

(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2010-540394

(P2010-540394A)

(43) 公表日 平成22年12月24日 (2010. 12. 24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO 1 B 25/45 (2006. 01)	CO 1 B 25/45 M	5 H O 5 O
HO 1 M 4/58 (2010. 01)	HO 1 M 4/58 I O 1	
HO 1 M 4/36 (2006. 01)	HO 1 M 4/36 B	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁)

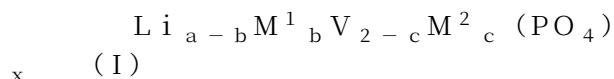
(21) 出願番号	特願2010-527395 (P2010-527395)	(71) 出願人	508020155
(86) (22) 出願日	平成20年9月18日 (2008. 9. 18)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(85) 翻訳文提出日	平成22年5月28日 (2010. 5. 28)		BASF SE
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/062428		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02009/043730		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成21年4月9日 (2009. 4. 9)	(74) 代理人	100100354
(31) 優先権主張番号	60/976, 635		弁理士 江藤 聡明
(32) 優先日	平成19年10月1日 (2007. 10. 1)	(72) 発明者	ヒプスト, ハルトムート
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ドイツ、69198、シュリースハイム、
(31) 優先権主張番号	61/024, 366		ブラニヒシュトラーセ、23
(32) 優先日	平成20年1月29日 (2008. 1. 29)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性リチウム、バナジウム、及びフォスフェイト含有材料を製造するための方法

(57) 【要約】

本発明は、一般式 (I)

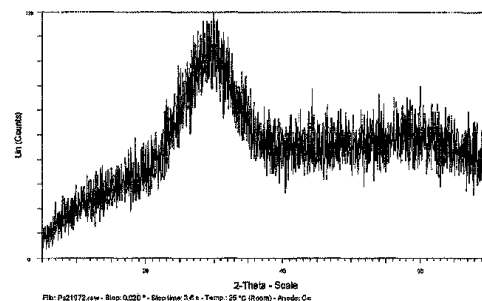


(但し、

 M^1 : Na、K、Rb及び／又はCs、 M^2 : Ti、Zr、Nb、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Mg及び／又はSc、 a : 1.5~4.5、 b : 0~0.6、 c : 0~1.98、及び x : Li及びV、及び、存在する場合には、 M^1 及び／又は M^2 の電荷を等しくするための数字で、 $a-b > 0$ である、)

の化合物を、少なくとも1種のリチウム含有化合物、バナジウムが+5及び／又は+4の酸化状態である少なくとも1種のバナジウム含有化合物、及び存在する場合には、少なくとも1種の M^1 含有化合物、及び／又は存在する場合には、少なくとも1種の M^2 含有化合物、及び酸化状態が+5の少なくとも1つのリン原子を含む少

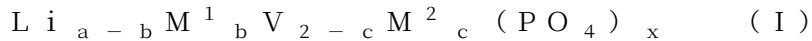
Fig. 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 (I)

(但し、 M^1 、 M^2 、 a 、 b 、 c 、及び x が以下の意味を有している、 M^1 : Na、K、Rb 及び / 又は Cs、 M^2 : Ti、Zr、Nb、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Al、Mg 及び / 又は Sc、 a : 1.5 ~ 4.5、 b : 0 ~ 0.6、 c : 0 ~ 1.98、及び x : Li 及び V、及び、存在する場合には、 M^1 及び / 又は M^2 の電荷を等しくするための数字で、 $a - b > 0$ である、)

の化合物を製造するための方法であって、以下の工程、

(A) 少なくとも 1 種のリチウム含有化合物、バナジウムが +5 及び / 又は +4 の酸化状態である少なくとも 1 種のバナジウム含有化合物、及び存在する場合には、少なくとも 1 種の M^1 含有化合物、及び / 又は存在する場合には、少なくとも 1 種の M^2 含有化合物、及び酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤を含む、基本的に水性の混合物を提供する工程、

(B) 固体化合物を得るために、工程 (A) で提供された混合物を乾燥する工程、

(C) 工程 (B) で得られた固体化合物を、300 ~ 950 °C の温度で焼する工程、
を含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

工程 (A) で提供される基本的に水性の溶液が、更に、酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤が、 H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3$ 、 H_3PO_2 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_2$ 及びこれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れかに記載の方法。

【請求項 4】

工程 (A) で加えられる、酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物が、 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、及びこれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の方法によって製造することが可能である、請求項 1 で定義された一般式 (I) に従う化合物。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の化合物の、リチウムイオン電池又は電気化学電池のカソードを製造するための使用。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の少なくとも 1 種の化合物を含む、リチウムイオン電池用のカソード。

【請求項 8】

請求項 1 に定義された一般式 (I) に従う少なくとも 1 種の化合物及び少なくとも 1 種の導電性材料を含む混合物を製造するための方法であって、以下の工程、

(D) 少なくとも 1 種の導電性材料、少なくとも 1 種のリチウム含有化合物、バナジウムが +5 及び / 又は +4 の酸化状態である少なくとも 1 種のバナジウム含有化合物、及び存在する場合には、少なくとも 1 種の M^1 含有化合物、及び / 又は存在する場合には、少な

10

20

30

40

50

くとも 1 種の M^{2+} 含有化合物、及び酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤を含む、基本的に水性の混合物を提供する工程、

(E) 固体化合物を得るために、工程 (D) で提供された混合物を乾燥する工程、

(F) 工程 (E) で得られた固体化合物を、 $300 \sim 950^{\circ}\text{C}$ の温度で焼する工程、を含むことを特徴とする方法。

【請求項 9】

工程 (D) で提供される基本的に水性の溶液が、更に、酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物を含むことを特徴とする請求項 8 に記載の方法。

10

【請求項 10】

酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤が、 H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3$ 、 H_3PO_2 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_2$ 及びこれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 8 又は 9 の何れかに記載の方法。

【請求項 11】

電気伝導材料が、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、導電性ポリマー又はこれらの混合物から成る群から選ばれることを特徴とする請求項 8～10 の何れか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 12】

請求項 8～11 の何れか 1 項に記載の方法によって得ることが可能な、請求項 1 に定義された一般式 (I) の、少なくとも 1 種の化合物、及び少なくとも 1 種の導電性材料を含む混合物。

【請求項 13】

リチウムイオン電池又は電気化学電池のカソードを製造するための、請求項 12 に記載の混合物の使用。

【請求項 14】

請求項 12 に記載の混合物を含む、リチウムバッテリー用のカソード。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム、バナジウム、及びフォスフェイトアニオンを含む化合物を製造（調製）するための方法、これら化合物、及び少なくとも 1 種の導電性材料の混合物を製造するための方法に関し、これらの方法により製造可能（調製可能）な化合物及び混合物に関し、及びリチウムイオン電池のカソードを製造するために、これらの化合物及び混合物を使用する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を成造（調製）する方法は、従来技術から公知である。

40

【0003】

特許文献 1 (US 6, 528, 033 B1) は、いわゆるカルボーサーマル処理で、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のような化合物を製造する方法を開示している。 V_2O_5 、 Li_2CO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ と炭素の混合物が、 300°C に加熱され、アンモニア、水、及び二酸化炭素が除去され、冷却された混合物は、粉末化され、そしてペレット化（小球状化）され、そして不活性雰囲気下で 850°C の温度に加熱される。この文献に従えば、カルボーサーマル処理では、炭素（カーボン）は、 V^{+5} を V^{+3} に還元する薬剤である。

【0004】

特許文献 2 (US 5, 871, 866) は、 Li_2CO_3 、 V_2O_5 及び $(\text{NH}_4)_2$

50

HPO_4 をメタノール中で混合し、そして次にこのスラリーを乾燥することにより、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を製造する手順を開示している。これらから得られた粉末は、還元剤としての純粋な水素中で 875°C でか焼（焼成）される。

【0005】

特許文献3（US5, 910, 382）は、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ から出発し、ナトリウムイオンをリチウムイオンと交換することにより、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を製造する方法が開示されている。

【0006】

非特許文献1（C. Wurm et al., Chem. Mater. 2002, 14, 2701～2710頁）には、 $\text{LiM}_x\text{P}_2\text{O}_7$ （但し、Mは、Fe又はVである）が開示されており、上記 $\text{LiM}_x\text{P}_2\text{O}_7$ は、溶解性前駆体を水中で混合し、次に水を徐々に蒸発させ、そして窒素と水素の雰囲気下で $300\sim 800^\circ\text{C}$ の温度で焼きなます (annealing) ことによって製造されている。

【0007】

非特許文献2（S. Patoux et al., J. Power Sources 119～121（2003）、278～284頁）には、純粋な単斜晶系の $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ （但し、Mは、Fe又はVである）が開示されており、該 $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ は、最初に、水溶液中の前駆体を均質化し、次に H_2O と揮発性種をゆっくり蒸発させ、そして更に得られた固体を結晶化の下に焼きなますことにより製造されている。焼きなましは、窒素及び水素の雰囲気下で行なわれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】US6, 528, 033B1

【特許文献2】US5, 871, 866

【特許文献3】US5, 910, 382

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】C. Wurm et al., Chem. Mater. 2002, 14, 2701～2710頁

【非特許文献2】S. Patoux et al., J. Power Sources 119～121（2003）、278～284頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来技術による $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の製造方法では、追加的な還元剤を反応混合物に加えなければならず、又は、か焼工程を還元雰囲気下で行なわなければならないという不利な点を有している。他の不利な点は、 Li_2CO_3 のような固体化合物と V_2O_5 を、固体相中で混合する場合、異なるイオンの分散が全体にわたって均一な混合物を得ることが困難なことである。

【0011】

本発明の目的は、非常に均一に混合され及び結晶質状態の化合物を得ることができる、リチウム－バナジウム－フォスフェイトを製造する方法を提供することにある。更に、本発明の目的は、容易に行うことができ、且つ幾つかの反応段階だけで行うことができる、上述した化合物を製造するための方法を提供することにある。更に、本発明の目的は、通常施されるか焼温度を 800°C 以上に上昇させることができ、そして単相リチウム－バナジウム－フォスフェイトを製造する方法を提供することにある。更に、本発明の目的は、 Li －イオン拡散性、電力特性を改良し、及び追加的に Li －イオンの容量 (capacity) を増すために、より微細に分散した、晶子のサイズ（大きさ）の分布が非常に小さい、（ Li －イオンの充電と放電において、改良された Li －イオン拡散性を与える）材料を提

10

20

30

40

50

供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

これらの目的は、一般式 (I)



