



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 35 317 T2** 2006.11.09

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 403 945 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 35 317.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 025 462.7**

(96) Europäischer Anmeldetag: **04.09.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.11.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01M 4/58** (2006.01)

**H01M 4/52** (2006.01)

**H01M 10/40** (2006.01)

**C01B 25/45** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**717979                      23.09.1996                      US**

(73) Patentinhaber:

**Valence Technology, Inc., Henderson, Nev., US**

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Kraus & Weisert,  
80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, ES, FR, GB, IE, IT**

(72) Erfinder:

**Barker, Jeremy, Kirkland, WA 98033, US; Saidi,  
Yazid M., Kirkland, WA 98033, US**

(54) Bezeichnung: **Lithium-Vanadium-Phosphate, deren Herstellung und diese verwendende Lithium-Ionen-Batterien**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Diese Erfindung betrifft Gemische, Elektroden und Batterien, umfassend ein verbessertes Material, das als Elektroden-aktives Material verwendbar ist.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Lithiumbatterien werden hergestellt aus einer oder mehreren Lithium-elektrochemischen Zellen, die elektrochemisch aktive (elektroaktive) Materialien enthalten. Solche Zellen beinhalten typischerweise eine Anode (negative Elektrode), eine Kathode (positive Elektrode) und einen Elektrolyten zwischen den räumlich getrennten positiven und negativen Elektroden. Batterien mit Anoden aus metallischem Lithium, welche Metallchalcogenid als aktives Kathodenmaterial enthalten, sind bekannt. Der Elektrolyt umfasst typischerweise ein Lithiumsalz, gelöst in einem oder mehreren Lösungsmitteln, typischerweise nichtwässrigen (aprotischen) organischen Lösungsmitteln. Weitere Elektrolyten sind feste Elektrolyten, die typischerweise als polymere Matrices bezeichnet werden, und ein ionisches leitendes Medium enthalten, typischerweise ein Metallpulver oder -salz, in Kombination mit einem Polymer, das selbst ionisch leitend sein kann und elektrisch isolierend ist. Gemäß Konvention wird die während des Entladens der Zelle negative Elektrode der Zelle als Anode definiert. Zellen mit einer metallischen Lithiumanode und einer Metallchalcogenid-Kathode sind im Anfangszustand geladen. Während des Entladens wandern Lithiumionen aus der metallischen Anode durch den flüssigen Elektrolyten zu dem elektrochemisch aktiven (elektroaktiven) Material der Kathode, woraufhin sie elektrische Energie an einen externen Stromkreis abgeben.

**[0003]** Es wurde vor kurzem vorgeschlagen, die Lithiummetallanode durch eine Interkalationsanode, wie ein Lithiummetallchalcogenid oder Lithiummetalloxid, zu ersetzen. Kohlenstoffanoden, wie Koks und Graphit, sind ebenfalls Interkalationsmaterialien. Solche negativen Elektroden werden mit Lithium-enthaltenden Interkalationskathoden verwendet um ein elektroaktives Paar in einer Zelle zu bilden. Solche Zellen sind im Anfangszustand nicht geladen. Um sie zur Lieferung von elektrochemischer Energie zu verwenden, müssen solche Zellen geladen werden um Lithium von der Lithiumenthaltenden Kathode in die Anode zu überführen. Während des Entladens wird Lithium aus der Anode zurück in die Kathode überführt. Während eines nachfolgenden Wiederaufladens wird Lithium zurück in die Anode überführt, wo es reinterkaliert. Beim nachfolgenden Laden und Entladen werden die Lithiumionen ( $\text{Li}^+$ ) zwischen den Elektroden transportiert. Solche wiederaufladbaren

Batterien, die keine freien metallischen Verbindungen enthalten, werden als wiederaufladbare Ionenbatterien oder "rocking chair"-Batterien bezeichnet; vergleiche U.S.-PSen 5,418,090; 4,464,447; 4,194,062; und 5,130,211.

**[0004]** Bevorzugte aktive Materialien der positiven Elektrode beinhalten  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  und  $\text{LiNiO}_2$ . Die Kobaltverbindungen sind relativ teuer und die Nickelverbindungen sind schwer herzustellen. Eine vergleichsweise ökonomische positive Elektrode ist  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , für die Verfahren zur Herstellung bekannt sind, und die Umsetzung von im Allgemeinen stöchiometrischen Mengen einer Lithium-enthaltenden Verbindung und einer Mangan-enthaltenden Verbindung umfassen. Das Lithiumkobaltoxid ( $\text{LiCoO}_2$ ), Lithiummanganoxid ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) und Lithiumnickeloxid ( $\text{LiNiO}_2$ ) weisen alle den gleichen Nachteil auf, dass nämlich die Ladungskapazität einer solche Kathoden umfassenden Zelle unter einem deutlichen Verlust hinsichtlich der Kapazität leidet. D.h., die aus  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$  und  $\text{LiCoO}_2$  zur Verfügung stehende Anfangskapazität (Ampere-Stunden/Gramm) ist geringer als die theoretische Kapazität, da weniger als 1 Atomeinheit Lithium an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt. Dieser Anfangskapazitätswert verringert sich deutlich während des ersten Betriebszyklusses und diese Kapazität verringert sich bei jedem nachfolgenden Betriebszyklus weiter. Die spezifische Kapazität für  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  beträgt höchstens 148 mAh pro Gramm. Entsprechend der Angaben von Fachkreisen auf diesem Gebiet liegt die beste zu erhoffende reversible Kapazität in einer Größenordnung von 110 bis 120 mAh pro Gramm. Offensichtlich liegt ein enormer Unterschied zwischen der theoretischen Kapazität (unter der Annahme, dass das gesamte Lithium aus  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  extrahiert wird) und der tatsächlichen Kapazität, wenn nur 0,8 Atomeinheiten Lithium extrahiert werden, wie dies während des Betriebs einer Zelle beobachtet wird, vor. Bei  $\text{LiNiO}_2$  und  $\text{LiCoO}_2$  werden nur etwa 0,5 Atomeinheiten Lithium während des Zellbetriebs reversibel zyklisiert. Es wurden viele Versuche unternommen um diesen Kapazitätsschwund zu verringern, z.B. wie in der U.S.-PS 4,828,834 (Nagaura et al.) beschrieben. Jedoch leiden die gegenwärtig bekannten und üblicherweise verwendeten Alkaliübergangsmetalloxidverbindungen unter einer relativ geringen Kapazität. Folglich bleibt die Schwierigkeit bestehen, ein Lithium-enthaltendes Chalcogenid-Elektrodenmaterial mit einer akzeptablen Kapazität zu erhalten, das den Nachteil eines deutlichen Kapazitätsverlustes bei Verwendung in einer Zelle nicht aufweist.

**[0005]** Die Verwendung von Lithiummetallphosphatmaterialien, die  $\text{Li}^{+1}$  enthalten als ein Lithium-Interkalationselektrodenmaterial, wird diskutiert in Delmas et al.: Solid State Ionics (1988), 28–30, Seiten 419–23; in Hagenmuller et al.: Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (1991), 210, Seiten 232–34; und in EP

0,680106 A. Diese Druckschriften beziehen sich nicht auf ein Lithiummetallphosphatmaterial mit drei Einheiten Lithium pro Phosphateinheit in dessen ursprünglich hergestelltem Zustand.

