

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-513193

(P2010-513193A)

(43) 公表日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 25/45 (2006.01)	CO1B 25/45 Z	4G002
CO1G 49/00 (2006.01)	CO1G 49/00 A	4G048
HO1M 4/1397 (2010.01)	HO1M 4/02 113	5H050
HO1M 4/36 (2006.01)	HO1M 4/36 A	
HO1M 4/58 (2010.01)	HO1M 4/58 101	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-541796 (P2009-541796)
 (86) (22) 出願日 平成19年11月19日 (2007.11.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年8月24日 (2009.8.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/009969
 (87) 国際公開番号 W02008/077448
 (87) 国際公開日 平成20年7月3日 (2008.7.3)
 (31) 優先権主張番号 06292048.3
 (32) 優先日 平成18年12月22日 (2006.12.22)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 60/881,509
 (32) 優先日 平成19年1月22日 (2007.1.22)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

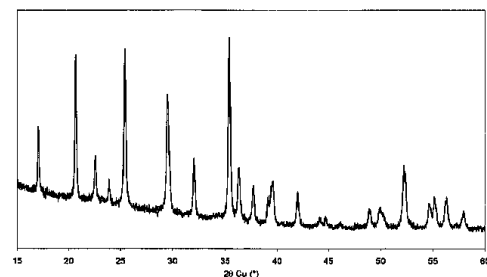
(71) 出願人 509126003
 ユミコア ソシエテ アノニム
 Umicore S. A.
 ベルギー国 ブリュッセル リュ デュ
 マレ 31
 Rue du Marais 31, B
 -1000 Brussels, Bel
 gium

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性ナノ LiFeMPO_4 の合成

(57) 【要約】

本発明は、リチウム二次電池、特に、非水系の電気化学的電池において Li^+/Li に対して 2.8 V 高い電位で運転される正極材料に関する。特に本発明は、粒度が小さくかつ粒度分布が狭い、結晶性のナノメートルオーダーのオリビン型 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ [式中、Mは Co 及び/又は Mn であり、かつ $0 < x < 1$ である] 粉末に関する。以下の工程：一 双極性非プロトン性添加剤、及び、前駆体成分としての、 $\text{Li}^{(I)}$ 、 $\text{Fe}^{(II)}$ 、 $\text{P}^{(V)}$ 、及び、 $\text{Co}^{(II)}$ 及び $\text{Mn}^{(II)}$ のうち的一方又は双方を含有する、pH 6～10 の水性混合物を製造する工程、一 前記水性混合物を大気圧下での前記水性混合物の沸点以下の温度に加熱し、それによって結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 粉末を沈殿させる工程を含む、直接沈殿法を開示する。Mn に関しては約 80 nm、Co に関しては 275 nm という極めて小さな粒度が、それぞれ狭い粒度分布で得られる。微細な粒度によって優れた高ドレイン特性がもたらされ、その一方で、導電性添加剤の必要量が最小化される。狭い分布によって、電極製造プロセスが容易になり、かつ電池内での均一な電流分布が保



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ [式中、MはCo及びMnのうち的一方又は双方であり、かつ $0 < x < 1$ である] 粉末を製造するための方法において、以下の工程：

- － 双極性非プロトン性添加剤、及び、前駆体成分としての、 $\text{Li}^{(I)}$ 、 $\text{Fe}^{(II)}$ 、 $\text{P}^{(V)}$ 、及び、 $\text{Co}^{(II)}$ 及び $\text{Mn}^{(II)}$ のうち的一方又は双方を含有する、 $\text{pH} 6 \sim 10$ の水性混合物を製造する工程、
- － 前記水性混合物を大気圧下での前記水性混合物の沸点以下の温度に加熱し、それによって結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 粉末を沈殿させる工程を含む方法。

10

【請求項 2】

$\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 粉末を非酸化性条件で加熱することによって前記粉末を後処理する工程が後に続く、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 粉末の製造、又は、非酸化性雰囲気中での加熱による後処理を、少なくとも 1 の他の成分、特に炭素含有又は電子伝導物質又は電子伝導物質の前駆体の存在で行う、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

