

(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2012-506360

(P2012-506360A)

(43) 公表日 平成24年3月15日(2012.3.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 25/45 (2006.01)	CO1B 25/45 Z	4G002
CO1B 25/455 (2006.01)	CO1B 25/455	4G048
CO1G 49/00 (2006.01)	CO1G 49/00 A	
CO1G 51/00 (2006.01)	CO1G 51/00 C	
CO1G 53/00 (2006.01)	CO1G 53/00 A	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 39 頁)		

(21) 出願番号	特願2011-532694 (P2011-532694)	(71) 出願人	506369944
(86) (22) 出願日	平成21年10月23日 (2009.10.23)		サントル ナスィオナル ド ラ ルシェ
(85) 翻訳文提出日	平成23年6月27日 (2011.6.27)		ルシュ スィアンティフィク
(86) 国際出願番号	PCT/FR2009/052038		フランス国 エフ75016 パリ、リュ
(87) 国際公開番号	W02010/046608		ミシエル アンジェ、3
(87) 国際公開日	平成22年4月29日 (2010.4.29)	(71) 出願人	510252782
(31) 優先権主張番号	0805875		ユニベルシテ・ド・ピカルディ・ジュール
(32) 優先日	平成20年10月23日 (2008.10.23)		・ヴェルヌ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		UNIVERSITE DE PICAR
(31) 優先権主張番号	0953529		DIE JULES VERNE
(32) 優先日	平成21年5月28日 (2009.5.28)		フランス国エフ80039アミヤン、リュ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		・ド・セント・ルー33
(31) 優先権主張番号	0955233		33 rue de Saint Leu
(32) 優先日	平成21年7月27日 (2009.7.27)		, F-80039 Amiens, Fra
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		nce
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 無機化合物の製造方法

(57) 【要約】

本発明は、式 (I) $A_a M_m (Y O_4)_y Z_z$ の化合物に関するものであり、ここで、Aは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ドーパント元素及び欠落から選択される少なくとも1種の元素であり、Mは $(T_{1-t} T'_t)$ であり、Tは1種以上の遷移金属であり、T'はMg、Ca、Al及び希土類元素から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq t < 1$ であり、Yは、S、Se、P、As、Si、Ge及びAlから選択される少なくとも1種の元素であり、Zは、F、O及びOHから選択される少なくとも1種の成分であり、a、m、y及びzは、式 (I) の無機酸化物の電気的中性に関連するものであり、 $a \geq 0$ 、 $m > 0$ 、 $y > 0$ 、 $z \geq 0$ である。この化合物 (I) は、これらの構成成分の先駆物質から、次の工程：該先駆物質を、陽イオン及び陰イオンから形成された、それらの電荷が平衡した1種以上のイオン液体を含む支持液体に分散させて、該先駆物質の該液体への懸濁液を得る工程、該懸濁液を25～380℃の温度にまで加熱する工程、該イオン液体と、該先駆物質間の反応により得られた式 (I) の無機酸化物とを分離する工程を含む方法によって得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) $A_a M_m (Y O_4)_y Z_z$ (I) の無機酸化物

(式中：

- ・ A は、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ドーパント元素及び欠落 (lacune) から選択される少なくとも 1 種の元素を表し；
- ・ M は $(T_{1-t} T'_{t'})$ を表し、T は 1 種以上の遷移金属を表し、T' は Mg、Ca、Al 及び希土類元素から選択される少なくとも 1 種の元素を表し、 $0 \leq t < 1$ であり；
- ・ Y は、S、Se、P、As、Si、Ge 及び Al から選択される少なくとも 1 種の元素を表し；
- ・ Z は、F、O 及び OH から選択される少なくとも 1 種の成分を表し；
- ・ a、m、y 及び z は化学両論係数であり、かつ、実数、ゼロ又は正数であるが、ただし次の条件を満たすものとする：

* a、m、t、y 及び z は、式 (I) の無機酸化物の電気的中性に関連するものであり、

* $a \geq 0$ ； $m > 0$ ； $y > 0$

* $z \geq 0$

である。)

を、式 (I) の無機酸化物の構成成分の先駆物質から出発して製造するための方法であって、次の工程：

(i) 該先駆物質を、陽イオン及び陰イオンから形成された、それらの電荷が平衡した 1 種以上のイオン液体を含む支持液体に分散させて、該先駆物質の該液体への懸濁液を得、

(ii) 該懸濁液を $25 \sim 380^\circ\text{C}$ の温度にまで加熱し、

(iii) 該イオン液体と、該先駆物質間の反応により得られた式 (I) の無機酸化物とを分離することを含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記アルカリ金属又はアルカリ土類金属 A の先駆物質が、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、過酸化物及び硝酸塩などの熱不安定性陰イオンの塩；酢酸塩及び蟻酸塩などの揮発性有機酸の塩；蔞酸塩、マロン酸塩及びクエン酸塩などの、加熱されると分解し得る酸の塩から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記先駆物質が Li_2CO_3 、 $LiHCO_3$ 、 $LiOH$ 、 Li_2O_2 、 $LiNO_3$ 、 $LiCH_3CO_2$ 、 $LiCHO_2$ 、 $Li_2C_2O_4$ 、 $Li_3C_6H_5O_7$ 、 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 、 Na_2O_2 、 $NaNNO_3$ 、 $NaCH_3CO_2$ 、 $NaCHO_2$ 、 $Na_2C_2O_4$ 、 $Na_3C_6H_5O_7$ 、 K_2CO_3 、 KOH 、 K_2O_2 、 KO_2KNO_3 、 KCH_3CO_2 、 $KCHO_2$ 、 $K_2C_2O_4$ 、 $K_3C_6H_5O_7$ 及びそれらの水和物から選択されることを特徴とする、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記遷移金属 M 及び希土類元素の先駆物質が揮発性無機酸の塩、すなわち硝酸塩及び炭酸塩、揮発性有機酸の塩、すなわち酢酸塩及び蟻酸塩、加熱されると分解し得る酸の塩、すなわち蔞酸塩、マロン酸塩及びクエン酸塩、並びに無機酸の塩、すなわち硫酸塩、塩化物及び臭化物から選択されることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記オキシアニオン YO_4 の先駆物質が、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 などの対応する酸；熱不安定性アンモニウム、アミン、イミダゾール又はピリミジン塩、例えば NH_4HSO_4 、 $(NH_4)_2SO_4$ 、 NH_4HSeO_4 、 $(NH_4)_2SeO_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 、 $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $NH_4H_2AsO_4$ 又は $(NH_4)_2HASO_4$ ；ナノメートル SiO_2 又は GeO_2 の形態の珪素又はゲルマニウム誘導体； $(R^3O)_4Si$ 及び $(R^3O)_4Ge$ 又は重合体 $-Si[OR_3]_2-$ (ここで $0 \leq p \leq 10^4$ であり、 R^3 は好ましくは 1～10 個の炭素

10

20

30

40

50

原子を含有するアルキル又はアルキルオキシアルキル基を表す。)などのテトラアルコキシシラン又はゲルマン誘導体から選択されることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】

前記オキシアニオン先駆物質が AHSO_4 、 A_2SO_4 、 AHSeO_4 、 A_2SeO_4 、 AH_2PO_4 、 A_2HPO_4 、 A_3PO_4 、 AH_2AsO_4 、 A_2HASO_4 、 A_3AsO_4 、 A_4SiO_4 、 A_4GeO_4 、 A_2SiO_3 、 A_2GeO_3 及び $\text{M}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$ （ここでAはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表す。）から選択されることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】

前記オキシアニオン先駆物質が LiHSO_4 、 Li_2SO_4 、 LiH_2PO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$ から選択されることを特徴とする、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

前記工程(i)の間に前記イオン液体中に存在する先駆物質の量が0.01質量%～85質量%であることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】

前記式(I)の酸化物が、磷酸塩 $\text{A}_a\text{M}_m\text{PO}_4$ 、フルオロ磷酸塩 $\text{A}_a\text{M}_m\text{PO}_4\text{F}$ 又は $\text{MP}\text{O}_4\text{F}$ 、フルオロ硫酸塩 $\text{A}_a\text{M}_m\text{SO}_4\text{F}$ 、かんらん石構造の珪酸塩 $\text{Fe}_{2-x-z}\text{Mn}_x\text{Mg}_w\text{SiO}_4$ ($0 \leq x, w \leq 2$)、リチウムとの混合珪酸塩 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x'-w'}\text{Mn}_x'\text{Mg}_{w'}\text{SiO}_4$ ($0 \leq x', w' \leq 1$)、硫酸塩、珪磷酸塩、ホスホ硫酸塩、珪硫酸塩及びホスホ珪硫酸塩から選択されることを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載の方法。

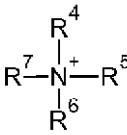
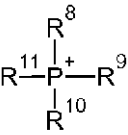
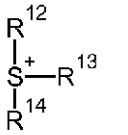
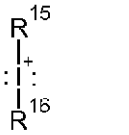
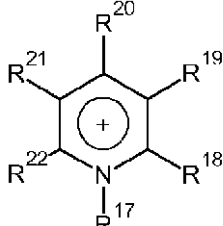
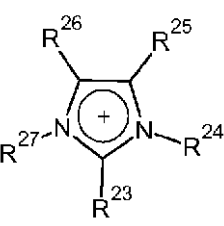
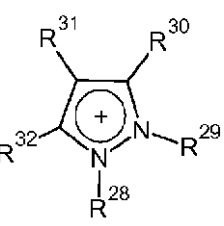
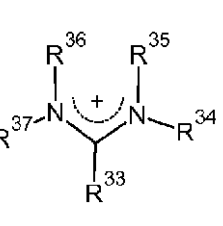
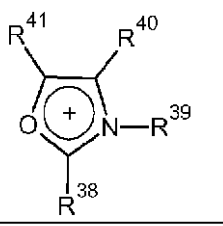
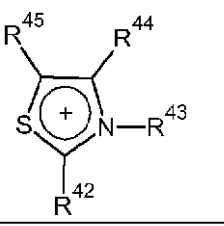
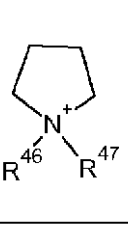
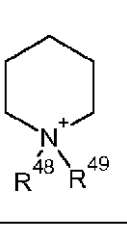
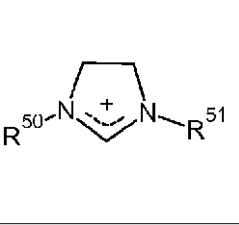
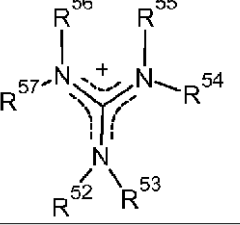
【請求項10】

前記イオン液体の陽イオンが次式の陽イオン：

10

20

【表 1】

(式中：

・ $R^4 \sim R^{17}$ 、 R^{27} 、 R^{24} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{37} 、 R^{34} 、 R^{39} 、 R^{43} 及び $R^{46} \sim R^{57}$ は、互いに独立に、 $C_1 - C_{24}$ アルキル、 $C_1 - C_{24}$ アリールアルキル又は $(C_1 - C_{24})$ アルキルアリール基を表し；

・ 基 $R^{18} \sim R^{22}$ 、 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 $R^{30} \sim R^{33}$ 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{38} 、 $R^{40} \sim R^{42}$ 、 R^{44} 及び R^{45} は、水素原子、 $C_1 - C_{24}$ アルキル基、アリール基、 $C_1 - C_{24}$ オキサアルキル基又は基 $[(CH)_2]_m Q$ （ここで、 Q は、 OH 、 CN 、 $C(=O)OR^{58}$ 、 $C(=O)NR^{59}R^{60}$ 、 $NR^{61}R^{62}$ 又は1-イミダゾイル、3-イミダゾイル若しくは4-イミダゾイル基を表し、 m は、0～12の正の整数である。）を表し；

・ また、基 $R^8 \sim R^{16}$ は $(C_1 - C_{20})$ アルキルアリール基又は基 $NR^{63}R^{64}$ を表すことができ、

・ $R^{58} \sim R^{64}$ は、互いに独立に、水素原子又は $C_1 - C_{20}$ アルキル、アリール又は $C_1 - C_{20}$ オキサアルキル基を表す。）

から選択されることを特徴とする、請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】

前記イオン液体の陰イオンが、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 RSO_3^- 、 $ROSO_3^-$ 、 $[RPO_2]^-$ 、 $[R(R'O)PO_2]^-$ 、 $[(RO)_2PO_2]^-$ 、 BF_4^- 、 $R_fBF_3^-$ 、 PF_6^- 、 $R_fPF_5^-$ 、 $(R_f)_2PF_4^-$ 、 $(R_f)_3PF_3^-$ 、 $R_fCO_2^-$ 、 $R_fSO_3^-$ 、 $[(R_fSO_2)_2N]^-$ 、 $[(R_fSO_2)_2CH]^-$ 、 $[(R_fSO_2)_2C(CN)]^-$ 、 $[R_fSO_2C(CN)_2]^-$ 、 $[(R_fSO_2)_3C]^-$ 、 $N(CN)_2^-$ 、 $C(CN)_3^-$ 、 $[(C_2O_4)_2B]^-$

(式中：

・ R 及び R' は、同一のもの又は異なるものであってよく、 $C_1 - C_{24}$ アルキル、アリール

又は (C_1-C_{24}) アルキルアリール基を表し、

・ R_f は、 $C_n F_{2n+1}$ (ここで $0 \leq n \leq 8$)、 $C F_3 O C F_2$ 、 $H C F_2 C F_2$ 及び $C_6 F_5$ から選択されるフルオロ基である。)

