

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-18660

(P2013-18660A)

(43) 公開日 平成25年1月31日(2013.1.31)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------|---------------|-------------|
| CO1G 45/00 (2006.01) | CO1G 45/00 | 4G048 |
| HO1M 4/485 (2010.01) | HO1M 4/48 102 | 5H050 |
| HO1L 35/14 (2006.01) | HO1L 35/14 | |
| HO1L 35/34 (2006.01) | HO1L 35/34 | |
| HO1M 4/505 (2010.01) | HO1M 4/50 102 | |

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-150934 (P2011-150934)
 (22) 出願日 平成23年7月7日 (2011.7.7)

(71) 出願人 000005049
 シャープ株式会社
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(74) 代理人 110000338
 特許業務法人原謙三国際特許事務所

(72) 発明者 八尾 健
 京都府京都市左京区吉田本町 国立大学法人京都大学大学院エネルギー科学研究科内

(72) 発明者 江▲崎▼ 正悟
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 シャープ株式会社内

(72) 発明者 西島 主明
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 シャープ株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AD06 AE05
 最終頁に続く

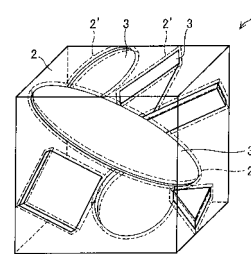
(54) 【発明の名称】 複無機化合物系およびその利用、並びに、複無機化合物系の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 新たな構造を有する複無機化合物系を提供する。

【解決手段】 本発明に係る複無機化合物系1は、複無機化合物系1において、主結晶相2と同一の非金属元素配列を有し、副結晶相3が、主結晶相2の内部に含有され、副結晶相3に含まれる少なくとも1種の金属元素と同一の金属元素が主結晶相2に固溶し、主結晶相部分2'の結晶方位と、副結晶相3の結晶方位とが同一である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

無機化合物から構成される主結晶相を含む複無機化合物系において、

上記主結晶相と同一の非金属元素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される副結晶相が、上記主結晶相内部に含有されており、

上記副結晶相に含まれる少なくとも 1 種の金属元素と同一の金属元素が、上記主結晶相に固溶しており、

上記副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、上記副結晶相の結晶方位とが同一であることを特徴とする複無機化合物系。

【請求項 2】

上記無機化合物が無機酸化物であり、

上記主結晶相と同一の酸素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される副結晶相が、上記主結晶相の内部に含有されており、

上記副結晶相に含まれる少なくとも 1 種の金属元素と同一の金属元素が、上記主結晶相に固溶しており、

上記副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、上記副結晶相の結晶方位とが同一であることを特徴とする請求項 1 に記載の複無機化合物系。

【請求項 3】

上記副結晶相が、回折法によって検出可能な結晶性を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の複無機化合物系。

【請求項 4】

上記主結晶相の一部の金属元素と、上記副結晶相の一部の同一あるいは相違する金属元素を含んでなる中間相が上記主結晶相と上記副結晶相との界面に存在することを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の複無機化合物系。

【請求項 5】

上記副結晶相が、金属元素および酸素から構成されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の複無機化合物系。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の複無機化合物系を含むことを特徴とする非水系二次電池の正極活物質。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の複無機化合物系を含むことを特徴とする熱電変換材料。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の複無機化合物系を含むことを特徴とする磁性材料。

【請求項 9】

複無機化合物系の製造方法であって、

上記複無機化合物系に含まれ、無機化合物から構成される主結晶相を構成する主結晶相原料と、上記主結晶相に固溶する金属元素を少なくとも 1 種以上含む化合物あるいは単体とを焼成する焼成工程によって、

上記主結晶相と同一の非金属元素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される副結晶相が、上記主結晶相の内部に含有されており、副結晶相に含まれる少なくとも 1 種の金属元素と同一の金属元素が上記主結晶相に固溶している複無機化合物系を製造することを特徴とする複無機化合物系の製造方法。

【請求項 10】

上記無機化合物が無機酸化物であり、

上記複無機化合物系に含まれ、無機酸化物から構成される主結晶相を構成する主結晶相原料と、上記主結晶相に固溶する金属元素を少なくとも 1 種以上含む化合物あるいは単体とを焼成する焼成工程によって、

上記主結晶相と同一の酸素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される

10

20

30

40

50

副結晶相が、上記主結晶相の内部に含有されており、副結晶相に含まれる少なくとも1種の金属元素と同一の金属元素が上記主結晶相に固溶している複無機化合物系を製造することを特徴とする請求項9に記載の複無機化合物系の製造方法。

【請求項11】

上記焼成工程では、上記化合物を分解し、主結晶相に固溶する金属元素が存在する主結晶相を形成することを特徴とする請求項9または10に記載の複無機化合物系の製造方法。

【請求項12】

副結晶相の原料として主結晶相に含まれる元素、または、主結晶相に含まれる元素と主結晶相の焼成時に複無機化合物系から排除される元素とからなる化合物を焼成前に加えることを特徴とする請求項9または10に記載の複無機化合物系の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は複無機化合物系およびその利用、並びに、複無機化合物系の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、様々な分野において複無機化合物が用いられており、広く活用がなされている。複無機化合物の中でも特に複酸化物の用途としては、例えば、非水電解質二次電池の正極活物質として、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 などが用いられている（特許文献1～4および非特許文献1）。また、熱電変換材料として、 NaCoO_2 などのコバルト含有複酸化物が、磁性材料として、 ZnMn フェライトなどが用いられている。

20

【0003】

複酸化物の製造方法としては、固相法、水熱法などがあり、種々の複酸化物が製造されている。また、これらの材料について、性能を改善するために酸化物の表面をコーティングする（特許文献1～4および非特許文献1）、層状の結晶構造とする（特許文献5、6）、焼成温度を調整する（特許文献7）、または、結晶軸の配向性を制御することなどが提案されている（特許文献8）。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2000-231919号公報（2000年8月22日公開）

【特許文献2】特開平9-265984号公報（1997年10月7日公開）

【特許文献3】特開2001-176513号公報（2001年6月29日公開）

【特許文献4】特開2003-272631号公報（2003年9月26日公開）

【特許文献5】特開2005-93450号公報（2005年4月7日公開）

【特許文献6】特開2004-363576号公報（2004年12月24日公開）

【特許文献7】特開2002-203994号公報（2002年7月19日公開）

【特許文献8】特開2000-269560号公報（2000年9月29日公開）

40

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Mitsuhiro Hibino, Masayuki Nakamura, Yuji Kamitaka, Naoshi Ozawa and Takeshi Yao, Solid State Ionics Volume 177, Issues 26-32, 31 October 2006, Pages 2653-2656.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記従来技術によって種々の複酸化物を製造できるものの、所望の性能を有する複酸化物を得られない場合が多い。

50

【0007】

例えば、 LiMn_2O_4 を非水電解質二次電池の正極活物質として用いた場合、充放電に伴って LiMn_2O_4 からマンガンが溶出する。溶出したMnは充放電の過程において、負極上に金属Mnとして析出する。この負極上に析出した金属Mnは、電解液中のリチウムイオンと反応する結果、電池としての大きな容量低下を生じさせることとなる。上記問題を解決するために、複酸化物の表面をコーティングすることが試みられており、例えば、絶縁体でコーティングする例が挙げられる。この場合、複酸化物表面の電気抵抗が著しく増加し、上記電池の出力特性が低下するといったように、他の問題が生じてしまうため、金属Mnの析出を解決するには至っていない。

【0008】

また、熱電変換材料として、例えば NaCoO_2 単結晶が用いられている。 NaCoO_2 中には、 CoO_2 層およびNa層の両層が形成されており、上記 CoO_2 層に平行な方向と垂直な方向とでは、異方性が生じている。 NaCoO_2 単結晶の熱起電力および熱伝導率は、層状構造にあまり依存しないが、電気伝導度は、 CoO_2 層に平行な方向と垂直な方向とにおいて大きく異なる。このため、 NaCoO_2 単結晶は実用的な熱電変換材料として用いることができず、さらなる改良が必要である。

【0009】

また、磁性材料として、例えばZn Mnフェライトがトランスコア材料として用いられている。Zn Mnフェライトは成層鉄心において成層数が多く、厚さを薄くするほど渦電流を低減することができるが、成層工程が複雑であり問題となっている。このため、

【0010】

本発明は、上記の問題点を鑑み、複酸化物系を含む複無機化合物系の新たな設計を抜本的に行うことに着目してなされたものであり、その目的は、新たな構造を有する複無機化合物系を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明に係る複無機化合物系は、上記課題を解決するために、無機化合物から構成される主結晶相を含む複無機化合物系において、上記主結晶相と同一の非金属元素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される副結晶相が、上記主結晶相の内部に含有

【0012】

されており、副結晶相に含まれる少なくとも1種の金属元素と同一の金属元素が上記主結晶相に固溶しており、上記副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、上記副結晶相の結晶方位とが同一であることを特徴としている。

【0013】

上記複無機化合物の構造によれば、主結晶相および副結晶相は、同形の非金属元素配列を有しているため、同形の非金属元素配列を介して副結晶相と主結晶相とが親和性良く接合することが可能となる。従って、副結晶相が主結晶相の粒界及び界面において安定に存在することができる。それだけではなく、さらに、金属元素が主結晶相および副結晶相の両方に固溶している。このため、主結晶相および副結晶相の親和性が高いので、主結晶相の内部において、副結晶相が存在することができる。

【0014】

また、本発明に係る複無機化合物系では、上記無機化合物が無機酸化物であり、上記主結晶相と同一の酸素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される副結晶相が、上記主結晶相の内部において含有されており、副結晶相に含まれる少なくとも1種の金属元素と同一の金属元素が上記主結晶相に固溶しており、上記副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、上記副結晶相の結晶方位とが同一であることが好ましい。

【0014】

これにより、上記無機化合物が無機酸化物である場合に、主結晶相および副結晶相は、同一の酸素配列を有しているため、同一の酸素配列を介して副結晶相と主結晶相が親和性良く接合することが可能となる。従って、副結晶相が主結晶相の粒界及び界面において存

10

20

30

40

50

在することができる。

【0015】

上記構造を有する本発明に係る複無機化合物系では、主結晶相中に副結晶相が非常に安定して存在している。本願発明によれば、新たな複無機化合物系の設計を提案することができる。また、上記複無機化合物系は、種々の用途に用いられ得る。

【0016】

また、本発明の複無機化合物系では、上記副結晶相が、回折法によって検出可能な結晶性を有することが好ましい。

【0017】

上記の構成によれば、副結晶相の結晶性を向上させることができ、より性能の高い複無機化合物系を得ることができる。

10

【0018】

また、本発明に係る複無機化合物系では、上記主結晶相の一部の金属元素と、上記副結晶相の一部の同一あるいは相違する金属元素を含んでなる中間相が上記主結晶相と上記副結晶相との界面に存在することが好ましい。

【0019】

上記複無機化合物系において、上記のような界面が形成されていれば、主結晶相と副結晶相とを強固に結合させることができる。このため、主結晶相および副結晶相間に、割れなどがさらに生じ難い複無機化合物系を得ることができる。

【0020】

また、本発明に係る複無機化合物系では、上記副結晶相が、金属元素および酸素から構成されていることが好ましい。

20

【0021】

副結晶相が金属元素および酸素から構成されている場合、副結晶相を、より安定な構造とできる。

【0022】

また、本発明に係る非水系二次電池の正極活物質は、上記複無機化合物系を含んでいる。

【0023】

上記の構成によれば、上記構造を有する複無機化合物系を含んだ、新たな非水系二次電池の正極活物質を提供することができる。

30

【0024】

また、本発明に係る熱電変換材料は上記複無機化合物系を含んでいる。

【0025】

上記の構成によれば、上記構造を有する複無機化合物系を含んだ、新たな熱電変換材料を提供することができる。

【0026】

また、本発明に係る磁性材料は上記複無機化合物系を含んでいる。

【0027】

上記の構成によれば、上記構造を有する複無機化合物系を含んだ、新たな磁性材料を提供することができる。

40

【0028】

本発明に係る複無機化合物系の製造方法は、複無機化合物系の製造方法であって、上記複無機化合物系に含まれ、無機化合物から構成される主結晶相を構成する主結晶相原料と、上記主結晶相に固溶する金属元素を少なくとも1種以上含む化合物あるいは単体とを焼成する焼成工程によって、上記主結晶相と同一の非金属元素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される副結晶相が、上記主結晶相の内部において含有されており、副結晶相に含まれる少なくとも1種の金属元素と同一の金属元素が上記主結晶相に固溶している複無機化合物系を製造することを特徴としている。

【0029】

50

上記の製造方法によれば、主結晶相に存在する金属元素が含まれている化合物あるいは単体と、主結晶相原料とを焼成することによって、主結晶相原料から生成される主結晶相には上記金属元素が含まれ、上記主結晶相原料および化合物あるいは単体から生成される副結晶相にも同一の金属元素が含まれる。さらに、上記主結晶相および副結晶相は同一の非金属元素配列を有している。このため、主結晶相および副結晶相が互いに親和性良く存在することができ、主結晶相において副結晶相が含有された複無機化合物系を製造することができる。

【0030】

また、本発明に係る複無機化合物系の製造方法では、上記焼成工程では、上記化合物を分解し、主結晶相に固溶する金属元素が存在する主結晶相を形成することが好ましい。

10

【0031】

これにより、焼成工程で主結晶相に固溶する金属元素を含む上記化合物を分解し、主結晶相に金属元素が固溶し、副結晶相が主結晶相内部に好適に存在させることができる。

【0032】

また、本発明に係る複無機化合物系の製造方法では、上記副結晶相の原料として主結晶相に含まれる元素、または、主結晶相に含まれる元素と主結晶相の焼成時に複無機化合物系から排除される元素とからなる化合物を焼成前に加えることが好ましい。

【0033】

これにより、より容易に主結晶相に金属元素を固溶させることができ、本発明に係る複無機化合物系を容易に製造することができる。

20

【0034】

また、本発明に係る複無機化合物系の製造方法では、上記焼成工程では、上記無機化合物を分解し、主結晶相に固溶する金属元素が存在する主結晶相を形成することが好ましい。

【0035】

これにより、焼成工程で主結晶相に固溶する金属元素を含む上記無機化合物を分解し、主結晶相に金属元素が固溶し、副結晶相が主結晶相内部に存在できる。

【0036】

また、本発明に係る複無機化合物系の製造方法では、上記副結晶相の原料として主結晶相に含まれる元素、または、主結晶相に含まれる元素と主結晶相の焼成時に複無機化合物系から排除される元素とからなる化合物を焼成前に加えることが好ましい。

30

【0037】

これにより、より容易に主結晶相に金属元素を固溶させることができ、本発明に係る複無機化合物系を容易に製造することができる。

【0038】

本発明に係る複酸化物系の製造方法は、複酸化物系の製造方法であって、上記複酸化物系に含まれ、無機酸化物から構成される主結晶相を構成する主結晶相原料と、上記主結晶相に存在する金属元素を少なくとも1種以上含む化合物あるいは単体とを焼成する焼成工程によって、上記主結晶と同一の酸素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される副結晶相が、上記主結晶相の内部において含有されており、副結晶相に含まれる少なくとも1種の金属元素と同一の金属元素が上記主結晶相に存在している複酸化物系を製造することを特徴としている。

40

【0039】

上記の製造方法によれば、主結晶相に存在する金属元素が含まれている化合物あるいは単体と、主結晶相原料とを焼成することによって、主結晶相原料から生成される主結晶相には上記金属元素が含まれ、上記主結晶相原料および化合物あるいは単体から生成される副結晶相にも同一の金属元素が含まれる。さらに、上記主結晶相および副結晶相は同一の酸素配列を有している。このため、主結晶相および副結晶相が互いに親和性良く存在することができ、主結晶相において副結晶相が含有された複酸化物系を製造することができる。

50

【0040】

また、本発明に係る複酸化物系の製造方法では、上記焼成工程では、上記化合物を分解し、主結晶相に固溶する金属元素が存在する主結晶相を形成することが好ましい。

【0041】

これにより、焼成工程で主結晶相に固溶する金属元素を含む上記化合物を分解し、主結晶相に金属元素が固溶し、副結晶相が主結晶相内部に存在できる。

【0042】

また、本発明に係る複酸化物系の製造方法では、上記副結晶相の原料として主結晶相に含まれる元素、または、主結晶相に含まれる元素と主結晶相の焼成時に複酸化物系から排除される元素とからなる化合物を焼成前に加えることが好ましい。

10

【0043】

これにより、より容易に主結晶相に金属元素を固溶させることができ、本発明に係る複酸化物系を容易に製造することができる。

【発明の効果】

【0044】

本発明に係る複無機化合物系は、上記主結晶相と同一の非金属元素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される副結晶相が、上記主結晶相の内部において含有されており、副結晶相に含まれる少なくとも1種の金属元素と同一の金属元素が上記主結晶相に固溶し、上記副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、上記副結晶相の結晶方位とが同一である。

20

【0045】

このため、上記の構成によれば、同一の非金属元素配列を介して副結晶相と主結晶相が親和性良く接合することが可能となる。さらに、金属元素が主結晶相および副結晶相の両方に固溶している。上記の両構成によって、主結晶相において副結晶相が安定して存在することができる。従って、上記構造を有する新たな複無機化合物系を提供することができるという効果を奏する。

【0046】

また、本発明に係る複無機化合物系の製造方法は、上記複無機化合物系に含まれ、無機化合物から構成される主結晶相を構成する主結晶相原料と、上記主結晶相に固溶する金属元素を少なくとも1種以上含む化合物あるいは単体とを焼成する焼成工程によって、上記主結晶相と同一の非金属元素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される副結晶相が、上記主結晶相の内部において含有されており、副結晶相に含まれる少なくとも1種の金属元素と同一の金属元素が上記主結晶相に存在し、さらに上記副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、上記副結晶相の結晶方位とが同一である複無機化合物系を製造する製造方法である。

