

(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2015-507333

(P2015-507333A)

(43) 公表日 平成27年3月5日(2015.3.5)

(51) Int.Cl.

**HO1M 4/58 (2010.01)**  
**HO1M 10/052 (2010.01)**  
**HO1M 10/054 (2010.01)**  
**HO1M 10/36 (2010.01)**  
**GO2F 1/155 (2006.01)**

F 1

HO1M 4/58  
HO1M 10/052  
HO1M 10/054  
HO1M 10/36  
GO2F 1/155

テーマコード(参考)

2K101  
5HO29  
5HO50

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2014-555309 (P2014-555309)  
(86) (22) 出願日 平成25年1月30日 (2013.1.30)  
(85) 翻訳文提出日 平成26年8月8日 (2014.8.8)  
(86) 國際出願番号 PCT/GB2013/050198  
(87) 國際公開番号 WO2013/114102  
(87) 國際公開日 平成25年8月8日 (2013.8.8)  
(31) 優先権主張番号 1201717.4  
(32) 優先日 平成24年2月1日 (2012.2.1)  
(33) 優先権主張国 英国(GB)

(71) 出願人 514065058  
ファラディオン リミテッド  
イギリス国 エス1 4ディピー シエフ  
イールド ポートベロー 217 ジ イ  
ノベーション センター (番地無し)  
(74) 代理人 100107766  
弁理士 伊東 忠重  
(74) 代理人 100070150  
弁理士 伊東 忠彦  
(74) 代理人 100091214  
弁理士 大貫 進介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】硫酸塩電極

## (57) 【要約】

本発明は、以下の式：

 $A_a M_b (SO_4)_c X_x$ 

(式中、

Aはナトリウム、カリウム、ナトリウムが混合されたリチウム、カリウムが混合されたリチウム、及びナトリウムとカリウムとが混合されたリチウムから選択される1個以上のアルカリ金属を有する単一のもしくは混合アルカリ金属相である；

Mは、1個以上の遷移金属及び/又は非遷移金属及び/又は半金属から選択される；

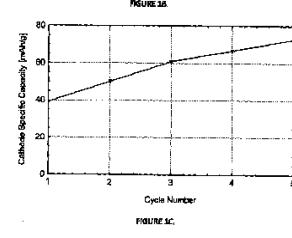
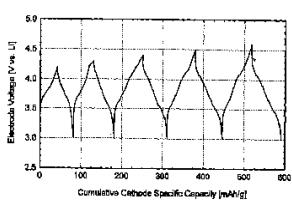
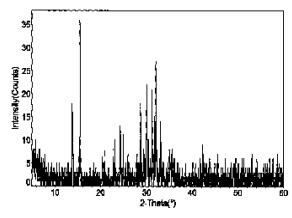
Xは、ハロゲン、O及びOHから選択される1個以上の原子を有する部分である；

及びさらに式中、

 $1 < a < 3$ ；bは $0 < b < 2$ の範囲にある；cは $2 < c < 3$ の範囲にある、及び

xは $0 < x < 1$ の範囲にある)の活物質を含有する電極に関わる。

このような電極は、例えばナトリウムイオン電池用途

 $\Delta M_2SO_4$ 

(1)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下の式：



(式中、

Aはナトリウム、カリウム、ナトリウムが混合されたリチウム、カリウムが混合されたリチウム、及びナトリウムとカリウムとが混合されたリチウムから選択される1個以上のアルカリ金属を有する単一のもしくは混合アルカリ金属相である；

Mは、1個以上の遷移金属及び／又は非遷移金属及び／又は半金属から選択される；

Xは、ハロゲン、O及びOHから選択される1個以上の原子を有する部分である；

及びさらに式中、

1 < a < 3；

bは0 < b 2の範囲にある；

cは2 c 3の範囲にある、及び

xは0 x 1の範囲にある)の活物質を含有する電極。

## 【請求項 2】

Mは、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、ハフニウム、クロム、モリブデン、タンゲステン、マンガン、鉄、オスミウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、スカンジウム、イットリウム、ジルコニウム、テクネチウム、レニウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、水銀、ガリウム、インジウム、スズ、鉛、ビスマス及びセレン、マグネシウム、カルシウム、ベリリウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルから選択される1個以上の遷移金属及び／又は非遷移金属及び／又は半金属を有する、請求項1に記載の活物質を含有する電極。

## 【請求項 3】

Mは、ニッケル、コバルト、マンガン及び鉄の1個以上から選択される、請求項2に記載の活物質を含有する電極。

## 【請求項 4】

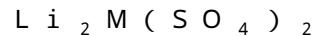
式：  $Na_2 M (SO_4)_2$  において、Mは鉄及びマンガンの1個以上から選択される、請求項1に記載の活物質を含有する電極。

## 【請求項 5】

式：  $Na_2 M_2 (SO_4)_3$  において、Mは鉄及びマンガンの1個以上から選択される、請求項1に記載の活物質を含有する電極。

## 【請求項 6】

以下の式：



(式中、

Mは、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、ハフニウム、クロム、モリブデン、タンゲステン、マンガン、鉄、オスミウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、スカンジウム、イットリウム、ジルコニウム、テクネチウム、レニウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、水銀、ガリウム、インジウム、スズ、鉛、ビスマス及びセレン、マグネシウム、カルシウム、ベリリウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルから選択される1個以上の遷移金属及び／又は非遷移金属及び／又は半金属を有する)の活物質を含有する電極。

## 【請求項 7】

a : b : c のモル比は1 : 1 : 1 . 5である、請求項1に記載の活物質を含有する電極。

## 【請求項 8】

a : b : c のモル比は1 : 0 . 5 : 1である、請求項1に記載の活物質を含有する電極

10

20

30

40

50

。

### 【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の対電極及び 1 個以上の電解質材料を有する、電気化学セル。

### 【請求項 10】

前記電解質材料は水性電解質材料を有する、請求項 9 に記載の電気化学セル。

### 【請求項 11】

前記電解質材料は非水性電解質を有する、請求項 9 に記載の電気化学セル。

### 【請求項 12】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の電極を有する、エネルギー貯蔵デバイス。

10

### 【請求項 13】

以下の：

ナトリウム及び / 又はリチウムイオン及び / 又はカリウムセル、ナトリウム及び / 又はリチウム及び / 又はカリウム金属イオンセル、非水性電解質ナトリウム及び / 又はリチウム及び / 又はカリウムイオンセル、水性電解質ナトリウム及び / 又はリチウム及び / 又はカリウムイオンセルの 1 個以上としての使用に適する、請求項 12 に記載のエネルギー貯蔵デバイス。

### 【請求項 14】

請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の電極及び / 又は電気化学セル及び / 又はエネルギー貯蔵デバイスを有する、充電式電池。

20

### 【請求項 15】

請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の電極及び / 又は電気化学セル及び / 又はエネルギー貯蔵デバイスを有する、電気化学デバイス。

### 【請求項 16】

請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の電極及び / 又は電気化学セル及び / 又はエネルギー貯蔵デバイスを有する、エレクトロクロミックデバイス。

### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、硫酸基を有する活物質を含有する電極、及び例えばナトリウムイオン電池用途におけるそのような電極の使用に関するものである。本発明はまた、ある新規の材料及び例えば電極材料としてのこれら材料の使用に関するものである。