**[0006]** Die U.S.-PS 5,514,490 bezieht sich auf eine Sekundärbatterie, die eine Schicht Titanumphosphat als aktives Anodenmaterial umfasst. Diese Druckschrift diskutiert nicht Lithiummetallphosphate des hierin beschriebenen Typs.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0007]** Die Erfindung stellt ein Gemisch bereit, umfassend: eine Verbindung der nominalen Formel  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  und ein elektrisch leitendes Verdünnungsmittel. Die Erfindung stellt des Weiteren eine Elektrode bereit, umfassend: ein Elektroden-aktives Material mit der nominalen Formel  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  und ein elektrisch leitendes Verdünnungsmittel. Die Erfindung stellt auch eine Batterie bereit, umfassend eine erste Elektrode, umfassend ein Elektroden-aktives Material in einem ersten Zustand mit der nominalen Formel  $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , wobei die erste Elektrode des Weiteren ein elektrisch leitendes Verdünnungsmittel umfasst, eine zweite Elektrode, umfassend ein Interkalations-aktives Material, und einen Elektrolyten, wobei in dem ersten Zustand  $x = 0$  und in einem zweiten Zustand  $0 < x \leq 3$  und mindestens ein V eine Oxidationsstufe aufweist, die höher ist als die Oxidationsstufe in dem ersten Zustand. Das Lithium-enhaltende Phosphatmaterial weist einen hohen Anteil an Lithium pro Formeleinheit des Materials auf. Bei einer elektrochemischen Wechselwirkung gibt ein solches Material eingelagerte Lithiumionen ab und ist dazu in der Lage, Lithiumionen reversibel zu cyclisieren. Das als positives Elektrodenaktives Material verwendete neue Material cyclisiert reversibel Lithiumionen mit dem kompatiblen negativen aktiven Elektrodenmaterial bzw. Elektroden-aktiven Material.

**[0008]** Das aktive Material der Gegenelektrode ist ein beliebiges Material, das mit dem Lithiummetallphosphat der Erfindung kompatibel ist. Wenn das Lithiummetallphosphat als positives aktives Elektrodenmaterial verwendet wird, kann metallisches Lithium als negatives aktives Elektrodenmaterial verwendet werden, wobei Lithium bei der Benutzung der Zelle von der metallischen negativen Elektrode entfernt und dieser zugefügt wird. Die negative Elektrode ist vorzugsweise eine nicht-metallische Interkalationsverbindung. Vorzugsweise umfasst die negative Elektrode ein aktives Material aus der Gruppe bestehend aus Metalloxid, insbesondere Übergangsmetalloxid, Metallchalcogenid, Kohlenstoff, Graphit und Gemischen davon. Vorzugsweise umfasst das aktive Anodenmaterial Graphit. Das Lithiummetallphosphat der Erfindung kann auch als negatives Elektrodenmaterial verwendet werden.

**[0009]** Die vorliegende Erfindung löst das sich durch die Verwendung des weit verbreiteten aktiven Kathodenmaterials stellende Kapazitätsproblem. Es wurde festgestellt, dass die Kapazität von Zellen mit dem bevorzugten aktiven  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Material der Erfindung sehr stark verbessert wird, z.B. über die von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Optimierte Zellen, die Lithiummetallphosphate der Erfindung enthalten, haben potentiell eine gegenüber allen gegenwärtig verwendeten Lithiummetalloxidverbindungen stark verbesserte Leistungsfähigkeit. Vorteilhafterweise sind die neuen Lithiummetallphosphatverbindungen der Erfindung relativ einfach herzustellen und können einfach an eine großtechnische Herstellung angepasst werden, sind relativ preisgünstig und weisen eine sehr gute spezifische Kapazität auf.

**[0010]** Aufgaben, Merkmale und Vorteile der Erfindung beinhalten eine verbesserte elektrochemische Zelle oder Batterie auf Lithiumbasis mit verbesserten Lade- und Entladeeigenschaften, einer großen Entladekapazität und behalten ihre Unversehrtheit während des Durchlaufens der Zyklen bei. Eine weitere Aufgabe liegt in der Bereitstellung eines aktiven Kathodenmaterials, das die Vorteile einer großen Entladekapazität mit einem relativ geringeren Kapazitätsschwund vereinigt. Es ist auch eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, positive Elektroden bereitzustellen, die ökonomischer und relativ gesehen bequemer, schneller und sicherer hergestellt werden können als die gegenwärtigen positiven Elektroden, die leicht mit Luft und Feuchtigkeit reagieren.

**[0011]** Mit anderen Worten stellt die vorliegende Erfindung eine Elektrode bereit mit einem eine Phosphorverbindung umfassenden aktiven Material, in einem ersten Zustand der nominalen allgemeinen Formel  $\text{Li}_{(3-x)}\text{E}'\text{E}''(\text{PO}_4)_3$ ,  $x = 0$ , wobei E' und E'' gleich sind, und in einem zweiten Zustand der nominalen allgemeinen Formel  $\text{Li}_{(3-x)}\text{E}'\text{E}''(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x \leq 3$ , wobei mindestens eines der E' und E'' eine Oxidationsstufe höher als die Oxidationsstufe in dem ersten Zustand der Phosphorverbindung aufweist.

**[0012]** Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das  $\text{Li}_3\text{E}'\text{E}''(\text{PO}_4)_3$  gleich  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

**[0013]** Gemäß der vorliegenden Erfindung sind E' und E'' gleich und das Element V ist ausgehend von seiner ursprünglichen Oxidationsstufe in der Phosphorverbindung oxidierbar, wenn eine Menge an Li aus dieser Verbindung extrahiert wird.

**[0014]** Gemäß der vorliegenden Erfindung können E' und E'' voneinander verschieden sein und sind jeweils oxidierbar, ausgehend von ihren ursprünglichen Oxidationsstufen in der Phosphorverbindung, wenn eine Menge an Li aus dieser Verbindung extrahiert wird.

**[0015]** Gemäß der vorliegenden Erfindung sind E' und E'' gleich und das Element V ist reduzierbar, ausgehend von seiner Wertigkeitsstufe in der Phosphorverbindung, wenn eine Menge an Lithium in diese Phosphorverbindung eingelagert wird.

**[0016]** Gemäß der vorliegenden Erfindung hat die Lithiummetallphosphatverbindung einen Anteil von drei Lithiumionen pro Formeleinheit des Metallphosphats, woraufhin während der Einlagerung (Interkalation) der Anteil an Lithiumionen pro Formeleinheit kleiner als 3 ist.

**[0017]** Gemäß der vorliegenden Erfindung weist in Schritt (a) die Lithiummetallphosphatverbindung die nominale allgemeine Formel  $\text{Li}_{3-x}\text{M}'\text{M}''_{2-y}(\text{PO}_4)_3$  auf, wobei in einem Ausgangszustand oder ungeladenen Zustand der Zelle x gleich 0 ist, und wobei nach Schritt (b) und vor Schritt (c) die Lithiummetallphosphatverbindung die nominale allgemeine Formel aufweist, wobei x größer als 0 und kleiner oder gleich 3 ist, und wobei nach Schritt (c) Schritte (b) und (c) in der Reihenfolge wiederholt werden.

**[0018]** Gemäß der vorliegenden Erfindung kann das Lithiummetallphosphat die nominale allgemeine Formel  $\text{Li}_{3-x}\text{M}'\text{M}''_{2-y}(\text{PO}_4)_3$  aufweisen und während des Durchlaufens des Zyklusses (Laden und Entladen) variiert der Wert x der Lithiumionen, die zwischen den Elektroden übertragen werden, gemäß der Beziehung  $0 \leq x \leq 3$ .

**[0019]** Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das Lithiummetallphosphat gleich  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

**[0020]** Diese und weitere Aufgaben, Merkmale und Vorteile ergeben sich aus der nachstehenden Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen, Ansprüche und der in Bezug genommenen Figuren.

#### Kurze Beschreibung der Figuren

**[0021]** Die vorliegende Anmeldung ist eine Teilanmeldung aus EP 1 093 174, welche wiederum eine Teilanmeldung aus EP 0 931 361 ist.

**[0022]** Fig. 1 zeigt ein EVS (Elektrochemische Spannungsspektroskopie)-Spannungs/Kapazitäts-Profil für eine Zelle mit dem Lithiummetallphosphatmaterial der Erfindung  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  in Kombination mit einer Lithiummetallgegenelektrode in einem Elektrolyten, der Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) in einem Gewichtsverhältnis von 2:1 umfasst und  $\text{LiPF}_6$ -Salz in einer 1 molaren Konzentration enthält. Die Lithiummetallphosphat-enthaltende Elektrode und die Lithiummetall-Gegegenelektrode werden durch einen Abstandhalter aus Fiberglas voneinander räumlich getrennt gehalten, wobei dieser von dem Lösungsmittel und dem Salz durchdrungen ist. Die Bedingungen sind  $\pm 10$  mV-Schritte zwi-

schen etwa 3,0 und 4,2 Volt und die kritische Grenzstromdichte ist kleiner oder gleich  $0,05 \text{ mA/cm}^2$ .