30

【0047】

このため、上記の構成によれば、主結晶相原料から生成される主結晶相には上記金属元素が固溶し、上記主結晶相および化合物あるいは単体から生成される副結晶相にも同一の金属元素が固溶することとなる。さらに、上記主結晶相および副結晶相は同一の非金属元素配列を有している。このため、主結晶相および副結晶相は、互いに親和性良く存在することができる。主結晶相において副結晶相が含有された複無機化合物系を製造することができるという効果を奏する。

40

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】本発明の実施形態を示すものであり、複無機化合物系の構成を示す斜視図である。

【図2】実施例1にて得られた正極活物質のH A A D F S T E M像を示す写真図である。

【図3】実施例1にて得られた正極活物質のE D X 元素マップを示す写真図である。

【図4】(a)は実施例1にて得られた正極活物質のH A A D F S T E M像を示す写真

50

図であり、(b)は実施例1にて得られた正極活物質の電子線回折結果を示す写真図である。

【図5】実施例1にて得られた正極活物質の格子像を示す写真図である。

【図6】実施例2にて得られた正極活物質のH A A D F S T E M像を示す写真図である。

【図7】実施例2にて得られた正極活物質のE D X 元素マップを示す写真図である。

【図8】(a)は実施例2にて得られた正極活物質のH A A D F S T E M像を示す写真図であり、(b)は実施例2にて得られた正極活物質の電子線回折結果を示す写真図である。

【図9】実施例3にて得られた正極活物質のH A A D F - S T E M像を示す写真図である

10

【図10】実施例3にて得られた正極活物質のE D X 元素マップを示す写真図である。

【図11】実施例3にて得られた正極活物質のH A A D F - S T E M像を示す写真図である。

【図12】実施例3にて得られた正極活物質の電子線回折結果を示す写真図である。

【図13】比較例1にて得られた正極活物質のH A A D F S T E M像を示す写真図である。

【図14】比較例1にて得られた正極活物質のE D X 元素マップを示す写真図である。

【図15】(a)は比較例1にて得られた正極活物質のH A A D F S T E M像を示す写真図であり、(b)は比較例1にて得られた正極活物質の電子線回折結果を示す写真図である。

20

【図16】比較例2にて得られた正極活物質の電子線回折を示す写真図である。

【発明を実施するための形態】

【0049】

< 複無機化合物系 >

本発明に係る複無機化合物系は、無機化合物から構成される主結晶相を含む複無機化合物系において、上記主結晶相と同一の非金属元素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される副結晶相が、上記主結晶相の内部において含有されており、上記副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、上記副結晶相の結晶方位とが同一であり、副結晶相に含まれる少なくとも1種の金属元素と同一の金属元素が上記主結晶相に固溶しているものである。本明細書において、「固溶している」とは、少なくとも一部が固溶していればよく、固溶している割合については限定されない。

30

【0050】

上記非金属元素配列の「非金属元素」とは、金属元素以外の元素を示す。具体的には、ホウ素、炭素、窒素、酸素、フッ素、ケイ素、リン、硫黄、塩素、臭素、ヨウ素などを挙げることができる。

【0051】

上記「同一の非金属元素配列を有する」とは、主結晶相および副結晶相の両方に含有する非金属元素において、主結晶相および副結晶相が同一の非金属元素配列を共に有することを示す。なお、この同一の非金属元素配列は具体的には、互いに等しいあるいは異なる任意の軸方向に、共通にあるいは相違して歪んでいてもよい。また同一の非金属元素配列を有する元素に関して、等しいあるいは異なる一部の欠陥があってもよく、あるいはこの元素の欠損が互いに等しいあるいは異なる規則をもって配列していてもよい。上記主結晶相および副結晶相の結晶系は立方晶、正方晶、斜方晶、単斜晶、三方晶、六方晶あるいは三斜晶のいずれであってもよく、互いに異なっても、等しくてもよい。このように副結晶相の非金属元素配列は、主結晶相を構成する無機化合物と非金属元素配列とが同一であるので、同一の非金属元素配列を介して副結晶相と主結晶相とが親和性良く接合することが可能となる。従って、副結晶相が主結晶相の粒界及び界面において安定に存在することができる。

40

【0052】

50

〔複無機化合物系の主結晶相および副結晶相〕

本発明に係る複無機化合物系 1 は、主たる相として主結晶相 2 を有する。図 1 は、本実施の形態に係る複無機化合物系 1 の一部を示す斜視図である。図 1 に示す複無機化合物系 1 において、主結晶相 2 は副結晶相 3 を含む複無機化合物系 1 の基礎となる相である。主結晶相 2 は無機化合物から構成されている。

【0053】

上記主結晶相 2 を構成する無機化合物は、副結晶相 3 の元素組成に応じて選択される。したがって、主結晶相 2 の元素組成のみを一義的に決定することはできない。主結晶相 2 を構成する無機化合物の具体例は、副結晶相 3 を構成する無機化合物と共に後述する。

【0054】

本発明に係る副結晶相 3 は、上記主結晶相 2 と同一の非金属元素配列を有し、上記主結晶相 2 と異なる元素組成から構成されている。また、副結晶相 3 に含まれる少なくとも 1 種の金属元素と同一の金属元素が主結晶相 2 に固溶している。

【0055】

主結晶相および副結晶相を構成する無機化合物の元素組成の例としては、主結晶相を構成する無機化合物が $BaAl_2S_4$ である場合、副結晶相を構成する無機化合物として $EuAl_2S_4$ 、 $Eu_{1-x}R_xAl_2S_4$ (R : 希土類元素、 $0 < x < 0.05$)、 $EuAl_{2-x}Ga_xS_4$ ($0 < x < 2$)、 $EuAl_{2-x}In_xS_4$ ($0 < x < 2$) などの化合物を挙げることができる。また、主結晶相を構成する無機化合物が $BaGa_4S_7$ である場合、副結晶相を構成する無機化合物として $BaAl_2S_4$ などの化合物を挙げることができる。主結晶相を構成する無機化合物が $Mn_{1-x}Zn_xS$ ($0 < x < 0.01$) である場合、副結晶相を構成する無機化合物として $Zn_{1-x}Mn_xS$ ($0 < x < 0.05$) などの化合物を挙げることができる。さらに、主結晶相を構成する無機化合物が K_2NiF_4 である場合、副結晶相を構成する無機化合物として $KMnF_3$ 、 $KFeF_3$ 、 $NaMgF_3$ などの化合物を挙げることができる。なお、副結晶相が金属元素および酸素から構成されている場合、副結晶相を、より安定な構造にできるため好ましい。

【0056】

副結晶相 3 は主結晶相 2 に含有されている。副結晶相 3 の形状は、特に限定されるものではない。図 1 に示されるように、例えば、円盤形状、および、三角板状、四角板状などの多角形状であってよい。

【0057】

副結晶相 3 の層厚さは、複無機化合物系 1 の用途および主結晶相 2 および副結晶相 3 の種類によって、適宜変更されるため、一義的に規定することは困難である。副結晶相 3 の層厚さの一例としては、1 nm 以上、100 nm 以下の範囲を挙げることができる。

【0058】

上記の範囲の副結晶相 3 の厚さであれば、主結晶相中に副結晶相がナノオーダーにて形成された複無機化合物系を提供することができる。また、後述する複無機化合物系の製造方法にて容易に実現可能である。

【0059】

同図に示したように、複無機化合物系 1 は、主結晶相 2 を含んでおり、主結晶相 2 の内部において副結晶相 3 が形成されている。換言すると、副結晶相 3 は主結晶相 2 に覆われているとも言える。複無機化合物系 1 では、好ましい形状として副結晶相 3 が層状に形成されている。

【0060】

副結晶相 3 が主結晶相 2 の内部に含有されていることは、複無機化合物系 1 を公知の電子顕微鏡によって観察することにより確認することができる。上記電子顕微鏡としては、HAADF-STEM (高角度散乱暗視野走査 (型) 透過電子顕微鏡) などを用いることができる。

【0061】

主結晶相部分 2' は主結晶相 2 のうち、副結晶相 3 の周囲に位置する部分を示す。した

10

20

30

40

50

がって、主結晶相部分 2' と副結晶相 3 とは隣接している。主結晶相部分 2' の結晶方位と副結晶相 3 の結晶方位とは同一である。両結晶方位が同一であることは、隣接する結晶同士の間隔が同一であることを意味する。すなわち、本発明の正極活物質は、副結晶相と主結晶相部分とが連続的な結晶構造を有しているため、副結晶相 3 が主結晶相 2 中に安定して存在することができる。

【0062】

「上記副結晶相 3 の周囲」とは、特に限定されるものではないが、「副結晶相 3 の表面から 1 nm 以上、500 nm 以下の範囲」ということができる。また、「上記副結晶相 3 の周囲」は、「上記副結晶相 3 の周辺」と換言することもできる。

【0063】

< 複酸化物系 >

本発明に係る複酸化物系は、上記無機化合物が無機酸化物であり、無機酸化物から構成される主結晶相を含む複酸化物系において、主結晶相と同一の酸素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成される副結晶相が、上記主結晶相の内部において含有されており、上記副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、上記副結晶相の結晶方位とが同一であり、副結晶相に含まれる少なくとも 1 種の金属元素と同一の金属元素が上記主結晶相に固溶している。なお、複酸化物系は、複無機酸化合物系の下位概念である。

【0064】

上記「同一の酸素配列を有する」とは、主結晶相および副結晶相の両方に含有する酸素元素において、主結晶相および副結晶相が同一の酸素配列を共に有することを示す。なお、この同一の酸素配列は具体的には、互いに等しいあるいは異なる任意の軸方向に、共通にあるいは相違して歪んでいてもよい。また同一の酸素配列に関して、等しいあるいは異なる一部の欠陥があってもよく、あるいは酸素の欠損が互いに等しいあるいは異なる規則をもって配列していてもよい。上記主結晶相および副結晶相の結晶系は立方晶、正方晶、斜方晶、単斜晶、三方晶、六方晶あるいは三斜晶のいずれであってもよく、互いに異なっても、等しくてもよい。

【0065】

立方晶の酸化物の例として $MgAl_2O_4$ が、正方晶の酸化物の例として $ZnMn_2O_4$ が、斜方晶の酸化物の例として $CaMn_2O_4$ が挙げられる。なお、これらの副結晶相の組成は化学量論的である必要は無く、Mg や Zn の一部が Li などの他の元素で置換されていてもよいし、あるいは欠陥を含んでいてもよい。

【0066】

このように副結晶相の酸素配列は、主結晶相を構成する無機酸化物の酸素配列と同一であるので、同一の酸素配列を介して副結晶相と主結晶相とが親和性良く接合することが可能となる。従って、副結晶相が主結晶相の粒界及び界面において安定に存在することができる。さらに、主結晶相および副結晶相が共にスピネル型構造を有する場合、副結晶相を主結晶相の粒界及び界面にさらに高い親和性にて存在させることができる。

【0067】

本発明の一実施形態について図 1 に基づいて説明すると以下の通りである。図 1 は、複無機化合物系を示す図面として上述したが、複酸化物系についても援用される。図 1 は、本実施の形態に係る複酸化物系 1 の一部を示す斜視図である。同図に示すように、複酸化物系 1 は、主結晶相 2 および副結晶相 3 を含んでおり、副結晶相 3 は、主結晶相 2 の内部において含有されている。まず、主結晶相 2 について説明する。

【0068】

〔複酸化物系の主結晶相および副結晶相〕

本発明に係る複酸化物系 1 は、主たる相として主結晶相 2 を有する。図 1 に示す複酸化物系 1 において、主結晶相 2 は副結晶相 3 を含む複酸化物系 1 の基礎となる相である。主結晶相 2 は無機酸化物から構成されている。

【0069】

上記主結晶相 2 を構成する無機酸化物は、副結晶相 3 の元素組成に応じて選択される。

10

20

30

40

50

したがって、主結晶相 2 の元素組成のみを一義的に決定することはできない。主結晶相 2 を構成する無機酸化物の具体例は、副結晶相 3 を構成する無機酸化物と共に後述する。

【0070】

本発明に係る副結晶相 3 は、上記主結晶相と同一の酸素配列を有し、上記主結晶相と異なる元素組成から構成されている。また、副結晶相 3 に含まれる少なくとも 1 種の金属元素と同一の金属元素が主結晶相 2 に固溶している。

【0071】

主結晶相を構成する無機酸化物および副結晶相を構成する無機酸化物の元素組成の例としては、主結晶相を構成する無機酸化物が $LiMn_2O_4$ である場合、副結晶相を構成する無機酸化物として $MgAl_2O_4$ 、 $MgFe_2O_4$ 、 $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ ($0 < x < 2$) などの固溶体、 $MgMn_2O_4$ 、 $MnAl_2O_4$ 、 $ZnMn_2O_4$ 、 $CaMn_2O_4$ 、 $SnMn_2O_4$ などの Mn を有するスピネル型化合物、 $ZnAl_2O_4$ 、 $Zn_{0.33}Al_{1.67}O_4$ 、 $SnMg_2O_4$ 、 Zn_2SnO_4 、 $MgAl_2O_4$ 等の Zn-Sn、Mg-Al 系スピネル型化合物、 $TiZn_2O_4$ 、 $TiMn_2O_4$ 、 $ZnFe_2O_4$ 、 $MnFe_2O_4$ 、 $ZnCr_2O_4$ 、 ZnV_2O_4 、 $SnCo_2O_4$ 等のスピネル型化合物を挙げることができる。上記副結晶相を構成する無機酸化物は、上記主結晶相を構成する無機酸化物の少なくとも 1 種類の金属元素を少なくとも含む。

【0072】

また、本発明に係る複酸化物系を熱電材料に用いる場合、熱電材料に係る主結晶相として、 Na_xCoO_2 ($0 < x < 1$) を、副結晶相として $CuCoO_2$ 、 $CuFeO_2$ 、 $AgAlO_2$ 、 $AgGaO_2$ 、 $AgInO_2$ などのデラフォサイト型化合物を挙げることができる。また、本発明に係る複酸化物系を磁性材料に用いる場合、磁性材料に係る主結晶相として、 AFe_2O_4 ($A = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$) を、副結晶相として、 $ZnMn_2O_4$ 、 $ZnNi_2O_4$ 、 $ZnCu_2O_4$ およびそれらの固溶体を挙げることができる。

【0073】

また、上記副結晶相に含まれる金属元素は、主結晶相に固溶すればよく、特に限定されるものではない。例えば、主結晶相が $LiMn_2O_4$ 、副結晶相が $ZnMn_2O_4$ の場合、金属元素としては Mn を挙げることができる。また、主結晶相が Na_xCoO_2 ($0 < x < 1$)、副結晶相が $CuCoO_2$ の場合、金属元素として Co を挙げることができる。さらに、主結晶相が $MnFe_2O_4$ 、副結晶相が $ZnMn_2O_4$ の場合、金属元素として Mn を挙げることができる。いずれも、主結晶相を構成する無機酸化物と、副結晶相を構成する無機酸化物が、同一の金属元素を固溶しているものとする。

【0074】

副結晶相 3 は主結晶相 2 に含有されている。副結晶相 3 の形状は、特に限定されるものではない。図 1 に示されるように、例えば、円盤形状、および、三角板状、四角板状などの多角形状であってよい。

【0075】

副結晶相 3 の層厚さは、複酸化物系 1 の用途および主結晶相 2 および副結晶相 3 の種類によって、適宜変更されるため、一義的に規定することは困難である。副結晶相 3 の層厚さの一例としては、1 nm 以上、100 nm 以下の範囲を挙げることができる。

【0076】

上記の範囲の副結晶相 3 の厚さであれば、主結晶相中に副結晶相がナノオーダーにて形成された複酸化物系を提供することができる。また、後述する複酸化物系の製造方法にて容易に実現可能である。

【0077】

なお、マンガンを含む複酸化物系 1 を非水系二次電池の正極活物質として用いた場合、充放電に伴って、正極活物質から Mn が溶出されることを低減できる副結晶相 3 の厚さを確保できる。これにより、主結晶相 2 から Mn が溶出される際、副結晶相 3 が障壁となり、Mn の溶出を抑制できるのである。上記副結晶相 3 は上記主結晶相 2 の内部に形成され

10

20

30

40

50

るため、複酸化物系 1 における副結晶相 3 が少ない混合量であっても、主結晶相 2 に対する副結晶相 3 の比表面積を大きくでき、Mn の溶出を抑制することが可能である。さらに、副結晶相 3 の厚さが厚すぎることによって、正極活物質からの Li イオンの移動を妨げることも生じない。

【0078】

副結晶相 3 が主結晶相 2 の内部に形成されていることは、複酸化物系 1 を公知の電子顕微鏡によって観察することにより確認することができる。上記電子顕微鏡としては、H A A D F S T E M などを用いることができる。

【0079】

本発明に係る複酸化物系では、上記副結晶相が上記主結晶相の内部において含有されており、さらに、副結晶相の金属元素が主結晶相に固溶していることによって、主結晶相において、副結晶相が非常に安定して存在することができる。

10

【0080】

本発明に係る複酸化物系は、特に応用分野は限定されず、様々な分野にて用いることが可能である。代表的な例として、例えば、非水系二次電池（非水電解質二次電池）用正極活物質、熱電変換材料、磁性材料に用いることができる。なお、以下、本明細書において、非水系二次電池（非水電解液二次電池）用正極活物質を正極活物質と、非水系二次電池用正極（非水電解質二次電池用正極）を正極と、非水系二次電池（非水電解質二次電池）を二次電池と、熱電変換材料を熱電材料と適宜称する。