(但し、 M^1 、 M^2 、 a 、 b 、 c 、及び x が以下の意味を有している、

M^1 : Na 、 K 、 Rb 及び / 又は Cs 、

M^2 : Ti 、 Zr 、 Nb 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Al 、 Mg 及び / 又は Sc 、

a : 1.5 ~ 4.5、

b : 0 ~ 0.6、

c : 0 ~ 1.98、及び

x : Li 及び V 、及び、存在する場合には、 M^1 及び / 又は M^2 の電荷を等しくする (equalize) ための数字で、 $a - b > 0$ である、)

の化合物を製造するための方法であって、以下の工程、

(A) 少なくとも 1 種のリチウム含有化合物、バナジウムが +5 及び / 又は +4 の酸化状態である少なくとも 1 種のバナジウム含有化合物、及び存在する場合には、少なくとも 1 種の M^1 含有化合物、及び / 又は存在する場合には、少なくとも 1 種の M^2 含有化合物、及び酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤を含む、基本的に水性の混合物を提供する工程、

(B) 固体混合物を得るために、工程 (A) で提供された混合物を乾燥する工程、及び

(C) 工程 (B) で得られた固体化合物を、300 ~ 950 °C の温度で焼する工程、を含むことを特徴とする方法によって達成される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図 1】スプレー乾燥した粉の X 線粉回折パターンを示している。試料は、X 線アモルファスである。

【図 2】スプレー乾燥したアモルファスの粉 (図 1) を、窒素下で 400 °C で焼することにより製造された、単相 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャー (同構造)、 $\text{BET} = 11.0 \text{ m}^2/\text{g}$) の X 線粉回折パターンを示している。

【図 3】スプレー乾燥したアモルファスの粉 (図 1) を、窒素下に 400 °C で焼して製造した、単相 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャー、 $\text{BET} = 11.0 \text{ m}^2/\text{g}$) の走査型電子顕微鏡 (SEM) の画像を示している。

【図 4】スプレー乾燥したアモルファスの粉 (図 1) を、窒素下に 600 °C で焼して製造した、単相 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (単相 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャー、 $\text{BET} = 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$) の X 線粉回折パターンを示している。

【発明を実施するための形態】

【0014】

好ましい実施の形態では、 M^1 、 M^2 、 a 、 b 及び c は、以下の意味を有する：

M^1 : Na 、

M^2 : Fe 、 Co 、 Ni 、及び / 又は Al 、

a : 2.0 ~ 4.0、特に好ましくは 2.5 ~ 3.5、極めて好ましくは 2.75 ~ 3.25、例えば 2.9 ~ 3.1、

b : 0 ~ 0.6、特に好ましくは 0 ~ 0.4、極めて好ましくは 0 ~ 0.2、例えば、0.05、存在する場合には、0.01 ~ 0.6、特に好ましくは 0.01 ~ 0.4、極めて好ましくは 0.01 ~ 0.2、例えば 0.01 ~ 0.05、そして $a - b > 0$ 、

c : 0 ~ 1.8、特に好ましくは 0 ~ 1.0、例えば 0 ~ 0.5、存在する場合には、0.1 ~ 1.8、特に好ましくは 0.1 ~ 1.0、例えば 0.1 ~ 0.5、

x は、一般式 (I) の化合物の電荷を等しくする (equalize) するために選択され、そして Li 及び V 、及び所望により存在する M^1 及び / 又は M^2 の、存在、酸化状態、及び量

に依存する。xは常に、Li及びV及び存在する場合にはM¹及びM²に依存して、一般式(Ⅰ)の荷電状態が中性になる価である。xは、1.5～4.5の価が可能である。

【0015】

例えば、非常に好ましい実施の形態では、M¹及びM²が存在せず、及びcが0でこれによりxが3で、一般式(Ⅰ) Li₃V₂(PO₄)₃の化合物の電荷が中性になる。

【0016】

非常に好ましい実施の形態では、本発明に従う方法は、式 Li₃V₂(PO₄)₃ の化合物を得るために行われる。

【0017】

更に好ましい実施の形態では、例えばNa又はKであるM¹が、LiとM¹の量の合計に対して10モル%以下の量で存在する。他の好ましい実施の形態では、例えばFe、Co、Ni、AlであるM²が、化合物中に存在するバナジウム(Ⅲ)とM²の合計に対して50モル%以下の量で存在する。

10

【0018】

従って、本発明の好ましい実施の形態では、Liが、M¹によって、LiとM¹の量の合計に対して10モル%以下の量で置換され、及びバナジウム(Ⅲ)が、M²によって、バナジウム(Ⅲ)とM²の合計に対して50モル%以下の量で置換される。

【0019】

工程(A)、(B)及び(C)について、以下により詳細に説明する。

【0020】

20

工程(A)：

本発明に従う方法の工程(A)は、少なくとも1種のリチウム含有化合物、バナジウムが+5及び／又は+4の酸化状態である少なくとも1種のバナジウム含有化合物、及び存在する場合には、少なくとも1種のM¹含有化合物、及び／又は存在する場合には、少なくとも1種のM²含有化合物、及び酸化状態が+5の少なくとも1つのリン原子を含む少なくとも1種の化合物に酸化される、少なくとも1種の還元剤を含む、基本的に水性の混合物を提供することを含む。

【0021】

通常、この技術分野の当業者にとって公知の、(本方法の工程(A)において、基本的に水性の混合物に導入することが可能な)全てのLi-、M¹-及びM²-含有化合物を、本発明に従う方法で使用する事ができる。

30

【0022】

工程(A)のLi含有化合物は、リチウムヒドロキシドLiOH、リチウムヒドロキシド-水和物LiOH・H₂O、リチウムアセテートLiOAc、リチウムカーボネートLi₂CO₃及びこれらの混合物から成る群れから選ばれることが好ましい。非常に好ましい実施の形態では、本発明に従う工程(A)で、リチウムヒドロキシドLiOH及び／又はリチウムヒドロキシド-水和物LiOH・H₂O及び／又はリチウムカーボネートLi₂CO₃をLi含有化合物として使用する。極めて好ましい2種のリチウム含有化合物は、リチウムヒドロキシドLiOH、及びリチウムヒドロキシド-水和物LiOH・H₂Oである。

40

【0023】

この少なくとも1種のリチウム含有化合物は、本発明に従う方法の工程(A)で、混合物に加えられ、その濃度は、反応混合物全体に対して、通常0.04～3mol Li/l、好ましくは0.2～2.0mol Li/l、特に好ましくは、0.3～1.5mol Li/lである。

【0024】

通常、バナジウムが+5及び／又は+4の酸化状態であり、当業者にとって公知の全てのバナジウム含有化合物を、本発明に従う方法に使用することができ、これは、本方法の工程(A)の、基本的に水性の混合物に組み込むことができる。本発明に従えば、バナジウムの酸化状態が+5である単一のバナジウム含有化合物、又はバナジウムの酸化状態が

50

+5である異なるバナジウム含有化合物の混合物を使用することが可能である。更に、バナジウムの酸化状態が+4である単一のバナジウム含有化合物、又はバナジウムの酸化状態が+4である異なるバナジウム含有化合物の混合物を使用することが可能である。バナジウムの酸化状態が+5及び+4である、異なるバナジウム含有化合物の混合物を使用することも可能である。

【0025】

好ましい実施の形態では、バナジウムの酸化状態が+5であるバナジウム含有化合物は、バナジウム(V)－オキシド V_2O_5 、アンモニウム－メタバナデート(V) NH_4VO_3 、アンモニウム－ポリバナデート及びこれらの混合物からなる群から選ばれる。アンモニウム－ポリバナデートは、アンモニウムカチオンを約5質量%の量で含むバナジウム(V)－オキシドである。バナジウムの酸化状態が+4である好ましいバナジウム－含有化合物は、バナジル(IV)サルフェートハイドレート $VOSO_4 \cdot xH_2O$ 、バナジウム(IV)オキシド VO_2 及びこれらの混合物から成る群から選ばれる。 $VOSO_4 \cdot xH_2O$ 中のxは、化合物の乾燥状態に依存して、異なる意味を有することができ、例えば、化合物が完全に乾燥している場合、xは0である。本願の好ましい実施の形態では、バナジウムの酸化状態が+5である、少なくとも1種のバナジウム含有化合物が使用される。

10

【0026】

少なくとも1種のバナジウム含有化合物が、本発明に従う方法の工程(A)で、全反応混合物に対して、 $0.04 \sim 2.0 \text{ mol V/l}$ の濃度、好ましくは $0.1 \sim 1.3 \text{ mol V/l}$ の濃度、特に好ましくは $0.2 \sim 1.0 \text{ mol V/l}$ の濃度で、混合物に加えられる。

20

【0027】

存在する場合、少なくとも1種の M^1 含有化合物は、水酸化ナトリウム $NaOH$ 、水酸化ナトリウム－水和物 $NaOH \cdot H_2O$ 、ナトリウムアセテート $NaOAc$ 、ナトリウムカーボネート Na_2CO_3 、及びこれらの混合物から成る群から選ばれることが好ましい。非常に好ましい実施の形態では、水酸化ナトリウム $NaOH$ 及び／又は水酸化ナトリウム－水和物 $NaOH \cdot H_2O$ 及び／又はナトリウムカーボネート Na_2CO_3 が、本発明に従う方法の工程(A)で、ナトリウム－含有化合物として使用される。2種の特に好ましいナトリウム含有化合物は、水酸化ナトリウム $NaOH$ 及び水酸化ナトリウム－水和物 $NaOH \cdot H_2O$ である。

30

【0028】

存在する場合、少なくとも1種の M^2 －含有化合物は、ヒドロキシド、アセテート、オキシド、カーボネート、ハライド、例えばフルオリド、クロリド、ブロミド、アイオダイド、及びこれらの混合物から選ばれる、必要とされるカチオンとアニオンを有する化合物から選ばれることが好ましい。非常に好ましい実施の形態では、少なくとも1種の M^2 －含有化合物のアニオンは、アセテート、オキシド、ヒドロキシド、カーボネート、又はこれらの混合物である。

【0029】

存在する場合、 M^1 －及び／又は M^2 －含有化合物は、式(I)の化合物中に存在する量で、基本的に水性の混合物に加えられる。この技術分野の当業者にとって、必要とされる量の計算方法は公知である。

40

【0030】

本発明に従う方法は、本発明に従う方法の工程(A)で、混合物中に少なくとも1種の還元剤を導入することにより行われることが好ましい(該還元剤は、本発明に従う方法の過程で、少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される。)。少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される、少なくとも1種の還元剤は、この還元剤の酸化生成物が PO_4^{3-} －アニオンを生成する(PO_4^{3-} －アニオンは、一般式(I)の、 PO_4^{3-} －含有化合物を得るために必要である。)という有利な点を有している。

