(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2010-521395
(P2010-521395A)
(43)公表日　平成22年6月24日(2010.6.24)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
C01B 25/45	(2006.01)	C01B	25/45	Z	5H050
H01M 4/58	(2010.01)	H01M	4/58	101	

審査請求 未請求　予備審査請求 未請求　（全 19 頁）

(21)出願番号	特願2009-553179 (P2009-553179)
(86)(22)出願日	平成20年3月12日 (2008.3.12)
(85)翻訳文提出日	平成21年9月1日 (2009.9.1)
(86)国際出願番号	PCT/FR2008/000322
(87)国際公開番号	WO2008/132336
(87)国際公開日	平成20年11月6日 (2008.11.6)
(31)優先権主張番号	0701847
(32)優先日	平成19年3月14日 (2007.3.14)
(33)優先権主張国	フランス(FR)

(71)出願人　502142323
コミサリア、ア、レネルジ、アトミク－セーエーアー
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
フランス国　７５０１５　パリ，バティモン　“ル　ポナン　デ”，リュ　ルブラン，２５
(74)代理人　100075812
弁理士　吉武　賢次
(74)代理人　100088889
弁理士　橘谷　英俊
(74)代理人　100082991
弁理士　佐藤　泰和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＬｉＭＰＯ４化合物の合成方法、及び、この化合物のリチウム蓄電池（ｓｔｏｒａｇｅｂａｔｔｅｒｙ）の電極材料としての使用

(57)【要約】
ＬｉＭＰＯ$_4$化合物は、３５０℃以下の温度の下において、硝酸リチウムのようなリチウムの原料と、化学式ＸＭＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏで示される化合物と、の反応によって合成され、Ｘは、－ＮＨ$_4$、及び、－Ｈから選択されるラジカルを示し、及び、Ｍは、Ｃｏと、Ｎｉと、Ｍｎと、から選択される遷移金属である。さらに、ＸＭＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏ化合物は、２つの前駆体の間の反応の期間に現れる小片の形状である、特有な形態を有する。従って、合成されたＬｉＭＰＯ$_4$化合物は、有利には、リチウム蓄電池のための電極の活性材料として用いられる。

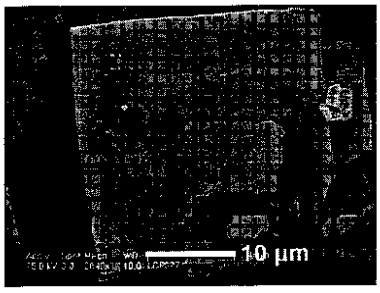


Fig. 4

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＬｉＭＰＯ$_4$化合物、又は、その誘導体の１つの合成方法であって、Ｍは、Ｃｏ、Ｎｉ、及び、Ｍｎからなる群から選択される遷移金属であり、
前記合成方法は、少なくとも１つのステップを備え、前記ステップは、３５０℃以下の温度の下においての、硝酸リチウムと、ＸＭＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏ、又は、その誘導体の１つによって形成された固体状の前駆体と、の反応を含み、－Ｘは、－ＮＨ$_4$、及び、－Ｈから選択されるラジカルを示し、及び、ｎは、ＸＭＰＯ$_4$エンティティと会合する水分子の数を示す、
ことを特徴とするＬｉＭＰＯ$_4$化合物、又は、その誘導体の１つの合成方法。
【請求項２】
前記温度は、約３００℃であることを特徴とする請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記固体状の前駆体と前記硝酸リチウムとの間の前記反応は、空気中、又は、不活性雰囲気中、で行われることを特徴とする請求項１又は２に記載の方法。
【請求項４】
前記固体状の前駆体と前記硝酸リチウムとの間の前記反応の期間は、１時間から２時間半の間である、ことを特徴とする請求項１から３のいずれか１つに記載の方法。
【請求項５】
前記固体状の前駆体と前記硝酸リチウムとの間の前記反応は、過剰なリチウムを用いて行われることを特徴とする請求項１から４のいずれか１つに記載の方法。
【請求項６】
前記固体状の前駆体と前記硝酸リチウムとの間の前記反応の後に、前記ＬｉＭＰＯ$_4$化合物、又は、その誘導体の１つを単離する分離ステップが続く、ことを特徴とする請求項１から５のいずれか１つに記載の方法。
【請求項７】
前記分離ステップは、約５０℃から約１００℃の間である温度の下において、前記固体状の前駆体と前記硝酸リチウムとの間の前記反応によって得られた生成物を、蒸留水によって洗浄し、及び、洗浄によって得られた化合物を空気によって乾燥する、ものであることを特徴とする請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記固体状の前駆体は、前記遷移金属Ｍを含む第１の水溶性試薬を、リンを含む第２の水溶性試薬を含む水溶液に加えた際の沈殿により、及び、次いで、その沈殿物を回収し、及び、乾燥させることによって、得られる、ことを特徴とする請求項１から７のいずれか１つに記載の方法。
【請求項９】
前記第１試薬は、前記遷移金属Ｍの酢酸塩と、シュウ酸塩と、硝酸塩と、から選択されることを特徴とする請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
前記第２試薬は、（ＮＨ$_4$）$_2$ＨＰＯ$_4$と、ＮＨ$_4$Ｈ$_2$ＰＯ$_4$と、から選択されることを特徴とする請求項８又は９に記載の方法。
【請求項１１】
ＬｉＭＰＯ$_4$化合物、又は、その誘導体の１つであって、Ｍは、Ｃｏと、Ｎｉと、Ｍｎと、からなる群から選択される遷移金属であり、
前記ＬｉＭＰＯ$_4$化合物、又は、前記その誘導体の１つは、５ｍ^2・ｇ$^{-1}$以上のＢＥＴ法による比表面積を示し、且つ、小片により形成されるほとんど凝集していない粒子からなる、ことを特徴とする化合物。
【請求項１２】
前記小片は、実質的に、長方形、又は、正方形の断面を有し、且つ、その厚さが、約１０ｎｍから約１μｍの間である、ことを特徴とする請求項１１に記載の化合物。