$\text{Li}^{(I)}$ の少なくとも一部を LiOH として導入する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

$\text{P}^{(V)}$ の少なくとも一部を H_3PO_4 として導入する、請求項 1 記載の方法。

20

【請求項 6】

H_3PO_4 に対する LiOH の比を調節することによって、水性混合物の pH を達成する、請求項 4 又は 5 記載の方法。

【請求項 7】

水性混合物の大気圧下での沸点が、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、有利に $100 \sim 120^\circ\text{C}$ である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

水性混合物中に含有される双極性非プロトン性添加剤がジメチルスルホキシドである、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

30

【請求項 9】

$\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ の後処理工程を、 675°C 以下、有利に少なくとも 300°C の温度で行う、請求項 2 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

電子伝導物質が、炭素、特に導電性炭素又は炭素繊維である、請求項 3 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

電子伝導物質の前駆体が、炭素導電性物質、特にポリマー又は糖型高分子である、請求項 3 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

電池における電極材料として使用するための、 100nm 未満、有利に 30nm 超の平均粒度 d_{50} を有する粒度分布を有する結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ [式中、 $0 < x < 1$ である] 粉末。

40

【請求項 13】

最大粒度が 500nm 以下である、請求項 12 記載の $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 粉末。

【請求項 14】

粒度分布が単峰性であり、かつ比 $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ が 1.5 未満、有利に 1.3 未満である、請求項 12 又は 13 記載の $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 粉末。

【請求項 15】

請求項 12 から 14 までのいずれか 1 項記載の $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 粉末と、導電性

50

添加剤 10 質量%以下とを含有する、複合粉末。

【請求項 16】

請求項 15 記載の複合粉末を含有する電極混合物。

【請求項 17】

請求項 15 記載の複合粉末を導電性炭素含有添加剤と混合することによってリチウム挿入型電極を製造するための、請求項 15 記載の複合粉末の使用。

【請求項 18】

電池における電極材料として使用するための、300 nm 未満、有利に 30 nm 超の平均粒度 d_{50} を有する粒度分布を有する結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ [式中、 $0 < x < 1$ である] 粉末。

10

【請求項 19】

最大粒度が 900 nm 以下である、請求項 18 記載の $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 粉末。

【請求項 20】

粒度分布が単峰性であり、かつ比 $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ が 1.5 未満、有利に 1.1 未満である、請求項 18 又は 19 記載の $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 粉末。

【請求項 21】

請求項 18 から 20 までのいずれか 1 項記載の $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 粉末と、導電性添加剤 10 質量%以下とを含有する、複合粉末。

【請求項 22】

請求項 21 記載の複合粉末を含有する電極混合物。

20

【請求項 23】

請求項 21 記載の複合粉末を導電性炭素含有添加剤と混合することによってリチウム挿入型電極を製造するための、請求項 21 記載の複合粉末の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、Li 電池において正極材料として使用するための、粒度が小さくかつ粒度分布が狭い、結晶性のナノ $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (LFMP) 粉末に関する。結晶性のナノ粉末を低温で大気圧下に沈殿させることによる有利な製造法も記載する。

【0002】

30

Padhi et al. (JES, 144 (1997), 1188) の研究によって、ホスホーオリビン型 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \dots$) が、Li 電池のためのカソード材料として使用可能な潜在的な候補であることが示された。これら全ての同型構造の組成物のうち、 LiFePO_4 について最も研究が進められ、かつ可逆性、速度特性及び寿命の点での極めて高い性能はその工業化に多大に寄与している (国際公開番号 $\text{WO} 2004/001881 \text{ A} 2$)。

【0003】

LiCoPO_4 (Amine et al., ESSL, 3, (2000), 178) 及び LiMnPO_4 (Okada et al., J. Power Sources, 97-98 (2001) 430) は、その酸化還元電位値が比較的高い (Li に対してしばしば 4.8 V 及び 4.1 V) ために特に重要であり、なぜならば、これらが提供するエネルギー密度が LiFePO_4 と比較して高いためである (Li に対して 3.5 V、Chen et al., JES, 149 (2002) A1184)。