50

【0031】

好ましい実施の形態では、（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される）少なくとも1種の還元剤は、炭素有しない。本発明に従えば、「炭素有しない」ことは、還元剤中に炭素原子が存在しないことを意味する。 H_3PO_3 のような、炭素有しない還元剤の有利な点は、還元を、300又は350℃のような低い温度で行うことができることで、一方、還元剤として炭素を使用する場合には600℃以上の温度が必要になる。これらの低温は、ナノ結晶性材料を得ることを可能にする。還元剤として炭素を使用する場合に必要な高温では、ナノ結晶性材料を有利に得ることはできない。

【0032】

好ましい実施の形態では、（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される）少なくとも1種還元剤は、 H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3$ 、 H_3PO_2 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_2$ 及びこれらの混合物から成る群から選ばれる。特に好ましい実施の形態では、 H_3PO_3 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_3$ が使用され、非常に好ましい還元剤は、 H_3PO_3 である。

【0033】

好ましい実施の形態では、（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される）少なくとも1種の還元剤が、本発明に従う方法の工程（A）で、反応混合物全体に対して、通常、0.04～2.0mol P/lの濃度、好ましくは0.1～1.3mol P/l、特に好ましくは0.2～1.0mol P/lの濃度で、混合物中に添加される。

【0034】

本発明に従えば、（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される）少なくとも1種の還元剤が、本発明に従う方法の工程（A）で、反応混合物に加えられる。本発明に従い使用される還元剤は、 PO_4^{3-} に酸化されることが好ましい。（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される）少なくとも1種の還元剤が、反応混合物中に、好ましくは、少なくとも等モルの量で、特に好ましくは等モル量で加えられるので、酸化生成物として PO_4^{3-} が、一般式（I）の化合物のアニオンの全部の量に匹敵する十分な量で得られる。本実施の形態に従えば、少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む化合物は、加えられない。

【0035】

他の好ましい実施の形態では、工程（A）で供給される、基本的に水性の溶液は、追加的に、少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む化合物を、少なくとも1種含む。本発明の、この好ましい実施の形態では、（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される）少なくとも1種の還元剤と、（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、）少なくとも1種の化合物の組合せが、本発明に従う方法の工程（A）の反応混合物に加えられる。本発明に従う方法で使用される還元剤は、 PO_4^{3-} に酸化されることが好ましい。本発明に従う方法の、この実施の形態では、酸化生成物として得られる PO_4^{3-} は、一般式（I）の化合物のアニオンの全部の量である程には、多量に存在しない。従って、この実施の形態では、（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、）少なくとも1種の化合物を加える必要がある。（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、）少なくとも1種の、この化合物は、一般式（I）の化合物に導入される PO_4^{3-} アニオンの第2の供給源になる。

【0036】

工程（A）で任意に加えられる（少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、）好ましい化合物は、 H_3PO_4 、 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 、

10

20

30

40

50

(NH_4)₃PO₄ 及びこれらの混合物から成る群から選ばれることが好ましい。特に好ましいものは、 H_3PO_4 、(NH_4) H_2PO_4 、(NH_4)₂PO₄ 及びこれらの混合物であり、 H_3PO_4 が極めて好ましい。

【0037】

(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、) 少なくとも1種の化合物は、本発明に従う方法の工程(A)で、反応混合物全体に対して、通常、0.02~1.0mol P/lの濃度、好ましくは0.05~0.65mol P/l、特に好ましくは0.1~0.5mol P/lの濃度で、混合物中に添加される。

【0038】

更なる好ましい実施の形態では、(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される) 少なくとも1種の還元剤と、任意のものである(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、) 少なくとも1種の化合物の他に、少なくとも1種の追加的な還元剤が、本発明に従う方法の工程(A)で混合物中に加えられる。この追加的な還元剤は炭素を含まなくても、含んでいても良い。この少なくとも1種の追加的な還元剤は、ヒドラジン又はこれらの誘導体、ヒドロキシルアミン又はこれらの誘導体、還元糖、例えばグルコース及び/又はサッカロース、アルコール、例えば1~10個の炭素原子を有する脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、例えば、*n*-プロパノール又はイソプロパノール、ブタノール、例えば、*n*-ブタノール、イソブタノール、アスコルビン酸、及び容易に酸化される二重結合を含む化合物、及びこれらの混合物から選ばれることが好ましい。

【0039】

ヒドラジンの誘導体の例は、ヒドラジン-ハイドレート、ヒドラジン-サルフェート、ヒドラジン-ジヒドロクロリド、等のものである。ヒドロキシルアミンの誘導体の例は、ヒドロキシルアミン-ヒドロクロリドである。特に好ましい、(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化されない) 炭素を含まない還元剤(カーボンフリーな還元剤)は、ヒドラジン、ヒドラジン-ハイドレート、ヒドロキシルアミン、又はこれらの混合物である。

【0040】

任意に加えられる、少なくとも1種の還元剤は、一般式(I)の化合物に導入することが可能な酸化生成物としてPO₄³⁻アニオンを伝えることが、自然状態では不可能なものである。従って、これらの追加的な還元剤の少なくとも1種が使用された場合、これらの還元剤を、(少なくとも1つのリン原子を酸化状態を含む化合物に酸化される) 少なくとも1種の化合物、及び任意に(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、) 少なくとも1種の化合物と組み合わせた状態で使用する必要がある。これらの場合、(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される) 少なくとも1種の化合物、任意の(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、) 少なくとも1種の化合物、及び任意の、工程(A)で加えられる少なくとも1種の追加的な還元剤の量と濃度は、従って、調整する必要がある。それぞれの量を計算する方法は、この技術分野の当業者にとって公知である。

【0041】

所望により、少なくとも1種の追加的な還元剤が、本発明に従う方法の工程(A)の混合物に加えられ、該加えられる濃度は、この薬剤の還元力と還元ポテンシャルに強く依存する。それぞれの量を計算する方法は、この技術分野の当業者にとって公知である。

【0042】

(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される) 少なくとも1種の還元剤、好ましくは H_3PO_3 、及び(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、) 少なくとも1種の化合物、好ましくは H_3PO_4 の組合せが、本発明に従う方法の工程(A)で加えられる場合、この組合せは、例えば、 $\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4$ が、一般式(I)に従う所望の化合物を得るのに必要な割合よりも大きい割合で加えられることが好ましい。本発明に従う工程(A)の混合物の化

学量論的な量を計算する方法は、この技術分野の当業者にとって公知である。

【0043】

好ましい実施の形態では、少なくとも1種のリチウム-含有化合物、(バナジウムの酸化状態が+5及び/又は+4である)少なくとも1種のバナジウム-含有化合物、(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される)少なくとも1種の還元剤、及び任意の(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、)少なくとも1種の化合物が、(一般式(I)に従う化学量論が得られるように調整された量で)基本的に水性の混合物に加えられる。この技術分野の当業者にとって、必要な量を計算する方法は公知である。他の好ましい実施の形態では、少なくとも1種のリチウム-含有化合物が加えられる量は、一般式(I)に従う化学量論的な量よりも ≥ 1 質量%、好ましくは ≥ 2 質量%の量である。

10

【0044】

本発明に従う方法の工程(A)で提供される混合物は、基本的に水性である。本願において「基本的に」という用語は、本発明に従う方法の工程(A)の基本的に水性の混合物を提供するために使用される溶媒の、80質量%を超える量、好ましくは90質量%を超える量、特に好ましくは95質量%を超える量が、水であることを意味する。

【0045】

水に加え、水と混和性の更なる溶媒が存在しても良い。これら溶媒の例は、1~10個の炭素原子を有する脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、例えばn-プロパノール、又はイソプロパノール、ブタノール、例えばn-ブタノール、イソブタノールである。本発明に従えば、アルコールは、追加的な還元剤として、及び/又は追加的な溶媒として加えることができる。

20

【0046】

非常に好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程(A)で使用される溶媒は、追加的な溶媒を使用しない水である。

【0047】

工程(A)で、異なる成分が溶媒又は溶媒の混合物に加えられる順序は、規定されない。好ましい実施の形態では、最初にリチウム含有化合物が溶媒に加えられ、(バナジウムの酸化状態が+5及び/又は+4の)バナジウム含有化合物が、第2の成分として加えられる。少なくとも1種の還元剤及び任意に(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、)少なくとも1種の化合物、及び任意の少なくとも1種の還元剤が、次に加えられる。

30

【0048】

本発明の好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程(A)から得られる混合物は、少なくとも1種のリチウム含有化合物、(バナジウムの酸化状態が+5及び/又は+4の)少なくとも1種のバナジウム含有化合物、(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、少なくとも1種の化合物に酸化される)少なくとも1種の還元剤を、所望より(少なくとも1つのリン原子を酸化状態が+5の状態を含む、)少なくとも1種の化合物と組み合わせて含む、基本的に水性の所定の溶液である。

【0049】

工程(A)は、この技術分野の当業者にとって公知の、全ての適切な反応器で行うことができる。工程(A)は連続的又は不連続的に行うことができる。

40

【0050】

本発明に従う方法の工程(A)が行われる温度は、10~120℃、好ましくは60~100℃、特に好ましくは70~95℃である。100℃よりも高い温度が使用される場合、(100℃は、水の沸点なので)反応混合物は、耐圧性反応器内に存在する必要がある。

【0051】

好ましい実施の形態では、混合物は工程(A)で、0.1~24時間、特に好ましくは0.5~18時間、攪拌される。混合物のpH値は、攪拌の最終時には、通常、pH 1

50

0未満、例えば2.0～8.0である。

【0052】

本発明に従う方法の工程（A）は、不活性雰囲気下で行うことができる。不活性ガスの例は、窒素、希ガス、例えばヘリウム又はアルゴンである。好ましい実施の形態では、工程（A）は窒素雰囲気下で行うことができる。

【0053】

$V^{5+} \sim V^{4+}$ 及び／又は V^{3+} 及び／又は $V^{4+} \sim V^{3+}$ の大半の還元は、通常、本発明に従う方法の工程（A）及び／又は工程（B）で行われる。更に、本発明に従う方法の工程（C）で V^{3+} への還元を完了させることも可能である。還元剤を加えた直後に還元を開始させることも可能である。更に、反応混合物が40～100℃、好ましくは60～95℃に加熱されてから還元を開始させることも可能である。他の好ましい実施の形態では、2種のP-含有化合物の組み合わせ、例えば H_3PO_3/H_3PO_4 を還元剤として使用する場合、両化合物が加えられた時に還元が開始される。好ましい実施の形態では、反応混合物中に存在する V^{5+} 及び／又は V^{4+} の少なくとも50%、特に好ましくは少なくとも75%が、本発明に従う方法の工程（A）及び／又は（B）で、 V^{4+} 及び／又は V^{3+} に還元される。

