(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5642696号
(P5642696)

(45)発行日　平成26年12月17日(2014.12.17)　(24)登録日　平成26年11月7日(2014.11.7)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 4/505	***(2010.01)***	H01M	4/505	
H01M 4/525	***(2010.01)***	H01M	4/525	
C01G 53/00	***(2006.01)***	C01G	53/00	A

請求項の数 12　(全 11 頁)

(21)出願番号	特願2011-537400 (P2011-537400)
(86)(22)出願日	平成21年11月23日 (2009.11.23)
(65)公表番号	特表2012-510139 (P2012-510139A)
(43)公表日	平成24年4月26日 (2012.4.26)
(86)国際出願番号	PCT/SG2009/000441
(87)国際公開番号	WO2010/059134
(87)国際公開日	平成22年5月27日 (2010.5.27)
審査請求日	平成24年9月4日 (2012.9.4)
(31)優先権主張番号	61/200,057
(32)優先日	平成20年11月24日 (2008.11.24)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　507421865
ナショナル　ユニヴァーシティ　オブ　シンガポール
シンガポール，　シンガポール　１１９０７７，　ローワー　ケント　リッジ　ロード　２１
(74)代理人　100092093
弁理士　辻居　幸一
(74)代理人　100082005
弁理士　熊倉　禎男
(74)代理人　100084663
弁理士　箱田　篤
(74)代理人　100093300
弁理士　浅井　賢治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高い電流密度でのサイクル性能が改善された電池用カソード材料

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

第１端子と第２端子とを含む電池であって、

前記第１端子が、ルテニウムでドープしたリチオ化酸化マンガンを含み、

前記リチオ化酸化マンガンが、リチウム、マンガン及びニッケルを含み、且つ、スピネル結晶構造を有し、且つ

前記ルテニウムが、前記リチオ化酸化マンガン中のリチウム原子及び／又はニッケル原子と部分的に置き換わっている、前記電池。

【請求項２】

前記リチオ化酸化マンガンが、式$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$、ここで、ｘは、０．０００１～０．１６６６の範囲の数である、で表されるスピネル結晶構造を有する、請求項１に記載の電池。

【請求項３】

前記リチオ化酸化マンガンが、式$Li_{1-4x}Ru_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、ここで、ｘは、０．０００１～０．１２５の範囲の数である、で表されるスピネル結晶構造を有する、請求項１に記載の電池。

【請求項４】

前記リチオ化酸化マンガンが、式$LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$、ここで、ｘは、０．０００１～０．２５の範囲の数である、で表されるスピネル結晶構造を有する、請求項１に記載の電池。

【請求項５】
請求項１～４のいずれか１項に記載のリチオ化酸化マンガンの合成方法であって、
リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、およびルテニウム化合物を混合して混合物を得るステップ、ここで、前記各化合物の量は、リチオ化酸化マンガンが電荷中性であるように選択される、と、
前記混合物をか焼するステップと、
前記か焼した混合物を焼成するステップと、
を含む前記方法。
【請求項６】
前記リチウム化合物が、Li_2CO_3、Li_2O、ＬｉＯＨ、ならびにリチウムおよび少なくとも別の元素を含む化合物からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。
【請求項７】
前記ニッケル化合物が、ＮｉＯ、$NiCO_3$、$Ni(OH)_2$、ならびにニッケルおよび少なくとも別の元素を含む化合物からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。
【請求項８】
前記マンガン化合物が、MnO_2、$Mn(OH)_4$、ならびにマンガンおよび少なくとも別の元素を含む化合物からなる群から選択される、請求項５に記載の方法。
【請求項９】
前記ルテニウム化合物が、RuO_2、またはルテニウムおよび少なくとも別の元素を含む化合物である、請求項５に記載の方法。
【請求項１０】
前記か焼および前記焼成が、前記混合物の断続的な粉砕と共に行われる、請求項５に記載の方法。
【請求項１１】
前記か焼が、２００～７００℃の範囲の温度で、１～５０時間の範囲の時間にわたり行われる、請求項５に記載の方法。
【請求項１２】
前記焼成が、６００～１４００℃の範囲の温度で１～５０時間の範囲の時間にわたり行われる、請求項５に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本出願は、電池用カソード材料、より具体的には、高い動作電圧および高い電流密度でのカソード材料のサイクル性能を大きく強化するために、リチウムイオンおよびリチウム充電式電池のカソード端子に使用されるスピネル結晶構造を有する、ルテニウム（Ｒｕ）でドープしたリチオ化酸化マンガン材料に関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウム含有量の高い電池は、電気化学的電源として、現代生活において大規模に使用されている。リチウム電池には２つのタイプがある。すなわち１次リチウム電池および２次電池である。リチウムイオン２次電池は、携帯電話、ラップトップおよび現代の他の電化製品において広く使用されてきた。
典型的な充電式リチウムイオン電池のカソードには、例えば、炭素がアノード材料として使用された場合、高い電位差でリチウムを可逆的にインターカレート／デインターカレートすることができる遷移金属酸化物材料が使用されている。１９９０年にＳｏｎｙ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎから発表された最初の市販のリチウムイオン電池は、カソード材料として$LiCoO_2$を使用したが、$LiCoO_2$は、９０％を超えるリチウムイオン電池で使用され続けている。$LiCoO_2$はよく整った層状の結晶構造を有し、この結晶構造は調製が簡単で、高速および可逆的リチウムインターカレーションを可能にする。しかし、$LiCoO_2$は、熱安定性に乏しく、有毒であるため、例えば、良い性能と共に、安定性