30

#### 【背景技術】

#### 【0002】

##### 発明の背景：

ナトリウムイオン電池は、今日一般に使われているリチウムイオン電池といろいろと類似している；これらはいずれも、アノード（負極）、カソード（正極）及び電解質材料を有する再利用可能な二次電池であり、これらはいずれもカソードの化学結合内にエネルギーを蓄積することによりコンパクトなシステム内に電力を貯蔵可能であり、及びこれらも同様な反応メカニズムを介して充電及び放電する。ナトリウムイオン（もしくはリチウムイオン電池）が充電している場合、 $\text{Na}^+$ （もしくは $\text{Li}^+$ ）イオンがカソードから脱離し、アノードに向かって移動する。その間、電荷を平衡化する電子は、カソードから、充電器を含む外部回路を通り、電池のアノード内へと渡る。放電の際、同じプロセスがただし反対方向に起こる。

40

#### 【0003】

リチウムイオン電池技術は、近年多くの注目を集めてきたし、今日使われているたいていの電子デバイス用の好ましい携帯バッテリを提供する。しかしながら、リチウムは供給するには安価な金属ではなく、大規模用途での使用にはあまりに高価である。対照的にナトリウムイオン電池技術は、まだその相対的懸念期にあるが、有利なものとして見られている。ナトリウムはリチウムよりもかなり豊富にあり、研究者は、このことは、特に大規

50

模用途（例えば電力系統におけるエネルギー貯蔵）用に、将来により安価でより永続性のあるエネルギーを貯蔵する方法を提供するであろうことを予測している。それでもやはり、ナトリウムイオン電池が商品化されるまでには、たくさんの仕事がまだある。

#### 【0004】

先行技術から、例えばWO2011/078197A1号から、遷移金属リン酸ナトリウムと複合金属酸化物との粉末の混合物からなる電極活物質を含有するナトリウムイオン電池を作製することが知られている。同様に、EP2239805A1号はナトリウム混合された遷移金属酸化物からなる電極を開示しており、US6872492B2号はA<sub>a</sub>M<sub>b</sub>(XY<sub>4</sub>)<sub>c</sub>Z<sub>d</sub>（式中、Aはナトリウム、Mは高い原子価状態に酸化可能な金属1個を有する1個以上の金属であり、XY<sub>4</sub>はホスフェートもしくは類似の基、及びZはOHもしくはハロゲンである）からなる電極活物質を有するナトリウムイオン電池を教示している。さらなる先行技術は、式：Li<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>（式中、0 < x < 2）の正極材料を教示するEP0743692B1号、及び式：A<sub>x</sub>M<sub>y</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>の化合物を開示する、具体的には化合物（式中、x = 3及びz = 3、及びx = 1及びz = 2）を開示するUS5908716A号を包含する。

10

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

第1の態様において、本発明は、製造が複雑でない、取扱い及び貯蔵が容易な活物質を含有する費用効果のある電極を提供することを目指している。本発明のさらなる目的は、高い初期電荷容量を有し、電荷容量の顕著な損失なしに複数回充電可能な電極を提供することである

20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

それゆえ本発明は、以下の式：

A<sub>a</sub>M<sub>b</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>c</sub>X<sub>x</sub>  
(式中、

Aはナトリウム、カリウム、ナトリウムが混合されたリチウム、カリウムが混合されたリチウム、及びナトリウムとカリウムとの両方が混合されたリチウムの1個以上を有する单一のもしくは混合アルカリ金属相である；

30

Mは、1個以上の遷移金属及び/又は非遷移金属及び/又は半金属から選択される；

Xは、ハロゲン、O及びOHから選択される1個以上の原子を有する部分である；  
及びさらに式中、

1 < a < 3；

bは0 < b 2の範囲にある；

cは2 c 3の範囲にある、及び

xは0 x 1の範囲にある）の活物質を含有する電極を提供する。

#### 【0007】

上の式の一実施形態において、a, b, c及びxの1個以上は整数（即ちwhole numbers）である。a = 2である実施形態が好ましい。別の実施形態において、a, b, c及びxの1個以上は非整数（即ち分数）である。

40

#### 【0008】

別の好ましい実施形態において、本発明は、以下の式：

A<sub>a</sub>M<sub>b</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>c</sub>X<sub>x</sub>  
(式中、

Aはアルカリ金属1個以上から選択される；

Mは、1個以上の遷移金属及び/又は非遷移金属及び/又は半金属から選択される；

Xは、ハロゲン、O及びOHから選択される1個以上の原子を有する部分である；  
及びさらに式中、

a = 2；

50

b = 1 もしくは 2 ;  
 c = 2 もしくは 3 及び  
 x = 0 もしくは 1 )

の活物質を含有する電極に向けられている。

【0009】

特に、本発明は上に記載のような電極を提供し、当該電極での活物質は、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、ハフニウム、クロム、モリブデン、タンゲステン、マンガン、鉄、オスミウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、スカンジウム、イットリウム、ジルコニウム、テクネチウム、レニウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、水銀、ガリウム、インジウム、スズ、鉛、ビスマス及びセレン、マグネシウム、カルシウム、ベリリウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルから選択される 1 個以上の遷移金属及び / 又は非遷移金属及び / 又は半金属 (M) を有する。

【0010】

部分 X は、好ましくはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素及び水酸化物から選択される 1 個以上の原子を有する。

【0011】

本発明の好ましい電極において、M はニッケル、コバルト、マンガン及び鉄から選択される 1 個以上の元素を有する。

【0012】

本発明の好ましい電極において、a : b : c のモル比は 1 : 1 : 1 . 5 である。好適な化合物の例は、一般式：  $A_2 M_2 (SO_4)_3$  を有するものを包含する。

【0013】

本発明の別の好ましい電極において、a : b : c のモル比は 1 : 0 . 5 : 1 である。好適な化合物の例は、一般式：  $A_2 M (SO_4)_2$  を有するものを包含する。

【0014】

本発明のその他の好ましい材料は、 $Na_2 M (SO_4)_2$  及び  $Na_2 M_2 (SO_4)_3$  ( 例えば  $Na_2 Fe (SO_4)_2$  ,  $Na_2 Fe_2 (SO_4)_3$  ,  $Na_2 Mn (SO_4)_2$  及び  $Na_2 Mn_2 (SO_4)_3$  ) を包含する。

【0015】

本発明による電極は、多くの異なる用途における使用、例えばエネルギー貯蔵デバイス、充電式電池、電気化学デバイス及びエレクトロクロミックデバイスに好適である。有利には、本発明による電極は対電極及び 1 個以上の電解質材料と合わせて使用される。電解質材料は、いずれの慣用もしくは周知の材料でよく、水性電解質もしくは非水電解質のいずれか、もしくはそれらの混合物を有してよい。

【0016】

本発明の活物質は、いずれの周知及び / 又は都合の良い方法を使用して調製してよい。例えば、水性もしくは他の溶媒を使用する溶液反応を使用する。ただし原則的には、出発材料は粒子形態で緊密に混合される。これは、様々な方法を使用して ( 例えば乳棒及びモルタルもしくはボールミルを使用して、別々に材料を細かくすり潰す、次いでそれらと一緒に混合することにより ) 、達成可能であり、又は材料細かくすり潰される間に、当該材料は混合可能である。すり潰し ( grinding ) 及び混合は、均一に混合された微粉砕粉末を製造するのに十分な持続期間のものである。溶剤 ( 例えばアセトン ) もしくは容易に除去される他の材料 ( 例えば低沸点液 ) は、すり潰し / 混合プロセスを補助するのに使用可能であり、これは好ましくは加熱ステップより前に除去される。

【0017】

いくつかの反応、とりわけいくつかの溶液反応は室温で進む。しかしながら典型的には活物質は、前駆体材料を加熱することにより、例えば炉内で作成される。反応が固相反応プロセスである場合 ( 即ち、反応の全てが固体状態である、及びいずれの反応媒体 ( 例えば溶媒 ) を実質的に含まない反応 ) 、これは特に有用である。上述のように溶媒もしくは