【0054】

工程（B）：

本発明に従う方法の工程（B）は、固体化合物を得るために、工程（A）で提供された混合物を乾燥させることを含む。

【0055】

工程（B）では、工程（A）で得られた混合物は、固体化合物に変換される。本発明に従う方法の工程（A）で提供された混合物の乾燥は、この技術分野の当業者にとって公知であり、及び上述した成分の水性混合物の水分を除去するために適切な、全ての方法で行うことができる。

【0056】

工程（A）からの混合物を工程（B）で乾燥するための好ましい方法は、スプレー乾燥、凍結乾燥、又はこれらの組み合わせである。本発明に従えば、工程（B）における乾燥は、スプレー乾燥だけで、凍結乾燥だけで、又はスプレー乾燥と凍結乾燥の組み合わせで（順番は両方とも含む）行うことができる。

【0057】

スプレー乾燥は、工程（A）で得られた混合物を1つ以上の狭いノズルを通過させ、ホットエア又はホット窒素の流れによって乾燥された、微細なドロップ（粉）を得ることにより行われることが好ましい。この替わりに、スプレー（吹きつけ）は、回転ディスクによって行うこともできる。好ましい実施の形態では、使用するホットエア（熱風）又はホット窒素が、100～500℃の温度、特に好ましくは110～350℃の温度を有している。スプレー乾燥は、通常、工程（A）の混合物を使用して、中間的な工程無しに行われる。スプレー乾燥により、通常、平均が<0.5mmの球状の粒子が得られる。直径が10～30μmの、球状の粒子及び塊を得るために、工程（B）の好ましい実施の形態では、希釈溶液を使用することができ、そしてこれらの希釈溶液のスプレー乾燥を高圧ノズルを使用して行うことができる。

【0058】

第2の実施の形態では、本発明に従う方法の工程（B）が、凍結乾燥によって行われる。従って、スプレーした混合物は、例えば、液体窒素中にスプレー（吹きつけ）される。これから得られた球状の粒子及び塊は、低温で、真空中で乾燥させることができる。

【0059】

本発明に従う方法の工程（B）は、不活性雰囲気下で行うことができる。適切な不活性ガスは、窒素又は希ガス、例えばヘリウム又はアルゴンから選ばれる。好ましい不活性ガスは窒素である。

【0060】

10

20

30

40

50

工程（Ｂ）における乾燥は、乾燥した固体を得るために行われる。好ましい実施の形態では、得られた固体は、X線パターンで非晶構造（アモルファス構造）を示す。好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程（Ｂ）の乾燥は、固体中に存在する水分の量が、４０質量％未満、好ましくは３５質量％未満、特に好ましくは２５質量％未満である固体を得るために行われる。

【００６１】

工程（Ｂ）の後、所望の固体は、直径が３～２００μm、好ましくは５～１００μm、非常に好ましくは８～５０μmの、好ましくは球状の粒子又は塊の状態を得られる。

工程（Ｃ）：

本発明に従う方法の工程（Ｃ）は、工程（Ｂ）から得られた固体化合物を、３００～

10

【００６２】

５０℃の温度で、か焼することを含む。工程（Ｃ）は、好ましくは３７５～９００℃の温度で行われ、特に好ましくは４００～８５０℃の温度で行われる。

【００６３】

か焼は、不活性雰囲気下で行われることが好ましい。不活性ガスの例は、窒素又は希ガス、例えばヘリウム及び／又はアルゴンである。好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程（Ｃ）で、窒素が使用される。

20

【００６４】

本発明に従う方法の工程（Ｃ）は、０．１～５時間、好ましくは０．５～３時間行われる。工程（Ｃ）の非常に好ましい実施の形態では、温度は、０．１～２時間の期間、好ましくは０．５～１．５時間にかけて、徐々に昇温され、次に、この温度が、０．１～２時間の期間、好ましくは０．５～１．５時間の期間、維持され、そして最終的には、温度が室温にまで下げられる。

【００６５】

好ましい実施の形態では、工程（Ｃ）で得られた生成物は、直径が３～２００μm、好ましくは５～１００μm、非常に好ましくは８～５０μmの、基本的に球状の粒子、又は

30

【００６６】

塊からなる。か焼の温度は、一般式（Ｉ）に従う化合物の比表面積に重要な影響を及ぼす。か焼の間、低温であると、通常、比表面積は大きくなる。か焼の間、高温であると、通常、比表面積は小さくなる。

【００６７】

本発明に従う方法の工程（Ｃ）で得られた球状の粒子又は塊は、通常、ＢＥＴ比表面積が、０．０１～３０m²/g、好ましくは０．１～２０m²/gである。

【００６８】

工程（Ｃ）のための適切な装置は、この技術分野の当業者にとって公知であり、一例を挙げれば、回転炉(rotary furnace)である。回転炉中での滞留時間は、炉の傾斜と回転速度に基づく。この技術分野の当業者は、回転炉内で、適切な滞留時間を調節する方法を知っている。好ましい実施の形態では、本発明に従う方法の工程（Ｃ）でか焼される固体は、か焼の間、動かされ、これは例えば、流動床反応器、又は回転炉内で行われる。か焼の間、固体を攪拌することも可能である。

40

【００６９】

本発明に従う方法の工程（Ｃ）は、通常、所望の生成物への完全な変換を得るのに適切な圧力で行われる。好ましい実施の形態では、工程（Ｃ）は、（外部から反応器内に酸素が浸入することを防止するために、）大気圧よりも僅かに高い圧力下で行われる。この僅かに増加した雰囲気圧力は、この工程でか焼された固体化合物に流れる少なくとも１種の

50

不活性ガスによることが好ましい。

【0070】

本発明に従う方法は、連続的に、又は不連続的に行うことができる。好ましい実施の形態では、本発明に従う方法は、不連続的に行われる。

【0071】

本発明に従う方法の好ましい実施の形態では、工程（B）又は工程（C）で得られた固体化合物は、所望の大きさを有する結晶性の塊を得るために、工程（C）を行う前、及び／又は工程（C）の後に粉碎（製粉）される。適切な粉碎は、この技術分野の当業者にとって公知である。例は、磨耗が非常に少ないジェットミルで、窒素及び／又は空気を使用して行うことが好ましい。

10

【0072】

本発明は、更に、（本発明に従う方法により製造可能な、）上述した一般式（I）に従う化合物に関する。本発明に従う方法により製造可能な、一般式（I）に従う化合物は、従来技術に従う方法により製造された化合物と比較して、結晶化度(crystallinity)が改良されている。更に、得られた径分布は、従来技術と比較して狭い。得られた固体の結晶化度は改良されており、そして得られた固体の成分（材料）の分散は改良されている。更に、本発明は、単相のリチウムバナジウムホスフェイトを製造するのに、通常適用される、800℃以上という高い焼温度を低くすることができる。焼温度の低減により、より微細に粉碎され、且つ晶子（crystallite）のサイズの分布が非常に狭い材料を得ることができ、Liイオン電池の充電と放電についてLiイオン拡散率が改良される。Liイオンの拡散性を改良することにより、Liイオン電池の電力特性と更に容量(capacity)を増加させることが可能になる。

20

【0073】

このことにより、本発明により製造可能な一般式（I）の化合物は、リチウムイオンバッテリー又は電気化学電池のカソードを製造するために使用することが特に適切である。従って、本発明は、本発明により製造可能な一般式（I）の化合物を、リチウムイオンバッテリー又は電気化学電池のカソードを製造するために使用する方法にも関する。

【0074】

更に本発明は、本発明に従う方法で製造可能な一般式（I）に従う少なくとも1種の化合物を含む、リチウムイオン電池のためのカソードに関する。上述したカソードを得るために、一般式（I）に従う化合物が、（例えば、WO2004/082047に記載された、）少なくとも1種の導電性材料と一緒に混合される。

30

【0075】

適切な導電性材料は、例えば、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、又は導電性ポリマーである。代表例では、2.0～40質量%の少なくとも1種の導電性材料が、一般式（I）に従う化合物と一緒に、カソードに使用される。カソードを得るために、導電性材料及び一般式（I）に従う化合物が（所望により有機溶媒の存在下、及び所望により有機バインダー、例えばポリイソブテンの存在下に）混合され、そしてこの混合物が、所望により成形され、及び乾燥される。80～150℃の温度が乾燥工程で使用される。

40

【0076】

好ましい実施の形態では、上述した一般式（I）に従う化合物の製造の間、少なくとも1種の導電性材料が加えられる。好ましい実施の形態では、少なくとも1種の導電性材料が、一般式（I）に従う化合物の製造において、出発材料の混合物に加えられる。

【0077】

従って、本発明は、更に、上述した一般式（I）に従う、少なくとも1種の化合物、及び少なくとも1種の導電性材料を含む混合物を製造するための方法であって、以下の工程、

（D）少なくとも1種の電気伝導材料、少なくとも1種のリチウム含有化合物、バナジウムが+5及び／又は+4の酸化状態である少なくとも1種のバナジウム含有化合物、及び

50

存在する場合には、少なくとも 1 種の M^1 含有化合物、及び／又は存在する場合には、少なくとも 1 種の M^2 含有化合物、及び酸化状態が +5 の少なくとも 1 つのリン原子を含む少なくとも 1 種の化合物に酸化される、少なくとも 1 種の還元剤を含む、基本的に水性の混合物を提供する工程、

(E) 固体混合物を得るために、工程 (D) で提供された混合物を乾燥する工程、

(F) 工程 (E) で得られた固体化合物を、300～950℃の温度でか焼する工程、を含むことを特徴とする方法に関する。

【0078】

本発明に従う方法の好ましい実施の形態では、工程 (D) で提供される基本的に水性の溶液は、追加的に、(少なくとも 1 つのリン原子を、酸化状態が +5 の状態で含む、) 少なくとも 1 種の化合物を含む。

10

【0079】

工程 (D) ～ (F) の、リチウム、 M^1 及び／又は M^2 含有化合物、バナジウム含有化合物、(少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される) 少なくとも 1 種の還元剤、及び任意の (少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、) 少なくとも 1 種の化合物、導電性材料、装置、及び工程パラメーター(process parameter)は、上述したものに対応 (相当) する。(少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、少なくとも 1 種の化合物に酸化される) 少なくとも 1 種の還元剤、任意の (少なくとも 1 つのリン原子を酸化状態が +5 の状態で含む、) 少なくとも 1 種の化合物に加え、好ましい実施の形態では、上述し、及び上記に定義したように、少なくとも 1 種の追加的な還元剤を加えることができる。