40

【0004】

しかしながら、前記のホスホーオリビン型材料の電子及びイオン伝導性が低いことは今や十分に公知であり (Delacourt et al., JES, 152 (2005) A913)、従って前記の化合物のミクロ構造の最適化が不可欠である。Striebel et al. (JES, 152, (2005), A664) は、たとえマトリックス電導性が導電性被覆により改善されたとしても、電池開発者は、50 ~ 100 nm の範囲の一次粒度を有する従来存在していなかった化合物を歓迎するであろうし、また包括的に、より良好な出力効率を得るために、粒度分布の最小化を目指すことが望ましいことを主張している。

50

【0005】

混合金属リン酸塩、例えば $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 材料に関する最も有望な結果が、 C/LiFeMnPO_4 (ここで、Cは焼結阻害剤として作用する) 複合材において得られた。前記アプローチは、100～200nmの範囲内の粒子での混合 C/LiFeMnPO_4 複合材をもたらす(Mi et al., Mater. Sci. Eng., 129 (2006) 8)。Lloris et al. (ESSL, 5 (2002) A234)により、200～300nmの範囲内の小粒子での純粋な LiCoPO_4 に関して類似の結果が得られた。目下、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 材料に関するデータは公表されていない。

【0006】

電極において均一な電流分布を保証し、それによって、特に高い出力効率及び長い寿命という点でより良好な電池性能を達成するためには、粒度が小さいことに加え、粒度分布が狭いことに重点が置かれなければならない。従って本発明は、粒度が小さくかつ粒度分布が狭い結晶性のLFMP粉末を製造することを目的としている。

10

【0007】

この目的のために、上記の材料に関して本質的な改善を提供する金属リン酸塩粉末を得る方法を開示する。

【0008】

結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ [式中、MはCo及びMnのうちの一方又は双方であり、かつ $0 < x < 1$ 、有利に $0.4 < x < 0.95$ である] 粉末を合成するための本発明による方法は、以下の工程：

20

— 双極性非プロトン性添加剤、及び、前駆体成分としての、 $\text{Li}^{(I)}$ 、 $\text{Fe}^{(II)}$ 、 $\text{P}^{(V)}$ 、及び、 $\text{Co}^{(II)}$ 及び $\text{Mn}^{(II)}$ のうちの一方又は双方を含有する、 $\text{pH} 6 \sim 10$ の水性混合物を製造する工程、

— 前記水性混合物を大気圧下での前記水性混合物の沸点以下の温度に加熱し、それによって結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 粉末を沈殿させる工程を含む。得られた粉末を非酸化性条件で加熱することによる後処理に供することもできる。

【0009】

6～8のpHは、 Li_3PO_4 の沈殿を回避するのに有利である。添加剤は有利に、キレート化又は錯化特性を有しない双極性非プロトン性化合物である。水性混合物の加熱温度は、有利に少なくとも60℃である。

30

【0010】

結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ 粉末の製造又は加熱後処理は、有利に少なくとも1の他の成分、特に炭素含有又は電子伝導物質又は電子伝導物質の前駆体の存在で行うことができる。

【0011】

$\text{Li}^{(I)}$ の少なくとも一部を LiOH として導入することが有利である。同様に、 $\text{P}^{(V)}$ の少なくとも一部を H_3PO_4 として導入することができる。水性混合物のpHは、 H_3PO_4 に対する LiOH の比を調節することによって達成することができる。

【0012】

40

大気圧下での沸点が、100～150℃、有利に100～120℃である水性混合物を使用することが有利である。ジメチルスルホキシド(DMSO)は双極性非プロトン性添加剤として有利に使用される。水性混合物は有利にDMSO 5～50モル%、有利に10～30モル%を含有する。DMSOの濃度が低い場合には粒度分布が粗くなり、該濃度が高い場合には水の可用性が制限され、その結果装置体積が増加する。

