

(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2014-523084

(P2014-523084A)

(43) 公表日 平成26年9月8日(2014.9.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	5 H O 2 9
HO 1 M 4/131 (2010.01)	HO 1 M 4/131	5 H O 5 0
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/054	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2014-517895 (P2014-517895)	(71) 出願人	510252782
(86) (22) 出願日	平成24年7月2日 (2012.7.2)		ユニベルシテ・ド・ピカルディ・ジュール・ヴェルヌ
(85) 翻訳文提出日	平成26年2月26日 (2014.2.26)		UNIVERSITE DE PICAR
(86) 国際出願番号	PCT/FR2012/051518		DIE JULES VERNE
(87) 国際公開番号	W02013/004957		フランス国エフ80000アミヤン、シュ
(87) 国際公開日	平成25年1月10日 (2013.1.10)		マン・デュ・ティル
(31) 優先権主張番号	1156007		Chemin du Thil, F-80
(32) 優先日	平成23年7月4日 (2011.7.4)		000, Amiens, FRANCE
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(71) 出願人	513179190
			サントル ナショナル ド ラ ルシャル
			シュ シヨンティフィック
			フランス国, エフ-75016 パリ, リ
			ュ ミシェ ランジュ, 3
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナトリウムイオン電池用電極活物質

(57) 【要約】

本発明は、ナトリウムイオン電池の負電極材料及びその作成方法に関する。電極材料の作用物質は、構造が化合物 $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a\text{Ti}(\text{III})_b\text{M}_c\text{O}_7(\text{A})$ の薄片構造に相当する酸化物によって構成され、前記酸化物は、式 $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a\text{Ti}(\text{III})_b\text{M}_c\text{O}_7(\text{A})$ を有し、 x は、構造単位 Ti_3O_7 、 $0_a \cdot \text{M}_c\text{O}_7(\text{B})$ でフレークの間に挿入された Na^+ イオンの数を示し、 $0 < x < 5$ であり、 $\text{Ti}(\text{IV})$ と $\text{Ti}(\text{III})$ はそれぞれ、酸化状態 IV 及び III のチタンを表わし、 M は 3 d 遷移金属と 4 d 遷移金属から選択された 1 つ又は複数の元素を表し、 x 、 a 、 b 及び c の値は、化合物が M によって表わされた元素の酸化状態を考慮して電子的に中立になるものであり、比率 $(a + b) / c$ は、0.5 を超える。電極材料は酸化物 $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a \cdot \text{M}_c\text{O}_7(\text{B})$ の電気化学還元によって得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

化合物 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の層状構造に相当する構造を有する Na と Ti の酸化物を含む電極活物質であって、前記酸化物が、式 $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a\text{Ti}(\text{III})_b\text{M}_c\text{O}_7(\text{A})$ に従い、

- x が、 Ti_3O_7 構造単位で層の間に挿入された Na^+ イオンの数を示し、 $0 < x \leq 5$ であり、
- $\text{Ti}(\text{IV})$ と $\text{Ti}(\text{III})$ がそれぞれ、酸化状態 IV 及び III のチタンを表わし、
- M が、 $3d$ 遷移金属と $4d$ 遷移金属から選択された 1 種以上の元素を表し、
- x 、 a 、 b 及び c は、の値が、 M によって表わされた元素の酸化状態の観点において該化合物が電氣的に中性になる値であり、
- 比率 $(a + b) / c$ が 0.5 を超える、

電極活物質。

【請求項 2】

前記酸化物 (A) が、以下の式のうちの 1 つに従う、請求項 1 に記載の活物質。

- $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a\text{Ti}(\text{III})_b\text{O}_7$ 、ここで、 $2 < x \leq 5$ 、 $a + b = 3$ 、 $x + 4a + 3b = 14$ であり、
- $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a\text{Ti}(\text{III})_b\text{Nb}_c\text{O}_7$ 、ここで、 $0 < x < 5$ 、 $a + b + c = 3$ 、 $x + 4a + 3b + mc = 14$ であり、 m が、酸化状態 $\text{Nb}(\text{V})$ 及び $\text{Nb}(\text{IV})$ の加重平均であり、
- $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a\text{Ti}(\text{III})_b\text{V}_c\text{O}_7$ 、ここで、 $0 < x \leq 5$ 、 $a + b + c = 3$ 、 $x + 4a + 3b + mc = 14$ であり、 m が、酸化状態 $\text{V}(\text{V})$ 及び $\text{V}(\text{III})$ の加重平均である。

【請求項 3】

電極材料を保持する電流コレクタからなる電極であって、前記電極材料が、請求項 1 及び 2 のいずれかによる電極活物質を含むことを特徴とする電極。

【請求項 4】

前記電極材料が、更に、電子伝導剤若しくはバインダ又はこれらの両方を含むことを特徴とする、請求項 3 に記載の電極。

【請求項 5】

前記電極材料が、

- 少なくとも 60 重量 % の活物質
- 0 ~ 30 重量 % の電子伝導剤
- 0 ~ 30 重量 % の高分子バインダを含むことを特徴とする請求項 4 に記載の電極。

【請求項 6】

前記電極材料が、高分子バインダを含み、それは電流コレクタによって保持されたフィルムの形であることを特徴とする請求項 4 に記載の電極。

【請求項 7】

前記電極材料が、電流コレクタによって保持された圧縮粉末層の形であることを特徴とする請求項 4 に記載の電極。

【請求項 8】

式 $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a\text{M}_c\text{O}_7(\text{B})$ に従う先駆酸化物を使用し、請求項 3 に記載の式 $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a\text{Ti}(\text{III})_b\text{M}_c\text{O}_7(\text{A})$ の材料を含む電極を製造する方法であって、

- x' が、 Ti_3O_7 構造単位で層の間に挿入された Na^+ イオンの数を示し、 $0 < x' \leq 2$ であり、
- $\text{Ti}(\text{IV})$ が、酸化状態 IV のチタンを表し、
- M が、 $3d$ 遷移金属と $4d$ 遷移金属から選択される 1 種以上の元素を表わし、
- $a' = a + b$ であり、