【0081】

20

< 正極活物質 >

まず、本発明に係る正極活物質は、上記複無機化合物系を含む。中でも複酸化物系を含むことが好ましい。本発明に係る正極活物質では、マンガンを含むリチウム含有遷移金属酸化物（以下、適宜「リチウム含有酸化物」と略す）を主結晶相とすることができる。上記リチウム含有酸化物は、一般的にスピネル型構造を有することが多いが、スピネル型構造を有していなくとも本願のリチウム含有酸化物として用いることができる。

【0082】

すなわち、上記リチウム含有酸化物は、少なくともリチウム、マンガンおよび酸素を含んだ組成を有している。また、マンガン以外の遷移金属が含まれていてもよい。マンガン以外の遷移金属としては、正極活物質の作用を妨げなければ特に限定されるものでないが、具体的には、Ti、V、Cr、Ni、Cu、Fe、Coなどを挙げる事ができる。しかしながら、上記リチウム含有酸化物は遷移金属として、マンガンのみを含んでいる場合、リチウム含有酸化物を簡便に合成することができる観点から好ましい。

30

【0083】

リチウム含有酸化物の組成比は、スピネル型構造の場合、マンガンを含む遷移金属を M とすると組成比 Li : M : O は 1 : 2 : 4 にて表すことができる。遷移金属 M には、上記 Ti、V、Cr、Ni、Cu、Fe、Coなどが含まれていてもよい。

【0084】

しかしながら、スピネル型構造の場合、実際には Li : M : O = 1 : 2 : 4 の組成比からずれることが多く、本発明に係る正極活物質においても同様である。上記組成比と異なる酸素濃度が異なる不定比化合物の組成比として、Li : M : O = 1 : 2 : 3.5 ~ 4.5、あるいは、4 : 5 : 12 にて例示することができる。

40

【0085】

本発明の正極活物質においてリチウム含有酸化物の割合が少ない場合、上記正極活物質を正極材料とする二次電池の放電容量が小さくなるおそれがある。したがって、正極活物質を以下の一般式 A :

$Li_{1-x}M_1_{2-2x}M_2_xM_3_{2x}O_{4-y} \cdots$ (一般式 A)

(但し、M₁ はマンガンあるいはマンガンと遷移金属元素の少なくとも 1 種類以上の元素、M₂ および M₃ は典型金属元素あるいは遷移金属元素の少なくとも 1 種類以上の元素である。また、y は x と電気的中性を満足する値である。) で示す時、0.01 ≤ x ≤ 0.1

50

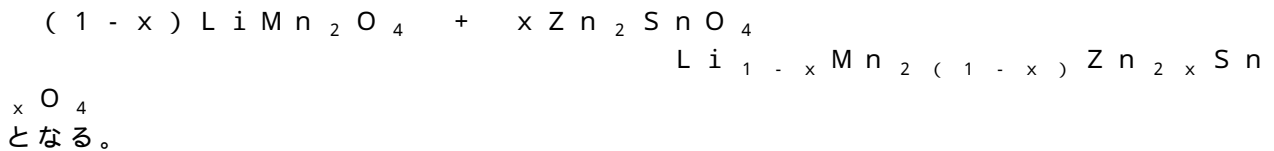
20であることが好ましい。また、 $0 < y < 2.0$ であることが好ましく、 $0 < y < 1.0$ であるとさらに好ましく、 $0 < y < 0.5$ であれば特に好ましい。また、 y は x と電気的中性を満足する値であり、 $y = 0$ となる場合もある。M2およびM3の具体例としては、M2がSnであり、M3がZnである場合、および、M2がMgであり、M3がAlである場合などが挙げられる。

【0086】

なお、上記一般式Aは、以下のように導き出される。なお、 x の範囲は、 $0.01 < x < 0.20$ である。

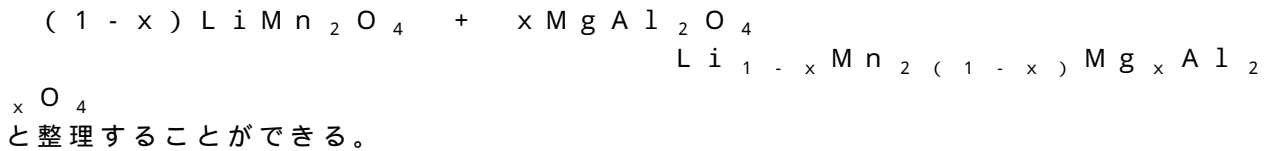
【0087】

まず、後述する実施例に係る $(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4 - x\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ を製造する場合を考える。出発原料としては、 Li_2CO_3 、 MnO_2 、および酸化物 Zn_2SnO_4 を用いる。 Li_2CO_3 と MnO_2 とは反応して、 LiMn_2O_4 となり、炭酸成分は消えるため、 LiMn_2O_4 と記述してよいことが分かる。したがって、 $(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $x\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ をひとつの式に整理すると、



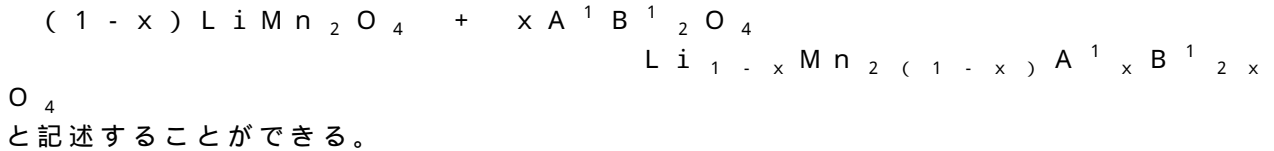
【0088】

また、別の例として、 $(1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $x\text{MgAl}_2\text{O}_4$ とを考えると、



【0089】

したがって、酸化物を $\text{A}^1\text{B}^1_2\text{O}_4$ と一般化すると、全体の組成式は

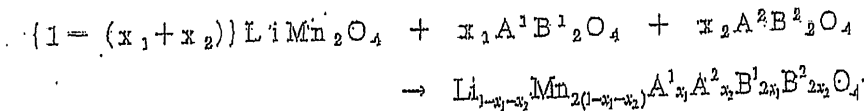


【0090】

また、酸化物が $\text{A}^1\text{B}^1_2\text{O}_4$ と $\text{A}^2\text{B}^2_2\text{O}_4$ との2種類あるとし、それらを全体の x_1 、 x_2 の割合で混合して正極活物質を製造する場合(x_1 、 x_2 は混合率)、

【0091】

【化1】



【0092】

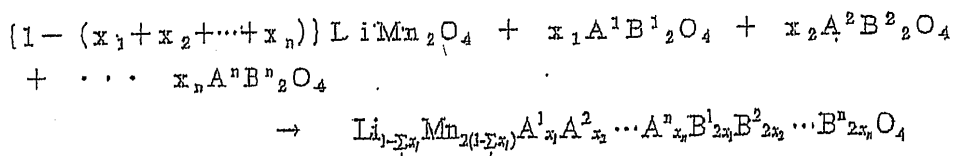
と記述することができる。

【0093】

これを元素組成が多く、混合量が多い状態、すなわち一般化すると、

【0094】

【化2】



10

20

30

40

50

【0095】

と記述することができる。

ここで、

【0096】

【化3】

$$x = \sum_i x_i$$

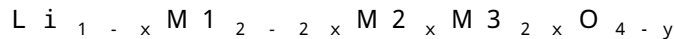
$$M2 = A_{x_1}^{1x_1} A_{x_2}^{2x_2} \cdots A_{x_n}^{nx_n}$$

$$M3 = B_{x_1}^{1x_1} B_{x_2}^{2x_2} \cdots B_{x_n}^{nx_n}$$

10

【0097】

とし、またMnであるところはMnあるいはMnと遷移金属元素の少なくとも1種類以上で構成されてもよいため、Mn = M1とおくことができ、さらに化合物は電気的中性条件を満足するので、一般式A：



と記述することができる。

【0098】

一方、上記副結晶相は、含有元素として、典型元素およびマンガンを含むことが好ましい。上記構成であれば、副結晶相の組成がマンガンおよび典型元素を含むことによって、正極活物質と共通の酸素配列を介して構成される副結晶相が安定化される。これにより、副結晶相からMnが溶出することをさらに低減させることができる。

20

【0099】

上記典型元素とは、特に限定されるものではないが、マグネシウム、亜鉛などを挙げるができる。なお、典型元素および遷移金属元素の定義については、参考文献（コットン・ウィルキンソン著、中原勝儼訳、「無機化学<上>」（東京、培風館、1991年）に記載されている。

【0100】

なお、遷移金属は不完全に電子が満たされたd軌道をもつ元素、あるいはそのような陽イオンを生じる元素であり、典型元素はそれ以外の元素を指す。例えば、亜鉛原子Znの電子配置は $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ であり、亜鉛の陽イオンは Zn^{2+} で、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ である。原子も陽イオンも $3d^{10}$ であり、「不完全に満たされたd軌道」を持たないので、Znは典型元素である。

30

【0101】

また、さらに、上記副結晶相は、亜鉛およびマンガンを含むことが好ましい。上記構成であれば、副結晶相の組成が亜鉛およびマンガンを含むことによって、主結晶相と共通の酸素配列を介して構成される副結晶相が特に安定化される。これにより、副結晶相からMnが溶出することを特に好ましく低減させることができる。

【0102】

特に、副結晶相が亜鉛およびマンガンを含む場合、亜鉛およびマンガンの組成比Mn/Znは、 $2 < Mn/Zn < 4$ であることが好ましく、 $2 < Mn/Zn < 3.5$ であることがさらに好ましい。亜鉛およびマンガンの組成比が上記の範囲内であれば、好ましくMnの溶出を低減できるため好ましい。

40

【0103】

主結晶相が立方晶の時、あるいは近似的に立方晶と考える時の主結晶相の格子定数は 8.22 以上、 8.25 以下であることが好ましい。主結晶相の格子定数が上記の範囲内であれば、同一の酸素配列を有する副結晶相の任意の面の酸素配列の酸素原子同士の間隔および配列と、主結晶相の格子定数とが一致することにより、副結晶相と主結晶相が親和性良く接合することが可能となる。このため、副結晶相が主結晶相の粒界及び界面にお

50

いて安定に存在することができる。

【0104】

本発明に係る正極活物質では、副結晶相が上記主結晶相の内部において含有されている。このため、上記正極活物質を二次電池の正極材料として用いた場合、充放電の過程において、正極活物質からイオン伝導体へ溶出しようとするMnを主結晶相に含有されている副結晶相によって物理的にブロックすることができる。すなわち、副結晶相がMn溶出を抑制する障壁となるので、Mnの溶出の低減が実現でき、サイクル特性が大きく向上された非水系二次電池を実現可能な正極活物質を提供できる。

【0105】

本発明の正極活物質において副結晶相の混合量が多い場合、リチウム含有酸化物の相対量が減少するため、正極活物質を二次電池の正極材料として用いると、正極活物質の放電容量を減少させるおそれがある。一方、副結晶相の混合量が少ない場合、主結晶相からのMnの溶出を抑制させる効果が低減し、二次電池のサイクル特性を向上させる効果が低減するため好ましくない。

【0106】

これらの事項を考慮すると、正極活物質に対する上記副結晶相の割合は、放電容量の低下と、サイクル特性を向上させる効果とのバランスを考慮すると、上記一般式Aにおいて、xの範囲が $0.01 < x < 0.10$ であることが好ましく、 $0.03 < x < 0.07$ であることがさらに好ましい。

【0107】

また、発明者らはさらに鋭意検討した結果、主結晶相における副結晶相が、回折法（結晶回折法）によって検出可能な結晶性を有することが好ましいことを見出した。なお、回折法にはX線回折法、中性子回折法、電子線回折法などが含まれる。このような副結晶相は結晶性が高く、例えば、正極活物質がリチウムイオン二次電池の正極材料として用いられる場合、主結晶相からリチウムが脱離または挿入される際に生じる膨張または収縮を物理的に好ましく抑制することができる。これによって、正極活物質を構成する結晶粒子群の変形量を低下させることができ、その結果、結晶粒子群の割れ等がより生じ難くなり、放電容量の低下が生じ難い二次電池を実現可能な正極活物質を提供することができる。

【0108】

図1において、主結晶相部分2'は主結晶相2のうち、副結晶相3の周囲に位置する部分である。したがって、主結晶相部分2'と副結晶相3とは隣接している。複酸化物系1では、主結晶相部分2'の結晶方位と副結晶相3の結晶方位とは同一である。両結晶方位が同一であることは、隣接する結晶同士の間で結晶方位が同一であることを意味する。すなわち、本発明の正極活物質の複酸化物系1では、副結晶相3と主結晶相部分2'とが連続的な結晶構造を有しているため、副結晶相3が主結晶相2中に安定して存在することができる。

【0109】

「上記副結晶相3の周囲」とは、特に限定されるものではないが、「副結晶相3の表面から1nm以上、500nm以下の範囲」ということができる。また、「上記副結晶相3の周囲」は、「上記副結晶相3の周辺」と換言することもできる。

【0110】

< 複無機化合物系の製造方法 >

以下、本発明に係る複無機化合物系の製造方法について説明する。まず、本発明の複無機化合物系の製造方法は、上記主結晶相原料と、上記主結晶相に固溶する金属元素を少なくとも1種以上含む化合物あるいは単体とを焼成する焼成工程を含んでいる。

【0111】

上記主結晶相原料としては、主結晶相を構成する無機化合物であってもよいし、焼成することによって主結晶相となるものであってもよい。具体的には、主結晶相を構成する無機化合物がBaAl₂S₄である場合、主結晶の原料は、BaSおよびAl₂S₃の組み合わせとすることができる。また、主結晶相を構成する無機化合物がMn_{1-x}Zn_xS

10

20

30

40

50

($0 < x < 0.01$)である場合、主結晶の原料は、ZnSおよびMnSの組み合わせとすることができる。

【0112】

上記無機化合物は、主結晶相に固溶する金属元素を少なくとも1種以上含んでいる。例えば、主結晶相を構成する主結晶相原料がBaSおよび Al_2S_3 である場合、これらに固溶する金属元素はEuである。上記Euを含む化合物として $EuAl_2S_4$ 、 $EuAl_{2-x}Ga_xS_4$ ($0 < x < 2$)、 $EuAl_{2-x}In_xS_4$ ($0 < x < 2$)などの固溶体を挙げることができる。

【0113】

また、主結晶相を構成する主結晶相原料がZnSおよびMnSである場合、これらに固溶する金属元素はZnである。上記Znを含む化合物として $Zn_{1-x}Cd_xS$ ($0 < x < 1$)を挙げることができる。

10

【0114】

このように、上記主結晶相原料および上記化合物を用いる例を挙げたが、上記化合物に代えて、Eu、Al、Ga、Sなどの単体を用いてもよいし、化合物と単体を同時に用いてもよい。

【0115】

また、副結晶相の原料として、主結晶相に含まれる元素、または、主結晶相に含まれる元素と主結晶相の焼成時に複無機化合物系から排除される元素とからなる化合物を、焼成前に加えることが好ましい。

20

【0116】

上記のように上記化合物を加えることによって、より容易に主結晶相に金属元素を固溶させることができ、本発明に係る複無機化合物系を容易に製造することができる。

【0117】

上記「排除される元素」は、その原料が焼成時に遊離反応を起こし、主結晶相および副結晶相には含まれない。すなわち、焼成時に複無機化合物系に含まれず、複無機化合物系から排除される元素を意味する。

【0118】

具体的には、主結晶相を構成する無機化合物 $BaAl_2S_4$ の原料をBaSおよび Al_2S_3 とし、Znを含む化合物をZnMgSとした場合、排除される元素はMgである。

30

【0119】

なお、焼成工程では、上記主結晶相原料および化合物あるいは単体を焼成することによって、本発明に係る複無機化合物系を製造する。

【0120】

主結晶相原料および化合物あるいは単体を焼成する前の準備段階として、主結晶相原料および化合物あるいは単体を設定した配合量にて配合した後、これらを均一に混合する(混合工程)。混合は、乳鉢、遊星型ボールミル等の公知の混合器具を用いて行えばよい。

【0121】

混合方法は、主結晶相原料および化合物あるいは単体の全量を一度に混合してもよいし、主結晶相の材料の全量に対して化合物あるいは単体を少量ずつ追加しながら混合してもよい。後者の場合、例えば、スピネル型化合物の濃度を徐々に増加させることができ、より均一に混合を行うことができるので好ましい。

40

【0122】

混合された主結晶相原料および化合物あるいは単体を混合する焼成温度は、焼成対象によって設定されるが、概して400以上、1300以下の温度範囲にて焼成を行うことができる。また、概して焼成時間は48時間以下であることが好ましい。

【0123】

上記のように化合物あるいは単体が、上記主結晶相原料と共に焼成されることによって、金属元素は焼成された主結晶相に一部が固溶されるとともに、主結晶相原料および化合物あるいは単体が焼成されて、金属元素を含む副結晶相が形成される。ここで、無機化合

50

物に、主結晶相に対して固溶しない元素が含まれている場合、上記元素は、結果として、複無機化合物系に取り込まれないので、残存し、排除される。

【0124】

上記焼成時間の範囲であれば、得られる複無機化合物系において、主結晶相の一部の元素と、副結晶相の一部の同一あるいは相違する金属元素からなる中間相とが、主結晶相と副結晶相との界面に存在することができる。このような界面が形成されれば、主結晶相と副結晶相とを強固に結合させることができるため、さらに割れなどが生じ難い複無機化合物系を得ることができる。

【0125】

なお、上記界面とは、主結晶相と副結晶相とが接している境界を示す。さらに、中間相とは、主結晶相と副結晶相との界面に存在する、主結晶相の元素と副結晶相の元素が混ざり合った領域を示す。上記中間相では、主結晶相及び副結晶相それぞれを構成する元素が、元素の種類ごとに異なる割合で混在する。中間相は、主結晶相及び副結晶相のいずれとも異なり、且つ主結晶相及び副結晶相を構成する元素の全てあるいは一部からなる1種類あるいは複数種類の化合物で構成される。また中間相を構成する元素の割合は、中間相における場所が変われば変化し得る。例えば、中間相のうち、主結晶相に近い場所と、副結晶相に近い場所では、各元素の混在する割合は異なることが考えられる。