、経済性、環境への配慮が電池に要求される、電気式およびハイブリッド車などの大きなサイズの電池の用途には不適切とされている。

【０００３】

層状構造の$LiCoO_2$の代わりとなるための、他のカソード材料が長年にわたり開発されてきた。これら他のカソード材料は、スピネル結晶構造を有するカソード材料と、オリビン結晶構造を有するカソード材料とに分けられる。オリビン結晶構造を有する典型的なカソード材料、例えば、$LiFePO_4$は、約１７０ｍＡｈ／ｇという高い理論的な容量、低コストおよび非毒性を有する。しかし、このタイプのカソード材料は、電子伝導率に乏しく、その使用が、高い充電／放電速度の用途、例えば、ハイブリッド車に限られてしまう。オリビンリチウム系カソード材料の伝導率を改善するために、多くの方法が研究されてきた。例えば、$LiFePO_4$粒子を、薄い炭素層でコーティングするか、またはある金属カチオンでドープし、ナノサイズのカソード粒子を合成した。これらの方法は導電率を改善した。

【０００４】

スピネル結晶構造を有する酸化マンガンは、コバルトと比較して、より低いコストおよびより低い毒性を提供し、過充電した場合、より安全なことが実証されている。スピネル結晶構造を有する、最も調製が簡単なリチオ化酸化マンガンは、$LiMn_2O_4$である。$LiMn_2O_4$は、３次元チャネルを含み、このチャネルがリチウム拡散を可能にする。リチオ化酸化マンガンは、高い動作電圧（約４．２Ｖ）を有するが、$LiCoO_2$の容量よりも容量が低く、リチウムインターカレーション／デインターカレーションの間のＪ－Ｔ歪みが原因で安定性が低い。この性能を改善するため、$LiMn_2O_4$を、Ｃｒ、ＮｉおよびＣｕなどの遷移金属でドープしてきたが、これらの中で、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$は、約１４７ｍＡ／ｇの相対的な高電流密度未満において、より高い動作電圧（約４．５～４．７Ｖ）、大容量（約１４７ｍＡｈ／ｇ）および比較的に良いサイクル性能を示す。リチオ化ニッケル酸化マンガンのナノサイズ粒子を合成して、リチウム拡散をより容易にし、リチオ化ニッケル酸化マンガンを金属カチオンでドープして、その構造上の安定性を改善し及びその伝導率を強化することによって、高電流密度でのリチオ化ニッケル酸化マンガンの電気化学的性能をさらに最適化するように多大な努力がなされてきた。しかし、これらの改善は、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$の構造上の安定性および伝導率をハイブリッド車に適切なものにするために有効ではなかった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$は、高い動作電圧が要求される用途、特にハイブリッド車に有望なカソード材料である。しかし、高電流密度での$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$のサイクル性能は、その構造上の不安定さおよび限られた伝導率が原因となり、乏しい。本発明は一態様において、Ｒｕドーピングにより、高電流密度での$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$のサイクル性能を改善する方法を有利に提供する。