から選択されることを特徴とする、請求項 1～10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

前記イオン液体が糖類などの単炭水化物及びデンプン及びセルロースなどの重合炭水化物から選択される 1 種以上の炭素先駆物質を含有することを特徴とする、請求項 1～11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

前記加熱工程 (ii) を、 $380^\circ C$ を超えて続行することを特徴とする、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 14】

前記加熱工程 (ii) を不活性雰囲気下において大気圧で実施することを特徴とする、請求項 1～13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

前記加熱工程 (ii) の所要時間が 10 分～200 時間の範囲にあることを特徴とする、請求項 1～14 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粉末状の無機化合物をイオン液体媒体中において低温度で製造するための新規な方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来技術

粉末状の材料は、それが無機であるか、有機であるか又は有機金属であるかを問わず、特にそのままで使用されるセラミックとして若しくは焼結を対象としたセラミックとして、又はデータ保存用の磁性材料、ディスプレイ装置の顔料及び蛍光材料、又は電極部品、特にリチウム電池としての用途に極めて有益である。

【0003】

これらの材料は、一般にセラミック方法又はソルボサーマル方法に従って製造される。

【0004】

セラミック方法によれば、最終生成物の先駆物質は、原子、イオン又は供給結合種 (SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} など) を拡散させ、かつ、揮発性物質を除去することのできる温度で処理される。

【0005】

また、使用される高温は、対応成分源 (アルコキシド) としての役割を果たした又は特にポリ酸 (酒石酸、クエン酸など) とポリアルコールとを接触させた状態にする方法において粒子の成長を阻害するためのゲル化剤として (ゾルーゲル法) の役割を果たした有機種の熱分解ももたらす。そのため、粉末は、酸化性、中性又は還元性雰囲気下で形成される。このタイプの反応を $450^\circ C$ よりも低い温度で実行することができることは滅多にない。この温度よりも低いと、先駆物質は不完全にしか反応しない及び／又は不十分にしか反応しないからである。これよりも高い温度では、酸化物又は弗化物の状態のアルカリ成分 (Li 、 Na 、 K) が揮発するという問題が起こる。これは、予想された化学両論性を変化させる。これらのセラミック方法は、エネルギー的に高価である。セラミック方法の別の欠点は、得られる粉末の多分散性である。

【0006】

これらのセラミック方法の欠点を考えると、ソルボサーマル方法、特に熱水方法を使用することが好ましい。これは、液体媒体中において常圧で又はオートクレーブ内で沈殿させる方法である。液体媒体中での沈殿方法はエネルギー的に安価であり、核生成～成長現

10

20

30

40

50

象が制御されると、この方法によって非常に狭いサイズ分布が得られる。しかし、これらのソルボサーマル方法には、最終生成物の組成に含まれる成分の先駆物質を利用可能な可溶性の状態にすることが必要である。さらに、これらのソルボサーマル方法は、再処理が必要な反応副生成物を生成する。これら2つの要因、かなりの生産コスト増をもたらす。

【0007】

沈殿反応のほとんどは、温度又はpHに応じて試薬の溶解度を変化させることを要する。多くの金属系化合物は、それらの先駆物質を反応支持液体に導入し、続いて塩基性化合物を添加し、そしてそれらを放置して熟成させる（オズワルド熟成）ことによって得られ、この方法は、温度を上昇させることによって促進される。また、温度を上昇させると、ソルバントスコピック（solvantoscopic）相を脱溶媒和し、そして次のタイプの重縮合反応を行うことも可能になる：

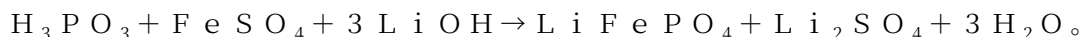


【0008】

この方法の欠点は、核生成工程の制御なしには、塩基性pH値で不溶性の塩や関連する金属の水酸化物の沈殿が急速に又はさらには直ちに形成されることである。別の欠点は、その化合物や金属酸化物が大気中酸素により急速に酸化される可能性があることである（とはいえ、対応する溶解性の塩は、酸性又は中性の媒体中では空気に対して安定である）。この問題は、鉄^{II}、ニッケル^{II}、コバルト^{II}、チタン^{II/III}、セリウム^{III}及びテルビウム^{III}化合物について特に懸念される。これは、最終的な化学両論性、色合い及び磁気特性の変化をもたらすのみならず、電極材料については、バルクキャパシタンスの低下及び／又は金属イオンの電解質への放出をもたらす。これらの現象は、全て、再現可能な合成にとって有害であり、かつ、特に溶媒の完全な脱気を要する不活性雰囲気下での作業を必要にする。さらに、液体媒体中でこれらを合成することについて、添加される塩基は、最終生成物の純度基準を満足すると同時に異物である陽イオンの混入を防がなければならないため、高価になる場合が多い。

【0009】

燐酸リチウム鉄 $LiFePO_4$ の熱水合成がソルボサーマル合成の重要な例である。これは次の反応スキームに従って実施される：



【0010】

この合成には3当量の水酸化リチウム（LiOH）が必要であるが、これは高価な化合物である。そのため、廃液としてそれ自体放出することのできない希釈溶液を再循環させ、そしてこれを含有する物質を純粋なLiOHに再転化させる必要があるが、これは、エネルギー及び試薬の観点から高価である。LiOHのいくらかをNaOHやKOHに置換することも想定されてきたが、 $LiFePO_4$ 相がナトリウム又はカリウムでそれぞれ汚染されてしまう。さらに、塩基性媒体中で沈殿する $Fe(OH)_2$ は、大気中酸素による酸化に対して極めて反応性が高く、その結果、最終生成物の $LiFePO_4$ が3価の鉄で汚染される。

【0011】

ソルボサーマル方法の別の欠点は、使用する溶媒の酸-塩基又は酸化還元安定性の範囲が制限されることである。特に水は、14のpH域及び25℃で1.3Vの酸化還元窓に制限される（これは温度と共に減少する）。有機溶媒にも同じような欠点がある。というのは、有機溶媒の可溶化特性は、極性基[OH、CONH₂、CON(H)R]の存在、つまり、その酸-塩基及びレドックスの制限が水と同様である不安定水素の存在でしか獲得されないからである。

【0012】

イオン液体（IL）は、定義によれば融点が $\leq 100^\circ\text{C}$ の塩である。無機誘導体（例えばNaCl、 $T_F = 801^\circ\text{C}$ ）とは明らかに一線を画する低い融点（ T_F ）を得るために、有機陽イオン及び陰イオンが使用される。正電荷は、一般に、「イウム」陽イオン、例えばアンモニウム、ホスホニウム、スルホニウム、ピリジニウム及びイミダゾリウム陽イオ

10

20

30

40

50

ンが保持する。負電荷は、非局在化電荷を有する陰イオン、例えば BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ が保持する。これらの化合物は、高温 ($\geq 300^\circ\text{C}$) で安定であり、この温度まで蒸気圧を有しておらず、しかも酸化還元安定性の範囲が大きい (およそ $3\sim 4\text{ V}$)。これらは、別個の分子又は重合体の形態の多くの有機化合物に対して良好な溶媒である。金属塩は、格子エネルギーが非常に低い場合には、イオン液体へのかなりの溶解度を示す。例えば、上記陰イオン BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ の塩、特にリチウム塩であり、これらは、電気化学、電池又はスーパーキャパシタにとって興味深いものである。しかし、これらの塩は、粉末を製造するためのどのような化学的方法にも価値のないものである。というのは、これらの塩は、コストが高く、生成するのが困難であり、また全ての極性溶媒への溶解度が極めて高く、しかも吸湿性が極めて高いからである。一方、調合化学において一般的に使用される塩、例えば塩化物及びさらには電荷が ≥ 2 の陰イオン塩、例えば SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ は、ごくわずかのイオン液体への溶解度を示す。近年では、イオン液体は、ゼオライト及び MOF (金属有機骨格) などの有機/無機成分によるメソ多孔性材料の合成用の溶媒及びマトリックスとして使用されてきた (Parham E. R. 外, Acc. Chem. Res., 2007, 40 (10), 1005-1013; Lin Z 外, Dalton Trans., 2008, 3989-3994)。

10

【0013】

DE-10 2006 011754号には、イオン液体を、導電性又は半導電性酸化物、特に Sn、In、Zn 又は Bi の酸化物 (該酸化物は随意にドーピングされている) の合成用の液体担体として使用することが記載されている。この方法は、先駆物質をイオン液体及び共溶媒を含有する液体相に導入し、共溶媒を加熱により除去し、続いてこの分散液を真空下でマイクロ波により処理して酸化物結晶の粒子を得ることからなる。しかし、この方法では、先駆物質は、これらが溶解できる及び/又は混和できる液体である共溶媒と接触した状態に置かれる。続いて、先駆物質は互いに反応して直ちに所望の酸化物を形成するが、その反応速度は、粒子の成長を制御することを可能にしない。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0014】

【非特許文献1】Parham E. R. 外, Acc. Chem. Res., 2007, 40 (10), 1005-1013

30

【非特許文献2】Lin Z 外, Dalton Trans., 2008, 3989-3994

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明

本発明の目的は、従来の粉末の製造方法の欠点を、エネルギー及び出発原料の点で経済的であり、かつ、均質な粒子を得るのを可能にすると同時に空気と反応しやすい試剤の酸化という現象を回避することを可能にする、複合無機酸化物の製造方法を提案することによって克服することである。

40

【0016】

この目的は、本発明の主題である方法によって達成される。特に、驚くべきことに、複合酸化物又はポリ陰イオン性化合物を、イオン液体を含む液状担体中において、該液状担体への溶解性がほとんど又は全くない先駆物質から、該先駆物質を低温 (イオン液体のほとんどが熱的に安定な 300°C 近辺の温度範囲)、すなわち従来のセラミック方法により使用される温度よりも著しく低い温度で反応させることによって製造して、制御された粒度分布、特にナノメートルサイズの粉末であって、該反応の廃液及び担体イオン液体をリサイクルするように反応媒体からの分離が特に容易な粉末を得ることができることが分かった。さらに、該方法は、*ex situ* 脱水によって自動酸化現象が誘導される先駆物

50

質、特に鉄塩に対しても、無水物質よりもさほど高価ではなく、かつ、取り扱いが容易な水和出発原料を使用することを可能にする。さらに、イオン液体を使用する本発明の方法は、200℃よりも低い温度で、所定の酸化物、オキシ弗化物、ポリ陰イオン性化合物及び還元可能な Fe^{3+} 又は Mn^{3+} などの遷移元素の化合物を電気化学的に成長させることを可能にする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明の主題の一つは、式 (I) の無機化合物： $\text{A}_a\text{M}_m(\text{YO}_4)_y\text{Z}_z$ (I)

(式中：

・Aは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ドーパント元素及び欠落 (lacune) から選択される少なくとも1種の成分を表し；

・Mは $(\text{T}_{1-t}\text{T}'_t)$ を表し、Tは1種以上の遷移金属を表し、T'はMg、Ca、Al及び希土類元素から選択される少なくとも1種の元素を表し、 $0 \leq t < 1$ であり；

・Yは、S、Se、P、As、Si、Ge及びAlから選択される少なくとも1種の元素を表し；

・Zは、F、O及びOHから選択される少なくとも1種の元素を表し；

・a、m、y及びzは化学両論係数であり、かつ、実数、ゼロ又は正数であるが、ただし次の条件を満たすものとする：

* a、m、t、y及びzは、式 (I) の無機酸化物の電気的中性に関連するものであり

、

* $a \geq 0$; $m > 0$; $y > 0$

* $z \geq 0$ 。

を、式 (I) の無機酸化物の構成成分の先駆物質から出発して製造するための方法であって、

(i) 該先駆物質を、陽イオン及び陰イオンから形成された、それらの電荷が平衡した1種以上のイオン液体を含む支持液体に分散させて、該先駆物質の該液体への分散液を得、

(ii) 該懸濁液を25～380℃の温度にまで加熱し、

(iii) 該イオン液体と、該先駆物質間の反応により得られた式 (I) の無機酸化物とを分離すること

を含むことを特徴とする方法である。

【0018】

工程 (i) においては、式 (I) の目標の化合物中に見出される成分のうちの1種のみをそれぞれ含有する先駆物質を使用することが可能である。また、式 (I) の無機酸化物中に見出される成分の少なくとも2種を含有する先駆物質を使用することも可能である。

【0019】

アルカリ金属又はアルカリ土類金属Aの先駆物質は、熱に不安定な陰イオンの塩、例えば炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物、過酸化物、硝酸塩；酢酸塩及び蟻酸塩などの揮発性有機酸の塩；蔞酸塩、マロン酸塩及びクエン酸塩などの加熱により分解することのできる酸の塩から選択できる。このような先駆物質のなかでは、特に、例えば、 Li_2CO_3 、 LiHCO_3 、 LiOH 、 Li_2O_2 、 LiNO_3 、 LiCH_3CO_2 、 LiCHO_2 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 Na_2O_2 、 NaNO_3 、 NaCH_3CO_2 、 NaCHO_2 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 、 K_2CO_3 、 KOH 、 K_2O_2 、 KO_2 、 KNO_3 、 KCH_3CO_2 、 KCHO_2 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{K}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 及びそれらの水和物が挙げられる。

