

(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2017-500691

(P2017-500691A)

(43) 公表日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/1391 (2010.01)	HO 1 M 4/1391	4 G O 4 8
HO 1 M 4/1397 (2010.01)	HO 1 M 4/1397	5 H O 1 7
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5 H O 5 0
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く		

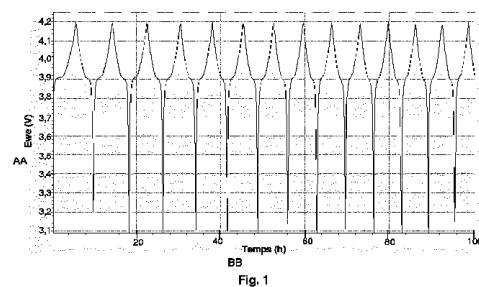
(21) 出願番号	特願2016-527200 (P2016-527200)	(71) 出願人	516125587 ブラヨン ソシエテ アノニム Prayon S. A. ベルギー王国 ベー4480 アンジ, ル ジョゼフ ヴォテルス 144
(86) (22) 出願日	平成26年10月31日 (2014.10.31)	(71) 出願人	513178115 ユニヴェルシテ ド リエージュ ベルギー国 ベー4031 アングル アヴニュー プレ エリー 4
(85) 翻訳文提出日	平成28年4月26日 (2016.4.26)	(74) 代理人	110001302 特許業務法人北青山インターナショナル
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/073450	(72) 発明者	リケット, ディミトリ ベルギー王国 ベー4031 アングル, ルド ラ ベル ジャルディニエール 397
(87) 国際公開番号	W02015/063266		最終頁に続く
(87) 国際公開日	平成27年5月7日 (2015.5.7)		
(31) 優先権主張番号	2013/0742		
(32) 優先日	平成25年10月31日 (2013.10.31)		
(33) 優先権主張国	ベルギー (BE)		

(54) 【発明の名称】 薄フィルムの湿式製造方法

(57) 【要約】

本発明は、遷移金属酸化物前駆体と、キレート剤と極性有機溶媒とを含有する溶液を調製する工程と；ゾルを形成するために溶液を攪拌下に維持する工程と；このゾルを遷移金属酸化物フィルムの形態で使用する工程とを含む、薄フィルムの製造方法に関する。本方法は、キレート剤がジーもしくはトリ脂肪族カルボン酸、またはそれらの塩または混合物の中から選択されること、および極性有機溶媒が150℃未満の大気圧での沸点を有することを特徴とする。

【選択図】 図1



AA Ewe (V)
BB Time (h)

Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 $A_a M_b Z_c O_d$ (式中:

A は、アルカリ金属であり、A は有利には、Li、Na および K、またはそれらの混合物からなる群から選択され;

M は、遷移金属、ランタニドまたはアクチニドから選択される金属または金属の混合物であり、M は好ましくは、周期表の列 3 ~ 12 の元素から選択される遷移金属または遷移金属の混合物であり、M は有利には、Co、Ni、Mn、Fe、Cu、Ti、Cr、V および Zn、ならびにそれらの混合物からなる群から選択され;

Z は、周期表の列 13 ~ 15 から選択される化学元素または化学元素の混合物であり、好ましくは Z は、B、N、P、Al、Si、Ge、In、Sn および Ga からなる群から選択され;

O は酸素であり;

c は、0 以上の実数であり; a、b および d は、0 よりも大きい実数であり、そして a、b、c、および d は、電気的中性を確保するように選択される)

の遷移金属酸化物フィルムの製造方法であって、前記方法が、次の工程:

a) 元素 A、M、Z および O の 1 つもしくは複数を含有する 1 つもしくは複数の、好ましくは 2 つもしくは 3 つ以上の前駆体と、キレート剤と大気圧で 150 °C 未満の沸点を有する極性有機溶媒とを含む溶液を調製する工程と;

b) 前記溶液を攪拌することによってゾルを形成する工程と;

c) 前記ゾルを、

c') 前記ゾルの 1 つもしくは複数の層を基材上に堆積させる工程、および

c'') 工程 c') で形成された前記 1 つもしくは複数の層をか焼することによって前記遷移金属酸化物フィルムを製造する工程

により前記遷移金属酸化物フィルムの形態で実行する工程とを含み、

前記キレート剤が、2 ~ 20 個の炭素原子を含む脂肪族ジ-もしくはトリカルボン酸およびそれらの塩または混合物から選択されること、および工程 c'') での前記か焼が、250 °C ~ 725 °C に含まれる温度で実施されることを特徴とする方法。

【請求項 2】

工程 a) で調製された前記溶液がまた、水または 1 ~ 20 個の炭素原子を含むカルボン酸もしくは前記酸の塩またはそれらの混合物からなる群から選択される安定剤を含み、前記安定剤が、前記キレート剤とは異なることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

製造された前記遷移金属酸化物フィルムが、式 $A_a M_b O_d$ (式中、A は、Li、Na および K からなる群から選択され; M は、Co、Ni、Mn、Fe、Cu、Ti、Cr、V および Zn からなる群から選択され; O は酸素であり; a、b および d は、0 よりも大きい実数であり、そして電気的中性を確保するように選択される) のものであることを特徴とする、請求項 1 または 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4】

工程 b) で形成された前記ゾルが、0.1 Pa.s よりも低い粘度を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記キレート剤が、2 ~ 10 個の炭素原子を含む脂肪族カルボン二酸、それらの塩またはそれらの混合物、またはクエン酸から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記溶媒が、メタノール、エタノール、プロパン-1-オール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、アセトン、ブタノン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、2-メトキシエタノールお

10

20

30

40

50

よび酢酸エチルから選択されることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 a) の前記 1 つもしくは複数の、好ましくは 2 つもしくは 3 つ以上の前駆体が、リチウム、ナトリウム、カリウム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、チタン、クロム、バナジウムおよび亜鉛の塩もしくは水酸化物、およびリン酸、ホウ酸もしくはその誘導体の塩ならびにそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

工程 a) の前記 1 つもしくは複数の、好ましくは 2 つもしくは 3 つ以上の前駆体が、リチウムもしくはナトリウムの塩もしくは水酸化物から選択される第 1 前駆体と、コバルト、ニッケルもしくはマンガンの塩もしくは水酸化物から選択される第 2 前駆体とを含むことを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記キレート剤が、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、クエン酸もしくはそれらの塩またはそれらの混合物から選択されることを特徴とする、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記遷移金属酸化物フィルムが、 $0.01\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$ に含まれる平均厚さを有することを特徴とする、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記遷移金属酸化物フィルムが、単一層または多層構造を有し、各層が、 $0.01 \sim 2.5\mu\text{m}$ に含まれる厚さを有することを特徴とする、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記基材が、炭素、白金、金、ステンレス鋼、シリカ上の白金、ITO、シリカウエハー上の白金またはニッケル、クロムおよび鉄から選択される少なくとも 2 つの元素を含む金属合金を含むことを特徴とする、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記基材が、 500nm よりも低い Ra 粗さを有することを特徴とする、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 14】

工程 c') が、スピンコーティング、浸漬被覆、吹き付けコーティング、スライドコーティング、スクリーン印刷、インクジェット印刷またはロールコーティングによって実施されることを特徴とする、請求項 1～13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

熱処理が、焼成工程 c'') の前に、工程 c') で堆積された前記層を乾燥させるために 250°C 未満の温度で実施されることを特徴とする、請求項 1～14 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 16】

製造された前記遷移金属酸化物フィルムが、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-z}\text{Ti}_z\text{O}_4$ (ここで、z は、 $0 \sim 1.5$ の数である)、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 Li_xCoPO_4 (ここで、x は、 0.90 、 0.95 、 1 または 1.05 であり得る数である)、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMnPO_4 および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、好ましくは LiNiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiCoO_2 および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1～15 のいずれか一項に記載の方法。

40

50

【請求項 17】

請求項 1 に定義されるような元素 A、M、Z および O の 1 つもしくは複数を含有する 1 つもしくは複数の前駆体と、2～20 個の炭素原子を含む脂肪族カルボン二酸もしくは三酸およびそれらの塩または混合物と大気圧で 150℃未満の沸点を有する極性有機溶媒とを含むゾル。

【請求項 18】

ーリチウム、ナトリウム、カリウム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、チタン、クロム、バナジウムおよび亜鉛の塩もしくは水酸化物と、リン酸、ホウ酸もしくは後者の誘導体の塩、およびそれらの混合物とから選択される 2 つもしくはそれ以上の前駆体と；

ー 2～20 個の炭素原子を含む脂肪族カルボン二酸もしくは三酸およびそれらの塩または混合物から選択されるキレート剤と；

ー 大気圧で 150℃未満の沸点を有する極性有機溶媒とを含む、請求項 17 に記載のゾル。

【請求項 19】

ーリチウムもしくはナトリウムの塩もしくは水酸化物、またはそれらの混合物と；

ーコバルト、ニッケルもしくはマンガンの塩もしくは水酸化物、またはそれらの混合物と；

ーアジピン酸、コハク酸、クエン酸もしくはシュウ酸またはそれらの塩と；

ー 大気圧で 150℃未満の沸点を有する極性有機溶媒とを含む、請求項 17 または 18 に記載のゾル。

【請求項 20】

リチウム塩と、コバルト塩と、アジピン酸または後者の塩と大気圧で 150℃未満の沸点を有する極性有機溶媒とを含むことを特徴とする、請求項 17～19 のいずれか一項に記載のゾル。

