt, da es bei der Li-Zufuhrfähigkeit dem die Spinellphase bildenden Ni-Mn-Spinellstrukturoxid überlegen ist und effizient eine Abnahme der Kapazität des gesamten positiven Elektrodenaktivmaterials unterdrücken kann. Daher kann bei dem Positivelektrodenaktivmaterial, bei dem das die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetallmischoxid das geschichtete Mn-Oxid mit Li-Überschuss ist, eine hohe Langlebigkeit vorgewiesen werden. Sogar, wenn ein Teil des nichtfestgelegten Elektrolyts an der Oberfläche der Spinellphase oxidiert und zersetzt wird, so dass eine Säure (typischerweise HF) erzeugt wird, kann das geschichtete Mn-Oxid mit Li-Überschuss die Säure angemessen absorbieren. Daher kann die Elution des Übergangsmetallelements (typischerweise Mn) aus der Spinellphase effizient unterdrückt werden. Daher kann das Positivelektrodenaktivmaterial eine hohe Langlebigkeit aufweisen.

**[0048]** Vorzugsweise weist das geschichtete Mn-Oxid mit Li-Überschuss eine durchschnittliche Zusammensetzung auf, die durch die folgende Formel (II) wiedergegeben wird.



**[0049]** In der Formel (II) steht M1 für Mangan (Mn) oder mindestens zwei Elemente einschließlich Mn. Das a und das b erfüllen die folgenden Zusammenhänge:  $0 \leq a \leq 0,5$  und  $0 < b \leq 1$ . Die Werte von a und b in der Formel (II) sind in einen Bereich gelegt, in dem die durch die Formel (II) wiedergegebene Verbindung die geschichtete Kristallstruktur annehmen kann, auch wenn sie abhängig von den Verhältnissen zwischen den jeweiligen Elementen variieren können. Typischer Weise erfüllen weiter bevorzugte Beispiele die folgenden Bedingungen.

**[0050]** In der Formel (II) ist  $a$  ein Wert, der verwendet wird, um die Li-Menge in dem die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxid festzulegen, oder um den M1 Gehalt festzulegen. Das heißt, in der Formel (II) steht  $(2-a)$  für die Li-Menge in dem die geschichtete Steinsalzphase bildenden geschichteten Mn-Oxid mit Li-Überschuss und  $(1+a)$  steht für den Metallelement- (M1) Gehalt in dem geschichteten Mn-Oxid mit Li-Überschuss. Unter dem Gesichtspunkt der Absorption einer Säure (typischerweise HF) und der Li-Zufuhrfähigkeit ist es bevorzugt, dass die Li-Menge in dem geschichteten Mn-Oxid mit Li-Überschuss sich in einem Zustand eines hohen Überschusses befindet. Daher ist es bevorzugt, dass  $0 \leq a \leq 0,3$  und es ist stärker bevorzugt, dass  $a$  ungefähr 0 ist.

**[0051]** In der Formel (II) steht  $b$  für den F-Gehaltsanteil in dem die geschichtete Steinsalzphase bildenden geschichteten Mn-Oxid mit Li-Überschuss (den durch F ersetzten O-Anteil in dem Mischoxid). In dem obigen Bereich von  $0 < b \leq 1$  tendiert die Oxidationswiderstandsleistungsfähigkeit, die durch das F umfassende geschichtete Mn-Oxid mit Li-Überschuss erzielt wird (das heißt, dadurch, dass ein Teil des das Oxid bildenden O durch F ersetzt ist) dazu, verbessert zu sein, wenn der F-Gehaltsanteil in dem geschichteten Mn-Oxid mit Li-Überschuss steigt. Wenn andererseits der F-Gehaltsanteil in dem geschichteten Mn-Oxid mit Li-Überschuss (der durch F ersetzte O-Anteil in dem geschichteten Mn-Oxid mit Li-Überschuss) übermäßig hoch ist, (typischerweise, wenn  $b$  in der Formel (II) mehr als 1 ist) ist es schwierig, die geschichtete Kristallstruktur stabil aufrechtzuerhalten. Daher ist es unter dem Gesichtspunkt des stabilen Aufrechterhaltens der geschichteten Kristallstruktur, während die Oxidationswiderstandsleistungsfähigkeit auf einem hohen Niveau aufgewiesen wird, bevorzugt, dass  $0,01 \leq b \leq 0,8$  (stärker bevorzugt  $0,01 \leq b \leq 0,5$  und noch stärker bevorzugt  $0,01 \leq b \leq 0,4$ ; zum Beispiel  $0,02 \leq b \leq 0,1$ ), wobei die Oxidationswiderstandsleistungsfähigkeit durch das F umfassende Übergangsmetallmischoxid erzielt wird (das heißt, dadurch, dass ein Teil des O in dem Oxid durch F ersetzt ist).

**[0052]** In der Formel (II) steht M1 für Mangan (Mn) oder mindestens zwei Elemente einschließlich Mn. Das heißt, M1 kann nur Mn sein, oder es kann außerdem ein Metall oder zwei oder mehr Metallelementen, abgesehen von Mn, umfassen. Das Metallelement, abgesehen von Mn, das als M1 umfasst sein kann, kann ein Element oder zwei oder mehr Elemente sein, ausgewählt aus der Gruppe, bestehen aus: Erdalkalimetallelementen wie Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba); Übergangsmetallen wie Nickel (Ni), Eisen (Fe), Titan (Ti), Scandium (Sc), Vanadium (V), Chrom (Cr), Kobalt (Co), Kupfer (Cu), Zink (Zn), Yttrium (Y), Zirkonium (Zr), Niob (Nb), Molybdän (Mo), Ruthenium

(Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Silber (Ag), Hafnium (Hf), Tantal (Ta), Wolfram (W) und Gold (Au); Lanthanoiden wie Lanthan (La) und Cer (Ce) und Samarium (Sm), und Basismetallelementen wie Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In) und Zinn (Sn). Von diesen sind, sich von Mn unterscheidende Metallelemente, die als M1 in der Formel (II) umfasst sein können, ein Element oder zwei oder mehr Elemente, ausgewählt aus verschiedenen Übergangsmetallelementen in den Gruppen 3 bis 11 des Periodensystems bevorzugt. Von diesen sind ein Element oder zwei oder mehr Elemente ausgewählt aus Ni, Ti und Fe bevorzugt.

**[0053]** Streng genommen stehen  $O_{4-z}$  in Formeln (I) und (III) und  $O_{3-b}$  in Formel (II) jeweils für  $O_{4-z-\delta}$  und  $O_{3-b-\delta}$ . Hier steht  $\delta$  für den Sauerstoffmangelanteil und es ist schwer, den Wert desselben exakt anzugeben, da  $\delta$  abhängig von der Art der Substitutionsatome in der Kristallstruktur eines jeden Oxides, dem Substitutionsanteil desselben und den Umgebungsbedingungen variiert. Daher steht  $\delta$ , das eine Variable zum Ermitteln der Anzahl von Sauerstoffatomen ist, typischerweise für eine 1 nicht überschreitende positive Zahl oder Null. Zum Beispiel kann  $0 \leq \delta \leq 1$  angenommen werden. In dieser Beschreibung wird allerdings die Ausgestaltung angenommen, bei der ein Teil des O in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid und dem geschichteten Mn-Oxid mit Li-Überschuss durch F ersetzt ist. Daher werden im Sinne der Einfachheit der Beschreibung wie in der Beschreibung der bevorzugten Beispiele der Mischoxide die Verbindungen ohne  $\delta$  beschrieben. Allerdings werden sogar in diesem Fall die gleichen Verbindungen wiedergegeben. Das heißt, sogar wenn  $O_{4-z}$  in Formeln (I) und (III) als  $O_{4-z-\delta}$  beschrieben wird und  $O_{3-b}$  in der Formel (II) als  $O_{3-b-\delta}$  beschrieben wird, ist diese Beschreibung nicht dazu gedacht, den technischen Umfang der Erfindung zu beschränken.