【請求項１３】
前記化合物は、多孔質である、ことを特徴とする請求項１１又は１２に記載の化合物。
【請求項１４】
請求項１１から１３のいずれか１つに記載の化合物の、リチウム蓄電池のための電極の活性材料としての使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、$LiMPO_4$化合物、及び、それらの誘導体（derivative）に関するものであり、Mは、コバルト、ニッケル、マンガンからなる群から選択される遷移金属(transition metal)である。本発明は、この化合物のリチウム蓄電池の電極材料としての使用と、この化合物の合成と、に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
リチウム蓄電池は、自立型電源(autonomous power source)、詳細には、携帯用機器（portable equipment）として、ニッケル－カドミニウム（Ｎｉ-Ｃｄ）、又は、金属ニッケル－水素化物（Ｎｉ-ＭＨ）電池、に対して、取って代わろうとしている。この傾向は、リチウム蓄電池のパフォーマンスが進歩し続けることによって、説明することができ、その進歩は、リチウム蓄電池に、Ｎｉ-Ｃｄ、及び、Ｎｉ-ＭＨの電池のものと比べて、実質的に高い、質量エネルギー密度（Mass energy density）と、体積エネルギー密度(Volume energy density)と、を与えるものである。従って、Ｌｉイオンタイプである最初のリチウム蓄電池は、約８５Ｗｈ／ｋｇの質量エネルギー密度を有していたが、現在では、約２００Ｗｈ／ｋｇの質量エネルギー密度を得ることが可能となっている。比較として、Ｎｉ-ＭＨ蓄電池とＮｉ-Ｃｄ蓄電池とは、それぞれ、質量エネルギー密度として、１００Ｗｈ/ｋｇと５０Ｗｈ/ｋｇとを有する。
【０００３】
現在市販されているリチウム蓄電池に用いられる活性材料（active material）は、正電極用として、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、酸化混合物Ｌｉ（Ｎｉ，Ｃｏ，Ｍｎ，Ａｌ）O_2といった層状化合物（lamellar compound）、又は、$LiMn_2O_4$の構成(composition)と近い構成を有するスピネル（spinelle）構造の化合物、である。負電極は、通常、炭素（黒鉛、コークス等）から、又は、可能であれば、$Li_4Ti_5O_{12}$スピネルから、又は、リチウムの合金（Ｓｎ、Ｓｉ等）から形成された金属から、作製される。これらの化合物の、論理的な単位質量あたりの能力(capacity)と、実験的（practical）な単位質量あたりの能力と、は、約４ボルトの金属リチウムに対しての動作電圧（operation voltage）において、$LiCoO_2$と$LiNiO_2$とは、２７５ｍＡｈ／ｇと１４０ｍＡｈ／ｇとであり、$LiMn_2O_4$は、１４８ｍＡｈ／ｇと１２０ｍＡｈ／ｇとである。
【０００４】
リチウム蓄電池の出現により、様々な世代の正電極材料は、途切れることなく市場に現れている。さらに、新世代のリチウム蓄電池は、ハイブリット、又は、電気による自動車、太陽電池（photovoltaic cell）等の増加する多様な応用のために、既に発展し続けている。しかしながら、増え続けるエネルギー要求（単位質量、及び／又は、単位体積あたりの）に応じるために、さらに良好なパフォーマンスを有する活性リチウム挿入材料（active lithium insertion material）を用いることは、必要不可欠である。
ここ数年間においては、XO_n^{m-}タイプのポリアニオン・エンティティ（polyanionic entity）から構成され、Ｘは、Ｐ、Ｓ、Ｍｏ、Ｗ等であるような、三次元構造（three-dimensional structure）材料は、リチウム蓄電池の分野では、実際に興味深いものとなっており、さらに詳細には、その構造材料は、カンラン石（olivine）構造のオルトリン酸塩(orthophosphate)であり、その化学式（general formula）は、$LiMPO_4$であって、Ｍは、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、である。
【０００５】

化学式ＬｉＭＰＯ$_4$で示される、４つの化合物においては、リン酸鉄リチウムＬｉＦｅＰＯ$_4$だけが、現在、実験的な要求に応えることが可能であり、それは、リン酸鉄リチウムの実験的比容量（practical specific capacity）が、例えば、１７０ｍＡｈ／ｇという理論値に、近いものであるからである。それでも、この化合物は、Fe^{3+}／Fe^{2+}の電気化学対（electrochemical couple）が実現することに基づいて、Li^{+}／Ｌｉに対するポテンシャル（potential）３．４Ｖにおいて動作し、５８０Ｗｈ／ｋｇの最大比質量エネルギー密度を示す。オルトリン酸マンガンと、オルトリン酸コバルトと、オルトリン酸ニッケルと、は、ＬｉＦｅＰＯ$_4$と同形(isotype）であって、高いリチウムイオンの脱離／挿入（extraction/insertion）ポテンシャルを示すことで知られており、それぞれ、Li^{+}／Ｌｉに対する電圧が、４．１Ｖと、４．８Ｖと、５．１Ｖとである。これらの３つの化合物の理論的比容量は、ＬｉＦｅＰＯ$_4$のものと、近い値である。しかしながら、これらの発展の大きな問題は、実験的な観点のおいては、満足するような実験的比容量値が得られていないこと、である。

【０００６】

例として、M.E.Rabanal らの“Improved electrode characteristics of olivine-LiCoPO$_4$ processed by high energy milling”（Journal of Power Sources、160（2006）523-528）において述べられているように、リチウムは、カンラン石構造のＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物から可逆的に離脱することができ、その際の、リチウムの電気化学的脱離／挿入ポテンシャルは、Li^{+}／Ｌｉに対して、約４．８Ｖであり、且つ、この化合物の理論的比容量は、約１６７ｍＡｈ／ｇである。しかしながら、この文献に述べられたＬｉＣｏＰＯ$_4$の実験的比容量は、比較的貧弱なものであった。さらに、ＬｉＣｏＰＯ$_4$における、リチウムイオンの脱離／挿入の電気化学曲線は、非常に大きな分極（polarization）を示しており、その主な理由は、この材料が、電気による、及び／又は、イオンによる、電気伝導性に乏しいからである。例えば、M. E.Rabanalらの文献によると、最初の放電における比容量は、Ｃ／１０の条件において、低下し（１０４ｍＡｈ／ｇ）、且つ、サイクルの期間に、実験的比容量の急激なロス（loss）が見られる。このＬｉＣｏＰＯ4化合物は、高い温度での固体状態中の反応工程によって得ることができる。Li_2CO_3と、Co_3O_4と、$(NH_4)_2HPO_4$と、の化学量的混合物（stoichiometric mixture）は、粉砕され、３５０℃の空気中で１２時間焼成(calcine)される。冷却後、酸化物の混合物は、ペレット形状になるように加圧され、高い温度（７５０℃）において、空気中で２４時間、アニール（anneal）される。次いで、生成物は、粉砕され、３５０℃の熱処理を9時間行い、最終的に、均一で高純度なＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物となる。