【0020】

遷移金属M及び希土類元素の先駆物質は、硝酸塩及び炭酸塩などの揮発性無機酸の塩、酢酸塩及び蟻酸塩などの揮発性有機酸の塩、並びに蔞酸塩、マロン酸塩及びクエン酸塩などの加熱により分解することのできる酸の塩から選択できる。経済的な観点から非常に興味深いことに、それらの物質は、従来の無機酸の塩、例えば硫酸塩、塩化物及び臭化物からも選択できる。後者の場合には、反応媒体は、工程 (ii) の後に、式 (I) の所望の複

10

20

30

40

50

合酸化物（１種以上）以外の反応生成物、熱水に可溶でかつ該方法の工程（iii）で容易に分離できる特に可溶性塩化物又は硫酸塩（特にアルカリ金属の）を含有する。

【００２１】

遷移金属M及び希土類元素の先駆物質のなかで、特に言及できる例としては、次のものが挙げられる：

・ TiCl_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 、 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ 及び $\text{Ti}(\text{NR}^2)_4$ （ここで、 R^1 基のそれぞれ又は R^2 基のそれぞれは、互いに独立して、好ましくは１～１０個の炭素原子を有するアルキル基を表す。）；

・ FeCl_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 及び $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 並びにそれらの水和物；

・ FeCl_2 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ （特に LiFePO_4 及びその固溶体の製造について）及びそれらの水和物；

・ MnCl_2 、 MnSO_4 、 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 及びそれらの水和物（特に LiMnPO_4 、 LiMnBO_3 及びそれらの固溶体の製造について）；

・ CoCl_2 、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 及びそれらの水和物；

・ NiCl_2 、 NiSO_4 、 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 及びそれらの水和物；

・ CrCl_3 、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 及びそれらの水和物；

・ VOCl_2 、 VOSO_4 及びそれらの水和物。

【００２２】

オキシアニオン YO_4 の先駆物質は、対応する酸、例えば H_2SO_4 、 H_3PO_4 ；熱に不安定なアンモニウム、アミン、イミダゾール又はピリミジン塩、例えば NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSeO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SeO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$ 及び $(\text{NH}_4)_2\text{HASO}_4$ ；ナノメートル SiO_2 又は GeO_2 の形態の珪素又はゲルマニウム誘導体；テトラアルコキシシラン又はゲルマン誘導体、例えば $(\text{R}^3\text{O})_4\text{Si}$ 及び $(\text{R}^3\text{O})_4\text{Ge}$ 又は重合体 $-\text{Si}[(\text{OR}^3)_2-\text{I}]_p$ （ここで $0 \leq p \leq 10^4$ であり、 R^3 は、好ましくは１～１０個の炭素原子を含有するアルキル又はアルキルオキシアルキル基、好ましくはメチル、エチル又はメトキシエチル基を表す。）から選択できる。

【００２３】

また、本発明においては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属塩の状態のオキシアニオンの成分を導入することも可能である。こうして導入されたこの成分は、イオン液体との反応中に複合酸化物に取り込まれ、或いは塩化物又は硫酸塩型の反応副生成物を形成することができる（複合酸化物がこの陰イオンを取り込まない場合）ところ、この副生成物は、その後工程（iii）において、熱水での洗浄によって又は低級アルコール、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール若しくはグリセリン中で除去される。言及できる例としては、 AHSO_4 、 A_2SO_4 、 AHSeO_4 、 A_2SeO_4 、 AH_2PO_4 、 A_2HPO_4 、 A_3PO_4 、 AH_2AsO_4 、 A_2HASO_4 、 A_3AsO_4 、 A_4SiO_4 、 A_4GeO_4 、 A_2SiO_3 、 A_2GeO_3 及び $\text{M}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$ （ここで、Aはアルカリ金属又はアルカリ土類金属を表す。）が挙げられる。これらの化合物は、リチウム塩（ $\text{A} = \text{Li}$ ）の形態が特に有利である： LiHSO_4 、 Li_2SO_4 、 LiH_2PO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{13}$ 。磷酸ナトリウムの NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 及び Na_3PO_4 は、フルオロリン酸ナトリウム鉄の製造に有用である。

【００２４】

また、Si及びGe元素の先駆物質も、それぞれフルオロシリケート及びフルオロゲルマネートから選択できる。この場合には、これらは、好ましくは ABF_4 又は BF_3 を形成させることのできる硼素誘導体の存在下で使用され、ここで、 ABF_4 は工程（iii）の間

には可溶性であり、 BF_3 は揮発性である。

【0025】

弗化物イオン先駆物質は、アルカリ金属、アンモニウム、イミダゾリウム又は弗化ピリジニウムから選択され；酸化物イオン先駆物質は、金属Aの酸化物、水酸化物、炭酸塩及び蓚酸塩又はそれらの蓚酸アンモニウムとの錯体から選択される。弗化物イオン及び酸化物イオンは、単独で又は複合酸化物の他の構成成分の1種以上との混合物として導入できる。

【0026】

工程(i)の間に支持液体中に存在する先駆物質の量は、好ましくは0.01質量%～85質量%、さらに好ましくは5%～60質量%である。

10

【0027】

本発明の方法は、有利には、上で列挙した先駆物質から好適なものを選択することによって、様々な式(I)の無機酸化物を製造するために実施できる。

【0028】

式(I)の無機酸化物のなかでは、次のものが挙げられる：

- ・ 磷酸塩 $\text{A}_a\text{M}_m\text{PO}_4$ 、特に化合物 $\text{A}_a\text{M}^1_m\text{PO}_4$ (ここで、 $a=1$ 及び $\text{A}=\text{Li}$ ； m は $1 \sim 0.85$ の範囲であり、 M^1 は、 Fe そのもの又は Mg 、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Al 、 Cr 及び Ti から選択される少なくとも1種の他の金属元素との組合せとして表す；
- ・ フルオロ磷酸塩 $\text{A}_a\text{M}_m\text{PO}_4\text{F}$ 、特に化合物 $\text{LiM}_m\text{PO}_4\text{F}$ 、例えば LiFePO_4F ；
- ・ 化合物 $\text{A}_a\text{M}_m\text{SO}_4\text{F}$ 、 A が Li 又は Na であり、 M が Fe 、 Mn 、 Co 及び Ni から

20

【0029】

リチウムフルオロ硫酸塩は、空間配置 $\text{P}-1$ の三斜格子を有するタボライト構造を持つ。ナトリウムフルオロ硫酸塩は、単斜晶系格子 $\text{P}2_1/c$ のタボライト構造を持つ。

【0030】

タボライト構造を有する単一相の形態の化合物 $\text{A}_a\text{M}_m\text{SO}_4\text{F}$ は、 M 及び SO_4 のための単一の先駆物質、すなわち硫酸塩一水和物 $\text{MSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から本発明の方法に従って得られる。この一水和物は、例えば真空下で加熱することによって予め製造できる。また、このものは、支持液体に導入した後に加熱によって製造することもでき、このものは続いて他の先駆物質と反応するであろう。

30

【0031】

また、本発明の方法は、以下の式(I)の無機酸化物を製造するためにも使用できる：

- ・ 珪酸塩、例えばファヤライト及びその固溶体、特にかんらん石構造の珪酸塩 $\text{Fe}_{2-x-z}\text{Mn}_x\text{Mg}_w\text{SiO}_4$ 、($0 \leq x, w \leq 2$)、及びリチウムとの混合珪酸塩 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x'-w}\text{Mn}_x\text{Mg}_w\text{SiO}_4$ ($0 \leq x', w' \leq 1$)；
- ・ 硫酸塩、例えば $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 及び $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ；
- ・ 珪磷酸塩、例えば化合物 $\text{Na}_{3+x}\text{Zr}_2(\text{P}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{P}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{FeP}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{2-x}\text{FeSi}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ 及び $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_{1-w}\text{Mg}_w\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ (ここで、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq w \leq 1$)；
- ・ ホスホ硫酸塩、例えば $(\text{LiFePO}_4)_2(\text{SO}_4)$ ；
- ・ 珪硫酸塩、例えば $\text{Li}_{2-2x}\text{FeSi}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$ 、 $0 \leq x \leq 1$ ；
- ・ ホスホ珪硫酸塩、例えば $\text{LiM}^2\text{P}_{1-x-w}\text{Si}_x\text{S}_w\text{O}_4$ 、 $0 \leq x, w \leq 1$ ；
- ・ 混合フルオロ磷酸塩、例えば $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-x-w}\text{Mn}_x\text{Mg}_w\text{PO}_4\text{F}$ ($0 \leq x \leq 1$ 及び $0 \leq w \leq 0.15$) 又は $\text{LiVPO}_4(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)$ 及び $\text{NaVPO}_4(\text{O}_{1-x}\text{F}_{-x})$ (ここで $0 \leq x \leq 1$)、フルオロ磷酸塩、例えば MPO_4F ($\text{M}=\text{Fe}$ 、 Mn 又は Al)。

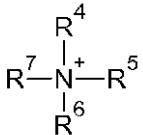
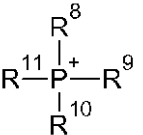
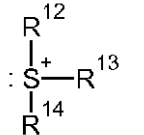
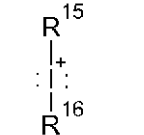
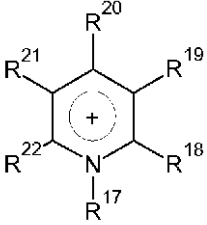
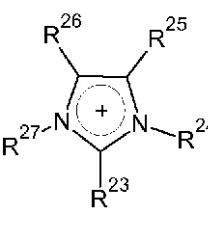
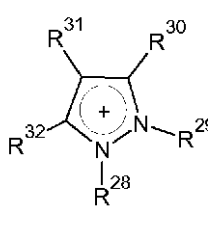
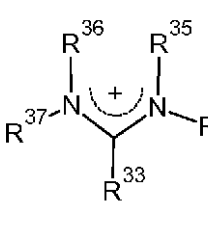
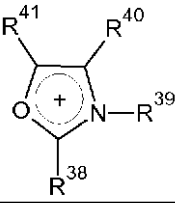
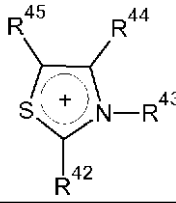
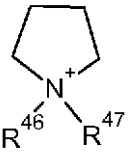
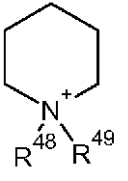
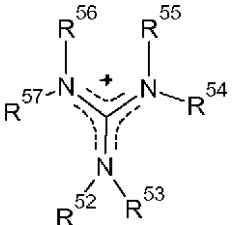
40

【0032】

本発明の好ましい一実施形態によれば、イオン液体の陽イオンは次式の陽イオンから選択される：

50

【表 1】

			
アンモニウム	ホスホニウム	スルホニウム	ヨードニウム
			
ピリジニウム	イミダゾリウム	ピラゾリウム	アセタミジニウム
			
オキサゾリウム	チアゾリウム	ピロリジニウム	ピペリジニウム
			
イミダゾリニウム	グアニジニウム		

10

20

30

式中：

・基 $R^4 \sim R^{17}$ 、 R^{27} 、 R^{24} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{37} 、 R^{34} 、 R^{39} 、 R^{43} 及び $R^{46} \sim R^{57}$ 、互いに独立に、 $C_1 - C_{24}$ アルキル、 $C_1 - C_{24}$ アリールアルキル又は $(C_1 - C_{24})$ アルキルアリール基を表し；

・基 $R^{18} \sim R^{22}$ 、 R^{23} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 $R^{30} \sim R^{33}$ 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{38} 、 $R^{40} \sim R^{42}$ 、 R^{44} 及び R^{45} は、水素原子、 $C_1 - C_{24}$ アルキル基、アリール基、 $C_1 - C_{24}$ オキサアルキル基又は基 $[(CH)_2]_m Q$ (ここで、 Q は、 OH 、 CN 、 $C(=O)OR^{58}$ 、 $C(=O)NR^{59}R^{60}$ 、 $NR^{61}R^{62}$ 又は 1-イミダゾイル、3-イミダゾイル若しくは 4-イミダゾイル基を表し、 m は、0～12 の正の整数である。) を表す；

・基 $R^8 \sim R^{16}$ は $(C_1 - C_{20})$ アルキルアリール基又は基 $NR^{63}R^{64}$ を表すこともでき、

・ $R^{58} \sim R^{64}$ は、互いに独立に、水素原子又は $C_1 - C_{20}$ アルキル、アリール又は $C_1 - C_{20}$ オキサアルキル基を表す。

【0033】

イオン液体の陰イオンは、好ましくは次のものから選択される： Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 RSO_3^- 、 $ROSO_3^-$ 、 $[RPO_2]^-$ 、 $[R(R'O)PO_2]^-$ 、 $[(RO)_2PO_2]^-$ 、 BF_4^- 、 $R_f BF_3^-$ 、 PF_6^- 、 $R_f PF_5^-$ 、 $(R_f)_2 PF_4^-$ 、 $(R_f)_3 PF_3^-$ 、 $R_f CO_2^-$ 、 $R_f SO_3^-$ 、 $[(R_f SO_2)_2 N]^-$ 、 $[(R_f SO_2)_2 CH]^-$ 、 $[(R_f SO_2)_2 C(CN)]^-$ 、 $[R_f SO_2 C(CN)_2]^-$ 、 $[(R_f SO_2)_3 C]^-$ 、 $N(CN)_2^-$ 、 $C(CN)_3^-$