**[0023]** Fig. 2 zeigt einen EVS-Differential-Kapazitätsplot für die in Zusammenhang mit der Fig. 1 beschriebene Zelle.

**[0024]** Fig. 3 zeigt einen Spannungs/Kapazitätsplot für  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , zyklisiert mit einer Lithiummetallanode unter Verwendung eines konstanten Stromzyklisierens bei  $\pm 0,2 \text{ mA}$  pro Quadratzentimeter in einem Bereich von 3,0 bis 4,3 Volt.

**[0025]** Fig. 4 zeigt einen zweiteiligen Graphen auf der Basis eines mehrfachen Zyklisierens bei konstantem Strom von  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , zyklisiert mit einer Lithiummetallanode unter Verwendung des in Zusammenhang mit Fig. 1 beschriebenen Elektrolyten, wobei die Ladung und Entladung bei  $\pm 0,25 \text{ mA}$  pro Quadratzentimeter und 3,0 bis 4,2 Volt erfolgte. In dem zweiteiligen Graphen zeigt Fig. 4A die hervorragende Wiederaufladbarkeit der Lithiummetallphosphat/Lithiummetall-Zelle. Fig. 4B zeigt das hervorragende Durchlaufen des Zyklusses und die Kapazität der Zelle.

**[0026]** Fig. 5 ist eine Veranschaulichung eines Querschnitts einer dünnen Batterie oder Zelle gemäß der Erfindung.

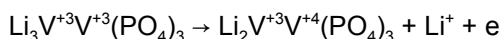
**[0027]** Fig. 6 zeigt die Ergebnisse einer Röntgenbeugungsanalyse von gemäß der Erfindung hergestelltem  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  unter Verwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

#### Genaue Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

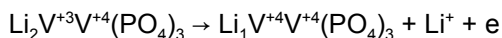
**[0028]** Die vorliegende Erfindung stellt  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  als Lithiumenthaltendes Phosphatmaterial, vorzugsweise Lithiummetallphosphat, das als aktives Elektrodenmaterial verwendbar ist, zum ersten Mal als Quelle für Lithium ( $\text{Li}^+$ )-Ionen bereit. Bei der Extraktion von x Lithiumionen aus dem bevorzugten  $\text{Li}_{3-x}\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  wird eine bemerkenswerte Kapazität erreicht. Eine solche aus dem bevorzugten Lithiummetallphosphat erhaltene spezifische Kapazität liegt weit über der spezifischen Kapazität aus  $\text{Li}_1\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) als ein Beispiel für ein gegenwärtig verwendetes aktives Kathodenmaterial. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird elektrochemische Energie durch Entfernen von eingelagertem Lithium (Deinterkalation) aus Lithiummetallphosphaten ( $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$ ) bereitgestellt. Wird z.B. Lithium aus der Formeleinheit von  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  entfernt, dann wird Vanadium von Vanadium III in Vanadium IV oder V oxidiert in  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{M}_2 = \text{V}_2$ .

**[0029]** Wird 1 Lithium pro Formeleinheit des Lithiumvanadiumphosphats entfernt, so wird  $\text{V}^{\text{III}}$  zu  $\text{V}^{\text{IV}}$

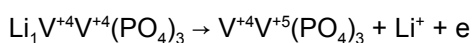
oxidiert. Die elektrochemische Reaktion ist nachstehend dargestellt:



**[0030]** Weitere Extraktion ist möglich gemäß



**[0031]** Es sei darauf hingewiesen, dass die durchschnittliche Oxidationsstufe von Vanadium +4 (IV) ist. Es wird angenommen, dass beide Vanadiumatome die Ladung +4 tragen. Es ist weniger wahrscheinlich, dass ein Vanadiumion eine Ladung von +3 trägt und das andere eine Ladung von +5. Vorteilhafterweise ist eine weitere Oxidation durch die Entfernung des letzten Lithiumions möglich, gemäß der Gleichung:



**[0032]** Gemäß der Gesamtgleichung  $\text{Li}_3\text{V}^{+3}\text{V}^{+3}(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{V}^{+4}\text{V}^{+5}(\text{PO}_4)_3 + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^-$  hat dieses Material eine theoretische Kapazität von 197 mA-Stunden pro Gramm bei der elektrochemischen Oxidation gemäß der hierin beschriebenen Umsetzung. Es ist nicht bekannt, dass die elektrochemische Extraktion von Lithium aus  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  bereits beschrieben wurde. Entsprechend hat eine gemischte Metallverbindung, wie  $\text{Li}_3\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$ , zwei oxidierbare Elemente. Im Gegensatz dazu hat  $\text{Li}_3\text{AlÜm}(\text{PO}_4)_3$  ein oxidierbares Metall, das Übergangsmetall (Üm).

**[0033]** Fig. 1 bis 4, die nachstehend genauer beschrieben werden, zeigen die Kapazität bei der tatsächlichen Anwendung, wobei die Lithiummetallphosphatkathode (positive Elektrode) der Erfindung in einer Zelle getestet wurde, umfassend eine Lithiummetall-Gegenelektrode (negative Elektrode) und einen EC:DMC-LiPF<sub>6</sub>-Elektrolyten bei einem Betrieb zwischen etwa 3,0 und 5,0 Volt gegenüber L/Li<sup>+</sup>, wobei Lithium zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode einen Zyklus durchläuft.

**[0034]** Gemäß einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung eine Lithiumionenbatterie bereit, die einen Elektrolyten, eine negative Elektrode mit einem aktiven Interkalationsmaterial und eine positive Elektrode, umfassend ein aktives Lithiummetallphosphatmaterial, gekennzeichnet durch die Fähigkeit, eingelagerte Lithiumionen für die Einlagerung in das aktive Material der negativen Elektrode wieder abzugeben, umfasst. Das Lithiummetallphosphat weist wünschenswerterweise die nominale Formel  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  auf, wobei die Metalle M' und M'' gleich sind. Das Phosphat ist die Verbindung  $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ , wobei M V ist. Das Lithiummetallphosphat ist vorzugsweise eine Verbindung der nominalen allgemeinen Formel  $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , die die bevorzugte Zusammensetzung und ihre Fähigkeit, eingelagertes Lithium wieder abzugeben, bezeichnet. Die vorliegende

Erfindung löst ein Kapazitätsproblem, das sich bei herkömmlichen aktiven Kathodenmaterialien stellt. Derartige Probleme mit herkömmlichen aktiven Materialien werden von Tarascon in der U.S.-PS 5,425,932 unter Verwendung von  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  als Beispiel beschrieben. Entsprechende Probleme werden mit  $\text{Li-CoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  und vielen, wenn nicht sogar mit allen Lithiummetallchalcogenidmaterialien beobachtet. Die vorliegende Erfindung zeigt, dass solche Kapazitätsprobleme gelöst werden und ein größerer Anteil des Potentials in dem aktiven Kathodenmaterial verwendet werden kann, wobei eine deutliche Verbesserung gegenüber herkömmlichen aktiven Materialien bereitgestellt wird.

**[0035]** Das positive aktive Elektrodenmaterial (bzw. aktive Material der positiven Elektrode) in einem Ausgangszustand wird durch die Molekülformel  $\text{Li}_{3-x}\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  beschrieben. Bei der Verwendung in einer Zelle gibt sie eine Menge x an eingelagerten Lithiumionen wieder ab für die Einlagerung in die negative Elektrode, wobei die Menge x an abgegebenen eingelagerten Ionen größer als 0 und kleiner oder gleich 3 ist. Demzufolge variiert während des Durchlaufens des Lade- und Entladezyklusses der Wert für x von x größer oder gleich 0 bis kleiner oder gleich 3.

**[0036]** Das aktive Lithiummetallphosphat-Material der positiven Elektrode wurde hergestellt und in elektrochemischen Zellen getestet. Die Ergebnisse sind in den Fig. 1 bis 4 dargestellt. Eine typische Zellenkonfiguration wird unter Bezugnahme auf Fig. 5 beschrieben.