【０００７】

ＬｉＣｏＰＯ$_4$の電気化学的パフォーマンスを、詳細には、電気伝導性を、改善するために、ＬｉＣｏＰＯ$_4$の粒子のサイズを減らし、及び、その粒子の表面に炭素を堆積することは、通常行われることである。従って、M.E.RaBanalらは、ＬｉＣｏＰＯ$_4$の電気伝導を改善するために、すなわち、蓄電池の分極を減らすために、３０分間のミリング（milling）をして、ＬｉＣｏＰＯ$_4$の粒子のサイズを減らし、且つ、多量の炭素（０．８から２０重量％）をその粒子に混ぜる、ことを提案している。

【０００８】

しかしながら、炭素を用いているにもかかわらず、従来の合成工程により用意したＬｉＣｏＰＯ$_4$の電気化学的パフォーマンスは、あまり良いものではない。例えば、Satya Kishoreらの文献“Influence of isovalent ion substitution on the electrochemical performance of $LiCoPO_4$”（Materials Research Bulletin、40（2005）1705-1712）によれば、最初の放電において、１２５ｍＡｈ／ｇであるような、ＬｉＣｏＰＯ$_4$の比容量を得ることができる。このために、非常に多量の炭素（４５重量％）を用いている。しかしながら、１０回の充電／放電サイクルの後には、たった６０ｍＡｈ／ｇしか出力されない。従って、炭素は、最初の放電における初期容量（initial capacity）を増加させることが可能なのであるにもかかわらず、充電／放電サイクルを数回行った後に、得られる実験的比容量は、炭素の存在によって改善されることはない。さらに、多量の炭素は、電極の、

従って、蓄電池の、質量エネルギー密度と、体積エネルギー密度と、に対して、大きな不利益をもたらす。

【０００９】

最終的には、J.Wolfenstineらによる文献“Effect of oxygen partial pressure on the discharge capacity of $LiCoPO_4$”（Journal of Power Sources、144（2005）226-230）において、合成されたＬｉＣｏＰＯ$_4$の放電能力(discharge capacity)に対する効果が述べられており、この化合物は、アルゴン雰囲気中、空気中、又は、酸素中で行われた高い温度での、炭素を含む少なくとも１つの前駆体（precursor）との、固体状態での反応によって、合成される。アルゴン雰囲気中において用意したＬｉＣｏＰＯ$_4$は、良好な電気化学的パフォーマンスを示すが、しかしながら、その値は、低いままである（最初の放電において、約１００ｍＡｈ／ｇである）。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本発明の目的は、電気化学的パフォーマンスの改善を示すような、ＬｉＭＰＯ$_4$化合物、又は、その誘導体の１つである化合物、を得る事ができるような、合成方法を提供することであり、Ｍは、Ｃｏと、Ｎｉと、Ｍｎと、有利にはコバルトと、から選択される遷移金属である。さらに詳細には、本発明の目的は、ＬｉＭＰＯ$_4$化合物、又は、その誘導体の１つである化合物、を得る事ができるような、合成方法を提供することであり、それらの化合物は、弱い分極と、放電における高い出力比容量(output specific capacity)と、を示す。

【００１１】

本発明によれば、下記の請求項によって、この目的を達成することができる。

【００１２】

さらに詳細には、この目的は、以下の方法から達成することができ、この方法は、３５０℃以下の温度において、硝酸リチウムを、ＸＭＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏ、又は、その誘導体の１つ、によって形成された固体状の前駆体と反応させる、少なくとも１つのステップを備え、Ｘは、－ＮＨ$_4$と、－Ｈと、から選択されるラジカルであり、ｎは、ＸＭＰＯ$_4$エンティティ（entity）と会合（associate）する水分子の数を示す。

【００１３】

さらに、本発明の目的は、ＬｉＭＰＯ$_4$化合物、又は、その誘導体の１つを提供することであり、Ｍは、Ｃｏと、Ｎｉと、Ｍｎと、有利にはコバルトと、からなる群から選択される遷移金属であり、この化合物は、従来技術と比べて改善された電気化学的パフォーマンスを有する。

【００１４】

本発明によれば、この目的は、以下の化合物から達成され、この化合物は、ＢＥＴ法による比表面積が、５ｍ^2／ｇ$^{-1}$以上であり、小片（platelet）で形成された、ほとんど凝集（agglomerate）していない粒子からなる。

【００１５】

さらに、本発明の目的は、リチウム蓄電池、及び、好ましくは、Ｌｉイオンタイプのリチウム蓄電池のための電極の活性物質として、このような化合物を用いることである。

【図面の簡単な説明】

【００１６】

【図１】本発明にかかる特有の実施形態によって用意された化学式ＬｉＣｏＰＯ$_4$で示される化合物と、従来技術の合成方法によって用意された化学式ＬｉＣｏＰＯ$_4$で示される化合物との、Ｘ線回折ダイアグラム（X-ray diffraction diagrams）（$\lambda_{CuK\alpha}$）を示すグラフである。

【図２】平面（ａ、ｂ）のおけるＬｉＣｏＰＯ$_4$の結晶構造を示す。

【図３】本発明にかかる特有な実施形態によって得られたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物を１６０倍に拡大にした走査電子顕微鏡による写真。