本発明の目的は、電池での使用のための新規なカソード材料を開発することである。本発明による新規な材料の一例は、スピネル構造を有する、ルテニウム（Ｒｕ）でドープした$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$カソード材料を開発することである。Ｒｕは、＋２から＋８に及ぶ大きい酸化状態を有する金属である。本発明の別の目的は、高電流密度で良い電気化学的特性を示すＲｕでドープした$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$カソード材料の粉末を生成することである。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明による電池は、第１端子および第２端子を含み、この中で、第１端子は、ルテニウムでドープしたリチオ化酸化マンガンから作製され、リチオ化酸化マンガンは、リチウムおよびマンガンを含み、スピネル結晶構造を有する。その好ましい形態において、そのルテニウムでドープしたリチオ化酸化マンガンは、遷移金属をさらに含み、この遷移金属

は、Ｃｒ、Ｎｉ、Ｃｕからなる群から選択されてもよい。ルテニウムは、結晶構造内の遷移金属に対する位置、結晶構造内のリチウムに対する位置、ならびに結晶構造内の遷移金属の位置およびリチウムに対する位置のうちの１つに存在してもよい。ルテニウムは、本発明で使用する場合、2^+から8^+の原子価を有し得る。

一実施形態では、ニッケルが該遷移金属であり、ルテニウムが、結晶構造内のニッケル位置に存在し、式$Li[Li_{(C-2)x}Ru_xNi_{0.5-(C-1)x}]Mn_{1.5}O_4$（式中、ｘは、０．０００１～０．５／（Ｃ－１）の範囲の数であり、Ｃは、ルテニウムの原子価である）を有する。したがって、原子価4^+のルテニウムに対して、ｘは、０．０００１～０．１６６６の範囲となり得る。

【０００７】

別の実施形態において、ニッケルが該遷移金属であり、ルテニウムが、結晶構造内のリチウム位置に存在し、式$Li_{1-Cx}Ru_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（式中、ｘは、０．０００１～０．５／Ｃの範囲の数であり、Ｃは、ルテニウムの原子価である）を有する。したがって、原子価4^+のルテニウムに対して、ｘは、０．０００１～０．１２５の範囲となり得る。

さらに別の実施形態において、ニッケルが該遷移金属であり、ルテニウムが、結晶構造内のニッケル位置に存在し、式$LiRu_xNi_{0.5-(cx/2)}Mn_{1.5}O_4$（式中、ｘは、０．０００１～１／Ｃの範囲の数であり、Ｃは、ルテニウムの原子価である）を有する。したがって、原子価4^+のルテニウムに対して、ｘは、０．０００１～０．２５の範囲となり得る。

【０００８】

本発明による材料の合成の方法は、リチウム化合物、遷移金属化合物、マンガン化合物、およびルテニウム化合物を混合することによって混合物を得るステップと、この混合物をか焼するステップと、このか焼した混合物を焼成するステップとを含む。リチウム化合物は、Li_2CO_3、Li_2O、およびＬｉＯＨからなる群から選択することができ、遷移金属化合物は、ＮｉＯ、$NiCO_3$、および$Ni(OH)_2$からなる群から選択することができ、マンガン化合物は、MnO_2、および$Mn(OH)_4$からなる群から選択され、ルテニウム化合物は、RuO_2である。ルテニウムでドープされたリチオ化酸化マンガンが、電荷中性となるように各化合物の量を選択する。か焼は、２００～７００℃の範囲のか焼温度で、１～５０時間の範囲の時間にわたり行うことができる。焼成は、６００～１４００℃の範囲の焼成温度で、１～５０時間の範囲の時間にわたり行うことができる。か焼および焼成は、混合物を断続的に粉砕しながら行うことが好ましい。

【０００９】

本発明の他の特徴および利点は、付随する図面を参照している以下の本発明の説明から明らかとなる。

【図面の簡単な説明】

【００１０】

【図１Ａ】か焼および焼成工程前の、Ｒｕでドープした$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$粉末系のＸ線回折（ＸＲＤ）スペクトルを示す。

