

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
1 mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/036742 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01M 4/48,
C01G 31/00, H01M 4/02, 10/40

[FR/FR]; 14, allée Louis Feunteun, F-29000 Quimper
(FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03424

(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur &
L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris
(FR).

(22) Date de dépôt international : 8 octobre 2002 (08.10.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01 13821 25 octobre 2001 (25.10.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris
(FR). ELECTRICITE DE FRANCE [FR/FR]; Service
National, 22-30, avenue de Wagram, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : JOUAN-
NEAU, Séverine [FR/FR]; 39, rue de l'Harmonie, F-44300
Nantes (FR). GUYOMARD, Dominique [FR/FR]; 3, rue
de la Motte, F-44880 Sautron (FR). LE GAL LA SALLE,
Annie [FR/FR]; 6, rue des Ifs, F-44240 La Chapelle sur
Erdre (FR). VERBAERE, Alain [FR/FR]; 41, rue des
Pinsons, F-44240 La Chapelle sur Erdre (FR). LAS-
CAUD, Stéphane [FR/FR]; 25, rue des Sablons, F-77300
Fontainebleau (FR). BOURGEON, Nelly [FR/FR]; 30, rue
de l'Islette, F-44220 Couëron (FR). DESCHAMPS, Marc

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 25 septembre 2003

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: LITHIUM AND VANADIUM OXIDE, A PREPARATION METHOD THEREOF AND THE USE OF SAME AS AN
ACTIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) Titre : OXYDE DE LITHIUM ET DE VANADIUM, UN PROCÉDE POUR SA PREPARATION, SON UTILISATION
COMME MATIERE ACTIVE D'ELECTRODE

(57) Abstract: The invention relates to a lithium and vanadium oxide having formula $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, wherein $0.1 \leq x \leq 0.25$. Said oxide has a monoclinic crystalline structure and comprises non-agglomerated grains in the form of monocrystalline pellets having a length L of between 1 and 100 μm , a width l such that $4 < L/l < 100$, and a thickness e such that $4 L/e < 100$, with $e < l$, the elongation axis of said pellets being axis b of the monoclinic cell. The inventive oxide is prepared by mixing the Li and V precursors, without grinding or compression, heating said mixture to 565 °C-585 °C and de-agglomerating the product obtained. The invention is suitable for use as an active material for the positive electrode of a lithium battery.

(57) Abrégé : L'invention concerne un oxyde de lithium et de vanadium. L'oxyde répond à la formule $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ dans laquelle $0,1 \leq x \leq 0,25$. Il a une structure cristalline monoclinique, et il est constitué de grains non agglomérés en forme de bâtonnets monocristallins qui ont une longueur L comprise entre 1 et 100 μm , une largeur l telle que $4 < L/e < 100$, et une épaisseur e telle que $4 L/e < 100$, avec $e < l$ et dont l'axe d'allongement est l'axe b de la maille monoclinique. L'oxyde est préparé par un mélangeage sans broyage ni compression de précurseurs de Li et de V, chauffage à 565 °C-585 °C et désagglomération. Il est utile comme matière active de l'électrode positive d'une batterie au lithium.

WO 03/036742 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR 02/03424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M4/48 C01G31/00 H01M4/02 H01M10/40

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)

IPC 7 H01M C01G

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)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 44673 A (HYDRO QUEBEC CORP ; 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO (US)) 3 August 2000 (2000-08-03) claims 1,4,7-11,14,15,20-22,24,25,27,32-34 page 12, line 24 -page 13, line 17 ---	1,3-7, 11,15, 16,18, 19,22, 24-26
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 510 (E-1149), 25 December 1991 (1991-12-25) -& JP 03 225774 A (BRIDGESTONE CORP), 4 October 1991 (1991-10-04) abstract --- -/--	1,10, 19-21, 24,27

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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

4 February 2003

Date of mailing of the international search report

16/04/2003

Name and mailing address of the ISA

 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

D'hondt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03424

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 520 903 A (CHANG ON K ET AL) 28 May 1996 (1996-05-28) claims 1,7,8 column 8, line 3 - line 61 ---	1,10-13, 19,22,24
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199429 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 1994-238457 XP002205935 -& JP 06 171947 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) , 21 June 1994 (1994-06-21) abstract ---	3-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 085 (E-0890), 16 February 1990 (1990-02-16) -& JP 01 296567 A (YUASA BATTERY CO LTD), 29 November 1989 (1989-11-29) abstract ---	3-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31 August 1998 (1998-08-31) -& JP 10 116628 A (HITACHI LTD), 6 May 1998 (1998-05-06) abstract ---	1,10,19
A	S PANERO ET AL: "Rechargeable Li/Li1+xV3O8 Cells" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 130, no. 5, May 1983 (1983-05), pages 1225-1227, XP002205945 MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US page 1225, right-hand column, paragraph 3 page 1226, left-hand column, paragraph 2 ---	1
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MISHIMA, HIROMITSU: "Secondary nonaqueous batteries" retrieved from STN Database accession no. 114:125869 CA XP002206059 abstract -& JP 02 267857 A (YUASA BATTERY CO., LTD., JAPAN) 1 November 1990 (1990-11-01) -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 022 (E-1024), 18 January 1991 (1991-01-18) & JP 02 267857 A (YUASA BATTERY CO LTD), 1 November 1990 (1990-11-01) abstract --- -/--	1,2,9,10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/03424