40

50

$^-$ 、 $[(C_2O_4)_2B]^-$

式中：

- ・R及びR'は、同一のもの又は異なるものであってよく、 C_1-C_{24} アルキル、アリール又は (C_1-C_{24}) アルキルアリール基を表し、
- ・ R_f は、 C_nF_{2n+1} （ここで $0 \leq n \leq 8$ ）、 CF_3OCF_2 、 HCF_2CF_2 及び C_6F_5 から選択されるフルオロ基である。

【0034】

特定の一実施形態では、本発明のイオン液体は、該化合物の電気的中性を確保するのに必要な陰イオン数と関連のある有機ポリ陽イオン部分を有する。このポリ陽イオン部分は、それぞれ陽イオン基を保持する少なくとも2個の反復単位を含む。一変形例によれば、ポリ陽イオン部分の反復単位は、陽イオン側基、例えばポリ陽イオン基の鎖を形成する反復単位と結合するためのジラジカルである上記陽イオンの一つを保持する単位であることができる。別の変形例によれば、陽イオン基は、ポリ陽イオン基の鎖の一部を形成し、陽イオン基上の2個の置換基Rは、隣接する陽イオン基との結合を形成するジラジカルである。

【0035】

言及できるイオン液体としては、特に、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート（EMI-トリフレート）、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（EMI-TFSI）、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、N-メチル-N-ブチルピロリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、N-メチル-N-プロピルピペリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、N-メチル-N-ブチルピペリジニウムトリフルオロメタンスルホネート、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、N-メチル-N-ブチルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、N-メチル-N-ブチルピペリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、N-メチル-N-ブチルピペリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、N-メチル-N-ブチル-ピロリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1, 3-ジメチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-デシル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-オクタデシル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1-2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド、1, 3-ジメチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-デシル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ドデシル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ヘキサデシル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、1-オクタデシル-3-プロピルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート、及びそれらの混合物が挙げられる。

【0036】

また、工程（i）で使用されるイオン液体は、糖類などの単炭水化物及びデンプン及びセルロースなどの重合炭水化物から選択される1種以上の炭素先駆物質も含有することができる。これらの炭素先駆物質を使用する場合、これらは、本発明の無機酸化物に表面伝導性を付与することを可能にする。特に、炭素先駆物質は、イオン液体に可溶であり、かつ、酸化物粒子の表面に分布するようになる。加熱工程は炭化を引き起こし、この場合には、これを不活性雰囲気下で380℃を超えて（例えば700℃まで）続行して、酸化物の表面伝導性を増大させることができる。

【0037】

本発明の好ましい一実施形態によれば、工程（ii）における懸濁液の加熱温度は100～350℃、さらに好ましくは150～280℃である。

10

【0038】

好ましい一実施形態によれば、加熱工程（ii）は、不活性雰囲気下において大気圧で実施される。特に、本発明に従う方法の重要な利点の一つは、イオン液体の揮発性がないため加圧下でのチャンバーを必要としないことである。工程（ii）は、イオン液体及び式（I）の無機酸化物の先駆物質を、反応を完了させる滞留時間で循環させる加熱チャンバー内で連続的に行ってもよい。

【0039】

加熱工程（ii）の所要時間は、一般に10分～200時間、好ましくは3～48時間の範囲である。

20

【0040】

工程（iii）における無機化合物の式（I）の分離は、当業者に知られている技術により、例えば溶媒によるイオン液体の抽出や、存在し得る副生成物の熱水又は1～6個の炭素原子を有するアルコールによる遠心分離及び除去によって実施できる。

【0041】

合成の終了時に、式（I）の無機化合物を、例えば水及び／又は有機溶媒、例えばアセトンで洗浄し、続いてさらに生成することなく使用することができる。

【0042】

また、合成の終了時に、イオン液体を回収し、好ましくは酸性溶液、例えば塩酸、硫酸又はスルファミン酸の水溶液で洗浄することができる。また、この洗浄は、化合物（I）がフルオロ硫酸塩でない場合には、水で行うこともできる。洗浄及び乾燥（例えばRotavapor（商標）による）後又は一次真空下で、イオン液体を新たな合成に再利用することができるが、これは、経済的な観点から非常に有益である。

30

【0043】

従来どおり、式（I）の無機酸化物は、これらを構成する成分に応じて様々な用途に使用することができる。例えば、本発明の式（I）の無機酸化物は、電極の製造用部品、セラミック、データ保存用の磁性材料、或いは顔料として使用できる。

【0044】

本発明を次の具体的な実施例によって例示するが、これは限定ではない。

【0045】

これらの実施例では、特に言及しない限り、 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ から、真空下において200℃加熱することによって又は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ をイオン液体EMI-TFSI中において250℃で2時間加熱することによって製造した。

40

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】図1は、例1で得られた物質 LiFePO_4 のX線回折図を示す。

【図2】図2は、例2で得られた物質 LiFePO_4 のX線回折図を示す

【図3】図3は、例5の物質 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ についてのX線回折図を示す。

【図4】図4は、例6の物質 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ についてのX線回折図を示す。

【図5】図5は、例7で得られた物質 $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ についてのX線回折図を示す。

50

【図 6】図 6 は、例 8 で得られた物質 $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ についての X 線回折図を示す。

【図 7】図 7 は、例 9 で得られた物質 LiFePO_4F についての X 線回折図を示す。

【図 8】図 8 は、例 10 で得られた物質 NaFeSO_4F についての X 線回折図を示す。

【図 9】図 9 は、例 11 で得られた物質 LiTiPO_4F についての X 線回折図を示す。

【図 10 a】図 10 a は、例 5 に従う本発明の材料を含有するリチウム電池に関するものである。電位 P の変化 (V で表す) は、最初の 2 サイクルの間におけるアルカリ金属の含有量 x の関数として与えている。差込は、サイクル数 N に応じたキャパシタンス C の変化 (mAh/g で表す) を示す。

【図 10 b】図 10 b は、例 6 の発明に従う材料を含有するリチウム電池に関するものである。電位 P の変化 (V で表す) は、最初の 2 サイクルの間におけるアルカリ金属の含有量 x の関数として与えている。差込は、サイクル数 N に応じたキャパシタンス C の変化 (mAh/g で表す) を示す。

【図 11 a】図 11 a は、例 5 に従う発明の材料を含有するナトリウム電池に関するものである。電位 P の変化 (V で表す) は、最初の 2 サイクルの間におけるアルカリ金属の含有量 x の関数として与えている。差込は、サイクル数 N に応じたキャパシタンス C の変化 (mAh/g で表す) を示す。

【図 11 b】図 11 b は、例 6 の発明の材料を含有するナトリウム電池に関するものである。電位 P の変化 (V で表す) は、最初の 2 サイクルの間におけるアルカリ金属の含有量 x の関数として与えている。差込は、サイクル数 N に応じたキャパシタンス C の変化 (mAh/g で表す) を示す。

【図 12】図 12 は、例 13 の物質 LiFeSO_4F についての SEM によって得られた画像を示している。

【図 13 a】図 13 a は、例 13 の物質 LiFeSO_4F についての TEM 画像、特に対応する SAED 図を示している。

【図 13 b】図 13 b は、F の存在を示す EDS スペクトルを示している。強度は、 x 軸のエネルギー E (keV で表す) の関数として y 軸 (任意単位) に与えている。

【図 14】図 14 は、X 線回折図、及び、差込の形で、例 13 の物質 LiFeSO_4F の構造を示している。

【図 15】図 15 は、例 13 の物質 LiFeSO_4F についての、質量分析と一体になった TGA によるキャラクタリゼーションの間に得られた図を示す。

【図 16】図 16 は、物質 LiFeSO_4F についての温度の上昇中における X 線回折図の変化を示している。

【図 17】図 17 は、無水 FeSO_4 及び LiF の等モル混合物についての熱処理前 (図 17 a) 及び空气中 450°C で 15 分間の熱処理後 (図 17 b) の X 線回折図である。

【図 18】図 18 は、例 15 についての X 線回折図を示す。

【図 19】図 19 は、例 16 についての X 線回折図を示す。

【図 20】図 20 は、例 17 についての X 線回折図を示す。

【図 21】図 21 は、例 18 についての X 線回折図を示す。

【図 22】図 22 は、例 19 の物質 LiCoSO_4F の TGA キャラクタリゼーションの間に得られた X 線回折図及び線図を示す。

【図 23】図 23 は、例 19 の物質 LiCoSO_4F の TGA キャラクタリゼーションの間に得られた X 線回折図及び線図を示す。

【図 24】図 24 は、 LiCoSO_4 の試料についての温度の上昇中における X 線回折図の変化を示している。

【図 25】図 25 は、例 20 の物質 LiNiSO_4F の TGA によるキャラクタリゼーションの間に得られた X 線回折図及び線図を示す。

【図 26】図 26 は、例 20 の物質 LiNiSO_4F の TGA によるキャラクタリゼーションの間に得られた X 線回折図及び線図を示す。

【図 27】図 27 は、 LiNiSO_4F の試料についての温度の増加中における X 線回折

10

20

30

40

50

図の変化を示す。

【図 28】図 28 は、例 21 の固溶体 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ についての X 線回折図を示す。

【図 29】図 29 は、例 22 の化合物 FeSO_4F についての X 線回折図を示す。

【図 30】図 30～32 は、例 16 の化合物に相当する。図 30 では、主要な曲線は、C/10 のレジームでの電池サイクル中におけるリチウムの挿入 x のレベルに応じた電位の変化を示し、差込は、サイクル数 N に応じた電池のキャパシタンスの変化を示す。

【図 31】図 31 は、C/2 のレジームでの電池サイクル中におけるリチウムの挿入 x のレベルに応じた電位の変化を示す。

【図 32】図 32 は、サイクリングレジーム R に応じたキャパシタンスの変化を示す。

10

【実施例】

【0047】

X 線回折図において、強度 I （任意単位で表す）を y 軸に与え、波長 2θ を x 軸上に与えている。

【0048】

例 1

イオン液体 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド中での LiFePO_4 の合成

この例では、 LiFePO_4 の合成を 50 mL 丸底フラスコ内での沈殿により行った。

2 mL の 1, 2-プロパンジオール及び 0.5 g の尿素を含有する 1 mL の 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（又は EMI-TFSI）（Solvionic 社が供給）に 0.524 g の 99% LiH_2PO_4 （オールドリッチ）及び 1 g の $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を添加した。10 分間攪拌後に、この混合物（懸濁液）を 180℃の温度にまで 1℃/分の温度上昇速度で到達させた。温度を 180℃で 10 分間維持し、続いて反応媒体を室温にまで冷却した。ろ過により回収した後、 LiFePO_4 の粉末を 5 mL のアセトンで洗浄し、続いて 50 mL の蒸留水で 2 回洗浄し、最後に 5 mL のアセトンで洗浄し、そして 60℃のオープン内で乾燥させた。1 g の LiFePO_4 が 95% の収率で得られる。

20

続いて、このようにして得られた化合物を銅陰極を用いて X 線回折（XR）により分析した。対応する回折図形を添付図 1 に示している。無機酸化物 LiFePO_4 が斜方晶系構造の単一相であることを示している。このようにして得られた LiFePO_4 の形態は次のとおりである：

30

SG: Pnma (62)

$a = 10.33235(5) \text{ \AA}$; $b = 6.00502(6) \text{ \AA}$; $c = 4.69804(3) \text{ \AA}$ 。

【0049】

続いて、酸化物 LiFePO_4 の合成に使用したイオン液体を回収し、そして 50 mL の水、続いて 2 mol/L の濃度の 50 mL の塩酸溶液で 2 回、最後に 50 mL の水で洗浄し、続いて Rotavapor（商標）で乾燥させた。

【0050】

40

例 2

イオン液体 EMI-TFSI 中での LiFePO_4 の合成

LiFePO_4 の合成を 50 mL 丸底フラスコ内での沈殿により行った。0.524 g の 99% LiH_2PO_4 （オールドリッチ）及び 0.908 g の $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を 15 mL の EMI-TFSI に添加した。10 分間攪拌後に、この懸濁液を 1℃/分の温度上昇速度で 250℃にした。反応媒体の温度を 250℃に 24 時間にわたって維持し、続いて、この媒体を室温にまで冷却した。ろ過により回収した後、 LiFePO_4 粉末を 50 mL のアセトン、続いて 50 mL の熱水で 2 回、最後に 50 mL のアセトンで洗浄し、そして 60℃のオープン内で乾燥させた。1.53 g の LiFePO_4 が 97% の収率で得た。

50

このようにして得られた化合物を、銅陰極を用いてX線回折により分析した。対応する回折図形を添付図2に示している。これは、無機酸化物 LiFePO_4 が例1に従って得られた試料と同じ斜方晶系構造を有する単一相であることを示している。

イオン液体を例1と同じ方法で回収した。

【0051】

例3

EMI-TFSI中における、微量の1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの存在下での LiFePO_4 の合成

LiFePO_4 の合成ポンベ内で行った。 $5 \times 10^{-3} \text{mol}$ の LiH_2PO_4 及び $5 \times 10^{-3} \text{mol}$ の $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を、微量の1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(粒子の形成を変化させるための界面活性剤として使用)を含有する10mLのEMI-TFSIに添加した。攪拌後、反応混合物を $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の温度上昇速度で 250°C の温度にした。反応媒体の温度を 250°C に24時間にわたって維持し、続いて、この媒体を室温にまで冷却した。上記例2で示したとおりに回収、洗浄及び乾燥させた後に、所期の生成物を得た。X線回折による分析から LiFePO_4 の単一相が示された。