【図１Ｂ】か焼および焼成工程後の、Ｒｕでドープした$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$粉末系のＸ線回折（ＸＲＤ）スペクトルを示す。

【図２Ａ】$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$に対する走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）の結果を示す。

【図２Ｂ】$Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$に対する走査電子顕微鏡の結果を示す。

【図２Ｃ】$LiNi_{0.4}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$に対する走査電子顕微鏡の結果を示す。

【図３】異なる温度で測定した$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$および$Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$の導電率に関するデータを示す。

【図４】高い電流密度１４７０ｍＡ／ｇで充電／放電した$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、$Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$および$LiNi_{0.4}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$の容量保持に関するデータを示す。

【図５】２９．４ｍＡ／ｇ（０．２Ｃ）で充電し、異なる電流密度で放電した$LiNi_{0.}$

$_5Mn_{1.5}O_4$、$Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$および$LiNi_{0.4}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$の充放電能に関するデータを示す。
【図６Ａ】－２０℃～４０℃での、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$のＮｙｑｕｉｓｔプロットの比較を示す。
【図６Ｂ】８００℃で１５時間および１０００℃で２時間焼結した、$Li_{1.1}Ni_{0.35}Ru_{0.05}Mn_{1.5}O_4$ペレットのＮｙｑｕｉｓｔプロットの比較を示す。
【図７】Ｒｕ濃度の増加に伴い、電子伝導率が増加することを示す導電率測定に関するデータを開示している。
【図８】高い電流密度１４７０ｍＡ／ｇで充電／放電した$Li_{0.88}Ru_{0.03}Ni_{0.5}Mn_{1.5}O_4$の容量保持に関するデータを示す。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
典型的な電池は、第１端子（例えばカソード端子）および第２端子（例えばアノード端子）を含む。本発明によると、電池の第１カソード端子は、ルテニウムでドープした、スピネル結晶構造を有するリチオ化酸化マンガン（$LiMn_2O_4$）から作製される。本発明によるリチオ化酸化マンガンは、クロム（Ｃｒ）、ニッケル（Ｎｉ）、または銅（Ｃｕ）などの遷移金属でドープされているのが好ましく、この中で、ルテニウム原子は、結晶構造内においてリチウム原子で占有されていたはずの位置（すなわちリチウム原子を部分的に置き換えている）、結晶構造内において遷移金属で占有されていたはずの位置（すなわち遷移金属を部分的に置き換えている）、または結晶構造内においてリチウム原子で占有されていたはずの位置および遷移金属で占有されていたはずの位置（すなわちリチウム原子を部分的に置き換え、遷移金属を部分的に置き換えている）に存在する。したがって、代表的な一実施形態では、ニッケルは、遷移金属として使用され、ルテニウムは、リチオ化酸化マンガンの結晶構造内のリチウム位置、またはリチオ化酸化マンガンの結晶構造内のニッケル位置、またはこれら両方の位置を占有することができる。ルテニウムは、本発明で使用する場合、2^+から8^+の原子価を有し得る。
【００１２】
$Li[Li_{(C-2)x}Ru_xNi_{0.5-(C-1)x}]Mn_{1.5}O_4$（式１）は、式に対して本発明による一材料系に対する式である（式中、ｘは、０．０００１～０．５／（Ｃ－１）の範囲の数であり、Ｃは、ルテニウムの原子価である）。この材料系において、ルテニウム含有量は、ドーピング後の全イオン含有量が、結果として電荷中性となるように選択されるべきであることに留意されたい。したがって、原子価4^+のルテニウムに対して、ｘは、０．０００１～０．１６６６の範囲であってよく、この式は、$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$と書き換えることができる。式１による材料系では、ニッケル原子は、部分的にルテニウムで、部分的にリチウム原子で置き換えられていることに留意されたい。
【００１３】
$LiRu_xNi_{0.5-(Cx/2)}Mn_{1.5}O_4$（式２）は、結晶構造内で、ルテニウムが、ニッケル原子を置き換えている材料系に対する別の式である。式２では、ｘは、０．０００１～１／Ｃの範囲の数であり、Ｃは、ルテニウムの原子価である。したがって、原子価4^+のルテニウムに対して、ｘは、０．０００１～０．２５の範囲であってよい。この例では、ルテニウムは、材料系で、部分的にニッケルイオンを置き換えている。
$Li_{1-Cx}Ru_xNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$（式３）は、結晶構造でルテニウムが、リチウムを部分的に置き換えている材料系に対する式である。式３では、ｘは、０．０００１～０．５／Ｃの範囲の数であり、Ｃは、ルテニウムの原子価である。したがって、原子価4^+のルテニウムに対して、ｘは、０．０００１から０．１２５の範囲であってよい。
【００１４】
上に列挙した各例において、ニッケルまたはリチウムのいずれかの含有量は、ルテニウム含有量に応じて変わることに留意されたい。しかし、酸化マンガン含有量は変わらない。したがって、各式は、（Ａ）$Mn_{1.5}O_4$（式中、Ａは、$Li_{1+(C-2)x}Ru_xNi_{0.5-(C-1)x}$、$LiRu_xNi_{0.5-(Cx/2)}$および$Li_{1-Cx}Ru_xNi_{0.5}$のうちの１つである）と書き