10

20

30

40

50

- x' 、 a' 及び c の値は、 M によって表わされた元素の酸化状態の観点において前記化合物が電子的に中性になるものであり、
 - 比率 a' / c は 0.5 を超え、
- 下記工程を含む方法である。
- 前記先駆酸化物 (B) を電流コレクタに付着させて作用電極を構成する工程と、
 - Na^+ イオンを放出することができる材料を含む対電極を製造する工程と、
 - 前記電極と前記対電極を組み立てて、前記電解質がナトリウム塩の溶液である電気化学セルを構成する工程と、
 - 前記作用電極に還元電流を加える工程。

【請求項 9】

10

前記作用電極の前記電流コレクタに付着される前記材料が、電子伝導剤及び / 又はバインダを含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記作用電極の前記電流コレクタに付着された前記材料が、

- 少なくとも 60 重量 % の先駆酸化物 (B)
- 0 ~ 40 重量 % の電子伝導剤を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記作用電極の前記電流コレクタに付着された前記材料が、前記酸化物 B、前記バインダ、揮発性溶媒、及び必要に応じてイオン伝導剤を含み、前記揮発性溶媒が、乾燥によって除去される、請求項 9 に記載の方法。

20

【請求項 12】

前記作用電極の前記電流コレクタに付着された前記材料が、

- 少なくとも 50 重量 % の先駆酸化物 (B)
- 0 ~ 25 重量 % の電子伝導剤
- 0 ~ 25 重量 % の高分子バインダ
- 0 ~ 30 重量 % の揮発性溶媒を含む、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 13】

前記電解質が、液体溶媒中のナトリウム塩の溶液である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 14】

前記対電極が、ナトリウム金属電極又は前記酸化物 (B) より高い電位で Na^+ イオンを放出することができる材料を活性物質として含む電極である、請求項 8 に記載の方法。

30

【請求項 15】

陽極、陰極及び電解質を含む電池であって、前記電解質が、必要に応じてゲル化された液体溶媒又は固体高分子溶媒中のナトリウム塩の溶液であり、前記陽極が、請求項 4 に記載の電極であり、前記陰極が、電流コレクタに付着された材料を含み、前記材料が、前記陽極の電位より高い電位でナトリウムイオンを可逆的に挿入することができる化合物を含む電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、ナトリウムイオン電池用の負電極材料、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池は、その多数の用途と性能特性のために、多くの研究の対象となっている。しかしながら、その将来性は、リチウムの自然供給力が限られているために危険な状態である。

【0003】

ナトリウムの特性の幾つかは、リチウムの特性と類似しており、その電池内の代替溶液としての使用が研究されてきた。

【0004】

50

メガワット即ちMW規模で蓄積するために高温で動作するNa/S電池内にナトリウムを使用することは既知の手法である。電気自動車用のNa/NiCl₂システムも知られている。しかしながら、これらの2つのタイプの電池は、高温範囲(約270~300)でのみ動作し、βアルミナセラミックスの高伝導率から恩恵を得る。

【0005】

負電極がナトリウム金属電極で正電極がナトリウムイオン挿入物質の電池を製造する他の試みがなされてきた。例として、正電極が、Na_xMO₂(例えば、MはMn又はCo)などの高い酸化電位を有するTiS₂又は遷移金属酸化物からなる液体電解質電池が挙げられる。また、炭素からなる負電極と、ナトリウムと遷移金属のリン酸塩からなる正電極との間のナトリウムイオンの循環によって動作する電池が挙げられる(特許文献1)。しかしながら、炭素負電極を有し電解質中のナトリウムイオンの循環によって動作する電池の容量は、経時的に不安定で、連続サイクルの過程で急速に低下する。

10

【0006】

結晶学的構造の損傷のない化合物Na₂Ti₃O₇とリチウムイオンの可逆的挿入の容量は知られている[非特許文献1]。しかしながら、Na₂Ti₃O₇材料の可逆的容量は、同じ構造を持つリチウム含有材料(Li₂Ti₃O₇)の可逆的容量よりかなり低い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許出願公開2002/0192553号明細書

20

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献1】K.Chibaら Solid State Ionics, 178 (2008)1725-1730

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、ナトリウム塩を含みかつナトリウムイオンを可逆的に挿入することができる2つの電極間に配置された電解質中でナトリウムイオンを循環させることにより動作する電池を提供することである。

【0010】

30

この目的は、先行技術で述べられたナトリウムイオン電池の電位より低い電位でナトリウムイオンを可逆的に挿入することができる、負電極用の新しい活物質によって達成される。特定の容量の改良によって、リチウムの入手可能性が低い状況で、リチウムイオン電池に対する本発明の電池の関心を高める。

【課題を解決するための手段】

【0011】

発明者は、驚くべきことに、酸化物Na₂Ti₃O₇から得られた層状組織を有する材料にNa⁺イオンを挿入することによって、ナトリウムイオン電池の負電極の活物質として良好な性能特性で動作できる材料が製造されることが分かった。

【0012】

40

本発明は、新しい電極活物質、前記活物質を含む電極、電極を製造する方法、及び負電極が本発明による電極であるナトリウムイオン電池を提供する。

【0013】

本発明による電極活物質は、化合物Na₂Ti₃O₇の層状構造に対応する構造を有するNaとTiの酸化物であり、前記酸化物は、式Na_xTi(IV)_aTi(III)_bM_cO₇(A)に従い、式中、

- xは、Ti₃O₇構造単位で層の間に挿入されたNa⁺イオンの数を示し、0 < x ≤ 5であり、

- Ti(IV)とTi(III)はそれぞれ、酸化状態IV及びIIIのチタンを表わし、

50

- Mは、3d遷移金属と4d遷移金属から選択された1つ又は複数の元素を表わし、
- x、a、b及びcの値は、化合物が、Mによって表わされた元素の酸化状態が電子的に中立になるものであり、
- 比率 $(a + b) / c$ は、0.5を超える。

【0014】

3d金属には、V、Cr及びMnが挙げられる。4d金属には、NbとMoが挙げられる。NbとVが特に好ましい。

【0015】

酸化物(A)において、電気的中立は、 $a + b + c = 3$ 、 $x + 4a + 3b + mc = 14$ の条件に対応し、mは、同じ元素Mの異なる酸化状態又は異なる元素Mの酸化状態の加重平均である。