【図４】本発明にかかる特有な実施形態によって得られたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物を２８４０倍に拡大にした走査電子顕微鏡による写真。
【図５】ＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物の合成で用いられる固体状前駆体ＮＨ$_4$ＣｏＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏを１２１１倍に拡大した走査電子顕微鏡による写真。
【図６】ＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物の合成で用いられる固体状前駆体ＮＨ$_4$ＣｏＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏを１４７８倍に拡大した走査電子顕微鏡による写真。
【図７】本発明にかかる特有な実施形態によって得られたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物と、従来技術によって得られたＬｉＣｏＰＯ$_4$／Ｃ複合材料と、をそれぞれ備える、Ｌｉイオンタイプのリチウム蓄電池の、定電流モード、Ｃ／10条件、且つ、２０℃の下での、充電／放電曲線を示す。
【図８】本発明にかかる特有な実施形態によって得られたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物の場合において、行われたサイクル数に対しての、充電と放電とにおける、比容量の変化を示す。
【図９】本発明にかかる特有な実施形態によって得られたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物を備える、リチウム蓄電池の、定電圧モード、２０℃の下においての、１００ｍＶ／ｈスキャンにおける、サイクル曲線（ポテンシャルに対する比強度（specific intensity））を示す。
【図１０】本発明にかかる特有な実施形態によって得られたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物を備える、リチウム蓄電池の、定電圧モード、２０℃の下においての、１０ｍＶ／ｈスキャンにおける、サイクル曲線（ポテンシャルに対する比強度）を示す。
【図１１】本発明にかかる特有な実施形態によって得られたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物を備える、リチウム蓄電池の、サイクリング・レジーム（cycling regime）に対する、放電における比容量の変化を示す。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
本発明にかかる実施形態についての下記の説明を読むことにより、本発明はより理解され、且つ、他の利点及び特徴が、明らかにされる。下記の説明は、例示であって、本発明を限定するものではない。
【００１８】
特有の実施形態によれば、ＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物は、低い温度での２つの前駆体の反応を起こすことによって、合成され、例えば、その温度は、３５０℃以下の温度であり、有利には、約３００℃であり、例えば、３００℃±１０℃である。
【００１９】
第１の前駆体は、固体状の前駆体であって、コバルトと、PO_4^{3-}ポリアニオン・エンティティと、の両方の原料となる。化学式ＸＣｏＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏで示される化合物によって、形成されている。Ｘは、－ＮＨ$_4$と、－Ｈと、から選択されるラジカル（radical）を示し、ｎは、ＸＣｏＰＯ$_4$エンティティと会合する水分子の数を示している。さらに詳細には、ｎは、０から９の間であり、好ましくは、０から２の間である。さらに、第１の前駆体は、小片形状の特有な形態を有する。小片形状とは、平らな塊（volume）であり、例えば、１次元を示す塊であり、さらに詳細には、その厚さは、他のディメンション（dimension）よりも小さい。そのような塊の断面は、好ましくは、正方形、又は、長方形である。
【００２０】
第１の前駆体は、有利には、コバルトを含む第１の水溶性試薬を、リン系（phosphorus-base）の第２の水溶性試薬を含む水溶液に、加えた際の、沈殿によって得ることができる。第１の試薬は、有利には、酢酸コバルトと、シュウ酸コバルトと、硝酸コバルトと、から選択され、一方、第２の試薬は、（ＮＨ$_4$）$_2$ＨＰＯ$_4$と、ＮＨ$_4$Ｈ$_2$ＰＯ$_4$と、から選択される。固体状の第１の前駆体は、例えば、リンを含む水溶液に、コバルトを含む水溶液を一滴ずつ(drop by drop)加えることによって、得られる。２つの水溶液の間の反応は、沈殿物(precipitate)を生成し、その沈殿物は、回収され、及び、乾燥される。乾燥は、例えば、空気中の加熱器（oven）の中で行われ、無形状（non-structural）の水を蒸発させる。第１と第２との試薬の濃度とｐＨとは、沈殿物の形状を制御することができ

る。さらに、沈殿反応は、好ましくは、周囲温度（ambient temperature）において、行われる。最終的に、沈殿物を乾燥させた後に得られる生成物の粒子のサイズは、水溶液の濃度と、反応中のｐＨと、を調節することで制御することができる。例えば、リンを過剰に飽和させて、沈殿物の核成長速度を増加させ、その成長を阻害することで、粒子を小さくして、ＬｉＣｏＰＯ$_4$粒子を形成するために、有利なものとする。

【００２１】

ＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物を得るためには、固体状の第１の前駆体は、リチウムの原料となる第２の前駆体と反応させられ、ＸＣｏＰＯ$_4$化合物中において、Ｌｉ元素は、Ｘ元素と替わる。第２の前駆体は、硝酸リチウム（ＬｉＮＯ$_3$）である。第２の前駆体は、周囲温度においては、固体であり、有利には、２５５℃の融点を示す。従って、第１の前駆体と反応を起こしている際には、液体状であり、その温度は、例えば、３５０℃以下であり、好ましくは、３００℃であり、このようにすることによって、硝酸リチウムと、固体状の第１の前駆体と、の反応が起きている際に、拡散しやすくなる。固体状の第１の前駆体は、例えば、るつぼの中の第２の前駆体に加えられ、３５０℃以下の、好ましくは、約３００℃の温度において、加熱処理される。

【００２２】

加熱処理は、有利には、空気中において、例えば、１時間から２時間半の間である、短い時間に、行われる。または、例えば、アルゴンや窒素の存在中といった、不活性雰囲気中においても、行うことができる。

【００２３】

回収された、るつぼの中の固体状の残留物は、好ましくは、蒸留水によって洗浄され、及び、乾燥され、この反応によって生成された他の生成物からＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物は分離され、及び、精製される。乾燥は、好ましくは、空気中で行われ、その温度は、約５０℃から約１００℃の間である。

【００２４】

２つの前駆体の間の反応は、有利には、過剰なリチウムによって、行われる。さらに詳細には、この反応中に含まれる第２の前駆体の量は、ＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物を得るために必要な化学量と比べて、過剰なリチウムを生ずるものであると見積もられるようなものである。過剰なリチウムとは、例えば、必要な化学量に対して、５から５０倍のものである。