【請求項 21】

0.1 Pa・s よりも低い粘度を有することを特徴とする、請求項 17～20 のいずれか一項に記載のゾル。

【請求項 22】

水または 1～20 個の炭素原子を含むカルボン酸もしくは前記酸の塩またはそれらの混合物からなる群から選択される安定剤を含み、前記安定剤が、前記キレート剤とは異なる、請求項 17～21 のいずれか一項に記載のゾル。

【請求項 23】

前記安定剤が、水、酢酸、プロパン酸、ブタン酸またはペンタン酸から選択される、請求項 22 に記載のゾル。

【請求項 24】

前記ゾル中の安定剤の割合が、前記ゾル中に含有される溶媒の重量による量の 0.1～30%、好ましくは 1～20% に含まれ得る、請求項 22 または 23 に記載のゾル。

【請求項 25】

均質であることを特徴とする、請求項 17～24 のいずれか一項に記載のゾルであって、前記ゾルが好ましくは、サイズが 2 μm よりも大きい粒子を含有しないゾル。

【請求項 26】

電極材料、好ましくは正極材料としての請求項 1～16 のいずれか一項に従って製造された遷移金属酸化物フィルムの使用。

【請求項 27】

電極材料を保護するための材料としての請求項 1～16 のいずれか一項に従って製造された遷移金属酸化物フィルムの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、湿式法による、たとえばゾルーゲル法による遷移金属酸化物フィルムの製造方法に関する。特に、本発明は、好ましくは薄い、リチウム化遷移金属酸化物フィルムの製造に関する。

【0002】

本発明はまた、バッテリー、好ましくはマイクロバッテリーでの電極材料としての本発明により製造された前記フィルムの使用に関する。

【背景技術】

【0003】

薄い金属酸化物フィルムを含む、Liイオン電池などの、マイクロバッテリーの使用は、多くの分野の用途でかなりの成長を見てきた。これらの薄フィルムは一般に、リチウム化遷移混合酸化物、たとえばコバルト、マンガンまたはニッケルの酸化物からなる。これらの酸化物は、それらの高い比挿入容量およびそれらの優れたサイクル性のために電極材料を製造するための選り抜きの材料である。

【0004】

薄い混金属酸化物フィルムは主として、物理蒸着(PVD)によって製造される。この方法は、低圧で材料を気化させること、そしてそれを基材上に凝縮させることにある。2つの他の技術：パルスレーザー堆積法(PLD)および高周波陰極スパッタリングが普通は、遷移金属の薄フィルムを形成するために用いられる、PLD堆積は、材料を気化させるためにターゲットをめがけて発射されるレーザーパルスを用いて達成される。高周波陰極スパッタリングは、堆積チャンバーにアルゴンプラズマを生み出し、チャンバーでAr⁺イオンが材料を基材上に堆積させるために材料のターゲットに機械的に衝突することにある。非常に高温で形成された材料をアニールする工程が、材料の最も確実な形成を促進するために必要とされる。この非常に高温のアニーリング工程は、フレキシブル電子回路へのマイクロアキュムレータの統合と相いれない。これらのプロセスの遅さは、工業生産能力を制限する。さらに、このタイプの薄フィルムの単位重量当たりの容量は、少ない充電/放電サイクル後に急速に低下する。化学蒸着(CVD—基材上への遷移金属前駆体の高温気化)は、上記技術の代替法であるが、これらの方法は、より高い温度を必要とする。その上に、これらの技術を展開するために必要な投資関連費用は非常に高い。

【0005】

真空蒸着技術の欠点を克服するために、湿式法を用いる製造方法が探索されてきた。ゾルーゲル法による薄いLiCoO₂フィルムの製造は、Kimら, Journal of Power Sources, 99, 2001, 34-40からたとえば公知である。この製造方法は、リチウムおよびコバルト源、酢酸ならび2-メトキシエタノールからなる溶液を調製することにある。形成されたフィルムは、厚さが200nmよりも小さかった。フィルムは、酸素下に600℃よりも上の温度でアニールされた。溶液はそのとき、スピコーティングによって金属基材上に堆積された。

【0006】

特にFey T. K. G. ら, Journal of Materials Chemistry and Physics, 2003, 79, 21-29; Fey T. K. G. ら, Journal of Materials Chemistry and Physics, 2004, 87, 246-255; およびHao Y. J. ら, Journal of Power Sources, 2006, 158, 1358-1364による刊行物などの、多くの公文書が、粉末をゲルから調製することにあるゾルーゲル合成技術を開示している。これらの公文書は、キレート剤とともに溶媒に溶解した前駆体からの出発ゾルの製造を記載している。これらのゾルは、ゲルを形成するために加熱され、ゲルは次に固体を得るために乾燥され、固体は次に、か焼され、粉末形態で実行される。それらの担体へのこれらの技術によって製造されたゾルの粘着は、認められるものと見なすことができない。ゾルーゲル法によるLiCoO₂の製造は、Porthaultら, Journal of Power Sources, 2010, 195, 6262-6267から特に公知である。ゾルは、リチウムおよびコバルト源と、エチレングリコールま

たは水とアクリル酸との存在下で製造される。粉末合成試行が実施され、薄フィルムは、スピンコーティングによって堆積された。得られたフィルムは、 $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ 基材によく粘着しなかった。堆積フィルムの層間剥離が観察され、ゾルーゲル法によって生成した粉末のみを分析することができた。上述したように、この刊行物は、粉末形態での固体に基づいて得られたおよび報告される結果が、それがフィルムの形態で実行される場合に同じ固体の挙動を予測することを可能にしないこと、または同じ固体が SiO_2/Pt 基材上でフィルムを形成するのに十分に粘着するであろうことを実証している。

【0007】

浸漬被覆による薄い LiCoO_2 フィルムの製造はまた、国際公開第 02/091501 号パンフレットから公知である。 LiCoO_2 フィルムは、クエン酸と、酢酸リチウムと水和酢酸コバルトとをエチレングリコールに溶解させることによって得られる溶液から製造される。基材への LiCoO_2 フィルムの良好な粘着は、基材の表面を処理することによって基材の粗さが増加した場合にのみ観察される。

【0008】

スピンコーティングによるゾルーゲルの堆積はまた、Patilら, Journal of Electroceram, 2009, 3, 14-218 から公知であり、その文献ではゾルの製造が非開示量のクエン酸とともにメタノール中のリチウムおよびコバルトの前駆体を実行している。これらの堆積物はそれらの基材に粘着するが、750℃での焼後のそれらの純度は、特にサイクリック・ボルタンメトリー・サイクリング測定（図5、ページ217）によって実証されるように、満足できない。その上に、堆積材料の電気化学的特性は、マイクロバッテリーなどの工業的用途向けの必要な要件を満たさない。具体的には、 LiCoO_2 のサイクリック・ボルタンメトリーは、3.95V、4.06V および 4.18V に位置する3つの別個の還元-酸化プロセスに相当する3つのピークの存在を示さなければならない。第1ピークのみを、この公文書に開示される測定において見ることができる。その上に、挿入容量（図6、ページ217）は非常に急速に低下して40サイクル後に80mAh/g に達する。

【0009】

ゾルーゲル法による薄い LiCoPO_4 フィルムの製造はまた、Bhuaneswari M. S., Journal of Sol-Gel Sciences & Technology, 2010, 56, 320-326 から公知である。フィルムは、リチウム、コバルトおよびリン源と、エチレングリコールとクエン酸との存在下で製造され、浸漬被覆によって基材上に堆積される。報告される結果は、現時点では、このようにして形成された堆積物が工業的に展開されることを可能にしない。

【0010】

したがって、ゾルーゲル法によって製造される薄フィルムは普通は、使用される基材への粘着性の問題を示す。フィルムの表面における亀裂もまた観察される。ゾルーゲル法による薄フィルムの製造はそれ故改善される可能性がある。

【発明の概要】

【0011】

本発明の目標の一つは、良好な電気化学的特性を有し、そしてそれらの基材によく粘着している均質な亀裂を含まないフィルムが得られることを可能にする、遷移金属酸化物フィルムの改善された製造方法を提供することである。

【0012】

第1態様によれば、本発明は、式 $\text{A}_a\text{M}_b\text{Z}_c\text{O}_d$ （式中：

A は、アルカリもしくはアルカリ土類金属またはアルカリもしくはアルカリ土類金属の混合物であり、A は好ましくは、アルカリ金属であり、A は有利には、Li、Na および K、ならびにそれらの混合物からなる群から選択され；

M は、遷移金属、ランタニドまたはアクチニドから選択される金属または金属の混合物であり；

Z は、周期表の列 13～15 から選択される化学元素または化学元素の混合物であり、

好ましくはZは、PまたはBであり；

Oは酸素であり；

cは、0以上の実数であり；a、bおよびdは、0よりも大きい実数であり、そしてa、b、c、およびdは、電気的中性を確保するように選択される）

の遷移金属酸化物フィルムの製造方法であって、

前記方法が、工程：

a) 元素A、M、ZおよびOの1つもしくは複数を含有する、1つもしくは複数の、好ましくは2つもしくは3つ以上の前駆体と、2～20個の炭素原子を含む脂肪族二酸もしくは三酸およびそれらの塩または混合物から選択されるキレート剤と、大気圧で150℃未満の沸点を有する極性有機溶媒とを含む溶液を調製する工程と；

b) 前記溶液を攪拌することによってゾルを形成する工程と；

c) 前記ゾルを、前記遷移金属酸化物フィルムの形態で実行する工程とを含み、

前記ゾルが、

c') 前記ゾルの1つもしくは複数の層を基材上に堆積させる工程、および

c'') 工程c')で形成された前記1つもしくは複数の層を、250℃～725℃に含まれるか焼温度で焼することによって前記遷移金属酸化物フィルムを製造する工程により実行されることを特徴とする方法を提供する。