【0052】

例4

微量の1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを含有する1-エチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート(EMI-トリフレート)中での LiFePO_4 の合成

LiFePO_4 の合成をポンベ内で行った。 $5 \times 10^{-3} \text{mol}$ の LiH_2PO_4 及び $5 \times 10^{-3} \text{mol}$ の $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を微量の1-テトラデシル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(粒子の形成を変化させるための界面活性剤として使用)を含有する10mLのEMI-トリフレートに添加した。攪拌後、反応混合物を $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の温度上昇速度で 250°C の温度にした。反応媒体の温度を 250°C に24時間にわたって維持し、続いて、この媒体を室温にまで冷却した。上記例2で示したとおりに回収、洗浄及び乾燥させた後に、所期の生成物を得た。X線回折による分析から LiFePO_4 の単一相が示された。

【0053】

例5

FeF_2 及び Na_3PO_4 からの $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ の合成

1gの $\text{FeF}_2/\text{Na}_3\text{PO}_4$ 等モル混合物(10分間の粉碎により得られる)を5mLの1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドに導入する。この混合物を 270°C で48時間加熱し、続いて室温にまで冷却させた。ろ過後に回収された粉末を20mLのアセトンで洗浄して微量のイオン液体を除去し、冷却熱水で迅速にすすいで合成中に形成された微量 NaF を除去し、20mLのアセトンで洗浄し、続いて 60°C のオーブン内で乾燥させた。

図3は、次の反応スキームに従って得られた化合物のX線回折図形を示す： $\text{FeF}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F} + \text{NaF}$ 。これは、該化合物が単一の斜方晶系相であることを示しており、そのパラメーターは次のとおりである： $\text{SG} : \text{P} \quad \text{b} \quad \text{c} \quad \text{n} (60)$ ； $a = 5.20681(4) \text{ \AA}$ ； $b = 13.58217(2) \text{ \AA}$ ； $c = 11.69389(2) \text{ \AA}$ 。

化合物 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ が $20 \sim 50 \text{ nm}$ の平均サイズを有する粒子の形態で得られる。

【0054】

例6

FeF_2 、 FeCl_2 及び Na_3PO_4 からの $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ の製造

例5の手順を、先駆物質の混合物として $1/2 \text{ FeF}_2$ 、 $1/2 \text{ FeCl}_2$ 及び Na_3PO_4 の等モル混合物1gを使用して繰り返した。

図4は、次の反応スキームに従って得られた化合物のX線回折図形を示している： $1/2 \text{FeF}_2 + 1/2 \text{FeCl}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F} + \text{NaCl}$ 。これは、該化合物が単一の斜方晶系相であることを示しており、そのパラメーターは次のとおりである：SG：P b c n (60)； $a = 5.22576$ (4) Å； $b = 13.86986$ (2) Å； $c = 11.79141$ (2) Å。

化合物 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ が1～3 μmの平均サイズを有する粒子の状態で得られる。

【0055】

例7

MnF_2 及び Na_3PO_4 からの $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$ の合成

先駆物質の混合物として $\text{MnF}_2/\text{Na}_3\text{PO}_4$ の等モル混合物1gを使用して例1の手順を繰り返した。

図5は、次の反応スキームに従って得られた化合物のX線回折図形を示している： $\text{MnF}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F} + \text{NaCl}$ 。これは、該化合物が単一の単斜晶系相であることを示しており、そのパラメーターは次のとおりである：SG：P 121 $/N1$ (14)； $a = 13.69172$ (4) Å； $b = 5.30686$ (2) Å； $c = 13.70873$ (4) Å； $\beta = 119.67074^\circ$ 。

【0056】

例8

FeF_2 、 FeCl_2 、 MnF_2 及び Na_3PO_4 からの $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4\text{F}$ の合成

先駆物質の混合物として0.5 FeF_2 、0.45 FeCl_2 、0.05 MnF_2 及び Na_3PO_4 の等モル混合物1gを使用し、洗浄を変更することによって例6の手順を繰り返した。

形成され、ろ過によって回収された粉末をアセトンで洗浄して微量のイオン液体を除去し、続いて20mLのメタノールで2回洗浄して合成中に形成された NaCl を除去し、続いて20mLのアセトンで洗浄し、最後に60℃のオーブン内で乾燥させた。

図6は、次の反応スキームに従って得られた化合物のX線回折図形を示している：

$0.5 \text{FeF}_2 + 0.45 \text{FeCl}_2 + 0.05 \text{MnCl}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4\text{F} + \text{NaCl}$ 。

図6は、該化合物が単一の斜方晶系相であることを示しており、そのパラメーターは次のとおりである：SG：P b c n (60)； $a = 5.24863$ (4) Å； $b = 13.85132$ (3) Å； $c = 11.79877$ (4) Å。

【0057】

例9

FeF_3 及び Li_3PO_4 からの LiFePO_4F の合成

1gの $\text{FeF}_3/\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等モル混合物(30分間の粉碎により得られる)を5mLの1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネートに導入した。この混合物を260℃で48時間加熱し、続いて室温にまで冷却させた。ろ過後に回収された粉末を20mLのアセトンで洗浄して微量のイオン液体を除去し、冷却熱水で迅速にすすいで合成中に形成された微量の LiF を除去し、20mLのアセトンで洗浄し、続いて60℃のオーブン内で乾燥させた。

図7に示されたX線回折図形は、次の反応スキームに従って得られた化合物のものである： $\text{FeF}_3 + \text{Li}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4\text{F} + 2 \text{LiF}$ 。これは、該化合物が空間群 $P-1$ (2)の単一の三斜晶系相であることを示しており、そのパラメーターは次のとおりである： $a = 5.15616$ Å、 $b = 5.31041$ Å、 $c = 7.48189$ Å、 $\alpha = 67.22507^\circ$ 、 $\beta = 67.33746^\circ$ 、 $\gamma = 81.74728^\circ$ 、 $V = 174.303$ Å³。

【0058】

例10

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び NaF からの NaFeSO_4F の合成

10

20

30

40

50

5 mL の E M I - T F S I 及び 2.808 g の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の混合物を開放 P a r r (商標) ボンベに設置し、そして 230 °C に加熱した。加熱 5 時間後、この混合物を室温にまで冷却し、0.42 g の N a F を添加し、続いて P a r r (商標) ボンベを密閉する。10 分の磁気攪拌後、混合物を 250 °C で 24 時間加熱する。室温にまで冷却後、回収した粉末を 20 mL のアセトンで 2 回洗浄し、続いて 60 °C のオーブン内で乾燥させた。図 8 に示す X 線回折図は、次の格子定数を有する空間群 $P2_1/c$ の単斜晶系格子に新たな結晶相が形成したことを示している： $a = 6.6798(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 8.7061(2) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.19124(18) \text{ \AA}$ 、 $\beta = 113.517(2)^\circ$ 及び $V = 383.473(18) \text{ \AA}^3$ 。

【0059】

10

例 1 1

L i T i P O₄F の合成

合成を 260 °C の P a r r (商標) ボンベ内で実施する。L i T i P O₄F の合成の制限因子は反応温度である。標準的なイオン液体との反応を完全にするためには、300 °C よりも高い温度が必要である。しかし、弗素化材料は 280 °C 以上の温度で分解する。O H (ヒドロキシル) 基の存在下で 2 位において C H₃ 基で保護されたイオン液体を使用すると、先駆物質の溶解度を増加させることによって反応温度を低下させることが可能になる。

30 分間の粉碎によって得られた T i F₃ 及び L i₃ P O₄ の 1 g の等モル混合物を 5 mL の 1, 2-ジメチル (3-ヒドロキシプロピル) イミダゾリウムビス (トリフルオロメタン) スルホンイミドに添加する。20 分間攪拌後に、混合物を 260 °C で 48 時間加熱し、続いて室温にまで冷却する。ろ過により回収した粉末を 20 mL のアセトンで洗浄して微量のイオン液体を除去し、冷却熱水ですすいで合成中に形成された微量の L i F を除去し、20 mL のアセトンで洗浄し、次いでオーブン内において 60 °C で乾燥させた。

20

図 9 は、次の反応スキームに従って得られた化合物 L i T i P O₄F の X 線回折図形を示している： $\text{TiF}_3 + \text{Li}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{LiTiPO}_4\text{F} + 2\text{LiF}$ 。これは、該化合物が空間群 $P-1(2)$ の単一の三斜晶系相であることを示しており、そのパラメーターは次のとおりである： $a = 5.24979 \text{ \AA}$ 、 $b = 5.31177 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.43029 \text{ \AA}$ ； $\alpha = 68.07435^\circ$ 、 $\beta = 68.01394^\circ$ 、 $\gamma = 83.37559^\circ$ $V = 178.161 \text{ \AA}^3$ 。

30

この化合物は、ナノメートル粒子の形態である。

【0060】

例 1 2

例 5 及び 6 に記載した方法により得られた化合物の性能品質を評価した。

物質のそれぞれを、一方では「リチウム」電気化学セルにおけるカソード材料として、他方では「ナトリウム」電気化学セルにおけるカソード材料として使用した。サイクリングは、電子を 15 時間で交換する C / 15 レジームで行った。

「リチウム」電池は次のものを備える：

- ・リチウム金属のシートから形成されたアノード；
- ・L i P F₆ の炭酸エチル及び炭酸ジメチルの 1 / 1 (質量) 混合物への 1 M 溶液から形成された電解質。

40

「ナトリウム」電池は次のものを備える：

- ・スチールディスクに適用されたナトリウム金属によって形成されたアノード；
- ・N a C l O₄ の炭酸プロピレンへの 1 M 溶液によって形成された電解質。

【0061】

図 10 a 及び 10 b は、「リチウム」電池に関するものであり、図 11 a 及び 11 b は「ナトリウム」電池に関するものである。これらの図 a は、例 5 に従う発明の材料に関するものであり、図 b は例 6 の発明に従う材料に関するものである。

図のそれぞれにおいて、電位 P の変化 (V で表す) は、最初の 2 サイクルについてのアルカリ金属の含有量 x に応じて与えられている (図 10 では化合物 (L i, N a)_x F e

50

PO_4F について、図11では化合物 $\text{Na}_x\text{FePO}_4\text{F}$ について）。差込は、サイクリングレジームRに応じたキャパシタンスCの変化（ mAh/g で表す）を示す。

【0062】

例13

LiFeSO_4F の製造

合成

予備工程において、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ をEMI-TFSI中において 250°C で10時間にわたり熱処理し、続いて 280°C で24時間にわたり熱処理した。形成された一水和物 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を遠心分離により回収し、酢酸エチルで洗浄し、次いで真空中において 100°C で乾燥させた。

このようにして得られた 0.85g の $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び 0.148g のLiF（1/1.14モル比）を乳鉢において互いに混合し、この混合物をParrr（商標）ボンベに導入し、そして 5mL のエチルメチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド（EMI-TFSI）を添加した。混合物を20分間室温で攪拌し、これらの相を2時間にわたって沈降させ、続いて、この混合物を 300°C で2時間にわたり開放ボンベ内で攪拌することなく加熱した。

この反応混合物を室温にまで冷却した後に、得られた粉末を遠心分離で分離し、 20mL のジクロロメタンで3回洗浄し、次いでオープン内において 60°C で乾燥させた。

得られた生成物は淡緑色の粉末の状態である。これを様々な分析に付した。

【0063】

SEM分析

図12は、SEMによって得られた画像を示しており、これは、粉末がマイクロメートル粒子から形成された凝集体の状態にあることを示している。

【0064】

TEM分析

図13aは、TEM画像、特に対応するSAED図を示しており、またこれは、粒子が多数の結晶から形成されていることを示している。図13bはEDSスペクトルを示しており、これは、Fが存在することを示している。強度は、x軸のエネルギーE（ keV で表す）の関数としてy軸（任意単位）に与えている。

【0065】

X線回折

図14は、X線回折図、及び、差込の形で、得られた化合物の構造を示している。この構造は、Li⁺イオンが位置したトンネルを有する独立の FeO_4F_2 八面体、 SO_4 四面体を有する。

【0066】

熱重量分析（TGA）

図15は、質量分析と一緒にしたTGAによる化合物のキャラクタリゼーション中に得られた線図を示している。上部の曲線（ -1.14% 、 0.07% などの値を有する）はTGA分析に相当し、中程の曲線（ 458.5°C 及び 507.4°C の値を有する）は示差走査熱量測定（DSC）に相当し、下の曲線（m48及びm64の表示を有する）は質量分析に相当する。これらの曲線は、 SO_2 の損失（これは、質量分析計の電子衝撃下では、SOに部分的に断片化された状態になる）に相当する 23.41% の重量損失が $400^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で起こることを示している。 350°C よりも高い温度についてのTGA及びDSC曲線のうねりは、化合物の熱不安定化の開始を示す。

【0067】

このように、DSC及びTGA分析は、米国特許出願公開第2005/0163699号に記載されるように 400°C よりも高い温度で実施されるセラミックルートの方法では LiFeSO_4F を得ることは可能ではないことを示している。

【0068】

この事実を確認するために、この例で得られた生成物の試料を、米国特許第2005/

10

20

30

40

50

0163699号のように空気中で30分間にわたり加熱した。図16は温度の上昇の間におけるX線回折図の変化を示している。500℃で見られる線はこの温度で存在する化合物に起因するものであり、JCPDSファイルの番号を基準にして、次のとおりに特定される物質に相当する：