換えることができる。開示した例は、一般式$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$を有するスピネル結晶構造に基づくが、場合によってはO_4が$O_{(4-a)}$（式中、ａは、０より大きく、ＭｎおよびＮｉは、4^+および2^+の原子価を有していなくてもよい）となり得ることに留意されたい。したがって、化合物は、$Mn_{(1.5-b)}$および$Ni_{(0.5-c)}$（式中、ｂおよびｃは、０より大きい数である）を含んでもよい。当業者であれば、Ｍｎおよび／またはＮｉの含有量が変わった場合、化合物の化学組成を表す式もこれに応じて変わらなければならず、例として本明細書中に開示されている式と必ずしも一致しないこともあることを理解されよう。

【００１５】

本発明による材料の合成方法は、リチウム化合物、ニッケル化合物、マンガン化合物、およびルテニウム化合物を混合することによって、混合物を得るステップと、この混合物をか焼するステップと、このか焼した混合物を焼成するステップとを含む。か焼および焼成は、断続的に中断することができ、混合物を粉砕にかける。リチウム化合物は、Li_2CO_3、Li_2O、およびＬｉＯＨからなる群から選択でき、ニッケル化合物は、ＮｉＯ、$NiCO_3$、および$Ni(OH)_2$または他のＮｉ含有化合物からなる群から選択でき、マンガン化合物は、MnO_2、および$Mn(OH)_4$または他のＭｎ含有化合物からなる群から選択され、ルテニウム化合物は、RuO_2または他のＲｕ含有化合物である。か焼は、２００～７００℃の範囲のか焼温度で、１～５０時間の範囲の時間の間にわたり行うことができる。好ましい一実施形態において、混合物は、２時間か焼する。焼成は、６００～１４００℃の範囲の焼成温度で、１～５０時間の範囲の時間の間にわたり行うことができる。これらのパラメータにより、前駆体材料が結晶化し、成長して、完全に結晶化したカソード材料を形成するのに十分な加熱エネルギーおよび時間が与えられるはずである。

ドープを行っても、材料が電荷中性となるようにルテニウム含有量を選択するべきであることに留意されたい。

【００１６】

混合物用の化合物は、金属酸化物であることが好ましいが、他の化合物でもよいことに留意されたい。さらに、混合は、ボールミル、共沈殿、ゾルゲルまたはＰｅｃｈｉｎｉ方法で行うことができ、混合は、均一に分布した粉末が形成するのに十分な時間にわたり行われる。したがって、例えば、金属酸化物前駆体／化合物は、ルテニウムカチオンの酸化物と共に、最初に混合することができる。ある程度の均一性を達成するために、混合物は、約１から３時間ボールミルにかけるか、または別法として１から２４時間、一定の撹拌下で適切な溶媒中に溶解することが好ましい。全前駆体は、好ましくはボールミルに少なくとも１時間かけるか、または一定の撹拌下、少なくとも１時間溶液中に溶解することによって、少なくともある程度の均一性を達成することが好ましい。

【００１７】

前駆体／化合物の組成を変えることに加えて、か焼温度、焼結温度および滞留時間などの加工パラメータを変えることによって、粉末の特性およびその品質が変化し得る。これらのパラメータは、最適な性能を達成するために有利に制御される。