10

【0126】

また、主結晶相と副結晶相とが固溶しているか否かについては、X線回折法によって確認することができる。具体的には、主結晶相のピークと副結晶相のピークの両方を検出することができれば固溶していない。一方、副結晶相が主結晶相に固溶していれば、副結晶相のピークを検出することができず、さらに、主結晶相のX線回折法プロファイルのピークは、固溶していない場合のピークと比べて大きくシフトすることとなる。

20

【0127】

長時間焼成を行うと、中間層を構成する元素が主結晶相中に拡散し、完全な固溶体が形成されるおそれがある。完全な固溶体が形成されると、副結晶相が内部に形成されないため、長時間の焼成は好ましくない。

【0128】

焼成は空気雰囲気下で行ってもよく、空気中の酸素濃度を高めた雰囲気下で行ってもよい。また焼成工程は数回繰り返してもよい。その場合、1回目の焼成（仮焼成）温度と2回目以降の焼成温度を同じにしてもよいし、異なる温度で焼成してもよい。さらに、焼成を複数回繰り返す場合、複数の焼成工程の間に一旦試料を粉碎して再度ペレット状に加压形成することもできる。

30

【0129】

< 複酸化物系の製造方法 >

以下、本発明に係る複酸化物系の製造方法について説明する。まず、本発明の複酸化物系の製造方法は、上記主結晶相原料と、上記主結晶相に固溶する金属元素を少なくとも1種以上含む化合物あるいは単体とを焼成する焼成工程を含んでいる。

【0130】

また、主結晶相を構成する無機酸化物が LiMn_2O_4 である場合、主結晶相原料を Li_2CO_3 および MnO_2 とすることができる。また、その他の主結晶相原料としては、主結晶相が Na_xCoO_2 ($0.3 < x < 1$) である場合、 Na_2CO_3 および Co_3O_4 とすることができる。また、主結晶相が MnFe_2O_4 である場合、 FeCO_3 および MnO_2 とすることができる。

40

【0131】

さらに、例えば、主結晶相を構成する主結晶相原料が Li_2CO_3 および MnO_2 である場合、これらに固溶する金属元素は Zn である。上記 Zn を含む化合物として、 Zn_2SnO_4 、 ZnAl_2O_4 を挙げることができる。

【0132】

また、主結晶相を構成する主結晶相原料が Na_2CO_3 および Co_3O_4 である場合、

50

これらに固溶する金属元素はCuである。上記Cuを含む化合物として、 CuGaO_2 、 CuYO_2 、 CuLaO_2 を挙げることができる。

【0133】

さらに、主結晶相を構成する主結晶相原料が Fe_2CO_3 および MnO_2 である場合、これらに固溶する金属元素はZnである。上記Znを含む化合物として、 Zn_2SnO_4 、 ZnAl_2O_4 を挙げることができる。

【0134】

このように、主結晶相原料および上記化合物を用いる例を挙げたが、上記化合物に代えて、または、Zn、Al、Sn、Cu、Ga、Mn、La、Y、 O_2 などの単体を用いてもよいし、化合物と単体を同時に用いてもよい。

10

【0135】

また、副結晶相の原料として主結晶相に含まれる元素、または、主結晶相に含まれる元素と主結晶相の焼成時に複酸化物系から排除される元素とからなる化合物を、焼成前に加えることが好ましい。

【0136】

上記のように上記化合物を加えることによって、より容易に主結晶相に金属元素を固溶させることができ、本発明に係る複酸化物系を容易に製造することができる。

【0137】

上記「排除される元素」は、その原料が焼成時に遊離反応を起こし、主結晶相および副結晶相には含まれない。すなわち、焼成時に複酸化物系に含まれず、複無機化合物系から排除される元素を意味する。

20

【0138】

具体的には、主結晶相を構成する無機酸化物 LiMn_2O_4 の原料を Li_2CO_3 および MnO_2 とし、Znを含む酸化物を Zn_2SnO_4 とした場合、排除される元素は「Sn」である。

【0139】

焼成工程では、上記主結晶相原料および化合物あるいは単体を焼成することによって、本発明に係る複酸化物系を製造する。主結晶相原料および化合物あるいは単体を焼成する前の準備段階として、主結晶相原料および化合物あるいは単体を設定した配合量にて配合した後、これらを均一に混合する（混合工程）。混合は、乳鉢、遊星型ボールミル等の公知の混合器具を用いて行えばよい。

30

【0140】

混合方法は、主結晶相原料および化合物あるいは単体の全量を一度に混合してもよいし、主結晶相の材料の全量に対して化合物あるいは単体を少量ずつ追加しながら混合してもよい。後者の場合、例えば、スピネル型化合物の濃度を徐々に増加させることができ、より均一に混合を行うことができるので好ましい。

【0141】

混合された主結晶相原料および化合物あるいは単体を混合する焼成温度は、焼成対象によって設定されるが、概して400以上、1000以下の温度範囲にて焼成を行うことができる。また、概して焼成時間は48時間以下であることが好ましい。

40

【0142】

上記のように化合物あるいは単体が、上記主結晶相原料と共に焼成されることによって、金属元素は焼成された主結晶相に一部が固溶されるとともに、主結晶相原料および化合物あるいは単体が焼成されて、金属元素を含む副結晶相が形成される。ここで、無機化合物に、主結晶相に対して固溶しない元素が含まれている場合、上記元素は、結果として、複無機化合物系に取り込まれないので、残存し、排除される。

【0143】

具体的に説明すると、主結晶相を構成する無機酸化物 LiMn_2O_4 の原料を Li_2CO_3 および MnO_2 とし、Znを含む酸化物を Zn_2SnO_4 とした場合、 Zn_2SnO_4 中のZnは LiMn_2O_4 に固溶し、Snは LiMn_2O_4 に固溶しない元素である。

50

上記 Li_2CO_3 、 MnO_2 、 Zn_2SnO_4 が焼成されると主結晶相として LiMn_2O_4 が形成され、 LiMn_2O_4 中には、一部 Zn が固溶されることとなる。

【0144】

一方、 Sn は主結晶相に固溶しない。 Sn は複酸化物系としては含有されず、副結晶相として $\text{Zn}_x\text{Mn}_y\text{O}_4$ が形成される。上記 X および Y は $0.8 < X < 1.2$ 、 $2 < X/Y < 4$ の範囲内である。

【0145】

上記焼成時間の範囲であれば、得られる複酸化物系において、主結晶相の一部の元素と、副結晶相の一部の同一あるいは相違する金属元素からなる中間相とが、主結晶相と副結晶相との界面に存在することができる。このような界面が形成されれば、主結晶相と副結晶相とを強固に結合させることができるため、さらに割れなどが生じ難い複酸化物系を得ることができる。

【0146】

なお、上記界面とは、主結晶相と副結晶相とが接している境界を示す。さらに、中間相とは、主結晶相と副結晶相との界面に存在する、主結晶相の元素と副結晶相との元素が混ざり合った領域を示す。上記中間相では、主結晶相及び副結晶相それぞれを構成する元素が、元素の種類ごとに異なる割合で混在する。中間相は、主結晶相及び副結晶相のいずれとも異なり、且つ主結晶相及び副結晶相を構成する元素の全てあるいは一部からなる1種類あるいは複数種類の化合物で構成される。また中間相を構成する元素の割合は、中間相における場所が変われば変化し得る。例えば、中間相のうち、主結晶相に近い場所と、副結晶相に近い場所では、各元素の混在する割合は異なることが考えられる。

【0147】

また、主結晶相と副結晶相とが固溶しているか否かについては、X線回折法によって確認することができる。具体的には、主結晶相のピークと副結晶相のピークの両方を検出することができれば固溶していない。一方、副結晶相が主結晶相に固溶していれば、副結晶相のピークを検出することができず、さらに、主結晶相のX線回折法プロファイルのピークは、固溶していない場合のピークと比べて大きくシフトすることとなる。

【0148】

長時間焼成を行うと、例えば、 Zn を含む酸化物の全量が主結晶相中に拡散し、完全な固溶体が形成されるおそれがある。完全な固溶体が形成されると、副結晶相が内部に形成されないため、長時間の焼成は好ましくない。

【0149】

焼成は空気雰囲気下で行ってもよく、空気中の酸素濃度を高めた雰囲気下で行ってもよい。また焼成工程は数回繰り返してもよい。その場合、1回目の焼成（仮焼成）温度と2回目以降の焼成温度を同じにしてもよいし、異なる温度で焼成してもよい。さらに、焼成を複数回繰り返す場合、複数の焼成工程の間に一旦試料を粉碎して再度ペレット状に加圧形成することもできる。

【0150】

< 二次電池の製造方法 >

本発明に係る複酸化物系の製造方法について上述したが、特に、本発明の複酸化物系を正極活物質として用いた二次電池の製造方法について以下に説明する。まず、正極活物質の原料となる副結晶相の原料化合物の製造方法について説明する。

【0151】

〔副結晶相の原料化合物の製造〕

正極活物質が用途である場合の副結晶相の原料化合物であるスピネル型化合物を製造する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の固相法、水熱法などを用いることができる。また、ゾルゲル法、噴霧熱分解法を用いてもよい。

【0152】

固相法によって、スピネル型化合物を製造する場合、スピネル型化合物の原料としては、副結晶相に含まれる元素を含む原料が使用される。上記原料としては、上記元素を含む

10

20

30

40

50

酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩などの塩化物を用いることができる。

【0153】

具体的には、二酸化マンガンを、炭酸マンガンを、硝酸マンガンを、酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硝酸カルシウム、酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硝酸亜鉛、酸化鉄、炭酸鉄、硝酸鉄、酸化スズ、炭酸スズ、硝酸スズ、酸化チタン、炭酸チタン、硝酸チタン、五酸化バナジウム、炭酸バナジウム、硝酸バナジウム、酸化コバルト、炭酸コバルト、硝酸コバルトなどを例示することができる。

【0154】

また、上記原料として、副結晶相に含まれる元素Me (Meはマンガンを、リチウム、マグネシウム、アルミニウム、亜鉛、鉄、スズ、チタン、バナジウムなど)を含んだ金属アルコキシドの加水分解物 $Me_x(OH)_x$ (Xは元素Meの価数)、または、上記元素Meを含んだ金属イオンの溶液を用いることができ、上記金属イオンの溶液は増粘剤またはキレート剤と混合された状態にて原料として用いられる。上記酸化物は単独で用いてもよいし、複数を併用してもよい。

10

【0155】

上記増粘剤およびキレート剤としては、公知の増粘剤を用いればよく特に限定されるものではない。例えば、エチレングリコール、カルボキシメチルセルロースなどの増粘剤、および、エチレンジアミン四酢酸、エチレンジアミンなどのキレート剤を例示することができる。

20

【0156】

原料中の元素量が目的となる副結晶相の組成比となるように、上記原料を混合して焼成することによって、スピネル型化合物を得ることができる。焼成温度は用いる原料の種類によって調整されるため、一義的に設定することは困難であるが、概して400以上、1500以下の温度にて焼成を行うことができる。焼成を行う雰囲気は、不活性雰囲気であってもよいし、酸素を含む雰囲気であってもよい。

【0157】

また、密閉容器中にスピネル型化合物に含まれる元素を含む原料である酢酸塩や塩化物等をアルカリ性の水溶液に溶解し、これを加熱する水熱法によっても合成が可能である。水熱法でスピネル型化合物を合成した場合、得られたスピネル型化合物を次の正極活物質を製造する工程にて用いてもよいし、得られたスピネル型化合物に対し熱処理等を行った後に、正極活物質を製造する工程にて用いてもよい。

30

【0158】

上記の方法によって得られたスピネル型化合物の平均粒径が100 μ mより大きい場合は、平均粒径を小さくすることが好ましい。例えば、乳鉢や遊星式ボールミル等で粉碎して粒径を小さくすること、または、メッシュ等によってスピネル型化合物の粒径を分別して平均粒子径の小さなスピネル型化合物を次工程で用いることが挙げられる。

【0159】

〔正極活物質の製造〕

次に、上述のようにスピネル型化合物を単一相の状態にて合成し、(1)その後、合成したスピネル型化合物に、リチウム含有酸化物の原料であるリチウム源材料とマンガ源材料(主結晶相原料)とを混合して焼成することによって正極活物質を製造する、または、(2)別途、合成したリチウム含有酸化物(主結晶相原料)をスピネル型化合物と混合して焼成することによって正極活物質を製造する。上述のように、本実施の形態に係る正極活物質は、予め得られたスピネル型化合物を用いる方法により製造される。

40

【0160】

上記(1)の方法を用いる場合、まず、スピネル型化合物と、所望のリチウム含有酸化物に応じたリチウム源材料およびマンガ源材料とを配合する。

【0161】

上記リチウム源材料としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウムなどを挙

50

げることができる。また、上記マンガン源材料としては、二酸化マンガン、硝酸マンガン、酢酸マンガンなどを挙げることができる。なお、マンガン源材料としては、電解二酸化マンガンを用いることが好ましい。

【0162】

また、マンガン源材料にマンガン以外の遷移金属を含有する遷移金属原料を併用してもよい。上記遷移金属としては、Ti、V、Cr、Ni、Cu、Fe、Coなどを挙げることができ、遷移金属原料としては、上記遷移金属の酸化物、および、炭酸塩、塩酸塩などの塩化物を用いることができる。

【0163】

混合するリチウム源材料およびマンガン源材料（遷移金属原料を含む）を選定した後に、上記リチウム源材料中のLiの比率と、マンガン源材料（遷移金属原料を含む）の比率とを、所望のリチウム含有酸化物の比率となるようにリチウム源材料およびマンガン源材料（遷移金属原料を含む）をスピネル型化合物に配合する。例えば、所望のリチウム含有酸化物が LiM_2O_4 の場合（Mはマンガンあるいはマンガンとそれ以外の1種類以上の遷移金属）、LiとMとの比率が1：2となるように、リチウム源材料およびマンガン源材料（遷移金属原料を含む）の配合量を設定する。

10

【0164】

スピネル型化合物、リチウム源材料およびマンガン源材料を設定した配合量にて配合した後、これらを均一に混合する（混合工程）。スピネル型化合物、リチウム源材料およびマンガン源材料の配合量は、上記一般式Aにおけるxが、 $0.01 \leq x \leq 0.10$ の範囲内であることが好ましい。上記の範囲であれば、後述する焼成時間および焼成温度にて焼成を行うことによって、本発明に係る正極活物質を好適に得ることができる。混合の際には、乳鉢、遊星型ボールミル等の公知の混合器具を用いて行えばよい。

20

【0165】

混合方法として、スピネル型化合物、リチウム源材料及びマンガン源材料の全量を一度に混合してもよいし、スピネル型化合物の全量に対してリチウム源材料およびマンガン源材料を少量ずつ追加しながら混合してもよい。後者の場合、スピネル型化合物の濃度を徐々に増加させることができ、より均一に混合を行うことができるので好ましい。

【0166】

さらに、混合された原料に対して仮焼成を行う（仮焼成工程）。仮焼成とは、後述する焼成工程の前段階として、焼成を行うものである。仮焼成は空気雰囲気下で行ってもよく、酸素濃度を高めた雰囲気下で行ってもよい。後述する焼成工程においても同様である。

30

【0167】

仮焼成工程における好ましい焼成温度および焼成時間は、混合された原料および正極活物質を一般式Aで表した場合のxの値によって適宜変化する。このため、焼成温度および焼成時間を一義的に決定することは困難であるが、概して、焼成温度を400以上、600以下、好ましくは400以上、550以下、焼成時間を12時間とすることができる。

【0168】

仮焼成後、さらに焼成を行うことによって正極活物質を製造する（焼成工程）。上記混合された原料は、焼成の便宜上、ペレット状に加圧成形して焼成することが好ましい。焼成温度は、混合された原料の種類によって設定されるが、概して400以上、1000以下の温度範囲にて焼成を行うことができる。焼成を長時間行った場合、スピネル型化合物の全量が主結晶相中に拡散し、完全な固溶体が形成され、副結晶相が主結晶相の内部に含有されないため、焼成時間の上限は16時間以下とすることが好ましい。一方、焼成を短時間にて行った場合、固溶体が形成されないため、焼成時間の下限は0.5時間以上であることが好ましい。

40

【0169】

上記焼成時間の範囲であれば、得られる正極活物質において、主結晶相の一部の元素と、副結晶相の一部の同一あるいは相違する金属元素からなる中間相が主結晶相と副結晶相

50

の界面に存在することができる。このような界面が形成されれば、主結晶相と副結晶相とを強固に結合させることができるため、割れなどがさらに生じ難い正極活物質を得ることができる。

【0170】

なお、上記界面とは、主結晶相と副結晶相とが接している境界を示す。さらに、中間相とは、主結晶相と副結晶相との界面に存在する、主結晶相の元素と副結晶相の元素が混ざり合った領域を示す。中間相では、主結晶相及び副結晶相それぞれを構成する元素が、元素の種類ごとに異なる割合で混在する。中間相は、主結晶相及び副結晶相のいずれとも異なり、且つ主結晶相及び副結晶相を構成する元素の全てあるいは1部からなる、1種類あるいは複数種類の化合物で構成される。

10

【0171】

また中間相を構成する元素の割合は、場所が変われば変化し得る。例えば、中間相のうち、主結晶相に近い場所と、副結晶相に近い場所では、各元素の混在する割合は異なることが考えられる。