* Fe_2O_3 (79-1741)
 | Fe_2O_3 (25-1402)
 ↓ Li_2SO_4 (32-064) + $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (32-0464)
 ・ LiHSO_4 (31-0721)。

【0069】

比較例14

10

無水 FeSO_4 及び LiF の等モル混合物を製造し、そしてこれを空気中において450℃で15分間加熱した。

図17は、出発反応体の混合物についてのX線回折図(図17a)及び熱処理後に得られた生成物についてのX線回折図(図17b)を示す。それぞれ FeSO_4 及び LiF に相当するピークが図17aで見られるのに対し、図17bは、それぞれ LiF 、 Li_2SO_4 、 Fe_2O_3 及び $\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_7$ に相当するピークを示している。

この例は、 Fe 及び S の先駆物質と、 F の先駆物質との混合物をセラミック手段により処理により処理しても、米国特許出願公開第2005/0163699号で主張されたこととは対称的に、化合物 LiFeSO_4F が得られないことを確認するものである。

【0070】

20

例15

EMI-TFSI中での $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び LiF からの LiFeSO_4F の合成

乳鉢において調製された1.404gの $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び0.149gの LiF の混合物を3mLの1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(EMI-TFSI)を含有するPTFEフラスコに置き、この混合物を20分間にわたって室温で磁気攪拌し、攪拌を停止し、続いて2mLのイオン液体(EMI-TFSI)を添加し、そしてこの混合物を攪拌することなく室温で30分間保持した。続いて、全体を200℃のオープン内に置き、オープンの温度を20分ごとに10℃ずつ275℃まで上昇させ、この値を12時間保持し、続いてゆっくりと冷却させた。

熱処理の間に形成された粉末を遠心分離によりイオン液体から分離し、10mLのジクロロメタンで3回洗浄し、続いて60℃のオープン内で乾燥させた。

30

銅陰極で実施されたX線回折スペクトルの精密化(図18に示す)から、2つの相 LiFeSO_4F 及び $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が等しい割合で存在していることが示された。

【0071】

相1： LiFeSO_4F

三斜晶系、空間群： $P-1(2)$

$A = 5.1819(5) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.4853(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.2297(4) \text{ \AA}$ 、
 $\alpha = 106.4564(3)^\circ$ 、 $\beta = 107.134(6)^\circ$ 、 $\gamma = 97.922(5)^\circ$ 。

$V = 182.761(4) \text{ \AA}^3$ 。

40

【0072】

相2： $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

三斜晶系、空間群： $P-1(2)$

$A = 5.178(7) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.176(7) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.599(7) \text{ \AA}$ ；
 $\alpha = 107.58(6)^\circ$ 、 $\beta = 107.58(8)^\circ$ 、 $\gamma = 93.34(6)^\circ$ 。

$V = 182.56(4) \text{ \AA}^3$ 。

【0073】

この例は、硫酸鉄七水和物を使用しても三斜晶系一相化合物を得ることが可能ではないことを示している。

【0074】

50

例 1 6

EMI-TFSI 中において $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び LiF から出発する LiFeSO_4F の合成

乳鉢において調製された 0.85 g の $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び 0.149 g の LiF (1/1.14 モル比) の混合物を、3 mL の 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (EMI-TFSI) を含有する PTFE フラスコに導入し、この混合物を 20 分間にわたって室温で磁気攪拌し、攪拌を停止し、続いて 2 mL のイオン液体 (EMI-TFSI) を添加し、そしてこの混合物を攪拌することなく室温で 30 分間保持した。続いて、全体を 200 °C のオープンに導入し、そしてオープンの温度を 20 分ごとに 10 °C ずつ 275 °C まで上昇させ、この値を 12 時間保持し、続いてゆっくりと冷却させた。

10

熱処理の間に形成された粉末を遠心分離によりイオン液体から分離し、10 mL のジクロロメタンで 3 回洗浄し、続いて 60 °C のオープン内で乾燥させた。

銅陰極で実施された X 線回折スペクトルの精密化 (図 19 に示す) から、単一相の LiFeSO_4F 相の存在が示された。その格子定数は次の通りである：

三斜晶系、空間群：P-1 (2)

$a = 5.1827(7) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.4946(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.2285(7) \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 106.535(7)^\circ$ 、 $\beta = 107.187(6)^\circ$ 、 $\gamma = 97.876(5)^\circ$ 。
 $V = 182.95(4) \text{ \AA}^3$ 。

【0075】

20

例 1 7

$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び LiF から出発する LiFeSO_4F の合成

乳鉢において調製された 0.85 g の $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び 0.149 g の LiF (1/1.14 モル比) の混合物を 3 mL の 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (EMI-TFSI) を含有するオートクレーブに置き、この混合物を 30 分間にわたって室温で磁気攪拌し、攪拌を停止し、続いて 2 mL のイオン液体 (EMI-TFSI) を添加し、そしてこの混合物を攪拌することなく室温で 30 分間保持した。このオートクレーブをアルゴン下で閉じた後に、全体を 200 °C のオープン内に置き、そしてこのオープンの温度を 20 分毎に 10 °C ずつ 280 °C にまで上昇させ、この値で 48 時間保持し、続いてゆっくりと冷却させた。

30

熱処理の間に形成された粉末を遠心分離によりイオン液体から分離し、10 mL のジクロロメタンで 3 回洗浄し、続いて 60 °C のオープン内で乾燥させた。

得られた生成物は、白みがあった粉末の状態である。この例 1 の試料との僅かな色の相違は、操作条件によっては相が非化学量論的になる傾向があることを示している。

銅陰極で実施された X 線回折スペクトルの精密化 (図 20 に示す) から、単一の LiFeSO_4F 相の存在が示される。その格子定数は次の通りである：

三斜晶系、空間群：P-1 (2)

$a = 5.1782(4) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.4972(4) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.2252(4) \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 106.537(4)^\circ$ 、 $\beta = 107.221(4)^\circ$ 、 $\gamma = 97.788(3)^\circ$ 。
 $V = 182.82(4) \text{ \AA}^3$ 。

【0076】

40

例 1 8

1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート (トリフレート) 中における $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び LiF から出発する LiFeSO_4F の合成

乳鉢において調製された 0.85 g の $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び 0.149 g の LiF (1/1.14 モル比) の混合物を 3 mL の 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホネート (トリフレート) を含有するオートクレーブに導入し、この混合物を 30 分間にわたって室温で磁気攪拌し、攪拌を停止し、続いて 2 mL のイオン液体 EMI-Tf を添加し、そしてこの混合物を攪拌することなく室温で 30 分間保持した。このオートクレーブをアルゴン下で閉じた後に、全体を 200 °C のオープン内に置き、そし

50

てこのオープンの温度を20分毎に10℃ずつ270℃にまで上昇させ、この値で48時間保持し、続いてゆっくりと冷却させた。

熱処理の間に形成された粉末を遠心分離によりイオン液体から分離し、10mLのジクロロメタンで3回洗浄し、続いて60℃のオープン内で乾燥させた。

コバルトカソードで実施されたX線回折スペクトルの精密化(図21に示す)から、 LiFeSO_4F 相(約50質量%を占める)及び2つの「無水 FeSO_4 」相の存在が示される。

【0077】

相1： LiFeSO_4F 、三斜晶系、空間群： $P-1(2)$

相2：斜方晶系、空間群 $\text{Cmcm}(63)$

相3：斜方晶系、空間群 $\text{Pbnm}(62)$

【0078】

この例と先の例との比較から、疎水性イオン液体(EMI-TFSI)を使用すると一相の LiFeSO_4F 化合物の得ることが可能になるのに対し、この例で使用した親水性イオン液体は、反応前に $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を脱水することが示される。この結果は部分反応であり、そういうわけで最終生成物は混合物である。

【0079】

例19

EMI-TFSI 中における $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び LiF から出発する LiCoSO_4F の合成

使用した先駆物質 $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ から真空下において160℃で2時間にわたり加熱することによって製造した。

乳鉢において調製された0.86gの $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び0.149gの LiF (1/1.13モル比)の混合物を5mLの1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(EMI-TFSI)を含有するPTFEフラスコに置き、この混合物を20分間にわたって室温で磁気攪拌し、そして攪拌を停止させた。続いてこのフラスコをアルゴン下で閉じ、そして反応混合物を攪拌することなく室温で30分間保持した。続いて、全体を250℃のオープンに導入し、このオープンの温度を10分毎に5℃ずつ275℃にまで上昇させ、この値で36時間保持し、続いてゆっくりと冷却させた。

熱処理の間に形成された粉末を遠心分離によりイオン液体から分離し、10mLの酢酸エチルで3回洗浄し、次いでオープン内において60℃で乾燥させた。

コバルトカソードで実施されたX線回折スペクトルの精密化(図22に示す)から、三斜格子($P-1$) LiCoSO_4F の単一相の存在が示される。その格子定数は次のとおりである：

$a = 5.1719(6) \text{ \AA}$ 、 $b = 5.4192(6) \text{ \AA}$ 、 $c = 7.1818(7) \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 106.811(7)^\circ$ 、 $\beta = 107.771(7)^\circ$ 、 $\gamma = 97.975(5)^\circ$ 。
 $V = 177.71(3) \text{ \AA}^3$ 。

【0080】

熱重量分析によって得られた曲線を図23に示す。これは、400℃以上での重量損失を示しているところ、これは、化合物 LiCoSO_4F が分解されることを実証するものである。したがって、より高い温度を使用する固相方法ではこれを得ることができない。

【0081】

この事実を確認するために、この例で得られた生成物の試料を米国特許出願公開第2005/0163699号のとおり30分間にわたり空気中で加熱した。図24は温度の上昇の間におけるX線回折図の変化を示している。矢印は、分解生成物に相当するピークが存在する領域を示す。このように、化合物は375℃で分解し始めるように思われる。下の曲線の右手にある「RT」の略語は「室温」を表す。

【0082】

例20

EMI-TFSI 中における $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び LiF から出発する LiNiSO_4F の合成

先駆物質として使用する一水和物 $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ から真空下において 240°C で2時間にわたり加熱することによって製造する。

乳鉢において調製された 0.86 g の $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び 0.149 g の LiF (1/1.13 モル比) の混合物を 5 mL の1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (EMI-TFSI) を含有する PTFE フラスコに置き、この混合物を20分間にわたって室温で磁気攪拌し、そして攪拌を停止させた。続いてフラスコをアルゴン下で閉じ、そして反応混合物を攪拌することなく室温で30分間保持した。続いて、全体を 250°C のオープン内に置き、そしてオープンの温度を 285°C にまで2時間にわたって上昇させ、この値で36時間保持し、続いてゆっくりと冷却させた。

10

熱処理の間に形成された粉末を遠心分離によりイオン液体から分離し、 10 mL の酢酸エチルで3回洗浄し、続いて 60°C のオープン内で乾燥させた。

コバルトカソードで作製されたX線回折図(図25に示す)は、得られた化合物が LiFeSO_4F 又は LiCoSO_4F と同様の相を 90.95% よりも多く含有することを示している。この相の格子定数は次の通りである：

三斜晶系、空間群：P-1(2)

$a = 5.173(1)\text{ \AA}$ 、 $b = 5.4209(5)\text{ \AA}$ 、 $c = 7.183(1)\text{ \AA}$ 、
 $\alpha = 106.828(9)^\circ$ 、 $\beta = 107.776(8)^\circ$ 、 $\gamma = 97.923(8)^\circ$ 、
 $V = 177.85(5)\text{ \AA}^3$ 。

20

【0083】

熱重量分析によって得られた曲線を図26に示す。これは、 380°C 以上での重量損失を示しているところ、これは、化合物 LiNiSO_4F が分解したことを実証するものである。したがって、より高い温度を使用する固相方法ではこれを得ることができない。

【0084】

この事実を確認するために、この例で得られた生成物の試料を米国特許出願公開第2005/0163699号のとおり30分間にわたり空气中で加熱した。図27は温度の上昇の間におけるX線回折図の変化を示している。矢印は、分解生成物に相当するピークが存在する領域を示す。このように、化合物は 375°C で分解し始めるように思われる。下の曲線の右手にある「RT」の略語は「室温」を表す。

30

【0085】

例21

$\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SO}_4\text{F}$ の固溶体

化合物 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SO}_4\text{F}$ を LiF 及び先駆物質としての固溶体 $\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ から製造した。

【0086】

先駆物質の製造

$1-y$ モルの $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 及び y モルの $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を、 Fe(II) の酸化を防止するためにアルゴンで予め脱気された 2 mL の熱水に溶解させ、続いて 20 mL のエタノールを添加した。エタノールの添加中に沈殿により形成された粉末を遠心分離によって回収し、 20 mL のエタノールで2回洗浄し、続いて真空下において 200°C で1時間加熱した。

40

y の値を変化させることによって、様々な試料を調製した。

これらの試料をX線回折で分析した。得られた試料「 $y = 0.5$ 」の回折図形を図28に示す。これは格子定数が次のとおりの固溶体 $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることを示している：

三斜晶系；空間群：P-1(2)

$a = 5.2069\text{ \AA}$ 、 $b = 5.2056\text{ \AA}$ 、 $c = 7.6725\text{ \AA}$ 、
 $\alpha = 107.7196^\circ$ 、 $\beta = 107.4498^\circ$ 、 $\gamma = 93.08^\circ$ 。