10

【0016】

$c = 0$ の酸化物(A)は、部分的還元状態で、式 $Na_xTi(IV)_aTi(III)_bO_7$ に相当し、ここで、 $2 < x \leq 5$ 、 $a + b = 3$ 、 $x + 4a + 3b = 14$ である。完全還元状態では、式 $Na_5Ti(III)_3O_7$ に相当する。

【0017】

MがNbである酸化物(A)は、式 $Na_xTi(IV)_aTi(III)_bNb_cO_7$ に相当し、ここで、 $0 < x < 5$ 、 $a + b + c = 3$ 、 $x + 4a + 3b + mc = 14$ であり、mは、酸化状態Nb(V)及びNb(IV)の加重平均である。完全還元状態では、 $a = 0$ 、酸化物(A)は、式 $Na_xTi(III)_bNb(IV)_cO_7$ に相当し、 $x = 14 - (3b + 4c)$ である。

20

【0018】

MがVである酸化物(A)は、式 $Na_xTi(IV)_aTi(III)_bV_cO_7$ に相当し、ここで、 $0 < x \leq 5$ 、 $a + b + c = 3$ 、 $x + 4a + 3b + mc = 14$ であり、mは、酸化状態V(V)及びV(III)の加重平均である。完全還元状態では、 $a = 0$ 、酸化物(A)は、式 $Na_xTi(III)_bV(III)_cO_7$ に相当し、ここで、 $x = 14 - 3(b + c)$ である。

【0019】

本発明による式(A)のNaとTiの酸化物からなる活物質は、以下では、 $NxTMO$ によって示される。酸化物 $NxTMO$ の中で、 $Na_xTi(IV)_aTi(III)_bO_7$ が特に好ましい。

30

【0020】

本発明による電極は、前記活物質 $NxTMO$ を含む電極材料を保持する電流コレクタからなる。

【0021】

1つの好ましい実施形態では、電極の材料は、更に、電子伝導剤若しくはバインダ又はこれらの両方を含む。

【0022】

電子伝導剤は、カーボンブラック、アセチレンブラック、天然又は合成グラファイト、カーボンナノチューブなどでよい。

40

【0023】

バインダは、好ましくは、高い弾性率(約数百MPa)を有し、電極が動作するように意図された温度及び電圧条件下で安定している高分子である。例には、フッ素高分子[ポリ(ビニルフッ化物)若しくはポリ(テトラフルオロエチレン)など]、カルボキシメチルセルロース(CMC)、エチレンとプロピレンの共重合体、又はこれらの高分子の少なくとも2つの混合物が挙げられる。

【0024】

電極材料は、好ましくは次のものを含む。

- 少なくとも60重量%の $NxTMO$
- 0%~30重量%の電子伝導剤

50

- 0% ~ 30重量%の高分子バイнда。

【0025】

電極材料が高分子バイндаを含むとき、電極材料は、電流コレクタによって保持されたフィルムのである。

【0026】

電極材料がバイндаを含まないとき、電極材料は、電流コレクタによって保持された圧縮粉末層の形である。

【0027】

電流コレクタは、導電材料、より詳細には、例えば銅、アルミニウム、鋼及び鉄から選択されてもよい金属材料からなる。

【0028】

電極材料は、100 ~ 300 μm の厚さを有することが好ましい。

【0029】

1つの特に好ましい実施形態では、電極の活物質は、 $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a\text{Ti}(\text{III})_b\text{O}_7$ である。

【0030】

電極活物質 $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a\text{Ti}(\text{III})_b\text{M}_c\text{O}_7$ (NXTMO) は、化合物 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の層状構造に対応する構造を有し、式 $\text{Na}_{x'}\text{Ti}(\text{IV})_a\text{M}_c\text{O}_7$ (B) に従う先駆酸化物から電気化学的に調製され、式中、

- x' は、 Ti_3O_7 構造単位で層の間に挿入された Na^+ イオンの数を示し、 $0 < x' \leq 2$ であり、
- $\text{Ti}(\text{IV})$ は、酸化状態 IV のチタンを表わし、
- M は、3d 遷移金属と 4d 遷移金属から選択された 1 つ又は複数の元素を表わし、
- $a' = a + b$
- x' 、 a' 及び c の値は、化合物が M によって表わされた元素の酸化状態が電子的中立になるものであり、
- 比率 a' / c は、0.5 を超える。

【0031】

酸化物 (B) では、電気的中立は、 $a' + c = 3$ 、 $x' + 4a' + m'c = 14$ の条件に相当し、 m' は、単一元素 M の酸化状態又は異なる元素 M の酸化状態の加重平均である。

【0032】

$c = 0$ の先駆酸化物 (B) は、 $\text{Na}_2\text{Ti}(\text{IV})_a\text{O}_7$ に対応する。M が Nb である先駆酸化物 (B) は、式 $\text{Na}_{x'}\text{Ti}(\text{IV})_a\text{Nb}_c\text{O}_7$ に相当し、ここで、 $0 < x' \leq 2$ 、 $a' + c = 3$ 、 $x' + 4a' + 5c = 14$ であり、Nb の酸化状態は V である。M が V である先駆酸化物 (B) は、式 $\text{Na}_2\text{Ti}(\text{IV})_{3-c}\text{V}_c\text{O}_7$ に相当し、ここで、 $x' + 4a' + 4c = 14$ であり、V の酸化状態は IV である。

【0033】

先駆酸化物 (B) は、粉末の形の先駆物質の混合物を熱処理することにより調製されてもよい。先駆物質は、原子スケールで先駆物質の混合物を提供するために、低温の化学的処理 (例えば、溶解 / 沈殿による) 又は機械的粉碎 (例えば、ビーズミル) によって混合されてもよい。熱処理は、例えば 700 ~ 1000 の温度で、20 ~ 40 時間行われてもよい。特定の先駆酸化物 (B) に適切な状態の決定は、当業者の意図の範囲内である。先駆物質の量は、所望の先駆酸化物 (B) の化学量論にしたがって選択される。例えば、 $c' = 0$ の酸化物 (B) は、適切な量の TiO_2 と Na_2CO_3 を粉碎することによって得られてもよい。 $c' \neq 0$ の先駆酸化物 (B) を得るためには、 TiO_2 と Na_2CO_3 混合物に M の先駆物質を加え、例えば、M が V の場合には V_2O_5 であり、又は M が Nb の場合には Nb_2O_5 である。