【００２５】

本発明による合成方法は、カンラン石構造の、しかし、詳細には、粒子形状である、ＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物を得る事ができるが、それは、高い温度で行われた固体状態での合成方法によって得られたものと異なるものである。驚くべきことに、３５０℃以下の温度の下での、一方はコバルトとリンとを含み、他方はリチウムを含む、２つの前駆体の反応によって得られるＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物は、固体粒子の形状をしている。

【００２６】

－それらは、非常に薄く、又は、まったく、凝集していない、

－固体状の第１の前駆体と同じ形態を示し、例えば、小片形状であり、好ましくは、実質的に正方形又は長方形の断面を有し、側面（side）は、約数マイクロメートルのディメンションを有し、厚さは、１０ｎｍから１μｍの間であり、それらは、合成条件に依存する。

【００２７】

さらに、この化合物は、Brunauer-Emmett-Teller（ＢＥＴ）法によって計測された比表面積は、５$m^2 \cdot g^{-1}$以上であり、さらにその化合物の粒子は、有利には多孔質である。

【００２８】

特有な例によれば、ＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物は、NH_4CoPO_4, nH_2Oと、硝酸リチウム（ＬｉＮＯ$_3$）と、を低い温度の下で、反応させることによって生成される。さらに詳細には、この前駆体NH_4CoPO_4, nH_2Oは、水溶液中で沈殿させることによ

って、合成される。第１の水溶液は、リン酸水素ジアンモニウム（（ＮＨ$_4$）$_2$ＨＰＯ$_4$）１３．２０６ｇを、蒸留水０．１Ｌに溶解させることによって得ることができる。従って、この第１の水溶液中のリンの濃度は、１mol／Ｌである。第１の水溶液は、磁力攪拌(magnetic stirring）に置かれる。次いで、０．５ｍｏｌ／Ｌのコバルト濃度を有する酢酸コバルト溶液によって生成された第２の水溶液は、一滴ずつ、第１の溶液に加えられる。第１の水溶液は、無色であるが、ピンク色の沈殿物を含む。この沈殿物を洗浄し、遠心分離し、及び、５５℃、２４時間の条件で乾燥することで、マゼンタ色の粉を得ることができ、分析し、この化合物が、ｎが実質的に１と等しい、ＮＨ$_4$ＣｏＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏであることを明らかにする。

【００２９】

次いで、３．７ｇのＮＨ$_4$ＣｏＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏを、４０．３ｇの硝酸リチウム（ＬｉＮＯ$_3$）を含む、磁器坩堝（porcelain crucible）の中に置く。坩堝は、加熱機の中に置かれると、すぐにその温度が３００℃に到達する。２時間の加熱処理の後に、加熱機の加熱を止め、及び、坩堝を取り除く。固体状の残存物は、蒸留水によって十分に洗浄されることで、副生成物を、溶解し、及び、除去し、及び、得られた粉は、５５℃、１２時間の条件で、乾燥される。

【００３０】

図１に示されるように、この粉をＸ線回折（x-ray diffraction）によって分析する。さらに、この粉のＸ線回折スペクトル（曲線Ａ）を、従来の合成方法（高温）によって得られた従来のＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物のもの（曲線Ｂ）と比較する。

【００３１】

曲線Ａと曲線Ｂとを比較すると、上記の特有の例において得られた粉の構成は、ＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物の構成に対応することがわかる。従来の方法に従って得られたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物のように、その粉の構成は、図２の平面（ａ、ｂ）に模式的に表されているような、カンラン石構造を示す。この構造は、酸素原子の六方最密充填（compact hexagonal stacking）で構成され、リチウムイオンは、図２中の円形として示され、コバルトイオンは、八面体サイト（octahedric site）の半分に配置され、一方、リンは、四面体サイト（tetrahedric site）の１／８を占める。従って、図２中に示される八面体は、６つの酸素原子と結合するコバルト（ＣｏＯ$_6$）と対応し、図２中に示される四面体は、４つの酸素と結合するリン（ＰＯ$_4$）と対応する。図１に示される別々の線である曲線ＡとＢとは、２つのＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物結晶を示し、この２つのＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物結晶は、Ｐｎｍａ空間群に属し、格子定数（lattice parameter）は、“ａ”が約１０．２Å、“ｂ”が約５．９Å、及び、“ｃ”が約４．７Åである。

【００３２】

しかしながら、従来技術によって得られたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物とは異なり、本発明によって得られたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物は、（ｈ００）方向を選択的に示している。詳細には、図１に示されるように、１７．４°２θ°付近の回折ピーク（２００）については、曲線Ａは、曲線Ｂに比べて、相当高いピークを持っている。この選択的な（ｈ００）方向への配向は、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）によって得られた、図３と図４とに示される写真によって、確認することができる。実際に、合成された粒子は、ほとんど凝集しておらず、且つ、小片形状である。粒子の多くは、長方形、又は、正方形の断面を持ち、１辺（sides）は、約１０マイクロメートルであり、厚さは、約１００ナノメートルである。

【００３３】

走査電子顕微鏡による分析は、合成された前駆体ＮＨ$_4$ＣｏＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏに対しても、行った（図４及び５）。この固体状の前駆体の粒子も、小片形状であり、且つ、ほとんど凝集していない。このことは、ＬｉＣｏＰＯ$_4$粒子において見られる特有の形状は、固体状の前駆体ＮＨ$_4$ＣｏＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏに直接的に由来するものであり、且つ、低い温度で行われた熱処理によって、このような形状を得ることができるということを、証明するものである。

【００３４】

さらに、$XCoPO_4$，nH_2Oから$LiCoPO_4$への変化は、$LiCoPO_4$粒子中に一定の孔を形成することを促進することができる。実際に、多数の孔は、前駆体$XCoPO_4$，nH_2Oが、溶融リチウム塩（molten lithium salt）のような、リチウムの原料となる前駆体と、反応を起こす際に、現れる。この孔の多くは、好ましくは、約１０ｎｍの直径を有している。

【００３５】

最終的に、上記の特有な例において合成された$LiCoPO_4$化合物は、１０．１m^2/gのＢＥＴ法による比表面積を示し、及び、同様に、固体状の前駆体NH_4CoPO_4，H_2Oは、１．０m^2/gである。