50

$$V = 186.56 \text{ \AA}^3.$$

【0087】

固溶体 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SO}_4\text{F}$ の製造

合成は、先駆物質の様々な試料について、イオノサーマル手段により 270°C のオートクレーブ内で行った。

乳鉢において調製された 0.85 g の $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及び 0.149 g の LiF ($1/1.14$ モル比) の混合物を、 3 mL の 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (EMI-TFSI) を含有するオートクレーブに置き、この混合物を 20 分間にわたって室温で磁気攪拌し、攪拌を停止し、続いて 2 mL のイオン液体 (EMI-TFSI) を添加し、そしてこの混合物を攪拌することなく室温で 30 分間保持した。このオートクレーブをアルゴン下で閉じた後に、全体を 200°C のオープン内に置き、そしてこのオープンの温度を 20 分毎に 10°C ずつ 270°C にまで上昇させ、この値で 48 時間保持し、続いてゆっくりと冷却させた。

熱処理の間に形成された粉末を遠心分離によりイオン液体から分離し、 10 mL のジクロロメタンで 3 回洗浄し、続いて 60°C のオープン内で乾燥させた。

X 線回折から、固溶体 $\text{LiFe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{SO}_4\text{F}$ が低い y 値 (特に $y < 0.1$) で形成すること、及び混合相がそれよりも高い y 値で形成すること (特に $y > 0.25$) が示される。

【0088】

例 2 2

FeSO_4F の製造

この化合物をアセトニトリル中において室温で NO_2OF_4 により化学的脱リチオ化することによって製造する。図 29 に示す X 線回折スペクトルから、この化合物は、パラメーターが次のとおりの格子で結晶化することが示される：

三斜晶系、空間群：P-1 (2)

$$a = 5.0682 \text{ \AA}, b = 5.0649 \text{ \AA}, c = 7.255 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 69.36^\circ, \beta = 68.80^\circ, \gamma = 88.16^\circ$$

$$V = 161.52 \text{ \AA}^3.$$

【0089】

例 2 3

電気化学的試験

例 16 に従って製造された化合物 LiFeSO_4F の試料を、電極がリチウムホイルであり、2 個の電極が $1/1$ 炭酸エチレン/炭酸ジメチル EC-DMC 混合物への LiPF_6 の 1 M 溶液が浸漬されたポリプロピレンセパレータによって隔離されたスウェージロックスセルにおける正極材料として試験した。正極を製造するために、 80 mg の LiFeSO_4F ($1 \mu\text{m}$ の平均直径を有する粒子の状態) 及び 20 mg の炭素を SPEX 1800 ミル内での 15 分間の機械的粉碎により互いに混合し、 1 cm^2 当たり 8 mg の LiFeSO_4F に相当する量の混合物をアルミニウム電流コレクタに適用した。

【0090】

図 30 では、主要な曲線は、C/10 のレジームでの電池サイクリング間における、リチウムの挿入の程度に応じた電位の変化を示しており、差込は、C/10 のレジームでの連続サイクル中における電池のキャパシタンス変化 (N はサイクル数である) を示している。