【0034】

電極用の電流コレクタとして使用される支持体上に前記活物質 NXTMO を調製するこ

10

20

30

40

50

とは特に有利である。この実施形態では、活物質を調製する方法は、以下の段階を含む。

- 先駆酸化物 (B) を電流コレクタに付着して作用電極を調製する。
- Na^+ イオンを解放することができる材料を含む対電極を調製する。
- 電極と対電極を組み立てて、電解質がナトリウム塩の溶液である電気化学セルを構成する。
- 作用電極に還元電流を流す。

【0035】

作用電極の電流コレクタに付着される材料は、先駆酸化物 (B)、必要に応じて電子伝導剤、及び / 又は必要に応じてバインダを含む。

【0036】

電子伝導剤の存在は、電極のより良い使用を可能にするので好ましい。

【0037】

バインダがない状態で、作用電極の材料は、先駆酸化物 (B) 粉末から、好ましくは電子伝導剤粉末との混合物の形で調製される。先駆酸化物 (B) 粉末又は粉末の混合物は、好ましくは $100 \sim 300 \mu\text{m}$ の厚さを有する電流コレクタに圧縮され付着される。

【0038】

バインダなしに作用電極を製造するために使用される組成物は、次のものを含むことが好ましい。

- 少なくとも 60 重量 % の先駆酸化物 (B)。
- 0 % ~ 40 重量 % の電子伝導剤。

【0039】

作用電極の材料が高分子バインダを含むとき、酸化物 (B)、バインダ、揮発性溶媒、及び必要に応じてイオン伝導剤を含む組成物を調製して、前記組成物を電流コレクタに付着させ、揮発性溶媒を乾燥によって除去すると好都合である。揮発性溶媒は、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ヘキサン、及び N - メチルピロリドンから選択されてもよい。

【0040】

バインダを含む作用電極を製造するために使用される組成物は、次のものを含むことが好ましい。

- 少なくとも 50 重量 % の先駆酸化物 (B)
- 0 ~ 25 重量 % の電子伝導剤
- 0 ~ 25 重量 % の高分子バインダ
- 0 ~ 30 重量 % の溶媒。

【0041】

作用電極用の材料のフィルムは、ガラス支持体に組成物を付着させ、形成されたフィルムを乾燥後に取り外し、前記フィルムを電流コレクタに付着させることによって作成すると好都合である。

【0042】

作用電極の電流コレクタは、導電材料から、例えば銅、アルミニウム、鋼及び鉄から選択されてもよい金属材料からなる。

【0043】

活物質 $\text{N} \times \text{TMO}$ を製造するために使用される作用電極が、先駆酸化物 (B)、バインダ及び / 又は電子伝導剤を含む材料を保持するとき、本発明による電極活物質は、活物質 $\text{N} \times \text{TMO}$ 、バインダ及び / 又は電子伝導剤を含む複合材料の形で得られる。

【0044】

活物質 $\text{N} \times \text{TMO}$ を製造するために使用される電気化学セルの電解質は、溶媒中のナトリウム塩の溶液である。溶媒は、液体溶媒でよく、必要に応じて、液体によって可塑化される高分子又は極性高分子溶媒によってゲル化される。

【0045】

液体溶媒は、例えば、線形エーテルと環状エーテル、エステル、ニトリル、ニトロ誘導

10

20

30

40

50

体、アミド、スルホン、スルホラン、アルキルスルファミド、及び部分的に水素化された炭化水素から選択された極性非プロトン液体有機溶媒であることが好ましい。詳細には、好ましい溶媒は、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、グリム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルテトラヒドロフラン、メチル又はギ酸エチル、プロピレン又はエチレンカーボネート、炭酸アルキル（特に、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、及び炭酸メチルプロピル）、ブチロラクトン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、テトラメチレンスルホン、及び5 ~ 10個の炭素原子を含むテトラアルキルスルホンアミドである。

【0046】

極性高分子溶媒は、グラフトイオン基を保持するか又は保持しない架橋又は非架橋溶媒和高分子から選択されてもよい。溶媒和高分子は、硫黄、酸素、窒素及びフッ素から選択された少なくとも1つのヘテロ原子を含む溶媒和単位を含む高分子である。溶媒和高分子の例には、ポリ（エチレンオキシド）又はエチレンオキシド、酸化プロピレン、アリルグリシジルエーテル単位若しくはポリホスファゼンを含む共重合体を主成分とした網状高分子、イソシアネートによって架橋されたポリエチレングリコールを主成分とする架橋網状高分子、又は架橋可能部分の組み込みを可能にする縮重合と保持部分によって得られた網状高分子を構成するか又は構成しない線形、櫛型又はブロックポリエーテルが挙げられる。また、幾つかのブロックが酸化還元性を有する官能基を保持するブロック共重合体が、含まれる。当然ながら、上記のリストは限定的ではなく、溶媒和特性を有する全ての高分子が使用されてもよい。

【0047】

電解質の溶媒は、前述の非プロトン液体溶媒から選択された非プロトン液体溶媒と、硫黄、窒素、酸素及びフッ素から選択された少なくとも1個のヘテロ原子を含む極性高分子溶媒とを同時に含んでもよい。この種の極性高分子の一例として、アクリロニトリル、フッ化ビニリデン、N - ビニルピロリドン又はメチルメタクリレートから誘導された単位を主に含む高分子が言及されてもよい。溶媒中の非プロトン液体の割合は、2%（可塑性溶媒に相当する）~ 98%（ゲル化溶媒に相当する）の範囲でよい。

【0048】

ナトリウム塩は、例えば NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaPF_6 などの強酸のナトリウム塩、ペルフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ビス（ペルフルオロアルキルスルホニル）イミド、ビス（ペルフルオロアルキルスルホニル）メタン、又はトリス（ペルフルオロアルキルスルホニル）メタンを含むナトリウム塩から選択される。特に NaClO_4 、 NaPF_6 及び NaFSI が好ましい。

【0049】

特に、電極材料 $\text{N} \times \text{TMO}$ を現場で生成するための液体電解質の使用が好ましい。

【0050】

本発明による電極活物質を製造する方法の第1の実施形態では、先駆酸化物（B）を保持する作用電極は、陰極を構成し、対電極は、陽極として機能するナトリウム電極である。陰極材料は、電気化学セルの最初の放電の終わりにナトリウムが濃くなり、これは、還元電流の印加によって行なわれる。 Na^+ イオンの挿入は、0.5 V（ $\text{Na}^+ / \text{Na}^0$ ）で始まり、0.05 Vで完了する。完全な放電は、化合物 NMT O 内への3個の Na^+ イオンの挿入に対応する。