【0013】

好ましくは、本方法は、薄い遷移金属酸化物フィルムの製造に関する。本明細書で用いられるなどの用語「フィルム」は、前記遷移金属酸化物フィルムの平均厚さに関連しており、前記平均厚さは、250μmよりも小さい。フィルムは、平坦であっても、隆起していても、ギザギザがあっても、段があってもよい。

【0014】

好ましくは、本方法は、遷移金属酸化物フィルム、有利にはリチウム化遷移金属酸化物フィルム、すなわち、リチウムを含有するフィルムの製造に関する。

【0015】

本発明の別の態様によれば、本発明により製造される遷移金属酸化物フィルムは、電極材料として、好ましくは、理論的な可逆挿入容量の60%以上の、有利には70%以上の、好ましくは80%以上の、特に90%以上の挿入容量を持ったマイクロバッテリーでの電極材料として使用され得る。好ましくは、20サイクル後の前記フィルムの単位重量当たりの容量は、単位重量当たりの理論容量の少なくとも70%超である。好ましくは100サイクル後に、単位重量当たりのその容量は、単位重量当たりのその理論容量の少なくとも65%超である。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の特定の一実施形態により製造された LiCoO_2 フィルムの定電流サイクリング曲線を示す。

【図2】本発明の特定の一実施形態により製造された LiCoO_2 のフィルムのX線回折(XRD)パターンを示す。

【図3】本発明の特定の一実施形態により製造された LiCoO_2 フィルムのサイクリック・ボルタンメトリーおよびボルタンメトリック・サイクリングを示し、それぞれ、一方では、充電および放電サイクルの数の関数としての電極の比容量の変動、ならびに他方では、電位の関数としての電流の変動を例示する。

【図4】電極が受ける充電および放電サイクルの数の関数としての本発明の特定の一実施形態により製造された LiCoO_2 フィルムの充電および放電容量を示す。

【図5】本発明の特定の一実施形態により製造された $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ フィルムのサイクリック・ボルタンメトリーを示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

第1態様によれば、本発明は、式 $A_a M_b Z_c O_d$ (式中：

Aは、アルカリもしくはアルカリ土類金属またはアルカリもしくはアルカリ土類金属の混合物であり、Aは有利にはアルカリ金属であり、Aは好ましくは、Li、NaおよびK、ならびにそれらの混合物からなる群から選択され、Aは特にLiであり；

Mは、遷移金属、ランタニドまたはアクチニドから選択される金属または金属の混合物であり；Mは好ましくは、周期表の列3～12の元素から選択される遷移金属または遷移金属の混合物であり、Mは好ましくは、Co、Ni、Mn、Fe、Cu、Ti、Cr、VおよびZn、ならびにそれらの混合物からなる群から選択され；

Zは、周期表の列13～15から選択される化学元素または化学元素の混合物であり、有利にはZは、B、N、P、Al、Si、Ge、In、SnおよびGaからなる群から選択され、好ましくはZは、PまたはBであり；

Oは酸素であり；

cは、0以上の実数であり；a、bおよびdは、0よりも大きい実数であり；そしてa、b、c、およびdは、電気的中性を確保するように選択される)

の遷移金属酸化物フィルムの製造方法に関する。

前記方法はその上に、次の工程：

a) 元素A、M、ZおよびOの1つもしくは複数を含有する1つもしくは複数の、好ましくは2つもしくは3つ以上の前駆体と、キレート剤と極性有機溶媒とを含む溶液を調製する工程と；

b) 好ましくは室温で、前記溶液を攪拌することによってゾルを形成する工程と；

c) 前記ゾルを前記遷移金属酸化物フィルムの形態で実行する工程とを含み、

キレート剤は、2～20個の炭素原子を含む脂肪族カルボン二酸もしくは三酸およびそれらの塩または混合物から選択され、前記極性有機溶媒は、大気圧で150℃未満の沸点を有する。

【0018】

前記遷移金属酸化物フィルムの形態でのゾルの実行は、

c') 前記ゾルの1つもしくは複数の層を基材上に堆積させる工程と；

c'') 工程c')で形成された前記1つもしくは複数の層をか焼することによって前記遷移金属酸化物フィルムを製造する工程とを含んでもよい。

前記ゾルの複数の層が基材上に形成される場合、工程c'')で実施されるか焼は、前記ゾルの層のそれぞれが堆積された後にかまたは前記ゾルの複数の層が堆積された後に実施されてもよい。

【0019】

本方法の前記か焼(工程c'')は、250℃～800℃、有利には250℃～725℃、好ましくは250℃～700℃、より好ましくは250℃～650℃、特に300℃～580℃、より特に350℃～550℃に含まれるか焼温度で実施される。か焼工程は、前記ゾルの層が堆積されるたびに、すなわち、工程c')が実施されるたびに、または複数の層が逐次堆積された後に実施されてもよい。前記1つもしくは複数の層は、30秒～1時間、好ましくは5分～30分に含まれる時間か焼温度に保たれる。か焼工程c'')は、有機化合物が除去され、そして所望の金属酸化物フィルムが得られることを可能にする。

【0020】

特に、遷移金属酸化物は、式 $A_a M_b Z_c O_d$ (式中、cは0である)のものであってもよい。遷移金属酸化物は、式 $A_a M_b O_d$ (式中、Aはアルカリ金属であり、有利にはAは、Li、NaおよびKからなる群から選択され、特にAはLiであり；

Mは、Co、Ni、Mn、Fe、Cu、Ti、Cr、VおよびZnならびにそれらの混合物からなる群から選択され；

Oは酸素であり；

10

20

30

40

50

a、bおよびdは、0よりも大きい実数であり、そして電気的中性を確保するように選択される)

のものであってもよい。

【0021】

意外にも、本発明に記載されるなどのキレート剤と極性有機溶媒との特有の併用が、基材への本発明により製造されたフィルムの粘着を促進することを可能にすることが観察された。さらに、キレート剤の使用は、本発明により製造される前記フィルムの表面上の亀裂、欠陥またはザラザラの存在を大幅に制限するか、または防ぐことを可能にする。その上に、低い沸点、すなわち、150℃未満、好ましくは100℃未満の沸点を有する極性有機溶媒は、工程b)で形成された前記ゾルによる基材の満足できる湿潤を確実にする。本発明により製造された前記フィルムの表面は、有利には2000nmよりも低い、好ましくは1000nmよりも低い、特に500nmよりも低い、低い粗さを有し得る。好ましくは、前記遷移金属酸化物フィルムは、基材上に堆積され得る。したがって、前記遷移金属酸化物フィルムが基材上に堆積され得る場合、前記フィルムの表面の粗さは、前記基材の表面による粗さを含む。前記遷移金属酸化物フィルムが基材上に堆積される場合、本発明により製造された前記フィルムの表面は、有利には2500nmよりも低い、好ましくは1200nmよりも低い、特に520nmよりも低い、低い粗さを有し得る。特に、本発明による方法は、前記遷移金属酸化物フィルムの形成および低い粗さの基材、特に500nmよりも低い粗さRaを示す表面を有する基材へのその粘着を確実にすることを可能にする。

10

20

【0022】

好ましい一実施形態によれば、工程a)で調製された前記溶液はまた、水または1~20個の炭素原子を含むカルボン酸もしくは前記酸の塩またはそれらの混合物からなる群から選択される安定剤を含む。安定剤は、キレート剤とは異なる。前記カルボン酸はそれ故好ましくは、一酸、好ましくは脂肪族一酸である。カルボン酸は、メタン酸、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、ノナン酸およびデカン酸であってもよい。特に、安定剤は、水、酢酸、プロパン酸、ブタン酸またはペンタン酸であってもよい。安定剤は、本方法の工程a)に使用された前記1つもしくは複数の前駆体由来するアルカリおよび/または金属イオンの沈澱を防ぐことを可能にする。安定剤はしたがって、溶液の品質が、その調製とその実行(本方法の工程b)、c')およびc'')との間で維持されるおよび制御されることを可能にする。

30

【0023】

工程a)で調製された溶液中の安定剤の割合は、重量で溶媒の量の0.1~30%、好ましくは1~20%に含まれてもよい。

【0024】

好ましくは、キレート剤は、2~20個の炭素原子、有利には2~12個の炭素原子、好ましくは2~10個の炭素原子を含む脂肪族ジ-もしくはトリカルボン酸、それらの塩またはそれらの混合物から選択される。特に、キレート剤は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタコン酸およびイタコン酸およびそれらの塩ならびに混合物からなる群から選択されるジカルボン酸であってもよい。好ましくは、トリカルボン酸は、クエン酸、イソクエン酸、アコニット酸、プロパン-1,2,3-トリカルボン酸もしくはオキサロコハク酸であってもよく、特にトリカルボン酸はクエン酸である。

40

【0025】

好ましくは、キレート剤は、シュウ酸、コハク酸もしくはアジピン酸もしくはクエン酸もしくはそれらの塩、またはそれらの混合物から選択される。特に、キレート剤は、アジピン酸または前記酸の塩である。単独でのまたは組み合わせでのこれらの酸の使用は、前記ゾルが、溶液を加熱する工程にまたは制御された雰囲気に頼ることなく形成されることを可能にする。前記遷移金属酸化物フィルムの製造方法は、このようにして最適化される。さらに、このようにして製造された前記フィルムは、好ましくは金属製であるおよび/