【実施例】

【００１８】

以下の例は、単に本発明の実施形態を例示するもので、本発明を制限すると決して解釈されるものではない。

【００１９】

例１：Ｎｉの位置でのドープされたＲｕ－式１系および式２系

本例では、Ｃは、４＋であり、これによって、ルテニウム含有量の点から式を、$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$（式１）および$LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$（式２）と書き換えることができる。$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$系（式１）および$LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$系（式２）に関しては、Ｒｕの含有量は、０．０５（ｘ＝０．０５）であった。化学量論的量のＬｉＯＨ、ＮｉＯ、MnO_2およびRuO_2をそれぞれ対応する式１および式２により混合した。混合物を最初に１２０分の間ボールミルにかける

ことによって、粉末混合物を形成した。ボールミルを行った後、６５０℃で３，０００分間か焼を行った。$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$の形成を観察した。図１Ａおよび１Ｂは、固体反応の前と後の$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$粉末系のＸ線回折（ＸＲＤ）スペクトルを示す。図１Ａは、ボールミルした粉末混合物のＸＲＤスペクトルを示し、この中で、ＮｉＯ、MnO_2およびRuO_2の回折ピークが見られる。固体反応後、純粋なＮｉＯ、MnO_2およびRuO_2回折ピークは消え、新しいスピネル型$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$相を検出した。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$および$LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$のミクロ構造が図２Ａ、２Ｂおよび２Ｃに示されている。図２Ａ～２Ｃに見られるように、$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$は、同じ合成条件で比較的に小さい粒度を達成している。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$および$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$の伝導率が図３に示されている。室温での$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$の電気伝導率は、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$のもののおよそ８倍であり、試験した温度の全範囲において、$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$の電気伝導率は、常に$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$のものより数倍高いことを見ることができる。これらの３つのカソード材料の１４７０ｍＡ／ｇでのサイクル性能が図４に示されている。$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$は、数サイクル後、約７０ｍＡｈ／ｇの最大容量に到達し、容量は、５００サイクル後も変化なしでほとんど一定のままである。その一方で、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$系は、約６５ｍＡｈ／ｇの最大容量に到達し、５００サイクル後は４０ｍＡｈ／ｇに急激に低下している。$LiRu_xNi_{0.5-2x}Mn_{1.5}O_4$は、１１１ｍＡｈ／ｇの最高容量をもたらすことができることが示されている。これらの３つの材料系の充放電能を図５にプロットする。この中で、３つの系は、同じ充電速度で、しかし異なる放電速度でサイクルさせた。すべての系の容量は同じであったにもかかわらず、充電速度が、０．５Ｃ未満である際、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$の充放電能は、高い充電速度で急激に低下している。Ｒｕでドープした$Li_{1+2x}Ru_xNi_{0.5-3x}Mn_{1.5}O_4$は、ドープしていない$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$と比較してより低い抵抗を有することが示されている（図６）。図７は、ＤＣ分極を用いた導電率測定を示す。この測定により、導電率は、Ｒｕ濃度の増加と共に増加することが明らかになる。

【００２０】

例２：Ｌｉ位置でドープされたＲｕ－式３系

本例において、ルテニウムは、リチウムイオンの部位でドープし、あるリチウムイオン空格子の生成をもたらしている。対応する式３に従い、化学量論的量のＬｉＯＨ、ＮｉＯ、MnO_2およびRuO_2を混合した。この混合物を最初に１２０分間ボールミルにかけることによって、粉末混合物を形成する。ボールミルを行った後、６５０℃で３，０００分間か焼を行った。ルテニウムイオンによるリチウムイオンの部分的な置換が原因で、低い充電および放電速度で容量がわずかに減少している。しかし、１ＯＣ（１４７０ｍＡ／ｇ）の高い充電および放電速度では、その容量は、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$のものより高い（図８）。加えて、１ＯＣ速度でほとんど容量の消失がない。

【００２１】

前述の例は、リチオ化ニッケル酸化マンガンベースの材料系に関するが、当業者であれば、本発明の原理は、ルテニウムドーピングを適用し得る他のカソード材料系にも適用できることが理解されよう。