**[0037]** Nachfolgend erfolgt eine Beschreibung der elektrochemischen Zelle oder Batterie, die das neue aktive Material der Erfindung verwendet. Gemäß Konvention umfasst eine elektrochemische Zelle eine erste Elektrode, eine Gegenelektrode, die mit der ersten Elektrode elektrochemisch reagiert, und einen Elektrolyten, der dazu in der Lage ist, Ionen zwischen den Elektroden zu übertragen. Eine Batterie bezieht sich auf eine oder mehrere elektrochemische Zellen. Gemäß Fig. 5 hat eine elektrochemische Zelle oder Batterie **10** eine negative Elektroden-seite **12**, eine positive Elektroden-seite **14** und dazwischen einen Elektrolyten/Abstandshalter **16**. Die negative Elektrode ist während des Entladens die Anode und die positive Elektrode ist während des Entladens die Kathode. Die negative Elektroden-seite beinhaltet den Stromkollektor **18**, typischerweise aus Nickel, Eisen, rostfreiem Stahl und Kupferfolie, und das negative aktive Elektrodenmaterial **20**. Die positive Elektroden-seite beinhaltet den Stromkollektor **22**, typischerweise aus Aluminium, Nickel und rostfreiem Stahl, wobei solche Folien eine schützende leitende Beschichtungsfolie aufweisen können, und ein positives aktives Elektrodenmaterial **24**. Der Elektrolyt/Abstandshalter bzw. Separator **16** ist typischerweise ein fester Elektrolyt oder Abstandshalter und flüssiger

Elektrolyt. Feste Elektrolyten sind typischerweise polymere Matrices, die ein ionisches leitendes Medium enthalten. Flüssige Elektrolyten umfassen typischerweise ein Lösungsmittel und ein Alkalimetallsalz, die eine ionisch leitende Flüssigkeit bilden. Im letzteren Fall wird die Trennung zwischen der Anode und der Kathode aufrecht erhalten, z.B. durch eine relativ inerte Materialschicht, wie Glasfaser. Der Elektrolyt ist kein wesentliches Merkmal der Erfindung. Im Wesentlichen kann jeder Lithiumionen-enthaltende leitende Elektrolyt verwendet werden, der bis zu 4,5 Volt oder mehr stabil ist. Im Wesentlichen kann jede Methode verwendet werden um die positive und negative Elektrode voneinander räumlich beabstandet und elektrisch isoliert in der Zelle zu halten. Demzufolge sind die wesentlichen Merkmale der Zelle die positive Elektrode, eine von der positiven Elektrode elektrisch isolierte negative Elektrode und ein ionisch leitendes Medium zwischen der positiven und negativen Elektrode. Beispiele für einen geeigneten Abstandshalter bzw. Separator/Elektrolyten, Lösungsmittel und Salze sind in der U.S.-PS 4,830,939 beschrieben, die eine feste Matrix beschreibt, die eine ionisch leitende Flüssigkeit mit einem Alkalimetallsalz enthält, wobei die Flüssigkeit ein aprotisches polares Lösungsmittel ist. Als weitere U.S.-PSen sind zu nennen: 4,935,317; 4,990,413; 4,792,504; und 5,037,712.

**[0038]** Die Elektroden der Erfindung werden durch Vermischen eines Bindemittels, des aktiven Materials und von Kohlenstoffpulver (Teilchen von Kohlenstoff) hergestellt. Das Bindemittel ist vorzugsweise ein Polymer. Eine das Bindemittel, aktive Material und den Kohlenstoff enthaltende Paste wird auf einen Stromkollektor als Schicht aufgebracht.

#### Positive Elektrode

**[0039]** Eine die Lithiumphosphatverbindung, vorzugsweise das Lithiummetallphosphat-aktive Material enthaltende positive Elektrode wird gemäß dem nachstehend angegebenen Verfahren hergestellt. Die positive Elektrode hatte die nachfolgende Zusammensetzung: 50 bis 90 Gew.-% aktives Material ( $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$ ), 5 bis 30 Gew.-% Ruß als elektrisch leitendes Verdünnungsmittel und 3 bis 20 Gew.-% Bindemittel. Die angegebenen Bereiche sind nicht kritisch. Die Menge an aktivem Material kann im Bereich von 25 bis 85 Gew.-% liegen. Die Bildung einer jeden Elektrode wird nachstehend beschrieben. Die positive Elektrode wurde hergestellt aus Gemischen von Lithiummetallphosphat (aktives Material) und EPDM (Ethylenpropylenmonomer) als Bindemittel und Shawinigan Black® wurde als das leitende Kohlenstoffpulver-Verdünnungsmittel verwendet. Das leitende Kohlenstoffpulver-Verdünnungsmittel wird verwendet um die elektrische Leitfähigkeit des Lithiummetallphosphats zu verbessern. Das von der Chevron Chemical Company, San Ramone, Kaliforni-

en erhältliche Shawinigan Black® hat eine durchschnittliche BET-Oberfläche von etwa  $70 \pm 5$  Quadratmeter pro Gramm. Weitere geeignete Ruße werden unter der Bezeichnung Super P™ und Super S™ von MMM, einer Tochterfirma von Sedema, vertrieben, wobei diese Kohlenstoffe eine BET-Oberfläche von etwa  $65 \pm 5$  Quadratmeter pro Gramm haben. (MMM hat seinen Hauptsitz in Brüssel, Belgien.) Beispiele für geeignete polymere Bindemittel beinhalten EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Termonomere), PVDF (Polyvinylidendifluorid), Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, EVA (Ethylen-Vinylacetat-Copolymer), Copolymergemische und dergleichen. Es ist wünschenswert, entweder PVDF, erhältlich von Polysciences Corporation, mit einem Molekulargewicht von 120.000 oder EPDM, erhältlich von Exxon Corporation unter der Bezeichnung EPDM 2504™ zu verwenden. EPDM ist auch von der Aldrich Chemical Company erhältlich. Die Angabe von Kohlenstoffpulvern und Bindemitteln bezieht sich auf repräsentative Beispiele und die Erfindung ist hierdurch nicht eingeschränkt. Z.B. sind weitere Kohlenstoffpulver von der Exxon Chemicals, Inc., Chicago, Illinois, unter der Handelsbezeichnung Ketjen Black EC 600 JD® erhältlich und Polyacrylsäure mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 240.000 ist kommerziell erhältlich von BF Goodrich, Cleveland, Ohio unter der Bezeichnung Good-Rite K702™. Die positiven Elektroden der Erfindung umfassten Gemische des Lithiummetallphosphat-aktiven Materials, des Bindemittels (EPDM) und der Kohlenstoffteilchen (Shawinigan Black®). Diese wurden zusammen mit einem Lösungsmittel miteinander vermischt. Xylol ist ein geeignetes Lösungsmittel. Anschließend wurde ein Aluminiumfolien-Stromkollektor mit dem Gemisch beschichtet um die gewünschte Dicke der endgültigen Elektrode zu erhalten.

#### Elektrolyt

**[0040]** Der zur Bildung der fertigen Zelle verwendete Elektrolyt ist vorzugsweise eine Kombination aus EC/DMC (Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat), falls eine Kohlenstoff-Gegenelektrode verwendet wird. Das Verhältnis von EC:DMC betrug gewichtsbezogen 2:1. Im Allgemeinen ist bei der Verwendung einer Lithiummetallanode die Auswahl eines Elektrolyten weniger eingeschränkt. So kann das EC/DMC in einem gewichtsbezogenen Verhältnis von 2:1 verwendet werden oder es kann z.B. EC:PC (Propylencarbonat) in einem Gewichtsverhältnis von 50:50 verwendet werden. Auf jeden Fall ist das bevorzugte Salz 1 molares  $\text{LiPF}_6$ . Die positiven und negativen Elektroden werden unter Verwendung einer Glasfaser-schicht voneinander getrennt gehalten. Diese Trennung kann auch unter Verwendung einer Schicht von Celgard™ (Hoechst – Celanese Corp. Celgard 2400™, poröses Polypropylen, Dicke: 25 µm) erreicht werden.