10

20

30

40

50

他の低沸点液を反応物質の混合を補助するのに使用する場合、これは加熱ステップより前に実質的に除去される、

【0018】

加熱ステップは、典型的には、単一の温度でもしくは様々な温度の範囲で（例えば少なくとも25まで、好ましくは少なくとも50まで、さらに好ましくは少なくとも150まで、及びさらに好ましくは600まで）反応混合物を加熱するステップを含む。いくつかの反応物質に関しては1200までの反応温度の単一もしくは範囲を必要とされる。好都合なことに反応は、大気圧下及び非酸化性雰囲気下（例えば窒素、アルゴンもしくは他の不活性ガス）もしくは真空中で実施される。ターゲット材料及び使用前駆体に依存して、反応は密閉反応容器内でも実施してよい。好都合なことに、反応温度は0.5乃至12時間維持されるが、正確な時間は出発材料の反応性に依存することになる。8時間の滞留時間が多くの反応に対して十分であることが見出された。

10

【0019】

ナトリウムイオンリッチの材料からリチウムイオンイオンリッチの材料への変換が、イオン交換プロセスを使用して行われてよい。

【0020】

Na乃至Liイオン交換を達成するための典型的な方法は、以下のステップを包含する：

1. ナトリウムイオンの材料とリチウムイオン材料（例えばLiNO<sub>3</sub>）の過剰とを混合し、LiNO<sub>3</sub>の融点（264）よりも上に加熱し、冷却し、次いで過剰なLiNO<sub>3</sub>を除去するため洗浄するステップ；

2. Na-イオンリッチの材料をリチウム塩の水溶液（例えば水中の1M LiCl）で処理するステップ；及び

3. Na-イオンリッチの材料をリチウム塩の非水溶液（例えばヘキサンノール、プロパンノール等のような脂肪族アルコール1個以上内のLiBr）で処理するステップ。

20

【0021】

さらなる実施態様において、本発明は、以下のもの1個以上として使用するため、上述のような電極を有するエネルギー貯蔵デバイスを提供する：

ナトリウムイオン及び/又はリチウムイオン及び/又はカリウムセル；

ナトリウム金属及び/又はリチウム金属及び/又はカリウム金属イオンセル；

非水性電解質ナトリウムイオン及び/又はリチウムイオン及び/又はカリウムイオンセル；及び

水性電解質ナトリウムイオン及び/又はリチウムイオン及び/又はカリウムイオンセル。具体的には、エネルギー貯蔵デバイスは電池であってよい。

30

【図面の簡単な説明】

【0022】

次に本発明は以下の図面を参照して説明される。

【図1A】図1Aは、実施例1により製造したNa<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(X0176)のXRDである。

40

【図1B】図1Bは、Na<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(X0176)（実施例1）の定電流サイクリング（電極電位対累積比容量）を示す。

40

【図1C】図1Cは、Na<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(X0176)（実施例1）の定電流サイクリング（放電比容量対サイクル数）を示す。

【図2A】図2Aは、実施例2により製造したNa<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(X0126)のXRDである。

【図2B】図2Bは、EVS試験の結果（電極電圧（対リチウム）対Na<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(X0126)（実施例2）のカソード比容量）を示す。

【図2C】図2Cは、Na<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(X0126)（実施例2）に関する微分容量対電極電圧に関する第1のサイクルデータを示す。

【図3A】図3Aは、実施例3により製造したNa<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(X0182)の

50

XRDである。

【図3B】図3Bは、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0182)(実施例3)の定電流サイクリング(電極電位対累積比容量)を示す。

【図3C】図3Cは、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0182)(実施例3)の定電流サイクリング(放電比容量対サイクル数)を示す。

【図4A】図4Aは、実施例4により製造した $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0224)のXRDである。

【図4B】図4Bは、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0224)(実施例4)の定電流サイクリング(電極電位対累積比容量)を示す。

【図4C】図4Cは、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0224)(実施例4)の定電流サイクリング(放電比容量対サイクル数)を示す。 10

【図5A】図5Aは、実施例5により製造した $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0960)のXRDである。

【図5B】図5Bは、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0960)(実施例5)の定電流サイクリング(電極電位(対ナトリウム参照)対累積比容量)を示す。

【図5C】図5Cは、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0960)(実施例5)の定電流サイクリング(微分容量対電極電位(対ナトリウム参照))を示す。

【図6A】図6Aは、実施例6により製造した $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0968)のXRDである。

【図6B】図6Bは、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0968)(実施例6)の定電流サイクリング(電極電位(対ナトリウム参照)対累積比容量)を示す。 20

【図6C】図6Cは、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0968)(実施例6)の定電流サイクリング(微分容量対電極電位(対ナトリウム参照))を示す。

【図7A】図7Aは、実施例7により製造した $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0985)のXRDである。

【図7B】図7Bは、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0985)(実施例7)の定電流サイクリング(電極電位(対ナトリウム参照)対累積比容量)を示す。

【図7C】図7Cは、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0985)(実施例7)の定電流サイクリング(微分容量対電極電位(対ナトリウム参照))を示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

詳細な説明：

本発明で使用される活物質を、以下の汎用方法を使用して実験室規模で調製する。

汎用合成方法：

前駆体材料の必要量を合わせて緊密に混合する。得られる混合物を次いで、以下の不活性雰囲気(例えばアルゴンもしくは窒素)もしくは周囲空気雰囲気のいずれかを使用して、少なくとも50°の炉温度においてチューブ炉もしくはチャンバ炉内で、反応生成物が形成するまで加熱する。冷却時、反応生成物は炉から除去され、パウダーにすり潰される。

【0024】

上記方法を使用して、下の表1に要約される実施例1乃至7において本発明で使用される活物質を調製した。 40

【表1】

表1

実施例	ターゲット化合物 (ID code)	出発材料	特別な混合条件	炉の条件
1	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0176)  XRDスキャン パラメータ： $\text{Cu K}\alpha$ (1.5418Å) $2\theta=5^\circ\text{-}60^\circ$ インクリメント： 0.015°/ステップ スピード: 0.5 secs/ステップ	0.48g $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 2.20g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.13g 炭素 麦芽酢	乳棒とモルタル を使用して出発 材料を緊密に混 合し、次いで麦芽 酢に浸し、炉内で 加熱する前、72 時間乾燥するま で放置した	$\text{N}_2$ 430°Cまで 5°C/分、 滞留時間 8時間
2	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0126)  XRDスキャン パラメータ： $\text{Cu K}\alpha$ (1.5418Å) $2\theta=5^\circ\text{-}60^\circ$ インクリメント： 0.015°/ステップ スピード: 1.0 secs/ステップ	0.48g $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 4.33g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.13g 炭素	出発材料を手で 混合した	$\text{N}_2$ 450°Cまで 5°C/分、 滞留時間 8時間

10

20

30

3	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0182) XRDスキャン パラメータ :: Cu K $\alpha$ (1.5418Å) $2\theta=5^\circ\text{-}60^\circ$ インクリメント: 0.015/ステップ ス ピ ー ド :0.5 secs/ステップ	1.45g $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 2.84g $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	出発材料を手で 混合した	$\text{N}_2$ 430°Cまで5°C/分、 滞留時間8時間
4	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0224) XRDスキャン パラメータ :: Cu K $\alpha$ (1.5418Å) $2\theta=5^\circ\text{-}60^\circ$ インクリメント: 0.015°/ステップ ス ピ ー ド :0.5 secs/ステップ	1.45g $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 2.84g $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.15g 炭素	出発材料をマク ロナイザ内で混 合ホモジナイズ し、次いで融点ま で加熱した	$\text{N}_2$ 400°Cまで5°C/分、 滞留時間8時間
5	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0960) XRDスキャン パラメータ :: Cu K $\alpha$ (1.5418Å) $2\theta=5^\circ\text{-}60^\circ$ インクリメント: 0.025°/ステップ ス ピ ー ド :1.0 secs/ステップ	0.48g $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 2.20g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.16g スクロース	5 g アセトンを 使用して、出発材 料をマクロナイ ザ内でホモジナ イズした	$\text{N}_2$ 340°Cまで5°C/分、 滞留時間8時間