20

【0080】

好ましい実施の形態では、導電性の材料は、カーボンブラック、グラファイト、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、導電性ポリマー又はこれらの混合物から選ばれる。

【0081】

カーボンブラック、グラファイト、又は基本的に炭素からなる物質が、導電性材料として工程 (D) で使用される場合、これらの材料は、他の成分の混合物、好ましくは水溶液中に、懸濁されることが好ましい。これは、これらの導電性材料を他の成分の混合物に直接加えることにより達成可能である。この代わりに、カーボンブラック、グラファイト、又は基本的に炭素からなる物質を、過酸化水素の水溶液に懸濁させることができ、そしてこの懸濁液を上述した 1 種以上の成分に加えることができる。過酸化水素での処理は、通常、炭素の水との湿潤性を改良し、そして安定性が改良された、(すなわち偏析の傾向が低い) 炭素含有懸濁液を得ることを可能にする。更に、混合物中における導電性材料の均質な分散が改良される。

30

【0082】

本発明は、上述した一般式 (I) に従う、少なくとも 1 種の化合物、及び上述した方法で製造可能な少なくとも 1 種の導電性材料を含む混合物に関する。従来技術に従う材料とは対照的に、本発明に従うこれらの混合物では、混合物中の、少なくとも 1 種の導電性材料の分散が改良されている。

40

【0083】

従って、本発明は、上述した混合物を、リチウムイオン電池又は電気化学電池のカソードの製造に使用する方法に関する。

【0084】

本発明は、上述した混合物を含むリチウムイオン電池のためのカソードに関する。

【0085】

上述した一般式 (I) に従う化合物、又は一般式 (I) に従う化合物と、上述した少なくとも 1 種の導電性材料の混合物を使用したカソードを製造するために、好ましい実施の形態では、以下のバインダーが使用される：

ポリエチレンオキシド (PEO)、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ

50

テトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル-メチルメタクリレート、スチレン-ブタジエン-コポリマー、テトラフルオロ-エチレン-ヘキフルオロプロピレン-コポリマー、ポリビニリデンフルオリド-ヘキサフルオロプロピレン-コポリマー (PVdF-HFP)、ペルフルオロアルキル-ビニルエーテル-コポリマー、ビニリデンフルオリド-クロロトリフルオロエチレン-コポリマー、エチレン-クロロフルオロエチレン-コポリマー、エチレン-アクリリック アシッド-コポリマー (ナトリウムイオンを有する場合と有しない場合を含む)、エチレン-メタクリリック アシッド (ナトリウムイオンを有する場合と有しない場合を含む)、ポリイミド及びポリイソブテン。

【0086】

バインダーは、通常、カソード材料全体に対して、1～10質量%、好ましくは2～8質量%、特に好ましくは3～7質量%の量で加えられる。

10

【0087】

一般式 (I) に従う少なくとも1種の化合物と、少なくとも1種の導電性材料の混合物は、BET表面積が $0.5 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることが好ましい。

【0088】

以下に実施例を使用して本発明を説明する。

【0089】

実施例

実施例 1:

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 (化学量論) からの $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (V_2O_5 が H_3PO_3 によって V^{3+} に還元され、 H_3PO_3 が PO_4^{3-} と水に酸化される。)

20

$3 \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + 2 \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$

【0090】

外部から加熱可能な10 l-ガラス反応器に、6 lの水を N_2 流 (50 NL/h) 下に 80°C で挿入した。更なる工程の間、 N_2 流の被覆を維持した。攪拌しながら、 $262.45 \text{ g LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH 、6.3 mol Li 、Chemetal GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany) を加え、そして溶解させて、透明な無色の溶液を得た。 $363.76 \text{ g V}_2\text{O}_5$ (99.97%、2 mol V_2O_5 、GfE Umwelttechnik GmbH, D-90431 Nurnberg, Germany) を加えた。 V_2O_5 の溶解の後、透明の黄色の溶液が得られた。 $334.69 \text{ g H}_3\text{PO}_3$ (98%、4 mol P 、Acros Organics, B-2440 Geel, Belgium) を、0.5分にわたり、この溶液に加えた。透明な、オレンジ色の溶液が得られた。 $230.58 \text{ g H}_3\text{PO}_4$ (85%、2 mol P 、Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze) を加えた。目視可能な固体を有していない、ダークブルー-ブラック色の水性混合物が得られた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、 90°C で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器 (タイプ Minor MM, Fa. Niro, Danmark) (入口温度 = 330°C 、出口温度 = 106°C) 内で、窒素下にスプレー乾燥した。これから得られたダークグレイ色のスプレー粉は、X線粉回折パターンでアモルファス (非結晶質) の構造を示した (図1)。

30

40

【0091】

次に、得られた50 gのスプレー粉を、窒素を流しながら (15 NL/h)、実験室回転炉 (BAS F) 内の、連続的に回転する (7 rpm) 1 l-クリスタルボールに加え、そして1時間、目標温度Tまで加熱し、そしてこの温度Tで1時間保持し、そして次に N_2 を流しながら室温まで冷却した。

【0092】

実施例 1. 1

50

400℃の目標温度Tにより、BET表面積が $11.0\text{ m}^2/\text{g}$ の粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、生成物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャー（同構造）の $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を基本的に示した（図2）。走査電子顕微鏡は、粉は、約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の中位の球サイズを有する球体を有することを示した（図3）。

【0093】

実施例1.2

500℃の目標温度Tにより、BET表面積が $2.2\text{ m}^2/\text{g}$ の粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、生成物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャーの $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を基本的に示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

10

【0094】

実施例1.3

600℃の目標温度Tにより、BET表面積が $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ の粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、生成物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャーの $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を基本的に示した（図4）。走査電子顕微鏡は、粉は、約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

【0095】

実施例1.4

700℃の目標温度Tにより、BET表面積が $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ の粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、生成物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャーの $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を基本的に示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

20

【0096】

実施例2:

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 （ H_3PO_3 を過剰）からの $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ （ V_2O_5 が H_3PO_3 によって V^{3+} に還元され、 H_3PO_3 が PO_4^{3-} と水に酸化される。）

$3\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 + 2.5\text{H}_3\text{PO}_3 + 0.5\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

30

【0097】

外部から加熱可能な10l-ガラス反応器に、6lの水を N_2 流（ 50 NL/h ）下に 80°C で挿入した。更なる工程の間、 N_2 流の被覆を維持した。攪拌しながら、 $262.45\text{ g LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （ 57.49% LiOH 、 6.3 mol Li 、Chemetal GmbH、D-60487 Frankfurt, Germany）を加え、そして溶解させて、透明な無色の溶液を得た。 $363.76\text{ g V}_2\text{O}_5$ （ 99.97% 、 $2\text{ mol V}_2\text{O}_5$ 、GfE Umwelttechnik GmbH、D-90431 Nurnberg, Germany）を加えた。 V_2O_5 の溶解の後、透明の黄色の溶液が得られた。 $418.37\text{ g H}_3\text{PO}_3$ （ 98% 、 5 mol P 、Acros Organics, B-2440 Geel, Belgium）を、0.5分にわたり、この溶液に加えた。透明な、オレンジ色の溶液が得られた。 $115.29\text{ g H}_3\text{PO}_4$ （ 85% 、 1 mol P 、Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze Germany）を加えた。目視可能な固体を有していない、ダークブルーブラック色の水性混合物が得られた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、 90°C で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器（タイプ MinorMM, Fa. Niro, Danmark）（入口温度= 330°C 、出口温度= 106°C ）内で、窒素下にスプレー乾燥した。これから得られたダークグレイ色のスプレー粉は、XRD-粉ダイヤグラムでアモルファス（非結晶質）の構造を示した。

40

【0098】

次に、得られた 50 g のスプレー粉を、窒素を流しながら（ 15 NL/h ）、実験室回

50

転管炉（BASF）内の、連続的に回転する（7 rpm）1 l-クリスタルボールに加え、そして1時間、目標温度Tまで加熱し、そしてこの温度Tで1時間保持し、そして次にN₂を流しながら室温まで冷却した。

【0099】

実施例2. 1

450℃の目標温度Tにより、BET表面積が7.7 m²/gの粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャー（同構造）のLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を基本的に示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

【0100】

実施例2. 2

500℃の目標温度Tにより、BET表面積が6.9 m²/gの粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を基本的に示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

【0101】

実施例2. 3

600℃の目標温度Tにより、BET表面積が1.2 m²/gの粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を基本的に示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

【0102】

実施例2. 4

700℃の目標温度Tにより、BET表面積が0.5 m²/gの粉が得られ、そして、X線粉回折パターンは、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を基本的に示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

【0103】

実施例3:

LiOH*H₂O、V₂O₅、H₃PO₃、H₃PO₄、カーボンブラック（化学量論）からの[Li₃V₂³⁺(PO₄)₃+カーボンブラック]

（V₂O₅がH₃PO₃によってV³⁺に還元され、H₃PO₃がPO₄³⁻と水に酸化される。）

【0104】

実施例3. 1

ターゲット: 2.5質量% CのLi₃V₂³⁺(PO₄)₃

1 l H₂Oを、室温で攪拌しながら3-l-ビーカーに挿入した。21.1 gのカーボンブラック（Timcal Super PLi, Timcal Deutschland GmbH, D-40212 Düsseldorf, Germany）を水に加えた。カーボンブラックは、水面に浮いた。500 mlの水性H₂O₂溶液（30%, Merck GmbH, D-64293 Darmstadt, Germany）を、更に攪拌しながら加えた。カーボンブラックが、水中に分散した。得られた黒色の水性カーボンブラック分散液を、（外部から加熱可能な10 lガラス反応器内の）4500 mlの水に室温で加えた。得られた混合物を、N₂流（50 NL/h）下に60℃に加熱し、そしてこの温度で2時間保持した。60℃に調節されたこの混合物に、262.45 gのLiOH*H₂O（57.49% LiOH、6.3 Mol Li、Chemetal GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany）を、攪拌しながら加えた。得られた混合物に、363.76 gのV₂O₅（99.97%、2 Mol V₂O₅、GfE Umwelttechnik GmbH, D-90431 Nürnberg）をゆっくりと加えた。得られた懸濁液を90℃に加熱した。次に、334.69 gのH₃PO₃（98%、4