## Negative Elektrode

**[0041]** Die mit der positiven Elektrode und dem Elektrolyt verwendete elektrochemische Zelle kann eines aus einer Vielzahl von negativen aktiven Elektrodenmaterialien enthalten. In einer Ausführungsform kann die negative Elektrode metallisches Lithium sein. In bevorzugteren Ausführungsformen ist die negative Elektrode ein aktives Interkalationsmaterial bzw. Interkalations-aktives Material, wie Metalloxide und Graphit. Wird Metalloxid als aktives Material verwendet, sind die Komponenten der Elektrode das Metalloxid, elektrisch leitender Ruß und ein Bindemittel in den vorstehend im Zusammenhang mit der positiven Elektrode angegebenen Anteilen. Repräsentative aber nicht einschränkende Beispiele umfassen Koks, Graphit,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  und  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ . In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei dem negativen aktiven Elektrodenmaterial um Graphitteilchen. Für Testzwecke zur Bestimmung der Kapazität einer positiven Elektrode wurden Testzellen hergestellt unter Verwendung von Lithiummetall-aktivem Material. Wenn Testzellen hergestellt werden, z.B. um als Batterien verwendet zu werden, wird eine nichtmetallische Interkalations-Graphitelektrode bevorzugt. Die bevorzugte negative Elektrode auf Graphitbasis umfasst etwa 80 bis 95 Gew.-% Graphitteilchen und besonders bevorzugt etwa 90 Gew.-%, wobei der Rest aus einem Bindemittel besteht. Vorzugsweise wird die Anode wie nachstehend beschrieben aus einer Graphitaufschlammung hergestellt. Eine Polyvinylidendifluorid(PVDF)-Lösung wird hergestellt durch Vermischen von 300 Gramm des 120.000 MG PVDF (PolyScience) in 300 ml Dimethylformamid. Das Gemisch wurde 2 bis 3 Stunden mit einem Magnetrührer gerührt um das gesamte PVDF aufzulösen. Das PVDF wirkt als ein Bindemittel für das Graphit in der Anode. Als Nächstes wird eine PVDF/Graphit-Aufschlammung hergestellt, indem zunächst 36 Gramm Graphit (SFG-15) in etwa 38,5 Gramm der PVDF-Lösung gegeben werden. Das Gemisch wird mit einem herkömmlichen Homogenisator oder Mischer homogenisiert. (Z.B. Gewebe-Homogenisator-System von Cole-Parmer Instruments Co., Niles, IL.) Die Viskosität der Aufschlammung wird auf etwa 200 cp mit zusätzlicher PVDF-Lösung eingestellt. Eine blanken Kupferfolie wird mittels Standard-Lösungsmittel-Gieß-Verfahren, z.B. im "Kiss-Coating"-Verfahren mit der Aufschlammung beschichtet. (Alternativ kann eine Kupferfolie mit einer Haftmittelschicht mit der Aufschlammung beschichtet werden, wie vorstehend beschrieben.) Bei der Herstellung der Aufschlammung ist es weder erforderlich, den Graphit zu mahlen oder zu trocknen, noch ist es erforderlich, leitenden Ruß zu der Graphitanodenformulierung zu geben. Schließlich werden die Elektroden bei etwa 150°C 10 Stunden getrocknet um restliches Wasser vor der Herstellung der elektrochemischen Zellen zu entfernen.

**[0042]** In einer Ausführungsform weist die negative Elektrode die Lithiummetallphosphatverbindung als das aktive Material auf. Im Falle von  $\text{Li}_3\text{V}^{+3}\text{V}^{+3}(\text{PO}_4)_3$  würde das  $\text{V}^{+3}$  theoretisch zu  $\text{V}^{+2}$  reduziert werden. Für  $\text{Li}_3\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+3}(\text{PO}_4)_3$  ist theoretisch die gleiche Aktivität möglich, da  $\text{Fe}^{+2}$  eine stabile und übliche Oxidationsstufe für Fe ist. Dies sollte es ermöglichen, dass zwei zusätzliche Lithiumionen eingefügt werden, d.h.  $\text{Li}_{3+x}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  mit x ist etwa 2.

**[0043]** Es werden hierin verschiedene Verfahren zur Herstellung von elektrochemischen Zellen und zur Bildung von Elektrodenkomponenten beschrieben. Die Erfindung ist jedoch nicht auf ein spezielles Herstellungsverfahren beschränkt, da die Neuheit in dem einzigartigen positiven Elektrodenmaterial selbst und der Kombination von positiven und negativen Elektrodenmaterialien liegt. Demzufolge können weitere Verfahren zur Herstellung von elektrochemischen Zellen und Batterien ausgewählt werden und sind im Stand der Technik beschrieben, z.B. in den U.S.-PSen 5,435,054 (Tonder & Shackle); 5,300,373 (Shackle); 5,262,253 (Golovin); 4,668,595; und 4,830,939 (Lee & Shackle).

**[0044]** In der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Verbindung der nominalen allgemeinen Formel  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  beschrieben. Das Verfahren umfasst das Bereitstellen einer Lithium-enhaltenden Verbindung, einer oder mehrerer Metalloxidverbindungen und einer Phosphorsäure enthaltenden Verbindung. Vorzugsweise ist die Lithium-enhaltende Verbindung ein Lithiumsalz und die Phosphorsäureverbindung ist ein Phosphorsäuresalz. Die Lithiumverbindung, eine oder mehrere Metalloxidverbindungen und die Verbindung auf Phosphorsäurebasis werden miteinander vermischt in einem Anteil, der die angegebene nominale allgemeine Formel bereitstellt. Diese Vorstufenverbindungen werden innig miteinander vermischt und anschließend miteinander umgesetzt, wobei die Umsetzung durch Wärme gestartet wird und vorzugsweise in einer nicht oxidierenden reduzierenden Atmosphäre durchgeführt wird, wobei das Lithium, das Metall aus dem Metalloxid und das Phosphat sich verbinden um das  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  zu bilden. Vor der Umsetzung der Verbindungen werden die Teilchen miteinander vermischt um ein im Wesentlichen homogenes Pulvergemisch der Vorstufen zu bilden. Dieses Vermischen erfolgt vorzugsweise durch Bildung eines nassen Gemisches unter Verwendung eines flüchtigen Lösungsmittels, wobei anschließend die vermischten Teilchen in Pelletform zusammengepresst werden, derart, dass die Körner miteinander in Kontakt sind. Obgleich es wünschenswert ist, dass die Vorstufenverbindungen in einem Anteil vorliegen, der die angegebene allgemeine Formel des Produkts bereitstellt, kann die Lithiumverbindung in einem Überschuss in einer Größenordnung von 5 Prozent Lithiumüberschuss im Vergleich zu einem stöchiometrischen Ge-

misch der Vorstufen vorhanden sein. Obgleich eine Anzahl von Lithiumverbindungen als Vorstufen zur Verfügung stehen, wie Lithiumacetat, Lithiumhydroxid und Lithiumnitrat, ist Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) für die Festphasenreaktion bevorzugt. Die vorstehend genannten Vorstufenverbindungen sind im Allgemeinen Kristalle, Körnchen bzw. Granulate und Pulver, wobei im Allgemeinen mit der Angabe Teilchenform auf diese Bezug genommen wird. Obgleich viele Typen von Phosphatsalzen bekannt sind, ist es bevorzugt, Ammoniumphosphat ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ) zu verwenden. Im Fall der vorliegenden Erfindung ist Vanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) eine geeignete Vorstufe.