【００３６】

これらの特有の形態から、低い温度における、２つの固体状の前駆体の反応によって用意された$LiCoPO_4$化合物は、従来技術において用いられてきた$LiCoPO_4$化合物と比べて、改善された電気化学的パフォーマンスを有する。さらに詳細には、炭素によって覆われる必要もなく、従来から合成されていた$LiCoPO_4$化合物と比べて、高い電気化学的分極を示さず、且つ、放電における高い出力比容量を示す。さらに、通常とは異なるような、低い、Ｌｉイオン蓄電池電極材料の合成温度は、過剰で無意味な粒子サイズの増加を防ぎ、且つ、多孔質を形成することを可能にする。

【００３７】

従って、このような化合物は、リチウム蓄電池のための電極の活性材料として、詳細には、正電極のための活性材料として、用いられることを可能にする。さらに詳細には、リチウム蓄電池の正電極は、密に分散した形状（the form of an intimate dispersion）となることができ、本発明によって合成された$LiCoPO_4$化合物と、電気伝導性添加剤（electronic conducting additive）と、可能であれば、有機結合剤（organic binder）と、を備える。このような分散は、通常、電流コレクタ（current collector）として動作する金属膜の上に、堆積される。電気伝導性添加剤は、炭素（ファイバー、ナノチューブ、小片、球状粒子…）であることができ、良好なイオン伝導と、十分な機械的強度を提供するように構成された有機結合剤は、例えば、ポリエーテルやポリエステルといった、メタクリル酸メチル系（methyl methacrylate-base）、アクリロニトリル系（acrylonitrile-base）、フッ化ビニリデン系(vinylidene fluoride-base)、から選択される高分子によって、形成されることができる。

【００３８】

例として、上記の特有な例によって合成された$LiCoPO_4$化合物を、正電極の活性物質として用いて、”ボタン電池(button cell)”形状のＬｉイオンタイプの蓄電池を、作製し、及び、試験した（図７から１１）。従って、このような蓄電池は、以下を備える：

－電流コレクタとして動作するニッケル板（nickel disk）の上に積層された、直径１６ｍｍ、厚さ１３０μｍのリチウム板(lithium disk)によって形成された負極電極と、

－上記の例によって用意された本発明の材料（８０重量％）と、カーボンブラック（１０重量％）と、結合剤としての六フッ化ポリビニリデン（polyvinylidene hexafluoride）（１０重量％）と、を備え、厚さ２０マイクロメートルのアルミニウム電流コレクタの上に堆積される、直径１４ｍｍ、厚さ２５μｍの板（disk）によって形成された正極電極と、

－炭酸プロピレン（propylene carbonate）と、炭酸ジメチル（dimethyl carbonate）と、が混合された溶液中の$LiPF_6$塩基（salt-base）（１ｍｏｌ／Ｌ）の液体電解質を吸収する、セパレータと、

上記のリチウム蓄電池の最初の充電／放電サイクルに対応する、図７中の曲線Ｃに示されるように、２０℃、Ｃ／１０の条件において、正電極材料中に存在するリチウムのほとんどは、脱離（extract）されることが可能となる。

【００３９】

さらに、本発明の化合物の電気化学的性質は、従来技術と比べて、有利であり、特に、

分極と、放電の際の出力比容量と、についてである。

【００４０】

図７中において、曲線Ｃは、曲線Ｄと比較することができる。曲線Ｄは、リチウム蓄電池の最初の充電／放電サイクルに対応するものであり、そのリチウム蓄電池は、本発明によって合成されたＬｉＣｏＰＯ$_4$の代わりに、６５０℃のアルゴン中での、自己酸化合成（self-combustion synthesis）と呼ばれる合成によって用意された、ＬｉＣｏＰＯ$_4$と、３重量％の炭素と、を含む複合材料を備える。２つの曲線ＣとＤとを見ると、本発明により合成されたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物を備えるリチウム蓄電池の、充電曲線と放電曲線との間のポテンシャルの違い、すなわち、内部分極（internal polarization）は、複合材料を備えるリチウム蓄電池のものと比べて、小さいことがわかる。

【００４１】

図８は、行われたサイクルの回数に対しての、蓄電池の充電時の比容量の変化（曲線Ｅ）と、放電時の比容量の変化（曲線Ｆ）と、を示す。曲線ＥとＦとの変化（evolution）は、放電時の出力比容量が、充電時の比容量と近くなっていくことを示している。さらに、１５サイクルにおいては（above １５ cycles）、充電時と放電時との比容量は、１００ｍＡｈ／ｇより大きくなる。最終的には、１サイクルの後の、充電時の比容量は、約１５０ｍＡｈ／ｇであり、その値は、従来技術において知られているものよりも実質的に大きい値である。

【００４２】

図９は、電流－電圧サイクル（cyclic voltamperometry）の曲線を示すものであり(スキャン　＋／－１００ｍＶ／ｈ）、上記の特有の例にかかるリチウム蓄電池中のＬｉＣｏＰＯ$_4$／ＣｏＰＯ$_4$対（couple）の良好な電気化学的可逆性を、サイクルの再現性とともに、示す。図１０中に示される電流－電圧サイクルの曲線は、ゆっくりとしたスキャン（＋／－１０ｍＶ／ｈ）によって行われたものであり、このサイクルは、２つの酸化反応ピークと、２つの還元反応ピークと、の存在を、はっきりと確認することを可能にし、図７中の曲線Ｃに見られるステップに対応するものである。従って、このステップは、Li^+／Ｌｉに対して４．７６Ｖ、Li^+／Ｌｉに対して４．８４Ｖ、のポテンシャルにおいて、起きたものである。

【００４３】

最終的には、この特有の形態と、低い温度で用意することと、によって、本発明によって合成されたＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物は、比較的高いサイクル条件の下であっても、高い容量を与えることができる（図１１）。“Ｃ”放電条件（１時間で放電する）の下では、最初の放電において、約１４０ｍＡｈ／ｇに達する（図１１）。

【００４４】

従って、このような合成方法は、ＬｉＣｏＰＯ$_4$化合物の改善された電気化学的パフォーマンスを得ることを可能にし、それによって、Ｌｉイオン電池のようなリチウム蓄電池の電極用の活性材料として効果的に用いることを可能にする。さらに、このような方法は、使用が簡単である。また、短い期間で、すばやく、１つ、又は、複数のステップを行うことができ、空気中で実施することができるようにするためであっても、少しのエネルギーしか必要としない。