【0013】

$\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ の後処理工程は有利に675℃以下、有利に少なくとも300℃の温度で行われる。下限は沈殿 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ の結晶度を高めるために選択され、上限は $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ からリン化マンガンへの分解が回避されるように選択される。

50

【0014】

電子伝導物質は、炭素、特に導電性炭素又は炭素繊維であってよい。それとは別に、電子伝導物質の前駆体、特にポリマー又は糖型高分子を使用することができる。

【0015】

本発明は、電池における電極材料として使用するための、100nm未満、有利に30nm超の平均粒度 d_{50} を有する粒度分布を有する結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ 〔式中、 $0 < x < 1$ 、有利に $0.4 < x < 0.95$ である〕粉末にも関する。最大粒度は有利に500nm以下である。粒度分布は有利に単峰性であり、かつ比 $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ は有利に1.5未満、有利に1.3未満である。

【0016】

本発明の他の実施態様は、上に定義された結晶性の LiMnPO_4 粉末と、導電性添加剤10質量%以下とを含有する、複合粉末に関する。他の実施態様は、前記複合粉末を用いて製造することができる電極混合物に関する。有機炭素含有物質、電子伝導性ポリマー、金属粉末及び金属繊維の分解から生じる導電性炭素、炭素繊維、アモルファス炭素が導電性添加剤として特に好適である。

【0017】

本発明の他の実施態様は、前記複合粉末を導電性炭素含有添加剤と混合することによってリチウム挿入型電極を製造するための、前記複合粉末の使用に関する。

【0018】

本発明は更に、電池における電極材料として使用するための、300nm未満、有利に30nm超の平均粒度 d_{50} を有する粒度分布を有する結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 〔式中、 $0 < x < 1$ 、有利に $0.4 < x < 0.95$ である〕粉末に関する。最大粒度は有利に900nm以下である。粒度分布は有利に単峰性であり、かつ比 $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ は有利に1.5未満、有利に1.1未満である

本発明の他の実施態様は、上に定義された結晶性の $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ 粉末と、導電性添加剤10質量%以下とを含有する、複合粉末に関する。他の実施態様は、前記複合粉末を用いて製造することができる電極混合物に関する。有機炭素含有物質、電子伝導性ポリマー、金属粉末及び金属繊維の分解から生じる導電性炭素、炭素繊維、アモルファス炭素が導電性添加剤として特に好適である。

【0019】

本発明の他の実施態様は、前記複合粉末を導電性炭素含有添加剤と混合することによってリチウム挿入型電極を製造するための、前記複合粉末の使用に関する。

【0020】

従来技術と比較して、上記生成物は、リチウム電池における潜在的なカソード材料として考慮した場合に必要とされる以下の全ての利点を有している：

— 低温での結晶性のLFMPの直接沈殿によって、焼結プロセスにつながるいかなる粒子の成長もが回避される。ナノメートルオーダーの粒度が得られる。これにより、粒子内の Li イオン輸送に基づく動力学制限が低減され、それによって電池の高速の充放電性が向上する。

【0021】

— 狭い粒度分布によって、電池内での均一な電流分布が保証される。これは特に、比較的微細な粒子が比較的粗い粒子よりも消耗され、場合による粒子の劣化及び使用における電池の容量の低下を招く現象が生じる高い充放電速度において重要である。更に、これにより電極の製造が容易となる。

【0022】

水性混合物の大気圧下での沸点は、望ましくは100～150℃、有利に100～120℃である。沈殿核形成キネティクスを高め、それによって LiMnPO_4 ナノ粒子のサイズを低下させる補助溶剤としての水混和性添加剤が使用される。水混和性に加えて、有用な補助溶剤は非プロトン性である、即ち水素イオンの放出に伴う解離を殆ど又は全く示さないことが望ましい。錯化又はキレート化特性を示す補助溶剤、例えばエチレングリコ