10

20

30

40

50

Mol P、Cross Organics, B-2440 Geel, Belgium)を加えた。更に20分攪拌した後、230.58gの H_3PO_4 (85%、2Mol P, Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze Germany)を加えた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、90℃で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器(タイプ Minor MM, Fa. Niro, Denmark) (入口温度=330℃、出口温度=106℃)内で、窒素下に乾燥した。

【0105】

これから得られた50gのグレーブラックのスプレー粉を窒素を流しながら(15NL/h)、実験室回転炉(BASF)内の、連続的に回転する(7rpm)11ークアウトボール内で1時間、目標温度Tまで加熱し、そしてこの温度で1時間保持し、そして次に N_2 を流しながら室温まで冷却した。

10

【0106】

T=500℃、600℃、700℃及び750℃から得られた粉は、生成物 $Li_3V_2(PO_4)_3$ とイソストラクチャーの $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡は、全ケースについて、粉は、約30μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。解析したC-含有量は、全てのケースについて、2.4~2.5質量%であった。

【0107】

実施例3.2

ターゲット: 6.5質量% Cの $Li_3V_2^{3+}(PO_4)_3$

20

11H₂Oを、室温で攪拌しながら3-1-ビーカーに挿入した。56.8gのカーボンブラック(Timcal Super PLi, Timcal Deutschland GmbH, D-40212 Düsseldorf, Germany)を水に加えた。カーボンブラックは、水面に浮いた。150mlの水性H₂O₂溶液(30%, Merck GmbH, D-64293 Darmstadt, Germany)を、更に攪拌しながら加えた。カーボンブラックが、水中に分散した。得られた黒色の水性カーボンブラック分散液を、(外部から加熱可能な10lガラス反応器内の)2850mlの水に室温で加えた。得られた混合物を、 N_2 流(50NL/h)下に60℃に加熱し、そしてこの温度で2時間保持した。60℃に調節されたこの混合物に、262.45g LiOH*H₂O (57.49% LiOH、6.3Mol Li、Chemetal GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany)を、攪拌しながら加えた。得られた混合物に、363.76g V₂O₅ (99.97% V₂O₅、2Mol V₂O₅、GfE Umwelttechnik GmbH, D-90431 Nurnberg, Germany)をゆっくりと加えた。得られた懸濁液を90℃に加熱した。次に、334.69gの H_3PO_3 (98%、4Mol P、Cross Organics, B-2440 Geel, Belgium)を加えた。更に20分攪拌した後、230.58gの H_3PO_4 (85%、2Mol P, Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze Germany)を加えた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、90℃で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器(タイプ Minor MM, Fa. Niro, Denmark) (入口温度=330℃、出口温度=106℃)内で、窒素下に乾燥した。

30

40

【0108】

これから得られた50gのグレーブラックのスプレー粉を窒素を流しながら(15NL/h)、実験室回転炉(BASF)内の、連続的に回転する(7rpm)11ークアウトボール内で1時間、最終温度T=700℃まで加熱し、そしてこの温度で1時間保持し、そして次に N_2 を流しながら室温まで冷却した。これから得られた粉は、生成物 $Li_3V_2(PO_4)_3$ とイソストラクチャーの $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。解析したC-含有量は、6.4質量%であった。

【0109】

実施例3.3

50

ターゲット：9.5質量% Cの $\text{Li}_3\text{V}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$

1 l H_2O を、室温で攪拌しながら3-l-ビーカーに挿入した。86.7 gのカーボンブラック (Timcal Super P Li, Timcal Deutschland GmbH, D-40212 Düsseldorf, Germany) を水に加えた。カーボンブラックは、水面に浮いた。200 mlの水性 H_2O_2 溶液 (30%, Merck GmbH, D-64293 Darmstadt, Germany) を、更に攪拌しながら加えた。カーボンブラックが、水中に分散した。得られた黒色の水性カーボンブラック分散液を、(外部から加熱可能な10 l ガラス反応器内の) 2800 mlの水に室温で加えた。得られた混合物を、 N_2 流 (50 NL/h) 下に60°Cに加熱し、そしてこの温度で2時間保持した。60°Cに調節されたこの混合物に、262.45 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH 、6.3 Mol Li 、Chemetall GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany) を、攪拌しながら加えた。得られた混合物に、363.76 g V_2O_5 (99.97%、2 Mol V_2O_5 、GfE Umwelttechnik GmbH, D-90431 Nürnberg, Germany) をゆっくりと加えた。得られた懸濁液を90°Cに加熱した。次に、334.69 gの H_3PO_3 (98%、4 Mol P 、Cross Organics, B-2440 Geel, Belgien) を加えた。更に20分攪拌した後、230.58 gの H_3PO_4 (85%、2 Mol P 、Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze Germany) を加えた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、90°Cで16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器 (タイプ Minor MM, Fa. Niro, Danmark) (入口温度 = 330°C、出口温度 = 106°C) 内で、窒素下に乾燥した。

【0110】

これから得られた50 gのグレーブラックのスプレー粉を窒素を流しながら (15 NL/h)、実験室回転炉 (BAS F) 内の、連続的に回転する (7 rpm) 1 l クォーツボール (石英球) 内で1時間、最終温度 $T = 700^\circ\text{C}$ まで加熱し、そしてこの温度で1時間保持し、そして次に N_2 を流しながら室温まで冷却した。これから得られた粉は、生成物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャーの $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μm の中位の球サイズを有する球体を有することを示した。解析したC-含有量は、9.3質量%であった。

【0111】

実施例 3.4

ターゲット：13.0質量% Cの $\text{Li}_3\text{V}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$

1 l H_2O を、室温で攪拌しながら3-l-ビーカーに挿入した。122.1 gのカーボンブラック (Timcal Super P Li, Timcal Deutschland GmbH, D-40212 Düsseldorf, Germany) を水に加えた。カーボンブラックは、水面に浮いた。250 mlの水性 H_2O_2 溶液 (30%, Merck GmbH, D-64293 Darmstadt, Germany) を、更に攪拌しながら加えた。カーボンブラックが、水中に分散した。得られた黒色の水性カーボンブラック分散液を、(外部から加熱可能な10 l ガラス反応器内の) 1750 mlの水に室温で加えた。得られた混合物を、 N_2 流 (50 NL/h) 下に60°Cに加熱し、そしてこの温度で2時間保持した。60°Cに調節されたこの混合物に、262.45 g $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH 、6.3 Mol Li 、Chemetall GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany) を、攪拌しながら加えた。得られた混合物に、363.76 g V_2O_5 (99.97%、2 Mol V_2O_5 、GfE Umwelttechnik GmbH, D-90431 Nürnberg, Germany) をゆっくりと加えた。得られた懸濁液を90°Cに加熱した。次に、334.69 gの H_3PO_3 (98%、4 Mol P 、Cross Organics, B-2440 Geel, Belgien) を加えた。更に20分攪拌した後、230.58 gの H_3PO_4 (85%、2 Mol P 、Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze Germany) を加えた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、90°Cで16時間、攪拌

した。次に溶液を、スプレー乾燥器（タイプ Minor MM, Fa. Niro, Danmark）（入口温度 = 330℃、出口温度 = 106℃）内で、窒素下に乾燥した。

【0112】

これから得られた50gのグレーブラックのスプレー粉を窒素を流しながら（15NL/h）、実験室回転炉（BASF）内の、連続的に回転する（7rpm）11ークオーツボール（石英球）内で1時間、最終温度T = 700℃まで加熱し、そしてこの温度で1時間保持し、そして次にN₂を流しながら室温まで冷却した。これから得られた粉は、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造(monophasic structure)を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。解析したC-含有量は、12.8質量%であった。

10

【0113】

実施例4：

LiOH*H₂O、V₂O₅、H₃PO₃、H₃PO₄（H₃PO₃を過剰）からの[Li₃V₂³⁺(PO₄)₃ + カーボンブラック]

（V₂O₅がH₃PO₃によってV³⁺に還元され、H₃PO₃がPO₄³⁻と水に酸化される。）

【0114】

実施例4.1

ターゲット：2.5質量% CのLi₃V₂³⁺(PO₄)₃

11H₂Oを、室温で攪拌しながら3-1-बीカーに挿入した。21.1gのカーボンブラック（Timcal Super P Li, Timcal Deutschland GmbH, D-40212 Düsseldorf, Germany）を水に加えた。カーボンブラックは、水面に浮いた。500mlの水性H₂O₂溶液（30%, Merck GmbH, D-64293 Darmstadt, Germany）を、更に攪拌しながら加えた。カーボンブラックが、水中に分散した。得られた黒色の水性カーボンブラック分散液を、（外部から加熱可能な10lガラス反応器内の）4500mlの水に室温で加えた。得られた混合物を、N₂流（50NL/h）下に60℃に加熱し、そしてこの温度で2時間保持した。60℃に調節されたこの混合物に、262.45gのLiOH*H₂O（57.49% LiOH、6.3Mol Li、Chemetal GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany）を、攪拌しながら加えた。得られた混合物に、363.76gのV₂O₅（99.97%、2Mol V₂O₅、GfE Umwelttechnik GmbH, D-90431 Nurnberg, Germany）をゆっくりと加えた。得られた懸濁液を90℃に加熱した。次に、376.53gのH₃PO₃（98%、4.5Mol P、Fa. Cross Organics, B-2440 Geel, Belgien）を加えた。更に20分攪拌した後、172.94gのH₃PO₄（85%、1.5Mol P、Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze）を加えた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、90℃で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器（タイプ Minor MM, Fa. Niro, Danmark）（入口温度 = 330℃、出口温度 = 106℃）内で、窒素下に乾燥した。

20

30

【0115】

これから得られた50gのグレーブラックのスプレー粉を窒素を流しながら（15NL/h）、実験室回転炉（BASF）内の、連続的に回転する（7rpm）11ークオーツボール内で1時間、目標温度Tまで加熱し、そしてこの温度で1時間保持し、そして次にN₂を流しながら室温まで冷却した。T = 500℃、600℃、700℃及び750℃から得られた粉は、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。解析したC-含有量は、2.5質量%であった。