【0051】

別の実施形態では、先駆酸化物（B）を保持する作用電極は陽極を構成し、対電極は陰極として働き、先駆酸化物（B）より高い電位で Na^+ イオンを放出することができる材料（例えば、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ ）を含む。陽極材料は、電気化学セルの最初の充電の終了時にナトリウムが濃くなる。 Na^+ イオンの挿入は、0.5 V（ $\text{Na}^+ / \text{Na}^0$ ）で始まり、0.05 Vで完了する。完全な充電は、先駆酸化物（B）内への3つの Na^+ イオンの挿入に対応する。対電極の材料は、式 Na_yMnO_2 、ここで $0.4 < y < 1$ （例えば、N

10

20

30

40

50

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 又は $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$)、 Na_zCoO_2 ($0.4 \leq z \leq 1$)、及び $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ に相当する化合物から選択されてもよい。

【0052】

これらの2つの実施形態では、ナトリウムイオン電池内の陽極として働くことができる電極が得られる。本発明の電極が、第1の実施形態にしたがって調製された場合、ナトリウム対電極を、陽極より高い電位で動作する電極で置き換えなければならない。

【0053】

第2の実施形態では、先駆酸化物(B)を保持する電極は、最初から陽極として働く。負電極を製造するために使用される電気化学セルは、「有用」な電池として働くことができる。しかしながら、電池の容量を最初から制限しないために、第1サイクル後に、対電極を、ナトリウムに富むナトリウムイオン挿入材料を含む電極と置き換えることが好ましい。

10

【0054】

本発明の方法を実施する際に、作用電極内にある先駆酸化物(B)への還元電流の印加により、前記材料内にナトリウムイオンが挿入され、存在する元素TとMの酸化状態が変化する。

【0055】

例えば、先駆酸化物(B)が $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の場合、Tiは、最初、酸化状態IVである。還元電流の印加により、 Na^+ イオンが挿入され、酸化物の電子的中立を維持するのに必要な割合でTi(IV)がTi(III)に変換される。得られた負電極活物質は、式 $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{IV})_a\text{Ti}(\text{III})_b\text{O}_7$ に従う。 $x=5$ の場合、活物質 $\text{N} \times \text{TMO}$ は、式 $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{III})_3\text{O}_7$ に従う。

20

【0056】

先駆酸化物(B)がNbを含むとき、先駆酸化物(B)は、ナトリウム含有量 x' が2未満であることが望ましい。還元電流を印加すると、 Na^+ イオンが挿入され、それに伴ってTi(IV)がTi(III)に還元され、次にNb(V)がNb(IV)に還元する。還元が完全なとき、化合物 $\text{N} \times \text{TMO}$ は、式 $\text{Na}_x\text{Ti}(\text{III})_b\text{Nb}_c\text{O}_7$ に従う。例えば、 $b=1$ で $c=2$ の場合、 x は3であり、 $b=2$ で $c=1$ の場合、 x は4である。 $b=2.5$ で $c=0.5$ の場合、 x は4.5である。

【0057】

先駆酸化物(B)がVを含むとき、還元電流を印加すると、 Na^+ イオンが挿入され、Ti(IV)がTi(III)に変換され、V(IV)がV(III)に変換される。還元が完全なとき、 $x=5$ であり、化合物 $\text{N} \times \text{TMO}$ は、式 $\text{Na}_5\text{Ti}(\text{III})_{3-c}\text{V}_c\text{O}_7$ に対応する。

30

【0058】

本発明による電池は、電解質によって分離された負電極と正電極からなる少なくとも1個のセルを含む。

【0059】

本発明による電池の負電極は、 $\text{N} \times \text{TMO}$ を含む電極材料、必要に応じてイオン伝導剤、及び/又は必要に応じてバインダを含む。電極材料は、電流コレクタによって保持され、電流コレクタは、導電材料、より詳細には例えば銅、アルミニウム、銅及び鉄から選択されてもよい金属材料からなる。ナトリウムイオンの可逆的挿入によって動作する本発明による負電極の1つの利点は、ナトリウムが、リチウムと違って、アルミニウムとの合金とならないので、コレクタがアルミニウムからなることができるという点である。

40

【0060】

本発明による負電極材料は、好ましくは次のものを含む。

- 少なくとも60重量%の $\text{N} \times \text{TMO}$
- 0~30重量%の電子伝導剤
- 0~30重量%の高分子バインダ

【0061】

50

本発明による電池の正電極は、負電極の動作電位より高い電位で Na^+ イオンを可逆的に挿入できる材料と、必要に応じてイオン伝導剤と、必要に応じてバインダを含む。材料は、導電材料、より詳細には例えばアルミニウム、銅及び鉄から選択されてもよい金属材料からなる電流コレクタによって保持される。正電極活物質の一例は、 $\text{Na}_y\text{M}'\text{O}_2$ であり、 $0.4 < y < 1$ であり、 M' は Mn 又は Co である（例えば、 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 又は $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ ）。また、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 、 $\text{Na}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ 、 NaFeSO_4F 、 NaCoSO_4F 、 NaNiSO_4F 、及びそれらの固溶体 $\text{Na}(\text{Z}_{1-b}\text{Mn}_b)\text{SO}_4\text{F}$ について言及することができ、 Z は、 Fe 、 Co 又は Ni であり、 $b < 0.2$ である。

【0062】

負電極の活物質が $\text{N} \times \text{TMO}$ である本発明による電池において、電解質は、酸化物 $\text{N} \times \text{TMO}$ が中に調製される電気化学セルに関して前述したものから選択されてもよい。

【0063】

1つの特定の実施形態では、本発明による電池の電極はそれぞれ、薄膜からなる。電解質が固体高分子電解質のとき、固体高分子電解質も薄膜の形である。電解質が液体電解質のとき、前記液体は、薄膜の形のセパレータに浸透する。「薄膜」は、約 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ の厚さを有する膜を意味する。本発明による電池は、電解質によって分離された2つの電極を含む単一電気化学セル、直列に組み立てられた複数のセル、並列に組み立てられた複数のセル、又は2つの組み立てタイプの組み合わせからなってもよい。