10

20

30

40

50

ールは、 LiMnPO_4 沈殿のキネティクスを低下させ、ひいては比較的大きな粒度を招くため、好適でないと考えられる。好適な双極性非プロトン性溶剤は、ジオキサン、テトラヒドロフラン、 $\text{N}-(\text{C}_1-\text{C}_{18}\text{-アルキル})$ ピロリドン、エチレングリコールジメチルエーテル、脂肪族 C_1-C_4 -カルボン酸の C_1-C_4 -アルキルエステル、 C_1-C_6 -ジアルキルエーテル、脂肪族 C_1-C_4 -カルボン酸の N 、 N -ジ- $(\text{C}_1-\text{C}_4\text{-アルキル})$ アミド、スルホラン、1, 3-ジ- $(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-アルキル})$ -2-イミダゾリジノン、 $\text{N}-(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-アルキル})$ カプロラクタム、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラ- $(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-アルキル})$ 尿素、1, 3-ジ- $(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-アルキル})$ -3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2 (1H)-ピリミドン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラ- $(\text{C}_1-\text{C}_8\text{-アルキル})$ スルファミド、4-ホルミルモルホリン、1-ホルミルピペリジン又は1-ホルミルピロリジン、 $\text{N}-(\text{C}_1-\text{C}_{18}\text{-アルキル})$ ピロリドン、 N -メチルピロリドン (NMP)、 N -オクチルピロリドン、 N -ドデシルピロリドン、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、 N 、 N -ジメチルアセトアミド又はヘキサメチルホスホラミドである。その他の代替物、例えばテトラアルキル尿素も可能である。上記の双極性非プロトン性溶剤の混合物を使用することもできる。有利な実施態様において、ジメチルスルホキシド (DMSO) が溶剤として使用される。

【0023】

本発明を説明する図の概要は以下の通りである：

図1：反応時間18h後の $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 沈殿物のXRD

図2： $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ のSEM画像

図3： $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ の体積粒度分布及び累積分布 (%対nm)

図4：反応時間18h後の $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ 沈殿物のXRD

図5： $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ のSEM画像

図6： $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ の体積粒度分布及び累積分布 (%対nm)

本発明を以下の実施例において詳説する。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】 反応時間18h後の $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 沈殿物のXRDを示す図。

【図2】 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ のSEM画像示す図。

【図3】 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ の体積粒度分布及び累積分布 (%対nm) 示す図。

【図4】 反応時間18h後の $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ 沈殿物のXRDを示す図。

【図5】 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ のSEM画像示す図。

【図6】 $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ の体積粒度分布及び累積分布 (%対nm) 示す図。

【実施例】

【0025】

実施例1： $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ の合成

第一の工程において、DMSOを、 $\text{MnNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中の0.05M $\text{Mn}^{(II)}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中の0.05M $\text{Fe}^{(II)}$ 、及び H_3PO_4 中の0.1M $\text{P}^{(V)}$ の等モル溶液に添加し、攪拌下に H_2O 中に溶解させる。水50体積%及びDMSO50体積% (それぞれ約80モル%及び20モル%に相当する) の全組成に達するようにDMSOの量を調節する。

【0026】

第二の工程において0.3M $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の水溶液を25℃で前記溶液に添加し；これによりpH値が6.5～7.5に増加する。最終的な $\text{Li}:\text{Fe}:\text{Mn}:\text{P}$ 比は近似的に3:0.5:0.5:1である。

【0027】

第三の工程において、溶液の温度を溶剤沸点 (108～110℃) まで上昇させる。18h後、得られた沈殿物を濾過し、水で十分に洗浄する。得られた純粋な結晶性の $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ を図1に示す。

【0028】

10

20

30

40

50

正確な格子パラメータは、 $a = 10.390 \text{ \AA}$ 、 $b = 6.043 \text{ \AA}$ ； $c = 4.721 \text{ \AA}$ であり、格子体積は $296.4 \text{ \AA}^3$ である。これは、固溶体の場合、混合生成物の格子体積は、両端の生成物の格子体積（純粋な LiFePO_4 については $291 \text{ \AA}^3$ 、純粋な LiMnPO_4 については $302 \text{ \AA}^3$ ）の間であることを規定したVegard則に十分に合致する。