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	L.A. DE PICCIOTTO ET AL: "structural Characterization of Li1+xV3O8 insertion electrodes by single-crystal X-ray diffraction" SOLID STATE IONICS, vol. 62, 1993, pages 297-307, XP002205932 AMSTERDAM NL page 297, left-hand column, paragraph 1 page 297, right-hand column, last paragraph ---	1
A	ZHANG X ET AL: "Spectroscopic investigation of Li1 + xV3O8" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 43, no. 8, 1998, pages 861-868, XP004106710 ISSN: 0013-4686 page 861, left-hand column, line 1 - line 3 page 861, right-hand column, last paragraph ---	1
A	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BENEDEK, R. ET AL: "Structure and electrochemical potential simulation for the cathode material Li1+xV3O8" retrieved from STN Database accession no. 129:124806 CA XP002206060 abstract & MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS (1998), 496(MATERIALS FO ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE AND CONVERSION II--BATTERIES, CAPACITORS AND FUEL CELLS), 115-120, 1998, -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Initial International Application No

PCT/FR 02/03424

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0044673	A	03-08-2000	US 6136476 A	24-10-2000
			CA 2357743 A1	03-08-2000
			EP 1149050 A1	31-10-2001
			JP 2002535235 T	22-10-2002
			WO 0044673 A1	03-08-2000
JP 03225774	A	04-10-1991	NONE	
US 5520903	A	28-05-1996	NONE	
JP 6171947	A	21-06-1994	NONE	
JP 01296567	A	29-11-1989	JP 1945205 C	23-06-1995
			JP 6079487 B	05-10-1994
JP 10116628	A	06-05-1998	NONE	
JP 2267857	A	01-11-1990	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 02/03424

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 H01M4/48 C01G31/00 H01M4/02 H01M10/40

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)

CIB 7 H01M C01G

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 réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 00 44673 A (HYDRO QUEBEC CORP ; 3M INNOVATIVE PROPERTIES CO (US)) 3 août 2000 (2000-08-03) revendications 1, 4, 7-11, 14, 15, 20-22, 24, 25, 27, 32-34 page 12, ligne 24 -page 13, ligne 17 ---	1, 3-7, 11, 15, 16, 18, 19, 22, 24-26
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 510 (E-1149), 25 décembre 1991 (1991-12-25) -& JP 03 225774 A (BRIDGESTONE CORP), 4 octobre 1991 (1991-10-04) abrégé --- -/--	1, 10, 19-21, 24, 27



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

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 février 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

16/04/2003

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, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

D'hondt, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/03424

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	US 5 520 903 A (CHANG ON K ET AL) 28 mai 1996 (1996-05-28) revendications 1,7,8 colonne 8, ligne 3 - ligne 61 ---	1,10-13, 19,22,24
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 199429 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 1994-238457 XP002205935 -& JP 06 171947 A (MITSUI TOATSU CHEM INC) , 21 juin 1994 (1994-06-21) abrégé ---	3-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 085 (E-0890), 16 février 1990 (1990-02-16) -& JP 01 296567 A (YUASA BATTERY CO LTD), 29 novembre 1989 (1989-11-29) abrégé ---	3-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 10, 31 août 1998 (1998-08-31) -& JP 10 116628 A (HITACHI LTD), 6 mai 1998 (1998-05-06) abrégé ---	1,10,19
A	S PANERO ET AL: "Rechargeable Li/Li1+xV308 Cells" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 130, no. 5, mai 1983 (1983-05), pages 1225-1227, XP002205945 MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US page 1225, colonne de droite, alinéa 3 page 1226, colonne de gauche, alinéa 2 ---	1
A	DATABASE CA 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; MISHIMA, HIROMITSU: "Secondary nonaqueous batteries" retrieved from STN Database accession no. 114:125869 CA XP002206059 abrégé -& JP 02 267857 A (YUASA BATTERY CO., LTD., JAPAN) 1 novembre 1990 (1990-11-01) -& PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 022 (E-1024), 18 janvier 1991 (1991-01-18) & JP 02 267857 A (YUASA BATTERY CO LTD), 1 novembre 1990 (1990-11-01) abrégé --- -/--	1,2,9,10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/03424

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	L.A. DE PICCIOTTO ET AL: "structural Characterization of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ insertion electrodes by single-crystal X-ray diffraction" SOLID STATE IONICS, vol. 62, 1993, pages 297-307, XP002205932 AMSTERDAM NL page 297, colonne de gauche, alinéa 1 page 297, colonne de droite, dernier alinéa ---	1
A	ZHANG X ET AL: "Spectroscopic investigation of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$" ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 43, no. 8, 1998, pages 861-868, XP004106710 ISSN: 0013-4686 page 861, colonne de gauche, ligne 1 - ligne 3 page 861, colonne de droite, dernier alinéa ---	1
A	DATABASE CA 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; BENEDEK, R. ET AL: "Structure and electrochemical potential simulation for the cathode material $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$" retrieved from STN Database accession no. 129:124806 CA XP002206060 abrégé & MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS (1998), 496(MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE AND CONVERSION II--BATTERIES, CAPACITORS AND FUEL CELLS), 115-120, 1998, -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 02/03424

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0044673 A	03-08-2000	US 6136476 A CA 2357743 A1 EP 1149050 A1 JP 2002535235 T WO 0044673 A1	24-10-2000 03-08-2000 31-10-2001 22-10-2002 03-08-2000
JP 03225774 A	04-10-1991	AUCUN	
US 5520903 A	28-05-1996	AUCUN	
JP 6171947 A	21-06-1994	AUCUN	
JP 01296567 A	29-11-1989	JP 1945205 C JP 6079487 B	23-06-1995 05-10-1994
JP 10116628 A	06-05-1998	AUCUN	
JP 2267857 A	01-11-1990	AUCUN	