【００４５】

このような合成方法は、ＬｉＣｏＰＯ$_4$誘導体を合成することも可能にする。ＬｉＣｏＰＯ$_4$誘導体とは、ＬｉＣｏＰＯ$_4$タイプの主組成物を持つ化合物のことを意味し、しかしながら、不純物を含んでいることもあり、また、周期表の他の元素を添加、又は、置換していることもあり、又は、リチウム、コバルト、リン、又は、酸素のサイト（site）に欠陥（vacancy）を含む場合もある。従って、このようなＬｉＣｏＰＯ$_4$誘導体の合成は、例えば、ＸＣｏＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏタイプの化合物を主に有する化合物であって、不純物を含む場合もあり、周期表の他の元素を添加又は置換している場合もあり、Ｘ、Ｃｏ、Ｐ、又は、Ｏのサイトに欠陥を含む場合もあるような、固体状の第１前駆体の誘導体を用いて、同じように、行われる。

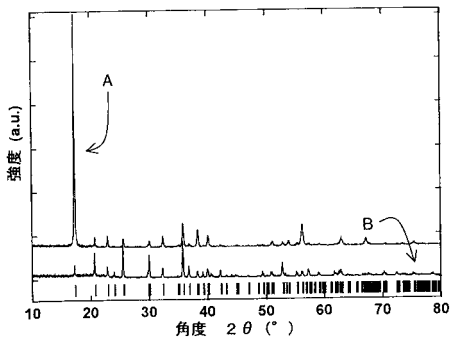
【００４６】

さらに、このような方法は、ＬｉＣｏＰＯ$_4$の合成について制約がない。実際には、固体状の第１の前駆体ＸＣｏＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏ、又は、その誘導体の１つを、ＸＭＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏ、又は、その誘導体の１つに、よって置換することによって、ＬｉＭＰＯ$_4$化合物、又は、その誘導体の１つ、を合成することが可能となり、ここでのＭは、ＮｉとＭｎとから選択される遷移金属である。一方、前駆体ＬｉＮＯ$_3$を用いた方法では、ＬｉＦｅＰＯ$_4$を合成することはできない。

【００４７】

第１遷移金属のＣｏと、Ｎｉと、Ｍｎとは、実際には、合成方法と密接に結びつくことによって、カンラン石タイプの構造（ＬｉＭＰＯ$_4$）となることが知られている。従って、ＬｉＣｏＰＯ４のための上記の合成方法は、他の遷移金属である、ＮｉとＭｎとに、適用することができる。この場合、固体状の第１の前駆体ＸＭＰＯ$_4$，ｎＨ$_2$Ｏは、遷移金属Ｍを含む第１の水溶性試薬を、リンを含む第２の水溶性試薬を含む水溶液に、加えた際に、沈殿させ、次いで、その沈殿物を、回収し、及び、乾燥させることによって、得ることができる。従って、第１の水溶性試薬は、遷移金属Ｍの酢酸塩（acetate of transition metal M）、遷移金属Ｍのシュウ酸塩(oxalate of transition metal M)、又は、遷移金属Ｍの硝酸塩(nitrate of transition metal M)とすることができる。さらに、ＬｉＣｏＰＯ$_4$について考慮すると、ＭがＮｉ、又は、ＭｎであるＬｉＭＰＯ$_4$化合物と、その誘導体の１つである化合物とは、５ｍ^2・ｇ$^{-1}$以上のＢＥＴ法による比表面積を示し、且つ、それら化合物は、小片によって形成されたほとんど凝集していない粒子からなる、ものである。このような化合物は、リチウム蓄電池のための電極の活性材料として用いることができる。

【図１】



【図２】

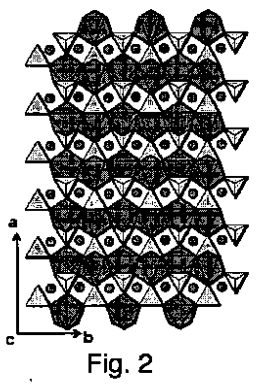


Fig. 2

【図３】



Fig. 3

【図４】

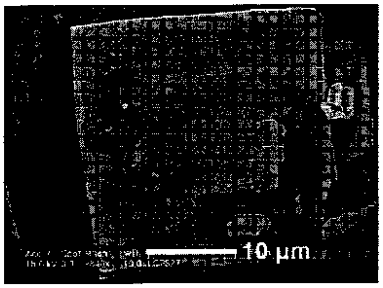


Fig. 4

【図５】

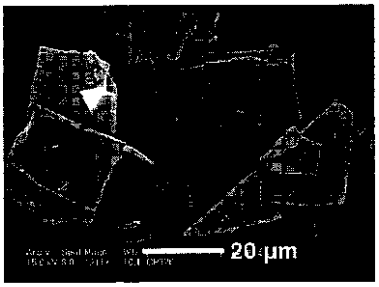


Fig. 5

【図６】

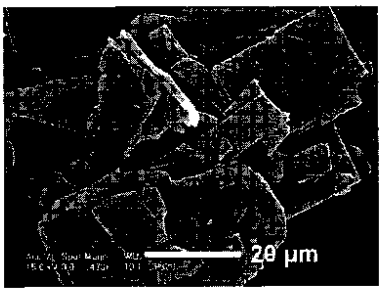
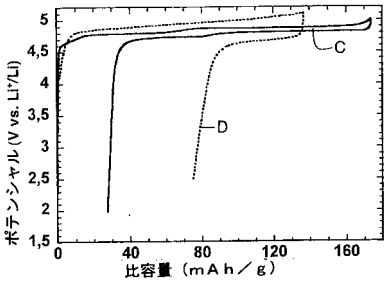
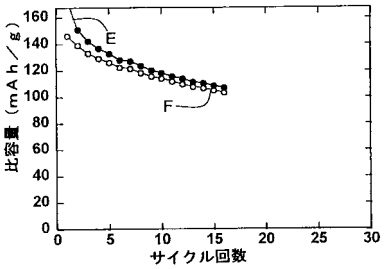