40

【0116】

実施例4.2

ターゲット：6.5質量% CのLi₃V₂³⁺(PO₄)₃

50

1 l H₂Oを、室温で攪拌しながら3-l-ビーカーに挿入した。56.8 gのカーボンブラック (Timcal Super P Li, Timcal Deutschland GmbH, D-40212 Düsseldorf, Germany) を水に加えた。カーボンブラックは、水面に浮いた。150 mlの水性H₂O₂溶液 (30%, Merck GmbH, D-64293 Darmstadt, Germany) を、更に攪拌しながら加えた。カーボンブラックが、水中に分散した。得られた黒色の水性カーボンブラック分散液を、(外部から加熱可能な10 lガラス反応器内の) 2850 mlの水に室温で加えた。得られた混合物を、N₂流 (50 NL/h) 下に60℃に加熱し、そしてこの温度で2時間保持した。60℃に調節されたこの混合物に、262.45 g LiOH*H₂O (57.49% LiOH、6.3 Mol Li、Chemetal GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany) を、攪拌しながら加えた。得られた混合物に、363.76 g V₂O₅ (99.97%、2 Mol V₂O₅、GfE Umwelttechnik GmbH, D-90431 Nurnberg, Germany) をゆっくりと加えた。得られた懸濁液を90℃に加熱した。次に、351.42 gのH₃PO₃ (98%、4 Mol P、Cross Organics, B-2440 Geel, Belgium) を加えた。更に20分攪拌した後、207.52 gのH₃PO₄ (85%、1.8 Mol P、Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze Germany) を加えた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、90℃で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器 (タイプ Minor MM, Fa. Niro, Denmark) (入口温度=330℃、出口温度=106℃) 内で、窒素下に乾燥した。

10

20

【0117】

これから得られた50 gのグレーブラックのスプレー粉を窒素を流しながら (15 NL/h)、実験室回転炉 (BAS F) 内の、連続的に回転する (7 rpm) 1 l-クォーツボール内で1時間、最終温度T=700℃まで加熱し、そしてこの温度で1時間保持し、そして次にN₂を流しながら室温まで冷却した。これから得られた粉は、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。解析したC-含有量は、6.5質量%であった。

【0118】

実施例4.3

30

ターゲット: 9.5質量% CのLi₃V₂³⁺(PO₄)₃

1 l H₂Oを、室温で攪拌しながら3-l-ビーカーに挿入した。86.8 gのカーボンブラック (Timcal Super P Li, Timcal Deutschland GmbH, D-40212 Düsseldorf, Germany) を水に加えた。カーボンブラックは、水面に浮いた。200 mlの水性H₂O₂溶液 (30%, Merck GmbH, D-64293 Darmstadt, Germany) を、更に攪拌しながら加えた。カーボンブラックが、水中に分散した。得られた黒色の水性カーボンブラック分散液を、(外部から加熱可能な10 lガラス反応器内の) 2800 mlの水に室温で加えた。得られた混合物を、N₂流 (50 NL/h) 下に60℃に加熱し、そしてこの温度で2時間保持した。60℃に調節されたこの混合物に、262.45 g LiOH*H₂O (57.49% LiOH、6.3 Mol Li、Chemetal GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany) を、攪拌しながら加えた。得られた混合物に、363.76 g V₂O₅ (99.97%、2 Mol V₂O₅、GfE Umwelttechnik GmbH, D-90431 Nurnberg, Germany) をゆっくりと加えた。得られた懸濁液を90℃に加熱した。次に、351.42 gのH₃PO₃ (98%、4 Mol P、Cross Organics, B-2440 Geel, Belgium) を加えた。更に20分攪拌した後、207.52 gのH₃PO₄ (85%、1.8 Mol P、Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze) を加えた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、90℃で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器 (タイプ Minor MM, Fa. Niro, Denmark)

40

50

(入口温度 = 330℃、出口温度 = 106℃) 内で、窒素下に乾燥した。

【0119】

これから得られた50gのグレーブラックのスプレー粉を窒素を流しながら(15NL/h)、実験室回転炉(BASF)内の、連続的に回転する(7rpm)1lークオートボール(石英球)内で1時間、最終温度 $T = 700^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、そしてこの温度で1時間保持し、そして次に N_2 を流しながら室温まで冷却した。これから得られた粉は、生成物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャーの $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μm の中位の球サイズを有する球体を有することを示した。解析したC-含有量は、9.5質量%であった。

【0120】

実施例4.4

ターゲット: 13.0質量% Cの $\text{Li}_3\text{V}_2^{3+}(\text{PO}_4)_3$
 11 H_2O を、室温で攪拌しながら3-l-ビーカーに挿入した。122.1gのカーボンブラック(Timcal Super P Li, Timcal Deutschland GmbH, D-40212 Düsseldorf, Germany)を水に加えた。カーボンブラックは、水面に浮いた。250mlの水性 H_2O_2 溶液(30%, Merck GmbH, D-64293 Darmstadt, Germany)を、更に攪拌しながら加えた。カーボンブラックが、水中に分散した。得られた黒色の水性カーボンブラック分散液を、(外部から加熱可能な10lガラス反応器内の)1750mlの水に室温で加えた。得られた混合物を、 N_2 流(50NL/h)下に60℃に加熱し、そしてこの温度で2時間保持した。60℃に調節されたこの混合物に、262.45gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (57.49% LiOH 、6.3Mol Li 、Chemetal GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany)を、攪拌しながら加えた。得られた混合物に、363.76g V_2O_5 (99.97%、2Mol V_2O_5 、GfE Umwelttechnik GmbH, D-90431 Nurnberg, Germany)をゆっくりと加えた。得られた懸濁液を90℃に加熱した。次に、351.42gの H_3PO_3 (98%、4.2Mol P 、Cross Organics, B-2440 Geel, Belgien)を加えた。更に20分攪拌した後、207.52gの H_3PO_4 (85%、1.8Mol P 、Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze Germany)を加えた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、90℃で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器(タイプ Minor MM, Fa. Niro, Danmark)(入口温度 = 330℃、出口温度 = 106℃)内で、窒素下に乾燥した。

【0121】

これから得られた50gのグレーブラックのスプレー粉を窒素を流しながら(15NL/h)、実験室回転炉(BASF)内の、連続的に回転する(7rpm)1lークオートボール(石英球)内で1時間、最終温度 $T = 700^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、そしてこの温度で1時間保持し、そして次に N_2 を流しながら室温まで冷却した。これから得られた粉は、生成物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャーの $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μm の中位の球サイズを有する球体を有することを示した。解析したC-含有量は、13.0質量%であった。

【0122】

実施例5:

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 からの $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
 式: $\text{V}_2\text{O}_5 + 0.5\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{V}_2\text{O}_4 + 0.5\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $3\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_4 + 1\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$

【0123】

6lの H_2O を、 N_2 流(50NL/h)下に、80℃で、外部から加熱可能な10l

ービーカーに挿入した。更なる処理の間、 N_2 流による被覆を維持した。262.45 g の $LiOH \cdot H_2O$ (57.49% $LiOH$ 、6.3 mol Li 、Chemetal GmbH、D-60487 Frankfurt, Germany) を、攪拌しながら加え、そして溶解させて透明で無色の溶液を得た。363.76 g の V_2O_5 (99.97%、2 mol V_2O_5 、GfE Umwelttechnik GmbH、D-90431 Nurnberg, Germany) を加えた。 V_2O_5 が溶解した後、透明で、黄色の溶液が得られた。この溶液に、55.07 g の $N_2H_4 \cdot H_2O$ (99.95%、1.1 mol N_2H_4 、Merck、D-64295 Darmstadt, Germany) を15分間にわたり加えた。この溶液に、167.34 g の H_3PO_3 (98%、2 mol P 、Across Organics, B-2440 Geel, Belgium) を、0.5分間にわたり加えた。461.16 g の H_3PO_4 (85%、4 Mol P , Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze, Germany) を加えた。目視可能な固体を有しない、ダークブルーブラック色の水性混合物が得られた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、90℃で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器(タイプ Minor MM, Fa. Niro, Denmark) (入口温度=330℃、出口温度=106℃) 内で、窒素下に乾燥した。これから得られたスプレー粉は、X線粉回折パターンで、アモルファスの構造を示した。

【0124】

次に、得られた50 g のスプレー粉を窒素を流しながら(15 NL/h)、実験室回転炉(BASF)内の、連続的に回転する(7 rpm) 1 l-クリスタルボール内で1時間、最終温度Tまで加熱し、そしてこの温度で1時間保持し、そして次に N_2 を流しながら室温まで冷却した。

【0125】

700℃の最終温度Tでは、粉は、BET表面積が0.5 m²/gであり、及びX線粉回折パターンが、基本的に、生成物 $Li_3V_2(PO_4)_3$ とイソストラクチャーの $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

【0126】

実施例6:

$LiOH \cdot H_2O$ 、 V_2O_5 、 $C_6H_{12}O_6$ (グルコース)、 H_3PO_3 、 H_3PO_4 からの $Li_3V_2(PO_4)_3$

式: $V_2O_5 + C_6H_{12}O_6$ (グルコース) → “ V_2O_4 ” + “酸化されたグルコース”

$3 LiOH \cdot H_2O + “V_2O_4” + 1 H_3PO_3 + 2 H_3PO_4 = Li_3V_2(PO_4)_3 + 9 H_2O$

【0127】

6 lの水を、 N_2 流(50 NL/h)下に、80℃で、外部から加熱可能な10 l-ビーカーに挿入した。更なる処理の間、 N_2 流による被覆を維持した。262.45 g の $LiOH \cdot H_2O$ (57.49% $LiOH$ 、6.3 mol Li 、Chemetal GmbH、D-60487 Frankfurt, Germany) を、攪拌しながら加え、そして溶解させて透明で無色の溶液を得た。363.76 g の V_2O_5 (99.97%、2 mol V_2O_5 、GfE Umwelttechnik GmbH、D-90431 Nurnberg, Germany) を加えた。 V_2O_5 が溶解した後、透明で、黄色の溶液が得られた。この溶液に、217.99 g の $C_6H_{12}O_6$ (グルコース、99.9%、1.1 mol $C_6H_{12}O_6$ 、Carl Roth GmbH & Co., 76185 Karlsruhe, Germany) を15分間にわたり加えた。この溶液に、167.34 g の H_3PO_3 (98%、2 mol P 、Across Organics, B-2440 Geel, Belgium) を、0.5分間にわたり加えた。461.16 g の H_3PO_4 (85%、4 Mol P , Fa. Riedel-de-Haen, D-30926 Seelze, Germany) を加えた。目視可能な固体を有しない、ダークブルー

ーブラック色の水性混合物が得られた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、 90°C で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器（タイプ Minor MM, Fa. Niro, Denmark）（入口温度 $=330^{\circ}\text{C}$ 、出口温度 $=106^{\circ}\text{C}$ ）内で、窒素下にスプレー乾燥した。これから得られたダークグレーのスプレー粉は、XRD-粉ダイヤグラムで、アモルファスの構造を示した。