50

または想定される用途に相性がよい、その基材によく粘着する。

【0026】

工程 a) で調製された溶液中のキレート剤の割合は、キレート剤の酸官能基の数で割られた、工程 a) で調製される溶液に使用された A および M の 1 つもしくは複数の前駆体の、モル単位で表される量の合計の 0.1 ~ 5 当量、有利には 0.5 ~ 3 当量、好ましくは 0.8 ~ 1.2 当量で含まれてもよく、特に 1 当量である。

【0027】

上述したように、極性有機溶媒は、大気圧で 150℃未満、好ましくは 100℃未満の沸点を有する。表現「有機溶媒」は、少なくとも 80 重量%、好ましくは 90 重量%、特に 99 重量%の有機化合物を含む有機化合物または混合物を意味する。前記有機化合物は、水素原子に結合した少なくとも 1 個の炭素原子を含む。有機溶媒は、有機化合物が 0.5 デバイよりも大きい双極子モーメントを有する場合に「極性」と言われる。極性有機溶媒は好ましくは、キレート剤、安定剤および前駆体を溶解させるその能力に関して選択される。溶媒は、溶解させられるべき前駆体に応じて選択される。有利には、極性有機溶媒は、メタノール、エタノール、プロパン-1-オール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、アセトン、ブタノン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジエチルエーテル、ジクロロメタン、クロロホルム、ジオキサン、2-メトキシエタノールおよび酢酸エチルから選択されてもよい。好ましくは、極性有機溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールまたはテトラヒドロフランであってもよい。

【0028】

元素 A、M、Z および O の 1 つもしくは複数の含有する前記 1 つもしくは複数の前駆体は、遷移金属、ランタニドもしくはアクチニドの塩、水酸化物、酸化物もしくは錯体；またはアルカリもしくはアルカリ土類金属の塩、水酸化物、酸化物もしくは錯体；または周期表の列 13 ~ 15 から選択される化学元素もしくは化学元素の混合物を含む塩、水酸化物もしくは酸化物であってもよい。表現「周期表」は、元素の周期表に係する。本明細書で用いられるなどの表現「1 つもしくは複数」は、1 つ、少なくとも 1 つ、2 つ以上、または 1 つ、2 つもしくは 3 つ以上；または 1 つまたは 2 つもしくはそれ以上、好ましくは 2 つもしくはそれ以上を意味すると理解される。表現「遷移金属」は、周期表の列 3 ~ 12 の元素を意味する。

【0029】

有利には、元素 A、M、Z および O の 1 つもしくは複数の含有する前記 1 つもしくは複数の、好ましくは 2 つもしくは 3 つ以上の前駆体は、リチウム、ナトリウム、カリウム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、チタン、クロム、バナジウムおよび亜鉛の塩もしくは水酸化物ならびにリン酸、ホウ酸もしくは後者の誘導体の塩、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される。表現「リン酸の塩」は、リン酸およびポリリン酸は別として、リン酸カルシウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムまたはリン酸アンモニウムという塩を包含する。表現「ホウ酸もしくは後者の誘導体」は、ホウ酸は別として、ボレート塩およびボレートエステルを包含する。リチウム、ナトリウム、カリウム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、チタン、クロム、バナジウムおよび亜鉛の塩は、硝酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、炭酸塩またはアジピン酸塩であってもよい。前駆体のそれぞれの割合は、所望の遷移金属酸化物を得るように設定され得る。

【0030】

前記 1 つもしくは複数の前駆体は、リチウム、ナトリウムまたはそれらの混合物の塩もしくは水酸化物から選択される第 1 前駆体と、コバルト、ニッケルもしくはマンガンまたはそれらの混合物の塩もしくは水酸化物から選択される第 2 前駆体とを含んでもよい。前記第 1 前駆体対前記第 2 前駆体のモル比は、10 : 1 ~ 1 : 10、有利には 2 : 1 ~ 1 : 2 に含まれてもよく、モル比は特に 1 である。前記 1 つもしくは複数の前駆体は、リン酸、またはホウ酸もしくは後者の誘導体の塩から選択される第 3 前駆体を含んでもよい。有利には、第 3 前駆体は、リン酸アンモニウムという塩である。好ましくは、第 1 前駆体対第 3 前駆体のモル比は、10 : 1 ~ 1 : 10、有利には 2 : 1 ~ 1 : 2 に含まれてもよく

、特にモル比は1である。好ましくは、第2前駆体対第3前駆体のモル比は、10：1～1：10、有利には2：1～1：2に含まれてもよく、特にモル比は1である。特に、第1前駆体対第2および第3前駆体のモル比は1：1：1であってもよい。

【0031】

特に、前記1つもしくは複数の前駆体は、リチウムの塩もしくは水酸化物、好ましくは酢酸リチウムもしくは硝酸リチウム塩と、コバルト、ニッケルおよび／またはマンガンの塩、好ましくはコバルト、ニッケルおよび／またはマンガンの酢酸塩、アジピン酸塩、シュウ酸塩、コハク酸塩もしくは硝酸塩とを含む。好ましい一実施形態によれば、前記1つもしくは複数の前駆体は、酢酸リチウムと酢酸コバルトとを含む。あるいは、前記1つもしくは複数の前駆体の一つは、アジピン酸塩、シュウ酸塩またはコハク酸塩であってもよい。前駆体としてのアジピン酸塩、シュウ酸塩またはコハク酸塩の使用は、本方法の工程a)で溶液を調製するために必要なキレート剤および元素A、MもしくはZの1つもしくは複数の量のいくらかを、同時に、提供することを可能にする。たとえば、アジピン酸コバルトが使用されてもよい。

【0032】

工程a)で調製された前記溶液はまた、銀、金、インジウムおよび白金の粒子などの導電性粒子、炭素繊維、カーボンナノ粒子またはカーボンナノチューブを含有してもよい。

【0033】

好ましい一実施形態によれば、工程b)は、周囲圧力および温度条件下に実施される。工程b)はまた、周囲雰囲気下に、すなわち、周囲空気に対して制御されても変性されてもいない環境下に実施されてもよい。

【0034】

好ましい一実施形態によれば、工程b)で形成されたゾルは、100センチポアズ(0.1 Pa・s)よりも低い、好ましくは50センチポアズ(0.05 Pa・s)よりも低い、特に10センチポアズ(0.01 Pa・s)よりも低い粘度を有する。前述の粘度を有するゾルの製造は、前記遷移金属酸化物フィルムの製造および基材上へのその堆積が改善されることを可能にする。あるいは、キレート剤が、クエン酸またはその塩である場合、工程b)で形成されたゾルは、100センチポアズ(0.1 Pa・s)よりも高い粘度を有する可能性がある。好ましくは、ゾルは、工程a)の溶液が上に定義されるような導電性粒子を含有しない場合に、すなわち、上に定義されるような導電性粒子が溶液a)の調製中にまったく添加されない場合に特に、良好な均質性を有し得る。特に、本発明によるゾルは、サイズが2 μmよりも大きい、有利には1 μmよりも大きい、好ましくは0.5 μmよりも大きい、特に0.2 μmよりも大きい粒子を含有しない場合に均質であると見なされる。

【0035】

好ましくは、基材上への前記ゾルの1つもしくは複数の層の堆積は、前記極性有機溶媒を蒸発させる傾向がある温度、有利には前記極性有機溶媒の沸点に近い温度を有する基材上で実施される。本明細書で用いられるなどの表現「に近い」は、前記極性有機溶媒の沸点よりも30℃下に等しい下限および前記極性有機溶媒の沸点よりも10℃上に等しい上限の温度範囲に相当する。したがって、ゾル中に存在する極性有機溶媒は、前記ゾルの別の層が堆積される前に少なくとも部分的に蒸発する。結果として生じるフィルムの品質は改善される。

【0036】

好ましくは、前記基材は金属基材である。特に、前記基材は、導電性基材であってもよい。基材は、炭素、白金、金、ステンレス鋼、SiO₂上の白金、ITO(酸化インジウムスズ)、シリカウエハー上の白金、またはニッケル、クロムおよび鉄から選択される少なくとも2つの元素を含む金属合金を含んでもよい。前記金属合金はまた、モリブデン、ニオブ、コバルト、マンガン、銅、アルミニウム、チタン、ケイ素、炭素、硫黄、リンまたはホウ素から選択される他の元素を含んでもよい。例として、金属合金は、Ni₆₁Cr₂₂Mo₉Fe₅、Ni₅₃Cr₁₉Fe₁₉Nb₅Mo₃、Ni₇₂Cr₁₆Fe₈

、 $\text{Ni}_{5.7}\text{Cr}_{2.2}\text{Co}_{1.2}\text{Mo}_9$ 、 $\text{Ni}_{3.2.5}\text{Cr}_{2.1}\text{Fe}$ または $\text{Ni}_{7.4}\text{Cr}_{1.5}\text{Fe}_{7.5}\text{Ti}_{2.5}\text{Al}_{0.7}\text{Nb}_{0.95}$ であってもよく、前記合金はその上に、次の構成要素：モリブデン、ニオブ、コバルト、マンガン、銅、アルミニウム、チタン、ケイ素、炭素、硫黄、リンまたはホウ素の微量のまたは少量の1つを含有してもよい。たとえば、前記金属合金は、Inconel（登録商標）型合金であってもよい。