【0172】

焼成は空気雰囲気下で行ってもよく、空気中の酸素濃度を高めた雰囲気下で行ってもよい。また焼成工程は数回繰り返してもよい。その場合、1回目の焼成（仮焼成）温度と2回目以降の焼成温度を同じにしてもよいし、異なる温度で焼成してもよい。さらに、焼成を複数回繰り返す場合、複数の焼成工程の間に一旦試料を粉碎して再度ペレット状に加圧形成することもできる。

20

【0173】

正極活物質の製造方法としては、副結晶相の原料の一部を有するスピネル化合物である Zn_2SnO_4 を単一相の状態で作成する。その後、リチウム源材料およびマンガン源原料を混合して焼成する方法によって得られた正極活物質が、二次電池のサイクル特性を大きく向上させることができるため非常に好ましい。

【0174】

〔正極の製造〕

上述のようにして得られた正極活物質は、以下の公知の手順にて正極に加工される。正極は、上記正極活物質、導電剤、結着剤を混合した合剤を用いて形成される。

【0175】

上記導電剤としては公知の導電剤を用いることができ、特に限定されるものではない。一例として、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の炭素類、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）粉末、金属粉末、金属繊維等を挙げることができる。

30

【0176】

上記結着剤としては公知の結着剤を用いることができ、特に限定されるものではない。一例として、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー等のポリオレフィン系ポリマー、スチレンブタジエンゴム等を挙げることができる。

【0177】

導電剤および結着剤の適切な混合比は、混合する導電剤および結着剤の種類により異なるため、一義的に設定することは困難であるが、概して正極活物質100重量部に対して、導電剤を1重量部以上、50重量部以下、結着剤を1重量部以上、30重量部以下とすることができる。

40

【0178】

導電剤の混合比が1重量部未満であると、正極の抵抗あるいは分極等が大きくなり、放電容量が小さくなるため、得られた正極を用いて実用的な二次電池が作製できないこととなる。一方、導電剤の混合比が50重量部を超えると正極内に含まれる正極活物質の混合比率が減少するため、正極としての放電容量が小さくなる。

【0179】

また、結着剤の混合比が、1重量部未満であると結着効果が発現しないおそれがある。

50

一方、30重量部を超えると、導電剤の場合と同様に、電極内に含まれる活物質量が減り、さらに、上記に記載のように、正極の抵抗あるいは分極等が大きくなり、放電容量が小さくなるため実用的ではない。

【0180】

合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン伝導体、圧力増強剤およびその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された二次電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば特に限定されることなく用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラスなどの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、上記合剤に対して0重量部以上、30重量部以下であることが好ましい。

10

【0181】

上記正極活物質、導電剤、結着剤、および、各種添加剤などを混合した合剤を正極として形成する方法としては、特に限定されるものではない。一例として、合剤を圧縮によってペレット状の正極を形成する方法、合剤に適切な溶媒を添加してペーストを形成し、このペーストを集電体上に塗布した後に、乾燥、さらに圧縮を行うことによってシート状の正極を形成する方法などが挙げられる。

【0182】

正極中の正極活物質から、または、正極活物質への電子の授受は、集電体によって行われる。このため、得られた正極には集電体を配置する。上記集電体としては、金属単体、合金、炭素などが用いられる。例えば、チタン、アルミニウムなどの金属単体、ステンレス鋼などの合金、炭素などを挙げることができる。また、銅、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、チタン、銀の層が形成されたもの、または、銅、アルミニウムやステンレス鋼の表面を酸化した集電体を用いることもできる。

20

【0183】

集電体の形状は、箔の他、フィルム、シート、ネット、パンチされた形状を挙げることができ、集電体の構成としては、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の成形体などを挙げることができる。集電体の厚さは1 μ m以上、1mm以下のものが用いられるが特に限定はされない。

【0184】

〔負極の製造〕

本発明の二次電池が有する負極は、リチウムを含有する物質若しくはリチウムを挿入または脱離可能な負極活物質を含むものである。換言すると、上記負極は、リチウムを含有する物質若しくはリチウムを吸蔵または放出可能な負極活物質を含むものということもできる。

30

【0185】

上記負極活物質としては公知の負極活物質を用いればよい。一例として、リチウム合金類：金属リチウム、リチウム/アルミ合金、リチウム/スズ合金、リチウム/鉛合金、ウッド合金など、電気化学的にリチウムイオンをドーブおよび脱ドーブできる物質：導電性高分子（ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン等）、熱分解炭素、触媒の存在下で気相熱分解された熱分解炭素、ピッチ、コークス、タール等から焼成した炭素、セルロース、フェノール樹脂等の高分子より焼成した炭素など、リチウムイオンのインターカレーション/デインターカレーションの可能な黒鉛：天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛など、および、リチウムイオンをドーブまたは脱ドーブできる無機化合物： WO_2 、 MoO_2 などの物質を挙げることができる。これらの物質は、単独で用いてもよいし、複数種類からなる複合体を用いることもできる。

40

【0186】

これらの負極活物質のうち、熱分解炭素、触媒の存在下で気相熱分解された熱分解炭素、ピッチ、コークス、タール等から焼成した炭素、高分子より焼成した炭素などや、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等）を用いると、電池特性、特に安全性の面で好ましい二次電池を作製することができる。特に、高電圧の二次電池を作製するためには黒鉛を

50

用いることが好ましい。

【0187】

負極活物質として導電性高分子、炭素、黒鉛、無機化合物等を用いて負極とする場合、導電剤と結着剤が添加されてもよい。

【0188】

導電剤には、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の炭素類や、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）粉末、金属粉末、金属繊維等を用いることができるがこれに限定されるものではない。

【0189】

また、結着剤には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー等のポリオレフィン系ポリマー、スチレンブタジエンゴム等を用いることができるがこれに限定されるものではない。

10

【0190】

〔イオン伝導体および二次電池の形成方法〕

本発明に係る二次電池を構成するイオン伝導体は、公知のイオン伝導体を用いることができる。例えば、有機電解液、固体電解質（無機固体電解質、有機固体電解質）、熔融塩などを用いることができ、この中でも有機電解液を好適に用いることができる。

【0191】

有機電解液は有機溶媒と電解質とから構成される。有機溶媒として、非プロトン性有機溶媒であるプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどの置換テトラヒドロフラン類、ジオキソラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどのエーテル類、ジメチルスルホキシド、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、ギ酸メチル、酢酸メチルなどの一般的な有機溶媒を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上の混合溶媒として使用してもよい。

20

【0192】

また電解質として、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、リンフッ化リチウム、6フッ化砒酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ハロゲン化リチウム、塩化アルミン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられ、これらは1種または2種以上を混合して使用される。上述の溶媒に対し適切な電解質を選択し、両者を溶解することによって有機電解液を調製する。有機電解液を調製する際に使用する溶媒、電解質は、上記に掲げたものに限定されるものではない。

30

【0193】

固体電解質である無機固体電解質としては、Liの窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などを挙げることができる。例えば、 Li_3N 、 LiI 、 $Li_3N-LiI-LiOH$ 、 $LiSiO_4$ 、 $LiSiO_4-LiI-LiOH$ 、 $Li_3PO_4-Li_4SiO_4$ 、硫化リン化合物、 Li_2SiS_3 などを挙げることができる。

40

【0194】

固体電解質である有機固体電解質としては、有機電解液を構成する上記電解質と電解質の解離を行う高分子とから構成された物質、高分子にイオン解離基を持たせた物質などが挙げられる。

【0195】

電解質の解離を行う高分子として、例えば、ポリエチレンオキサイド誘導体もしくは該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体もしくは該誘導体を含むポリマー、リン酸エステルポリマーなどを挙げることができる。また、その他に上記非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液との混合物、ポリアクリロニトリルを上記電解液に添加する方法もある

50

。また、無機固体電解質および有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0196】

二次電池内において、上記電解液を保持するためのセパレータとしては、電気絶縁性の合成樹脂繊維、ガラス繊維、天然繊維などの不織布、織布、マイクロポア構造材料、アルミナなどの粉末の成形体などが挙げられる。中でも合成樹脂のポリエチレン、ポリプロピレンなどの不織布、マイクロポア構造体が品質の安定性などの点から好ましい。これら合成樹脂の不織布およびマイクロポア構造体では電池が異常発熱した場合、セパレータが熱により溶解して正極と負極の間を遮断する機能を付加したものもあり、安全性の観点からこれらも好適に使用することができる。セパレータの厚みは特に限定はないが、必要量の電解液を保持することが可能で、かつ正極と負極との短絡を防ぐ厚さがあればよい。通常、0.01 mm以上、1 mm以下程度のものを用いることができ、好ましくは0.02 mm以上、0.05 mm以下程度である。

10

【0197】

二次電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、角型などいずれにも適用できる。コイン型およびボタン型の場合、正極および負極をペレット状に形成し、蓋を備える缶構造の電池缶に正極および負極を入れ、絶縁パッキンを介して蓋をかしめる（固定する）方法が一般的である。

【0198】

一方、円筒型および角型の場合、シート状の正極および負極を電池缶に挿入し、二次電池とシート状の正極および負極とを電氣的に接続し、電解液を注入し、絶縁パッキンを介して封口板を封口する、または、ハーマチックシールにより封口板と電池缶とを絶縁して封口し二次電池を作製する。このとき、安全素子を備えつけた安全弁を封口板として用いることができる。安全素子には、例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC (positive temperature coefficient) 素子などが挙げられる。また、安全弁のほかに電池缶の内圧上昇の対策として、ガスケットに亀裂を入れる方法、封口板に亀裂を入れる方法、電池缶に切り込みを入れる方法等を用いる。また、過充電や過放電対策を組み込んだ外部回路を用いてもよい。

20

【0199】

ペレット状またはシート状の正極および負極は、予め乾燥または脱水されていることが好ましい。乾燥および脱水方法としては、一般的な方法を利用することができる。例えば、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風等を単独あるいは組み合わせて用いる方法が挙げられる。乾燥温度は50 以上、380 以下の範囲であることが好ましい。

30

【0200】

上記電池缶への電解液の注入は、電解液に注入圧力を加える方法、負圧と大気圧との気圧差を利用する方法などが挙げられるが、上記に掲げた方法に限定されない。電解液の注入量も特に限定されないが、正極および負極とセパレータとが完全に浸る量であることが好ましい。

【0201】

作製した二次電池の充放電方法としては、定電流充放電方法、定電圧充放電方法および定電力充放電方法があり、電池の評価目的に応じて使い分けることが好ましい。上記方法は、単独あるいは組み合わせて充放電を行ってもよい。

40

【0202】

本発明に係る二次電池の正極は上記正極活物質を含んでいるため、Mnの溶出の低減が実現でき、サイクル特性が大きく向上された非水系二次電池を実現することができる。さらに、放電容量の低下が生じ難い非水系二次電池を実現できる。

【0203】

なお、上述のように、本発明に係る二次電池の製造方法を詳述したが、本発明の複無機化合物系を用いて、公知の方法により熱電材料、磁性材料およびその他種々の分野における材料を製造することはもちろん可能である。

50

【実施例】

【0204】

以下、実施例により本発明に係る複無機化合物系を含む正極活物質についてさらに詳しく説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下の実施例および比較例において得られた2極式セル(二次電池)および正極活物質について以下の測定を行った。

【0205】

<充放電サイクル試験>

充放電サイクル試験は、得られた2極式セルに対し、電流密度が 0.5 mA/cm^2 、電圧が 3.2 V から 4.3 V までの範囲において、25 および60 の条件下において行った。

10

【0206】

25 条件下では、6サイクル後から10サイクル後の放電容量の平均値を初期の放電容量とし、198サイクル後から202サイクル後の放電容量の平均値を200サイクル後の放電容量として、放電容量維持率は、 $\{(200\text{ サイクル後の放電容量}) / (\text{初期の放電容量})\} \times 100$ から算出した。

【0207】

一方、60 条件下では、6サイクル後から10サイクル後の放電容量の平均値を初期の放電容量とし、98サイクル後から102サイクル後の放電容量の平均値を100サイクル後の放電容量として、放電容量維持率は、 $\{(100\text{ サイクル後の放電容量}) / (\text{初期の放電容量})\} \times 100$ から求めた。

20

【0208】

<HAADF STEM像の撮影>

得られた正極活物質の粉末を、主成分がシリコンである樹脂に取り付け、Gaイオンを用いて正極活物質を $10\text{ }\mu\text{m}$ 角に加工した。さらに、Gaイオンビームを一方方向から照射することによって厚さが 100 nm 以上、 150 nm 以下のSTEM EDX分析用薄膜サンプルを得た。

【0209】

上記STEM EDX分析用薄膜サンプルに対して電界放出型電子顕微鏡(HRTEM、HITACHI社製、品番HF-2210)を用いて、加速電圧を 200 kV 、試料吸収電流を 10^{-9} A 、ビーム径を 0.7 nm に設定し、HAADF-STEM像を得た。

30

【0210】

<EDX 元素マップの撮影>

STEM像の撮影にて、得たSTEM-EDX分析用薄膜サンプルに対して電界放出型電子顕微鏡(HRTEM、HITACHI社製、品番HF-2210)を用いて、加速電圧を 200 kV 、試料吸収電流を 10^{-9} A 、ビーム径を 1 nm に設定し、ビームを40分間照射することによってEDX-元素マップを得た。

【0211】

<電子線回折>

STEM像の撮影にて、得たSTEM-EDX分析用薄膜サンプルに対して電界放出型電子顕微鏡(HRTEM、HITACHI社製、品番HF-2210)を用いて、加速電圧を 200 kV 、試料吸収電流を 10^{-9} A 、ビーム径を 2 nm に設定し、電子線回折を行った。得られた電子線回折図形により上記サンプルの結晶方位を調べた。

40

【0212】

<格子像の撮影>

STEM像の撮影にて、得たSTEM-EDX分析用薄膜サンプルに対して電界放出型電子顕微鏡(HRTEM、HITACHI社製、品番HF-2210)を用いて、加速電圧を 200 kV 、試料吸収電流を 10^{-9} A 、ビーム径を 0.7 nm に設定し、20000倍以上の高倍率観察により、格子像の撮影像を得た。

50

【0213】

〔実施例1〕

亜鉛源材料として酸化亜鉛、スズ源材料として酸化スズ(IV)を用い、これらの材料を亜鉛とスズがモル比で2:1になるように秤量した後、自動乳鉢で5時間混合した。さらに、1000、12時間、空気雰囲気の下にて焼成を行うことによって焼成物を得た。焼成後、得られた焼成物を自動乳鉢で5時間粉碎および混合し、スピネル型化合物を作製した。

【0214】

リチウム含有酸化物を構成するリチウム源材料として炭酸リチウム、マンガン源材料として電解二酸化マンガンを用い、これらの材料をリチウムおよびマンガンがモル比で1:2になるように秤量した。さらに、スピネル型化合物と主結晶相とが一般式Aにおいて $x = 0.05$ となるようにスピネル型化合物を秤量した。炭酸リチウム、電解二酸化マンガンおよびスピネル型化合物を自動乳鉢にて5時間混合し、550、12時間、空気雰囲気の下にて仮焼成を行った(仮焼成工程)。その後、得られた焼成物を自動乳鉢にて5時間粉碎および混合し、粉体を得た。

10

【0215】

上記粉体をペレット状に成型した物を800、12時間、空気雰囲気の下にて本焼成した(焼成工程)。その後、得られた焼成物を自動乳鉢にて5時間粉碎および混合し、正極活物質を得た。

【0216】

また、上記正極活物質を80重量部、導電剤としてアセチレンブラックを15重量部、および、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを5重量部の比率にて混合した。混合物に対してさらに、N-メチルピロリドンと混合することによりペーストにし、厚さ20 μm のアルミニウム箔に厚さが50 μm 以上、100 μm 以下になるように塗布した。このペースト塗布物を乾燥後、ペースト塗布物を直径15.958mmの円盤状に打ち抜き、真空乾燥させることによって正極を作製した。

20

【0217】

一方、負極は、所定の厚さの金属リチウム箔を直径16.156mmの円盤状に打ち抜いて作製した。また、非水電解質としての非水電解液は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを体積比で2:1で混合された溶媒に、溶質であるLiPF₆を1.0mol/lの割合で溶解することにより調製した。なお、セパレータとしては厚さが25 μm で空孔率が40%のポリエチレン製の多孔質膜を用いた。

30

【0218】

上述の正極、負極、非水電解液およびセパレータを用いて2極式セルを作製した。得られた2極式セルに対し、充放電サイクル試験を行った。初期放電容量およびサイクル試験後の容量維持率の25における測定結果を表1に、60における測定結果を表2に示した。また、得られた正極活物質に対してHAADF-STEM像の撮影、EDX元素マップの撮影、電子線回折の撮影、および格子像の撮影を行った。図2は、実施例1にて得られた正極活物質のHAADF-STEM像を示す写真図であり、図3は、実施例1にて得られた正極活物質のEDX元素マップを示す写真図であり、図4(a)は、図2のHAADF-STEM像の一部を示す写真図であり、図4(b)は実施例1にて得られた正極活物質の電子線回折図であり、図5は、実施例1にて得られた正極活物質の格子像を示す撮影図である。

40

【0219】

HAADF-STEM像はビームが照射された部分の厚さ方向の全部を分析しているため、主結晶相に含まれるマンガンに対してスピネル型化合物に含まれる亜鉛およびスズが形成されていることが図2、3から理解できる。このため、正極活物質において、スピネル型化合物(副結晶相)が含有されていることが明確に理解できる。

【0220】

図4(a)のHAADF-STEM像において、1および2は主結晶相を、3および4

50

は、主結晶相および副結晶相を含んだ相をそれぞれ示している。3および4は、1および2によって挟まれており、図4(b)から分かるように、1、2および3の電子線回折図はほとんど同じである。電子線回折図がほとんど同じであることは、結晶方位がほとんど同じであることを示している。したがって、副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、副結晶相の結晶方位とが同一であることが明確に理解できる。