**[0054]** Als nächstes werden die Existenzformen der Spinellphase und der und der geschichteten Steinsalzphase in dem Primärpartikel des Positivelektrodenaktivmaterials beschrieben. In dem Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithiumsekundärbatterie nach der Ausführungsform der Erfindung passt zumindest ein Teil einer Grenzfläche zwischen der Spinellphase und der geschichteten Steinsalzphase zu einer Sauerstoffebene in einer jeweiligen Kristallstruktur desselben. In diesem Passungsstatus sind im Wesentlichen eine beliebige Sauerstoffebene in der Kristallstruktur des die Spinellphase bildenden Oxids und eine beliebige Sauerstoffebene in der Kristallstruktur des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Oxids im Wesentlichen parallel zueinander und teilen eine Sauerstoffposition an einer Grenzfläche derselben. Als ein Ergebnis sind die Sauerstoffebenen im Wesentlichen kontinuierlich (in anderen Worten, im Wesentlichen in einem in einer Ebene liegenden Zustand) miteinander verbunden. Das heißt,

die Spinellphase und die geschichtete Steinsalzphase sind miteinander durch die jeweiligen Sauerstoffebenen bildende Sauerstoffatome miteinander verbunden. Das heißt, jeweilige Grenzen des die Spinellphase bildenden Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids und des die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetallmischoxids, sind miteinander durch eine Bindung mit Sauerstoff verbunden. Dementsprechend weist die Grenzfläche in diesem Passungszustand keine Kristallkorngrenze auf, in der Verunreinigungen, andere Ablagerungen und dergleichen vorliegen. Die Grenzfläche (die Grenze) ohne Kristallkorngrenze kann zum Beispiel unter Verwendung eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) untersucht werden. Wenn insgesamt beobachtet werden kann, dass die Sauerstoffebenen der beiden Phasen im Wesentlichen kontinuierlich angeordnet sind, ist eine geringe Abweichung (ein sogenanntes mismatching) zwischen den Gitterabständen zulässig.

**[0055]** In dem Positivelektrodenaktivmaterial sind die Anteile des die Spinellphase bildenden Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids und des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxids nicht besonders beschränkt. Allerdings beträgt ein Anteil des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxids (ein Anteil in dem das die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxid vorliegt) 3 Mol-% bis 8 Mol-% in Bezug auf 100 Mol-% der Gesamtmenge des die Spinellphase bildenden Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids und des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxids. Das Positivelektrodenaktivmaterial mit der obigen Konfiguration weist einen ausreichenden Anteil des Ni-Mn-Spinellstrukturoxids auf und kann somit bevorzugt als ein Hochpotential-Positivelektrodenaktivmaterial verwendet werden. Andererseits umfasst das Positivelektrodenaktivmaterial sogar in einem Zustand, in dem die Li-Menge in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid abnimmt, das die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetallmischoxid in einer für die Zufuhr von Li von dem die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxid ausreichenden Menge. Daher kann eine Verschlechterung (eine Abnahme) der Kapazität des Ni-Mn-Spinellstrukturoxids effizient unterdrückt werden. Wenn andererseits der Anteil, in dem das die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxid vorliegt, geringer ist als 1 Mol-%, ist die durch die geschichtete Struktur erzielte Säureabsorptionswirkung gering und eine durch die Säure verursachte Verschlechterung des Spinellstrukturoxids wird möglicherweise nicht ausreichend unterdrückt. Außerdem ist, wenn eine Batterie unter einer Hochtemperaturbedingung auf 4,5 V oder mehr (ggü. Li<sup>+</sup>/Li) aufgeladen und entladen wird, eine Lithiumzufuhrwirkung gering. Dementsprechend beträgt unter dem Gesichtspunkt des

Unterdrückens einer Abnahme der Batteriekapazität (einer Abnahme der Zykleneigenschaften) der Anteil, in dem das die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxid vorliegt, 3 Mol-% oder mehr und stärker bevorzugt 4 Mol-% oder mehr. Wenn andererseits der Anteil, in dem das die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetallmischoxid vorliegt, höher ist als 10 Mol-%, steigt die Kontaktfläche zwischen dem die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxid und der Elektrolytlösung dem Elektrolyt). Daher kann eine Verschlechterung des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxids möglicherweise nicht ausreichend unterdrückt werden. Dementsprechend beträgt unter dem Gesichtspunkt des Unterdrückens einer Zunahme des Batteriewiderstandes der Anteil, in dem das die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetallmischoxid vorliegt, 8 Mol-% oder weniger und stärker bevorzugt 7 Mol-% oder weniger.

**[0056]** Die Zusammensetzung des die Spinellphase bildenden Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids und des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxids und die Anteile des Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids und des Übergangsmetallmischoxids können unter Verwendung verschiedener gute bekannter Analyseverfahren bestätigt werden. Zum Beispiel kann die Zusammensetzung einer jeweiligen Phase und der Anteil derselben zum Beispiel durch Verwenden von Röntgenbeugung (XRD), TEM Untersuchung, oder Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) bestätigt werden. Insbesondere können bezüglich der Anteile des die Spinellphase bildenden Ni-Mn-Spinellstrukturoxids und des die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxids (typischerweise eines geschichteten Mn-Oxids mit Li-Überschuss) für die beiden Oxide die Anteile, in denen sie vorliegen, zum Beispiel durch Messen der Intensität eines von dem Übergangsmetallmischoxid der geschichteten Steinsalzphase herrührenden Maximums in Relation zu einem Maximum des Ni-Mn-Spinellstrukturoxids der Spinellphase mit einer Spinell-Kristallstruktur in einem XRD-Muster des Positivelektrodenaktivmaterials als einem Ziel konkretisiert werden. Um den Anteil, in dem das die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetallmischoxid vorliegt, zu konkretisieren, kann eine Kalibrierungskurve, zum Beispiel aus der Intensität des von dem die geschichtete Steinsalzphase mit einer geschichteten Kristallstruktur bildenden Übergangsmetallmischoxid herrührenden Maximum bei ungefähr  $2\theta=36,8^\circ$  in dem XRD-Beugungsmuster und dem Anteil hergestellt werden, in dem selbiges vorliegt. Die Anteile, in denen das die Spinellphase bildenden Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid und das die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangs-

metallmischoxid vorliegen, können zum Beispiel durch ein Fitting des XRD-Beugungsmusters, basierend auf einer Rietveldanalyse, erhalten werden. Außerdem kann der Zusatz von nicht nur Sauerstoff, sondern auch Fluor zu dem eine jeweilige Phase bildenden Mischoxid (in dem die Spinellphase bildenden Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid und dem die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxid), das heißt, der Anteil, in dem Fluor vorliegt, in dem die Spinellphase bildenden Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid und der Anteil, in dem Fluor vorliegt, in dem die geschichtete Steinsalzphase bildenden Übergangsmetallmischoxid, zum Beispiel durch Verwenden einer gut bekannten Lanthan-Alizarin-Complexon-Absorptionsanalyse, Ionenchromatographie, oder Atomabsorptionsspektrometrie bestätigt werden.

**[0057]** Nachfolgend wird ein Verfahren zum Herstellen des die Spinellphase und die geschichtete Steinsalzphase umfassenden Positivelektrodenaktivmaterials beschrieben. Das Verfahren nach der Ausführungsform der Erfindung umfasst: Einen Schritt zum Herstellen eines Vorläufers des Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids mit der Spinell-Kristallstruktur und des Übergangsmetallmischoxids mit der geschichteten Kristallstruktur und einen Brennschritt.

**[0058]** In dem Vorläuferherstellungsschritt wird eine Vorläuferverbindung hergestellt, die andere Bildungselemente (typischerweise Übergangsmetallelemente) als Lithium, Sauerstoff und Fluor umfasst, die in der Spinellphase und der geschichteten Steinsalzphase umfasst sind. Nachfolgend wird ein Fall des Herstellens des Positivelektrodenaktivmaterials beschrieben, das die Spinellphase, die von dem durch die Formel (I) wiedergegebenen Ni-Mn-Spinellstruktureoxid gebildet wird, und die geschichtete Steinsalzphase umfasst, die von dem durch die Formel (II) wiedergegebenen Übergangsmetallmischoxid gebildet wird. Eine Salze umfassende wässrige Lösung wird mit einer basischen wässrigen Lösung mit einem pH von 11 bis 14 versetzt und gerührt, wobei die Salze unabhängig voneinander die jeweiligen Kostitutivelemente (typischerweise Übergangsmetallelemente) abgesehen von Lithium, Sauerstoff und Fluor in den Formel (I) und (II) umfassen (oder die Salze mindestens zwei Metallelemente umfassen). Aufgrund einer Flüssigphasenreaktion in der wässrigen Lösung wird eine Vorläuferverbindung hergestellt, die durch die Formel  $Mn_{2-x-y}Ni_xM_y(OH)_{4+m}$  wiedergegeben wird (wobei m für Null oder eine positive 1 nicht überschreitende Zahl steht; typischerweise  $0 \leq m \leq 0,5$ ). x, y und M sind gleich definiert, wie die in Formel (I). Beispiele Der basischen wässrigen Lösung umfassen eine wässrige Lösung entweder einer starken Base (zum Beispiel eines Hydroxids eines Alkalimetalls) oder einer schwachen Base (zum Beispiel Ammonium) und eine wässrige

gemischte Lösung einer starken Base und einer schwachen Base. Als die basische wässrige Lösung, kann eine wässrige Lösung bevorzugt verwendet werden, deren pH bei einer Lösungstemperatur von 25°C bei ungefähr bis 11 bis 14 gehalten wird und die nicht die Erzeugung des Vorläufers behindert. Es kann zum Beispiel eine wässrige Natriumhydroxidlösung oder Ammoniakwasser verwendet werden.