10

20

30

40

6	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0968) XRDスキャン パラメータ : : Cu Ka (1.5418Å) $2\theta=5^\circ\text{-}60^\circ$ インクリメント: 0.025°/ステップ スピード : 1.0 secs/ステップ	0.18g $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 0.24g $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.68g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.06g スクロース	5 g アセトンを使用して、出発材料をマクロナイザ内でホモジナイズした	$\text{N}_2$ 340°Cまで5°C/分、滞留時間8時間
7	$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (X0985) XRDスキャン パラメータ : : Cu Ka (1.5418Å) $2\theta=5^\circ\text{-}60^\circ$ インクリメント: 0.025°/ステップ スピード : 1.0 secs/ステップ	0.48g $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 1.25g $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2.16g $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.08g スクロース	5 g 脱イオン水を使用して、出発材料を乳棒とモルタルで手作業で混合した	$\text{N}_2$ 340°Cまで5°C/分、滞留時間8時間

10

20

30

40

50

## 【0025】

XRDを使用する生成物分析:

所望のターゲット材料が調製されたことを確認するため、生成物の相純度を確立するため、及び存在する不純物のタイプを決定するため、Siemens D 5000 パウダー回折計を使用して、全ての生成物をX線回折技術により分析した。この情報から単位セル格子パラメータを求めることができる。

## 【0026】

電気化学的結果:

比容量を求めるため、また充電及び放電サイクルに耐える電位を輸するかどうかを確立するため、ターゲット材料を試験した。活物質を含有するこれら試験電気化学セルは以下のように構築される。

## 【0027】

リチウム金属試験電気化学セルを作成する汎用手順:

活物質、導電性カーボン、バインダ及び溶媒のスラリーを溶液流延することにより、正極を調製する。使用する導電性カーボンはSuperP (Timcal)である。PVDFコポリマー(例えばKynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.)をバインダとして使用し、アセトンを溶媒として使用する。次いでスラリーをガラス上にキャストし、溶媒が蒸発するにつれて自立式電極フィルムを形成する。ついで電極を80°Cでさらに乾燥する。電極フィルムは、重量パーセントで表される以下の成分を含有する: 80%活物質, 8% SuperPカーボン, 及び12% Kynar 2801バインダ。任意には、正極に接触させるため、アルミニウム集電体を使用してよい。銅集電

体上の金属リチウムを、負極として使用してよい。電解質は以下の物の1個を有する：  
 (i) 重量比1:1での炭酸エチレン(EC)及び炭酸ジメチル(DMC)中のLiPF<sub>6</sub>の1M溶液；  
 (ii) 重量比1:1での炭酸エチレン(EC)及び炭酸ジエチル(DEC)中のLiPF<sub>6</sub>の1M溶液；もしくは  
 (iii) 炭酸プロピレン(PC)中のLiPF<sub>6</sub>の1M溶液。

電解質で濡らしたガラス纖維セパレータ(Whatman, GF/A)もしくは多孔質ポリプロピレンセパレータ(例えばCelgard 2400)を、正極と負極との間に介在させる。

【0028】

10

ナトリウム金属試験電気化学セルを作成する汎用手順：

活物質、導電性カーボン、バインダ及び溶媒のスラリーを溶液流延することにより、正極を調製する。使用する導電性カーボンはSuper P (Timcal)である。PVdFコポリマー(例えばKynar Flex 2801, Elf Atochem Inc.)をバインダとして使用し、アセトンを溶媒として使用する。次いでスラリーをガラス上にキャストし、溶媒が蒸発するにつれて自立式電極フィルムを形成する。ついで電極を80°でさらに乾燥する。電極フィルムは、重量パーセントで表される以下の成分を含有する：80%活物質、8%Super Pカーボン、及び12%Kynar 2801バインダ。任意には、正極に接触させるため、アルミニウム集電体を使用してよい。ステンレス鋼もしくは銅集電体上の金属ナトリウムを、負極として使用してよい。電解質は炭酸プロピレン(PC)中のNaClO<sub>4</sub>の0.5M溶液を有する。電解質で濡らしたガラス纖維セパレータ(Whatman, GF/A)もしくは多孔質ポリプロピレンセパレータを、正極と負極との間に介在させる。

20

【0029】

セル試験：

セルを2つの方法のうちの一方で試験する：

(i) 定電流サイクリング。プリセット電圧制限間の所定電圧密度においてセルをサイクルさせる。Maccor Inc. (Tulsa, OK, USA)の市販の電池サイクラーを使用する。充電の際、活物質からナトリウム(リチウム)イオンが抽出される。放電の際、ナトリウム(リチウム)イオンは活物質内へ再挿入される。

30

(ii) 電気化学電圧分光法(EVS)。(EVS)技術を使用して、高解像電気化学測定を実施する。EVSは、調査中の電気化学システムに関する解放回路電圧カーブに対して高解像度近似を与える電圧ステップ方法である。微分容量データは、インターラーションシステムにおける秩序無秩序及び構造規則性現象の効果的な特徴化を可能にすることを実証した。EVS方法は、充放電に関するC/20レートと大雑把に同等である。

30

【0030】

電気化学的結果：

実施例1で作製される活物質に関する電気化学的結果：

図1Bに関して、セル#112032は、上述の実施例1により調製されるNa<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>活物質(X0176)に関する定電流サイクリングデータを示す。作成したままのセルの開放回路電圧(OCV)は、Liに対して3.37Vであった。電圧限界1.00乃至4.20Vの間の近似電流密度0.01mA/cm<sup>2</sup>においてリチウム金属対電極を使用して、定電流データを集めた。後続サイクルにおいて、電圧上限は0.1Vだけ増加した。試験を室温で実施した。セルの最初の充電の際、活物質からナトリウムイオンが抽出されることが示される。材料特有の容量42mA h/gに同等の電荷が、活物質から抽出される。

40

【0031】

熱力学的考察からは、最初の充電プロセスの際Na<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>活物質から抽出されるナトリウムは電解質に入り込み、次いでリチウム金属アノード上に置換「メッキされる」であろう(即ち、電解質内へ多くのリチウムを放出する)ということが期待される

50

。従って、後続するセルの放電の際、活物質内ヘリチウムとナトリウムイオンの混合物が再挿入されると推定される。再挿入プロセスは  $40 \text{ mA h / g}$  に相当し、イオン抽出 -挿入プロセスの可逆性を示す。充電放電カーブの一般的に対称な性質はさらに、システムの優れた可逆性を示す。

#### 【0032】

セルの後続のサイクリングは、イオン抽出 -挿入反応の可逆性を示す。電圧上限が増加するので、 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  構造内のナトリウムイオンに次々とアクセス可能である。図 1c に説明されるように、 $\text{Li}$  に対する  $3.0$  乃至  $4.6 \text{ V}$  電圧範囲内で、可逆性放電比容量  $72 \text{ mA h / g}$  が達成される。加えて、電圧ヒステリシスのレベル（即ち充電及び放電プロセス間の電圧差）は極めて小さく、抽出 -挿入反応の優れた動態を示す。これは、高レート活物質を生成するために有用である重要な特性である。