【0037】

前記ゾルは、スピンコーティング、浸漬被覆もしくは吹き付けコーティングもしくはスライドコーティングまたはスクリーン印刷、インクジェット印刷もしくはロールコーティングによって基材上に堆積されてもよい（工程c'）。好ましくは、工程b）で形成されたゾルの粘度が、100センチポアズ（0.1Pa・s）よりも低い、好ましくは50センチポアズ（0.05Pa・s）よりも低い、特に10センチポアズ（0.01Pa・s）よりも低い粘度を有する場合には、工程c）またはc'）は、吹き付けコーティングによって実施される。好ましくは、基材上への前記遷移金属酸化物フィルムの形態での前記ゾルの実行が吹き付けコーティングによって実施される場合に、本発明は、製品品質の観点からマスク堆積との関連でとりわけ不利である、サギングを防ぐことを可能にする。

【0038】

ゾルがその上に堆積されて前記遷移金属酸化物フィルムを形成する基材は、滑らかなであっても低い粗さを有してもよい。本方法は、滑らかなまたは低粗さ基材上に遷移金属酸化物フィルムを形成するまたは堆積させるのに有効である。このようにして形成されたフィルムは、金属基材上に堆積されたフィルムが滑らかなまたは低粗さ基材への不十分な粘着を示す先行技術の湿式処理法とは対照的に、基材によく粘着する。好ましい一実施形態では、好ましい金属基材は、500nmよりも低い、好ましくは200nmよりも低い、より好ましくは20nmよりも低いRa粗さを有してもよい。

【0039】

本発明による遷移金属酸化物フィルムは、工程c'）で堆積された層の数に応じて単一層または多層構造を有し得る。多層構造を有する遷移金属酸化物フィルムは、本方法の工程c'）を繰り返すことによって製造され得る。各工程c'）には、形成された層を250℃～800℃、有利には250℃～725℃、好ましくは250℃～700℃、より好ましくは250℃～650℃、特に300℃～580℃に含まれる温度で焼する工程c''）の実行が続いてもよい。多層構造の各層は、他のものから独立していてもよい。したがって、各層は、同じ組成を有してもよい、すなわち、本発明に記載されるなどの式 $\text{A}_a\text{M}_b\text{Z}_c\text{O}_d$ の同じ遷移金属酸化物もしくは酸化物（複数）からなってもよい。たとえば、 LiCoO_2 などの遷移金属の多層フィルムは、基材上への逐次堆積によって、すなわち、所望の多層構造が得られるまで、1回もしくは複数回工程c'）を繰り返すことによって形成することができよう。

【0040】

あるいは、多層構造のフィルムは、異なるゾルの1つもしくは複数の層を逐次堆積させることによって形成され得る。各ゾルは、異なるキレート剤および／または極性有機溶媒を含む溶液から独立して製造され得る。好ましくは、1つもしくは複数の元素A、M、ZおよびOを含有する、前記1つもしくは複数の前駆体は、製造されるゾルのそれぞれにおいて同一である。前記多層フィルムは、所望の多層構造が得られるまで、異なる製造されたゾルを使用して工程c'）を繰り返すことによって製造され得る。

【0041】

あるいは、多層構造のフィルムは、1つもしくは複数の異なる元素A、M、ZおよびOを含有する、前記1つもしくは複数の前駆体と、任意選択的に異なるキレート剤および／または極性有機溶媒とを含む、溶液を使用して製造された異なるゾルの1つもしくは複数の層を逐次堆積させることによって形成され得る。前記多層フィルムは、所望の多層構造が得られるまで、工程a）～c'）を繰り返すことによって製造され得る。たとえば、第1層は LiCoO_2 を含むことができようし；基材上のこの第1層の前または後に堆積された、追加の層は関係なく、たとえば $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_{0.5}\text{M}$

$\text{Li}_{1.5}\text{CoO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-z}\text{Ti}_z\text{O}_4$ （ここで、 z は、 $0 \sim 1.5$ の数である）、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_2$ 、 Li_xCoPO_4 （ここで、 x は、 0.90 、 0.95 、 1 または 1.05 であり得る数である）、 LiMnPO_4 または $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を含むことができよう。

【0042】

多層構造を有する遷移金属酸化物フィルムは、 $2 \sim 200$ 層、好ましくは $2 \sim 100$ 層を含んでもよい。各層は、互いに独立して $0.01 \sim 2.5 \mu\text{m}$ に含まれる厚さを有してもよい。基材上の前記ゾルの1つもしくは複数の層の各堆積は、吹き付けコーティングによって実施されてもよい。

【0043】

本発明による遷移金属酸化物フィルムは、 $0.01 \mu\text{m} \sim 250 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 30$ 、好ましくは $0.5 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ に含まれる平均厚さを有してもよい。

【0044】

好ましくは、工程c')で堆積された前記層の1つもしくは複数の乾燥させるための熱処理が実施されてもよい。この熱処理は、層が堆積されるたびに、すなわち、工程c')が実施されるたびに、または複数の層が逐次堆積された後に（すなわち、工程c'）が複数回繰り返された後に）、または形成されたフィルムが、 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ に含まれる厚さを有する場合に実施されてもよい。熱処理は、 250°C 未満、有利には 150°C 未満、好ましくは 70°C 未満の温度で実施される。熱処理は、大気圧でまたは真空中下を実施されてもよい。熱処理は、本方法に使用される極性有機溶媒が蒸発することを可能にする。

【0045】

本方法はその上に、前記遷移金属酸化物フィルムを $300^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 、有利には $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 、好ましくは $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 、特に $350^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ に含まれるアニーリング温度でアニールする工程d)を含んでもよい。好ましくは、工程d)で、前記遷移金属酸化物フィルムは、 $30 \text{分} \sim 12 \text{時間}$ 、好ましくは $1 \text{時間} \sim 10 \text{時間}$ に含まれる時間アニーリング温度にたれる。このアニールは、遷移金属酸化物の特定の結晶形のより完全な形成を促進する。特定の結晶形は、本発明による前記遷移金属酸化物フィルムが、本出願に記載されるような単位重量当たりの容量を達成することを可能にし得るものである。たとえば、図2は、その製造方法が $3 \text{時間} 700^\circ\text{C}$ で実施されるアニーリング工程を含有する LiCoO_2 フィルムのX線回折(XRD)パターンを示す。

【0046】

上に定義された、そして本方法の工程a)～c'')、またはa)～d)によって得られるような式 $\text{A}_a\text{M}_b\text{Z}_c\text{O}_d$ の遷移金属酸化物フィルムは、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-z}\text{Ti}_z\text{O}_4$ （ここで、 z は、 $0 \sim 1.5$ の数である）、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 Li_xCoPO_4 （ここで、 x は、 0.90 、 0.95 、 1 または 1.05 であり得る数である）、 LiMnPO_4 および $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ からなる群から選択されてもよい。有利には、上に定義されるような式 $\text{A}_a\text{M}_b\text{Z}_c\text{O}_d$ の遷移金属酸化物フィルムは、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCr}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ；好ましくは LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 LiNiO_2 または $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ であってもよい。

【0047】

本発明による方法は、材料の単位重量当たりの容量が前記材料の理論的な可逆比容量の少なくとも60%、有利には70%超、好ましくは80%、特に90%超であるように、遷移金属酸化物フィルムが堆積されることを可能にする。LiCoO₂フィルムの場合には、単位重量当たりの理論容量は、90mA・h/gよりも高く、有利には100mA・h/gよりも高く、好ましくは100~137mA・h/gに含まれ；単位重量当たりの理論容量は、第1放電サイクルにおいて測定される。好ましくは、20を超える放電サイクル後の前記遷移金属酸化物フィルムの単位重量当たりの容量は、単位重量当たりの理論容量の少なくとも70%超である。好ましくは、100を超える放電サイクル後の前記遷移金属酸化物フィルムの単位重量当たりの容量は、C/10体制で測定される単位重量当たりの理論容量の少なくとも65%超である。理論的な可逆比容量は、1グラムの電極材料中へ挿入され得るまたはそれから抽出され得るイオンの理論量の半分であるとして広く認められている。LiCoO₂の場合には、理論的な可逆比容量は137mA・h/gである。

10

【0048】

本発明の第2態様によれば、ゾルが提供される。前記ゾルは、本発明で定義されるなどの、1つもしくは複数の前駆体、好ましくは2つもしくは3つ以上の前駆体と、2~20個の炭素原子を含むジ-もしくはトリ-脂肪族カルボン酸およびそれらの塩または混合物から選択されるキレート剤と、大気圧で150℃未満の沸点を有する極性有機溶媒とを含む。

20

【0049】

したがって、前記ゾルは、

- リチウム、ナトリウム、カリウム、コバルト、ニッケル、マンガン、鉄、銅、チタン、クロム、バナジウム、亜鉛の塩もしくは水酸化物、およびリン酸、ホウ酸もしくは後者の誘導体の塩、ならびにそれらの混合物からなる群から選択される元素A、M、ZおよびOの1つもしくは複数を含む1つもしくは複数の前駆体と；
 - 2~20個の炭素原子を含む脂肪族ジ-もしくはトリカルボン酸およびそれらの塩または混合物から選択されるキレート剤と；
 - 大気圧で150℃未満の沸点を有する極性有機溶媒と
- を含んでもよい。

30

【0050】

有利には、キレート剤がジカルボン酸から選択される場合、後者は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタコン酸およびイタコン酸およびそれらの塩ならびに混合物であってもよい。好ましくは、トリカルボン酸は、クエン酸、イソクエン酸、アコニット酸、プロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸もしくはオキサロコハク酸であってもよく；特にトリカルボン酸はクエン酸である。

【0051】

特に、前記ゾルは、

- リチウムもしくはナトリウムの塩もしくは水酸化物、またはそれらの混合物と；
 - コバルト、ニッケル、チタン、クロムもしくはマンガンの塩もしくは水酸化物、またはそれらの混合物と；
 - アジピン酸もしくはコハク酸または前記酸の塩と；
 - 大気圧で150℃未満の沸点を有する極性有機溶媒と
- を含む。

40

好ましくは、前記ゾルは、リチウム塩と、コバルト塩と、アジピン酸もしくは前記酸の塩と大気圧で150℃未満の沸点を有する極性有機溶媒とを含む。前記ゾルは有利には、100センチポアズ(0.1Pa・s)よりも低い、好ましくは50センチポアズ(0.05Pa・s)よりも低い、特に10センチポアズ(0.01Pa・s)よりも低い粘度を有する。前記ゾルは、遷移金属酸化物フィルムが製造されることを可能にする。前記フ

50

ィルムは、金属基材によく粘着し、それ故有利には、たとえばマイクロバッテリーにおいて、電極材料として使用され得る。好ましくは、ゾルはまた、安定剤を含有してもよい。安定剤は、水または1～20個の炭素原子を含むカルボン酸もしくは前記酸の塩またはそれらの混合物からなる群から選択されてもよい。安定剤は、キレート剤とは異なる。前記カルボン酸はそれ故好ましくは、一酸、好ましくは脂肪族一酸である。カルボン酸は、メタン酸、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、ノナン酸およびデカン酸であってもよい。特に、安定剤は、水、酢酸、プロパン酸、ブタン酸およびペンタン酸であってもよい。ゾル中の安定剤の割合は、ゾルに含有される溶媒の重量による量の0.1～30%、好ましくは1～20%に含まれ得る。特に、本発明によるゾルは、均質であってもよい、すなわち、懸濁液中にいかなる粒子も、サイズが2 μmよりも大きい、有利には1 μmよりも大きい、好ましくは0.5 μmよりも大きい、特に0.2 μmよりも大きいいかなる粒子も好ましくは含有しなくてもよい。

10

【0052】

上述したように、本発明に記載されるなどの遷移金属酸化物フィルムは、電極材料として、好ましくは正極材料として使用され得る。前記電極はしたがって、マイクロバッテリーに使用され得る。好ましくは、本発明による遷移金属酸化物フィルムは、それが電極材料として使用される場合、本発明による方法の工程a)～c)またはa)～c'')またはa)～d)によって得られる。本発明に記載されるなどの遷移金属酸化物フィルムは、燃料電池スタックに使用され得る。本発明による遷移金属酸化物フィルムは、好ましくは燃料電池スタックにおいて、電極材料を保護するための材料として使用され得る。したがって、前記遷移金属酸化物フィルムは、アノードまたはカソードの表面のすべてまたはいくらか上に堆積されてもよい。

20

【実施例】

【0053】

本発明による遷移金属酸化物フィルムを製造するための一般プロトコル

まず、出発溶液を調製する。これを行うために、遷移金属前駆体を混合し、次に前駆体を溶解させるのに必要な量の溶媒を添加する。溶媒の量は、溶液の粘度を要望通りに調整するために増やしてもよい。溶液を、周囲温度(20～25℃)、圧力でおおよそ周囲雰囲気下に1時間攪拌する。1時間後に安定剤およびキレート剤を添加する。これらの2つの添加は、攪拌下に、そして周囲温度および圧力でならびに周囲雰囲気下に行う。攪拌は、ゾルを形成させるために12時間続行する。

30

【0054】

あらかじめ調製されたゾルからの遷移金属酸化物フィルムの製造

ゾルを、周囲雰囲気下に好ましくは金属基材上へ吹き付ける。吹き付けデバイスの噴射ヘッド(Nordson、モデルEFD 781)での流量は、(0.1 Pa.sよりも低い粘度を有する溶液については)1秒当たり0.12 g～0.16 gであり、前記溶液の横速度は50 cm/秒である。基材上へ発射される材料の量は、ゾルの濃度にまたは上記パラメータに依存し得る。一般に、0.1～0.2 μm厚さのフィルムが各パスで製造される。多数のパスが、所望の厚さを達成するために実施されてもよい。フィルムを60℃で真空下に(1時間)乾燥させ、次に空気(非制御雰囲気)下にか焼する。フィルムにとって望まれる厚さが達成されるとすぐに、最終アニールを任意選択的に実施する。

40

【0055】

粗さの測定手順

表面のRa粗さは、プロフィルのこのプロフィルの平均からの偏差の絶対値の算術平均に相当し、それは、ミクロン単位で表される。それは、その触針が12.5ミクロンの曲率半径を有するDektak接触プロフィルメーター(供給業者Bruker)を用いて測定された。

【0056】

粘度の測定手順

Pa.s単位でまたはセンチポアズ単位で表される、粘度は、Brookfield

50

LVDVE粘度計を用いて測定する。

【0057】

粘着性の測定手順

粘着性は、前記遷移金属酸化物フィルムの形態での前記ゾルの実行後に測定する。したがって、粘着性は、1つもしくは複数の層を堆積させる工程c)での実行後に、好ましくは前記熱処理後に；か焼工程c'')の実行後に；または前記遷移金属酸化物フィルムをアニールする工程d)後に測定されてもよい。粘着性はまず、基材が前記ゾルの1つもしくは複数の層で覆われたら（工程c'））すぐに基材を単に傾けることによって測定する。前記1つもしくは複数の堆積層は、それらが傾けの影響下に駄目にならない場合に基材に粘着していると見なされる。摩擦試験を次に実施し、これは、前記遷移金属酸化物フィルムで覆われた、すなわち、か焼（工程c'））後の基材上に指または乾燥クロスを通すことにある。被覆基材の目視検査は、コーティングの粘着性の程度が評価されるのを可能にする。コーティングは、前記遷移金属酸化物フィルムの少なくとも1つの層が基材上に残った場合に基材に粘着していると定義される。

10

【0058】

材料電気化学的性能の測定手順

材料電気化学的性能は、電位限界ありの定電流モード・サイクリング測定によって評価する。材料の単位重量当たりの容量は、各充電（または放電）サイクルの間に材料を通して流れる電流を積分し、堆積重量で割ることによって評価する。

【0059】

材料純度の測定手順

材料純度は、X線回折（XRD）によって、および電位の増分の関数として電流が測定されるサイクリック・ボルタンメトリーによって評価され得る。

20

【0060】

ゾルなどの調合物の均質性の測定手順

ゾルなどの調合物の均質性は、調合物が透明であるか透明でないかを肉眼で観察することによって評価する。調合物をその上に、0.2ミクロンフィルター（PAL LNaiRonacrodisc）で濾過する。濾液はしたがって均質であると見なされる。

【0061】

実施例1：本発明によるLiCoO₂のフィルムの製造

2gのCoAc₂・4H₂O（水和酢酸コバルト）と0.53gの酢酸リチウムとを混合し、それに15mlのメタノールを添加することによって溶液を調製する。メタノールの量は、コバルトおよびリチウム塩が溶解することを可能にするのに十分であった。後者は当モル量にある。溶液を、室温（20～25℃）で1時間攪拌する。1時間後に、2mlの濃（96%）酢酸、次に0.85gのアジピン酸を添加する。これらの2つの添加は、攪拌下におよび周囲温度で実施する。攪拌を、ゾルを形成させるために12時間続行する。ゾルを、金属基材（SiO₂/TiO₂/Pt）上へ吹き付けることによって堆積させ、80℃に近い温度に上げる。各パスで、0.1～0.2μmの厚さのフィルムが生成する。10パス後に、フィルムは、1～2μmの厚さを有する。10パス毎に、フィルムを60℃で真空下に（1時間）乾燥させ、次に540℃で15分間空気（非制御雰囲気）下にか焼する。フィルムの所望の厚さが達成されるとすぐに、540℃の温度で2時間の最終アニールを実施する。LiCoO₂フィルムは基材によく粘着している。図1は、実施例1に従って製造されたLiCoO₂フィルムの定電流サイクリング曲線を示す。第1サイクルについて112mAh/gの単位重量当たりの初期放電容量、および第5サイクルについて99mAh/gの放電容量が計算される。

30

40

【0062】

実施例2（発明）

メタノール（15ml）をエタノール（25ml）で置き換えて実施例1を繰り返す。使用された基材（SiO₂/TiO₂/Pt）へのLiCoO₂フィルムの良好な粘着性が観察される。

50

【0063】

実施例3（発明）

酢酸を水（0.5 ml）で置き換えて実施例1を繰り返す。金属基材はスチール製である。基材への LiCoO_2 フィルムの良好な粘着性が観察される。

【0064】

実施例4（発明）

安定剤を添加することなく、すなわち、酢酸を添加することなく実施例1を繰り返す。溶媒の量を2.5 mlに設定した。基材（ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ ）への LiCoO_2 フィルムの良好な粘着性が観察される。

【0065】

実施例5（発明）

安定剤を添加することなく、5または10%のアジピン酸を当量のクエン酸で置き換えて実施例1を繰り返す；用語「当量」は本明細書では、同一数の酸官能基を有するモル量を意味すると理解されなければならない。 LiCoO_2 フィルムは、金属基材（ $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Pt}$ ）にきちんと粘着している。

【0066】

実施例6（発明）

4.68 gの $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （硝酸コバルト六水和物）と1.06 gの酢酸リチウムとを混合し、それに50 mlのエタノールを添加することによって溶液を調製する。溶液が透明になるとすぐに、4 mlの酢酸（安定剤）および1.7 gのアジピン酸（キレート剤）を添加する。スチール基材を、複数の熱処理または540℃での焼き処理のシーケンスを組み込んだ溶液の吹き付けコーティング72層によって覆い、それから次に電極を形成するために540℃で6時間アニールする。このようにして製造された電極の電気化学的性能を、図3aおよび3bに例示する。図3aおよび3bは、それぞれ、電極上に堆積した LiCoO_2 フィルムのボルタンメトリック・サイクリングおよびサイクリック・ボルタンメトリーを示す。それは、 LiCoO_2 の良好な結晶化を実証する。ボルタンメトリック・サイクリングは、3.95 V、4.06 Vおよび4.18 Vに3つのレドックスピークの存在を明らかに示す。図3bは、電極が受けるサイクルの数の関数としての充電および放電容量の曲線を示す。この図から、比挿入容量は、5サイクル後に理論比容量（137 mA·h/g）の80%であり、20サイクル後の70%、100サイクル後の65%よりも高いことが推定され得る。

【0067】

実施例7（比較）

アジピン酸をアクリル酸（0.88 ml）で置き換えて実施例1を繰り返す。フィルムの粗さは乾燥中に増加する。フィルムは、電極上に沈澱している。

【0068】

実施例8（比較）

0.53 gの酢酸リチウム（ LiAc ）と2 gの酢酸コバルト（ $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）とを8 mlの水に分散させることによって溶液を調製する。1.1 mlのアクリル酸をその後添加する。添加される水の量は、前駆体およびアクリル酸を溶解させるために必要な最小量である。アクリル酸の量は、金属イオン（ $\text{Li}+\text{Co}$ ）の量に対して等モルである。溶液の湿潤性は、金属基材上で、特に白金上で不十分である。フィルムは、粗さが肉眼に見えて、非常に不規則な厚さのものである。フィルムは乾燥させるのが困難であり、泡がか焼中に現れる。金属基材へのフィルムの粘着性は、不十分であるかまたは存在することさえもない。

【0069】

実施例9（比較）

水をエチレングリコールで置き換えて実施例8を繰り返す。エチレングリコールの粘度のために、溶液の高い粘度は、吹き付け堆積技術の実行を妨げる。基材上での溶液の湿潤性は不十分である。非常に可変の厚さの不均質フィルムが常に生じる。基材へのフィルム

10

20

30

40

50

の粘着性は不十分である。

【0070】

下の表は、上記のような実施例1～9のデータおよび結果を詳述する。本発明によるキレート剤のおよび本発明による極性有機溶媒の特有の使用は、薄い遷移金属酸化物フィルムが製造されることを可能にし、このフィルムは、前記フィルムその上に堆積される基材に十分に粘着する。比較例は、前駆体の溶媒としての水の、またはキレート剤としてのアクリル酸の使用が、白金などの基材に粘着するフィルムの能力を大幅に低下させることを実証する。本発明により提供されるなどのキレート剤と極性有機溶媒との特有の組み合わせはその上に、電極材料としての、より特にカソード材料としての使用に好適である遷移金属酸化物フィルムが製造されることを可能にする。

表1-遷移金属酸化物フィルムの形成および基材へのその粘着性に関するデータ

実施例	前駆体	溶媒	キレート剤	安定剤	基材	基材上での 溶液の湿潤性	か焼 (T °C)	アニール (T °C)	か焼および アニール後の 粘着性	単位重量 当たりの容量 (mAh/g)
1(発明)	LiAc + Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O	メタノール	アジピン酸	酢酸	SiO ₂ /TiO ₂ /Pt	良好	540	540	あり	105-115
2(発明)	LiAc + Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O	エタノール	アジピン酸	酢酸	SiO ₂ /TiO ₂ /Pt	良好	540	540	あり	-
3(発明)	LiAc + Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O	メタノール	アジピン酸	H ₂ O	スチール	良好	540	540	あり	>105
4(発明)	LiAc + Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O	メタノール	アジピン酸	-	SiO ₂ /TiO ₂ /Pt	良好	540	540	あり	105-115
5(発明)	LiAc + Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O	メタノール	クエン酸 アジピン酸	-	SiO ₂ /TiO ₂ /Pt	良好	540	540	あり	105-115
6(発明)	LiAc + Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	エタノール	アジピン酸	酢酸	スチール	良好	540	540	あり	>110
7(比較)	LiAc + Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O	メタノール	アクリル酸	酢酸	SiO ₂ /TiO ₂ /Pt	良好	540	540	なし	-
8(比較)	LiAc + Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O	H ₂ O	アクリル酸	-	雲母/Pt	不十分	540	540	なし	-
9(比較)	LiAc + Co(Ac) ₂ ·4H ₂ O	エチレン グリコール	アクリル酸	-	雲母/Pt	不十分	540	540	なし	-

実施例 10（発明）

2 g の $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （水和酢酸コバルト）と 0.53 g の酢酸リチウムとを混合し、それに 15 ml のメタノールを添加することによって溶液を調製する。アジピン酸をキレート剤（1.05 g）として使用し、水（0.5 ml）を安定剤として使用してゾルを形成する。後者から、単一層構造のフィルムと、それぞれ、3 層および 5 層を含む多層構造の 2 つのフィルムとを製造する。真空下に 60 °C で熱処理は、相当する層のすべてが堆積された後に実施する。か焼は、15 分間 540 °C の温度でフィルムのそれぞれに関して実施する。このようにして形成されたフィルムを、400 °C で実施されるアニーリング工程にかける。表 2 は、か焼後およびアニーリング後に得られたフィルムのそれぞれの特徴を詳述する。

10

表2

層の数	1	3	5
か焼後の粘着性	あり	あり	あり
か焼後の厚さ (μm)	2.17	2.88	3.48
か焼後の粗さ (nm)	47	67	84
アニーリング後の厚さ (μm)	1.23	1.48	1.87
アニーリング後の粗さ (nm)	195	340	669
アニーリング後の粘着性	あり	あり	あり

20

【0072】

実施例 11（発明）

6 g の $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と 1.574 g の酢酸リチウムとを 50 ml のメタノール中で混合することによって溶液を調製する。この溶液を周囲温度で 30 分間攪拌し、その後 5 ml の濃（96%）酢酸、次に 2.303 g のコハク酸を添加する。攪拌を 5 時間続行する。溶液を、薄い白金層（100 nm）で覆われた 13 mm 直径スチールディスク上に吹き付けコーティングによって堆積させ、温度を 80 °C に近い温度に上げる。10 パス後に、フィルムを、70 °C で真空下に乾燥させ、次に 15 分間 540 °C に予熱されたオープン中でか焼する。10 の新しい層を次に、同じ条件下に第 1 堆積物上に堆積させる。フィルムをもう一度乾燥させ、次に同じ条件下にか焼する。アニールをまたフィルムに適用する（30 分で 100 °C から 540 °C まで上げ、540 °C で 5 時間、次に 30 分で 540 °C から 100 °C に下げる）。ディスク上の活性材料の量は、1.1 ~ 1.2 mg に含まれる。この材料の放電容量は、第 1 サイクルについては 95 ~ 100 mAh/g に含まれ、第 10 サイクルについての 90 mAh/g よりも高い。

30

【0073】

実施例 12（発明）

6 g の $\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （酢酸コバルト）と 1.57 g の酢酸リチウムとを混合し、それに 50 ml のメタノールを添加することによって溶液を調製する。反応剤が溶解してしまった後に、5 ml の酢酸（安定剤）および 2.85 g のアジピン酸（キレート剤）を添加する。白金ディスク上へ溶液の 30 層を堆積させることによってフィルムを形成し、15 分間 540 °C でか焼し、次に 6 時間 540 °C でアニールする。このようにして製造された電極の電気化学的性能を図 4 に例示する。図 4 は、電極が受けるサイクルの数の関数としての充電および放電容量の曲線を示す。この図から、比挿入容量は、20 サイクル後に理論比容量（137 mAh/g）の 73% および 100 サイクル後に 65% であることが推定され得る。

40

【0074】

実施例 13：本発明による $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ のフィルムの製造

1 g の酢酸リチウムと 4.67 g の硝酸マンガン（ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）とを 25 ml のエタノールに溶解させることによって溶液を調製する。塩が完全に溶解してしまったらすぐに、3 ml の酢酸（96%）および 2.24 g のアジピン酸を添加する。電

50

極のか焼は、400℃で実施する。最終アニールはまた、10時間400℃で実施する。フィルムを、吹き付けコーティングにより前駆体の複数の層を相次いで堆積させることによって、16mm直径のステンレス鋼電極上で製造する。図5は、本実施例により製造された $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ フィルムのサイクリック・ボルタンメトリー曲線を示し、活性材料の純度を実証する。C/10体制で測定された電気化学的性能を表3に示す。この表は、30サイクル後に単位重量当たりの理論容量の90%超の単位重量当たりの容量を示す。

表3

層の数	$\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 重量	$C_{\text{放電}1}$ (mAh/g)	$C_{\text{放電}10}$ (mAh/g)	$C_{\text{放電}30}$ (mAh/g)	$C_{\text{放電}100}$ (mAh/g)
10	0.82 mg	178	168	154	
20	1.44 mg	180	167	156	143
40	3.34 mg	175	165	160	

10

【0075】

本発明による方法はまた、多層構造の薄い遷移金属フィルムが製造されることを可能にする。そのようなフィルムはまた、金属基材に強く粘着し、低い表面粗さを有する。本方法はまた、か焼温度が一般に750℃または800℃である先行技術に記載された方法よりも低い温度で作業することを可能にする。

20

【0076】

本明細書で用いられる用語および説明は、非限定的な例示によって与えられるにすぎない。当業者は、多くの変形が、次の特許請求の範囲およびそれらの等価物に記載されるなどの本発明の主旨および範囲から逸脱することなく可能であることを認めるであろうし；特許請求の範囲では、用いられる用語はすべて、特に明記しない限り、それらの最も広い可能な意味を有するとして理解されなければならない。

【図 1】

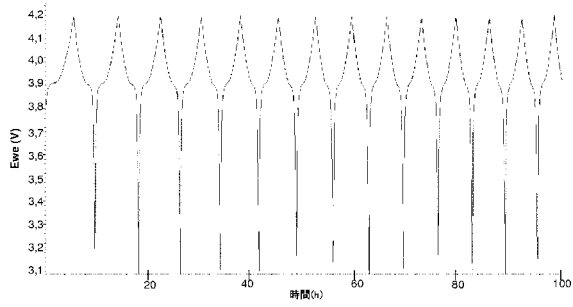


図 1

【図 2】

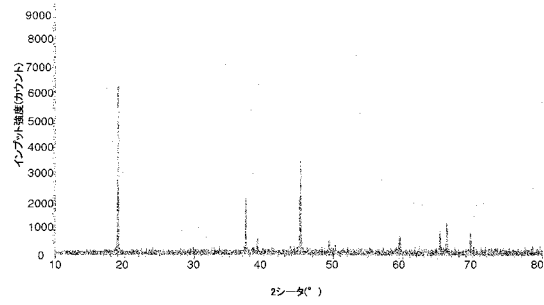


図 2

【図 3 a】

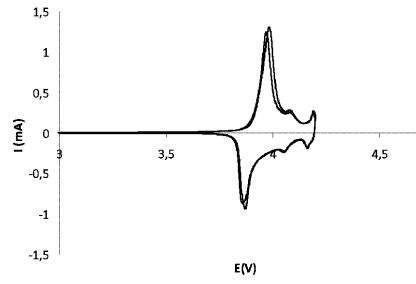


Fig. 3a

【図 3 b】

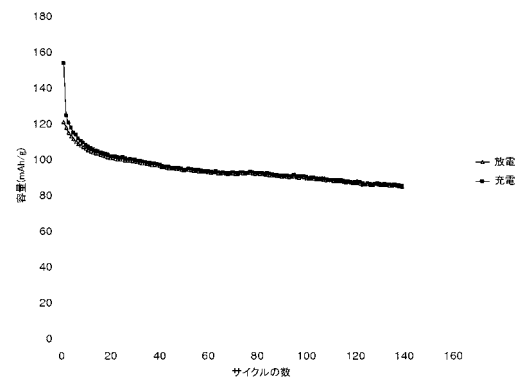


図 3b

【図 4】

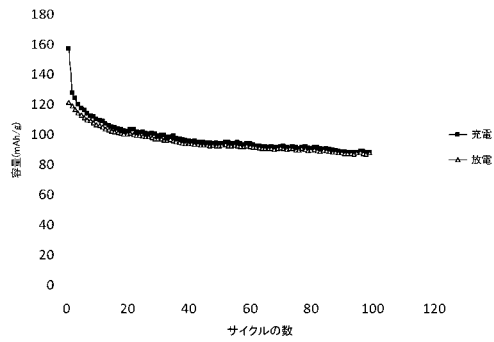


図 4

【図 5】

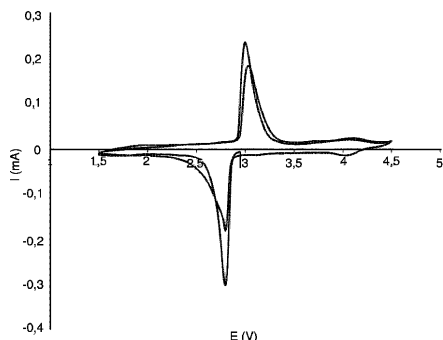


Fig. 5

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/073450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01M4/04 H01M4/131 H01M4/46
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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	VAISHALI PATIL ET AL: "LiCoO ₂ thin film cathodes grown by sol-gel method", JOURNAL OF ELECTROCEAMICS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 23, no. 2-4, 10 January 2008 (2008-01-10), pages 214-218, XP019749772, ISSN: 1573-8663 cited in the application abstract page 215 "2. Experimental" ----- -/--	1-27

☒ 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

9 January 2015

Date of mailing of the international search report

22/01/2015

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

Besana, Sonia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/073450

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	G TING-KUO FEY ET AL: "Sol-gel synthesis of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ via an oxalate route and its electrochemical performance as an intercalation material for lithium batteries", MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 79, no. 1, 1 March 2003 (2003-03-01), pages 21-29, XP055126254, ISSN: 0254-0584, DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00356-5 cited in the application abstract page 22 "2. Experimental"	1-27
X	TING-KUO FEY G ET AL: "Saturated linear dicarboxylic acids as chelating agents for the sol-gel synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ", MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, ELSEVIER SA, SWITZERLAND, TAIWAN, REPUBLIC OF CHINA, vol. 87, no. 2-3, 15 October 2004 (2004-10-15), pages 246-255, XP004532962, ISSN: 0254-0584, DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2003.12.018 cited in the application abstract page 247 "2. Experimental" page 251; table 1	17-25
X	HAO Y J ET AL: "Synthesis and characterization of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by oxalic acid-assisted sol-gel method", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 158, no. 2, 25 August 2006 (2006-08-25), pages 1358-1364, XP027938888, ISSN: 0378-7753 [retrieved on 2006-08-25] cited in the application abstract page 1359 "2. Experimental"	17-25
X	BHUWANESWARI M S ET AL: "Preparation of LiCoPO_4 powders and films via sol-gel", JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 56, no. 3, 20 August 2010 (2010-08-20), pages 320-326, XP019865022, ISSN: 1573-4846, DOI: 10.1007/S10971-010-2308-4 cited in the application abstract	26,27
A		1-25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/073450

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/04 H01M4/131 H01M4/46 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		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	VAISHALI PATIL ET AL: "LiCoO ₂ thin film cathodes grown by sol-gel method", JOURNAL OF ELECTROCEAMICS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 23, no. 2-4, 10 janvier 2008 (2008-01-10), pages 214-218, XP019749772, ISSN: 1573-8663 cité dans la demande abrégé page 215 "2. Experimental" ----- -/--	1-27
☒ 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 "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
9 janvier 2015		22/01/2015
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
		Besana, Sonia

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/073450

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	G TING-KUO FEY ET AL: "Sol-gel synthesis of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ via an oxalate route and its electrochemical performance as an intercalation material for lithium batteries", MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 79, no. 1, 1 mars 2003 (2003-03-01), pages 21-29, XP055126254, ISSN: 0254-0584, DOI: 10.1016/S0254-0584(02)00356-5 cité dans la demande abrégé page 22 "2. Experimental"	1-27
X	TING-KUO FEY G ET AL: "Saturated linear dicarboxylic acids as chelating agents for the sol-gel synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ", MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS, ELSEVIER SA, SWITZERLAND, TAIWAN, REPUBLIC OF CHINA, vol. 87, no. 2-3, 15 octobre 2004 (2004-10-15), pages 246-255, XP004532962, ISSN: 0254-0584, DOI: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2003.12.018 cité dans la demande abrégé page 247 "2. Experimental" page 251; tableau 1	17-25
X	HAO Y J ET AL: "Synthesis and characterization of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by oxalic acid-assisted sol-gel method", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 158, no. 2, 25 août 2006 (2006-08-25), pages 1358-1364, XP027938888, ISSN: 0378-7753 [extrait le 2006-08-25] cité dans la demande abrégé page 1359 "2. Experimental"	17-25
X	BHUWANESWARI M S ET AL: "Preparation of LiCoPO_4 powders and films via sol-gel", JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, BO, vol. 56, no. 3, 20 août 2010 (2010-08-20), pages 320-326, XP019865022, ISSN: 1573-4846, DOI: 10.1007/S10971-010-2308-4 cité dans la demande abrégé	26,27
A		1-25

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
H O 1 M 4/58 (2010.01)	H O 1 M	4/58	
H O 1 M 4/66 (2006.01)	H O 1 M	4/66	A
C O 1 G 45/12 (2006.01)	C O 1 G	45/12	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 カルベルク, セドリック
 ベルギー王国 ベー4130 エスヌー, ル ロシュ オー フォコン 102

(72)発明者 エスケナジー, ディヴィット
 ベルギー王国 ベー4020 リエージュ, ケ ゴッドフロワ キュート 59

(72)発明者 パエス, カルロス
 ベルギー王国 ベー4000 リエージュ, ブールヴァール アヴロア 77/92

(72)発明者 ピラード, ジャンーポール
 ベルギー王国 ベー4032 シェネ, ル ガイヤルモン 68

(72)発明者 ハイニンリッヒ, ブノワ
 ベルギー王国 ベー4000 リエージュ, アヴェニューデュ メモリアル 4

(72)発明者 アリー, クリステル
 ベルギー王国 ベー4000 リエージュ, ル ド セルビ 74

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD02
 5H017 AA03 AS02 BB01 BB08 BB12 DD01 EE01 EE04 EE06 HH01
 HH03 HH08
 5H050 AA19 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 DA04 FA15 GA02
 GA10 GA22 HA01 HA02 HA04 HA05 HA14