【発明を実施するための形態】

【0064】

本発明は、以下の実施例によってより詳細に述べられるが、この実施例は、本発明を限定するものではない。

【0065】

様々な例で使用される先駆酸化物 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は、特に前述の非特許文献1に示された工程によって調製された。 0.3274 g の Na_2CO_3 と 0.6726 g のアナターゼ TiO_2 から、1時間のビーズミルで混合物を生成し、次に混合物を 800°C で40時間熱処理し、20時間後に中間粉砕を行った。得られた生成物のX線回折図を図1に示す。強度 I （任意の単位）は、銅の $\text{K}\alpha$ 線に対して回折角 2θ （度）の関数として示される。図は、アンダーソン（Andersson）とワズレイ（Wadsley）[Acta Cryst. 14(12) (1961) 1245]によって発表された構造と格子定数を確認する、即ち、

- 単斜構造，空間群 $\text{P}12_1/m1$ ）、
- 格子定数 $a = 8.57$ 、 $b = 3.80$ 、 $c = 9.13$ 、 $\beta = 101.6^\circ$ 。

【0066】

陰極材料 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ は、サベージ（Sauvage）らのInorg. Chem.46(8)(2007)3289によって示された方法によって調製された。 1.184 g の MnCO_3 と 0.207 g の Na_2CO_3 から、ビーズミル中で30分間で混合物を生成し、その後で混合物を、 300°C で8時間、次に 800°C で10時間熱処理し、5時間後に中間粉砕を行った。

【0067】

実施例 1

$\text{Na}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、ナトリウム対電極/ NaClO_4 /粉末の調製

【0068】

ビーズミル内で 0.3 g の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ と 0.1 g のカーボンブラックを30分間混合し、次に混合物を銅箔に塗布して電極を得る。得られた電極を、対電極がナトリウム金属からなり電解質がプロピレンカーボネート中の NaClO_4 の 1 M 溶液である電気化学セル内に取り付けた。セルを密閉し、次に $\text{C}/25$ の割合に相当する還元電流をセルに加えた。

【0069】

酸化物 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 内への Na^+ イオンの挿入は、 Na^+/Na^0 に対して約 0.5 V で始まることが確認され、これは、炭素がより高い電位で Na^+ イオンと反応したときである。 $\text{Na}_5\text{Ti}_3\text{O}_7$ の形成は、 Na^+/Na^0 に対して約 0.05 V で完了する。

【 0 0 7 0 】

次に、電気化学セルに加える電流の向きを逆にし、還元電流の作用下で挿入された Na^+ イオンを脱離させた。

【 0 0 7 1 】

最初の充電 / 放電のサイクル中に作用電極上に形成された材料を、充電 / 放電サイクルの様々な段階で X 線回折した。得られた図を図 2 に示す。強度 I (任意の単位) は、銅の $K\alpha$ 線に対して、回折角度 2θ の関数として与えられる。図 2 では、A、B、C、D 及び E によって示された曲線はそれぞれ、最初の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 化合物、挿入 Na^+ イオンの中間挿入率 x を有する化合物 $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、最大程度の挿入を有する化合物 $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 Na^+ の部分的脱離後の化合物 $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、及び初期状態に近い化合物 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の X 線回折図を示す。これらの曲線は、化合物 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 内への Na^+ の挿入の完全可逆的性質を示す。電流の反転により、化合物が $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ に再酸化する。

10

【 0 0 7 2 】

図 3 は、最初の 2 つの充電 / 放電サイクル中に挿入された数 x の Na^+ イオンの当量の関数 $[E q(x)]$ として電位 V (Na^+ / Na に対するボルト) の変化を示し、図 4 は、電位 V (ボルト) の関数として対応する導関数 dx / dV を示す。図 3 は、最初のサイクル中の不可逆現象を示す。この現象は、電極材料に電子伝導剤として加えられた炭素の反応に対応する。

【 0 0 7 3 】

最初の放電中に作用電極の複合物 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ + カーボン材料が還元電流を受けたとき、5 個のナトリウムと反応する。最初の段階で、2 個のナトリウムイオンが、炭素と不可逆的に反応する (特に表面吸収によって)。その後で、ナトリウムイオンは、 Ti_3O_7 構造に挿入される。各ナトリウムイオンの挿入によって、 $\text{Ti}(IV)$ 原子が $\text{Ti}(III)$ に還元する。したがって、化合物 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ に 3 個以下のナトリウムイオンを挿入することができる。

20

【 0 0 7 4 】

このことは、作用電極の材料が炭素だけを含むセルを使用して、同じ条件下で行なわれた実験によって確認された。図 4 は、作用電極が酸化物 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を含まない点だけが前述のものと異なる電気化学セルに還元電流を加えることによって消費された Na^+ イオンの相当物の関数として電位の変化を示す。

30

【 0 0 7 5 】

図 5 は、C / 25 の割合で循環されたこの実施例の電気化学セルのサイクル数 N の関数として容量 C (mAh / g) のプロファイルを示す。所定のサイクルの間、充電容量は、□によって表わされ、放電容量は、●によって表わされる。この図は、容量が、充電と放電の両方で、第 5 のサイクルで約 $175 \text{mAh} / \text{g}$ で安定していることを示す。

【 0 0 7 6 】

実施例 2

$\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、ナトリウム対電極 / NaFSI / 粉末の調製

【 0 0 7 7 】

実施例 1 の手順を再現したが、ビーズミルを乳鉢と置き換え、電解質中に NaClO_4 の代わりに塩 NaFSI を使用した。

40

【 0 0 7 8 】

図 6 は、最初の 2 つの充電 / 放電サイクル中に挿入された数 x の Na^+ イオンの当量の関数 $[E q(x)]$ として電位 V (Na^+ / Na に対するボルト) の変化を示す。混合物が、原子スケールでの混合を保証する傾向が少ない条件下で調製されたので、得られた容量は、前の実施例のものより少ない。

【 0 0 7 9 】

実施例 3

$\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、ナトリウム対電極 / NaClO_4 / バインダの調製