Fig. 6

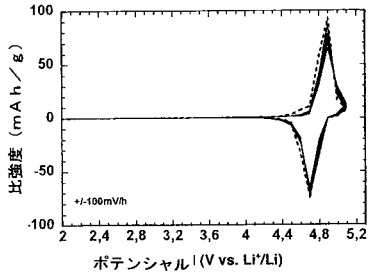
【図７】



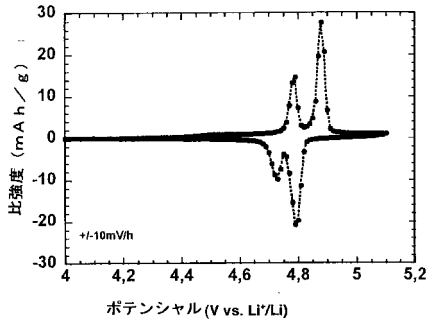
【図８】



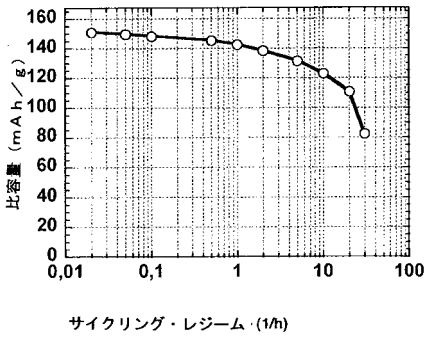
【図９】



【図１０】



【図１１】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/000322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B25/37 C01B25/45 H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, EMBASE, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2006/105848 A (SUED CHEMIE AG [DE]; SCHALL NORBERT [DE]; NUSPL GERHARD [DE]; VOGLER C) 12 October 2006 (2006-10-12) page 3, line 25 - page 4, line 8 page 9, line 25 - page 11, line 13; claims 1-10	11,14 1-10,12, 13
A	DATABASE WPI Week 200618 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-169723 XP002461497 & JP 2006 056754 A (MITSUI KOZAN KK) 2 March 2006 (2006-03-02) abstract -& JP 2006 056754 A (MITSUI MINING CO.LTD) 2 March 2006 (2006-03-02) the whole document	1-12

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 novembre 2008	05/12/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Schmitt, Ruth

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2008/000322

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GRIGOROVA ET AL: "Thermodynamical control of the grain size of LiCoPO4 powders" JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, PERGAMON PRESS, LONDON, GB, vol. 66, no. 10, 1 October 2005 (2005-10-01), pages 1598-1608, XP005200534 ISSN: 0022-3697 Section 3.1 Thermal treatment history	1-14
A	US 2007/031732 A1 (CHIANG YET-MING [US] ET AL) 8 February 2007 (2007-02-08) paragraphs [0016], [0065]	1-14

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2008/000322

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006105848 A	12-10-2006	CA 2603862 A1	12-10-2006
		CN 101155756 A	02-04-2008
		DE 102005015613 A1	12-10-2006
		EP 1866242 A2	19-12-2007
JP 2006056754 A	02-03-2006	NONE	
US 2007031732 A1	08-02-2007	EP 1938402 A2	02-07-2008
		KR 20080045170 A	22-05-2008
		US 2007292747 A1	20-12-2007
		US 2007190418 A1	16-08-2007
		WO 2008039170 A2	03-04-2008

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/000322

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C01B25/37 C01B25/45 H01M4/58

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C01B H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, EMBASE, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2006/105848 A (SUED CHEMIE AG [DE]; SCHALL NORBERT [DE]; NUSPL GERHARD [DE]; VOGLER C) 12 octobre 2006 (2006-10-12)	11,14
A	page 3, ligne 25 - page 4, ligne 8 page 9, ligne 25 - page 11, ligne 13; revendications 1-10	1-10,12, 13
A	DATABASE WPI Week 200618 Thomson Scientific, London, GB; AN 2006-169723 XP002461497 & JP 2006 056754 A (MITSUI KOZAN KK) 2 mars 2006 (2006-03-02) abrégé -& JP 2006 056754 A (MITSUI MINING CO LTD) 2 mars 2006 (2006-03-02) le document en entier	1-12

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
28 novembre 2008	05/12/2008

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3016	Schmitt, Ruth

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2008/000322

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	GRIGOROVA ET AL: "Thermodynamical control of the grain size of LiCoPO4 powders" JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, PERGAMON PRESS, LONDON, GB, vol. 66, no. 10, 1 octobre 2005 (2005-10-01), pages 1598-1608, XP005200534 ISSN: 0022-3697 Section 3.1 Thermal treatment history	1-14
A	US 2007/031732 A1 (CHIANG YET-MING [US] ET AL) 8 février 2007 (2007-02-08) alinéas [0016], [0065]	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n° PCT/FR2008/000322

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2006105848 A	12-10-2006	CA 2603862 A1	12-10-2006
		CN 101155756 A	02-04-2008
		DE 102005015613 A1	12-10-2006
		EP 1866242 A2	19-12-2007
JP 2006056754 A	02-03-2006	AUCUN	
US 2007031732 A1	08-02-2007	EP 1938402 A2	02-07-2008
		KR 20080045170 A	22-05-2008
		US 2007292747 A1	20-12-2007
		US 2007190418 A1	16-08-2007
		WO 2008039170 A2	03-04-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100096921
弁理士 吉元 弘
(74)代理人 100103263
弁理士 川崎 康
(72)発明者 セバスチャン、パトゥ
フランス国フォンテヌ、レジダンス、“ラ、パロムビエル”、マーィユ、マルセル、カシン、１６
(72)発明者 カロル、パガーノ
フランス国サン‐イスミエ、アレ、デ、セメセ、１１６
(72)発明者 カロル、ブルボン
フランス国サン‐ミシェル、ド、サン‐ジョワル、レ、フウルクウレ
(72)発明者 フレデリック、ル、クラ
フランス国ノートル、ダム、ド、ロズィエ、コーブ、ブージェ

Ｆターム(参考) 5H050 AA01 BA17 CA01 CB12 DA02 EA08 EA23 FA13 GA17 GA27
HA04 HA07 HA14