**[0045]** Die Ausgangsmaterialien sind von einer Anzahl von Quellen erhältlich. Nachfolgend werden einige typische genannt. Vanadiumpentoxid der allgemeinen Formel  $\text{V}_2\text{O}_5$  ist erhältlich von einer Anzahl von Lieferfirmen einschließlich Kerr McGhee, Johnson Matthey oder Alpha Products, Davers, Massachusetts. Es hatte einen Schmelzpunkt von etwa  $690^\circ\text{C}$ , zersetzte sich bei  $1750^\circ\text{C}$ , hatte eine Teilchengröße kleiner als etwa 60 mesh (250 Mikrometer) und hatte eine spezifische Dichte von 3,357 Gramm pro  $\text{cm}^3$  bei  $18^\circ\text{C}$ . Es war ein gelbrotes kristallines Pulver. Vanadiumpentoxid hat die CAS-Nummer 1314-62-1. Alternativ kann das Vanadiumpentoxid hergestellt werden aus Ammoniummetavanadat ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ). Das Ammoniummetavanadat wird auf eine Temperatur von etwa  $400^\circ\text{C}$  bis etwa  $450^\circ\text{C}$  erhitzt um es zu Vanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) zu ersetzen. Verfahren zur Herstellung von Vanadiumpentoxid sind in den U.S.-PSen 3,728,442, 4,061,711 und 4,119,707.

#### Beispiel I

**[0046]** Ein bevorzugtes Verfahren zur Bildung der  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$ -Verbindung als aktives Material wird nun beschrieben. Das Verfahren zur Herstellung von  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  wird anhand der Bildung von  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ) veranschaulicht. Das grundlegende Verfahren umfasst die Durchführung einer Reaktion zwischen einer Lithiumverbindung, vorzugsweise Lithiumcarbonat ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), einem Metalloxid, vorzugsweise Vanadiumpentoxid ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) und einem Phosphorsäurederivat, vorzugsweise dem Ammoniumsalz der Phosphorsäure bzw. Ammoniumdihydrogenphosphat, Ammoniumphosphat,  $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{PO}_4)_3$ . Jedes der Vorstufen-Ausgangsmaterialien ist von einer Anzahl von Chemiefirmen erhältlich einschließlich Aldrich Chemical Company und Fluka. Das  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  wurde aus einem annähernd stöchiometrischen Gemisch aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  hergestellt. Jedoch wurde ein 5%iger Überschuss an Lithium (als Lithiumcarbonat) verwendet um jeglichen Lithiumverlust als  $\text{Li}_2\text{O}$  auf ein Minimum zu beschränken. Die Vorstufenmaterialien wurden zunächst eingehend miteinander vermischt und für etwa 30 Minuten in ei-

ner Methanollösung vermahlen. Die eingehend miteinander vermischten Verbindungen wurden anschließend getrocknet und in Pellets verpresst. Die Umsetzung erfolgte durch Erhitzen in einem Ofen bei einer bevorzugten Aufheizgeschwindigkeit von  $1^\circ\text{C}$  pro Minute bis zu einer Temperatur von etwa  $725^\circ\text{C}$  und Halten der Temperatur bei  $725^\circ\text{C}$  für etwa 12 Stunden um das Carbonat zu zersetzen. Anschließend wurde das Erhitzen bei der gleichen Aufheizgeschwindigkeit ( $1^\circ\text{C}$  pro Minute) bis zu einer Temperatur von etwa  $875^\circ\text{C}$  fortgesetzt. Das Gemisch wurde für etwa 24 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Die gesamte Umsetzung erfolgte in einer reduzierenden Atmosphäre unter einem Strom reinen Wasserstoffgases. Die Durchflussgeschwindigkeit hängt von der Größe des Ofens und der erforderlichen Menge um eine reduzierende Atmosphäre aufrecht zu erhalten, ab. Bezogen auf die Größe des in diesem Beispiel verwendeten Ofens wurde eine Durchflussgeschwindigkeit von  $25 \text{ cm}^3$  pro Minute verwendet. Am Ende der 24-Stunden-Periode wurde der Ofen mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa  $3^\circ\text{C}$  pro Minute abgekühlt. Das gesamte Verfahren wurde für weitere 24 Stunden nochmals wiederholt. Die wiederholten Schritte wurden ebenfalls unter reduzierender Atmosphäre durchgeführt. Obgleich Wasserstoffgas ausgewählt wurde um die reduzierende Atmosphäre bereitzustellen, können andere Mittel zum Erreichen einer reduzierenden Atmosphäre verwendet werden.

**[0047]** Das allgemeine Prinzip der vorstehend angegebenen Syntheseroute ist auf eine Vielzahl von Ausgangsmaterialien anwendbar. Z.B. können  $\text{LiOH}$ - und  $\text{LiNO}_3$ -Salze  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  als Lithiumquelle ersetzen. In diesem Fall ist die Temperatur für den ersten Schritt aufgrund der verschiedenen Schmelzpunkte eine andere, nämlich  $450^\circ\text{C}$  für  $\text{LiOH}$  und  $700^\circ\text{C}$  für  $\text{LiNO}_3$ . Es ist erforderlich, das Vanadiumoxid  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{V}^{+5}$ ), kombiniert mit der Oxidationskraft des Phosphatanions, durch ein starkes Reduktionsmittel, z.B. der Wasserstoffatmosphäre, auszugleichen. Alternativ können Vanadiumkomplexe in einer niedrigeren Oxidationsstufe verwendet werden, z.B.  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Hierbei handelt es sich um Vanadium in der Oxidationsstufe +3. Aufgrund der Anwesenheit von  $\text{PO}_4$  kann ein bestimmter Grad an Oxidation auftreten. Daher wird ein Reduktionsmittel verwendet. Beispielsweise kann ein 90:10-Gemisch von  $\text{Ar}:\text{H}_2$  verwendet werden. Die gleichen Überlegungen gelten für andere Lithiummetall-Vorstufen und Phosphat-enthaltende Vorstufen. Die relative Oxidationsstärke der ausgewählten Vorstufen und die Schmelzpunkte der Salze erfordern eine Anpassung der allgemeinen Verfahren, z.B. hinsichtlich der Auswahl des Reduktionsmittels, dessen Reduktionsvermögen und Durchflussgeschwindigkeit sowie der Reaktionstemperatur.

**[0048]** Das Endprodukt hatte ein limonengrünes Aussehen und dessen  $\text{CuK}\alpha$ -Röntgenbeugungsmuster enthielt alle, wie in **Fig. 6** gezeigt, für dieses Ma-



terial erwarteten Peaks. Die Röntgenbeugung erfolgte unter Verwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . Das in **Fig. 6** dargestellte Muster ist konsistent mit dem einer Einzeloxidverbindung  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Dieses wird belegt durch die Position der Peaks bei einem Beugungswinkel  $2\theta$  (theta), x-Achse. Das Röntgenbeugungsmuster zeigte keine Peaks, die auf die Anwesenheit der Vorstufenoxide hinweisen. Dies bedeutet, dass die Festphasenreaktion im Wesentlichen vollständig abgeschlossen ist. Die chemische Analyse von Lithium und Vanadium mittels Atomabsorptionsspektroskopie ergab 5,17 Gew.-% Lithium und 26 Gew.-% Vanadium. Dieses Ergebnis liegt nahe an dem erwarteten Ergebnis von 5,11 Gew.-% Lithium und 25 Gew.-% Vanadium.

**[0049]** Die chemische Analyse und das Röntgenbeugungsmuster zeigen, dass das erfindungsgemäße Produkt tatsächlich die nominale allgemeine Formel  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  aufweist, welche der allgemeineren nominalen allgemeinen Formel  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  entspricht. Der Ausdruck "nominale allgemeine Formel" weist darauf hin, dass der relative Anteil der Atomarten etwas variieren kann, in der Größenordnung von 2 Prozent bis 5 Prozent oder typischerweise von 1 Prozent bis 3 Prozent.

#### Beispiel II

**[0050]** Das  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , wie unmittelbar vorstehend beschrieben hergestellt, wurde in einer elektrochemischen Zelle getestet. Die positive Elektrode wurde wie vorstehend unter dem Abschnitt "Positive Elektrode" beschrieben hergestellt. Bei der negativen Elektrode handelt es sich um metallisches Lithium. Bei dem Elektrolyten handelt es sich um ein 2:1-Gewichtsverhältnis von Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat, in dem ein 1 molares  $\text{LiPF}_6$  gelöst wurde. Die Zelle durchlief einen Zyklus zwischen etwa 3,0 und etwa 4,3 Volt. Die Ergebnisse sind in den **Fig. 1**, 2, 3, 4A und 4B dargestellt.