【 0 0 8 0 】

50

電極は、0.355 g の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、0.04 g のカーボンブラック、0.105 g の P V D F、及び 0.01 g のフタル酸ジブチル（可塑剤として）の混合物から調製された。この混合物を乳鉢内で粉碎し、次に 10 ml のアセトンを加えた。得られたペーストを一晩中攪拌し、次にガラスプレート上に被覆した。15 分間後にアセトンが蒸発し、プラスチックフィルムを得る。前記フィルムをエーテルに浸して可塑剤を除去し、次にグローブボックス内で乾燥雰囲気下で 80 で加熱して、水を除去する。得られた乾燥したフィルムを、電極として使用することができる。

【0081】

得られたプラスチック電極を、対電極がナトリウム金属からなりかつ電解質がプロピレンカーボネート中の NaClO_4 の 1 M 溶液である電気化学セルに取り付けた。セルを密閉し、次に C / 25 の割合に対応する還元電流を作用電極に加えた。

10

【0082】

図 7 は、最初の 2 つの充電 / 放電サイクル中に挿入された数 x の Na^+ イオンの当量の関数 $[E_q(x)]$ として電位 $V(\text{Na}^+ / \text{Na})$ に対するボルト) の変化を示す。

【0083】

実施例 4

$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正 / バインダと共に負電極として $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ を使用

【0084】

実施例 3 の手順にしたがって $\text{Na}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$ を含む電極を調製した。0.71 g の $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 、0.08 g のカーボンブラック、0.210 g の P V D F、及び 0.02 g のフタル酸ジブチル（可塑剤として）の混合物から電極を調製した。この混合物を乳鉢内で粉碎し、次に 20 ml のアセトンを加えた。得られたペーストを一晩中攪拌し、次にガラスプレート上に被覆した。実施例 3 の処理と類似の処理の後でプラスチック電極を得る。

20

【0085】

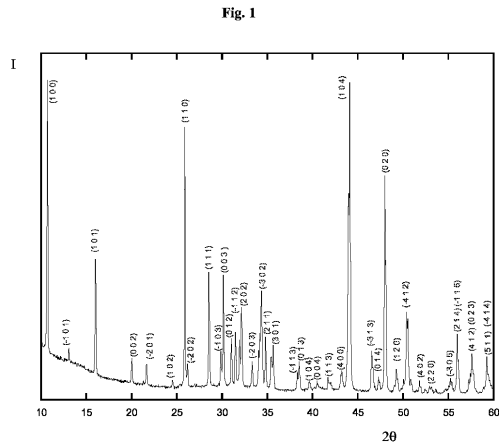
2 つの電極を組み立て、プロピレンカーボネート中に NaClO_4 の 1 M 溶液を電解質として使用して、電気化学セルを製造した。セルを密閉し、次に C / 25 の割合に対応する電流を適用するサイクルにかけた。

【0086】

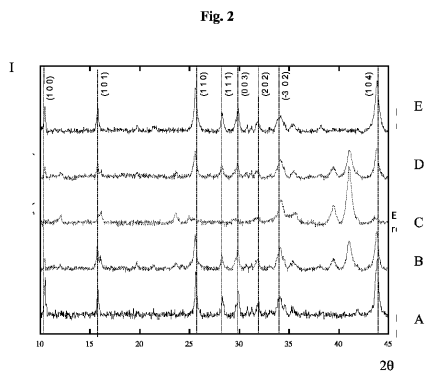
第 2 のサイクルに関して、図 8 は、セルの容量 $C(\text{mAh/g})$ と電圧 $V(\text{Na}^+ / \text{Na})$ に対するボルト) の関係を示し、図 9 は、正電極のナトリウム含有量 x と電圧 V との関係を示す。