【0128】

次に、得られた50gのスプレー粉を窒素を流しながら（ 15NL/h ）、実験室回転炉（BAS F）内の、連続的に回転する（ 7rpm ）1l-クリスタルボール内で1時間、最終温度Tまで加熱し、そしてこの温度で1時間保持し、そして次に N_2 を流しながら室温まで冷却した。

10

【0129】

700°C の最終温度Tでは、粉は、BET表面積が $0.8\text{m}^2/\text{g}$ であり、及びX線粉回折パターンが、基本的に、生成物 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とイソストラクチャーの $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ の単相構造を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約 $30\mu\text{m}$ の中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

【0130】

実施例7：

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 V_2O_5 、 H_3PO_3 （“化学量論”）からの $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$



20

可能な反応経路：



【0131】

6lの水を、 N_2 流（ 50NL/h ）下に、 85°C で、外部から加熱可能な10l-ガラス反応器に挿入した。更なる処理の間、 N_2 流による被覆を維持した。262.45gの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （57.49% LiOH 、6.3mol Li 、Chemetal GmbH, D-60487 Frankfurt, Germany）を、攪拌しながら加え、そして溶解させて透明で無色の溶液を得た。363.76gの V_2O_5 （99.97%、2mol V_2O_5 、GfE Umwelttechnik GmbH, D-90431 Nurnberg, Germany）を加えた。 V_2O_5 が溶解した後、透明で、黄色の溶液が得られた。この溶液に、502.04gの H_3PO_3 （98%、6mol P 、Acros Organics, B-2440 Geel, Belgium）を、3分間にわたり加えた。目視可能な固体を有しない、ダークブルーブラック色の水性混合物が得られた。得られた水性混合物を窒素を流しながら、 90°C で16時間、攪拌した。次に溶液を、スプレー乾燥器（タイプ Minor MM, Fa. Niro, Denmark）（入口温度 $=330^{\circ}\text{C}$ 、出口温度 $=106^{\circ}\text{C}$ ）内で、窒素下にスプレー乾燥した。これから得られたダークグレーのスプレー粉は、X線粉回折パターンで、（図1に類似）アモルファスの構造を示した。

30

【0132】

40

次に、得られた50gのスプレー粉を窒素を流しながら（ 15NL/h ）、実験室回転炉（BAS F）内の、連続的に回転する（ 7rpm ）1l-クリスタルボール内で1時間、最終温度Tまで加熱し、そしてこの温度で1時間保持し、そして次に N_2 を流しながら室温まで冷却した。

【0133】

実施例7.1

400°C の最終温度Tでは、粉は、BET表面積が $0.7\text{m}^2/\text{g}$ であり、及びX線粉回折パターンは、基本的に、X線アモルファス構造（図1に類似）を示した。化学分析は、 $\text{Li}_{3.1}\text{V}_2(\text{PO}_4)_{3.0}$ の組成を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約 $30\mu\text{m}$ の中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

50

【0134】

実施例 7. 2

500℃の最終温度Tでは、粉は、BET表面積が7.7 m²/gであり、及びX線粉回折パターンは、基本的に、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を示した。化学分析は、Li_{3.1}V₂(PO₄)_{3.0}の組成を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

【0135】

実施例 7. 3

600℃の最終温度Tでは、粉は、BET表面積が3.7 m²/gであり、及びX線粉回折パターンは、基本的に、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を示した。化学分析は、Li_{3.1}V₂(PO₄)_{3.0}の組成を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

10

【0136】

実施例 7. 4

700℃の最終温度Tでは、粉は、BET表面積が1.0 m²/gであり、及びX線粉回折パターンは、基本的に、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を示した。化学分析は、Li_{3.1}V₂(PO₄)_{3.0}の組成を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

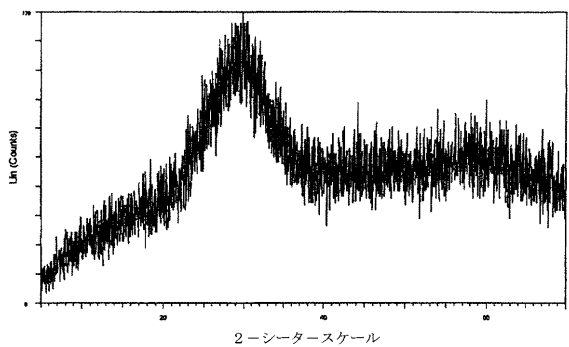
20

【0137】

実施例 7. 5

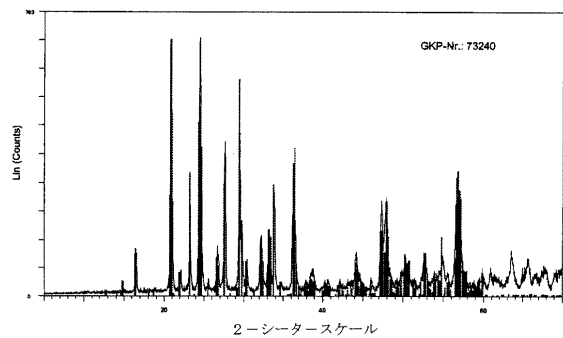
750℃の最終温度Tでは、粉は、BET表面積が0.4 m²/gであり、及びX線粉回折パターンは、基本的に、生成物Li₃V₂(PO₄)₃とイソストラクチャーのLi₃Fe₂(PO₄)₃の単相構造を示した。化学分析は、Li_{3.1}V₂(PO₄)_{3.0}の組成を示した。走査電子顕微鏡は、粉は、約30 μmの中位の球サイズを有する球体を有することを示した。

【図 1】



File: Ps21972.raw - ステップ : 0.020 ステップタイム : 3.6秒 温度 : 25℃ (室温) アノード : Cu

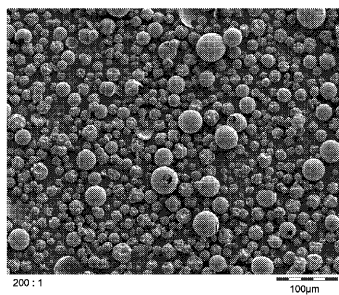
【図 2】



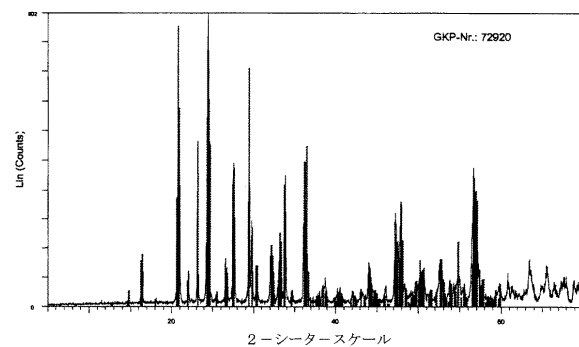
File: Ps22035.raw - ステップ : 0.020 ステップタイム : 3.6秒 温度 : 25℃ (室温) アノード : Cu
01-078-1106 (*) - リチウム鉄ホスフェート $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ - Monoclinic

【図 3】

Fig. 3



【図 4】



File: Ps21965.raw - ステップ : 0.020 ステップタイム : 3.6秒 温度 : 25℃ (室温) アノード : Cu
01-078-1106 (*) - リチウム鉄ホスフェート $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ に類似した構造 - Monoclinic

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/062428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B25/45 H01M4/58

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 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 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.
X	US 6 203 946 B1 (BARKER JEREMY [US] ET AL) 20 March 2001 (2001-03-20) column 2, lines 36-39 column 5, line 29 - column 9, line 52	5-7, 12-14
A	figure 6; examples 1,2	1-4,8-11
A	S. PATOUX, C. WURM, M. MORCLETTE, G. ROUSSE, C. MASQUELIER: "A comparative structural and electrochemical study of monoclinic Li3Fe2(P04)3 and Li3V2(P04)3" JOURNAL OF POWDER SOURCES, vol. 119-121, 1 June 2003 (2003-06-01), pages 278-284, XP002540144 cited in the application page 279, paragraph 2	1-4,8-11

-/--

☒ 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.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 August 2009

Date of mailing of the international search report

27/08/2009

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

Lecerf, Nicolas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/062428

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	C. WURM, M. MORCRETTE, G. ROUSSE, L. DUPONT, C. MASQUELIER: "Lithium insertion/extraction into/from LiMX ₂ O ₇ compositions (M=Fe,V; X=P,As) prepared via a solution method" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 14, 18 May 2002 (2002-05-18), pages 2701-2710, XP002540145 cited in the application page 2702, paragraph II - page 2704, paragraph IV -----	1-14
A	JP 2005 108681 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 21 April 2005 (2005-04-21) abstract -----	1-14
A	EP 1 391 424 A (VALENCE TECHNOLOGY INC [US]) 25 February 2004 (2004-02-25) examples 1-10 -----	1-14
A	WO 02/27824 A (HYDRO QUEBEC [CA]; ARMAND MICHEL [CA]; GAUTHIER MICHEL [CA]; MAGNAN JE) 4 April 2002 (2002-04-04) examples 1-10 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/062428

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6203946	B1	20-03-2001	NONE
JP 2005108681	A	21-04-2005	NONE
EP 1391424	A	25-02-2004	NONE
WO 0227824	A	04-04-2002	AU 9356801 A 08-04-2002
			AU 9356901 A 08-04-2002
			WO 0227823 A1 04-04-2002
			CA 2320661 A1 26-03-2002
			CA 2422446 A1 04-04-2002
			CA 2423129 A1 04-04-2002
			CN 1478310 A 25-02-2004
			CN 101453020 A 10-06-2009
			EP 1325525 A1 09-07-2003
			EP 1325526 A1 09-07-2003
			JP 2004509447 T 25-03-2004
			JP 2004509058 T 25-03-2004
			KR 20030045791 A 11-06-2003
			US 2004033360 A1 19-02-2004
			US 2004086445 A1 06-05-2004
			US 2007134554 A1 14-06-2007

フロントページの続き

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, 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, AO, 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, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 ロバーツ, ブライアン

アメリカ合衆国、オハイオ州、44121、サウス ユークリッド、ドーシュ ロード、1094

(72)発明者 ラムベルト, ヨルダン

ドイツ、67063、ルートヴィヒスハーフェン、ロイシュナーシュトラッセ、42

(72)発明者 ブラムニク, キリル

ドイツ、69221、ドセンハイム、アンネーフランクーシュトラッセ、3アー

Fターム(参考) 5H050 AA19 BA16 BA17 CA01 DA10 EA08 EA09 EA10 EA23 FA17

GA02 GA10 HA02 HA14

【要約の続き】

なくとも1種の化合物に酸化される、少なくとも1種の還元剤を含む、基本的に水性の混合物を提供し、乾燥させ、か焼することによって製造する方法に関する。

【選択図】 なし