10

#### 【0033】

実施例 2 により作成した活物質に関する電気化学的結果：

上の実施例 2 で作製した  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (X0126) に関する図 2B（セル # 111066）は、この材料に関する初めてのサイクル EVS 試験を示す。充電（Naイオン抽出）プロセスは、比電荷容量約  $42 \text{ mA h / g}$  に同等である。後続の放電プロセス（Naイオン挿入）はまた、この材料の優れたクーロン力の（充電）可逆性を示す比容量  $42 \text{ mA h / g}$  を実証する。充電と放電との間の電圧ヒステリシスは極めて小さく、充電 - 放電プロセスの優れた動態を示す。図 2C に示される微分容量プロファイルの対称な性質は、この材料の優れた充電 - 放電可逆性を証明する。

20

#### 【0034】

実施例 3 により作成した活物質に関する電気化学的結果：

図 3B (Ce11#201009) は、EC / DMC 中  $1 \text{ M LiPF}_6$  における  $\text{Li}$  に対する電圧範囲  $3.0$  乃至  $4.2 \text{ V}$  における（ $4.5 \text{ V}$  で窓開口）実施例 3 により作成した  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (X0182) の電極電位対累積比容量を示す。活物質は、 $\text{Li}$  に対する電圧範囲  $3.0$  乃至  $4.5 \text{ V}$  における放電比容量約  $46 \text{ mA h / g}$ （第 4 の放電）を実証しており、この材料の充電 - 放電可逆性を証明する

20

#### 【0035】

図 3C は、EC / DMC 中  $1 \text{ M LiPF}_6$  における  $\text{Li}$  に対する電圧範囲  $3.0$  乃至  $4.2 \text{ V}$  における（ $4.5 \text{ V}$  で窓開口）実施例 3 により作成した  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (X0182) の定電流サイクリング（放電比容量対サイクル数）を示す。さらに活物質は、 $\text{Li}$  に対する電圧範囲  $3.0$  乃至  $4.5 \text{ V}$  における放電比容量約  $46 \text{ mA h / g}$ （第 4 の放電）を実証する。

30

#### 【0036】

実施例 4 により作成した活物質に関する電気化学的結果：

図 4B (Ce11#201022) は、EC / DMC 中  $1 \text{ M LiPF}_6$  における  $\text{Li}$  に対する電圧範囲  $3.0$  乃至  $4.2 \text{ V}$  における（ $4.5 \text{ V}$  で窓開口）実施例 4 により作成した  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (X0224) の定電流サイクリング（電極電位対累積比容量）を示す。活物質は、 $\text{Li}$  に対する電圧範囲  $3.0$  乃至  $4.5 \text{ V}$  における放電比容量約  $45 \text{ mA h / g}$ （第 4 の放電）を実証しており、この材料の充電 - 放電可逆性を証明する

40

#### 【0037】

図 4C は、EC / DMC 中  $1 \text{ M LiPF}_6$  における  $\text{Li}$  に対する電圧範囲  $3.0$  乃至  $4.2 \text{ V}$  における（ $4.6 \text{ V}$  で窓開口）実施例 4 により作成した  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (X0224) の定電流サイクリング（放電比容量対サイクル数）を示す。さらに活物質は、 $\text{Li}$  に対する電圧範囲  $3.0$  乃至  $4.5 \text{ V}$  における放電比容量約  $45 \text{ mA h / g}$ （第 4 の放電）を実証する。

#### 【0038】

実施例 5 により作成した活物質に関する電気化学的結果：

図 5B 及び 5C は、炭酸プロピレン中  $0.5 \text{ M NaClO}_4$  の電解質中、 $\text{Na}$  に対する電圧範囲  $2.00$  乃至  $4.20 \text{ V}$  における活物質  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (X0960)

50

) セル # 212012 の定電流試験を示す。作成したままのセルの開放回路電圧 (O C V) は、Na に対して 3.17 V であった。Na に対する電圧限界 2.00 乃至 4.20 V において近似電流密度 0.02 mA / cm<sup>2</sup> において、ナトリウム金属対電極を使用して、定電流データを集めた。試験は 30 で実施された。

## 【0039】

図 5 B は、電極電位 (Na 参照に対する V) と累積比容量 (mA h / g) との関係を示す。図 5 C は、第 2 の定電流サイクルに関する微分容量 (C / V) と電極電位 (V 対 Na 参照) との関係を示す。第 1 の充電プロセスの際、活物質比容量 88 mA h / g が達成された一方で、第 1 の放電プロセスの際、活物質比容量 49 mA h / g が達成された。

## 【0040】

充電放電カーブの一般的に対称な性質はさらに、システムの優れた可逆性を示す。電圧ヒステリシスのレベル (即ち充電及び放電プロセス間の電圧差) は極めて小さく、抽出 - 挿入反応の優れた動態を示す。これは、高レート活物質を生成するために有用である重要な特性である。微分容量プロファイルの対称な性質はさらに、イオン挿入 / 抽出反応の可逆性を示す。

## 【0041】

実施例 6 により作成した活物質に関する電気化学的結果：

図 6 B 及び 6 C は、炭酸プロピレン中 0.5 M NaClO<sub>4</sub> の電解質中、Na に対する電圧範囲 2.50 乃至 4.20 V における活物質 Na<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (X0968) セル # 211083 の定電流試験を示す。作成したままのセルの開放回路電圧 (O C V) は、Na に対して 3.14 V であった。Na に対する電圧限界 2.50 乃至 4.20 V において近似電流密度 0.02 mA / cm<sup>2</sup> において、ナトリウム金属対電極を使用して、定電流データを集めた。試験は 30 で実施された。

## 【0042】

図 6 B は、電極電位 (Na 参照に対する V) と累積比容量 (mA h / g) との関係を示す。図 6 C は、第 2 の定電流サイクルに関する微分容量 (C / V) と電極電位 (V 対 Na 参照) との関係を示す。第 1 の充電プロセスの際、活物質比容量 88 mA h / g が達成された一方で、第 1 の放電プロセスの際、活物質比容量 60 mA h / g が達成された。

## 【0043】

充電放電カーブの一般的に対称な性質は、システムの優れた可逆性を示す。電圧ヒステリシスのレベル (即ち充電及び放電プロセス間の電圧差) は極めて小さく、抽出 - 挿入反応の優れた動態を示す。これは、高レート活物質を生成するために有用である重要な特性である。微分容量プロファイルの対称な性質はさらに、イオン挿入 / 抽出反応の可逆性を示す。

## 【0044】

実施例 7 により作成した活物質に関する電気化学的結果：

図 7 B 及び 7 C は、炭酸プロピレン中 0.5 M NaClO<sub>4</sub> の電解質中、Na に対する電圧範囲 2.50 乃至 4.20 V における活物質 Na<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (X0985) セル # 212012 の定電流試験を示す。作成したままのセルの開放回路電圧 (O C V) は、Na に対して 3.21 V であった。Na に対する電圧限界 2.50 乃至 4.20 V において近似電流密度 0.02 mA / cm<sup>2</sup> において、ナトリウム金属対電極を使用して、定電流データを集めた。試験は 30 で実施された。

## 【0045】

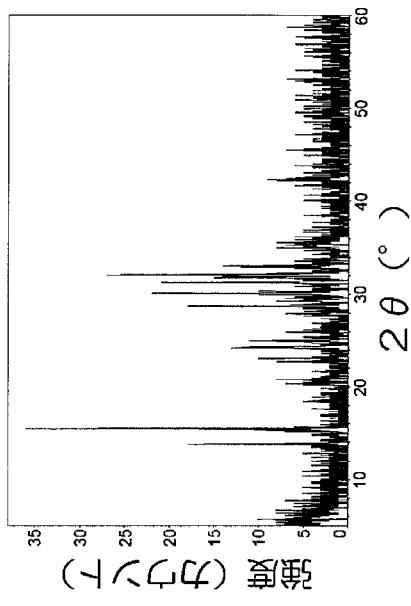
図 7 B は、電極電位 (Na 参照に対する V) と累積比容量 (mA h / g) との関係を示す。図 7 C は、第 2 の定電流サイクルに関する微分容量 (C / V) と電極電位 (V 対 Na 参照) との関係を示す。第 1 の充電プロセスの際、活物質比容量 74 mA h / g が達成された一方で、第 1 の放電プロセスの際、活物質比容量 51 mA h / g が達成された。

