

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5479106号
(P5479106)

(45) 発行日 平成26年4月23日 (2014. 4. 23)

(24) 登録日 平成26年2月21日 (2014. 2. 21)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 25/45 (2006. 01)

C O 1 B 25/45 Z

C O 1 G 49/00 (2006. 01)

C O 1 G 49/00 A

H O 1 M 4/1397 (2010. 01)

H O 1 M 4/1397

H O 1 M 4/36 (2006. 01)

H O 1 M 4/36 A

H O 1 M 4/58 (2010. 01)

H O 1 M 4/58

請求項の数 23 (全 10 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)
 (65) 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)
 (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)
 審査請求日 平成22年9月2日 (2010. 9. 2)
 (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)

(73) 特許権者 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) 【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 のうちの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方法。

【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】

$P^{(V)}$ 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。

【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、 $100 \sim 150$ 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。

10

【請求項9】

$LiFe_{1-x}M_xPO_4$ の後処理工程を、 675 以下の温度で行う、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、 $100nm$ 未満の平均粒度 d_{50} を有する粒度分布を有する結晶性の $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ 〔式中、 $0 < x < 1$ である〕粉末。

20

【請求項13】

最大粒度が $500nm$ 以下である、請求項12記載の $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ 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 未満である、請求項12又は13記載の $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ 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 $LiFe_{1-x}Mn_xPO_4$ 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16】

請求項15記載の複合粉末を含有する電極混合物。

30

【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、 $300nm$ 未満の平均粒度 d_{50} を有する粒度分布を有する結晶性の $LiFe_{1-x}Co_xPO_4$ 〔式中、 $0 < x < 1$ である〕粉末。

【請求項19】

最大粒度が $900nm$ 以下である、請求項18記載の $LiFe_{1-x}Co_xPO_4$ 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 未満である、請求項18又は19記載の $LiFe_{1-x}Co_xPO_4$ 粉末。

40

【請求項21】

請求項18から20までのいずれか1項記載の $LiFe_{1-x}Co_xPO_4$ 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。

【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。

50

【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】

Padhi et al. (JES, 144 (1997), 1188)の研究によって、ホスホ - 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 $\text{WO}2004/001881 \text{ A}2$)。

10

【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)。

【0004】

20

しかしながら、前記のホスホ - 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、 $50 \sim 100 \text{ nm}$ 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。

【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、 $\text{C/LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ (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、 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 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、 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 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。

30

【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。

40

【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：

- 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、

50

- 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。

【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】

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。

【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、100 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 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ [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 500 nm 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、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、 $0 < x < 1$ 、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 900 nm 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な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 LFP 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、N - ($\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ - 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 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - カルボン酸の $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - アルキルエステル、 $\text{C}_1 - \text{C}_6$ - ジアルキルエーテル、脂肪族 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - カルボン酸の N, N - ジ - ($\text{C}_1 - \text{C}_4$ - アルキル)アミド、スルホラン、1, 3 - ジ - ($\text{C}_1 - \text{C}_8$ - アルキル) - 2 - イミダゾリジノン、N - ($\text{C}_1 - \text{C}_8$ - アルキル)カプロラクタム、N, N, N', N' - テトラ - ($\text{C}_1 - \text{C}_8$ - アルキル)尿素、1, 3 - ジ - ($\text{C}_1 - \text{C}_8$ - 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 - ($\text{C}_1 - \text{C}_8$ - アルキル)スルファミド、4 - ホルミルホルリン、1 - ホルミルピペリジン又は 1 - ホルミルピロリジン、N - ($\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ - 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 18 h 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 18 h 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画像を示す図。

【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）を示す図。

【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画像を示す図。

【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）を示す図。

10

【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Li：Fe：Mn：P比は近似的に3：0.5：0.5：1である。

20

【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】

正確な格子パラメータは、 $a = 10.390$ 、 $b = 6.043$ ； $c = 4.721$ であり、格子体積は 296.4 \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 \AA^3 、純粋な LiMnPO_4 については 302 \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

【0029】

図2の画像は、50～100nm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80nm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（ $d_{10} = 45$ nm、 $d_{90} = 145$ nm）。

【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、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中の0.05M $\text{Fe}^{(II)}$ 、 $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中の0.05M $\text{Co}^{(II)}$ 、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。

40

【0031】

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Li：Fe：Co：P比は近似的に3：0.5：0.5：1である。