【0221】

さらに、図5の格子像より、主結晶相部分および副結晶相が接していることがわかる。さらに、格子像を解析することにより、同図の結晶面は、主結晶相部分が011面、副結晶相が001面であることが分かった。したがって、主結晶相部分の011面と副結晶相の001面とが接していることが理解できる。

10

【0222】

〔実施例2〕

一般式Aにおけるスピネル型化合物の混合率xを $x = 0.05$ から $x = 0.02$ に変更した以外は、実施例1と同様の合成を行った。実施例1と同様の方法で2極式セルを作製し、充放電試験を行った結果を表1および表2に示した。

【0223】

また、実施例1と同様の方法で、STEM-EDX分析用サンプルを得た。さらに、実施例1と同様の方法で撮影し、HAADF-STEM像の写真図(図6、図8(a))、EDX-元素マップの撮影図(図7)および電子線回折図(図8(b))を得た。

20

【0224】

図6、7より、実施例1と同様に、正極活物質の主結晶相においてスピネル型化合物(副結晶相)が含有されていることを確認した。さらに、図8(a)のHAADF-STEM像において、8、10、11、12は主結晶相を、9は、主結晶相および副結晶相を含んだ相をそれぞれ示している。実施例1と同様に、9は8および10によって挟まれており、図8(b)から分かるように、8、9および10の電子線回折図はほとんど同じである。したがって、副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、副結晶相の結晶方位とが同一であることが明確に理解できる。

【0225】

〔実施例3〕

一般式Aにおけるスピネル型化合物の混合率xを $x = 0.05$ から $x = 0.10$ に変更した以外は、実施例1と同様の合成を行った。実施例1と同様の方法で2極式セルを作製し、充放電試験を行った結果を表1および表2に示した。

30

【0226】

また、実施例1と同様の方法でSTEM-EDX分析用サンプルを得た。その後、実施例1と同様の方法で撮影し、HAADF-STEM像の写真図(図9、図11)、EDX-元素マップの写真図(図10)、電子線回折図(図12)を得た。

【0227】

図9、10より、実施例1と同様に、正極活物質の主結晶相においてスピネル型化合物(副結晶相)が含有されていることを確認した。また、図11において1、2、5、6、7は主結晶相を、3、4は、主結晶相および副結晶相を含んだ相をそれぞれ示している。実施例1と同様に、3は、1、2に挟まれており、4は5、6、7に挟まれている。実施例1と同様に、1~7の電子線回折図はほとんど同じであり、副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、副結晶相の結晶方位とが同一であることを確認した。

40

【0228】

〔比較例1〕

スピネル型化合物を全く混合することなく、リチウム源材料として炭酸リチウム、マンガ源材料として電解二酸化マンガを用い、これらの材料をリチウムとマンガがモル比で1:2になるように出発物質を秤量した。炭酸リチウムおよび電解二酸化マンガを自動乳鉢にて5時間混合し、550、12時間、空気雰囲気の下にて仮焼成を行った。その後、得られた焼成物を自動乳鉢にて5時間粉碎および混合し、粉体を得た。

50

【0229】

上記粉体をペレット状に成型した物を800℃、12時間、空気雰囲気の下にて焼成した。その後、得られた焼成物を自動乳鉢にて5時間粉碎および混合し、正極活物質を得た。さらに、実施例1と同様の方法で2極式セルを作製し、充放電試験を行った結果を表1および表2に示す。

【0230】

また、実施例1と同様の方法で、STEM-EDX分析用サンプルを得た。さらに、実施例1と同様の方法で撮影し、HAADF-STEM像の写真図(図13、図15(a))、EDX-元素マップの撮影図(図14)、電子線回折図(図15(b))を得た。

【0231】

図13、図14より、実施例1~3とは異なり、副結晶相を確認することはできなかった。図14では、EDX分析において元素が存在しない箇所に特定の元素が検出されているため、EDX分析で得られたZnおよびSnの元素マップはノイズによるものであることが確認できる。また、図15(b)は、図15(a)のSAED1で示される箇所の電子線回折図であり、主結晶相のみの電子線回折図を確認することができた。

【0232】

〔比較例2〕

比較例1で作製した出発物質と実施例1で作製したスピネル型化合物とがモル比で95:5になるように秤量した後、自動乳鉢で5時間混合することで合成正極活物質を得た。さらに、実施例1と同様の方法で2極式セルを作製し、充放電試験を行った結果を表1および表2に示す。

【0233】

また、実施例1と同様の方法で、STEM-EDX分析用サンプルを得た。さらに、実施例1と同様の方法で撮影し、HAADF-STEM像の写真図(図16(a))、電子線回折図(図16(b))を得た。

【0234】

図16(a)より、副結晶相が主結晶相の内部に形成されている実施例1~3とは異なり、副結晶相が主結晶相の粒界に存在することが分かる。

【0235】

また、図16(b)の1~8より、主結晶相とは異なる酸化物 Zn_2SnO_4 の111面と、主結晶相の100面とが接していることが確認できる。

【0236】

【表1】

表1. (25℃における充放電サイクル試験結果)

| | 放電容量維持率 (%) |
|------|----------------|
| 実施例1 | 90 |
| 実施例2 | 87 |
| 実施例3 | 91 |
| 比較例1 | 80 |
| 比較例2 | 80 |

【0237】

10

20

30

40

【表 2】

表 2. (60℃における充放電サイクル試験結果)

| | 初期放電容量 (mAh/g) | 放電容量維持率 (%) |
|-------|-------------------|----------------|
| 実施例 1 | 91 | 73 |
| 実施例 2 | 90 | 65 |
| 実施例 3 | 76 | 84 |
| 比較例 1 | 120 | 43 |
| 比較例 2 | 114 | 43 |

10

【0238】

表 1 および表 2 から分かるように、実施例 1～3 の 2 極式セルに関して、良好な放電容量維持率を得る事ができた。一方、比較例 1、2 では、表 1、表 2 の放電容量維持率が低い値となっており、この点で実施例 1～3 に劣る結果となっている。また、実施例 1～3 では、初期放電容量が 76 mAh/g 以上であり、放電容量維持率との両立が実現できたことがわかる。

【0239】

なお、比較例 1 の正極活物質は、製造過程においてスピネル型化合物を混合しなかったため、副結晶相を有しない。また、比較例 2 の正極活物質は、製造過程においてスピネル型化合物が混合されたものであるが、副結晶相が主結晶相の内部に形成されていない。このような正極活物質では、25 および 60 における放電容量維持率が低い結果となった。

20

【0240】

以上のように、本発明に係る二次電池の正極は、正極材料として上記正極活物質を含んでいる。上記正極活物質は、主結晶相の内部において副結晶相が含有されており、上記副結晶相の周囲における主結晶相部分の結晶方位と、上記副結晶相の結晶方位とが同一であることにより、二次電池の高温におけるサイクル特性が改善されることがわかった。また、正極活物質において、副結晶相が正極活物質の粒子群の割れなどによる放電容量の低下を低減させることができる。したがって、本発明によれば、非常に高性能な二次電池を提供することができる。

30

【0241】

本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。すなわち、請求項に示した範囲で適宜変更した技術的手段を組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

【産業上の利用可能性】

【0242】

本発明の複無機化合物系によって製造される正極活物質は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする電動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いられる非水系二次電池に適用可能である。

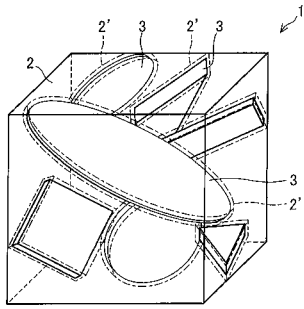
40

【符号の説明】

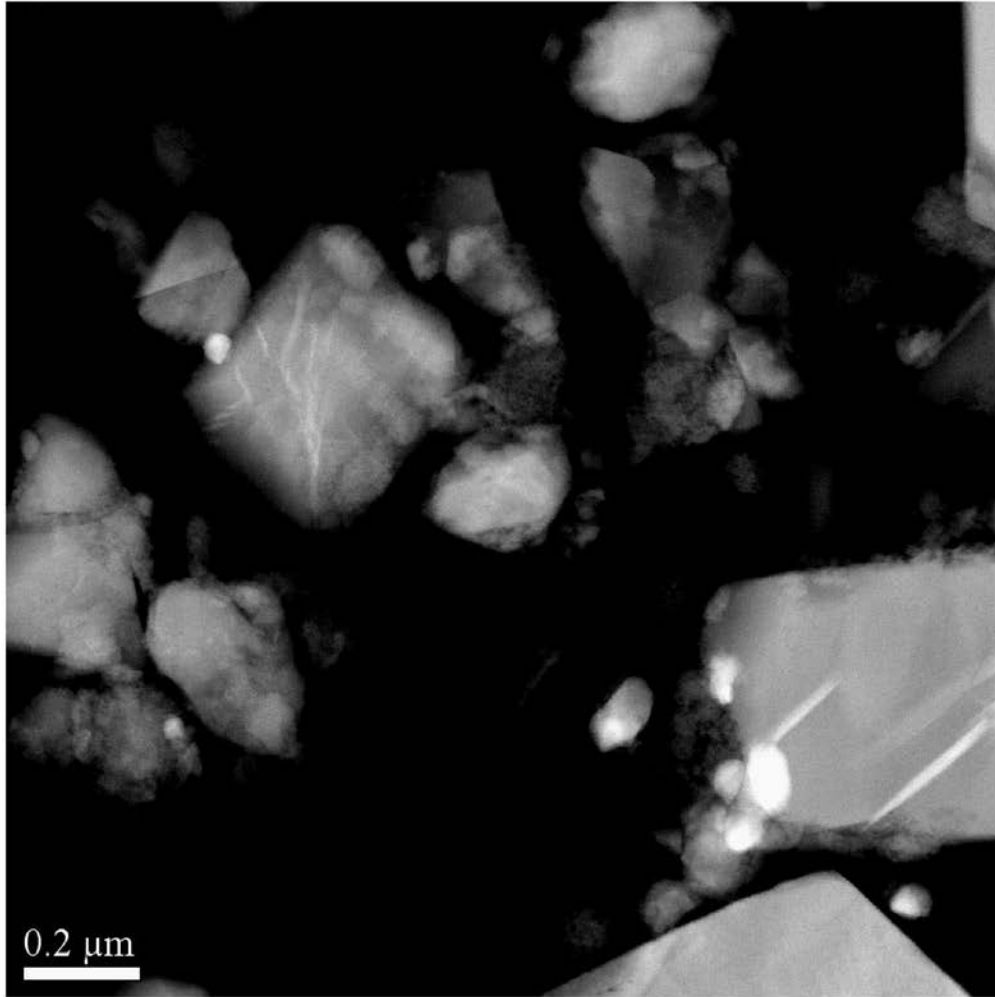
【0243】

- 1 複無機化合物系あるいは複酸化物系
- 2 主結晶相
- 2' 主結晶相部分
- 3 副結晶相

【 図 1 】

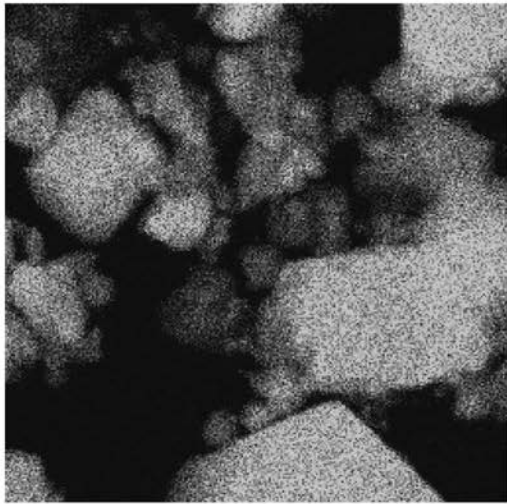


【 図 2 】



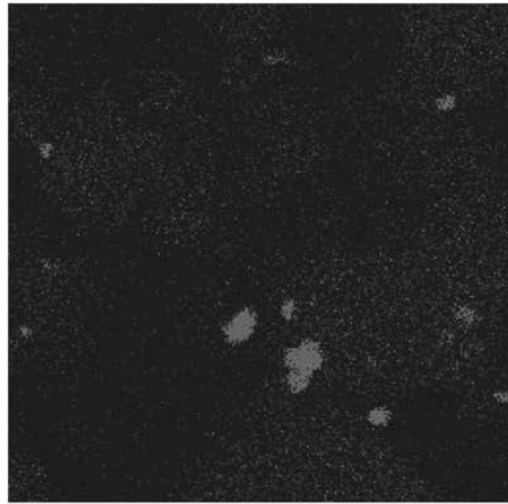
【 図 3 】

(a)



0.5 μ m Mn K

(b)



0.5 μ m Sn L

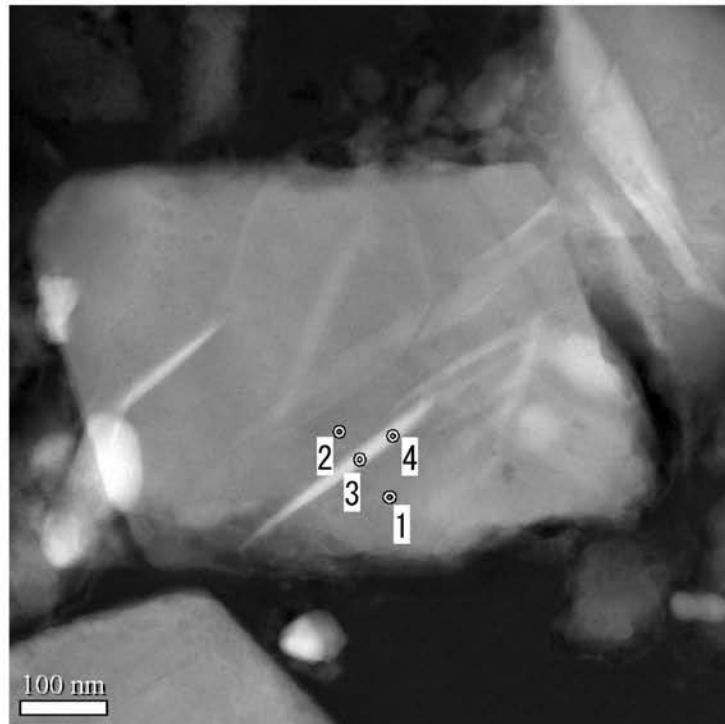
(c)



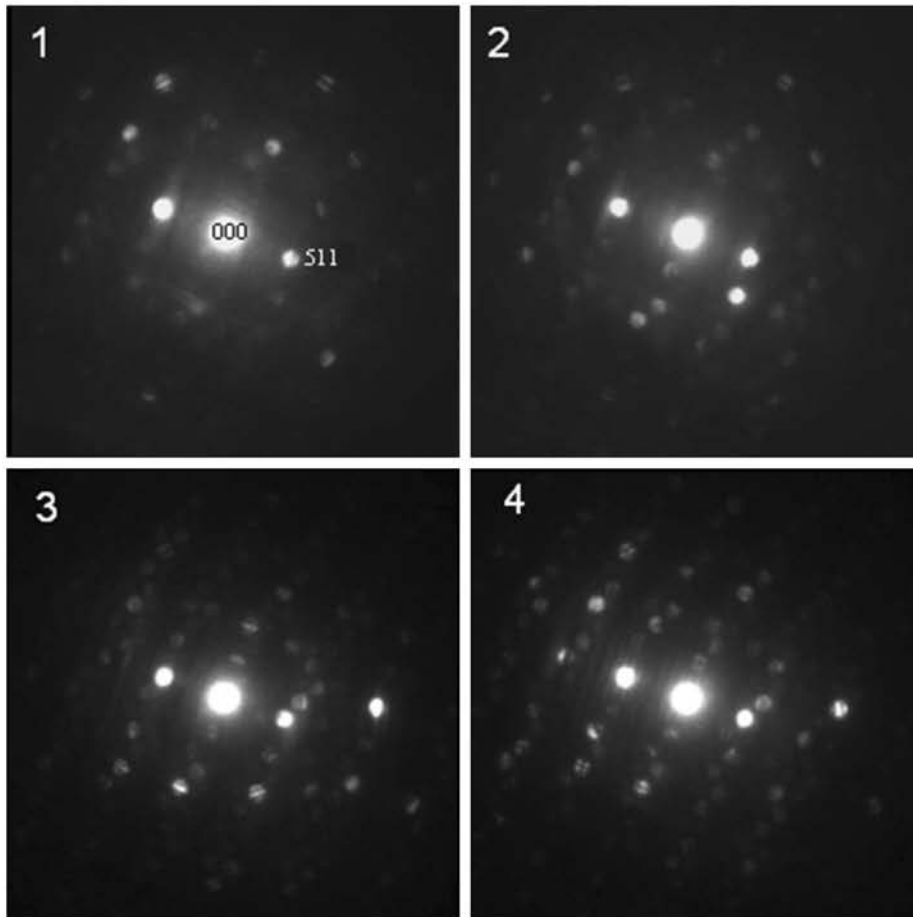
0.5 μ m Zn K

【 図 4 】

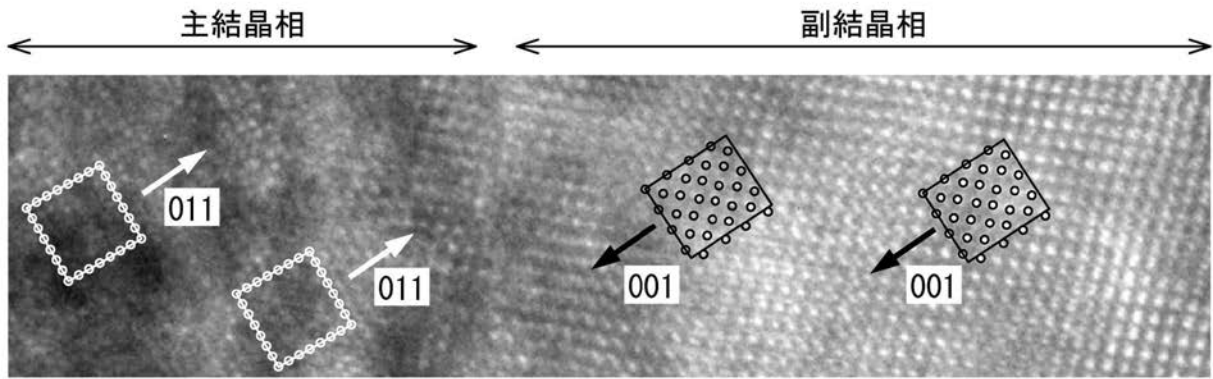
(a)



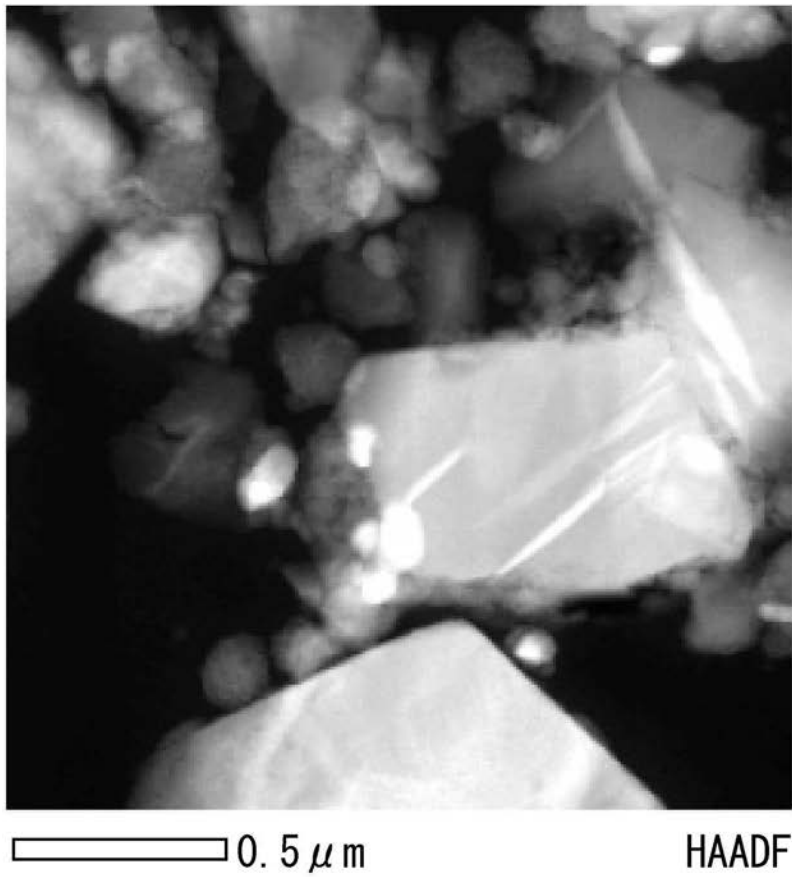
(b)



【 図 5 】

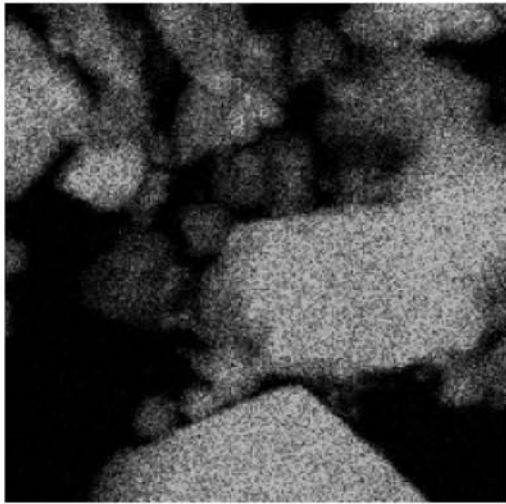


【 図 6 】



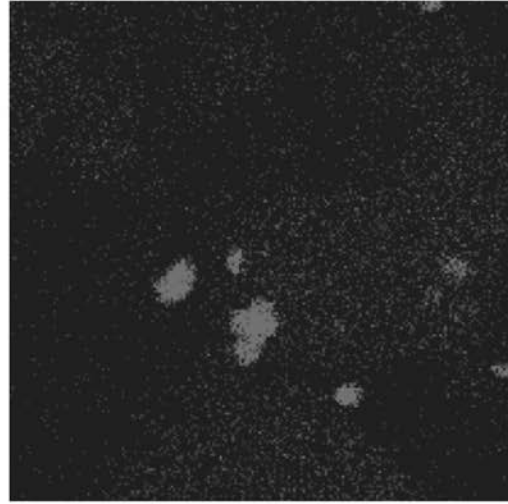
【 図 7 】

(a)



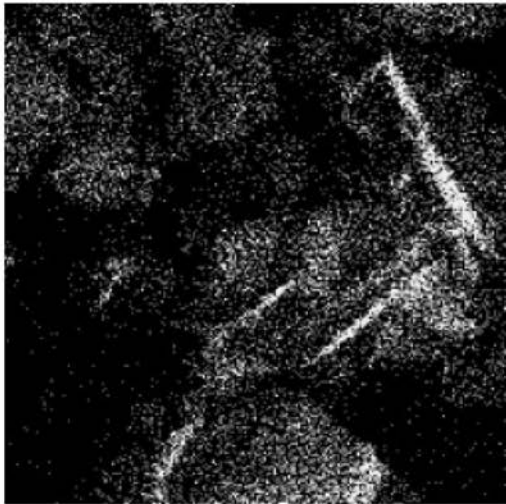
0.5 μ m Mn K

(b)



0.5 μ m Sn L

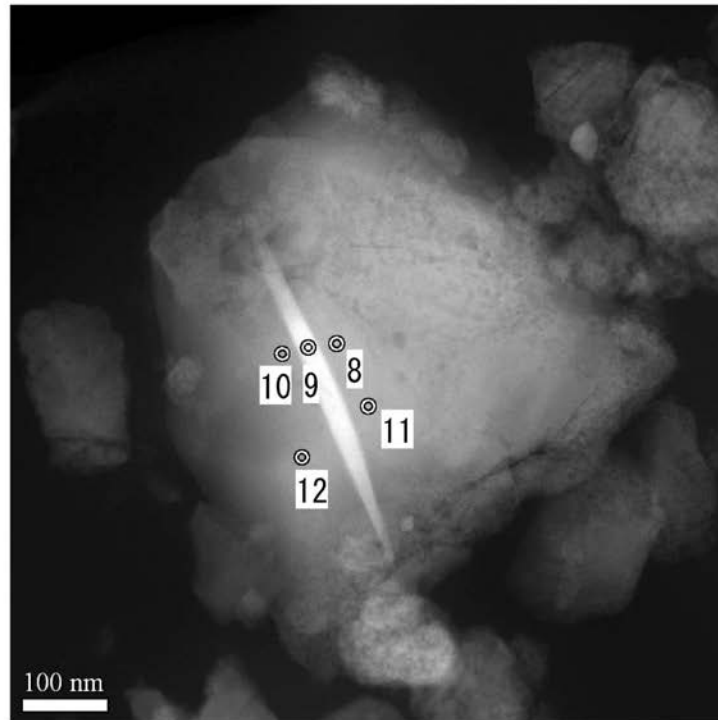
(c)



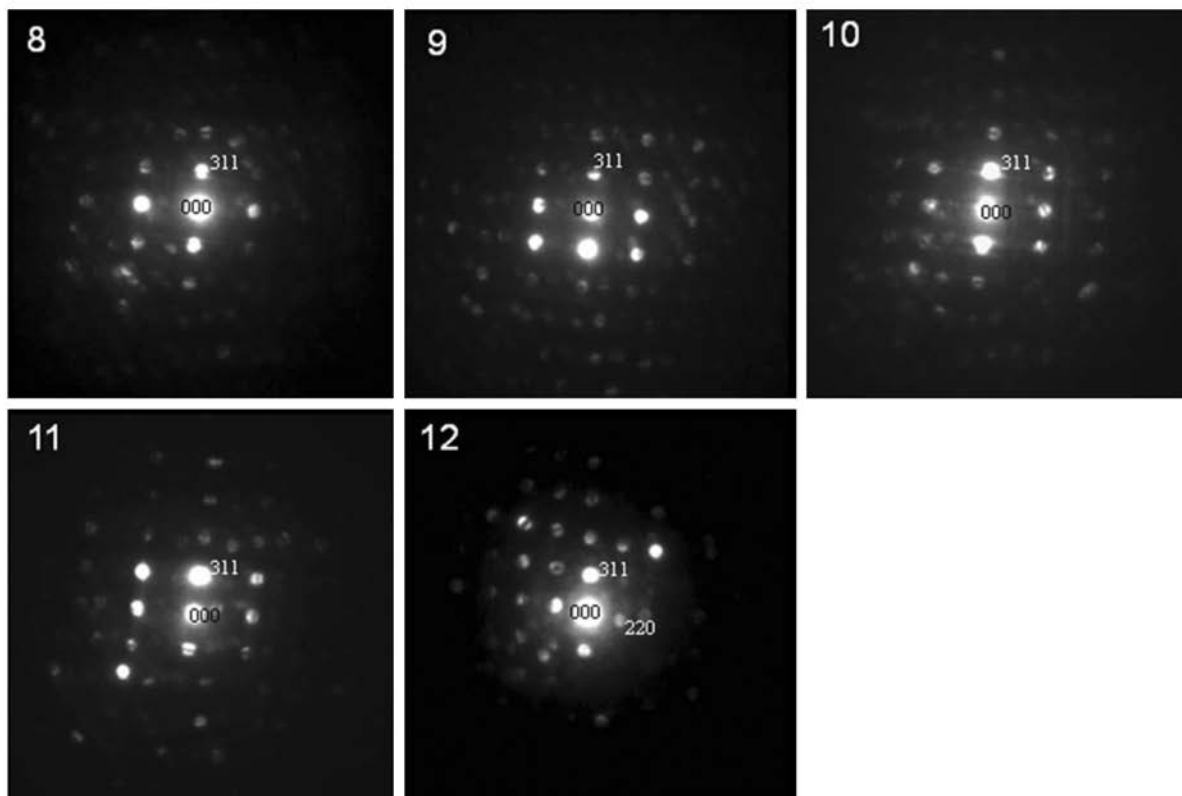
0.5 μ m Zn K

【 図 8 】

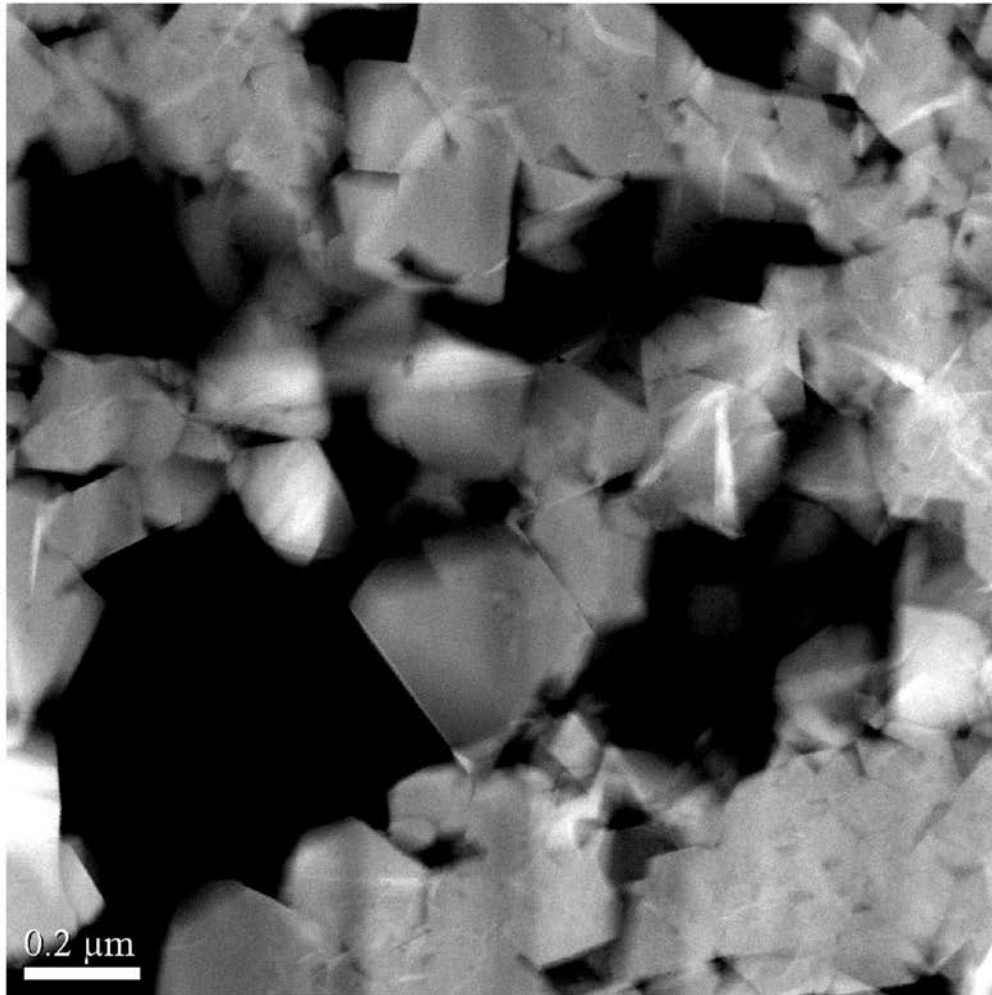
(a)



(b)

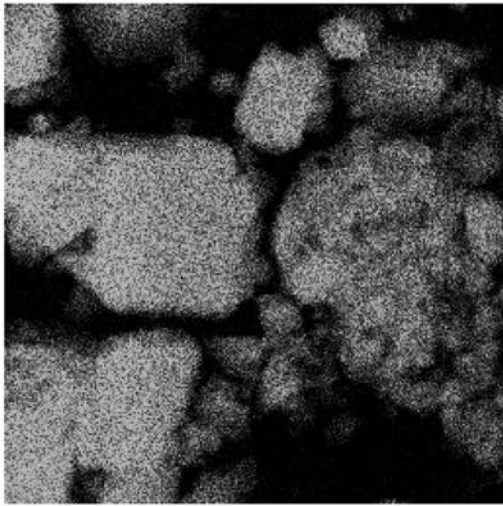


【 図 9 】



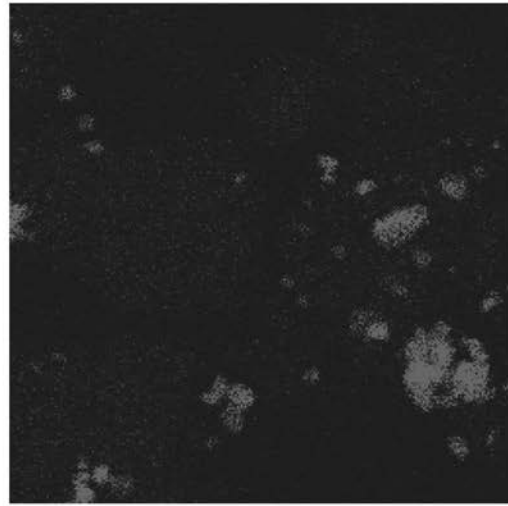
【 図 1 0 】

(a)



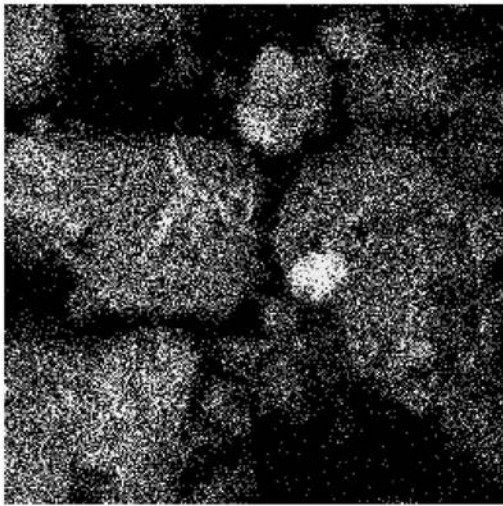
0.5 μ m Mn K

(b)



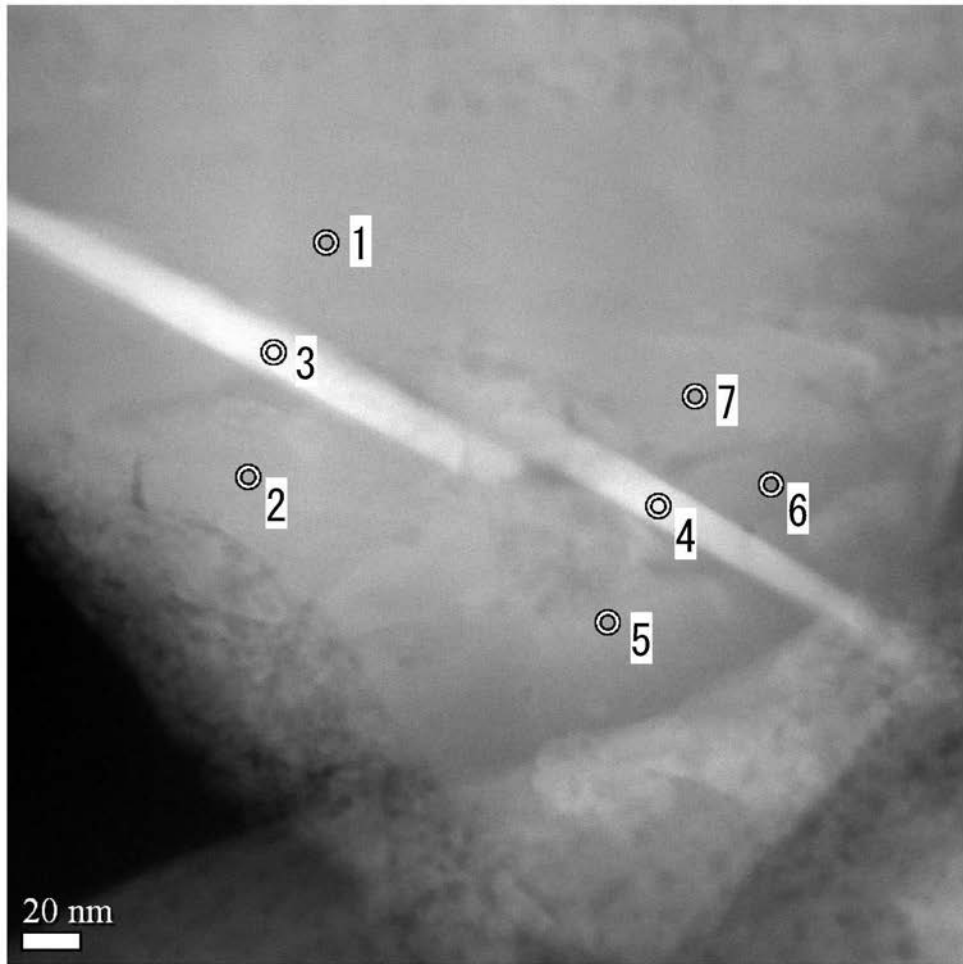
0.5 μ m Sn L

(c)

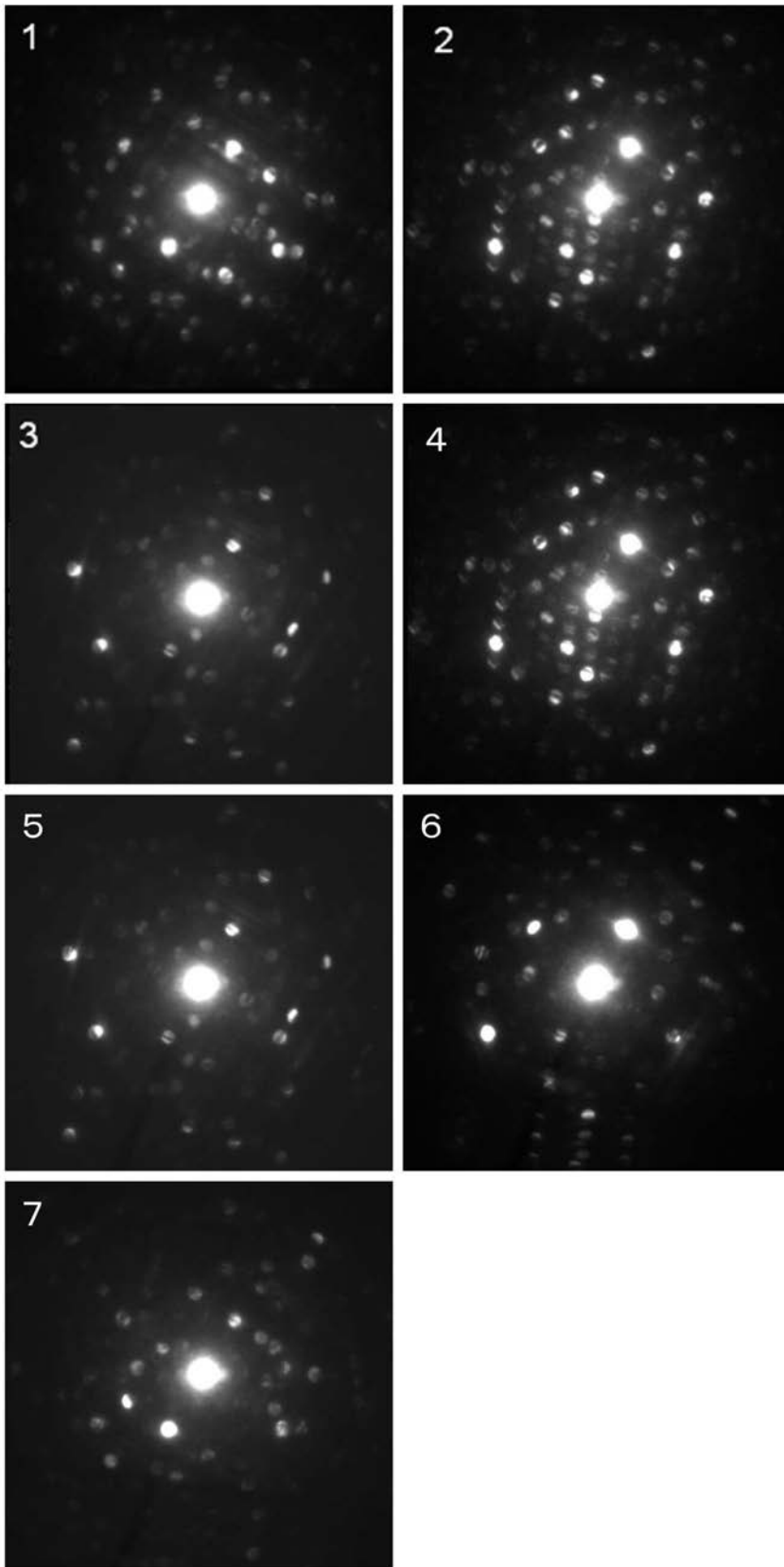


0.5 μ m Zn K

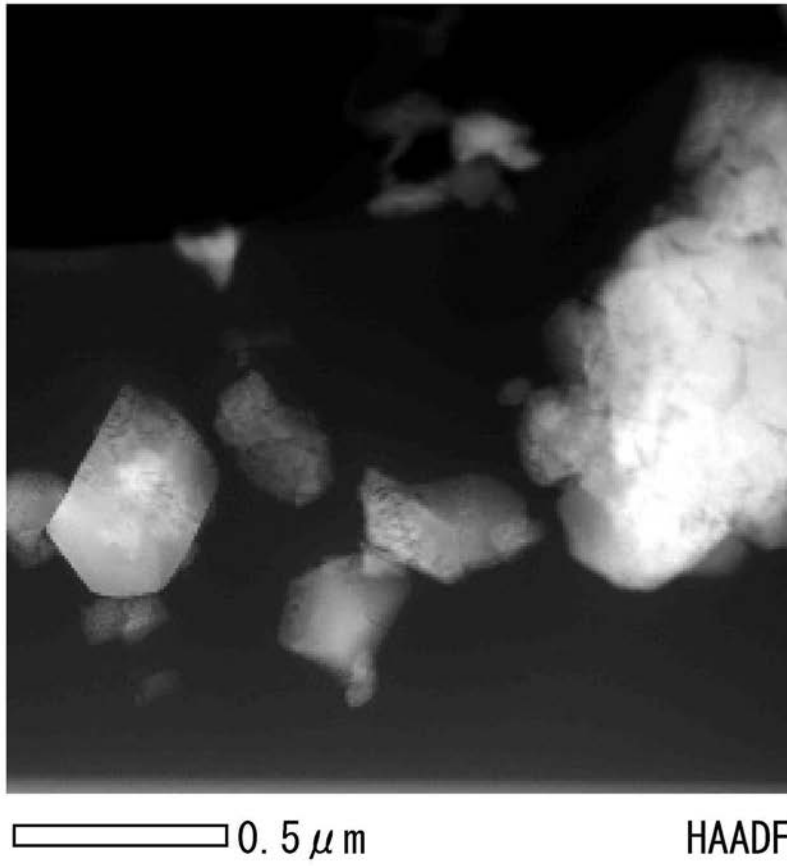
【 図 1 1 】



【 図 1 2 】

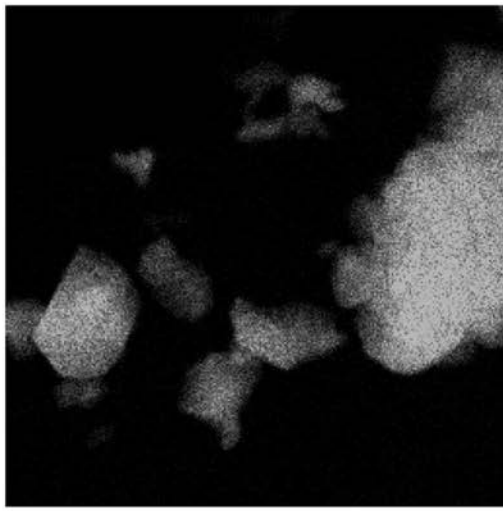


【 図 1 3 】



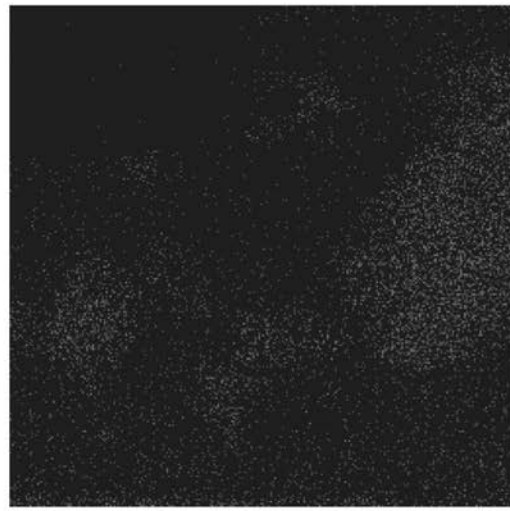
【 図 1 4 】

(a)



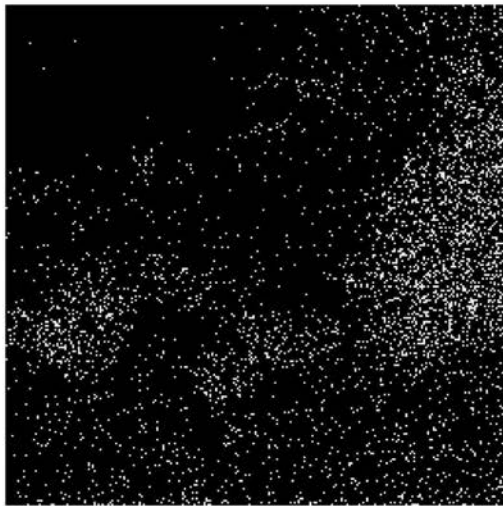
0.5 μ m Mn K

(b)



0.5 μ m Sn L

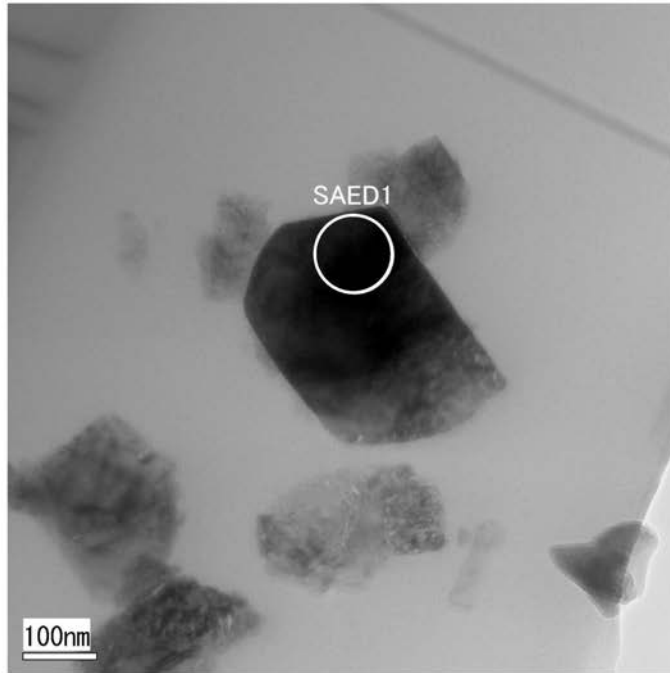
(c)



0.5 μ m Zn K

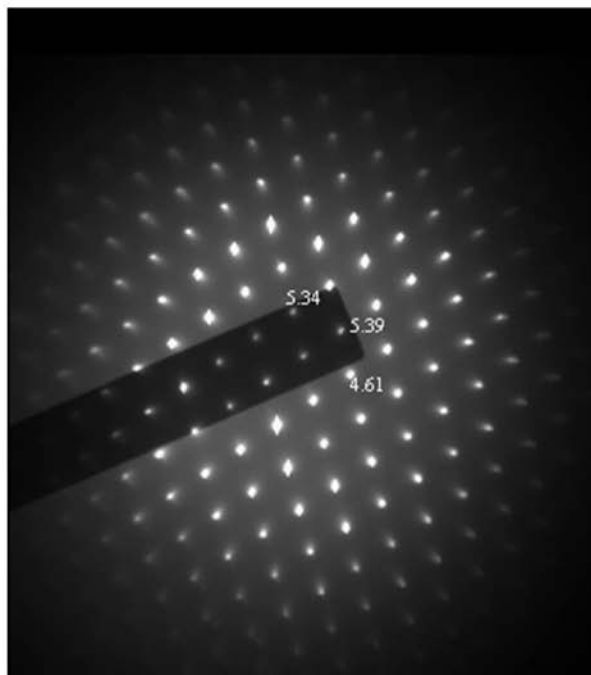
【 図 1 5 】

(a)



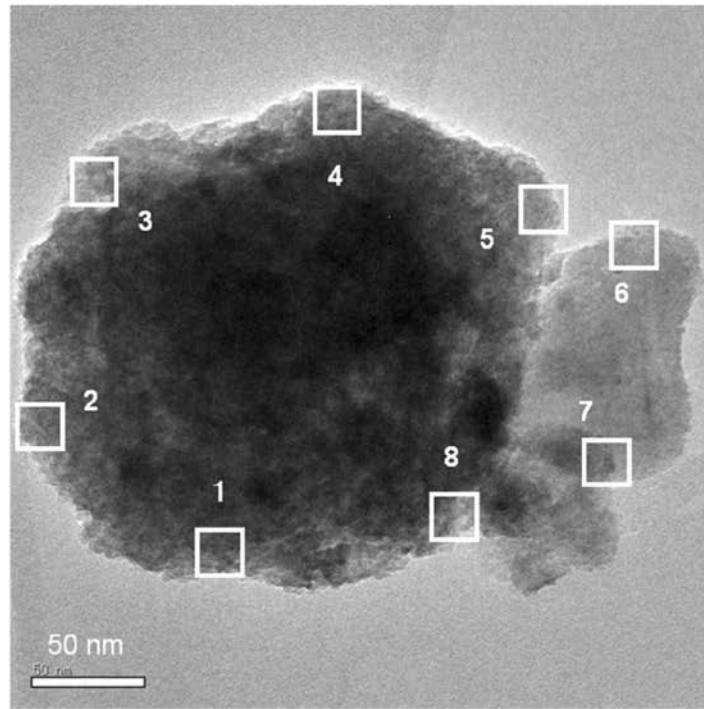
(b)

SAED1

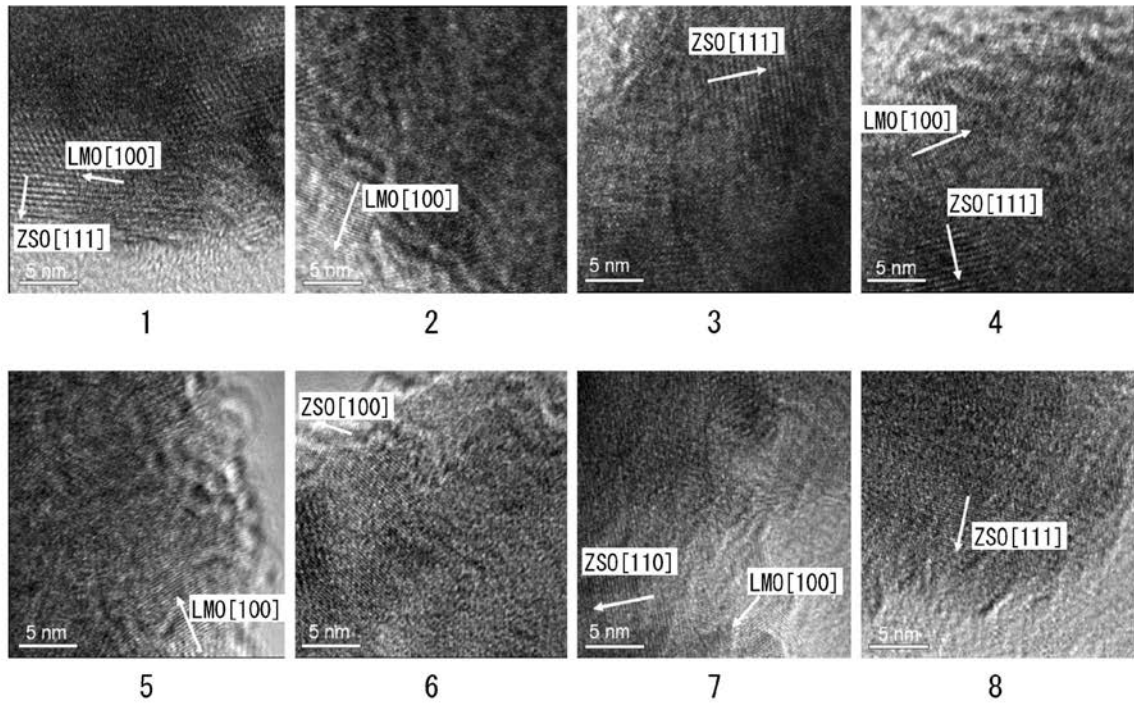


【 図 16 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/36 (2006.01) H 0 1 M 4/36 A

Fターム(参考) 5H050 AA07 BA17 CA09 CB07 FA17 FA19 GA02