**[0059]** In dem Vorläuferherstellungsschritt kann die wässrige Lösung, zum Beispiel durch Lösen eines erwünschten Nickelsalzes, eines erwünschten Magnesiumsalzes, eines erwünschten Titansalzes, eines erwünschten Eisensalzes und dergleichen in einem wässrigen Lösungsmittel in vorbestimmten Mengen hergestellt werden. Die Reihenfolge des Zusetzens der Salze zu dem wässrigen Lösungsmittel ist nicht besonders beschränkt. Außerdem kann die wässrige Lösung durch Mischen wässriger Lösungen der jeweiligen Salze hergestellt werden. Anionen der Metallsalze (des Nickelsalzes, des Mangansalzes und dergleichen) können so gewählt werden, dass die jeweiligen Salze eine erwünschte Wasserlöslichkeit aufweisen. Zum Beispiel können die Anionen ein Sulfation, ein Nitration, ein Chloridion, ein Carbonation und dergleichen sein. Das heißt, die Metallsalze können ein Sulfat, ein Nitrat, ein Hydrochlorid, ein Carbonat und dergleichen von Nickel, Mangan und dergleichen sein. Manche oder alle der Anionen der Metallsalze können miteinander gleich oder voneinander verschieden sein. Zum Beispiel kann eine Kombination von Nickelsulfat und Mangancarbonat verwendet werden. Die Salze können Solvate wie Hydrate sein. Die Reihenfolge des Zusetzens der Metallsalze ist nicht besonders beschränkt.

**[0060]** Ferner werden Überschussmengen eines Lithiumsalzes (Li-Quelle) und einer Fluorverbindung (Fluorquelle) dem Vorläufer zugesetzt und die Komponenten werden vermischt. Als ein Ergebnis wird ein nicht gebranntes Rohmaterial zum Herstellen eines erwünschten Positivelektrodenaktivmaterials erhalten, wobei das erwünschte Positivelektrodenaktivmaterial die Spinellphase und die geschichtete Steinsalzphase umfasst, in denen die die jeweiligen Phasen bildenden Oxide nicht nur Sauerstoffatome, sondern auch Fluoratome umfassen (typischerweise ist ein Teil der Sauerstoffatome in den Oxiden durch Fluoratome ersetzt). Das Positivelektrodenaktivmaterial mit der erwünschten Zusammensetzung kann durch Zusetzen der Typen und der Zusatzmengen des Lithiumsalzes, der anderen Salze und der Fluorverbindung erhalten werden, die zugesetzt werden sollen.

**[0061]** Die Fluorverbindung und die Rohmaterialverbindung (der obige Vorläufer) werden miteinander vermischt und das erhaltene Gemisch wird gebrannt. Als ein Ergebnis kann F, in das die Spinellphase bildende Nickel und Mangan umfassende Mischoxid

eingbracht werden (ein Teil des das Nickel und Mangan Mischoxid bildenden O kann durch F ersetzt werden). Außerdem kann F, in das die geschichtete Steinsalzphase bildende Übergangsmetallmischoxid eingebracht werden (ein Teil des das Übergangsmetallmischoxid bildenden O kann durch F ersetzt werden). Als die Fluorverbindung können zum Beispiel bevorzugt Lithiumfluorid oder Ammoniumfluorid verwendet werden. Insbesondere Lithiumfluorid ist bevorzugt, da es auch als das Lithiumsalz wirkt. Von diesen Fluorverbindungen kann ein Typ alleine verwendet werden, oder mindestens zwei Typen können in Kombination verwendet werden. Als das Lithiumsalz kann ohne jegliche besondere Beschränkungen das obige Lithiumfluorid oder ein gut bekanntes Lithiumsalz verwendet werden, das verwendet wird, um ein Lithiummischoxid des Standes der Technik zu bilden. Bestimmte Beispiele des gut bekannten Lithiumsalzes umfassen Lithiumcarbonat und Lithiumhydroxid. Von diesen Lithiumsalzen kann ein Typ alleine verwendet werden, oder mindestens zwei Typen können in Kombination verwendet werden.

**[0062]** Die Zusatzmengen der Fluorverbindung (typischerweise Lithiumfluorid) und des Lithiumsalzes (zum Beispiel Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid, oder Lithiumfluorid) können so festgelegt werden, dass die Zusammensetzungen der die Spinellphase und die geschichtete Steinsalzphase des synthetisierten Positivelektrodenaktivmaterials bildenden Elemente, ein erwünschtes Zusammensetzungsverhältnis aufweisen, zum Beispiel in dem Bereich, der durch die Formel (I) oder (II) angegeben wird. Wenn zum Beispiel die Gesamtmenge der Übergangsmetalle in dem Vorläufer 2 Mol-% beträgt, kann die Zusatzmenge des Lithiumsalzes (zum Beispiel Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid, oder Lithiumfluorid) so festgelegt werden, dass die Li-Menge ungefähr 1,1 Mol-% beträgt (typischerweise 1,1 Mol-% bis 1,3 Mol-%; zum Beispiel ungefähr 1,2 Mol-%), das heißt, der Anteil an zugesetztem Li ist höher als der Anteil in der Spinellphase umfassten Lithiums. Außerdem kann, wenn die Gesamtmenge des Übergangsmetalls in dem Vorläufer 2 Mol-% beträgt, zum Beispiel die Zusatzmenge der zu verwendenden Fluorverbindung so festgelegt werden, dass die F-Menge ungefähr 0,001 Mol-% oder mehr beträgt (typischerweise 0,01 Mol-% oder mehr; zum Beispiel ungefähr 0,02 Mol-% oder mehr) und 1,0 Mol-% oder weniger (typischerweise 0,8 Mol-% oder weniger; zum Beispiel 0,5 Mol-% oder weniger, bevorzugt 0,3 Mol-% oder weniger) beträgt.

**[0063]** In dem Brennschritt wird das nicht-gebrannte Rohmaterial gebrannt, um das erwünschte Positivelektrodenaktivmaterial zu synthetisieren. Die Brenntemperatur liegt bevorzugt in einem Bereich von 700°C bis 1000°C. Das Brennen kann in einem Arbeitsgang bei der gleichen Temperatur durchge-

führt werden, oder durch mehrere Schritte bei verschiedenen Temperaturen. Die Brennzeit kann angemessen gewählt werden. Zum Beispiel kann das Brennen bei ungefähr 800°C bis 1000°C für ungefähr 2 Stunden bis 24 Stunden durchgeführt werden. Als Alternative kann das Brennen bei ungefähr 700°C bis 800°C für ungefähr 1 Stunde bis 12 Stunden durchgeführt und dann weiter bei ungefähr 800°C bis 1000°C für ungefähr 2 Stunden bis 24 Stunden durchgeführt werden.

**[0064]** Wahlweise wird, anstelle des Zusetzens der Fluorverbindung in den Brennschritt, das Positivelektrodenaktivmaterial, das durch Brennen des Gemisches des Vorläufers und des Lithiumsalzes synthetisiert wird, einer Fluorgasatmosphäre ausgesetzt. Als ein Ergebnis kann F in das die Spinellphase bildende Nickel und Mangan umfassende Mischoxid eingebracht werden (ein Teil des Nickel und Mangan umfassende Mischoxid bildenden O kann durch F ersetzt werden).

**[0065]** Durch Durchführen einer angemessenen Pulverisierungsbehandlung (zum Beispiel einer Pulverisierungsbehandlung unter Verwendung einer Kugelmühle) oder einer Behandlung wie einem Sieben nach dem Brennen kann ein Positivelektrodenaktivmaterial mit den erwünschten Eigenschaften (zum Beispiel Durchschnittliche Partikelgröße) erhalten werden. Das Positivelektrodenaktivmaterial ist nicht besonders beschränkt, aber ein Pulver, das im Wesentlichen von Sekundärpartikeln mit einer Partikelgröße von 1 µm bis 25 µm (typischerweise 2 µm bis 20 µm; zum Beispiel 5 µm bis 15 µm) gebildet wird, kann bevorzugt als das Positivelektrodenaktivmaterial verwendet werden, wobei die Partikelgröße einem kumulativen Wert von 50% (Mediengröße: D50) in einer Volumenpartikelgrößenverteilung entspricht, die unter Verwendung eines herkömmlichen Laserbeugungspartikelgrößenverteilungsanalysegerät erhalten wird. Nachfolgend bezieht sich, sofern sie nicht im Detail beschrieben ist, „die Durchschnittliche Partikelgröße des Positivelektrodenaktivmaterials“ auf die Mediengröße der Sekundärpartikel des Positivelektrodenaktivmaterials (D50; die Partikelgröße, die einem kumulativen Wert von 50% in Reihenfolge von der kleinsten Partikelgröße in einer Volumenpartikelgrößenverteilung entspricht, die durch eine Partikelgrößenverteilungsmessung basierend auf einem herkömmlichen Laserbeugungs-, Laserstreuungsverfahren erhalten wird).