【0032】

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。1

50

8 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、 $a = 10.292$ 、 $b = 5.947$ ； $c = 4.712$ であり、格子体積は 288.4 \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 \AA^3 、純粋な LiCoPO_4 については 284 \AA^3 ）の間であることを規定した Vegard 則に十分に合致する。

【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 ($d_{10} = 170 \text{ nm}$ 、 $d_{90} = 450 \text{ nm}$)。

10

【図 1】

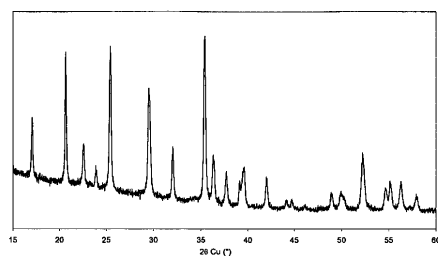


Fig. 1

【図 2】

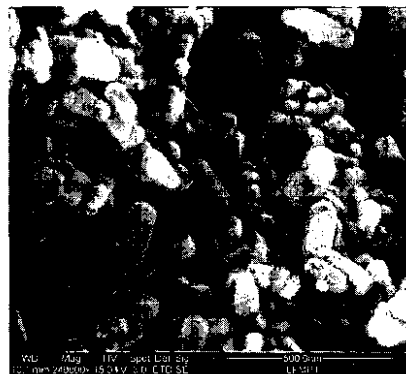


Fig. 2

【 図 3 】

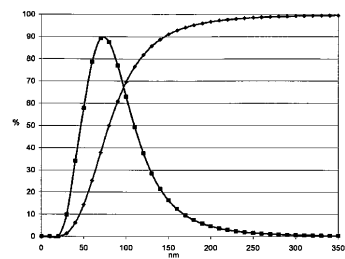


Fig. 3

【 図 4 】

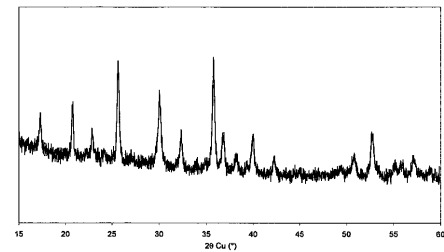


Fig. 4

【 図 5 】

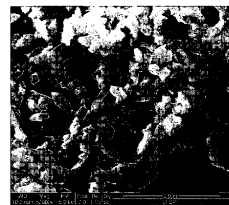


Fig. 5

【 図 6 】

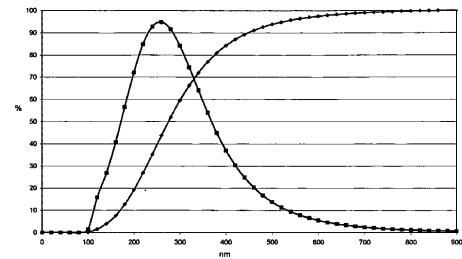


Fig. 6

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 G 51/00 (2006.01) C 0 1 G 51/00 B

(73)特許権者 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)復代理人 100156812

弁理士 篠 良一

(74)代理人 100061815

弁理士 矢野 敏雄

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(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 ピエール ギボー

フランス国 アミアン リュ デ タンテュリエ 115 パティマン 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

審査官 磯部 香

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0233096 (US, A1)

特表2004-529059 (JP, A)

特表2004-525059 (JP, A)

特開2005-116393 (JP, A)

特表2007-511458 (JP, A)

Charles DELACOURT et al., Low temperature preparation of optimized phosphates for Li-b
attery applications, Solid State Ionics, 2004年, Vol.173, No.1-4, p.113-118

C. Delacourt et al., One-Step Low-Temperature Route for the Preparation of Electrochem
ically Active LiMnPO4 Powders, Chem. Mater., 2004年, Vol.16, No.1, p.93-99

Sylvain FRANGER et al., Comparison between different LiFePO4 synthesis routes and thei
r influence on its physico-chemical properties, J. Power Sources, 2003年, Vol.119-
121, p.252-257

G. ARNOLD et al., Fine-particle lithium iron phosphate LiFePO4 synthesized by a new lo
w-cost aqueous precipitation technique, J. Power Sources, Vol.119-121, p.247-251

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 1 B 2 5 / 4 5

C 0 1 G 4 9 / 0 0

C 0 1 G 5 1 / 0 0

H 0 1 M 4 / 1 3 9 7

H 0 1 M 4 / 3 6

H 0 1 M 4 / 5 8

J S T P l u s (J D r e a m I I I)

J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)