## 【0046】

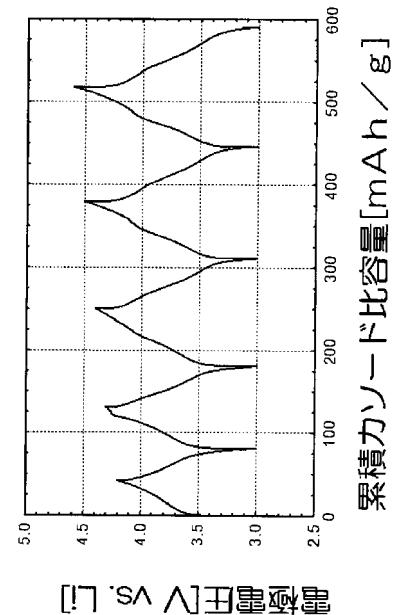
充電放電カーブの一般的に対称な性質は、システムの優れた可逆性を示す。電圧ヒステリシスのレベル (即ち充電及び放電プロセス間の電圧差) は極めて小さく、抽出 - 挿入反

応の優れた動態を示す。これは、高レート活性物質を生成するために有用である重要な特性である。微分容量プロファイルの対称な性質はさらに、イオン挿入／抽出反応の可逆性を示す。

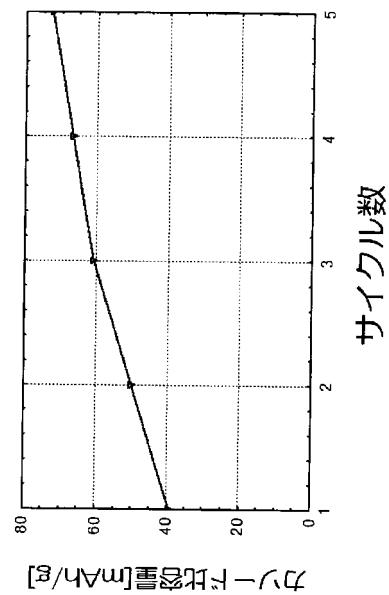
【図 1 A】



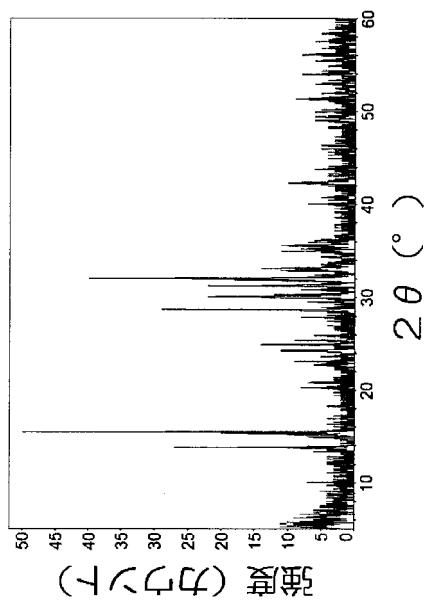
【図 1 B】



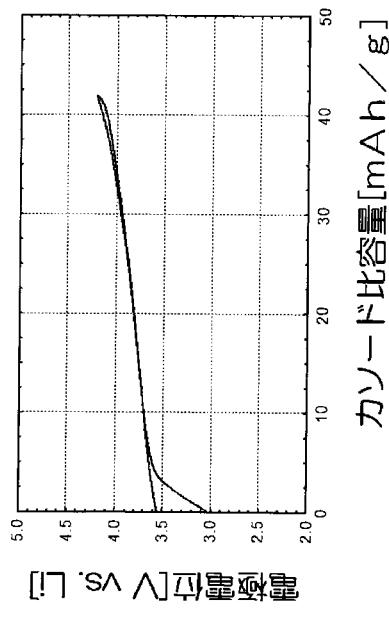
【図 1 C】



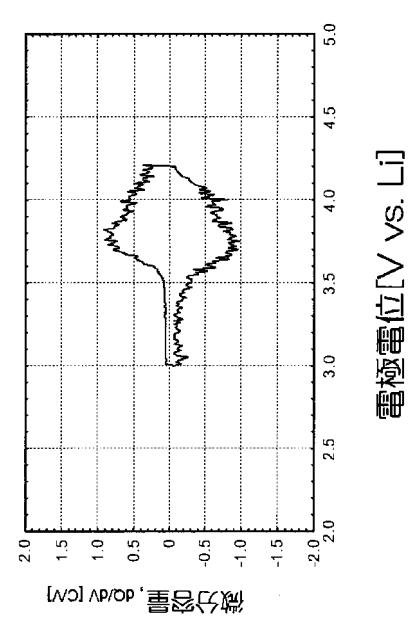
【図 2 A】



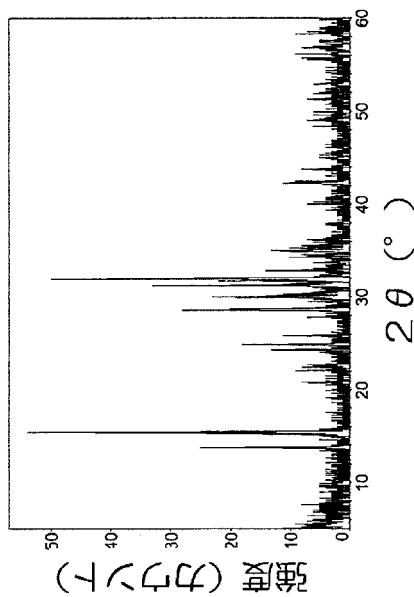
【図 2 B】



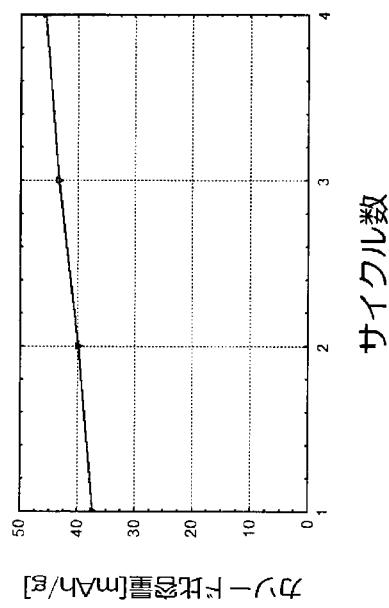
【図 2 C】



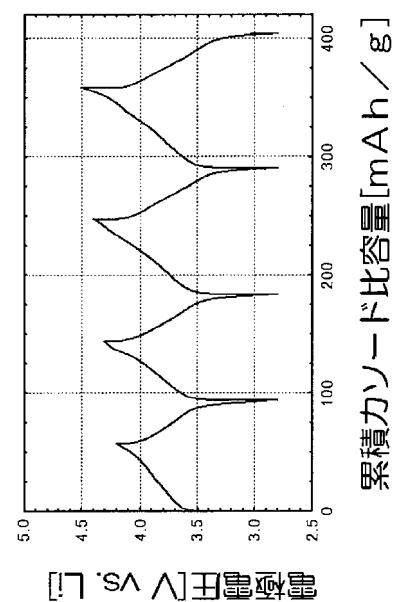
【図 3 A】



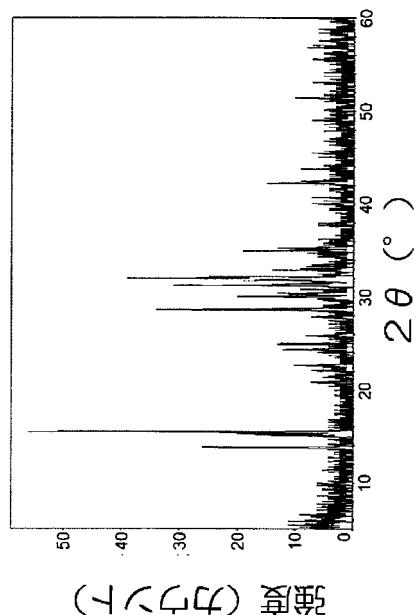
【図 3 C】



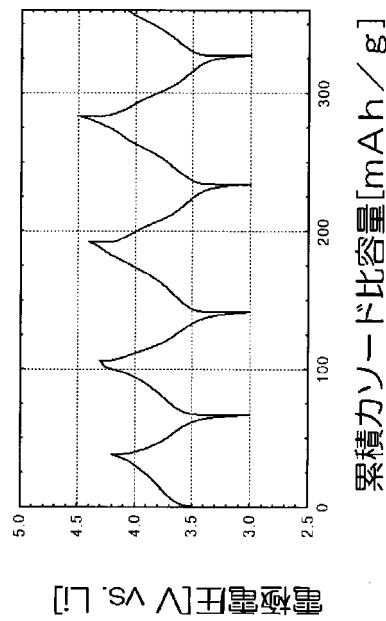
【図 3 B】



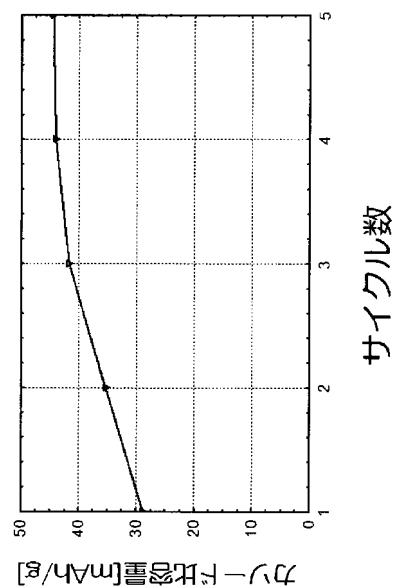
【図 4 A】



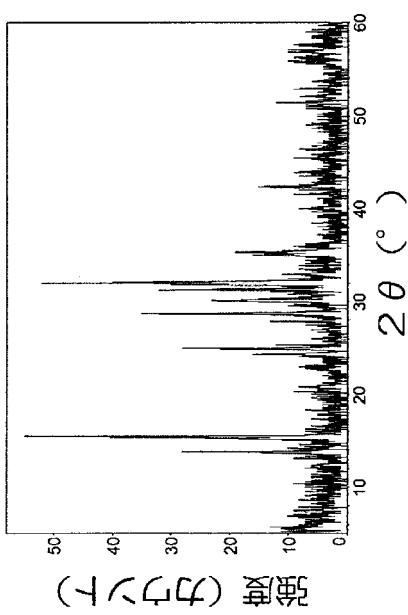
【図 4 B】



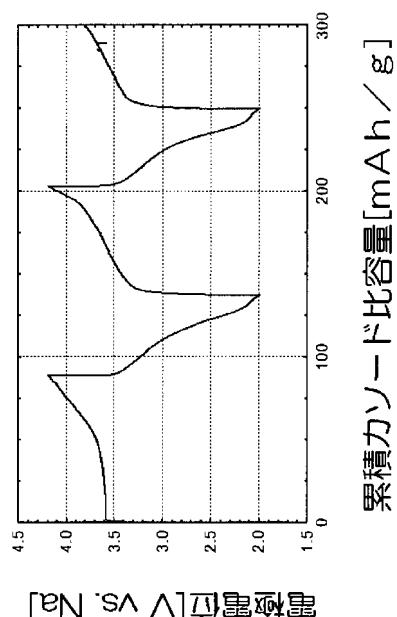
【図 4 C】



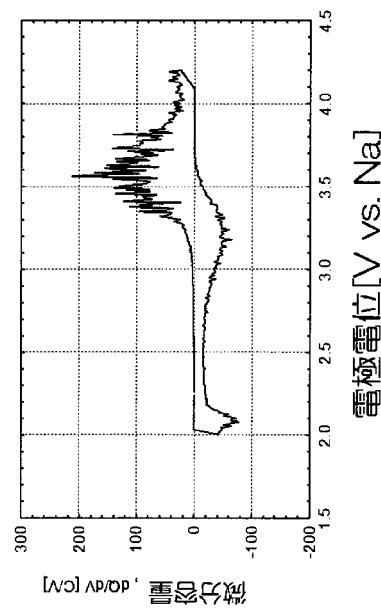
【図 5 A】



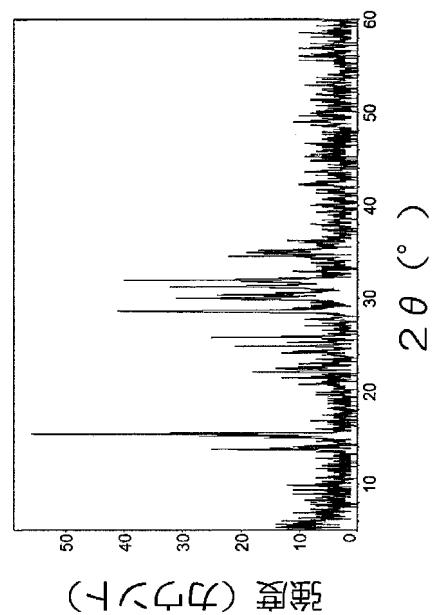
【図 5 B】



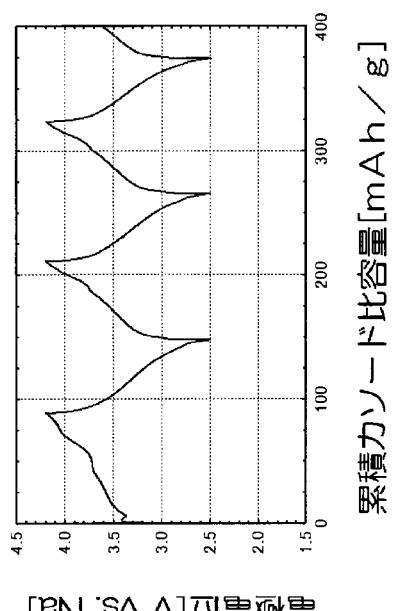
【図 5 C】



【図 6 A】

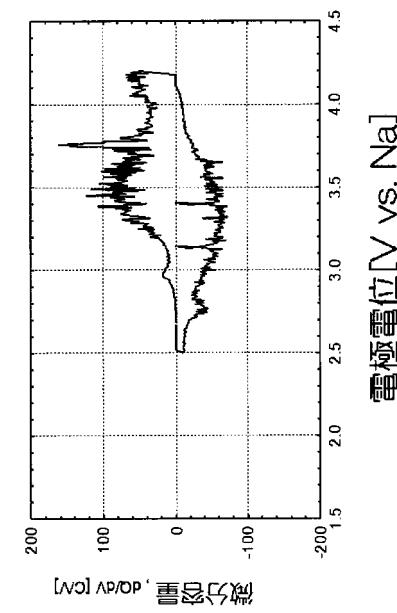


【図 6 B】

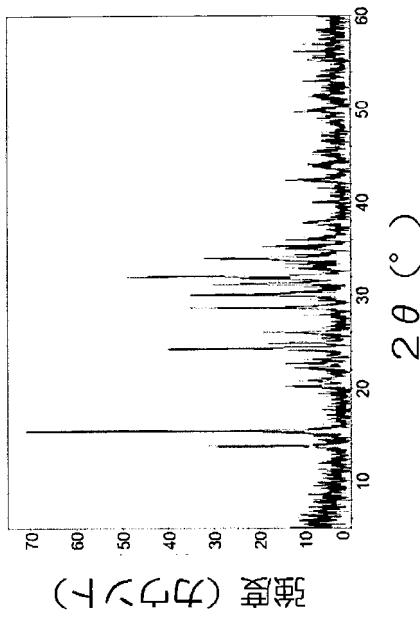


[図6C]

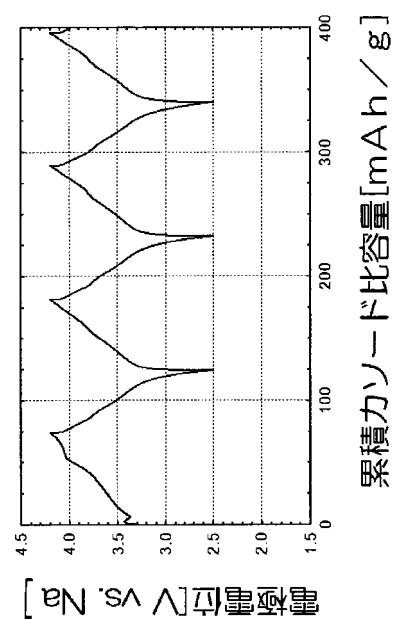
【図 6 C】



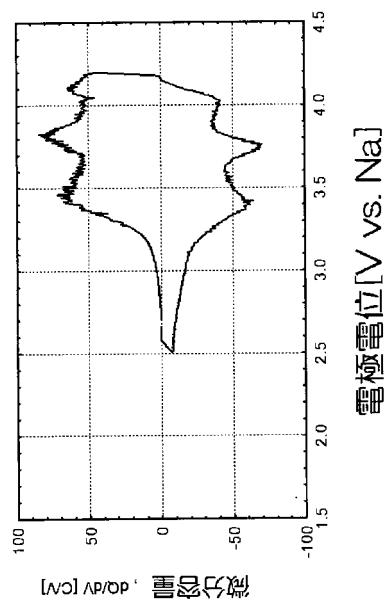
【図 7 A】



【図 7 B】



【図 7 C】



## 【手続補正書】

【提出日】平成26年10月3日(2014.10.3)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

## 【補正の内容】

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

以下の式：



(式中、

Aはナトリウム、カリウム、ナトリウムが混合されたリチウム、カリウムが混合されたリチウム、及びナトリウムとカリウムとが混合されたリチウムから選択される1個以上のアルカリ金属を有する；

Mは、1個以上の遷移金属及び／又は非遷移金属及び／又は半金属から選択される；

Xは、ハロゲン、O及びOHから選択される1個以上の原子を有する部分である；及びさらに式中、

$$\underline{a = 2};$$

bは0 < b 2の範囲にある；

cは2 c 3の範囲にある、及び

xは0 x 1の範囲にある)の活物質を含有する電極。

## 【請求項2】

Mは、チタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、ハフニウム、クロム、モリブデン、タンゲステン、マンガン、鉄、オスミウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、スカンジウム、イットリウム、ジルコニウム、テクネチウム、レニウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、水銀、ガリウム、インジウム、スズ、鉛、ビスマス及びセレン、マグネシウム、カルシウム、ベリリウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルから選択される1個以上の遷移金属及び／又は非遷移金属及び／又は半金属を有する、請求項1に記載の活物質を含有する電極。

## 【請求項3】

Mは、ニッケル、コバルト、マンガン及び鉄の1個以上から選択される、請求項2に記載の活物質を含有する電極。

## 【請求項4】

式：  $N a_2 M (S O_4)_2$  において、Mは鉄及びマンガンの1個以上から選択される、請求項1に記載の活物質を含有する電極。

## 【請求項5】

式：  $N a_2 M_2 (S O_4)_3$  において、Mは鉄及びマンガンの1個以上から選択される、請求項1に記載の活物質を含有する電極。

## 【請求項6】

a : b : c のモル比は1 : 1 : 1 . 5である、請求項1に記載の活物質を含有する電極。

## 【請求項7】

a : b : c のモル比は1 : 0 . 5 : 1である、請求項1に記載の活物質を含有する電極。

## 【請求項8】

請求項1に記載の対電極及び1個以上の電解質材料を有する、電気化学セル。

## 【請求項9】

前記電解質材料は水性電解質材料を有する、請求項8に記載の電気化学セル。

**【請求項 10】**

前記電解質材料は非水性電解質を有する、請求項8に記載の電気化学セル。

**【請求項 11】**

請求項1に記載の電極を有する、エネルギー貯蔵デバイス。

**【請求項 12】**

以下の：

ナトリウム及び／又はリチウムイオン及び／又はカリウムセル、ナトリウム及び／又はリチウム及び／又はカリウム金属イオンセル、非水性電解質ナトリウム及び／又はリチウム及び／又はカリウムイオンセル、水性電解質ナトリウム及び／又はリチウム及び／又はカリウムイオンセルの1個以上としての使用に適する、請求項11に記載のエネルギー貯蔵デバイス。

**【請求項 13】**

請求項1乃至12のいずれかに記載の電極及び／又は電気化学セル及び／又はエネルギー貯蔵デバイスを有する、充電式電池。

**【請求項 14】**

請求項1乃至12のいずれかに記載の電極及び／又は電気化学セル及び／又はエネルギー貯蔵デバイスを有する、電気化学デバイス。

**【請求項 15】**

請求項1乃至12のいずれかに記載の電極及び／又は電気化学セル及び／又はエネルギー貯蔵デバイスを有する、エレクトロクロミックデバイス。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/GB2013/050198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. H01M4/58 H01M10/0525  
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	US 5 908 716 A (BARKER JEREMY [US]) 1 June 1999 (1999-06-01) abstract column 2 - column 3 -----	1-6,8-16
X	EP 0 743 692 A1 (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE [JP]) 20 November 1996 (1996-11-20) abstract -----	1-3,7, 9-16
X	WO 2006/105253 A2 (VALENCE TECHNOLOGY INC [US]; BARKER JEREMY [GB]; GOVER RICHARD [GB]; B) 5 October 2006 (2006-10-05) page 28 -----	1,2,9-16

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

Date of mailing of the international search report

17 April 2013

25/04/2013

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Martin Fernández, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/GB2013/050198

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5908716	A	01-06-1999	NONE		
EP 0743692	A1	20-11-1996	CA	2175856 A1	19-11-1996
			DE	69609766 D1	21-09-2000
			DE	69609766 T2	12-04-2001
			EP	0743692 A1	20-11-1996
			US	5695893 A	09-12-1997
WO 2006105253	A2	05-10-2006	CA	2601912 A1	05-10-2006
			EP	1866998 A2	19-12-2007
			JP	2008535182 A	28-08-2008
			JP	2013030494 A	07-02-2013
			KR	20070116156 A	06-12-2007
			WO	2006105253 A2	05-10-2006

---

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,R,S,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,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,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LK,LR,LS,LT,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 バーカー, ジェレミー

イギリス国 オーエックス7 6イーエイチ オックスフォードシャー, チッピング ノートン,  
シップトン - アンダー - ウィッチウッド, ホームファーム クローズ 10

F ターム(参考) 2K101 AA22 DA01 EG51 EJ23 EJ32

5H029 AJ03 AJ05 AJ14 AK01 AL12 AL13 AM03 AM05 AM07 HJ02  
5H050 AA07 AA08 AA19 BA15 BA16 BA17 CA01 CB12 HA02

【要約の続き】

に有用である。

【選択図】 図1A、図1B、図1C