【0029】

図2の画像は、 $50 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内の単分散性の結晶小粒子を示す。生成物の体積粒度分布を画像分析を用いて測定した。図3に示されているように、 d_{50} 値は約 80 nm であり、一方で、 $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ として定義される相対スパンは約 1.2 である（ $d_{10} = 45 \text{ nm}$ 、 $d_{90} = 145 \text{ nm}$ ）。

10

【0030】

実施例2： $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ の合成

第一の工程において、 DMSO を、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中の 0.05 M $\text{Mn}^{(II)}$ 、 $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中の 0.05 M $\text{Co}^{(II)}$ 、及び H_3PO_4 中の 0.1 M $\text{P}^{(V)}$ の等モル溶液に添加し、攪拌下に H_2O 中に溶解させる。水 50 体積%及び DMSO 50 体積%（それぞれ約 80 モル%及び 20 モル%に相当する）の全組成に達するように DMSO の量を調節する。

【0031】

第二の工程において 0.3 M $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ の水溶液を 25°C で前記溶液に添加し；これにより pH 値が $6.5 \sim 7.5$ に増加する。最終的な $\text{Li} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{P}$ 比は近似的に $3 : 0.5 : 0.5 : 1$ である。

20

【0032】

第三の工程において、溶液の温度を溶剤沸点（ $108 \sim 110^\circ\text{C}$ ）まで上昇させる。 18 h 後、得られた沈殿物を濾過し、水で十分に洗浄する。得られた純粋な結晶性の $\text{LiFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{PO}_4$ を図4に示す。

【0033】

正確な格子パラメータは、 $a = 10.292 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.947 \text{ \AA}$ ； $c = 4.712 \text{ \AA}$ であり、格子体積は $288.4 \text{ \AA}^3$ である。これはまたもや、固溶体の場合、混合生成物の格子体積は、両端の生成物の格子体積（純粋な LiFePO_4 については $291 \text{ \AA}^3$ 、純粋な LiCoPO_4 については $284 \text{ \AA}^3$ ）の間であることを規定したVegard則に十分に合致する。

30

【0034】

図5の画像は、 $200 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲内の単分散性の結晶小粒子を示す。生成物の体積粒度分布を画像分析を用いて測定した。図6に示されているように、 d_{50} 値は約 275 nm であり、一方で、 $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ として定義される相対スパンは約 1.0 である（ $d_{10} = 170 \text{ nm}$ 、 $d_{90} = 450 \text{ nm}$ ）。

【図 6】

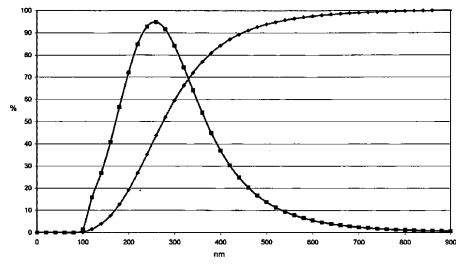


Fig. 6

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/009969

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B25/30 C01B25/37 C01B25/45		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, INSPEC		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/105848 A (SUED CHEMIE AG [DE]; SCHALL NORBERT [DE]; NUSPL GERHARD [DE]; VOGLER C) 12 October 2006 (2006-10-12) page 11, line 28 - page 16, line 13	1-23
A	WO 2005/051840 A (SUED CHEMIE AG [DE]; NUSPL GERHARD [DE]; WIMMER LUCIA [DE]; EISGRUBER) 9 June 2005 (2005-06-09) page 3, line 8 - page 19, line 10	1-23
A	WO 02/099913 A (UMICORE S A NV [BE]; WURM CALIN [FR]; MORCLETTE MATHIEU [FR]; GWIZDALA) 12 December 2002 (2002-12-12) abstract	1-23
----- -/-		
☒ 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 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 "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 March 2008		14/04/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lecerf, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/009969