30

【 図 1 】

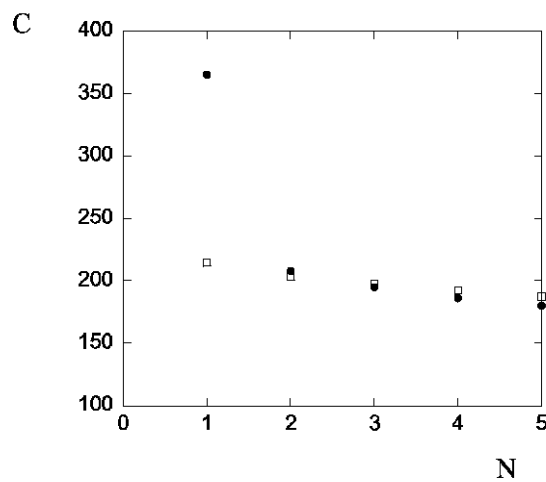


【 図 2 】



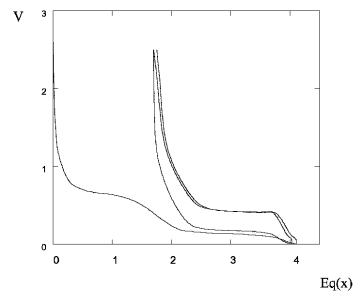
【 図 5 】

FIG. 5



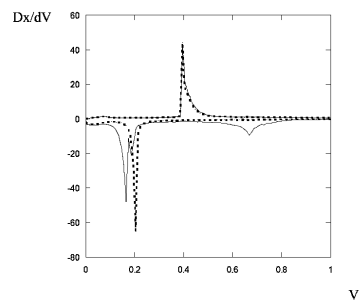
【 図 3 】

FIG. 3



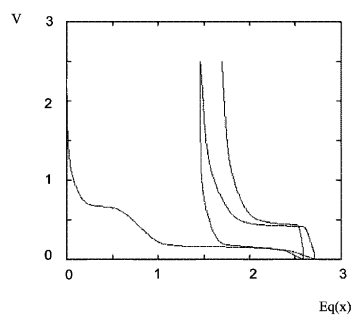
【 図 4 】

FIG. 4



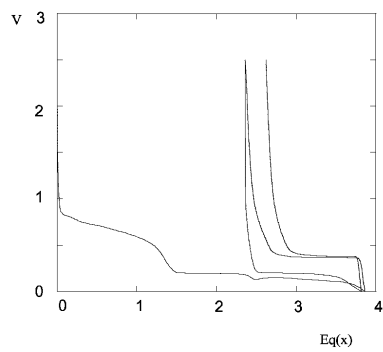
【 図 6 】

FIG. 6

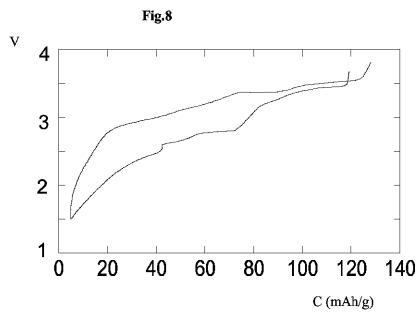


【 図 7 】

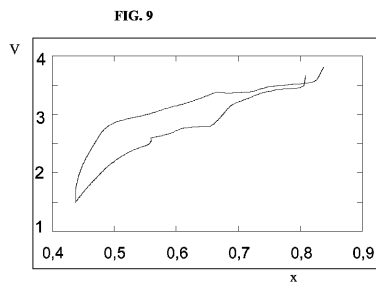
FIG. 7



【 図 8 】



【 図 9 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/051518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M10/054 H01M4/02 H01M4/48 H01M4/131 H01M4/1391
 H01M4/485 H01M4/13

ADD.

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)

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2010/266900 A1 (MAKIDERA MASAMI [JP] ET AL) 21 October 2010 (2010-10-21) paragraphs [0036] - [0038] claims -----	1-15
A	US 2009/253025 A1 (WHITACRE JAY [US]) 8 October 2009 (2009-10-08) claims 1,2 claim 54 paragraphs [0062] - [0064] -----	1-15
A	EP 2 216 298 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 11 August 2010 (2010-08-11) examples claims ----- -/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ 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 application or patent 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

25 September 2012

Date of mailing of the international search report

02/10/2012

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

Martins Lopes, Luis

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/051518

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	K. CHIBA ET AL.: "Synthesis, structure and electrochemical Li-ion intercalation properties of Li₂Ti₃O₇ with Na₂Ti₃O₇-type layered structure", SOLID STATE IONICS, vol. 178 (2008), 2008, pages 1725-1730, XP002667268, cited in the application the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/051518

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2010266900	A1	21-10-2010	JP	2009129702 A	11-06-2009
			TW	200941803 A	01-10-2009
			US	2010266900 A1	21-10-2010
			WO	2009066639 A1	28-05-2009

US 2009253025	A1	08-10-2009	AU	2009233974 A1	15-10-2009
			CA	2720600 A1	15-10-2009
			CN	102027625 A	20-04-2011
			EP	2274789 A2	19-01-2011
			JP	2011519122 A	30-06-2011
			KR	20110017850 A	22-02-2011
			TW	201001784 A	01-01-2010
			US	2009253025 A1	08-10-2009
			US	2011052945 A1	03-03-2011
			US	2011311846 A1	22-12-2011
			WO	2009126525 A2	15-10-2009

EP 2216298	A1	11-08-2010	CN	101855173 A	06-10-2010
			EP	2216298 A1	11-08-2010
			JP	2009135092 A	18-06-2009
			KR	20100093038 A	24-08-2010
			TW	200938489 A	16-09-2009
			US	2010248001 A1	30-09-2010
			WO	2009060828 A1	14-05-2009

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051518

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M10/054 H01M4/02 H01M4/48 H01M4/131 H01M4/1391 H01M4/485 H01M4/13 ADD. 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) 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 est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, IBM-TDB		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2010/266900 A1 (MAKIDERA MASAMI [JP] ET AL) 21 octobre 2010 (2010-10-21) alinéas [0036] - [0038] revendications	1-15
A	US 2009/253025 A1 (WHITACRE JAY [US]) 8 octobre 2009 (2009-10-08) revendications 1,2 revendication 54 alinéas [0062] - [0064]	1-15
A	EP 2 216 298 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]) 11 août 2010 (2010-08-11) exemples revendications	1-15
----- -/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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'appartenant 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 "Z" 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
25 septembre 2012		02/10/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Martins Lopes, Luis

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051518

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	K. CHIBA ET AL.: "Synthesis, structure and electrochemical Li-ion intercalation properties of Li₂Ti₃O₇ with Na₂Ti₃O₇-type layered structure", SOLID STATE IONICS, vol. 178 (2008), 2008, pages 1725-1730, XP002667268, cité dans la demande le document en entier -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/051518

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2010266900	A1	21-10-2010	JP 2009129702 A TW 200941803 A US 2010266900 A1 WO 2009066639 A1	11-06-2009 01-10-2009 21-10-2010 28-05-2009
US 2009253025	A1	08-10-2009	AU 2009233974 A1 CA 2720600 A1 CN 102027625 A EP 2274789 A2 JP 2011519122 A KR 20110017850 A TW 201001784 A US 2009253025 A1 US 2011052945 A1 US 2011311846 A1 WO 2009126525 A2	15-10-2009 15-10-2009 20-04-2011 19-01-2011 30-06-2011 22-02-2011 01-01-2010 08-10-2009 03-03-2011 22-12-2011 15-10-2009
EP 2216298	A1	11-08-2010	CN 101855173 A EP 2216298 A1 JP 2009135092 A KR 20100093038 A TW 200938489 A US 2010248001 A1 WO 2009060828 A1	06-10-2010 11-08-2010 18-06-2009 24-08-2010 16-09-2009 30-09-2010 14-05-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(71)出願人 514003407

アフエンシア エエステアエレアエレ コンセホ スペリオール デ インベスティガシオネス
シエンティフィカス
スペイン国, エ - 2 8 0 0 6 マドリッド, セラノ 1 1 7

(74)代理人 110001416

特許業務法人 信栄特許事務所

(72)発明者 サンギュテュヴァン プレクマー

フランス国, エフ - 8 0 0 8 0 アミアン, リュ デ テンテュリエ, 1 1 5, レジデンス アル
ク アン シエル, 1 1 1 ベー

(72)発明者 パラシン ローザ

スペイン国, エ - 0 8 9 0 1 ルスピタレート ダ リュブラガート, 3 エレ 2 ア, アベニーダ
ジュゼプ タラデリヤス 2 3 5

(72)発明者 タラソン ジャン - マリ

フランス国, エフ - 9 1 5 4 0 メヌシー, リュ ロンサール, 1 1

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AK01 AK03 AL03 AM03 AM07 AM16 HJ01 HJ02

5H050 AA08 BA15 CA01 CA08 CA09 CB02 HA01 HA02