【００２２】

本発明は、その特定の実施形態と関連して記載されているが、多くの他の変更および修正ならびに他の使用が、当業者には明らかとなろう。したがって、本発明は、本明細書中の特定の開示ではなく、付随する特許請求の範囲のみにより限定されることが好ましい。

【図１Ａ】

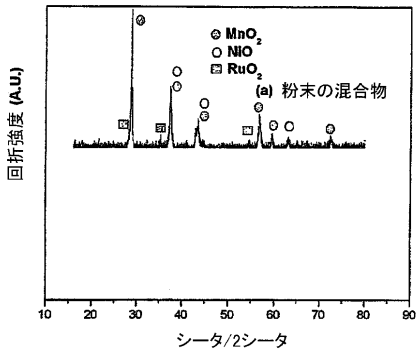

Fig. 1A

【図１Ｂ】

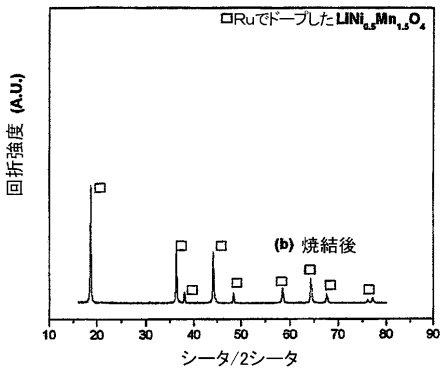

Fig. 1B

【図２Ａ】

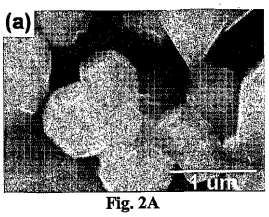

Fig. 2A

【図２Ｂ】

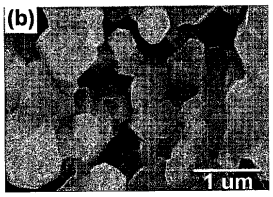

Fig. 2B

【図２Ｃ】

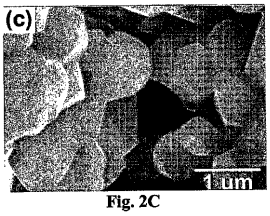

Fig. 2C

【図３】

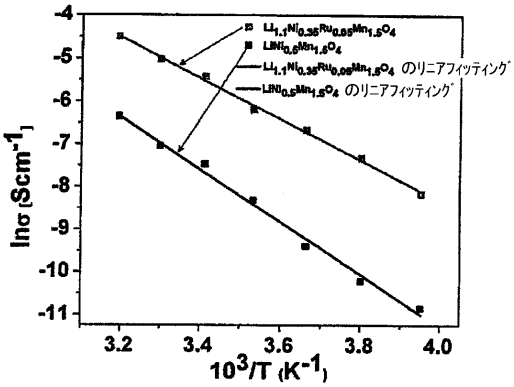

Fig. 3

【図４】

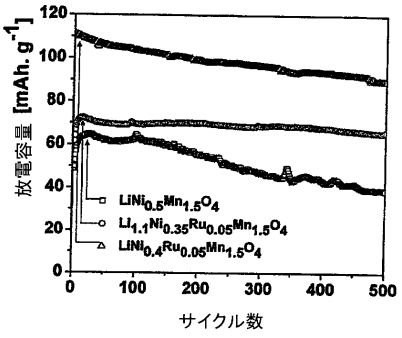

Fig. 4

【図５】

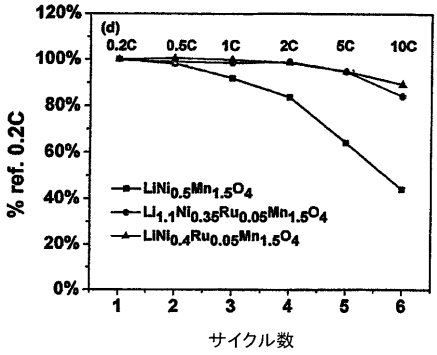

Fig. 5

【図６Ａ】

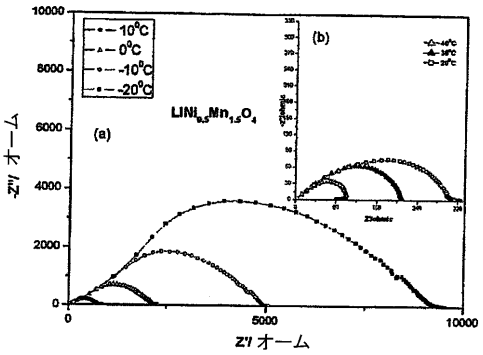

Fig. 6A

【図６Ｂ】

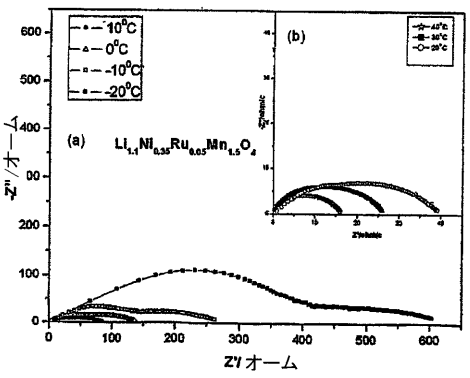

Fig. 6B

【図７】

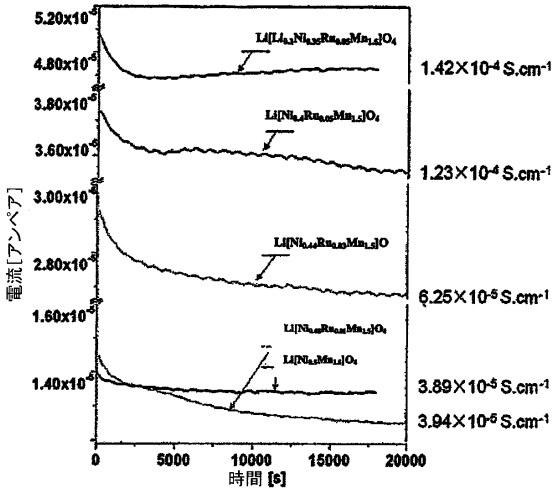

Fig. 7

【図８】

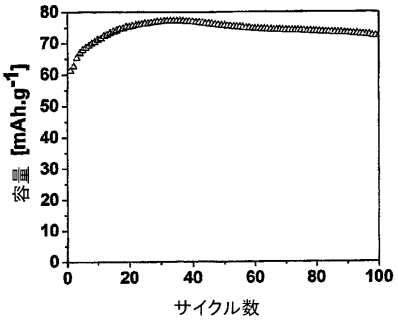

Fig. 8

フロントページの続き

(74)代理人 100119013
弁理士 山崎 一夫
(74)代理人 100123777
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100117352
弁理士 大塚 裕子
(72)発明者 ルー リー
シンガポール １１９０７７ シンガポール ロウアー ケント リッジ ロード ２１ ナショナル ユニヴァーシティー オブ シンガポール ファカルティ オブ エンジニアリング デパートメント オブ メカニカル エンジニアリング内
(72)発明者 ライ マン オン
シンガポール １１９０７７ シンガポール ロウアー ケント リッジ ロード ２１ ナショナル ユニヴァーシティー オブ シンガポール ファカルティ オブ エンジニアリング デパートメント オブ メカニカル エンジニアリング内
(72)発明者 ワン ハイロン
シンガポール １１９０７７ シンガポール ロウアー ケント リッジ ロード ２１ ナショナル ユニヴァーシティー オブ シンガポール ファカルティ オブ エンジニアリング デパートメント オブ メカニカル エンジニアリング内
(72)発明者 シア フイ
シンガポール １１９０７７ シンガポール ロウアー ケント リッジ ロード ２１ ナショナル ユニヴァーシティー オブ シンガポール ファカルティ オブ エンジニアリング デパートメント オブ メカニカル エンジニアリング内

審査官 冨士 美香

(56)参考文献 特開２００５－３２２４８０（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－１４９９９５（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１５３３６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１３４７２３（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１０４８２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－００７３３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１２２２９９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－００６７４７（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－３２８８１５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２６０４３２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｍ ４／５０５
Ｃ０１Ｇ ５３／００
Ｈ０１Ｍ ４／５２５