**[0051]** **Fig. 1** zeigt ein Spannungsprofil der Testzelle, bezogen auf das positive aktive Elektrodenmaterial  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$  der Erfindung und unter Verwendung einer Lithiummetall-Gegenelektrode, wie in den Beispielen beschrieben. Die in **Fig. 1** angegebenen Daten basieren auf der elektrochemischen Spannungsspektroskopie (EVS)-Technik. Elektrochemische und kinetische Daten wurden unter Zuhilfenahme der elektrochemischen Spannungsspektroskopie (EVS)-Technik aufgenommen. Diese Technik ist im Stand der Technik bekannt und von J. Barker beschrieben in Synth. Met 28, D217 (1989); Synth. Met. 32, 43 (1989); J. Power Sources, 52, 185 (1994); und Electrochemica Acta, Bd. 40, Nr. 11, 1603 (1995). **Fig. 1** zeigt deutlich und hebt den sehr hohen und unerwarteten Grad an Reversibilität der Lithiumionenreaktionen von  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$ , insbesondere von dem aktiven Material  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  der Erfindung hervor. Die

positive Elektrode enthielt etwa 16,8 Milligramm des aktiven Materials  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Das Gesamtelektrodenengewicht einschließlich des Bindemittels und des leitenden Kohlenstoff-Verdünnungsmittels betrug etwa 31,2 Milligramm. Die positive Elektrode zeigte bei der ersten Entladung ein Leistungsvermögen von etwa 136 mA-Stunden pro Gramm. Gemäß **Fig. 1** beträgt die Eingangskapazität im Wesentlichen 136 mA-Stunden pro Gramm und die Ausgangskapazität im Wesentlichen 131 mA-Stunden pro Gramm, woraus sich im Wesentlichen keine Kapazitätsänderung ergibt. **Fig. 2** zeigt einen auf **Fig. 1** basierenden EVS-Differentialkapazitätsplot. Die relative symmetrische Beschaffenheit der Peaks, wie in **Fig. 2** dargestellt, zeigt eine gute elektrische Reversibilität an. Es gibt kleine Peak-Auftrennungen (Ladung/Entladung) und eine gute Entsprechung der Peaks oberhalb und unterhalb der Nullachse. Es treten im Wesentlichen keine Peaks auf, die auf irreversible Reaktionen hinweisen, da alle Peaks oberhalb der Achse (Zellladung) entsprechende Peaks unterhalb der Achse (Zellentladung) haben und es im Wesentlichen keine Auftrennung zwischen den Peaks oberhalb und unterhalb der Achse gibt.

**[0052]** **Fig. 3** zeigt die Ergebnisse des ersten konstanten durchlaufenen Stromzyklusses bei 0,20 mA pro Quadratzentimeter zwischen etwa 3,0 und 4,3 Volt, bezogen auf etwa 16,8 Milligramm des aktiven Materials  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  in der Kathode (positive Elektrode). In dem Anfangszustand wie hergestellt und zusammengebaut ist das positive aktive Elektrodenmaterial  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ . Das eingelagerte Lithium wird aus  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  während des Ladens der Zelle entfernt. Bei einer vollständigen Ladung wurden etwa 2 Einheiten Lithium pro Formeleinheit des ursprünglichen Lithium-Vanadium-Phosphats entfernt. Folglich entspricht das positive aktive Elektrodenmaterial  $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , wobei x größer als 0 und kleiner als 3 ist, und beim Betrieb der Zelle scheint x etwa gleich 2 zu sein, wenn an dem Kathodenmaterial 4,2 Volt gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$  anliegen. In diesem geladenen Zustand beträgt das elektrochemische Potential gegenüber Lithium des  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  etwa 4,2 Volt. Die Abgabe von 2 eingelagerten Lithiumionen aus  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , die zu  $\text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  führt, entspricht etwa 127 mA Stunden pro Gramm, was wiederum etwa 2,2 mA-Stunden, bezogen auf 16,8 Milligramm aktives Material, entspricht. Als Nächstes wird die Zelle entladen, woraufhin eine Menge an Lithium in  $\text{Li}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  wieder eingelagert wird. Die durchschnittliche Spannung beträgt etwa 3,8 Volt gegenüber  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Der Wiedereinlagerung entsprechen etwa 101 mA-Stunden pro Gramm proportional zu der Einlagerung von etwa 1,54 Atomeinheiten Lithium. Der tiefste Punkt der Kurve entspricht etwa 3,0 Volt.

**[0053]** **Fig. 4** zeigt Daten, die bei mehrfachem Durchlaufen eines konstanten Stromflusses bei 0,25 mA-Stunden pro Quadratzentimeter von  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

gegenüber Lithiummetall als Gegenelektrode zwischen 3,0 und 4,2 Volt erhalten wurden, unter Verwendung des Elektrolyten und der Elektroden wie vorstehend beschrieben und mit einer spezifischen Anfangskapazität von 115 mA-Stunden pro Gramm. **Fig. 4** ist ein Graph aus zwei Teilen, wobei **Fig. 4A** die hervorragende Wiederaufladbarkeit der  $\text{Li/Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Zelle zeigt. **Fig. 4B** zeigt das gute Durchlaufen des Zyklusses und der Kapazität der Zelle. Das Leistungsvermögen nach 113 Zyklen ist gut und zeigt, dass die Elektrodenformulierungen des  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''(\text{PO}_4)_3$ -Typs sehr wünschenswert sind.

**[0054]** Es sei angemerkt, dass die Formulierungen, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten wurden, eine geringere Kapazität als die theoretisch erreichbare Kapazität zeigten. Dies liegt daran, dass das Herstellungsverfahren und die Zellenkonfiguration für dieses bemerkenswerte Material noch nicht optimiert wurden. Nichtsdestoweniger ist dieses Material hoch wünschenswert als aktives Material um das weithin verbreitete  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  und  $\text{LiNiO}_2$  zu ersetzen, wie aus der Betrachtung dessen theoretischer Kapazität ersichtlich ist. Die theoretische spezifische Kapazität von  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  beträgt etwa 190 mA-Stunden pro Gramm. Diese bezieht sich auf die Extraktion aller 3 Lithiumionen aus dem ursprünglichen Ausgangsmaterial. Tatsächlich liegt die theoretische Kapazität näher an etwa 197 mA-Stunden pro Gramm, entsprechend etwa 66 mA-Stunden für jede Atomeinheit an aus der  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Verbindung extrahiertem Lithium. Unter der Annahme, dass jede der extrahierten Lithiumeinheiten 66 mA-Stunden entspricht, so ergibt sich, dass in **Fig. 1** die extrahierte bzw. entnommene Ladung von 136 mA-Stunden pro Gramm der Extraktion von etwas mehr als 2 Einheiten Lithium aus  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  entspricht. Es sei angemerkt, dass die chemische Entfernung von eingelagertem Kalium aus Kaliummetallphosphaten nicht erfolgt. Bisher gab es keinen Versuch, eingelagertes Lithium aus einem Lithium-enthaltenden Metallphosphat zu entfernen. Daher ist die in der vorliegenden Erfindung angegebene elektrochemische Umsetzung bemerkenswert, da sie bisher nicht vorgeschlagen wurde. Das Produkt der vorliegenden Erfindung kann verglichen werden mit einem Nasicon ( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$ )Gerüst, welches eine Skelettstruktur mit einem verbundenen Zwischenraum ist. Es gibt auch die Strukturen vom Langbeinit-Typ ( $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ ), welche wirkliche Käfigstrukturen sind. Solche Strukturen erlauben nicht die Beweglichkeit mobiler Metallionen durch den Kristall. Einige Strukturen vom Nasicon-Typ besitzen ionische Leitfähigkeit, weisen aber eine sehr schlechte elektronische Leitfähigkeit auf. Einige Strukturen vom Nasicon-Typ können als feste Elektrolyten verwendet werden, sind aber als Elektrodenmaterialien nicht verwendbar. Solche Nasicon-Strukturen besitzen kein oxidierbares Metall in ihrer Struktur, daher kann ein Ion nicht extrahiert werden. Folglich sind solche Strukturen

und Verbindungen für Ionenbatterien, "rocking chair"-Batterien und Anwendungen nutzlos. Im Gegensatz zum bekannten Stand der Technik stellt die vorliegende Erfindung eine Lithiummetallphosphatverbindung mit einem oxidierbaren Metall bereit. Dieses Metall kann in mehr als einer Oxidationsstufe vorliegen. Das Metall liegt in der Lithiummetallphosphatverbindung in einer niedrigeren Oxidationsstufe als der höchstmöglichen Oxidationsstufe vor. Daher ist das Metall oxidierbar um die Fähigkeit bereitzustellen, eines oder mehrere  $\text{Li}^+$ -Ionen zu extrahieren. Dies wird durch die Oxidation von V in  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  von  $\text{V}^{+3}\text{V}^{+3}$  zu  $\text{V}^{+4}\text{V}^{+5}$  gezeigt.