**[0066]** Als der Positivelektrodenstromsammler wird bevorzugt wie im Fall eines Stromsammlers, der in einer Positivelektrode für eine Lithium-Sekundärbatterie des Standes der Technik verwendet wird, ein leitfähiges Bauteil verwendet, das aus einem hochgradig leitfähigem Metall gebildet ist. Es kann zum Beispiel Aluminium oder eine Legierung verwendet werden, die Aluminium als eine Hauptkomponente

umfasst. Die Form des Positivelektrodenstromsammlers ist nicht besonders beschränkt, da sie abhängig von der Form und dergleichen einer Lithium-Sekundärbatterie variieren kann. Der Positivelektrodenstromsammeler kann zum Beispiel verschiedene Formen aufweisen wie eine Stabform, eine Plattenform, eine Blattform und eine Folienform.

**[0067]** Zusätzlich zu dem Positivelektrodenaktivmaterial kann die Positivelektrode optional, ferner optionale Bestandteile wie ein leitfähiges Material und ein Bindemittel umfassen. Als das leitfähige Material wird, zum Beispiel, bevorzugt ein Kohlenstoffmaterial wie Kohlenstoffruß (zum Beispiel Acetylenruß oder Ketjen black) verwendet. Als das Bindemittel können, zum Beispiel, verschiedene Polymermaterialien wie Polyvinylidenfluorid (PVDF) oder Polyethylenoxid (PEO) verwendet werden.

**[0068]** Nachfolgend wird eine bevorzugte Ausführungsform einer Lithium-Sekundärbatterie mit Bezug auf die Figuren beschrieben, was aber nicht dazu gedacht ist, die Ausführungsform der Erfindung zu beschränken. Die Form (äußere Erscheinung und Größe) der Lithium-Sekundärbatterie ist nicht besonders beschränkt. In der folgenden Ausführungsform wird eine Lithium-Sekundärbatterie mit einer Ausgestaltung als ein Beispiel beschrieben, in der ein gewickelter Elektrodenkörper und eine Elektrolytlösung in einem kastenförmigen Batteriegehäuse untergebracht sind. In den folgenden Figuren werden Teile oder Bereiche mit den gleichen Funktionen durch die gleichen Referenzzeichen wiedergegeben und es wird keine sich wiederholende Beschreibung vorgenommen. In jeder Figur gibt ein dimensionaler Zusammenhang (z.B. Länge, Breite oder Dicke) nicht unbedingt den tatsächlichen dimensional Zusammenhang wieder.

**[0069]** Wie in **Fig. 1** und **Fig. 2** dargestellt, umfasst eine Lithium-Sekundärbatterie 10 nach der Ausführungsform ein Batteriegehäuse 15. Das Batteriegehäuse 15 nach der Ausführungsform ist aus Metall (zum Beispiel Aluminium) gebildet. Dieses Batteriegehäuse 15 umfasst: einen flachen kastenförmigen (typischerweise eine rechteckige Form) Gehäusekörper (externes Gehäuse) 30 mit einem offenen oberen Ende und einer geschlossenen Unterseite und einen Deckel 25, der die Öffnung des Gehäusekörpers 30 bedeckt. In einer oberen Oberfläche (das heißt, dem Deckel 25) des Batteriegehäuses 15 sind ein Positivelektrodenanschluss 60, der elektrisch mit einem Positivelektrodenblatt 64 eines gewickelten Elektrodenkörpers 100 verbunden ist und ein Negativelektrodenanschluss 80 bereitgestellt, der elektrisch mit einem Negativelektrodenblatt 84 des gewickelten Elektrodenkörpers 100 verbunden ist. Außerdem ist in dem Deckel 25 typischerweise eine Injektionsöffnung (nicht dargestellt) gebildet, durch die eine unten beschriebene nicht-wässrige Elektrolytlö-

sung in den Gehäusekörper 30 (das Batteriegehäuse 15) eingebracht wird, der die gewickelte Elektrodenanordnung 100 aufnimmt. Nach der Injektion der nicht-wässrigen Elektrolytlösung, wird die Injektionsöffnung mit einem Dichtungsstopfen abgedichtet. Ferner kann, wie im Fall einer Lithium-Sekundärbatterie des Standes der Technik, der Deckel 25, ferner ein Sicherheitsventil 40, zum Ablassen erzeugten Gases während einer abnormalen Situation der Batterie aus dem Inneren des Batteriegehäuses 15 nach außerhalb des Batteriegehäuses 15 umfassen. Der gewickelte Elektrodenkörper 100 ist in dem Gehäusekörper 30 in einer Position untergebracht, in der eine Wickelachse des gewickelten Elektrodenkörpers 100 seitlich liegt (das heißt, die Öffnung ist in der Normalrichtung der Wickelachse des gewickelten Elektrodenkörpers 100 gebildet). Als nächstes wird die Öffnung des Gehäusekörpers 30 mit dem Deckel 25 geschlossen, um die Lithium-Sekundärbatterie (die Sekundärbatterie mit nicht-wässrigem Elektrolyt) 10 herzustellen. Der Deckel 25 und der Gehäusekörper 30 werden, zum Beispiel, durch Schweißen miteinander verbunden.

**[0070]** Der gewickelte Elektrodenkörper 100 wird durch Laminieren des länglichen Positivelektrodenblattes 64 und des länglichen Negativelektrodenblattes 84 mit insgesamt zwei dazwischen zwischengelagerten Separatorblättern 90 und Wickeln des erhaltenen Laminats in der Längsrichtung hergestellt. Während des Laminierens überlappen das Positivelektrodenblatt 64 und das Negativelektrodenblatt 84 miteinander, nachdem sie in der Breitenrichtung leicht verschoben wurden, sodass ein Positivelektrodenaktivmaterial-nicht-Bildungsbereich 63 (das heißt, ein Bereich, in dem ein Positivelektrodenstromsammeler 62 ohne eine gebildete Positivelektrodenmisch-Schicht 66 exponiert ist) das Positivelektrodenblatt 64 und ein Negativelektrodenaktivmaterialschicht-nicht-Bildungsbereich 63 (das heißt, ein Bereich, in dem ein Negativelektrodenstromsammeler 82, ohne eine gebildete Negativelektrodenmisch-Schicht 86 exponiert ist) des Negativelektrodenblattes 84 in der Breitenrichtung über beide Seiten der Separatorblätter 90 hinausragen. Als ein Ergebnis wird in dem Zentrum des gewickelten Elektrodenkörpers 100 in der Wickelachsenrichtung das Laminat gebildet, in dem das Positivelektrodenblatt 64, das Negativelektrodenblatt 84 und die Separatorblätter 90 laminiert und gewickelt sind.

**[0071]** Wie in **Fig. 2** dargestellt, ist der Positivelektrodenanschluss 60 (zum Beispiel aus Aluminium gebildet) mit dem Positivelektrodenaktivmaterial-nicht-Bildungsbereich 63 des gewickelten Elektrodenkörpers 100 durch eine Positivelektrodenstromsammelerplatte 61 so verbunden, dass das Positivelektrodenblatt 64 des gewickelten Elektrodenkörpers 100 und der Positivelektrodenanschluss 60 elektrisch miteinander verbunden sind. Ebenso ist der

Negativelektrodenanschluss 80 (zum Beispiel aus Nickel gebildet) so mit dem Negativelektrodenaktivmaterialschicht-nicht-Bildungsbereich 83 durch eine Negativelektrodenstromsammelerplatte 81 verbunden, dass das Negativelektrodenblatt 84 und der Negativelektrodenanschluss 80 elektrisch miteinander verbunden sind. Die Positiv- und Negativelektrodenanschlüsse 60, 80 und die Positiv- und Negativelektrodenaktivmaterial-nicht-Bildungsbereiche 63, 83 (typischerweise die Positiv- und Negativelektrodenstromsammeler 62, 82) werden jeweils miteinander, zum Beispiel, durch Ultraschallschweißen oder Widerstandsschweißen verbunden.

**[0072]** Als der Separator kann ohne eine besondere Beschränkung, ein gut bekannter Separator des Standes der Technik verwendet werden. Zum Beispiel kann bevorzugt ein poröses Blatt (mirkoporöses Harzblatt) verwendet werden, das aus einem Harz gebildet ist. Bevorzugt ist ein poröses Polyolefin-Harzblatt, das zum Beispiel aus Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) gebildet ist. Es können, zum Beispiel, ein PE-Einschichtblatt, ein PP-Einschichtblatt, ein Blatt mit einer zwei-Schicht Struktur (PE/PP-Struktur), in dem eine PE-Schicht und eine PP-Schicht laminiert sind, oder ein Blatt mit einer drei-Schicht Struktur (PP/PE/PP-Struktur), in dem eine PP-Schicht an beide Seiten einer PE-Schicht laminiert ist, bevorzugt verwendet werden.

**[0073]** In dem nicht-wässrigen Elektrolyt umfasst typischerweise ein organisches Lösungsmittel (nicht-wässriges Lösungsmittel) einen Leitelektrolyt. Als der Leitelektrolyt kann, zum Beispiel, ein Lithiumsalz oder ein Natriumsalz verwendet werden. Von diesem kann bevorzugt ein Lithiumsalz wie  $\text{LiPF}_6$  oder  $\text{LiBF}_4$  angenommen werden. Als das organische Lösungsmittel können aprotische Lösungsmittel wie Carbonate, Ester und Ether verwendet werden. Von diesen können bevorzugt Carbonate wie Ethylencarbonat (EC), Diethylcarbonat (DEC), Dimethylcarbonat (DMC) und Ethylmethylcarbonat (EMC) angenommen werden. Andernfalls können bevorzugt Fluorlösungsmittel, zum Beispiel, fluorierte Carbonate wie Monofluorethylencarbonat (MFEC), Difluorethylencarbonat (DFEC), Monofluormethyldifluormethylcarbonat (F-DMC) und Trifluordimethylcarbonat (TFDMC) verwendet werden.

**[0074]** Das Positivelektrodenaktivmaterial ist ein Hochpotential-Positivelektrodenaktivmaterial, das dadurch gekennzeichnet ist, dass sogar, wenn eine Batterie wiederholt und unter einer Bedingung, dass sie auf einem Hochpotentialzustand (typischerweise weist eine Positivelektrode ein hohes Potential von 4,3 V oder mehr ggü. Lithiummetall auf) aufgeladen und entladen wird, die Elution des Übergangsmetallelements (typischerweise Mn) aus dem Positivelektrodenaktivmaterial unterdrückt werden kann und die Langlebigkeit überlegen ist. Außerdem kann, wenn

die andere Positivelektrode einer Lithium-Sekundärbatterie das Positivelektrodenaktivmaterial umfasst eine Abnahme (Verschlechterung) der Batteriekapazität während einer Hochpotentialverwendung unterdrückt werden und die Zykleneigenschaften können verbessert werden. Daher kann durch Verwenden des Positivelektrodenaktivmaterials nach der Ausführungsform der Erfindung eine Lithium-Sekundärbatterie mit einer hohen Zuverlässigkeit und mit überlegenen Zykleneigenschaften (Langlebigkeit) bereitgestellt werden.

**[0075]** Nachfolgend werden mehrere sich auf die Erfindung beziehende Beispiele beschreiben, aber die Beispiele sind nicht dazu gedacht, die Erfindung zu beschränken.

**[0076]** Nachfolgend wird die Herstellung von Positivelektrodenaktivmaterialien der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 und der Beispiele 1 und 2 nach der Erfindung beschrieben.

**[0077]** Nickelsulfat und Mangansulfat wurden so in Wasser gelöst, dass ein molares Verhältnis Mn:Ni der Metallelemente 1,5:0,5 betrug. Die Lösung wurde gerührt, während Natriumhydroxid dazu zugesetzt wurde. Als ein Ergebnis wurde ein Vorläufer nach Vergleichsbeispiel 1 erhalten. Der Vorläufer nach Vergleichsbeispiel 1 und Lithiumcarbonat wurden so miteinander vermischt, dass der Lithiumanteil in dem Lithiumcarbonat 1 Mol-% in Bezug auf 2 Mol-% des Gesamtanteils der Übergangsmetallelemente (Mn und Ni) in dem Vorläufer betrug (das heißt, ein molares Verhältnis (Gesamtanteil der Übergangsmetallelemente in dem Vorläufer zu Li in dem Lithiumcarbonat) betrug 2:1). Das Gemisch wurde unter einer Luftatmosphäre bei 900°C für 15 Stunden gebrannt und unter Verwendung einer Kugelmühle pulverisiert. Als ein Ergebnis wurde ein Positivelektrodenaktivmaterial nach Vergleichsbeispiel 1 erhalten. Wenn die das Positivelektrodenaktivmaterial bildenden Primärpartikel durch Röntgenbeugungsanalyse (Rietveldanalyse), ICP Emissionsspektroskopie und Absorptionsanalyse (Lanthan-Alizarin-Komplexon-Absorptionsanalyse) analysiert wurden, wurde festgestellt, dass die Primärpartikel von einer Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  gebildet wurden.

**[0078]** Nickelsulfat und Mangansulfat wurden so im Wasser gelöst, dass ein molares Verhältnis Mn:Ni der Metallelemente 1,5:0,5 betrug. Die Lösung wurde gerührt, während Natriumhydroxid dazu zugesetzt wurde. Als ein Ergebnis wurde ein Vorläufer nach Vergleichsbeispiel 2 erhalten. Der Vorläufer nach Vergleichsbeispiel 2 und Lithiumcarbonat wurden so miteinander vermischt, dass der Li-Anteil in dem Lithiumcarbonat 1,2 Mol-% in Bezug auf 2 Mol-% des Gesamtanteils der Übergangsmetallelemente (Mn und Ni) in dem Vorläufer betrug (das

heißt, ein molares Verhältnis (Gesamtanteil der Übergangsmetallelemente in dem Vorläufer zu Li in dem Lithiumcarbonat) betrug 2:1,2). Als nächstes wurde das Gemisch unter einer Luftatmosphäre bei 900°C für 15 Stunden gebrannt und unter Verwendung einer Kugelmühle pulverisiert. Als ein Ergebnis wurde ein Positivelektrodenaktivmaterial nach Vergleichsbeispiel 2 erhalten. Wenn die das Positivelektrodenaktivmaterial bildenden Primärpartikel mit Röntgenbeugungsanalyse (Rietveldanalyse), ICP Emissionsspektroskopie und Absorptionsanalyse (Lanthan-Alizarin-Komplexon-Absorptionsanalyse) analysiert wurden, wurde festgestellt, dass die Primärpartikel eine von einer Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  gebildete Spinellphase und eine von einer geschichteten Steinsalzstruktur von  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  gebildete geschichtete Steinsalzphase umfassten (nachfolgend werden die Primärpartikel des Positivelektrodenaktivmaterials auch als „ $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{MnO}_3$ “ bezeichnet). Außerdem wurde bestätigt, dass diese Phasen in einem molaren Verhältnis ( $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4:\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) von 0,95:0,05 vorlagen (das heißt, der  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Anteil betrug 5 Mol-% in Bezug auf 100 Mol-% der Gesamtmenge des Positivelektrodenaktivmaterials).

**[0079]** Nickelsulfat und Mangansulfat wurden so in Wasser gelöst, dass ein molares Verhältnis Mn:Ni der Metallelemente 1,5:0,5 betrug. Die Lösung wurde gerührt, während Natriumhydroxid dazu zugesetzt wurde. Als ein Ergebnis wurde ein Vorläufer nach Vergleichsbeispiel 3 erhalten. Der Vorläufer nach Vergleichsbeispiel 3, Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid wurden so miteinander vermischt, dass der Li-Gesamtanteil in dem Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid 1 Mol-% betrug und der F-Anteil in dem Lithiumfluorid 0,05 Mol-% in Bezug auf 2 Mol-% den Gesamtanteil der Übergangsmetallelemente (Mn und Ni) in dem Vorläufer betrug (das heißt, ein molares Verhältnis (Gesamtanteil der Übergangsmetallelemente in dem Vorläufer zu Li in dem Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid:F in dem Lithiumfluorid) betrug 2:1:0,05). Als nächstes wurde das Gemisch bei 900°C für 15 Stunden gebrannt und unter Verwendung einer Kugelmühle pulverisiert. Als ein Ergebnis wurde ein Positivelektrodenaktivmaterial nach Vergleichsbeispiel 3 erhalten. Wenn das Röntgenbeugungsanalyseprofil basierend auf der Rietveldanalyse analysiert wurde, wurde festgestellt, dass die das Positivelektrodenaktivmaterial bildenden Primärpartikel von einer Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}$  gebildet waren.

**[0080]** Nickelsulfat und Mangansulfat wurden so in Wasser gelöst, dass ein molares Verhältnis Mn:Ni der Metallelemente 1,5:0,5 betrug. Die Lösung wurde gerührt, während Natriumhydroxid dazu zugesetzt wurde. Als ein Ergebnis wurde ein Vorläufer nach Beispiel 1 erhalten. Der Vorläufer nach Beispiel 1, Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid wurden mitei-

einander so vermischt, dass der Li-Gesamtanteil in dem Lithiumcarbonat und Lithiumfluorid 1,2 Mol-% betrug und der F-Anteil in dem Lithiumfluorid 0,05 Mol-% in Bezug auf 2 Mol-% des Gesamtanteils der Übergangsmetallelemente (Mn und Ni) in dem Vorläufer betrug (das heißt, ein molares Verhältnis (Gesamtanteil der Übergangsmetallelemente in dem Vorläufer zu Li in dem Lithiumcarbonat und dem Lithiumfluorid :F in dem Lithiumfluorid) betrug 2:1,2:0,05). Als nächstes wurde das Gemisch unter der Luftatmosphäre bei 900°C für 15 Stunden gebrannt und unter Verwendung einer Kugelmühle pulverisiert. Als ein Ergebnis wurde ein Positivelektrodenaktivmaterial nach Beispiel 1 erhalten. Wenn die das Positivelektrodenaktivmaterial bildenden Primärpartikel durch Röntgenbeugungsanalyse (Rietveldanalyse), ICP Emissionsspektroskopie und Absorptionsanalyse (Lanthan-Alizarin-Komplexon-Absorptionsanalyse) analysiert wurden, wurde festgestellt, dass die Primärpartikel eine von einer Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}$  gebildete Spinellphase und eine von einer geschichteten Steinsalzstruktur von  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}$  gebildete geschichtete Steinsalzphase umfassten (nachfolgend werden die Primärpartikel des Positivelektrodenaktivmaterials auch als „ $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05} + \text{Li}_2\text{MnO}_{2,96}\text{F}_{0,04}$ “ bezeichnet). Außerdem wurde bestätigt, dass diese Phasen in einem molaren Verhältnis ( $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}:\text{Li}_2\text{MnO}_{2,96}\text{F}_{0,04}$ ) von 0,95:0,05 vorlagen (das heißt, der  $\text{Li}_2\text{MnO}_{2,96}\text{F}_{0,04}$ -Anteil betrug 5 Mol-% in Bezug auf 100 Mol-% der Gesamtmenge des Positivelektrodenaktivmaterials).

**[0081]** Ein Positivelektrodenaktivmaterial nach Vergleichsbeispiel 4 wurde unter Verwendung der gleichen Materialien und Verfahrensschritte wie denen nach Vergleichsbeispiel 1 erhalten, abgesehen davon, dass ein Vorläufer nach Vergleichsbeispiel 4 durch Lösen von Mangansulfat, Nickelsulfat, Eisensulfat und Titansulfat in Wasser, sodass ein molares Verhältnis Mn:Ni:Fe:Ti der Metallelemente 1,45:0,45:0,05:0,05 betrug; und dann Rühren der Lösung während Natriumhydroxid dazu zugesetzt wurde, erhalten wurde. Wenn die das Positivelektrodenaktivmaterial bildende Primärpartikel durch Röntgenbeugungsanalyse (Rietveldanalyse), ICP Emissionsspektroskopie und Absorptionsanalyse (Lanthan-Alizarin-Komplexon-Absorptionsanalyse) analysiert wurden, wurde festgestellt, dass die Primärpartikel von einer Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4$  gebildet waren.

**[0082]** Ein Positivelektrodenaktivmaterial nach Vergleichsbeispiel 5 wurde unter Verwendung der gleichen Materialien und Verfahrensschritte erhalten, wie denen nach Vergleichsbeispiel 2, abgesehen davon, dass ein Vorläufer nach Vergleichsbeispiel 5 dadurch, dass Mangansulfat, Nickelsulfat, Eisensul-

fat und Titansulfat so in Wasser gelöst wurden, dass ein molares Verhältnis Mn:Ni:Fe:Ti der Metallelemente 1,45:0,45:0,05:0,05 betrug; und dann Rühren der Lösung während Natriumhydroxid dazu zugesetzt wurde, erhalten wurde. Wenn die das Positivelektrodenaktivmaterial bildenden Primärpartikel durch Röntgenbeugungsanalyse (Rietveldanalyse), ICP Emissionsspektroskopie und Absorptionsanalyse (Lanthan-Alizarin-Komplexon-Absorptionsanalyse) analysiert wurden, wurde festgestellt, dass die Primärpartikel eine von einer Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4$  gebildete Spinellphase und eine von einer geschichtete Steinsalzkristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  gebildete geschichtete Steinsalzphase umfassten (nachfolgend werden die Primärpartikel des Positivelektrodenaktivmaterials auch als „ $\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{MnO}_3$ “ bezeichnet). Außerdem wurde bestätigt, dass diese Phasen in einem molaren Verhältnis ( $\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4:\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ) von 0,95:0,05 vorlagen (das heißt,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ -Anteil betrug 5 Mol-% in Bezug auf 100 Mol-% der Gesamtmenge des Positivelektrodenaktivmaterials).

**[0083]** Ein Positivelektrodenaktivmaterial nach Vergleichsbeispiel 6 wurde unter Verwendung der gleichen Materialien und Verfahrensschritte wie denen nach Vergleichsbeispiel 3 erhalten, abgesehen davon, dass ein Vorläufer nach Vergleichsbeispiel 6 durch Lösen von Mangansulfat, Nickelsulfat, Eisensulfat und Titansulfat in Wasser, so dass ein molares Verhältnis Mn:Ni:Fe:Ti der Metallelemente 1,245:0,45:0,05:0,5 betrug; und dann Rühren der Lösung während Natriumhydroxid dazu zugesetzt wurde, erhalten wurde. Wenn die das Positivelektrodenaktivmaterial bildenden Primärpartikel durch Röntgenbeugungsanalyse (Rietveld Analyse), ICP Emissionsspektroskopie und Absorptionsanalyse (Lanthan-Alizarin-Komplexon-Absorptionsanalyse) analysiert wurden, wurde festgestellt, dass die Primärpartikel von einer Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}$  gebildet wurden.

**[0084]** Ein Positivelektrodenaktivmaterial nach Beispiel 2 wurde unter Verwendung der gleichen Materialien und Verfahrensschritte wie denen nach Vergleichsbeispiel 1 erhalten, abgesehen davon, dass ein Vorläufer nach Beispiel 2 durch Lösen von Mangansulfat, Nickelsulfat, Eisensulfat und Titansulfat in Wasser, so dass ein molares Verhältnis Mn:Ni:Fe:Ti der Metallelemente 1,45:0,45:0,05:0,5 betrug; und dann Rühren der Lösung während Natriumhydroxid dazu zugesetzt wurde, erhalten wurde. Wenn die das Positivelektrodenaktivmaterial bildenden Primärpartikel basierend auf den durch Röntgenbeugungsanalyse (Rietveldanalyse), ICP Emissionsspektroskopie und Absorptionsanalyse (Lanthan-Alizarin-Komplexon-Absorptionsanalyse) erhaltenen Ergebnisse analysiert wurden, wurde festgestellt, dass die Primärpartikel eine von einer Spinellkristallstruktur von

$\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}$  gebildete Spinellphase und eine von einer geschichteten Steinsalzstruktur von  $\text{Li}_2\text{MnO}_{2,96}\text{F}_{0,04}$  gebildete geschichtete Steinsalzphase umfassten (nachfolgend werden die Primärpartikel des Positivelektrodenaktivmaterials auch als „ $\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05} + \text{Li}_2\text{MnO}_{2,96}\text{F}_{0,04}$ “ bezeichnet). Außerdem wurde bestätigt, dass die Phasen in einem molaren Verhältnis  $\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05} + \text{Li}_2\text{MnO}_{2,96}\text{F}_{0,04}$  von 0,95:0,05 vorlagen (das heißt der  $\text{Li}_2\text{MnO}_{2,96}\text{F}_{0,04}$ -Anteil betrug 5 mol-% in Bezug auf 100 mol-% der Gesamtmenge des Positivelektrodenaktivmaterials).

**[0085]** Die Anteile (die molaren Anteile) der Metallelemente (Li, Mn, Ni, Fe, Ti) oder des während der Herstellung eines jeweiligen Positivelektrodenaktivmaterials zugesetzten F der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 und der Beispiele 1 und 2 sind unter dem Punkt „Zusatzmengen (molare Anteile) des Positivelektrodenaktivmaterials“ in Tabelle 1 dargestellt. Die durchschnittliche Partikelgröße (D50) jedes der Positivelektrodenaktivmaterialien nach den Vergleichsbeispielen 1 bis 6 und den Beispielen 1 und 2 betrug 10 µm.

[Tabelle 1]

	Positivelektrodenaktivmaterial	Zusatzmengen (molare Anteile) des Positivelektrodenaktivmaterials					Kapazitätsabnahmeanteil	
		Li	Mn	Ni	Fe	Ti	F	
Vergleichsbeispiel 1	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	1,0	1,5	0,50	0,00	0,00	0,00	100
Vergleichsbeispiel 2	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{MnO}_3$	1,2	1,5	0,50	0,00	0,00	0,00	78
Vergleichsbeispiel 3	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}$	1,0	1,5	0,50	0,00	0,00	0,05	82
Beispiel 1	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05} + \text{Li}_2\text{MnO}_{2,96}\text{F}_{0,04}$	1,2	1,5	0,50	0,00	0,00	0,05	53
Vergleichsbeispiel 4	$\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4$	1,0	1,45	0,45	0,05	0,05	0,00	76
Vergleichsbeispiel 5	$\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{MnO}_3$	1,2	1,45	0,45	0,05	0,05	0,00	61
Vergleichsbeispiel 6	$\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}$	1,0	1,45	0,45	0,05	0,05	0,05	52
Beispiel 2	$\text{LiMn}_{1,45}\text{Ni}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05} + \text{Li}_2\text{MnO}_{2,96}\text{F}_{0,04}$	1,2	1,45	0,45	0,05	0,05	0,05	30

**[0086]** Unter Verwendung der wie oben hergestellten Elektrodenaktivmaterialien nach den Vergleichsbeispielen 1 bis 6 und den Beispielen 1 und 2 wurden jeweils Lithium-Sekundärbatterien nach den Vergleichsbeispielen 1 bis 6 und den Beispielen 1 und 2 hergestellt. Die Lithium-Sekundärbatterie nach den Vergleichsbeispielen 1 bis 6 und den Beispielen 1 und 2 wurden unter Verwendung der gleichen Materialien und Verfahrensschritte hergestellt, abgesehen davon, dass die Positivelektrodenaktivmaterialien der jeweiligen Beispiele verwendet wurden.

**[0087]** Das Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 und der Beispiele 1 und 2, Acetylenruß als ein leitfähiges Material und PVdF als ein Bindemittel wurden miteinander in N-Methyl-2-Pyrrolidon (NMP) so vermischt, dass ein Massenverhältnis der Materialien 87:10:3 betrug. Als ein Ergebnis wurde eine schlemmenartige (pastenartige) Zusammensetzung zum Bilden einer Positivelektrodenaktivmaterialschicht hergestellt. Eine Aluminiumfolie (Positivelektrodenstromsammler) mit einer Dicke von 15 µm wurde mit dieser Zusammensetzung beschichtet. Das aufgeschichtete Material wurde getrocknet und gepresst. Als ein Ergebnis wurde ein Positivelektrodenblatt gebildet bei dem eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht an dem Positivelektrodenstromsammler gebildet war.

**[0088]** Natürlicher Graphit mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von 20 µm als ein Negativelektrodenaktivmaterial, SBR als ein Bindemittel und CMC als ein Verdickungsmittel wurden miteinander in Wasser so vermischt, dass ein Massenverhältnis der Materialien 98:1:1 betrug. Als ein Ergebnis wurde eine pastenartige Zusammensetzung zum Bilden einer Negativelektrodenaktivmaterialschicht hergestellt. Eine Kupferfolie (Negativelektrodenstromsammler) mit einer Dicke von 15 µm wurde mit dieser Zusammensetzung beschichtet. Das aufgeschichtete Material wurde getrocknet und gepresst. Als ein Ergebnis wurde ein Negativelektrodenblatt erhalten, bei dem eine Negativelektroden Aktivmaterialschicht an dem Negativelektrodenstromsammler gebildet war.

**[0089]** Das Positivelektrodenblatt und das Negativelektrodenblatt, hergestellt wie oben beschrieben, wurden so angeordnet (laminiert), dass sie einander mit einem dazwischen gelagerten Separatorblatt (poröser Polypropylen-Polyethylen-Verbundfilm) gegenüberstanden. Dieses Laminat und eine nicht-wässrige Elektrolytlösung wurden in einem Laminatgehäuse (Laminatfilm) untergebracht. Als ein Ergebnis wurde eine Lithium-Sekundärbatterie nach Vergleichsbeispiel 1 hergestellt. Um die nicht-wässrige Elektrolytlösung herzustellen, wurde 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> in einem gemischten Lösungsmittel gelöst, das Monofluormethyldifluormethylcarbonat (F-DMC) und

Monofluorethylencarbonat (MFEC) in einem Volumenverhältnis von 1:1 umfassten.

**[0090]** Die wie oben beschrieben hergestellte Lithium-Sekundärbatterie nach einem der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 und Beispiele 1 und 2 wurde erstmalig aufgeladen. Das heißt, die Batterie wurde mit einem Konstantstrom von C/5 (Aufladungsrate) auf 4,9 V aufgeladen. Als Nächstes wurde die Batterie mit einer Konstantspannung aufgeladen bis der Stromflusswert während des Aufladens mit der Spannung C/50 erreichte. Als ein Ergebnis war die Batterie voll aufgeladen (SOC von im Wesentlichen 100%). Als Nächstes wurde die Batterie unter einer Temperaturbedingung von 25°C mit einem Konstantstrom von C/5 auf 3,5 V entladen. Zu dieser Zeit wurde die Entladungskapazität (Initialkapazität) gemessen. Hier bezieht sich 1 C auf einen Stromflusswert bei dem die Batteriekapazität (Ah), die anhand der theoretischen Kapazität der Positivelektrode geschätzt wurde, in einer Stunde geladen werden kann.

**[0091]** Nach der Initialkapazitätsmessung durchlief die Lithiumionen-Sekundärbatterie nach einem der Vergleichsbeispiele 1 bis 6 und Beispiele 1 und 2 einen Auflade-Entladezyklentest des Durchführens von 200 Auflade- und Entladezyklen. Nach dem Test wurde die Entladungskapazität gemessen. In dem Auflade-Entladezyklentest wurde zuerst unter einer Temperaturbedingung von 60°C die Batterie mit einem Konstantstrom mit einer Aufladungsrate von 2 C aufgeladen, bis die Spannung 4,9 V erreichte. Als Nächstes wurde die Batterie mit einem Konstantstrom mit einer Entladungsrate von 2 C Entladung bis die Spannung 3,5 V erreichte. Dieser Auflade- und Entladeablauf wurde als ein Zyklus festgelegt und 200 Zyklen wurden wiederholt. Nach dem Fertigstellen des Auflade-Entladezyklentests wurde die Entladungskapazität der Batterie nach dem Auflade-Entladezyklentest (die Entladungskapazität nach 200 Zyklen) unter Verwendung des gleichen Verfahrens, wie bei der Initialkapazitätsmessung gemessen. Ein Kapazitätsabnahmeprozentsatz der Entladungskapazität nach 200 Zyklen in Relation zu der Initialkapazität (Initialkapazität - Entladungskapazität nach 200 Zyklen)/Initialkapazität x 100 (%) wurde berechnet. Ein Anteil (Kapazitätsabnahmeanteil) des Kapazitätsabnahmeprozentsatzes jeder Batterie in Relation zu 100 (Referenz), dem Kapazitätsabnahmeanteil der Lithium-Sekundärbatterie nach Vergleichsbeispiel 1, ist unter dem Punkt „Kapazitätsabnahmeanteil“ in Tabelle 1 dargestellt.

**[0092]** Die folgenden Ergebnisse wurden anhand von Tabelle 1 aufgefunden. Die Lithium-Sekundärbatterie nach Beispiel 1 umfasste das Positivelektrodenaktivmaterial, das von den Spinellpartikeln gebildet wurde, welche die Spinellphase und die geschichtete Steinsalzphase umfassten, wobei die

Spinellphase von einer Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}$  gebildet wurde und die geschichtete Steinsalzphase von einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{MnO}_{2,96}\text{F}_{0,04}$  gebildet wurde. In dieser Lithium-Sekundärbatterie nach Beispiel 1 war eine Abnahme der Kapazität unterdrückt, das heißt, die Langlebigkeit (die Zyklenneigenschaften) waren im Vergleich zu der Batterie nach Vergleichsbeispiel 1 verbessert, die das Positivelektrodenaktivmaterial umfasst, das von einer Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  gebildet wurde. Bezüglich der das Elektrodenaktivmaterial nach einem der Beispiele 1 und 2 der Erfindung umfassenden Lithium-Sekundärbatterie wurde festgestellt, dass die Langlebigkeit (die Zyklenneigenschaften) verbessert waren (eine Abnahme der Kapazität nach 200 Zyklen war unterdrückt). Wie oben beschrieben, wurde das Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Beispiele 1 und 2 der Erfindung von den die Spinellphase und die beschichtete Steinsalzphase umfassenden Primärpartikeln gebildet. Die Spinellphase wurde von dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid gebildet. Die geschichtete Steinsalzphase wurde von dem Übergangsmetallmischoxid (Oxid mit geschichteter Steinsalzstruktur) mit einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur gebildet, das Li und mindestens 1 Übergangsmetallelement umfasste. Beide, das Ni-Mn-Spinellstrukturoxid und das Oxid mit geschichteter Steinsalzkristallstruktur umfassten Sauerstoffatome und Fluoratome.

**[0093]** Andererseits wurden auch die folgenden Ergebnisse anhand von Tabelle 1 aufgefunden. Die Lithium-Sekundärbatterie nach Vergleichsbeispiel 2 umfasste das Positivelektrodenaktivmaterial das von der Spinellphase und der geschichteten Steinsalzphase umfassenden Primärpartikeln gebildet wurde; allerdings waren sowohl in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid als auch in dem Oxid mit geschichteter Steinsalzstruktur Sauerstoffatome nicht durch Fluoratome ersetzt. In der Lithium-Sekundärbatterie nach Vergleichsbeispiel 3 war ein Teil der Sauerstoffatome in dem Ni-Mn-Spinellstrukturoxid durch Fluoratome ersetzt; allerdings umfasst die Lithium-Sekundärbatterie nach Vergleichsbeispiel 3 das Positivelektrodenaktivmaterial, das von den Primärpartikeln gebildet wurde, die nur die Spinellphase umfassten (das heißt ohne Umfassen der geschichteten Steinsalzphase). In diesen Lithium-Sekundärbatterien nach den Vergleichsbeispielen 2 und 3 wurde einer Abnahme der Kapazität im Vergleich zu der Lithium-Sekundärbatterie nach Vergleichsbeispiel 1 unterdrückt; allerdings war die Kapazitätsabnahmeunterdrückungswirkung geringer als bei der Batterie nach Vergleichsbeispiel 1.

**[0094]** Außerdem wurden jeweils Vergleiche zwischen den Batterien nach den Vergleichsbeispielen 1 und 4, zwischen den Batterien nach den Vergleichsbeispielen 2 und 5, zwischen den Batterien

nach den Vergleichsbeispielen 3 und 6 und zwischen den Batterien nach den Beispielen 1 und 2 vorgenommen. Wobei die jeweiligen Batterien die gleiche Ausgestaltung aufwiesen, abgesehen davon, dass ein Teil von Ni und Mn in dem die Spinellphase bildenden Spinellstrukturoxid durch Ti und Fe ersetzt war. Als ein Ergebnis wurden die folgenden Ergebnisse aufgefunden. In dem Lithium-Sekundärbatterien (Vergleichsbeispiele 4 und 6 und Beispiel 2) die das Positivelektrodenaktivmaterial umfassten, in dem ein Teil von Ni und Mn in dem die Spinellphase bildenden Ni-Mn Spinellstrukturoxid durch Ti und Fe ersetzt war, war eine Abnahme der Kapazität im Vergleich zu den Lithium-Sekundärbatterien (Vergleichsbeispiele 1 bis 3 und Beispiel 1) unterdrückt, die ein Positivelektrodenaktivmaterial mit der Spinellphase umfassten in der die Fe-Substitution und die Ti-Substitution nicht durchgeführt waren. Im Einzelnen umfasst die Lithium-Sekundärbatterie nach Beispiel 2 das Positivelektrodenaktivmaterial das von den Primärpartikeln gebildet wurde, welche die Phase, die von einer Spinell-Kristallstruktur von  $\text{LiNi}_{0,45}\text{Fe}_{0,05}\text{Mn}_{1,45}\text{Ti}_{0,05}\text{O}_{3,95}\text{F}_{0,05}$  gebildet wurde und die Phase umfassten, die von einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{MnO}_{2,96}\text{F}_{0,04}$  gebildet wurde. In der Lithium-Sekundärbatterie nach Beispiel 2 war eine Abnahme der Kapazität unterdrückt, das heißt die Langlebigkeit (die Zyklenneigenschaften) war im Vergleich zu den Batterien nach den Vergleichsbeispielen 4 bis 6 verbessert.

**[0095]** Obenstehend wurden bestimmte Beispiele der Erfindung im Detail beschrieben. Diese Beispiele sind allerdings lediglich beispielhaft und beschränken die Erfindung nicht. Die Erfindung umfasst verschiedene Modifikationen und Veränderungen der obigen bestimmten Beispiele.

## Patentansprüche

1. Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie, wobei das Positivelektrodenaktivmaterial **dadurch gekennzeichnet** ist, dass es umfasst:  
Ein Primärpartikel, das eine Spinellphase und eine geschichtete Steinsalzphase umfasst, wobei die Spinellphase von einem Nickel und Mangan umfassenden Mischoxid mit einer Spinellkristallstruktur gebildet wird, die Lithium, Nickel und Mangan umfasst,  
die geschichtete Steinsalzphase von einem Übergangsmetallmischoxid mit einer geschichteten Steinsalzkristallstruktur gebildet wird, das Lithium und mindestens ein Übergangsmetallelement umfasst,  
das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid, Sauerstoff und Fluor umfasst, und  
das Übergangsmetallmischoxid, Sauerstoff und Fluor umfasst, wobei  
ein Anteil des Übergangsmetallmischoxids in Bezug

auf 100 Mol-% einer Gesamtmenge des Übergangsmetallmischoxids und des Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids 3 Mol-% bis 8 Mol-% beträgt.

2. Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 1, wobei das Fluor, das ein Bestandteil des Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids ist, ein Fluor ist, das gegen einem Teil des das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid bildenden Sauerstoffs ausgetauscht ist, und das Fluor, das ein Bestandteil des Übergangsmetallmischoxids ist, ein Fluor ist, das mit einem Teil des das Übergangsmetallmischoxid bildenden Sauerstoffs substituiert ist.

3. Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Ionen Sekundärbatterie nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid durch die folgende Formel (I) wiedergegeben wird:



Wobei M für mindestens ein Element steht, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Fe, Ti, Al, Si, Mg, Ca, Ba, Sr, Sc, V, Cr, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Ce, Sm, Zr, Nb, Ta, Mo, W, B, C, P, und S besteht, und x, y und z die folgenden Zusammenhänge erfüllen:

$$0 < z \leq 1;$$

$$0,4 \leq x \leq 0,6;$$

und

$$0 \leq y \leq 0,6.$$

4. Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 3, wobei M für zwei oder mehr Elemente steht, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Fe, Ti, Al, Si, Mg, Ca, Ba, Sr, Sc, V, Cr, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Ru, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Ce, Sm, Zr, Nb, Ta, Mo, W, B, C, P, und S besteht.

5. Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 4, wobei das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid durch die folgende Formel (IA) wiedergegeben wird:



Wobei v und w die folgenden Zusammenhänge erfüllen:

$$0 < v < 0,6;$$

$$0 < w < 0,6;$$

und

$$v + w = y.$$

6. Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie nach Anspruch 3, wobei das Nickel und Mangan umfassende Mischoxid mindestens eines von Fe und Ti als M umfasst.

7. Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Übergangsmetalloxid durch die folgende Formel (II) wiedergegeben wird:



Wobei M1 für Mangan oder mindestens zwei Elemente, einschließlich Mangan, steht, und a und b die folgenden Zusammenhänge erfüllen:

$$0 < b \leq 1;$$

und

$$0 \leq a \leq 0,5$$

8. Positivelektrodenaktivmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Primärpartikel des Nickel und Mangan umfassenden Mischoxids keine Korngröße aufweist.

9. Positivelektrode für eine Lithium-Sekundärbatterie, wobei die Positivelektrode **dadurch gekennzeichnet** ist, dass sie umfasst: eine Positivelektrodenaktivmaterialschicht, die auf einem Positivelektroden-Stromsammler (62) bereitgestellt ist und das Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8 umfasst.

10. Lithium-Sekundärbatterie (10) **dadurch gekennzeichnet**, dass sie umfasst: eine Positivelektrode, die eine auf einem Positivelektroden-Stromsammler (62) bereitgestellte Positivelektrodenaktivmaterialschicht umfasst; eine Negativelektrode, die eine auf einem Negativelektroden-Stromsammler (82) bereitgestellte Negativelektroden-Aktivmaterialschicht umfasst; und einen nicht-wässrigen Elektrolyt, wobei die Positivelektrodenaktivmaterialschicht das Positivelektrodenaktivmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8 umfasst.

Es folgt eine Seite Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

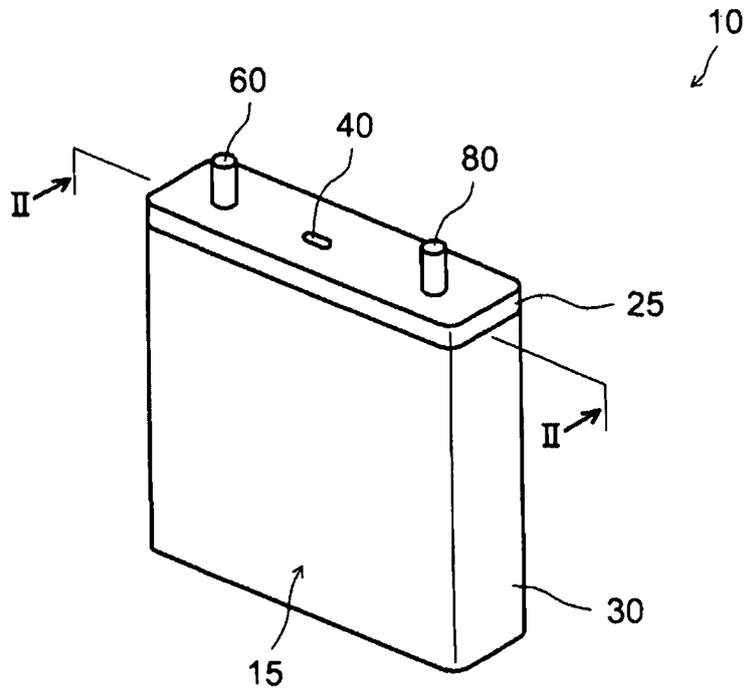


FIG. 2