【0091】

図 31 は、C/2 のレジームでの電池サイクル中における、リチウムの挿入の程度に応じた電位の変化である。

【0092】

図 32 は、サイクリングレジーム R に応じた電池のキャパシタンスの変化である。

【0093】

このように、キャパシタンスは、 0.5 C のレジームでは 90% を保持し、C/10 の

10

20

30

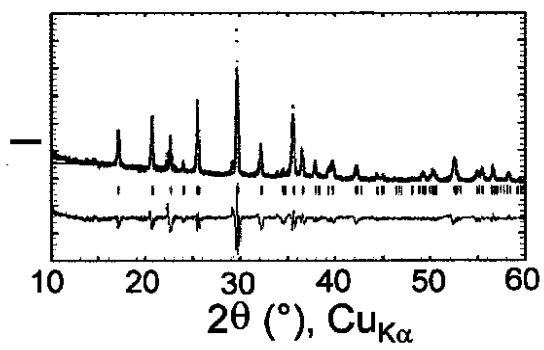
40

50

レジームでは 6 7 % を保持することが分かる。

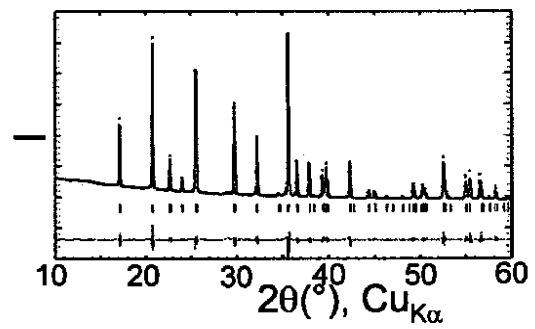
【 図 1 】

FIG. 1



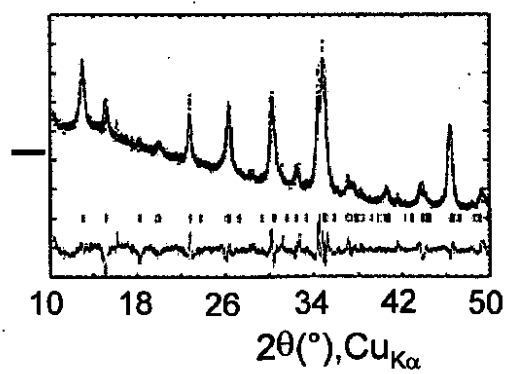
【 図 2 】

FIG. 2



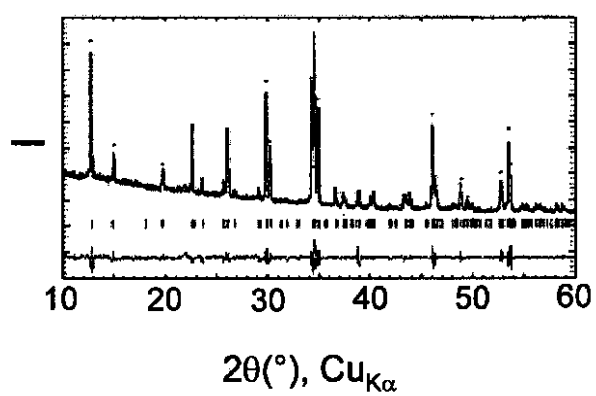
【図 3】

FIG. 3



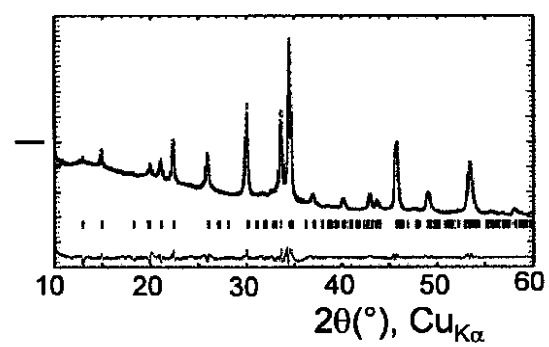
【図 4】

FIG. 4



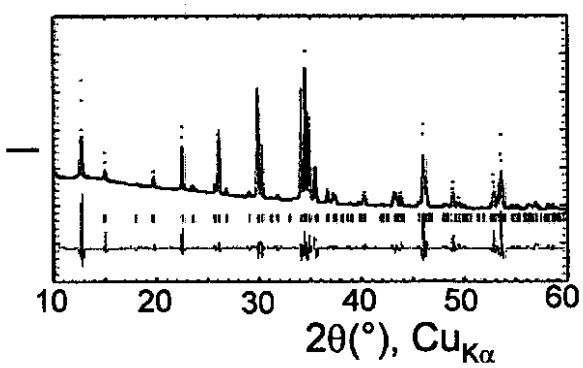
【図 5】

FIG. 5



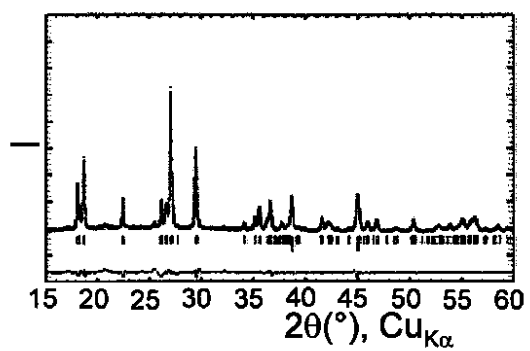
【図 6】

FIG. 6



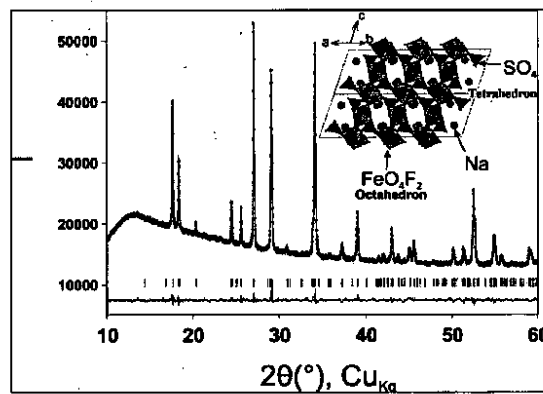
【図 7】

FIG. 7



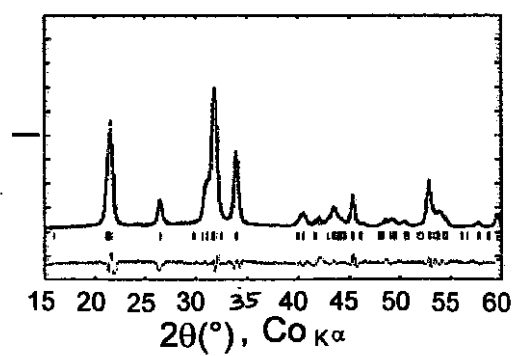
【図 8】

FIG. 8



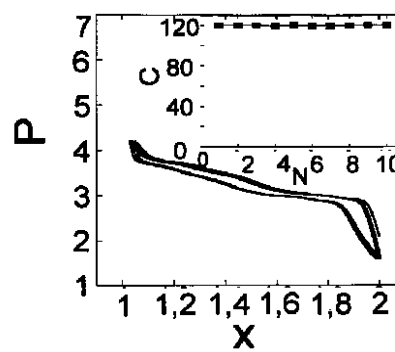
【図 9】

FIG.9



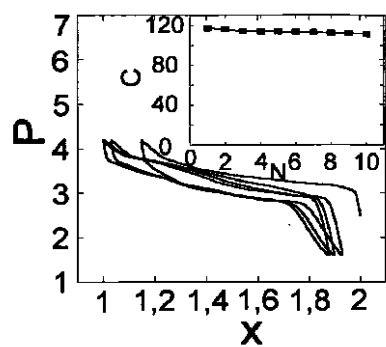
【図 10 a】

Fig. 10a



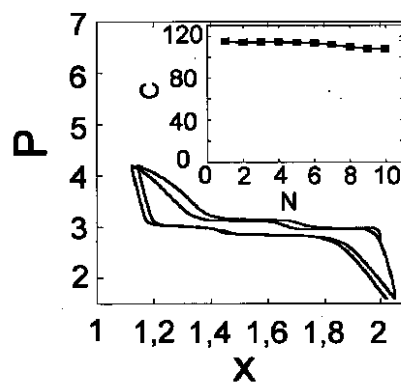
【図 10 b】

Fig. 10b



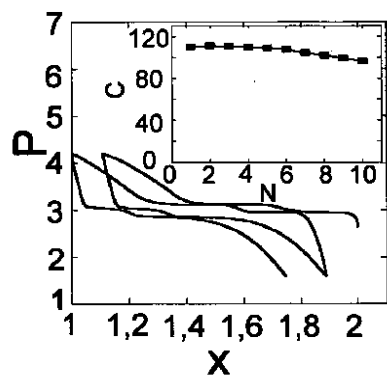
【図 11 a】

Fig.11a



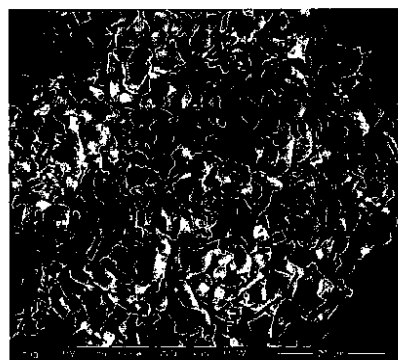
【図 11 b】

Fig 11b



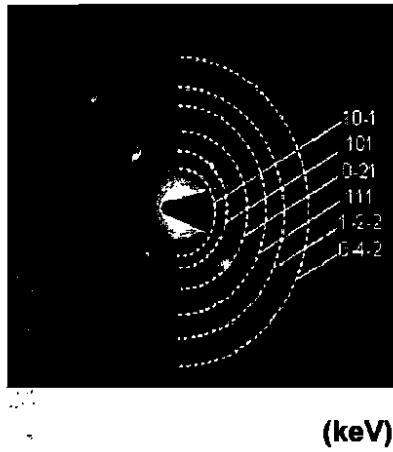
【図 12】

FIG. 12



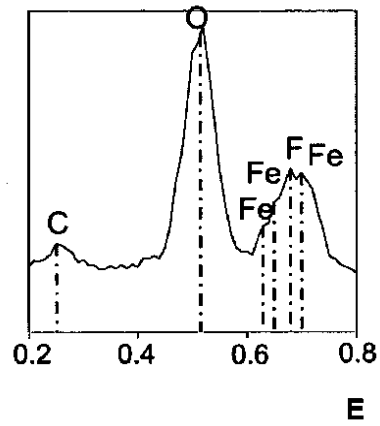
【図 13 a】

Fig. 13a



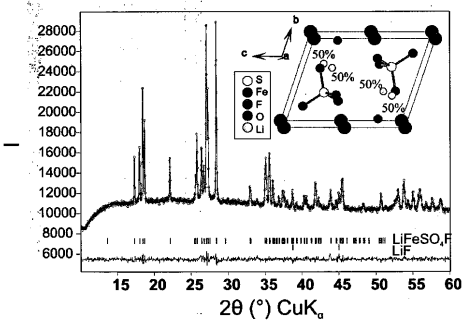
【図 13 b】

Fig. 13b



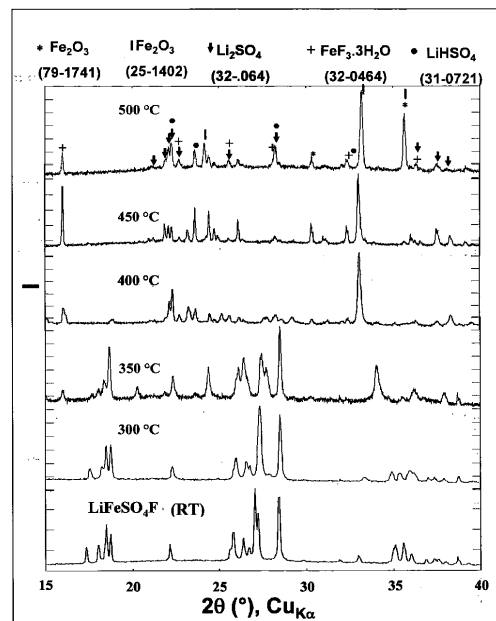
【図 14】

FIG. 14



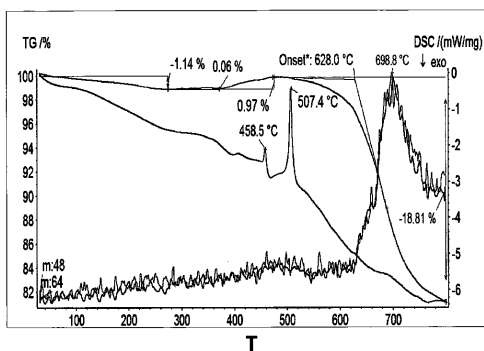
【図 16】

FIG. 16



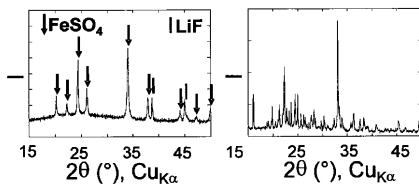
【図 15】

FIG. 15



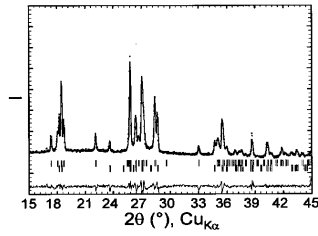
【 図 1 7 】

FIG. 17



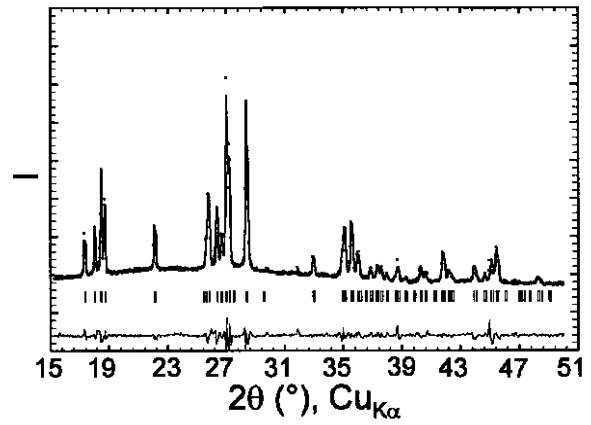
【 図 1 8 】

FIG. 18



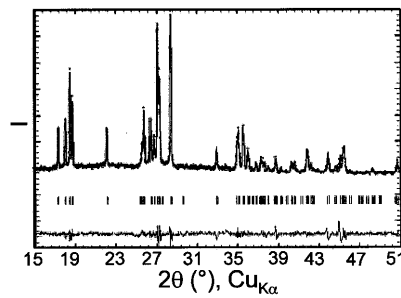
【 図 1 9 】

FIG. 19



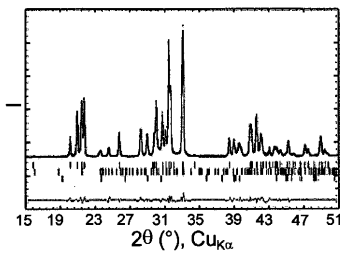
【 図 2 0 】

Fig. 20



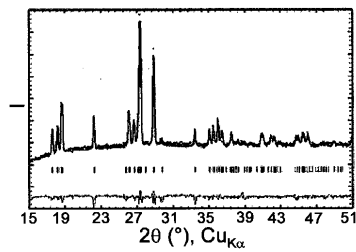
【 図 2 1 】

Fig. 21



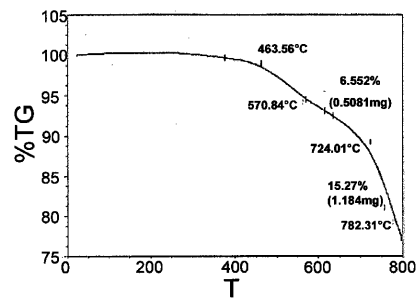
【 図 2 2 】

fig. 22



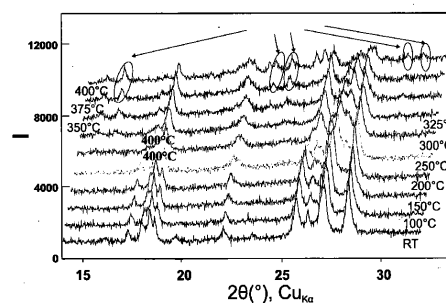
【 図 2 3 】

FIG. 23



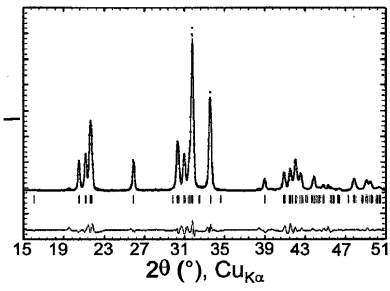
【 図 2 4 】

FIG. 24



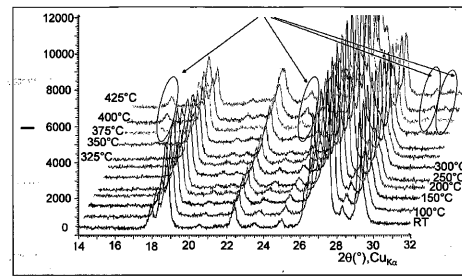
【 図 2 5 】

Fig. 25



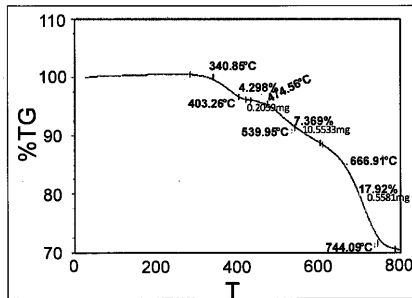
【 図 2 7 】

fig. 27



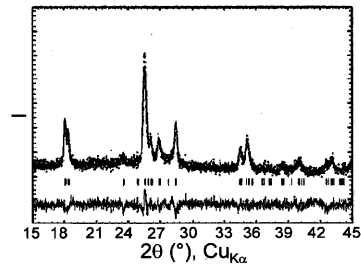
【 図 2 6 】

Fig. 26



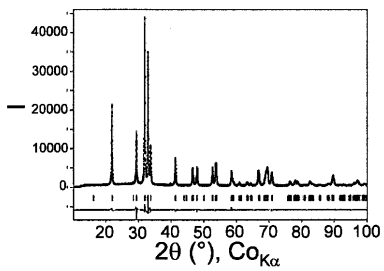
【 図 2 8 】

FIG. 28



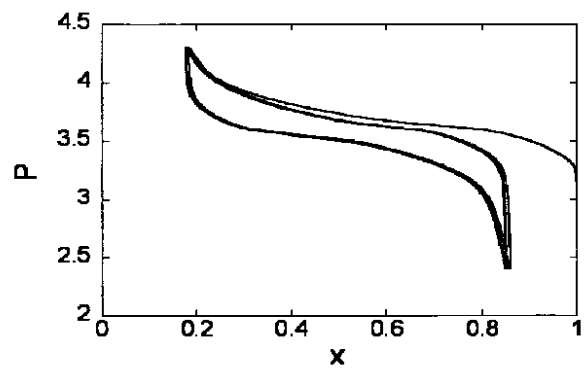
【 図 2 9 】

FIG. 29



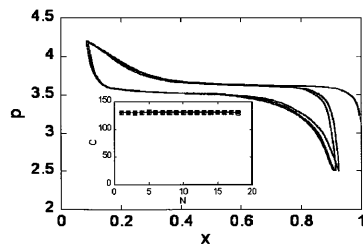
【 図 3 1 】

FIG. 31

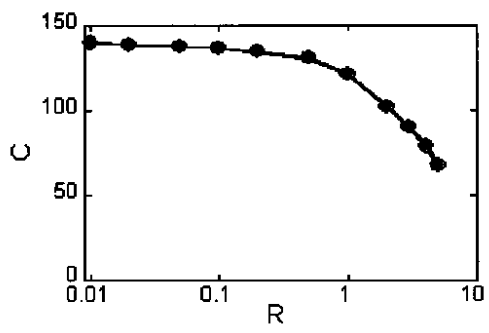


【 図 3 0 】

FIG. 30



【図 32】

FIG. 32

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/052038

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C01B13/14 H01M4/48	C01B25/45	C01D1/02
C01G49/02	C01B25/30	
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 C01D C01G 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, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/27824 A (HYDRO QUEBEC [CA]; ARMAND MICHEL [CA]; GAUTHIER MICHEL [CA]; MAGNAN JE) 4 April 2002 (2002-04-04) page 7, line 16 - page 10, line 26; examples 1,9,10	1-15
Y	DE 10 2006 011754 A1 (DEGUSSA [DE]) 20 September 2007 (2007-09-20) cited in the application paragraphs [0001], [0016], [0018], [0022], [0024], [0027] - [0032], [0041], [0045]	1-15
A	JP 2004 035303 A (SANGAKU RENKEI KIKO KYUSHU KK) 5 February 2004 (2004-02-05) paragraphs [0009], [0010]; example 2	1-15
-/-		
☒ 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 "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 February 2010		Date of mailing of the international search report 08/03/2010
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 Werner, Håkan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2009/052038

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2007/117019 A1 (ARMAND MICHEL [CA] ET AL) 24 May 2007 (2007-05-24) examples 1,2	1-15
L	N. RECKHAM ET.AL.: "Ionothermal Synthesis of Li-Based Fluorophosphates Electrodes" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 22, 11 April 2009 (2009-04-11), pages 1142-1148, XP002568190 the whole document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2009/052038

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
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
DE 102006011754 A1	20-09-2007	NONE	
JP 2004035303	A	05-02-2004	NONE
US 2007117019	A1	24-05-2007	US 2007166618 A1 19-07-2007
			US 2007281215 A1 06-12-2007

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052038

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE		
INV. C01B13/14 H01M4/48	C01B25/45	C01D1/02 C01G49/02 C01B25/30
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C01B C01D C01G H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 02/27824 A (HYDRO QUEBEC [CA]; ARMAND MICHEL [CA]; GAUTHIER MICHEL [CA]; MAGNAN JE) 4 avril 2002 (2002-04-04) page 7, ligne 16 - page 10, ligne 26; exemples 1,9,10	1-15
Y	DE 10 2006 011754 A1 (DEGUSSA [DE]) 20 septembre 2007 (2007-09-20) cité dans la demande alinéas [0001], [0016], [0018], [0022], [0024], [0027] - [0032], [0041], [0045]	1-15
A	JP 2004 035303 A (SANGAKU RENKEI KIKO KYUSHU KK) 5 février 2004 (2004-02-05) alinéas [0009], [0010]; exemple 2	1-15
-/-		
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
25 février 2010		08/03/2010
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2260 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Fax (+31-70) 340-3018		Fonctionnaire autorisé Werner, Håkan

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2009/052038

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2007/117019 A1 (ARMAND MICHEL [CA] ET AL) 24 mai 2007 (2007-05-24) exemples 1,2	1-15
L	N. RECKHAM ET.AL.: "Ionothermal Synthesis of Li-Based Fluorophosphates Electrodes" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 22, 11 avril 2009 (2009-04-11), pages 1142-1148, XP002568190 le document en entier	1-15

PCT/FR2009/052038					
Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
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
DE 102006011754 A1		20-09-2007	AUCUN		
JP 2004035303	A	05-02-2004	AUCUN		
US 2007117019	A1	24-05-2007	US	2007166618 A1	19-07-2007
			US	2007281215 A1	06-12-2007

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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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, 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, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, 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

(74)代理人 110000523

アクシス国際特許業務法人

(72)発明者 ジャンーマリー・タラスコン

フランス国エフ91540メヌスィー、リュ・ロンサール、11

(72)発明者 ナディ・ルシャム

フランス国エフ80000アミヤン、アヴニユ・ポール・クロードル、デ352、レジダース・バ
イリー・クエスト

(72)発明者 ミッシェル・アルマン

フランス国エフ75014パリ、リュ・ダゲール8

Fターム(参考) 4G002 AA06 AA12 AB02

4G048 AA04 AA06 AA07 AB02