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/083555 A (ZSW [DE]; HEMMER REINHARD P [DE]; ARNOLD GIESELA [DE]; VOGLER CHRISTIA) 24 October 2002 (2002-10-24) abstract	1-23
A	DELACOURT C ET AL: "Low temperature preparation of optimized phosphates for Li-battery applications" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB. COMPANY, AMSTERDAM, NL, vol. 173, no. 1-4, 30 September 2004 (2004-09-30), pages 113-118, XP004663531 ISSN: 0167-2738 the whole document	1-23
A	DELACOURT C ET AL: "One-step low-temperature route for the preparation of electrochemically active LiMnPO ₄ powders" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US, vol. 16, no. 1, 13 January 2004 (2004-01-13), pages 93-99, XP002363774 ISSN: 0897-4756 the whole document	1-23
A	FRANGER S ET AL: "Comparison between different LiFePO ₄ synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 119-121, 1 June 2003 (2003-06-01), pages 252-257, XP002363776 ISSN: 0378-7753 the whole document	1-23
A	ARNOLD G ET AL: "Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO ₄ synthesized by a new low-cost aqueous precipitation technique" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 119-121, 1 June 2003 (2003-06-01), pages 247-251, XP002363775 ISSN: 0378-7753 abstract	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/009969

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2006105848 A	12-10-2006	CA 2603862 A1	12-10-2006
		DE 102005015613 A1	12-10-2006
		EP 1866242 A2	19-12-2007
WO 2005051840 A	09-06-2005	CA 2537278 A1	09-06-2005
		CN 1867514 A	22-11-2006
		DE 10353266 A1	16-06-2005
		EP 1682446 A1	26-07-2006
		JP 2007511458 T	10-05-2007
		KR 20060120112 A	24-11-2006
		TW 266744 B	21-11-2006
		US 2007054187 A1	08-03-2007
WO 02099913 A	12-12-2002	CA 2448175 A1	12-12-2002
		CN 1511352 A	07-07-2004
		EP 1261050 A1	27-11-2002
		JP 2004529059 T	24-09-2004
		TW 589758 B	01-06-2004
		US 2004175614 A1	09-09-2004
WO 02083555 A	24-10-2002	AT 285988 T	15-01-2005
		CA 2443725 A1	24-10-2002
		CN 1514804 A	21-07-2004
		DE 10117904 A1	17-10-2002
		EP 1379468 A2	14-01-2004
		ES 2236519 T3	16-07-2005
		HK 1063044 A1	14-10-2005
		JP 2004525059 T	19-08-2004
		NZ 528727 A	24-03-2005
		US 2004151649 A1	05-08-2004

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C O 1 G 51/00 (2006.01) C O 1 G 51/00 B

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

(71)出願人 500379381
 サントル ナショナル ドゥ ラ ルシャルシュ シアンティフィク
 Centre National de la Recherche Scientifique
 フランス国 パリ リュウ ミシェル アンジュ 3
 3 rue Michel Ange, FR-75016 Paris, France

(74)代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100094798
 弁理士 山崎 利臣

(74)代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

(74)代理人 100110593
 弁理士 杉本 博司

(74)代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大

(74)代理人 100128679
 弁理士 星 公弘

(74)代理人 100135633
 弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 ステファン ルヴァスール
 ベルギー国 ブリュッセル プラス ヴァン ミーネン 29

(72)発明者 ミシェル ヴァン トゥルノー
 ベルギー国 エレツェル フォルケピア 1

(72)発明者 ビエール ギボー
 フランス国 アミアン リュ デ タンテュリエ 115 バティマン アー アパルトマン
 110

(72)発明者 クリスチャン マスキュリアー
 フランス国 ボーヴェ リュ ドゥ コマンダン ジャン 21

Fターム(参考) 4G002 AA06 AA10 AA12 AB02 AD04 AE05
 4G048 AA04 AB02 AC06 AD04 AE05 AE07
 5H050 AA07 BA17 CA04 CA05 DA02 DA09 DA10 EA08 EA22 EA23
 FA17 FA19 GA02 GA10 HA02 HA05 HA14

【要約の続き】
 証される。