**[0055]** Die mit dieser Technologie hergestellten Lithiumionenbatterien werden im entladenen Zustand hergestellt und benötigen eine Konditionierladung (Vor-Aufladung) vor der Verwendung. Im Ausgangszustand (vor-aufgeladenem Zustand) sind die Anoden von Lithiumbatterien im Wesentlichen frei von Lithium und oftmals frei von diesen Ionen, wie im Falle von Graphit. Daher sind solche Batterien inhärent stabiler und relativ weniger reaktiv als Batterien, die  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  oder Lithiummetall enthalten.

**[0056]** Um eine verwendbare Potentialdifferenz zu erreichen, wird die Kathode (positive Elektrode) elektrochemisch oxidiert, wohingegen die Anode (negative Elektrode) reduziert wird. Folglich verlassen während des Ladevorgangs eine Menge (x) von Lithiumionen ( $\text{Li}^+$ ) die positive Elektrode,  $\text{Li}_{3-x}\text{M}'\text{M}''_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ , und die positive Elektrode wird oxidiert, wobei ihr Potential erhöht wird. Während des Ladevorgangs werden die Lithiumionen an einer negativen Elektrode aufgenommen oder in eine negative Elektrode eingelagert, vorzugsweise einer negativen Elektrode auf Kohlenstoffbasis, welche reduziert wird. Als Ergebnis hat die negative Elektrode ein Potential, das sehr nahe an dem Lithiummetallpotential liegt, welches null Volt beträgt. Eine typische Graphitelektrode kann bis zu etwa 1 Atom Lithium pro jeweils 6 Kohlenstoffatomen einlagern, d.h.  $\text{Li}_0\text{C}_6$  bis  $\text{Li}_1\text{C}_6$ . Während des Entladens erfolgt der umgekehrte Vorgang und eine Menge an (x) Lithiumionen ( $\text{Li}^+$ ) verlässt die negative Elektrode und erhöht deren Potential. Während des Entladevorgangs werden die Lithiumionen von der positiven Elektrode wieder aufgenommen (eingelagert), welche reduziert wird und deren Potential verringert wird. Für den Fall, dass die  $\text{Li}_3\text{M}'\text{M}''_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ -Verbindung als negative Elektrode verwendet wird, würden die Lithiumionen während des Ladevorgangs zu der negativen Elektrode übertragen, da  $\text{Li}_{3-x}\text{M}'\text{M}''_{2-y}(\text{PO}_4)_3$  und  $\text{M}'$ ,  $\text{M}''$  oder beide theoretisch eine höhere Oxidationsstufe erreichen würden. Bei der Entladung würden die Lithiumionen zurück zu der positiven Elektrode übertragen werden.

**[0057]** Obgleich die Erfindung unter Bezugnahme auf bestimmte Ausführungsformen beschrieben wur-

de, ist es nicht beabsichtigt, sie auf die vorstehende Beschreibung einzuschränken, sondern nur auf den in den Patentansprüchen angegebenen Umfang.

### Patentansprüche

1. Gemisch, umfassend:  
eine Verbindung der nominalen Formel  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$   
und  
ein elektrisch leitendes Verdünnungsmittel.

2. Gemisch nach Anspruch 1, wobei das elektrisch leitende Verdünnungsmittel Kohlenstoff ist.

3. Gemisch nach Anspruch 1, wobei das elektrisch leitende Verdünnungsmittel Ruß ist.

4. Gemisch nach Anspruch 3, wobei der Ruß eine durchschnittliche BET-Oberfläche von  $70 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.

5. Gemisch nach Anspruch 1, des Weiteren einen Binder umfassend.

6. Gemisch nach Anspruch 5, wobei der Binder ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Ethylen-Propylen-Dien-Termonomer, Polyvinylidendifluorid, einem Ethylen-Acrylsäure-Copolymer und einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer.

7. Elektrode, umfassend ein elektrodenaktives Material mit der nominalen Formel  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  und ein elektrisch leitendes Verdünnungsmittel.

8. Elektrode nach Anspruch 7, wobei das elektrisch leitende Verdünnungsmittel Kohlenstoff ist.

9. Elektrode nach Anspruch 7, wobei das elektrisch leitende Verdünnungsmittel Ruß ist.

10. Elektrode nach Anspruch 9, wobei der Ruß eine durchschnittliche BET-Oberfläche von  $70 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.

11. Elektrode nach Anspruch 9, wobei die Elektrode 5–30 Gew.-% Ruß umfasst.

12. Elektrode nach Anspruch 7, des Weiteren einen Binder umfassend.

13. Elektrode nach Anspruch 12, wobei der Binder ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Ethylen-Propylen-Dien-Termonomer, Polyvinylidendifluorid, einem Ethylen-Acrylsäure-Copolymer und einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer.

14. Elektrode nach Anspruch 12, wobei die Elektrode 3–20 Gew.-% Binder umfasst.

15. Batterie, umfassend

eine erste Elektrode, umfassend ein elektrodenaktives Material in einem ersten Zustand mit der nominalen Formel  $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , wobei die erste Elektrode des Weiteren ein elektrisch leitendes Verdünnungsmittel umfasst,  
eine zweite Elektrode, umfassend ein interkalationsaktives Material, und  
einen Elektrolyten,  
wobei in dem ersten Zustand  $x = 0$  und in einem zweiten Zustand  $0 < x \leq 3$  und mindestens ein V weist eine Oxidationsstufe auf, die höher ist als die Oxidationsstufe in dem ersten Zustand.

16. Batterie nach Anspruch 15, wobei das elektrisch leitende Verdünnungsmittel Kohlenstoff ist.

17. Batterie nach Anspruch 15, wobei das elektrisch leitende Material Ruß ist.

18. Batterie nach Anspruch 17, wobei der Ruß eine durchschnittliche BET-Oberfläche von  $70 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.

19. Batterie nach Anspruch 17, wobei die Elektrode 5–30 Gew.-% Ruß umfasst.

20. Batterie nach Anspruch 15, wobei die erste Elektrode des Weiteren einen Binder umfasst.

21. Batterie nach Anspruch 20, wobei der Binder ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem Ethylen-Propylen-Dien-Termonomer, einem Polyvinylidendifluorid, einem Ethylen-Acrylsäure-Copolymer und einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer.

22. Batterie nach Anspruch 20, wobei die erste Elektrode 3–20 Gew.-% Binder umfasst.

23. Batterie nach Anspruch 15, wobei das interkalationsaktive Material ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Übergangsmetalloxid, einem Metallchalkogenid, Kohlenstoff, Graphit und Gemischen davon.

24. Batterie nach Anspruch 23, wobei die zweite Elektrode Graphit umfasst.

25. Batterie nach Anspruch 23, wobei das elektrisch leitende Verdünnungsmittel der ersten Elektrode Kohlenstoff ist.

26. Batterie nach Anspruch 23, wobei das elektrisch leitende Verdünnungsmittel der ersten Elektrode Ruß ist.

27. Batterie nach Anspruch 26, wobei der Ruß eine durchschnittliche BET-Oberfläche von  $70 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen