



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 07 446 T2** 2004.05.06

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 083 614 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 07 446.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 125 038.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.01.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.03.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.05.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.05.2004**

(51) Int Cl.7: **H01M 4/48**

**C01G 1/00, C01G 51/04, C01G 53/04**

(30) Unionspriorität:  
**1893298            30.01.1998    JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, FR, GB, IT, NL**

(73) Patentinhaber:  
**Canon K.K., Tokio/Tokyo, JP**

(72) Erfinder:  
**Yamamoto, Tomoya, Tokyo, JP; Kawakami,  
Soichiro, Tokyo, JP; Kobayashi, Naoya, Tokyo, JP**

(74) Vertreter:  
**Weser & Kollegen, 81245 München**

(54) Bezeichnung: **Lithium einlagerndes Material, das Sauerstoff, Schwefel und Übergangsmetall enthält, dieses Material enthaltende Elektrode und Herstellverfahren für diese, sowie sekundäre Lithiumbatterie**

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**

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

## Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Pulvermaterial, eine Elektrodenstruktur, ein Fertigungsverfahren hierfür, und eine Lithium-Sekundärbatterie, die eine Elektrodenstruktur aus einem spezifischen Pulvermaterial besitzt und eine hohe Kapazität aufweist, darüber hinaus einen Lade- und Entladewirkungsgrad, außerdem ein Herstellungsverfahren für eine Elektrodenstruktur.

## Einschlägiger Stand der Technik

[0002] In jüngerer Zeit wurde vorhergesagt, daß, da der Anteil des in der Luft enthaltenen Kohlendioxidgases ( $\text{CO}_2$ ) zunimmt, es aufgrund des Treibhauseffekts zu einer Erderwärmung kommt. Aus diesem Grund wurde ein Neubau eines thermischen Kraftwerks, aus dem mengenweise  $\text{CO}_2$ -Gas ausgestoßen wird, schwierig. Dementsprechend wurde als wirksame Verwendung elektrischer Energie, die von einem Generator in einem thermischen Kraftwerk oder dergleichen erzeugt wird, die sogenannte Belastungsverteilung vorgeschlagen, bei der elektrischer Nachtstrom in einer Sekundärbatterie gespeichert wird, die zum Beispiel in einem Wohnhaus installiert ist, wobei diese elektrische Energie dann zur Tageszeit verbraucht wird, wenn der Stromverbrauch zunimmt, um die Belastung zu verteilen. Außerdem steht zu erwarten, daß eine Sekundärbatterie mit hoher Energiedichte entwickelt wird, wie sie für elektrische Fahrzeuge, die keine luftverschmutzenden Stoffe ausstoßen, wesentlich ist. Außerdem ist es von dringender Notwendigkeit, eine leichtgewichtige Hochleistungs-Miniatur-Sekundärbatterie als Energiequelle für tragbare Geräte zu entwickeln, beispielsweise für Personal Computer vom Buch-Typ, Wordprozessoren, Videokameras sowie tragbaren Telefonen.

[0003] Da ein Beispiel für eine solche Miniatur-Sekundärbatterie geringen Gewichts und hoher Leistungsfähigkeit offenbart ist. in dem JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 117, 222 (1970), wobei eine Lithium-Graphit-Interkalationsverbindung auf eine negative Elektrode einer Sekundärbatterie aufgebracht wird, erfolgte die Entwicklung beispielsweise einer „Schaukelstuhl“-Sekundärbatterie oder der sogenannten „Lithiumionen-Batterie“, in der Kohlenstoff (welches auch Graphit umfaßt) als aktives Material für die negative Elektrode, und eine Interkalationsverbindung, in der Lithiumionen eingebracht sind, als aktives Material für die positive Elektrode verwendet werden, wobei Lithium zwischen Kohlenstoffschichten durch Ladungsreaktion zur Speicherung eingebracht ist, wobei eine solche Batterie in der Praxis eingesetzt wurde. In der Lithiumionen-Batterie wird Kohlenstoff eines Wirtsmaterials, zwischen dessen Schichten Lithium als Gastmaterial eingebracht ist, für eine negative Elektrode verwendet, wodurch dendritisches Wachstum des Lithiums bei Aufladung gesteuert wird, um eine lange Lebensdauer des Auflade- und Entladezyklus zu erhalten.

[0004] In der Lithiumionen-Batterie, in der Kohlenstoff als aktives Material für die negative Elektrode verwendet wird, ist allerdings die Zykluslebensdauer groß, hingegen erreicht die Energiedichte nicht diejenige einer Lithiumbatterie, bei der metallisches Lithium selbst als negatives aktives Material eingesetzt ist.

[0005] Folglich werden Kohlenstoffmaterialien von noch höherer Kapazität zur Verwendung in einer Negativelektrode einer Lithiumionen-Batterie umfangreich erforscht und entwickelt. Um eine Sekundärbatterie mit einer höheren Energiedichte zu bauen, ist es wesentlich, nicht nur ein Material für eine Negativelektrode, sondern auch ein Material für eine Positivelektrode höherer Kapazität zu entwickeln. Unter diesen Umständen wird vornehmlich Lithium-Übergangsmetalloxid verwendet, bei dem Lithiumionen in eine Interkalationsverbindung eingebracht sind und vornehmlich als aktives Material für die positive Elektrode verwendet wird. Allerdings konnte nur eine Entladekapazität von 40 bis 60% der theoretischen Kapazitätswerte erreicht werden. Deshalb gibt es auch ein starkes Bedürfnis, eine Positivelektrode mit einer Zykluslebensdauer praktikabler Werte und höherer Kapazität in Lithium-Sekundärbatterien zu entwickeln, die "Lithiumionen"-Batterie mit Lithiumionen als Gastmaterial für das Laden und Entladen enthalten.

[0006] Ouvrard, G. et al.: "Structural, physical and electrochemical characteristics of a vanadium oxysulfide, a cathode material for lithium batteries", Journal of Power Sources, Vol. 54, Nr. 2, 01 /04/95, Seiten 246 bis 249, offenbaren ein Oxysulfid  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  als Lithium-Einschaltelektrodenmaterial für eine Lithium-Sekundärbatterie, wobei das Elementar-Molverhältnis von (dem Sauerstoffelement plus dem Schwefelelement) zu dem Übergangsmetall-Element 3,5 beträgt.

[0007] Die DE-C-39 41 895 zeigt aktive Stoffe für Lithium-Sekundärbatterien, die aus einem Gemisch aus einem Lithiumsalz einer Schwefel-Oxysäure und eines Übergangsmetall-Oxids besteht.

[0008] Gilmour, A.: "A novel rechargeable lithium composite of cathode systems", Journal of Power Sources, Vol. 65, Nr.1, 01 /03/97, Seiten 241 bis 245, offenbart ein Reaktionsprodukt von  $\text{CrO}_3$  und 2%  $\text{SO}_3$ , welches sich als Lithium-Interkalationskathoden-Material eignet. Das Pulvergemisch ist mit dem PTFE-Bindemittel gemischt und wird in eine Elektrodenstruktur gegossen.

[0009] Es ist Ziel der Erfindung, angesichts der oben erläuterten Probleme eine Lithium-Sekundärbatterie zu schaffen, welche die Interkalations- und Deinterkalations-Reaktion eines Lithiumions zum Laden und zum Entladen nutzt, wobei die Batterie eine Elektrodenstruktur aus einem spezifischen Pulvermaterial besitzt und eine hohe Kapazität aufweist, ferner einen hohen Lade- und Entladewirkungsgrad.

[0010] Erreicht wird dieses Ziel durch die Merkmale des Anspruchs 1 bezüglich des Pulvermaterials, des Anspruchs 8 bezüglich der Elektrodenstruktur für eine Batterie, des Anspruchs 9 bezüglich eines Verfahrens zum Herstellen einer Elektrodenstruktur für eine Batterie, und des Anspruchs 10 bezüglich einer Lithium-Sekundärbatterie. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0011] Die Erfinder haben herausgefunden, daß eine Lithium-Sekundärbatterie, die aus mindestens Elektrodenstrukturen einer Negativelektrode und einer Positivelektrode, einem Elektrolyten, einer Sammelelektrode und einem Batteriegehäuse besteht und die Interkalations- sowie Deinterkalationsreaktion eines Lithiumions zum Laden und zum Entladen nutzt, die Verwendung eines Pulvermaterials aus hauptsächlich einer Verbindung, die mindestens ein Sauerstoffelement, ein Schwefelelement und ein Übergangsmetallelement für mindestens eine der Elektrodenstrukturen die Schaffung einer Lithium-Sekundärbatterie ermöglicht, die eine hohe Kapazität sowie hohe Lade- und Entladewirkungsgrade sowie eine lange Lebensdauer besitzt.

[0012] Erfindungsgemäß wird somit ein Pulvermaterial geschaffen, welches eine Verbindung aufweist, die chemisch Lithiumionen interkaliert und deinterkaliert, wobei das Pulvermaterial als Hauptmaterial eine Verbindung aufweist, die mindestens ein Sauerstoffelement, ein Schwefelelement und mindestens ein Übergangsmetallelement aufweist, wobei das Anteilsverhältnis, ausgedrückt als elementares Molverhältnis, von Sauerstoffelement zu Schwefelelement in dem Pulvermaterial 0,1 bis 100 beträgt, und das elementare Molverhältnis von (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zum Übergangsmetallelement 1,0 bis 3,0 beträgt.

[0013] Erfindungsgemäß wird außerdem eine Elektrodenstruktur für eine Batterie unter Ausnutzung der Interkalations- und Deinterkalationsreaktion von Lithiumionen geschaffen, wobei die Struktur das oben beschriebene Pulvermaterial als Hauptkomponente enthält.

[0014] Erfindungsgemäß wird außerdem ein Verfahren zum Herstellen einer Elektrodenstruktur für eine Batterie unter Nutzung der Interkalations- und Deinterkalationsreaktion von Lithiumionen geschaffen, welches die folgenden Schritte aufweist: Erstellen eines Pulvermaterials, welches elektrochemisch Lithiumionen interkaliert und deinterkaliert und mindestens ein Sauerstoffelement, ein Schwefelelement und mindestens ein Übergangsmetallelement aufweist, wobei das Anteilsverhältnis des Sauerstoffelements zu dem Schwefelelement in dem Pulvermaterial 0,1 bis 100, ausgedrückt als elementares Molverhältnis, beträgt, und ein elementares Molverhältnis von (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zu dem Übergangsmetallelement 1,0 bis 3,0 beträgt, wobei das Pulvermaterial geformt wird, um eine Struktur zu erhalten.

[0015] Erfindungsgemäß wird außerdem noch eine Lithium-Sekundärbatterie geschaffen, die aus mindestens einer Negativelektrode, einer Positivelektrode, einem Elektrolyten und einem Batteriegehäuse hergestellt ist und die Interkalations- und Deinterkalationsreaktion von Lithiumionen zum Laden und zum Entladen nutzt, wobei die Negativelektrode und/oder die Positivelektrode aus einer Elektrodenstruktur bestehen, die als Hauptkomponente das oben beschriebene Pulvermaterial enthält, welches elektrochemisch Lithiumionen interkaliert und deinterkaliert und mindestens ein Sauerstoffelement, ein Schwefelelement und mindestens ein Übergangsmetallelement aufweist.

[0016] Erfindungsgemäß werden Sekundärbatterien, die die Interkalations- und Deinterkalationsreaktion gemäß der Redoxreaktion von Lithiumionen zum Laden und Aufladen an Elektroden nutzen, als Lithium-Sekundärbatterien bezeichnet, welche „Lithiumionenbatterien“ beinhalten, die einen Kohlenstoff als Material für eine Negativelektrode verwenden.

[0017] Erfindungsgemäß wurde es möglich, eine Lithium-Sekundärbatterie zu bauen, die eine hohe Kapazität sowie einen hohen Lade- und Entladewirkungsgrad sowie eine lange Lebensdauer besitzt, indem als aktives Material aus einem Pulvermaterial zur Bildung der Elektrode oder Elektroden in der Lithium-Sekundärmaterial ein Pulvermaterial verwendet wird, welches hauptsächlich aus einer Verbindung besteht, die Lithiumionen interkaliert und deinterkaliert und mindestens ein Sauerstoffelement, ein Schwefelelement und mindestens ein Übergangsmetallelement enthält. Im Rahmen der Erfindung wird das „aktive Material“ im folgenden als Material genannt, welches Teil hat an einer elektrochemischen Reaktion (einer wiederholten Reaktion) des Ladens und Entladens in einer Batterie. Insbesondere ein Material, in welchem Lithium interkaliert wurde oder aus dem Lithium reversibel interkaliert oder deinterkaliert werden kann gemäß einer elektrochemischen Reaktion, wird als aktives Material in einer Lithium-Sekundärbatterie bezeichnet. Man nimmt an, daß der oben erläuterte Effekt zurückzuführen ist auf den Umstand, daß die das Pulvermaterial bildende Verbindung, aus der das aktive Material gebildet wird, ein Schwefelelement enthält, dessen elementarer Radius größer als ein Sauerstoffelement ist, wodurch der Gitterabstand maßvoll aufgeweitet werden kann, um die Lithiumionen zu deinterkalieren und zu interkalieren, und daß es dieser aufgeweitete Gitterabstand ist, der die Migration der Lithiumionen, die eine elektrochemische Reaktion durchmachen, erleichtern, und daß durch die kubische Expansion des aktiven

Materials nach der Interkalation der Lithiumionen hervorgerufene Spannung derart gesteuert wird, daß die elektrochemische Reaktion durch Laden und Entladen effizient auch dann vonstatten gehen kann, wenn ein starker Strom fließen kann, so daß dann die Kapazität der Batterie erhöht wird und ein durch wiederholtes Laden und Entladen erfolgendes Brechen der Elektrode verhindert werden kann, indem man die durch die kubische Expansion des aktiven Materials bedingte Spannungsverringering verhindert werden kann.

[0018] Auf diese Weise kann in der Lithium-Sekundärbatterie unter Nutzung der Interkalations- und Deinterkalationsreaktion von Lithiumionen die Erfindung Pulvermaterial, eine Elektronenstruktur und die Lithium-Sekundärbatterie schaffen, jeweils mit hoher Kapazität und hohem Lade- und Entladewirkungsgrad.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0019] **Fig. 1** zeigt schematisch die Struktur eines erfindungsgemäßen Pulvermaterials.

[0020] **Fig. 2** zeigt schematisch die Struktur eines allgemeinen Pulvermaterials.

[0021] **Fig. 3** ist eine Konzept-Schnittansicht einer Elektrodenstruktur gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

[0022] **Fig. 4** zeigt ein Beispiel für den Aufbau eines geschlossenen Gefäßes, welches bei dem Herstellungsverfahren für erfindungsgemäßes Pulvermaterial verwendet wird.

[0023] **Fig. 5** zeigt ein Beispiel für den grundlegenden Aufbau einer Lithium-Sekundärbatterie gemäß der Erfindung.

[0024] **Fig. 6** ist eine Querschnittansicht einer Einzelschicht-Flachbatterie.

[0025] **Fig. 7** ist eine Querschnittansicht einer Spiraltyp-Zylinderbatterie.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0026] Ein Pulvermaterial, eine Elektrodenstruktur und eine Sekundärbatterie gemäß den Ausführungsformen der Erfindung werden im folgenden anhand der **Fig. 1** bis **5** erläutert.

[0027] **Fig. 1** ist eine Konzeptansicht, die schematisch die Struktur einer Verbindung zeigt, die das erfindungsgemäße Pulvermaterial bildet. Die Verbindung (das Pulvermaterial) **10** besitzt eine Struktur, bei der ein Übergangsmetallelement **101** einen Komplex mit einem Sauerstoffelement **102** und einem Schwefelelement **103** bildet, und aus dem räumlichen Gitter der Verbindung Lithiumionen **104** deinterkalieren und in den Raum hinein interkalieren.

[0028] **Fig. 2** ist eine Konzeptansicht, die schematisch die Struktur einer Verbindung veranschaulicht, welche Pulvermaterial bildet, das in einer allgemeinen Lithium-Sekundärbatterie verwendet wird. Die Verbindung (das Pulvermaterial) **10a** besitzt eine Struktur, bei der ein Übergangsmetallelement **101** einen Komplex mit einem Sauerstoffelement **102** bildet und Lithiumionen in das räumliche Gitter der Verbindung interkalieren und aus ihm heraus deinterkalieren.

(Pulvermaterial)

[0029] Das erfindungsgemäße Pulvermaterial ist ein Material, das hauptsächlich aus einer Verbindung besteht, die mindestens ein Sauerstoffelement, ein Schwefelelement und mindestens ein Übergangsmetallelement enthält. Wie in **Fig. 1** gezeigt ist, ist die Verbindung **10**, durch welche die vorliegende Erfindung charakterisiert ist, als eine Verbindung mit einer Gitterstruktur anzusehen, bei der ein Übergangsmetallelement **101** zu einem Komplex mit einem Sauerstoffelement **102** und einem Schwefelelement **103**, dessen Atomradius größer als der des Sauerstoffelements ist, gebildet ist. Es wird auch berücksichtigt, daß der Gitterabstand der Verbindung **10** im Vergleich zu demjenigen des Übergangsmetalloxids **10a**, welches gemäß **Fig. 2** kein Schwefelelement enthält, etwas aufgeweitet ist. Außerdem wird gesehen, daß, weil Lithiumionen **104** leicht in den breiten Gitterraum der Verbindung **10** interkalieren oder aus ihm heraus deinterkalieren, eine elektrochemische Reaktion durch Laden und Entladen möglich ist, was eine Lade- und Entladekapazität wirksam steigert, wobei, weil die durch die kubische Expansion der Verbindung bewirkte Spannung, die mit der Interkalation der Lithiumionen einhergeht, reduziert werden kann, ein Elektrodenbruch verhindert werden kann, der möglicherweise durch wiederholtes Laden und Entladen verursacht würde.

[0030] Der Anteil der Verbindung **10**, die mindestens ein Sauerstoffelement, ein Schwefelelement und mindestens ein Übergangsmetallelement in dem Pulvermaterial enthält, beträgt vorzugsweise 50 Gew.-% oder mehr. Noch mehr bevorzugt enthält das Pulvermaterial keinerlei andere Verbindung, da die Migration von Lithiumionen in wirksamer Weise zu Folge hat, daß die Lade- und Entladekapazität gesteigert wird. Die Verbindung, welche mindestens ein Sauerstoffelement, ein Schwefelelement und mindestens ein Übergangsmetallelement enthält, kann auch weitere Elemente enthalten. Bevorzugt wird, daß der Anteil der weiteren Elemente vorzugsweise 40% oder weniger, noch mehr bevorzugt 35% oder weniger beträgt, bezogen auf die Konzentration auf der Basis der Anzahl von Atomen der Elemente, weil die Gitterstruktur aus Sauerstoff-, Schwefel-

und Übergangsmetallelementen gemäß **Fig. 1** stabilisiert ist, wodurch die Zykluslebensdauer noch gesteigert wird.

[0031] In dem erfindungsgemäßen Pulvermaterial liegt ein Anteilsverhältnis des Sauerstoffelements zu dem Schwefelelement in der Verbindung 10 als Hauptkomponente vorzugsweise in einem Bereich von 0,1 bis 100, noch mehr bevorzugt von 0,5 bis 50, ausgedrückt als elementares Molverhältnis. Bezüglich der Zusammensetzung, die das Übergangsmetallelement enthält, liegt ein elementares Molverhältnis von (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zu dem Übergangsmetallelement vorzugsweise in einem Bereich von 1,0 bis 4,0, noch mehr bevorzugt von 1,0 bis 3,0. Bei einer solchen Materialzusammensetzung verhält es sich so, daß die Bilanz zwischen der Haltefähigkeit der Lithiumionen in dem Raumgitter und der Migrationsfähigkeit der Lithiumionen bei der Interkalation in das Raumgitter und der Deinterkalation aus dem Raumgitter besser wird bei Verwendung eines mäßig aufgeweiteten Bereichs des Raumgitters, bei dem die Interkalation und die Deinterkalation von Lithiumionen erfolgen kann, kombiniert mit einem weiteren, nicht derart aufgeweiteten Bereich, wodurch die Kapazität noch erhöht werden kann. Wenn das elementare Molverhältnis des Sauerstoffelements zu dem Schwefelelement weniger als 0,1 beträgt, wird das Raumgitter des aktiven Materials aufgrund des übermäßigen Anteils des darin enthaltenen Schwefelelements zu weit, so daß die Haltefähigkeit für Lithiumionen beim Laden beeinträchtigt wird. Im Ergebnis besteht die Möglichkeit, daß die Entladekapazität geringer wird. Wenn das elementare Molverhältnis des Sauerstoffelements zu dem Schwefelelement hingegen mehr als 100 beträgt, so wird die Aufweitung des Raumgitters des aktiven Materials unzureichend aufgrund des übermäßigen Anteils des darin enthaltenen Sauerstoffelements, so daß die Möglichkeit besteht, daß sich die Entladekapazität sowie die Zykluslebensdauer verschlechtert. Wenn das elementare Molverhältnis von (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zu dem Übergangsmetallelement niedriger als 1,0 oder höher als 4,0 ist, besteht die Schwierigkeit der Bildung einer effizienten gitterähnlichen Verbindung, weil die Gitterbildung der Verbindung als aktives Material instabil wird, so daß die Möglichkeit besteht, daß die Entladekapazität und Zykluslebensdauer schlechter werden.

[0032] Das elementare Molverhältnis drückt sich bei der Erfindung aus im Gehalt einer Verbindung bildender individueller Elemente pro Gewichtseinheit, dargestellt in Form eines relativen Verhältnisses der elementaren Molkonzentrationen.

[0033] Als das Übergangsmetallelement, welches die Verbindung als Hauptkomponente des Pulvermaterials ausmacht, wird zum Beispiel ein Metallelement verwendet, welches eine d-Schale oder f-Schale aufweist. Spezielle Beispiele eines derartigen Metallelements enthalten Sc, Y, Lanthanoid, Actinoide, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Te, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag und Au. Insbesondere werden Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu, bei denen es sich um die Übergangsmetalle der ersten Reihe handelt, verwendet, weil sie jeweils eine effiziente gitterähnliche Verbindung mit Sauerstoff- und Schwefelelementen bilden.

[0034] Was Verfahren zum Festlegen dieser Elemente angeht, so lassen sich Verfahren zum Durchführen einer qualitativen oder quantitativen Analyse nach herkömmlichen Methoden erwähnen, so zum Beispiel die induktiv gekoppelte Plasmaemissions-Spektrometrie, Photoelektronen-Spektroskopie, Sekundärionen-Massenspektrometrie sowie Fluoreszenz-Röntgenstrahlanalyse. Als ein Verfahren zum Bestimmen der Struktur einer aus solchen Elementen bestehenden Verbindung läßt sich die Röntgenstrahl-Diffraktometrie erwähnen.

[0035] Das erfindungsgemäße Pulvermaterial besteht vorzugsweise aus einem Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 100 µm, noch mehr bevorzugt von 0,1 bis 50 µm. Der mittlere Teilchendurchmesser ist ein Wert, der sich nach einem Laserstreuverfahren bestimmt. Bevorzugt ist der mittlere Teilchendurchmesser deshalb kleiner gewählt, weil die Oberfläche des Pulvermaterials dann größer wird, wodurch die Zellenreaktion ruhig verläuft. Allerdings ist jedes Pulvermaterial mit einem zu geringen Teilchendurchmesser schwierig zu handhaben.

[0036] Das Pulvermaterial ist vorzugsweise Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 1,0 bis 500 m<sup>2</sup>/g, noch mehr bevorzugt von 2,0 bis 300 m<sup>2</sup>/g. Die spezifische Oberfläche ist ein nach dem BET-Verfahren ermittelter Wert. Die Reaktionsfläche des Pulvermaterials, durch die die Lithiumionen ein- und austreten können, wird größer, wenn die spezifische Oberfläche zunimmt, so daß die Ladungs- und Entladungseffizienz verbessert werden. Wird allerdings die spezifische Oberfläche zu groß, so verringert sich die Formstabilität des Pulvers, demzufolge die Möglichkeit besteht, daß die Beeinträchtigung der Zykluslebensdauer durch Laden und Entladen zustande kommt.

[0037] Wie oben beschrieben, wird der mittlere Teilchendurchmesser oder die spezifische Oberfläche innerhalb des oben angegebenen Bereichs voreingestellt, wodurch die Berührungsfläche der einzelnen Partikel des Pulvermaterials mit einer elektrolytischen Lösung größer wird und die Wanderung der Lithiumionen effizienter erfolgt. Deshalb erhält man eine Sekundärbatterie hoher Kapazität, die einen starken Stromfluß durchläßt, bei der der Ladungs- und Entladungswirkungsgrad verbessert ist, und bei der das Laden und das Entladen rasch ablaufen können.

[0038] Das Herstellungsverfahren für das Pulvermaterial gemäß der Erfindung wird anhand der **Fig. 4** beschrieben.

[0039] Das Herstellungsverfahren des Pulvermaterials umfaßt folgende Schritte:

- (1) Es wird mindestens eine Verbindung (a) ausgewählt aus einer Gruppe, die Carbonate, organische Carboxylate, Nitrate, Hydroxide und Oxide von Übergangsmetallen, und eine Schwefelverbindung (b), die Wasserstoffsulfid oder Schwefel bildet, in einem Gefäß **301** (die erste Hälfte des Schritts I) plaziert; oder es wird als weiterer Prozeß mindestens eine Verbindung (c), ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Sulfiden, Thiocarbonaten, Thiosulfaten, Thiocyanaten, Thioglicolaten und Thiourea-Komplexen von Übergangsmetallen und mindestens eine Verbindung (d), ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Carbonaten, Kohlensäure, organischen Carboxylaten, organischen Carboxylsäuren, Nitraten, Schwefelsäure, Hydroxiden und Oxiden, die kein Übergangsmetallelement enthält, in dem Gefäß **301** plaziert (die erste Hälfte des Schritts II); oder bei einem weiteren Prozeß wird mindestens eine Verbindung (a), ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Carbonaten, organischen Carboxylaten, Nitraten, Hydroxiden und Oxiden von Übergangsmetallen sowie mindestens eine Verbindung (c), ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Sulfiden, Thiocarbonaten, Thiosulfaten, Thiocyanaten, Thioglicolaten und Thiourea-Komplexen von Übergangsmetallen in einem Gefäß **301** plaziert (die erste Hälfte des Schritts III); und
- (2) Das Gefäß **301** wird verschlossen, sein Inhalt (die zweite Hälfte vom Schritt I, II oder III) wird erhitzt.

[0040] Ferner wird bevorzugt, daß nach diesen Schritten die Schritte des Spülens, Trocknens, Schleifens und/oder Kalzinierens der so erhaltenen Verbindung je nach Bedarf durchgeführt werden. Weiter wird bevorzugt, daß nach dem Durchführen der Schritte (1) und (2) oder nach Durchführung der Schritte (1) und (2) und dem Spülen, Trocknen, Schleifen und/oder Kalzinieren die Prozedur erneut beginnend beim Schritt (1) je nach Bedarf wiederholt wird. In diesem Fall kann im Schritt (1) bei oder nach der zweiten Prozedur auch ein Prozeß (ein von dem früheren Schritt einer der Schritte I, II und III verschiedener Schritt), der sich von dem Prozeß (die erste Hälfte des Schritts I, II oder III), der in dem ersteren Schritt (1) verschieden ist, verwendet werden.

[0041] In dem Schritt (1) wird bevorzugt, daß die Verbindung (a) und die Verbindung (b), die Verbindung (c) und die Verbindung (d), oder die Verbindung (a) und die; Verbindung (c) vorab gemischt werden. Als Verfahren zum Mischen der Verbindungen können diese einfach durch Rühren unter Einsatz physikalischer Energie gemischt werden. Insbesondere wird ein Verfahren zum Schleifen und Mischen der Verbindungen in einer Rührmühle, beispielsweise einer Kugelmühle, deshalb bevorzugt, weil die Verbindungen dabei gleichmäßiger vermischt werden, demzufolge eine gleichmäßige Komplexbildung von Sauerstoff, Schwefel und Übergangsmetallelementen im Zuge der nachfolgenden Erwärmung stattfindet.

[0042] Nach dem Mischen der Rohverbindungen wird bevorzugt, daß eine Verbindung, die ein anderes Element als die obigen Elemente enthält, gleichzeitig zu diesen Verbindungen beigegeben wird, weil ein aktives Material erhalten werden kann, in welchem das zusätzliche Element gleichmäßig dispergiert ist. Insbesondere wird die Zugabe einer ein Lithiumelement enthaltenden Verbindung bevorzugt, da ein aktives Material, in welchem Lithiumionen gleichmäßig zwischen Schichten des aktiven Materials interkaliert sind, gewonnen werden kann. Beispiele für die das Lithiumelement enthaltende Verbindung beinhalten Lithiumcarbonat, organische Lithiumcarboxylate, Lithiumsulfat, Lithiumnitrid, Lithiumhydroxid, Lithiumoxid und Lithiumsulfid. Von diesen werden Lithiumhydroxid, Lithiumoxid und Lithiumsulfid deshalb bevorzugt, weil kaum Verunreinigungen entstehen. Die passende Menge der Verbindungen umfaßt das Lithiumelement in vorzugsweise der 1,5-fachen, noch bevorzugter der 3,0-fachen Menge – gemessen im elementaren Molverhältnis – des Übergangsmetallelements in der Verbindung, die mindestens das Sauerstoffelement und das Übergangsmetallelement enthält, oder im Rahmen der Verbindung, die mindestens das Schwefelelement und das Übergangsmetallelement enthält.

[0043] Weiterhin wird die Zugabe eines Reaktions-Lösungsmittels deshalb bevorzugt, weil eine Komplexbildung eines Schwefelelements mit der das Sauerstoffelement und das Übergangsmetall enthaltenden Verbindung oder eines Sauerstoffelements mit der das Schwefelelement und das Übergangsmetallelement enthaltenden Verbindung langsam fortschreiten kann, um auf diese Weise ein aktives Material zu bilden, in welchem das Sauerstoffelement und das Schwefelelement gleichmäßig an jedem Winkel und jeder Ecke eine Komplexbildung vollziehen und außerdem die Entstehung von Verunreinigungen reduziert werden kann. Noch mehr bevorzugt wird beispielsweise Wasser als Reaktionslösungsmittel eingesetzt.

[0044] In dem Schritt (2) werden Rohverbindungen unter Druck erwärmt, wodurch eine Hauptkomponente des Pulvermaterials in mehr gleichmäßiger Weise vorbereitet werden kann. Allerdings besteht die Notwendigkeit, die Bedingungen für die Unter-Druck-Setzung und die Erhitzung im Hinblick auf die Komplexität der Handhabung der unter Druck stehenden Apparatur voreinzustellen, außerdem im Hinblick auf die Möglichkeit, daß die hergestellte Verbindung möglicherweise gemäß den Bedingungen zu fest wird, was zu der Schwierigkeit führt, das erhaltene Pulvermaterial zur Bildung einer Elektrodenstruktur zu formen.

[0045] Bevorzugte Bedingungen für die Unter-Druck-Setzung sind die Durchführung der Erwärmung unter ei-

nem Druck von 1,0 bis 300 kg/cm<sup>2</sup>. Unter diesen Bedingungen läßt sich die Komplexbildung des Übergangsmetallelements, des Sauerstoffelements und des Schwefelelements noch mehr erleichtern, um eine Verbindung als Hauptkomponente zu erhalten, in welcher die einzelnen Elemente gleichmäßiger in jedem Partikel bis hin zu dessen Innerem dispergiert sind. Noch mehr bevorzugt erfolgt die Erhitzung unter einem Druck von 2,0 bis 200,0 kg/cm<sup>2</sup>.

[0046] Die Aufheiztemperatur liegt vorzugsweise deshalb höher, weil dann ein gleichmäßigeres Pulvermaterial hergestellt werden kann. Erfolgt aber die Erhitzung bei einer zu hohen Temperatur, so oxidiert das Schwefelelement zu Gasen, beispielsweise zu Schwefeldioxid, welches aus der hergestellten Verbindung flüchtet. Deshalb wird bevorzugt, daß die Erhitzungstemperatur auf einen Bereich von 100 bis 800°C voreingestellt wird. Unter diesen Bedingungen kann die Komplexbildung des Übergangsmetallelements, des Sauerstoffelements und des Schwefelelements effizienter voranschreiten, ähnlich wie im Fall der Unter-Druck-Setzung, so daß eine Verbindung als Hauptkomponente gewonnen werden kann, in welcher das Sauerstoffelement und das Schwefelelement gleichförmiger dispergiert sind. Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen bei 130 bis 400°C.

[0047] Als spezifisches Verfahren zum Unter-Druck-Setzen und Erhitzen der Rohverbindungen (a und b, c und d oder a und c) in dem geschlossenen Gefäß kann irgendein Verfahren herangezogen werden. Bevorzugt allerdings wird ein Gemisch der Rohverbindungen in einem Gefäß **301** zu plazieren, dieses Gefäß zu verschließen, ein Druckgas über einen Einlaß **302** in das Gefäß zu injizieren, um die Rohverbindungen unter Druck zu setzen, und anschließend ein Ventil **303** zu verschließen, um die Rohverbindungen von einer Heizvorrichtung **304** zu erhitzen, während der Druckzustand so, wie er ist, aufrecht erhalten wird.

[0048] Dabei ist das in das Gefäß injizierte Druckgas vorzugsweise ein Gas, welches keinerlei Verunreinigungen mit den bei der Herstellung des Pulvermaterials eingesetzten Verbindungen erzeugt. Bevorzugte Beispiele hierfür beinhalten inerte Gase wie zum Beispiel Argon und Helium, Stickstoff, Sauerstoff, Luft, Schwefeldioxid und Schwefelmonoxid. Außerdem wird bevorzugt, daß die in dem Gefäß befindlichen Verbindungen von einer Rührvorrichtung **305** während des Erhitzens gerührt werden, da hierdurch ein gleichmäßigeres Pulvermaterial (mit der Verbindung als Hauptkomponente) hergestellt werden kann.

(Mindestens eine Verbindung (a) aus der Gruppe Carbonate, organische Carboxylate, Nitrate, Hydroxide und Oxide von Übergangsmetallen)

[0049] Beispiele für die mindestens eine Verbindung (a) aus der Gruppe Carbonate, organische Carboxylate, Nitrate, Hydroxide und Oxide von Übergangsmetallen, die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvermaterials verwendet werden, beinhalten Cobaltcarbonat, Nickelcarbonat und Mangancarbonat für die Carbonate von Übergangsmetallen; Manganacetat, Nickelacetat, Cobaltacetat, Eisenacetat, Kupferacetat, Nickeloxalat, Cobaltoxalat, Manganoxalat, Eisenoxalat und Nickelformat für die organischen Carboxylate von Übergangsmetallen; Eisennitrat, Kupferniträt, Vanadiumnitrat, Nickelnitrat, Mangannitrat und Cobaltnitrat für die Nitrate von Übergangsmetallen; Nickelhydroxid, Eisenhydroxid, Manganhydroxid, Cobalhydroxid, Titanhydroxid, Cobaltoxyhydroxid, Nickeloxyhydroxid und Manganhydroxid für die Hydroxide von Übergangsmetallen; und Manganoxid, Titanoxid, Chromoxid, Cobaltoxid, Nickeloxid, Mangandioxid, Eisenoxid, Kupferoxid und Vanadiumoxid für die Oxide von Übergangsmetallen. Von diesen werden Hydroxide und Oxide von Übergangsmetallen im Hinblick auf die Reinheit deshalb bevorzugt, weil sie kaum Elemente enthalten, die eine Quelle für die Entstehung von Verunreinigungen bilden.

[0050] Beispiele für das Übergangselement enthalten Metallelemente mit einer d- oder f-Schale, das heißt Sc, Y, Lanthanoide, Actinoide, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag und Au. Insbesondere werden Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu, die Übergangsmetalle der ersten Reihe sind, deshalb bevorzugt, weil sie jeweils eine effiziente Interkalationsverbindung mit Sauerstoff- und Schwefelelementen bilden. Diese Verbindungen (a) können entweder allein oder in jeder beliebigen Kombination verwendet werden.

(Schwefelverbindung (b), die Wasserstoffsulfid oder Schwefel bildet)

[0051] Beispiele für die Schwefelverbindung (b), die Wasserstoffsulfid oder Schwefel bildet, und die bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvermaterials verwendet wird, beinhalten anorganische Verbindungen oder organische Verbindungen, die ein Schwefelelement in ihren Molekülen enthalten und sich durch Erwärmen, Zugabe von Wasser oder einer Säure oder dergleichen unter Bildung von Wasserstoffsulfid oder Schwefel zersetzen. Insbesondere die Verwendung einer bei Erwärmung unter Bildung von Wasserstoffsulfid oder Schwefel zersetzten Verbindung wird deshalb bevorzugt, weil ein Pulvermaterial (Verbindung als Hauptkomponente), welches das Schwefelelement ohne lokale Vorkommen gleichmäßig beinhaltet, hierdurch gewonnen werden kann. Weiterhin wird die Verwendung eines Alkalimetallsulfids bevorzugt, da dies die Neigung zeigt, bei Erwärmung ein Monomolekül zu bilden, und damit auch ein Pulvermaterial (Verbindung als Hauptkomponente) gewonnen werden kann, welches das Schwefelelement ohne lokale Vorkommen gleichmäßig beinhaltet.

tet.

[0052] Als die bei Erwärmung unter Bildung von Wasserstoffsulfid oder Schwefel zersetzte Verbindung werden Thioamide, Thiocarbonsäuren und deren Derivate sowie Thioschwefelsäure und deren Derivate deshalb besonders bevorzugt, weil die Arten von Zersetzungs-Nebenprodukten außerdem Wasserstoffsulfid oder Schwefel, das durch die Zersetzung bei Erwärmung entsteht (bei der Erwärmung mit der Verbindung (a) im Schritt I) nur wenige sind und außerdem aus den Zersetzungs-Nebenprodukten kaum Verunreinigungen entstehen. Spezifische Beispiele für eine derartige Verbindung beinhalten Thioformamid, Thioacetamid, Thiopropionamid, Thiobenzamid und Thiostearamid für die Thioamide; Thiocarbonsäure, Ammonium-Thiocarbonat, Lithiumthiocarbonat, Natriumthiocarbonat und Kaliumthiocarbonat für die Thiocarbonsäure und deren Derivate; und Ammoniumthiosulfat, Lithiumthiosulfat, Natriumthiosulfat und Kaliumthiosulfat für die Thioschwefelsäure und deren Derivate.

[0053] Beispiele für das Alkalimetallsulfid beinhalten Lithiumsulfid, Natriumsulfid und Kaliumsulfid. Von diesen wird Lithiumsulfid stärker bevorzugt.

[0054] Diese Verbindungen können entweder allein oder in jeder Kombination verwendet werden.

(Mindestens eine Verbindung (c) ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus Sulfiden, Thiocarbonaten, Thiosulfaten, Thiocyanaten, Thioglicolaten und Thiourea-Komplexen von Übergangsmetallen)

[0055] Beispiele der mindestens einen Verbindung (c), die aus der Gruppe Sulfide, Thiocarbonate, Thiosulfate, Thiocyanate, Thioglicolate und Thiourea-Komplexen von Übergangsmetallen ausgewählt sind, verwendet bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Pulvermaterials, beinhalten Cobaltsulfid, Nickelsulfid, Eisensulfid, Kupfersulfid und Mangansulfid für die Sulfide der Übergangsmetalle; Cobaltthiocarbonat, Nickelthiocarbonat und Ammoniumkupferthiocarbonat für die Thiocarbonate der Übergangsmetalle; Kupferthiosulfat, Eisenthiosulfat und Nickelthiosulfat für die Thiosulfate der Übergangsmetalle; Chromthiocyanat, Cobaltthiocyanat, Eisenthiothiocyanat, Kupferthiothiocyanat, Nickelthiothiocyanat und Vanadiumcyanat für die Thiocyanate der Übergangsmetalle; Nickelthioglicolat und Cobaltthioglicolat für die Thioglicolate der Übergangsmetalle; und Thiourea-Kupfer-Komplex für die Thiourea-Komplexe der Übergangsmetalle. Die Sulfide, Thiocarbonate und Thiosulfate von Übergangsmetallen werden deshalb besonders bevorzugt, weil es nur wenige Arten von Zersetzungs-Nebenprodukten bei der Erhitzung gibt (bei der Erhitzung mit der Verbindung (d) im Schritt II oder bei der Erhitzung der Verbindung (a) im Schritt III), und außerdem aus den Zersetzungs-Nebenprodukten kaum Verunreinigungen entstehen.

[0056] Die Übergangsmetallelemente, welche diese Sulfide und Salze bilden, sind Metallelemente mit einer d-Schale oder einer f-Schale, wie bei den oben beschriebenen Verbindungen (a), die mindestens das Sauerstoffelement und das Übergangsmetallelement enthalten, wobei Beispiele von diesen enthalten: Sc, Y, Lanthanoide, Actinoide, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag und Au. Insbesondere werden Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu, bei denen es sich um Übergangsmetalle der ersten Reihe handelt, deshalb bevorzugt, weil jedes dieser Elemente eine effiziente Interkalationsverbindung mit Sauerstoff- und Schwefelelementen eingeht. Diese Verbindungen (c) können entweder einzeln oder in jeder beliebigen Kombination verwendet werden.

(Mindestens eine Verbindung (d), die aus der Gruppe Carbonate, Kohlensäure, organische Carboxylate, organische Carboxylsäuren, Nitrate, Schwefelsäure, Hydroxide und Oxide ausgewählt sind, die kein Übergangsmetallelement enthält)

[0057] Beispiele der mindestens einen Verbindung (d), die aus der Gruppe Carbonate, Kohlensäure, organische Carboxylate, organische Carboxylsäuren, Nitrate, Schwefelsäure, Hydroxide und Oxide, die kein Übergangsmetallelement enthält, ausgewählt ist, enthalten verschiedene Arten von Metallsalzen, Ammoniumsalzen, Säuren und Basen, die kein Übergangsmetallelement enthalten, so zum Beispiel Natriumcarbonat, Lithiumcarbonat, Calciumcarbonat, Lithiumwasserstoffcarbonat, Natriumwasserstoffcarbonat, Kohlensäure, Lithiumacetat, Natriumacetat, Calciumacetat, Ammoniumacetat, Acetatsäure, Lithiumoxalat, Natriumoxalat, Oxalsäure, Lithiumformat, Natriumformat, Lithiumcitrat, Natriumcitrat, Ammoniumcitrat, Citratsäure, Lithiumnitrat, Natriumnitrat, Magnesiumnitrat, Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat, Schwefelsäure, Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Lithiumoxid, Natriumoxid, Kaliumoxid, Calciumoxid, Wasserstoffperoxid, Lithiumperchlorat, Natriumperchlorat, Lithiumchlorat, Natriumchlorat und Natriumhypochlorat. Von diesen werden die Hydroxide und Oxide wie zum Beispiel Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumoxid, Natriumoxid, Kaliumoxid, Wasserstoffperoxid und Lithiumperchlorat im Hinblick auf die Reinheit bevorzugt, weil sie kaum Elemente enthalten, die eine Quelle zur Bildung von Verunreinigungen werden, so daß die Zersetzungs-Nebenprodukte bei Erwärmung kaum entstehen (bei Erwärmung der Verbindung (c) im Schritt II). Lithiumhydroxid wird deshalb besonders bevorzugt, weil es eine geringe Molekulargröße hat, so daß es durch die das Schwefelelement und das Übergangselement enthaltende Verbindung hindurchdringen kann,



um ein Pulvermaterial (eine Verbindung als Hauptkomponente) zu erhalten, die als aktives Material mit hoher Entladungskapazität dient, in welchem ein Sauerstoffelement gleichmäßig an jedem Winkel und jeder Ecke einer Komplexbildung unterzogen ist. Diese Verbindungen (d) können entweder einzeln oder in jeder beliebigen Kombination verwendet werden.

[0058] **Fig. 3** ist eine Konzept-Schnittansicht, die schematisch eine Ausführungsform einer Elektrodenstruktur **205** veranschaulicht, die aus dem erfindungsgemäßen Pulvermaterial geformt ist. Die Elektrodenstruktur **205** enthält einen Kollektor **200** und eine Schicht (eine aktive Materialschicht) **204**, die auf dem Kollektor **200** dadurch gebildet ist, daß ein leitendes Hilfsmittel **203** und ein Bindemittel **204** dem Pulvermaterial (dem Pulvermaterial mit der in **Fig. 1** gezeigten elementaren Konstitution) hinzugefügt wurde.

[0059] Ein beispielhaftes Verfahren zum Erzeugen der Elektrodenstruktur **205** wird im folgenden beschrieben.

(1) Das Pulvermaterial **201**, ein Bindemittel **202** und ein leitender Hilfsstoff **203** werden gemischt, und diesem erhaltenen Gemisch wird ein Lösungsmittel hinzugefügt, um die Viskosität des Gemischs einzustellen und eine Paste zu erhalten.

(2) Die Paste wird auf den Kollektor **200** aufgetragen und zur Bildung der Elektrodenstruktur **205** getrocknet. Die Dicke der Elektrodenstruktur wird durch Walzenpressen oder dergleichen je nach Bedarf gesteuert.

[0060] Als Beschichtungsverfahren kann beispielsweise ein Beschichtungsverfahren durch eine Beschichtungsvorrichtung oder ein Siebdruckverfahren angewendet werden. Beispiele für den leitenden Hilfsstoff **203**, der in der Elektrodenstruktur **205** verwendet wird, beinhalten amorphen Kohlenstoff (Ruß), beispielsweise Aceaylen-Schwarz, Graphit und für eine Zellenreaktion inerte Metalle. Der leitende Hilfsstoff **203** liegt vorzugsweise in Form eines Pulvers oder in Form von Fasern vor.

[0061] Beispiele für das Bindemittel **202** in der Elektrodenstruktur **205** umfassen Polyolefine wie zum Beispiel Polyethylen und Polypropylen, außerdem Fluorkunststoffe wie zum Beispiel Polyvinylidenfluorid und Polytetrafluorethylen.

[0062] Der Kollektor **200** spielt die Rolle des effizienten Speisens eines in einer Elektrodenreaktion beim Laden oder Sammeln eines beim Entladen erzeugten Stroms verbrauchten Stroms. Folglich soll das Material, aus dem der Kollektor **200** der Elektrodenstruktur **205** besteht, möglichst ein Werkstoff sein, der eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzt und bezüglich einer Zellenreaktion inert ist. Beispiele für bevorzugte Werkstoffe enthalten Nickel, Edelstahl, Titan, Aluminium, Kupfer, Platin, Palladium, Gold, Zink, verschiedene Arten von Legierungen und Verbundmetalle, die mindestens zwei der vorgenannten Metalle enthalten. Als Form des Kollektors **200** kommen zum Beispiel Formen wie eine Platte, Folie, Gitter, Schwamm, Fasern, Stanzmetall und expandiertes Metall in Betracht.

[0063] **Fig. 5** ist eine Konzept-Schnittansicht, die schematisch eine Sekundärbatterie (eine Sekundär-Lithiumbatterie) **400** gemäß einer Ausführungsform der Erfindung veranschaulicht. Eine Positivelektrode **402** und eine Negativelektrode **401** sind in einem Batteriegehäuse (Kasten) **407** einander gegenüberliegend über ein Elektrolyt **403** und einen Separator **404** angeordnet und an einen positiven Anschluß **406** bzw. einen negativen Anschluß **405** angeschlossen.

[0064] Erfindungsgemäß wird die erfindungsgemäße Elektrodenstruktur, hier mit **205** in **Fig. 3** bezeichnet, die zum Beispiel von einem Pulvermaterial mit einer Struktur gemäß **Fig. 1** Gebrauch macht, als die Positivelektrode **402**, als eine Negativelektrode **401** oder für beide Elektroden, also Positivelektrode **402** und Negativelektrode **401** verwendet (allerdings werden für beide Elektroden unterschiedliche Pulvermaterialien verwendet), entsprechend dem elektrochemischen Potential der Interkalation und Deinterkalation von Lithiumionen.

(Negativelektrode **401**)

[0065] Wenn die oben beschriebene Elektrodenstruktur unter Verwendung des erfindungsgemäßen Pulvermaterials nur als Positivelektrode **402** eine Sekundär-Lithiumbatterie eingesetzt wird, können irgendwelche Kohlenstoffmaterialien, einschließlich Graphit, metallisches Lithium, Lithiumlegierungen, Werkstoffe, die ein Metallelement enthalten, das mit Lithium eine Legierung bildet, poröse Metalle und die Oxide, Sulfide und Nitride von Übergangsmetallen, die elektromotorische Kraft bezüglich eines positiven aktiven Materials haben, als ein negatives aktives Material verwendet werden, welches als Wirtsmaterial für Lithiumionen dient, um in der Sekundär-Lithiumbatterie als Negativelektrode **401** in Form einer Gegenelektrode eingesetzt zu werden. Liegt das negative aktive Material in Form von Pulver vor, so wird eine Schicht aus dem negativen aktiven Material auf einem Kollektor mit Hilfe eines Bindemittels oder durch Sintern geformt, um die Negativelektrode herzustellen. Wenn die elektrische Leitfähigkeit des negativen aktiven Materialpulvers gering ist, muß man ein leitendes Hilfsmittel ähnlich wie bei der Herstellung der aktiven Materialschicht bei der oben beschriebenen Elektrodenstruktur zumischen. In ähnlicher Weise kann als der Kollektor und das leitende Hilfsmittel das Material verwendet werden, wie es in der Elektrodenstruktur **205** gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

(Positivelektrode **402**)

[0066] Wenn die oben beschriebene Elektrodenstruktur nur als eine Negativelektrode **401** einer Sekundär-Lithiumbatterie verwendet wird, wird irgendeines der Übergangsmetalloxide, Übergangsmetallsulfide, Übergangsmetallnitride, Lithium-Übergangsmetalloxide, Lithium-Übergangsmetallsulfide und Lithium-Übergangsmetallnitride als positives aktives Material benutzt, welches als Wirtsmaterial für Lithiumionen fungiert, welches in der Sekundär-Lithiumbatterie in Form einer Positivelektrode **402** eingesetzt wird, die als Gegenelektrode fungiert.

[0067] Als die Übergangsmetallelemente von den Übergangsmetalloxiden, -sulfiden, -nitriden werden vorzugsweise Metallelemente mit einer d- oder f-Schale verwendet. Spezifische Beispiele hierfür beinhalten Sc, Y, Lanthanoide, Actinoide, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pb, Pt, Cu, Ag und Au. Wenn das positive aktive Material in Form eines Pulvers vorliegt, wird eine Schicht aus dem positiven aktiven Material unter Verwendung eines Bindemittels oder durch Sintern auf einem Kollektor geformt, um die Positivelektrode herzustellen. Wenn die elektrische Leitfähigkeit des positiven aktiven Materialpulvers gering ist, muß man in passender Weise einen leitenden Hilfsstoff zumischen, ähnlich wie bei der Herstellung der aktiven Materialschicht in der oben beschriebenen Elektrodenstruktur. Als Kollektor und leitendes Hilfsmittel können die in der Elektrodenstruktur **205** gemäß der Erfindung verwendeten Stoffe gleichermaßen verwendet werden.

(Separator **404**)

[0068] Der Separator **404** spielt die Rolle des Verhinderns eines Kurzschlusses zwischen der Negativelektrode **401** und der Positivelektrode **402** in der Sekundärbatterie **400**. Der Separator **404** kann in einigen Fällen auch die Rolle des Halters einer elektrolytischen Lösung spielen (in dem Fall nämlich, in welchem als Elektrolyt **403** ein flüssiger Stoff verwendet wird).

[0069] Der Separator **404** besitzt Poren, durch die Lithiumionen wandern können, und von ihm wird gefordert, daß er in der elektrolytischen Lösung unlösbar und stabil ist. Folglich wird vorzugsweise als Material für den Separator nicht gewebter Stoff oder ein Material mit einer mikroporösen Struktur verwendet, das aus Glas, Polyolefin wie zum Beispiel Polypropylen oder Polyethylen gebildet ist, ferner ein Fluorkunststoff oder dergleichen. Ein Metalloxidfilm oder ein mit einem Metalloxid, welches Mikroporen aufweist, kombinierter Harzfilm kann ebenfalls eingesetzt werden. Die Verwendung eines Metalloxidfilms mit einer mehrlagigen Struktur ist besonders wirksam beim Verhindern eines Kurzschlusses aufgrund des Umstands, daß dendritische Strukturen kaum zu durchdringen sind. Wenn ein Film aus einem Fluorkunststoff gebildet wird, bei dem es sich um ein flammhemmendes Material handelt, oder wenn ein Film aus Glas oder einem Metalloxid gebildet wird, bei dem es sich um ein nicht brennbares Material handelt, so läßt sich hierdurch die Sicherheit noch zusätzlich steigern.

(Elektrolyt **403**)

[0070] Verfahren zum Verwenden des Elektrolyten im Rahmen der Erfindung beinhalten die folgenden drei Verfahren:

- (1) Ein Verfahren zum Verwenden des Elektrolyten in unveränderter Form;
- (2) Ein Verfahren zum Verwenden des Elektrolyten als Lösung in einem Lösungsmittel; und
- (3) Ein Verfahren zum Verwenden des Elektrolyten in einer verfestigten Form durch Zugabe eines Geliermittels, beispielsweise eines Polymers, zu einer Lösung des Elektrolyten.

[0071] Im allgemeinen wird eine elektrolytische Lösung mit dem in einem Lösungsmittel gelösten Elektrolyten vorzugsweise in einem porösen Separator gehalten. Die elektrische Leitfähigkeit (Ionenleitfähigkeit) des Elektrolyten muß vorzugsweise mindestens  $1 \times 10^{-3}$  S/cm, vorzugsweise mindestens  $5 \times 10^{-3}$  S/cm betragen, gemessen bei 25°C.

[0072] Beispiele für den Elektrolyten beinhalten Säuren wie beispielsweise  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl und  $\text{HNO}_3$ , Salze mit einem Lithiumionen ( $\text{Li}^+$ ), und ein Lewis Säure-Ion [ $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  oder  $\text{BPh}_4^-$  (Ph: Phenolgruppe)], und gemischte Salze aus diesen Stoffen. Salze mit einem Kation wie zum Beispiel einen Natriumion, Kaliumion oder Tetraalkylammonium-Ion und ein Lewis Säure-Ion können ebenfalls verwendet werden. Diese Salze sind vorzugsweise vorab vollständig dehydriert und deoxidiert durch Erwärmung bei reduziertem Druck oder ähnlichem.

[0073] Beispiele des Lösungsmittels für den Elektrolyten enthalten Acetonitril, Benzonitril, Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran, Nitrobenzol, Dichloroethan, Diethoxyethan, 1,2-Dimethoxyethan, Chlorbenzol,  $\gamma$ -Butyrolacton, Dioxolan, Sulfolan, Nitromethan, Dimethylsulfid, Dimethylsulfoxid, Methylformat, 3-Methyl-2-oxazolidinon, 2-Methyltetrahydrofuran, 3-Propylsydnon, Schwefeldioxid, Phosphorylchlorid, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid und Gemische daraus.

[0074] Die obigen Lösungsmittel werden vorzugsweise mit beispielsweise aktiviertem Aluminiumoxid, mit molekularem Sieb, Phosphorpentoxid oder Calciumchlorid dehydriert. Außerdem lassen sich einige Lösungsmittel in Beisein eines Alkalimetalls in einem inerten Gas destillieren, um Verunreinigungen zu beseitigen und zu dehydrieren. Um zu verhindern, daß die elektrolytische Lösung leckt, kann sie vorzugsweise geliert werden. Wünschenswert ist, als Geliertmittel ein Polymer zu verwenden, welches das Lösungsmittel unter Anschwellen in der Elektrolytischen Lösung aufnimmt. Als ein solches Polymer kommt Polyethylenoxid, Polyvinylalkohol, Polyacrylamid oder dergleichen in Betracht.

(Form und Struktur der Batterie)

[0075] Spezifische Beispiele der Form der erfindungsgemäßen Sekundärbatterie beinhalten eine flache, eine zylindrische, eine rechtwinklig-parallelepipedförmige und Flachstückformen. Beispiele für die Struktur der Batterie enthalten Einzelschicht, Mehrfachsicht oder Spezialtypen. Von diesen wiederum besitzt eine Spiraltyp-Zylinderbatterie eine Besonderheit insofern, als eine Elektrodenfläche dadurch verbreitert werden kann, daß man eine Negativelektrode wickelt und dazwischen eine Positivelektrode mit einem Separator plaziert, so daß ein starker Strom beim Laden und beim Entladen fließen kann.

[0076] Außerdem besitzt eine Batterie in Form eines rechtwinkligen Parallelepipeds oder eines Flachstücks die Besonderheit, daß der Speicherraum der Anlage, die durch mehrere in ihr enthaltene Batterien gebildet wird, effektiv genutzt werden kann.

[0077] Die Formen und die Strukturen von Batterien werden im folgenden anhand der **Fig. 6** und **7** in größerer Einzelheit beschrieben. **Fig. 6** ist eine Querschnittansicht einer Einzelschichttyp-Flachbatterie (einer münzenförmigen Batterie), und **Fig. 7** ist eine Querschnittansicht einer zylindrischen Spiraltyp-Batterie. Diese Lithiumbatterien besitzen grundsätzlich denselben Aufbau wie die in **Fig. 5** dargestellte Batterie, und sie enthalten eine Negativelektrode, eine Positivelektrode, einen Elektrolyt/Separator, ein Batteriegehäuse und Ausgangsanschlüsse.

[0078] In den **Fig. 6** und **7** bezeichnen Bezugsziffern **501** und **603** Negativelektroden, **503** und **606** Positivelektroden, **505** und **608** Negativanschlüsse (eine negative Kappe oder ein negativer Becher), **506** und **609** Positivanschlüsse (positiver Becher oder positive Kappe), **507** und **508** Separatoren/Elektrolytlösungen, **510** und **610** Dichtungen, **601** einen Negativ-Kollektor, **604** einen Positiv-Kollektor, **611** eine Isolierplatte, **612** eine Negativleitung, **613** eine Positivleitung und **614** ein Sicherheitsventil.

[0079] Bei der in **Fig. 6** gezeigten abgeflachten (münzenförmigen) Sekundärbatterie sind die Positivelektrode **503**, die eine Aktivmaterialschiicht für die positive Elektrode enthält, und die Negativelektrode **501**, die mit einer Aktivmaterialschiicht für die Negativelektrode ausgestattet ist, über den Separator **507** zusammenlaminiert, welcher mindestens die elektrolytische Lösung in sich aufnimmt. Das Laminat ist von der Seite der Positivelektrode her in einer Positivdose oder in einem Positivbecher **506** als Positivanschluß enthalten, und die Seite der Negativelektrode ist mit dem Negativdeckel **504** als Negativanschluß abgedeckt. Die Dichtung **510** ist an dem anderen Abschnitt innerhalb der Positivdose **506** angeordnet.

[0080] Bei der in **Fig. 7** gezeigten zylindrischen Spiraltyp-Sekundärbatterie stehen sich die Positivelektrode **606** mit einer Aktivmaterialschiicht **605** für die Positivelektrode an dem Positivkolektor **604** und die Negativelektrode **603** mit einer Aktivmaterialschiicht **602** für die Negativelektrode an dem Negativkolektor **601** über den Separator **607** gegenüber, der mindestens in sich die elektrolytische Lösung hält, wobei die Anordnung zu einer mehrlagigen Schicht gewickelt ist, um ein Laminat einer zylindrischen Struktur zu bilden. Das Laminat der zylindrischen Struktur ist in der Negativdose **608** als Negativanschluß enthalten. Der Positivdeckel **609** ist als Positivanschluß an der Öffnungsseite der Negativdose **608** angeordnet. Die Dichtung ist an dem anderen Abschnitt innerhalb der Negativdose **608** angeordnet. Das Elektrodenlaminat der zylindrischen Struktur wird von der Seite der Positivkappe **609** durch die Isolierplatte **611** getrennt. Die Positivelektrode **606** ist mit der Positivkappe **609** über die Positivleitung **613** verbunden. Die Negativelektrode **603** ist mit der Negativdose **608** über die Negativleitung **612** verbunden. Das Sicherheitsventil **614** zur Druckjustierung innerhalb der Batterie befindet sich an der Seite der Positivkappe **609**.

[0081] Wie oben beschrieben, dienen die aus dem erfindungsgemäßen Pulvermaterial bestehenden Schichten in der Aktivmaterialschiicht für die Negativelektrode **501** und der Aktivmaterialschiicht **602** für die Negativelektrode **603**.

[0082] Im folgenden wird ein Beispiel für ein Verfahren zum Zusammenbauen der in den **Fig. 6** und **7** gezeigten Batterien erläutert.

- (1) Der Separator (**507, 607**) wird zwischen die Negativelektrode (**501, 503**) und die Positivelektrode (**503, 606**) eingebracht, und das resultierende Laminat wird in die Positivdose (**506**) oder die Negativdose (**608**) eingesetzt.
- (2) Nachdem die elektrolytische Lösung in die Dose gegossen wurde, werden der Negativdeckel (**505**) oder der Positivdeckel (**509**) und die Dichtung (**510, 610**) zusammengesetzt.
- (3) Die im Schritt (2) erhaltene Anordnung wird durch Krimpen geschlossen, wodurch die Batterien fer-

tiggestellt werden.

[0083] Die Vorbereitung der Werkstoffe und der Zusammenbau der Batterien bei oben oben erläuterten Lithiumbatterien erfolgen vorzugsweise in trockener Luft oder in trockenem Inertgas, aus der bzw. aus dem Wasser vollständig beseitigt wurde.

[0084] Im folgenden werden Komponenten beschrieben, aus denen eine Sekundärbatterie gemäß obiger Beschreibung besteht.

(Isolierpackung)

[0085] Als Material für die Dichtung (**510**, **610**) kann man zum Beispiel Fluorkunststoffe, Polyamidharze, Polysulfonharze und verschiedene Gummiarten verwenden. Als Verfahren zum Abdichten der Batterien dienen Verfahren wie zum Beispiel das Glas-Versiegeln, das Versiegeln mit Klebstoff, das Verschweißen und das Löten, zusätzlich zu dem „Verstemmen“ unter Verwendung einer Isolierpackung, wie sie in den **Fig. 6** und **7** gezeigt ist. Als Material für die Isolierplatte in **Fig. 6** kann man unterschiedliche Arten organischer Harzmaterialien oder Keramiken verwenden.

(Außengehäuse)

[0086] Ein Außengehäuse der Batterie besteht aus einer positiven oder negativen Dose (**506**, **608**) und einem negativen oder positiven Deckel (**505**, **609**). Als Material für das Außengehäuse dient vorzugsweise Edelstahl. Insbesondere wird häufig eine mit Titan beschichtete Platte aus Edelstahl, eine mit Kupfer kaschierte Edelstahlplatte oder eine vernickelte Edelstahlplatte verwendet.

[0087] Da die Positivdose (**506**) nach **Fig. 6** oder die Negativdose (**608**) nach **Fig. 7** mit einem Batteriegehäuse (Kasten) vereint wird, bevorzugt man Edelstahl. Wenn die Positivdose oder die Negativdose allerdings nicht mit dem Batteriegehäuse vereint wird, so enthalten Beispiele für das Material des Batteriegehäuses Metalle wie zum Beispiel Zink, Kunststoffe wie Polypropylen sowie Verbundmaterialien aus Metall oder Glasfaser und Kunststoff, zusätzlich zu dem Edelstahl.

(Sicherheitsventil)

[0088] In den Sekundär-Lithiumbatterien ist als Sicherheitsmaßnahme gegen erhöhten Druck innerhalb der Batterien ein Sicherheitsventil vorgesehen, auch wenn dies in **Fig. 6** nicht gezeigt ist. Als Sicherheitsventil kann zum Beispiel Gummi, eine Feder, ein Metallkugelnchen oder eine Berstfolie verwendet werden.

[0089] Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert. Allerdings ist die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt. Sämtliche Bezeichnungen in der Art „Teil“ oder „Teile“ und „%“ bedeuten bei den folgenden Beispielen Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozent, wenn nicht anderes angegeben ist.

Beispiel 1:

[0090] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie mit der in **Fig. 6** gezeigten Querschnittstruktur hergestellt. Für eine Negativelektrode wurde natürliches Graphit verwendet, für eine Positivelektrode hingegen wurde ein Pulvermaterial verwendet, welches hauptsächlich eine Lithium-Cobalt-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung war, hergestellt nach dem folgenden, erfindungsgemäßen Verfahren. Das Herstellungsverfahren für die einzelnen Komponenten der Batterie und der Zusammenbau der Batterie werden im folgenden anhand der **Fig. 6** beschrieben.

(1) Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0091] Zehn Teile Cobaltoxyhydroxid, 4 Teile Thioacetamid und 100 Teile Lithiumhydroxid wurden zu 100 Teilen Wasser hinzugegeben, das Gemisch wurde kräftig gerührt. Dann wurde das Gemisch in ein verschließbares Druckgefäß eingebracht, und in das Gefäß wurde solange Druckluft eingebracht, bis der Druck im Inneren des Gefäßes  $8 \text{ kg/cm}^2$  erreichte, um das Gefäß zu verschließen. Dann wurde das Druckgefäß in eine thermostatische Kammer gebracht, die auf  $160^\circ\text{C}$  eingeregelt war, und über 48 Stunden erhitzt. Anschließend wurden die Inhalte aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, im Vakuum bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet und in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um Pulver zu erhalten, welches hauptsächlich eine Verbindung aus Lithium-Cobalt-Sauerstoff-Schwefel war.

[0092] Das so erhaltene Pulver, welches hauptsächlich eine Verbindung aus Lithium-Cobalt-Sauerstoff-Schwefel war, wurde mit Hilfe eines induktiv gekoppelten Plasmaemissions-Spektrometers und eines Röntgenstrahl-Photoelektronen-Spektrometers analysiert. Im Ergebnis zeigte sich, daß der Gesamtanteil von

Sauerstoff-, Schwefel- und Cobaltelelementen in dem Pulver 75% betrug, bezogen auf die Konzentration der Anzahl von Atomen. In Bezug auf das elementare Molverhältnis der Sauerstoff-, Schwefel- und Cobaltelelemente betrug das Verhältnis des Sauerstoffelements zum Schwefelelement 1,5, und das Verhältnis (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zu dem Cobaltelement 2,0. Das Pulver wurde mit einem Röntgenstrahl-Diffraktometer einer qualitativen Analyse unterzogen. Im Ergebnis zeigte sich, daß das Pulver hauptsächlich aus der Lithium-Cobalt-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, die weder einem Cobaltoxid-System noch einem Cobaltsulfid-System entsprach. Das Pulver, hauptsächlich bestehend aus der Lithium-Cobalt-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung, wurde einer Partikelgrößenmessung mit Hilfe eines Partikelgrößen-Verteilungsmeßgeräts unterzogen, wobei von einem Laserstreuverfahren Gebrauch gemacht wurde. Im Ergebnis zeigte sich, daß der mittlere Partikeldurchmesser des Pulvers 1,1 µm betrug. Seine spezifische Oberfläche betrug 5,9 m<sup>2</sup>/g, gemessen durch Gasabsorption nach dem BET-(Brunauer-Emmett-Teller-)Verfahren unter Verwendung eines Oberflächenmeßgeräts.

[0093] Es wurden 5 Teile Kohlenstoffpulver in Form von Acetylenruß und 5 Teile Polyvinylidenfluorid-Pulver mit 90 Teilen des Pulvers gemischt, das hauptsächlich aus der Lithium-Cobalt-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand. Dann wurde das erhaltene Gemisch **100** Teilen N-Methyl-2-pyrrolidon hinzugegeben, um eine Paste zu erhalten. Die Paste wurde auf eine Aluminiumfolie aufgetragen, getrocknet anschließend im Vakuum bei 150°C getrocknet, um eine positive Elektrode **503** zu erhalten.

#### (2) Herstellung der Negativelektrode **501**:

[0094] Nachdem 5 Teile Polyvinylidenfluorid-Pulver mit 95 Teilen Feinpartikeln natürlichen Graphits, das bei 2000°C in einer Argongasatmosphäre behandelt worden war, gemischt wurden, wurden 100 Teile N-Methyl-2-pyrrolidon zu dem Gemisch hinzugegeben, um eine Paste zu erhalten. Die Paste wurde auf einen aus Kupferfolie bestehenden Kollektor aufgetragen und im Vakuum bei 150°C getrocknet, um eine Negativelektrode **501** zu erhalten.

#### (3) Herstellung der elektrolytischen Lösung **507**:

[0095] Gleiche Mengen von Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC), die vollständig dehydriert worden waren, wurden zur Herstellung eines gemischten Lösungsmittels gemischt. Lithiumborat-Tetrafluorid wurde in einem Verhältnis von 1 M (mol/l) in dem so erhaltenen gemischten Lösungsmittel aufgelöst, um die erhaltene Lösung als elektrolytische Lösung zu verwenden.

#### Separator **507**:

[0096] Als Separator wurde ein poröser Film aus Polyethylen verwendet.

#### Zusammenbau der Batterie:

[0097] Der in sich die elektrolytische Lösung enthaltende Separator **507** wurde zwischen die Negativelektrode **501** und die Positivelektrode **503** plaziert, das erhaltene Laminat wurde in eine Positivdose **506** aus Titan beschichtetem Edelstahl plaziert. Die Positivdose **506** wurde dann mit einer Isolierpackung **510** aus Polypropylen und einem Negativdeckel **505** aus Titan beschichtetem Edelstahl abgedeckt, und die so erhaltene Anordnung wurde verklammert, um eine Sekundär-Lithiumbatterie zu erhalten. Die Schritte des Zusammenbaus erfolgten sämtlich in einer trockenen Argongas-Atmosphäre.

#### (Lade- und Entladetest der Batterie)

[0098] Es wurde die Leistungsfähigkeit der so erhaltenen Sekundär-Lithiumbatterie ausgewertet. Die Leistungsauswertung erfolgte bezüglich des Ladungs- und Entladungswirkungsgrads und der Entladungskapazität der Batterie nach Fünf Lade- und Entladezyklen. Der Zyklustest wurde in Bezug auf einen Zyklus durchgeführt, der aus dem Laden und dem Entladen von 1 C (einmaliger Stromfluß entsprechend der Kapazität/Zeit) und einer Ruhezeit von 30 Minuten pro Zyklus bestand. Die Kapazität bei diesem Test basierte auf der Kapazität des positiven aktiven Materials. Der Lade- und Entladetest wurde mit dem Ladevorgang begonnen.

#### Vergleichsbeispiel 1:

[0099] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie mit dem in **Fig. 6** dargestellten Aufbau in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, nur daß ein positives aktives Material (Pulvermaterial) mit Hilfe folgenden Verfahrens hergestellt wurde, welches von dem Verfahren nach Beispiel 1 abwich. Es erfolgte in

ähnlicher Weise eine Leistungsauswertung.

#### Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0100] Es wurden 10 Teile Cobaltoxyhydroxid und 100 Teile Lithiumhydroxid auf 100 Teile Wasser gegeben, das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde in ein verschließbares Druckgefäß eingegeben, und in das Gefäß wurde solange Druckluft eingebracht, bis der Druck im Inneren des Druckgefäßes  $8 \text{ kg/cm}^2$  erreichte, um das Gefäß zu verschließen. Dann wurde das Druckgefäß in eine auf  $160^\circ\text{C}$  eingeregelter thermostatische Kammer eingebracht und 48 Stunden lang kontinuierlich aufgeheizt. Anschließend wurden die Inhalte aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, bei  $180^\circ\text{C}$  unter Vakuum getrocknet und in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um Pulver zu erhalten, welches hauptsächlich aus Lithiumcobaltoxid bestand.

[0101] Es wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 eine Positivelektrode **503** hergestellt, nur daß das hauptsächlich aus Lithiumcobaltoxid bestehende Pulver anstelle des Pulvers verwendet wurde, welches hauptsächlich aus der Lithium-Cobalt-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

#### Beispiel 2:

[0102] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie mit der in **Fig. 6** dargestellten Querschnittstruktur in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, nur daß ein Pulvermaterial und eine Positivelektrode verwendet wurden, die in der unten beschriebenen Weise hergestellt wurden. Es erfolgte auch hier in ähnlicher Weise eine Leistungsauswertung.

#### Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0103] Es wurden 10 Teile Nickelsulfid und 100 Teile Lithiumhydroxid in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen und gerührt, dem Gemisch wurden dann 100 Teile Wasser beigegeben und das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde in ein verschließbares Druckgefäß eingebracht, und in das Gefäß wurde solange unter Druck stehender Sauerstoff eingebracht, bis der Druck im Inneren des Druckgefäßes  $8 \text{ kg/cm}^2$  erreichte, um das Gefäß zu verschließen. Dann wurde das Druckgefäß in eine auf  $160^\circ\text{C}$  eingeregelter thermostatische Kammer eingebracht und 48 Stunden lang kontinuierlich erhitzt. Anschließend wurde der Inhalt aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, bei  $100^\circ\text{C}$  unter Vakuum getrocknet, 20 Stunden lang bei  $300^\circ\text{C}$  in Luft kalziniert und dann in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um ein Pulver zu erhalten, welches hauptsächlich aus einer Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

[0104] Das so erhaltene Pulver bestand hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung und wurde analysiert durch ein induktiv gekoppeltes Plasmaemissions-Spektrometer und ein Röntgenstrahl-Photoelektronen-Spektrometer. Im Ergebnis betrug der Gesamtanteil von Sauerstoff-, Schwefel- und Nিকেlementen in dem Pulver 76% der Konzentration basierend auf der Anzahl von Atomen. Bezüglich des elementaren Molverhältnisses der Sauerstoff-, Schwefel- und Nিকেlemente betrug das Verhältnis des Sauerstoffelements zu dem Schwefelelement 1,5, und das Verhältnis (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zu dem Nিকেlement betrug 2,0. Das Pulver wurde mit einem Röntgenstrahl-Diffraktometer einer qualitativen Analyse unterzogen. Im Ergebnis bestand das Pulver hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung, was weder einem Nickeloxidsystem noch einem Nickelsulfidsystem entspricht. Dieses hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestehende Pulver wurde einer Partikelgrößen-Messung in einem Partikelgrößen-Verteilungsmeßgerät unter Verwendung eines Laserstrahlverfahrens unterzogen. Im Ergebnis betrug der mittlere Teilchendurchmesser des Pulvers  $2,2 \text{ um}$ . Seine spezifische Oberfläche betrug  $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ , gemessen durch Gasabsorption gemäß dem BET-Verfahren unter Verwendung eines Oberflächenmeßgeräts.

[0105] Fünf Teile Kohlenstoffpulver in Form von Acetylenruß und 5 Teile Polyvinylidenfluorid-Pulver wurden 90 Teilen des Pulvers zugemischt, welches hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, dem erhaltenen Gemisch wurden anschließend 100 Teile N-Methyl-2-pyrrolidon hinzugefügt, um eine Paste zu erhalten, die Paste wurde auf eine Aluminiumfolie aufgetragen, getrocknet und anschließend bei  $150^\circ\text{C}$  noch im Vakuum getrocknet, um eine Positivelektrode **503** zu erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 2:

[0106] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie mit der in **Fig. 6** gezeigten Struktur in der gleichen Weise wie beim Beispiel 2 hergestellt, nur daß ein positives aktives Material (Pulvermaterial) nach folgendem, vom Beispiel 2 abweichenden Verfahren hergestellt wurde. Anschließend erfolgte in ähnlicher Weise die Leistungsauswertung.

Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0107] Es wurden 10 Teile Nickeloxid und 100 Teile Lithiumhydroxid auf 100 Teile Wasser gegeben, das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde dann in ein verschließbares Druckgefäß eingebracht, und der Druck im Inneren des Druckgefäßes wurde bis auf 8 kg/cm<sup>2</sup> gebracht, um das Gefäß zu verschließen. Das Druckgefäß wurde dann in eine auf 160°C eingeregelter thermostatische Kammer eingebracht und kontinuierlich über 48 Stunden aufgeheizt. Anschließend wurden die Inhalte aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, bei 100°C unter Vakuum getrocknet, 20 Stunden lang in Luft bei 300°C kalziniert und dann in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um ein Pulver zu erhalten, das hauptsächlich aus einer Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

[0108] Das so erhaltene Pulver, hauptsächlich bestehend aus der Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung, wurde analysiert mit Hilfe eines induktiv gekoppelten Plasmaemissions-Spektrometers und eines Röntgenstrahl-Photoelektronenspektrometers. Im Ergebnis betrug der Gesamtanteil der Sauerstoff-, Schwefel- und Nickelemente in dem Pulver 76%, bezogen auf die Konzentration der Anzahl von Atomen. Bezüglich des elementaren Molverhältnisses der Sauerstoff-, Schwefel- und Nickelemente betrug das Verhältnis des Sauerstoffelements zum Schwefelelement 1,5, das Verhältnis von (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zu dem Nickelement betrug 2,0. Das Pulver wurde mit Hilfe eines Röntgenstrahl-Diffraktometers einer qualitativen Analyse unterzogen. Im Ergebnis zeigte sich, daß das Pulver hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, was weder einem Nickeloxidsystem noch einem Nickelsulfidsystem entspricht. Das hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestehende Pulver wurde einer Partikelgrößen-Messung in einem Verteilungsmeßgerät für Partikelgrößen unter Verwendung eines Laserstreuverfahrens unterzogen. Im Ergebnis betrug der mittlere Teilendurchmesser des Pulvers 2,2 µm. Seine spezifische Oberfläche betrug gemäß Messung durch Gasabsorption nach dem BET-Verfahren unter Verwendung eines Oberflächenmeßgeräts 3,0 m<sup>2</sup>/g.

[0109] Fünf Teile Kohlenstoffpulver in der Form von Acetylenruß und 5 Teile Polyvinylidenfluorid-Pulver wurden mit 90 Teilen des Pulvers vermischt, das hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, das erhaltene Gemisch wurde dann zu 100 Teilen N-Methyl-2-pyrrolidon hinzugegeben, um eine Paste herzustellen. Die Paste wurde auf eine Aluminiumfolie aufgetragen, getrocknet und dann bei 150°C unter Vakuum getrocknet, um eine Positivelektrode **503** herzustellen.

## Vergleichsbeispiel 2:

[0110] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie mit dem in **Fig. 6** gezeigten Aufbau in der gleichen Weise wie im Beispiel 2 hergestellt, nur daß das positive aktive Material (Pulvermaterial) nach folgendem, vom Beispiel 2 abweichenden Verfahren hergestellt wurde. In ähnlicher Weise wurde seine Leistungsauswertung vorgenommen.

Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0111] Es wurden 10 Teile Nickeloxid und 100 Teile Lithiumhydroxid auf 100 Teile Wasser gegeben, das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde; in ein verschließbares Druckgefäß eingegeben, und anschließend wurde Druckluft in das Druckgefäß eingebracht, bis der Druck innerhalb des Druckgefäßes 8 kg/cm<sup>2</sup> erreichte, um das Gefäß zu verschließen. Das Druckgefäß wurde dann in eine auf 160°C eingeregelter thermostatische Kammer eingebracht und über 48 Stunden kontinuierlich aufgeheizt. Anschließend wurden die Inhalte aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, bei 100°C unter Vakuum getrocknet, 20 Stunden lang in Luft bei 300°C kalziniert und dann in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um ein Pulver zu gewinnen, das hauptsächlich aus Lithiumnickeloxid bestand.

[0112] In der gleichen Weise wie im Beispiel 2 wurde eine Positivelektrode **503** hergestellt, nur daß das hauptsächlich aus Lithiumnickeloxid bestehende Pulver anstelle des Pulvers verwendet wurde, das hauptsächlich die Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung enthielt.

## Beispiel 3:

[0113] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie mit der in **Fig. 6** gezeigten Querschnittstruktur in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, nur daß ein in der unten beschriebenen Weise hergestelltes Pulvermaterial und eine unten beschriebene Positivelektrode verwendet wurden. Eine Leistungsauswertung wurde in ähnlicher Weise durchgeführt.

Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0114] Es wurden 10 Teile Nickeloxyhydroxid, 12 Teile Thioacetamid und 50 Teile Lithiumhydroxid auf 50 Teile Wasser gegeben, das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde dann in ein verschließbares Druckgefäß gegeben, und in das Gefäß wurde solange unter Druck stehender Stickstoff eingebracht, bis der Druck in dem Druckgefäß 70 kg/cm<sup>2</sup> erreichte, um das Gefäß zu verschließen. Dann wurde das Druckgefäß in eine auf 200°C eingeregelter thermostatische Kammer eingebracht und 48 Stunden lang kontinuierlich erhitzt. Danach wurden die Inhalte aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, bei 100°C unter Vakuum getrocknet, 20 Stunden lang in Luft bei 300°C kalziniert und dann in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um ein Pulver zu gewinnen, welches vornehmlich aus einer Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

[0115] Das so gewonnene Pulver enthielt hauptsächlich die Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung und wurde analysiert mit Hilfe eines induktiv gekoppelten Plasmaemissions-Spektrometers und eines Röntgenstrahl-Photoelektronenspektrometers. Im Ergebnis ergab sich für den Gesamtanteil von Sauerstoff-, Schwefel- und Nিকেlementen in dem Pulver ein Wert von 77%, bezogen auf die Konzentration der Anzahl von Atomen. Bezüglich des elementaren Molverhältnisses der Sauerstoff-, Schwefel- und Nিকেlemente ergab sich ein Wert von 0,5, das Verhältnis von (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zu dem Nিকেlement betrug 2,2. Das Pulver wurde mit Hilfe eines Röntgenstrahl-Diffraktometers einer qualitativen Analyse unterzogen. Es zeigte sich, daß das Pulver hauptsächlich aus einer Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, was weder einem Nickeloxid-System noch einem Nickelsulfid-System entsprach. Das Pulver, welches hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, wurde mit einem Verteilungsmeßgerät einer Partikelgrößen-Messung unter Verwendung eines Laserstreuverfahrens unterzogen. Es zeigte sich, daß der mittlere Partikeldurchmesser des Pulvers 1,8 µm betrug. Seine spezifische Oberfläche betrug 35,1 m<sup>2</sup>/g, gemessen durch Gasabsorption nach dem BET-Verfahren unter Verwendung eines Oberflächenmeßgeräts.

[0116] Fünf Teile Kohlenstoffpulver in Form von Acetylenruß und 5 Teile Polyvinylidenfluorid-Pulver wurden 90 Teilen des Pulvers zugemischt, das hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, das so erhaltene Gemisch wurde dann auf 100 Teile N-Methyl-2-pyrrolidon gegeben, um eine Paste herzustellen, die dann auf eine Aluminiumfolie aufgetragen, getrocknet und noch unter Vakuum bei 150°C getrocknet wurde, um eine Positivelektrode **503** zu erhalten.

## Vergleichsbeispiel 3:

[0117] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie in der gleichen Weise wie beim Beispiel 3 hergestellt, nur daß ein positives aktives Material (Pulvermaterial) mit folgendem, von dem Verfahren nach Beispiel 3 verschiedenen Verfahren hergestellt wurde. Die Leistungsauswertung erfolgte in ähnlicher Weise.

Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0118] Es wurden 10 Teile Nickelhydroxid und 50 Teile Lithiumhydroxid gemischt und in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, 20 Stunden lang bei 750°C in Luft kalziniert und dann in der Planeten-Kugelmühle gemahlen, um Pulver zu erhalten, welches hauptsächlich aus Lithiumnickeloxid bestand.

[0119] Es wurde eine Positivelektrode **503** in der gleichen Weise wie beim Beispiel 3 hergestellt, nur daß anstelle des Pulvers, das hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, das Pulver verwendet wurde, welches hauptsächlich Lithiumnickeloxid war.

## Beispiel 4:

[0120] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie mit der in **Fig. 6** gezeigten Querschnittstruktur in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, nur daß ein in der unten beschriebenen Weise hergestelltes Pulvermaterial und eine unten beschriebene Positivelektrode verwendet wurden. Die Leistungsauswertung wurde in ähnlicher Weise durchgeführt.

Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0121] Es wurden 10 Teile Mangansulfid und 50 Teile Lithiumhydroxid auf 70 Teile Wasser gegeben, das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde dann in ein verschließbares Druckgefäß gegeben, und in das Gefäß wurde solange unter Druck stehender Stickstoff eingebracht, bis der Druck in dem Druckgefäß 2 kg/cm<sup>2</sup> erreichte, um das Gefäß zu verschließen. Dann wurde das Druckgefäß auf einer Heizvorrichtung auf 220°C aufgeheizt, der Heizvorgang wurde 24 Stunden lang aufrecht erhalten. Anschließend wurde der Inhalt aus dem



Druckgefäß, entnommen, mit Wasser gespült, bei 100°C unter Vakuum getrocknet, 20 Stunden lang in Luft bei 300°C kalziniert und dann in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um ein Pulver zu gewinnen, welches hauptsächlich aus einer Lithium-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

[0122] Das so gewonnene Pulver aus hauptsächlich der Lithium-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung wurde mit Hilfe eines induktiv gekoppelten Plasmaemissions-Spektrometers und eines Röntgenstrahl-Photoelektronenspektrometers analysiert. Es zeigte sich, daß der Gesamtanteil von Sauerstoff-, Schwefel- und Manganelementen in dem Pulver 78% betrug, basierend auf der Konzentration der Anzahl von Atomen. Das elementare Molverhältnisses der Sauerstoff-, Schwefel- und Manganelemente betrug hinsichtlich des Verhältnisses des Sauerstoffelements zu dem Schwefelelement 0,7, hinsichtlich des Verhältnisses (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zu dem Manganelement 3,0. Das Pulver wurde mit Hilfe eines Röntgenstrahl-Diffraktometers einer qualitativen Analyse unterzogen. Es zeigte sich, daß das Pulver hauptsächlich aus der Lithium-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, die weder einem Manganoxid-System noch einem Mangansulfid-System entspricht. Das hauptsächlich aus der Lithium-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestehende Pulver wurde einer Messung mit einem Partikelgrößen-Verteilungsmeßgerät unter Verwendung eines Laserstreuverfahrens unterzogen. Es zeigte sich, daß der mittlere Partikeldurchmesser des Pulvers 2,5 µm betrug. Seine spezifische Oberfläche betrug 4,7 m<sup>2</sup>/g, gemessen durch Gasabsorption nach dem BET-Verfahren unter Verwendung eines Oberflächenmeßgeräts.

[0123] Es wurden 3 Teile Kohlenstoffpulver in Form von Acetylenruß und 3 Teile Polyvinylidenfluorid-Pulver mit 94 Teilen des Pulvers vorgemischt, das hauptsächlich aus der Lithium-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, und zu dem so erhaltenen Gemisch wurden dann 100 Teile N-Methyl-2-pyrrolidon hinzugegeben, um eine Paste zu erhalten, die dann auf eine Aluminiumfolie aufgetragen, getrocknet und noch zusätzlich bei 150°C unter Vakuum getrocknet wurde, um eine Positivelektrode **503** zu erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 4:

[0124] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie in der gleichen Weise wie beim Beispiel 4 hergestellt, nur daß ein positives aktives Material (Pulvermaterial) mit folgendem, von dem Verfahren nach Beispiel 4 verschiedenen Verfahren hergestellt wurde. Die Leistungsauswertung erfolgte in ähnlicher Weise.

#### Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0125] Es wurden 10 Teile Mangansulfid und 50 Teile Lithiumhydroxid gemischt auf 70 Teile Wasser gegeben, das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde in ein Druckgefäß eingebracht und ohne Unter-Druck-Setzung auf Normaldruck gehalten. Dann wurde das Druckgefäß in offenem Zustand von einer Heizvorrichtung auf 220°C erhitzt, und dieser Heizvorgang hielt 24 Stunden an. Anschließend wurde der Inhalt aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, unter Vakuum bei 100°C getrocknet und in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um das Pulver zu gewinnen.

[0126] Das so gewonnene Pulver wurde mit Hilfe eines induktiv gekoppelten Plasmaemissions-Spektrometers und eines Röntgenstrahl-Photoelektronenspektrometers analysiert. Es zeigte sich, daß die Verbindung kein Sauerstoffelement enthielt, und daß das Pulver hauptsächlich aus Lithiummangansulfid bestand, welches lediglich Schwefel- und Manganelemente enthielt.

[0127] Eine Positivelektrode **503** wurde wie im Beispiel 4 hergestellt, nur daß das hauptsächlich aus dem Lithiummangansulfid bestehende Pulver anstelle des Pulvers verwendet wurde, das hauptsächlich aus der Lithium-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

#### Beispiel 5:

[0128] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie mit der in **Fig. 6** gezeigten Querschnittstruktur in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, nur daß ein in der unten beschriebenen Weise hergestelltes Pulvermaterial und eine unten beschriebene Positivelektrode verwendet wurden. Die Leistungsauswertung wurde in ähnlicher Weise durchgeführt.

#### Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0129] Es wurden 8 Teile Nickeloxyhydroxid, 2 Teile Mangandioxid, 4 Teile Thioacetamid und 100 Teile Lithiumhydroxid auf 100 Teile Wasser gegeben und das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde in ein verschließbares Druckgefäß eingegeben, und in das Gefäß wurde unter Druck stehendes Argon eingebracht, bis der Druck im Inneren des Gefäßes 15 kg/cm<sup>2</sup> betrug, um das Gefäß zu verschließen. Dann wurde das Druckgefäß in eine auf 160°C eingeregelter thermostatische Kammer eingebracht und 48 Stunden lang kontinuierlich aufgeheizt. Dann wurde der Inhalt aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, bei 100°C

unter Vakuum getrocknet und in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um Pulver zu gewinnen, das hauptsächlich aus einer Lithium-Nickel-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

[0130] Das so gewonnene Pulver, hauptsächlich bestehend aus der Lithium-Nickel-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung, wurde mit Hilfe eines induktiv gekoppelten Plasmaemissions-Spektrometers und eines Röntgenstrahl-Photoelektronenspektrometers analysiert. Es zeigte sich, daß der Gesamtanteil von Sauerstoff-, Schwefel-, Nickel- und Manganelementen in dem Pulver 76% der Konzentration der Anzahl von Atomen betrug. Was das elementare Molverhältnis der Elemente Sauerstoff, Schwefel, Nickel und Mangan anbetrifft, so betrug das Verhältnis des Sauerstoffelements zum Schwefelelement 1,5, und das Verhältnis (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zu (Nickelelement plus Manganelement) betrug 2,0. Das Pulver wurde mit Hilfe eines Röntgenstrahl-Diffraktometers einer qualitativen Analyse unterzogen. Es zeigte sich, daß das betrachtete Pulver hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, welches weder einem Nickeloxid-System, noch einem Manganoxid-System, noch einem Nickelsulfid-System noch einem Mangansulfid-System entspricht. Das hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestehende Pulver wurde mit Hilfe eines Partikelgrößen-Meßgeräts einer Messung unterzogen, wobei von einem Laserstreuverfahren Gebrauch gemacht wurde. Im Ergebnis ergab sich ein mittlerer Partikeldurchmesser des Pulvers von 1,2 µm. Seine spezifische Oberfläche betrug 2,7 m<sup>2</sup>/g, gemessen mittels Gasabsorption nach dem BET-Verfahren unter Verwendung eines Oberflächenmeßgeräts.

[0131] Es wurden 5 Teile Kohlenstoffpulver in Form von Acetylenruß und 5 Teile Polyvinylidenfluorid-Pulver mit 90 Teilen des Pulvers gemischt, das hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, und das erhaltene Gemisch wurden dann auf 100 Teile N-Methyl-2-pyrrolidon gegeben, um eine Paste zu erhalten, die dann auf eine Aluminiumfolie aufgetragen, getrocknet und anschließend unter Vakuum bei 150°C getrocknet wurde, um eine Positivelektrode **503** zu erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 4:

[0132] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie in der gleichen Weise wie beim Beispiel 4 hergestellt, nur daß ein positives aktives Material (Pulvermaterial) mit folgendem, von dem Verfahren nach Beispiel 4 verschiedenen Verfahren hergestellt wurde. Die Leistungsauswertung erfolgte in ähnlicher Weise.

#### Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0133] Es wurden 10 Teile Mangansulfid und 50 Teile Lithiumhydroxid gemischt auf 70 Teile Wasser gegeben, das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde in ein Druckgefäß eingebracht und ohne Unter-Druck-Setzung auf Normaldruck gehalten. Dann wurde das Druckgefäß in offenem Zustand von einer Heizvorrichtung auf 220°C erhitzt, und dieser Heizvorgang hielt 24 Stunden an. Anschließend wurde der Inhalt aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, unter Vakuum bei 100°C getrocknet und in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um das Pulver zu gewinnen.

[0134] Das so gewonnene Pulver wurde mit Hilfe eines induktiv gekoppelten Plasmaemissions-Spektrometers und eines Röntgenstrahl-Photoelektronenspektrometers analysiert. Es zeigte sich, daß die Verbindung kein Sauerstoffelement enthielt, und daß das Pulver hauptsächlich aus Lithiummangansulfid bestand, welches lediglich Schwefel- und Manganelemente enthielt.

[0135] Eine Positivelektrode **503** wurde wie in Beispiel 4 hergestellt, nur daß das hauptsächlich aus dem Lithiummangansulfid bestehende Pulver anstelle des Pulvers verwendet wurde, das hauptsächlich aus der Lithium-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

#### Vergleichsbeispiel 5:

[0136] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie in der gleichen Weise wie im Beispiel 5 hergestellt, nur daß ein positives aktives Material (Pulvermaterial) anders als beim Beispiel 5 nach folgendem Verfahren hergestellt wurde. Die Leistungsauswertung erfolgte in ähnlicher Weise.

#### Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0137] Es wurden 8 Teile Nickeloxyhydroxid, 2 Teile Mangandioxid und 100 Teile Lithiumhydroxid auf 100 Teile Wasser gegeben, und das Gemisch wurde kräftig gerührt. Dann wurde das Gemisch in ein verschließbares Druckgefäß eingebracht, und es wurde unter Druck stehendes Argongas in das Gefäß eingepumpt, bis der Druck in dem Druckgefäß 15 kg/cm<sup>2</sup> erreichte, um das Gefäß zu verschließen. Dann wurde das Druckgefäß in einer auf 160°C eingeregelter thermostatische Kammer eingebracht und 48 Stunden lang aufgeheizt. Danach wurde der Inhalt aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, unter Vakuum bei 100°C getrocknet und in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um ein Pulver zu gewinnen, das hauptsächlich aus Lithium-Ni-

ckel-Mangan-Oxid bestand.

[0138] Es wurde eine Positivelektrode **503** in der gleichen Weise wie im Beispiel 5 hergestellt, nur daß das hauptsächlich aus Lithium-Nickel-Mangan-Oxid bestehende Pulver anstelle des Pulvers verwendet wurde, das hauptsächlich aus der Lithium-Nickel-Mangan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

#### Beispiel 6:

[0139] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie mit dem in **Fig. 6** gezeigten Schnittaufbau in der gleichen Weise wie im Beispiel 1 hergestellt, nur daß ein Pulvermaterial und eine Positivelektrode verwendet wurden, die in der unten beschriebenen Weise hergestellt wurden. Die Leistungsauswertung erfolgte in ähnlicher Weise.

#### Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0140] Es wurden 10 Teile Eisenhydroxid, 4 Teile Thioacetamid und 100 Teile Lithiumhydroxid auf 100 Teile Wasser gegeben, und das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde in ein verschließbares Druckgefäß eingebracht, und es wurde Druckluft solange in das Gefäß eingebracht, bis der Druck in dem Druckgefäß  $8 \text{ kg/cm}^2$  betrug, um das Gefäß zu verschließen. Das Druckgefäß wurde dann in einer auf  $220^\circ\text{C}$  eingeregelter thermostatische Kammer eingebracht und 48 Stunden lang kontinuierlich aufgeheizt. Anschließend wurde der Inhalt aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, unter Vakuum bei  $100^\circ\text{C}$  getrocknet und in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um ein Pulver zu erhalten, das hauptsächlich aus einer Lithium-Eisen-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

[0141] Das so gewonnene Pulver, das hauptsächlich aus der Lithium-Eisen-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, wurde mit einem induktiv gekoppelten Plasmaemissions-Spektrometer und einem Röntgenstrahl-Photoelektronenspektrometer analysiert. Es zeigte sich, daß der Gesamtanteil der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Eisen in dem Pulver 75% betrug, bezogen auf die Konzentration der Atome. Was das elementare Molverhältnis der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Eisen anbelangt, so betrug das Verhältnis des Sauerstoffelements zum Schwefelelement 1,6, und das Verhältnis (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zum Eisenelement betrug 2,0. Das Pulver wurde mit einem Röntgenstrahl-Diffraktometer einer qualitativen Analyse unterzogen. Es zeigte sich, daß das Pulver hauptsächlich aus der Lithium-Eisen-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, die weder einem Eisenoxidsystem noch einem Eisensulfidsystem entspricht. Das hauptsächlich aus der Lithium-Eisen-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestehende Pulver wurde mit einem Partikelgrößen-Verteilungsmeßgerät einer Messung unterzogen, wobei von einem Laserstreuverfahren Gebrauch gemacht wurde. Im Ergebnis zeigte sich, daß der mittlere Teilchendurchmesser des Pulvers  $1,5 \mu\text{m}$  betrug. Seine spezifische Oberfläche betrug  $7,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , gemessen mittels Gasabsorption nach dem BET-Verfahren unter Verwendung eines Oberflächenmeßgeräts.

[0142] Fünf Teile Kohlenstoffpulver in Form von Acetylenruß und 5 Teile Polyvinylidenfluorid-Pulver wurden mit 90 Teilen des Pulvers gemischt, das hauptsächlich aus der Lithium-Eisen-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, das erhaltene Gemisch wurde dann auf 100 Teile N-Methyl-2-pyrrolidon gegeben, um eine Paste zu erhalten, die auf eine Aluminiumfolie aufgetragen, getrocknet und dann zusätzlich bei  $150^\circ\text{C}$  unter Vakuum getrocknet wurde, um eine Positivelektrode **503** zu erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 6:

[0143] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie in der gleichen Weise wie im Beispiel 6 hergestellt, nur daß ein positives aktives Material (Pulvermaterial) nach dem folgenden Verfahren, das von dem Verfahren gemäß Beispiel 6 verschieden war, hergestellt wurde. Die Leistungsauswertung erfolgte in ähnlicher Weise.

#### Herstellung der Positivelektrode **503**:

[0144] Es wurden 10 Teile Eisenhydroxid und 100 Teile Lithiumhydroxid auf 100 Teile Wasser gegeben, und das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde in ein verschließbares Druckgefäß eingebracht, und in das Gefäß wurde solange Druckluft eingegeben, bis der Druck in dem Druckgefäß  $8 \text{ kg/cm}^2$  erreichte, um das Gefäß zu schließen. Dann wurde das Druckgefäß in eine auf  $220^\circ\text{C}$  eingeregelter thermostatische Kammer eingebracht und 48 Stunden lang kontinuierlich erhitzt. Danach wurde der Inhalt aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, bei  $100^\circ\text{C}$  unter Vakuum getrocknet und in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um Pulver zu erhalten, das hauptsächlich aus Lithium-Eisenoxid bestand.

[0145] Es wurde eine Positivelektrode **503** in der gleichen Weise wie im Beispiel Ei hergestellt, nur daß das Pulver hauptsächlich aus Lithium-Eisenoxid bestand, und nicht aus hauptsächlich der Lithium-Eisen-Sauer-

stoff-Schwefel-Verbindung.

#### Beispiel 7:

[0146] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie mit dem in **Fig. 6** gezeigten Querschnitt in der gleichen Weise wie beim Beispiel 1 hergestellt, nur daß ein Pulvermaterial und eine Negativelektrode verwendet wurden, die in der unten beschriebenen Weise hergestellt wurden, und die aus dem Lithium-Cobaltoxid hergestellte Elektrode gemäß Vergleichsbeispiel 1 als Positivelektrode verwendet wurde. Die Leistungsauswertung erfolgte in ähnlicher Weise. Die Kapazität bei diesem Beispiel basierte auf der Kapazität des negativen aktiven Materials.

#### Herstellung der Negativelektrode **501**:

[0147] Es wurden 10 Teile Titanoxid und 4 Teile Thioacetamid auf 100 Teile Wasser gegeben, und das Gemisch wurde kräftig gerührt. Das Gemisch wurde in ein verschließbares Druckgefäß eingebracht, und in das Gefäß wurde solange Druckluft eingepumpt, bis der Druck in dem Gefäß 8 kg/cm<sup>2</sup> erreichte, um das Gefäß zu verschließen. Das Druckgefäß wurde dann in eine auf 220°C eingeregelter thermostatische Kammer eingebracht und 48 Stunden lang kontinuierlich aufgeheizt. Anschließend wurde der Inhalt aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, bei 100°C unter Vakuum getrocknet und in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um Pulver zu erhalten, das hauptsächlich aus einer Titan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

[0148] Das so erhaltene, hauptsächlich aus Titan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestehende Pulver wurde mit einem induktiv gekoppelten Plasmaemission-Spektrometer und einem Röntgenstrahl-Photoelektronenspektrometer analysiert. Es zeigte sich, daß der Gesamtanteil von Sauerstoff-, Schwefel- und Titanelementen in dem Pulver 71 % der Konzentration von Atomen betrug. Was das elementare Molverhältnis der Elemente Sauerstoff, Schwefel und Titan angeht, so betrug das Verhältnis des Sauerstoffelements zum Schwefelelement 1,7, das Verhältnis (Sauerstoffelement plus Schwefelelement) zu Titanelement betrug 2,0. Das Pulver wurde mit Hilfe eines Röntgenstrahl-Diffraktometers einer qualitativen Analyse unterzogen. Im Ergebnis zeigte sich, daß das Pulver hauptsächlich eine Titan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung war, die weder einem Titanoxidsystem noch einem Titansulfidsystem entspricht. Das hauptsächlich aus der Titan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestehende Pulver wurde mit einem Partikelgrößen-Meßgerät einer Partikelgrößen-Messung mit Hilfe eines Laserstreuverfahrens unterzogen. Es zeigte sich, daß der mittlere Partikeldurchmesser des Pulvers 1,1 µm betrug. Seine spezifische Oberfläche betrug 9,9 m<sup>2</sup>/g, gemessen mittels Gasabsorption nach dem BET-Verfahren unter Verwendung eines Oberflächenmeßgeräts.

[0149] Fünf Teile Kohlenstoffpulver in Form von Acetylenruß und 5 Teile Polyvinylidenfluorid-Pulver wurden mit 100 Teilen des Pulvers vermischt, das hauptsächlich aus der Titan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand, und das erhaltene Gemisch wurde auf 100 Teile N-Methyl-2-pyrrolidon gegeben, um eine Paste zu erhalten, die auf eine Platinfolie aufgetragen, getrocknet und zusätzlich bei 150°C unter Vakuum getrocknet wurde, um eine Negativelektrode **501** zu erhalten.

#### Vergleichsbeispiel 7:

[0150] Bei diesem Beispiel wurde eine Sekundär-Lithiumbatterie in der gleichen Weise wie im Beispiel 7 hergestellt, nur daß ein negatives aktives Material (Pulvermaterial) nach folgendem, vom Beispiel 7 verschiedenen Verfahren hergestellt wurde. Die Leistungsauswertung erfolgte in ähnlicher Weise.

#### Herstellung der Negativelektrode **501**:

[0151] Es wurden 10 Teile Titanoxid auf 100 Teile Wasser gegeben und das Gemisch wurde kräftig gerührt. Dann wurde das Gemisch in ein verschließbares Druckgefäß eingebracht, und in das Gefäß wurde Druckluft eingepumpt, bis der Druck in dem Gefäß 8 kg/cm<sup>2</sup> erreichte, um das Gefäß zu verschließen. Das Druckgefäß wurde dann in einer auf 220°C eingeregelter thermostatische Kammer eingebracht und 48 Stunden lang kontinuierlich aufgeheizt. Danach wurde der Inhalt aus dem Druckgefäß entnommen, mit Wasser gespült, bei 100°C unter Vakuum getrocknet und in einer Planeten-Kugelmühle gemahlen, um Titanoxidpulver zu erhalten.

[0152] Es wurde eine Negativelektrode **501** wie im Beispiel 7 hergestellt, nur daß das Titanoxidpulver anstelle des Pulvers verwendet wurde, das hauptsächlich aus der Titan-Sauerstoff-Schwefel-Verbindung bestand.

[0153] In Tabelle 1 sind zusammengefaßt das Lade- und Entladeleistungsvermögen der Sekundär-Lithiumbatterien dargestellt, die nach den Beispielen 1 bis 7 und den Vergleichsbeispielen 1 bis 7 hergestellt wurden. Die Auswertungsergebnisse bezüglich des Lade- und Entladewirkungsgrads, bei dem es sich um ein Verhältnis der Elektrizitätsmenge beim Entladevorgang zu der Elektrizitätsmenge beim Ladevorgang handelt, und die Entladekapazität gemäß Tabelle 1 sind genormt durch Vergleichen der entsprechenden Beispiele und Ver-

gleichsbeispiele, beispielsweise des Beispiels 1 mit dem Vergleichsbeispiel 1 oder des Beispiels 2 mit dem Vergleichsbeispiel 2, wobei für das Vergleichsbeispiel ein Wert von 1,0 zugrundegelegt wurde.

[0154] Wie in Tabelle 1 gezeigt ist, erwies sich, daß, wenn die nach den Beispielen hergestellten Pulvermaterialien in den Sekundärbatterien verwendet wurden, sämtliche Sekundärbatterien als Sekundär-Lithiumbatterien mit hohem Lade- und Entladewirkungsgrad und hoher Entladekapazität erhalten werden.

Tabelle 1

	Bei Herstellung des aktiven Materials verwendete Hauptverbindungen		Druck bei Herstellung (kg/cm <sup>2</sup> )	Lade- und Entlade-Wirkungsgrad *1	Entladekapazität *2
Bsp. 1	Pos.	Cobaltoxyhydroxid	8	1,2	1,3
		Thioacetamid			
Bsp. 2	Pos.	Nickelsulfid	8	1,2	1,3
		Lithiumhydroxid			
Bsp. 3	Pos.	Nickeloxyhydroxid	70	1,2	1,2
		Thioacetamid			
Bsp. 4	Pos.	Mangansulfid	2	1,4	1,6
		Lithiumhydroxid			
Bsp. 5	Pos.	Nickeloxyhydroxid	15	1,3	1,4
		Mangandioxid			
		Thioacetamid			
Bsp. 6	Pos.	Eisenhydroxid	8	1,5	1,8
		Thioacetamid			
		Lithiumhydroxid			
Bsp. 7	Pos.	Titanoxid	8	1,2	1,2
		Thioacetamid			

\*1: Der Lade- und Entladewirkungsgrad im fünften Lade- und Entladezyklus, wobei es sich um das Verhältnis der Entladekapazität zur Ladekapazität handelt, wurde unter Zugrundelegung des Werts 1 für das Vergleichsbeispiel genormt. Im Beispiel 4 und im Vergleichsbeispiel 4 wurden die Werte des zweiten Lade- und Entladezyklus genormt, da die Zyklus-Verschlechterung beim Vergleichsbeispiel 4 extrem war.

\*2: Die Entladekapazität im fünften Lade- und Entladezyklus wurde unter Zugrundelegung eines Werts 1 für jedes Vergleichsbeispiel normiert. Beim Beispiel

4 und Vergleichsbeispiel 4 wurden die Werte des zweiten Lade- und Entladezyklus normiert aufgrund der extremen Verschlechterung des Zyklus des Vergleichsbeispiels 4.

#### Patentansprüche

1. Pulvermaterial, aufweisend eine Verbindung die Lithiumionen elektrochemisch interkaliert und de-interkaliert, wobei das Pulvermaterial als Hauptmaterial eine Verbindung umfaßt, die zumindest ein Sauerstoffelement, ein Schwefelelement und mindestens ein Übergangsmetallelement aufweist, wobei das Anteilsverhältnis, ausgedrückt als elementares Molverhältnis, von Sauerstoffelement zu Schwefelelement in dem Pulvermaterial 0,1 bis 100 beträgt und das elementare molare Verhältnis von (Sauerstoffelements + Schwefelelements) zum Übergangsmetallelement 1,0 bis 3,0 beträgt.

2. Pulvermaterial nach Anspruch 1, bei dem das Anteilsverhältnis, ausgedrückt als elementares Molverhältnis, von Sauerstoffelement zu Schwefelelement in dem Pulvermaterial 0,5 bis 50 beträgt.

3. Pulvermaterial nach Anspruch 1 oder 2, bei dem das Pulvermaterial Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 100 µm aufweist.

4. Pulvermaterial nach Anspruch 3, bei dem das Pulvermaterial Teilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,1 bis 50 µm aufweist.

5. Pulvermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem das Pulvermaterial ein Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 1,0 bis 500 m<sup>2</sup>/g ist.

6. Pulvermaterial nach Anspruch 5, bei dem das Pulvermaterial ein Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 2,0 bis 300 m<sup>2</sup>/g ist.

7. Pulvermaterial nach einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem das Pulvermaterial ein Lithiumelement aufweist.

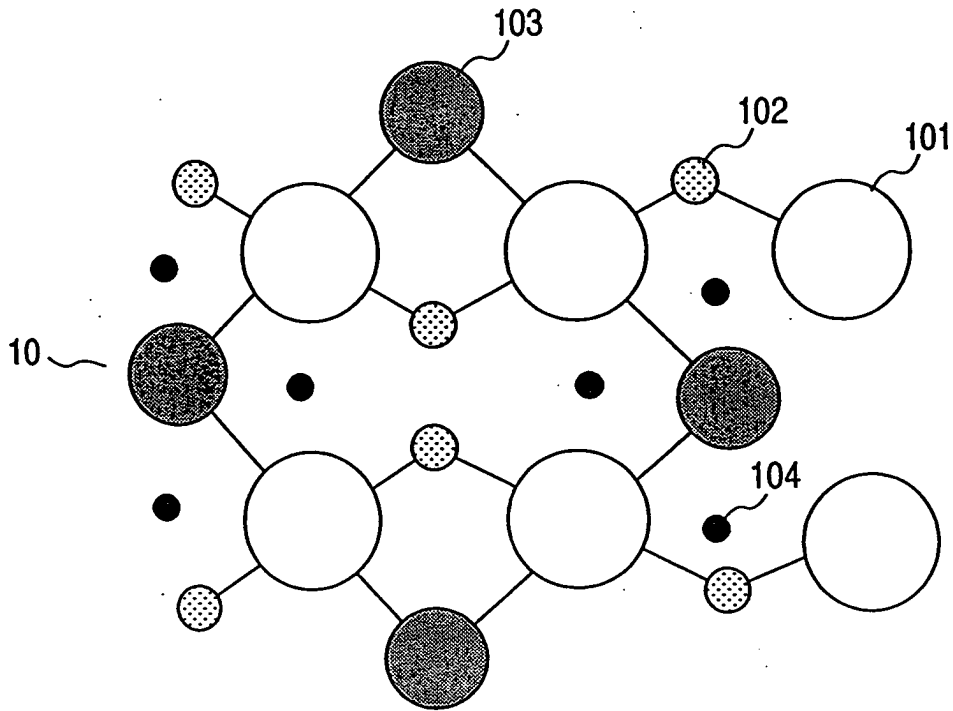
8. Elektrodenstruktur für eine Batterie, die die Interkalations- und De-Interkalationsreaktion von Lithiumionen verwendet, wobei die Struktur das Pulvermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7 als Hauptkomponente umfaßt.

9. Verfahren zum Herstellen einer Elektrodenstruktur für eine Batterie, die die Interkalations- und De-Interkalationsreaktion von Lithiumionen verwendet, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist: Präparieren eines Pulvermaterials, das elektrochemisch Lithiumionen interkaliert sowie de-interkaliert, und mindestens ein Sauerstoffelement, ein Schwefelelement und mindestens ein Übergangsmetallelement umfaßt, wobei das Anteilsverhältnis, ausgedrückt als elementares Molverhältnis, von Sauerstoffelement zu Schwefelelement in dem Pulvermaterial 0,1 bis 100 beträgt und das elementare Molverhältnis von (Sauerstoffelement + Schwefelelement) zum Übergangsmetallelement 1,0 bis 3,0 beträgt; und Formen des Pulvermaterials, um eine Elektrodenstruktur zu erhalten.

10. Lithium-Sekundärbatterie, die die Interkalations- und De-Interkalationsreaktion von Lithiumionen zum Laden und Entladen verwendet, hergestellt aus mindestens einer negativen Elektrode, einer positiven Elektrode, einem Elektrolyten und einem Batteriegehäuse, wobei die negative Elektrode und/oder die positive Elektrode eine Elektrodenstruktur aufweist, die, als Hauptkomponente, das Pulvermaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7 aufweist, welches elektrochemisch Lithiumionen interkaliert und deinterkaliert und mindestens ein Sauerstoffelement, ein Schwefelelement und mindestens ein Übergangsmetallelement aufweist. W/Me/So

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

**FIG. 1**



**FIG. 2**

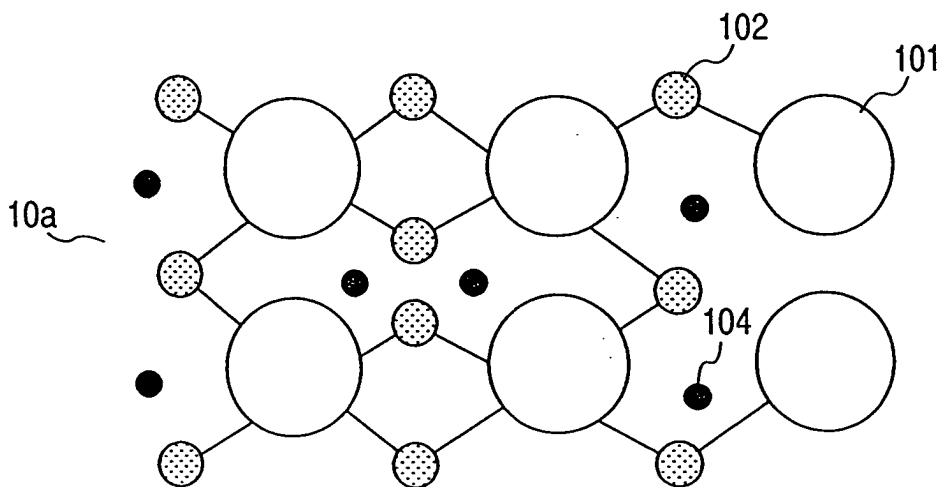


FIG. 3

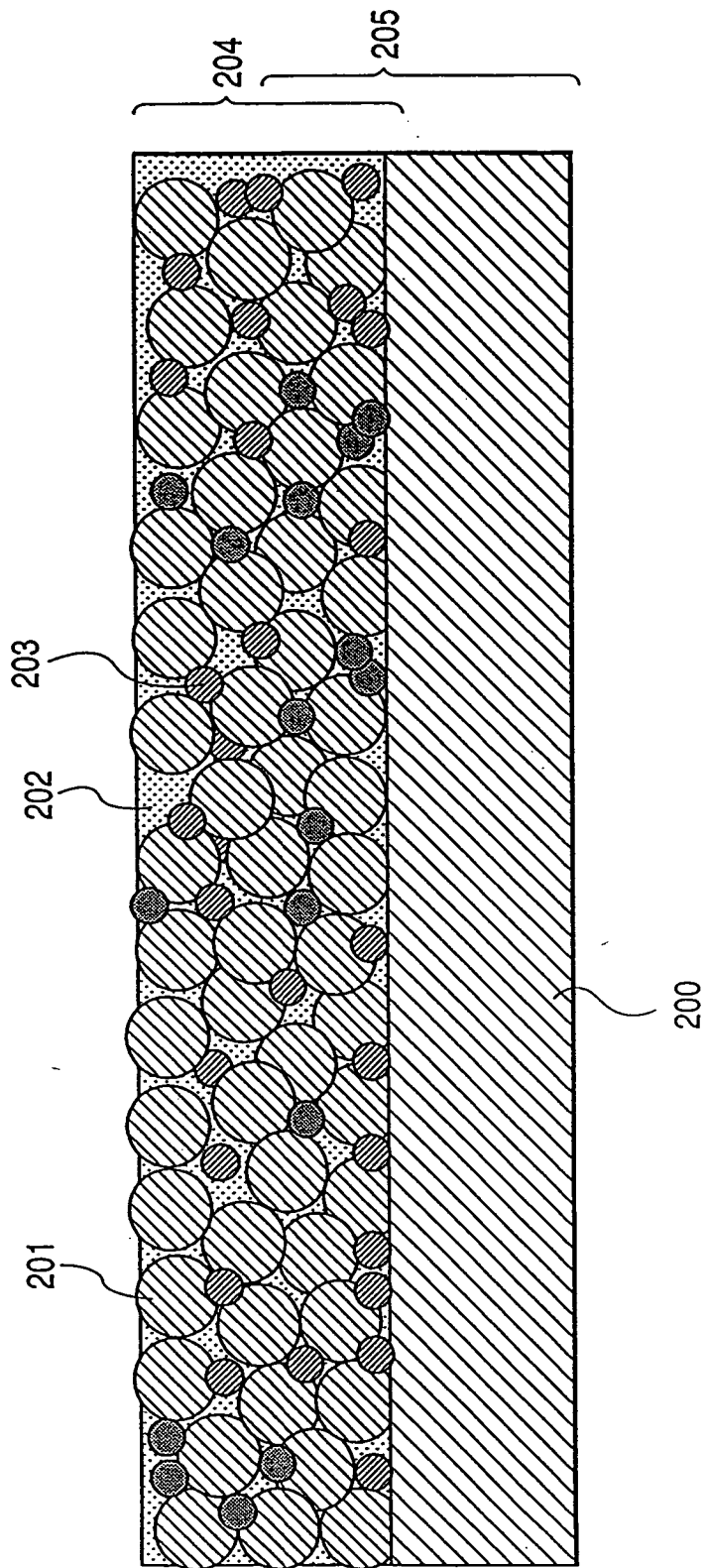
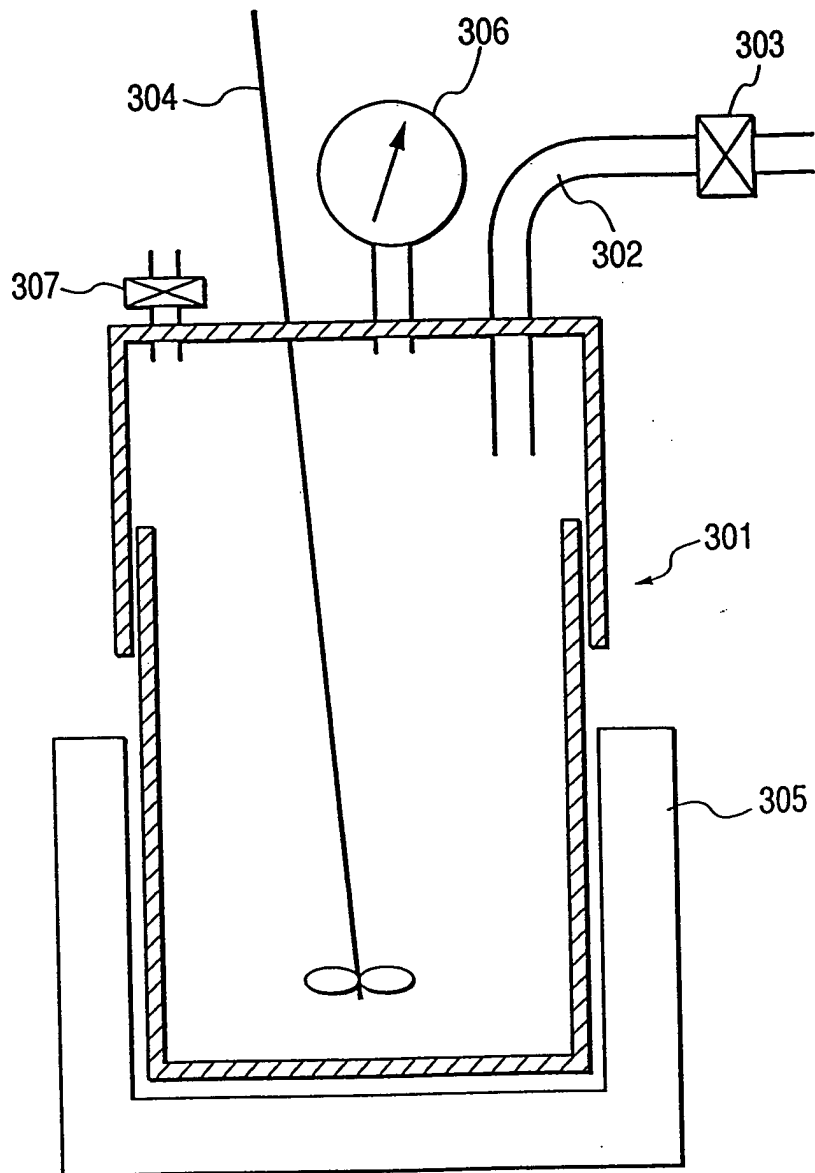
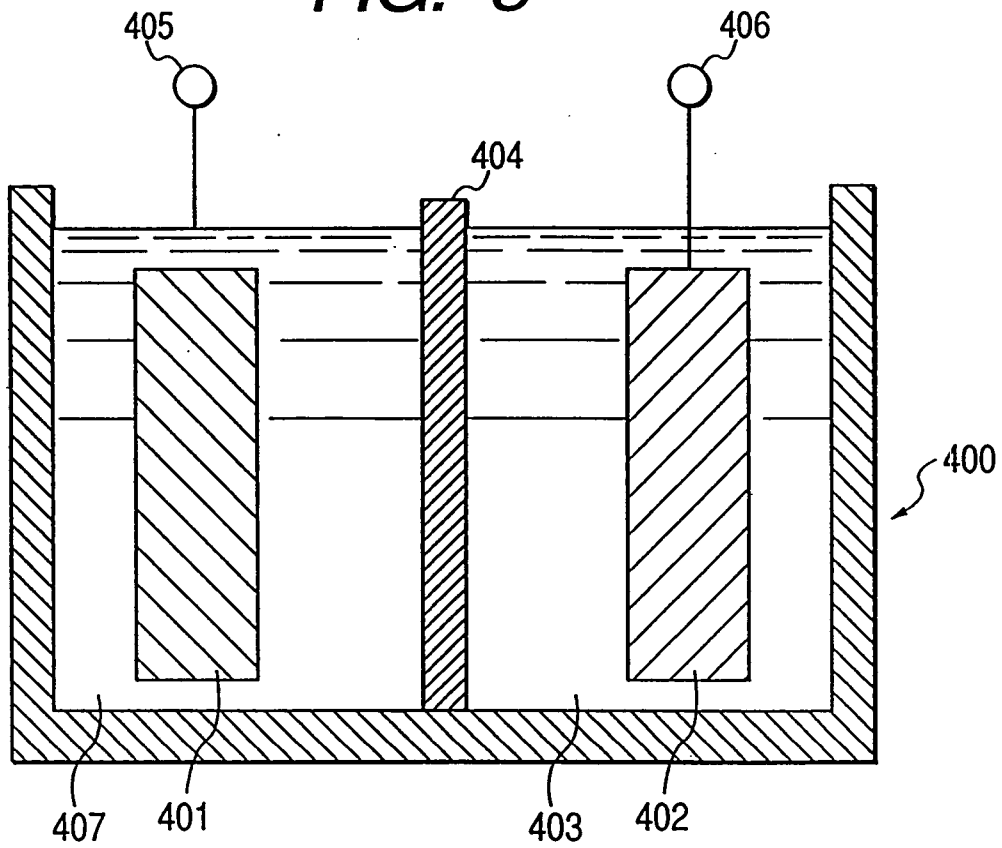




FIG. 4



**FIG. 5**



**FIG. 6**

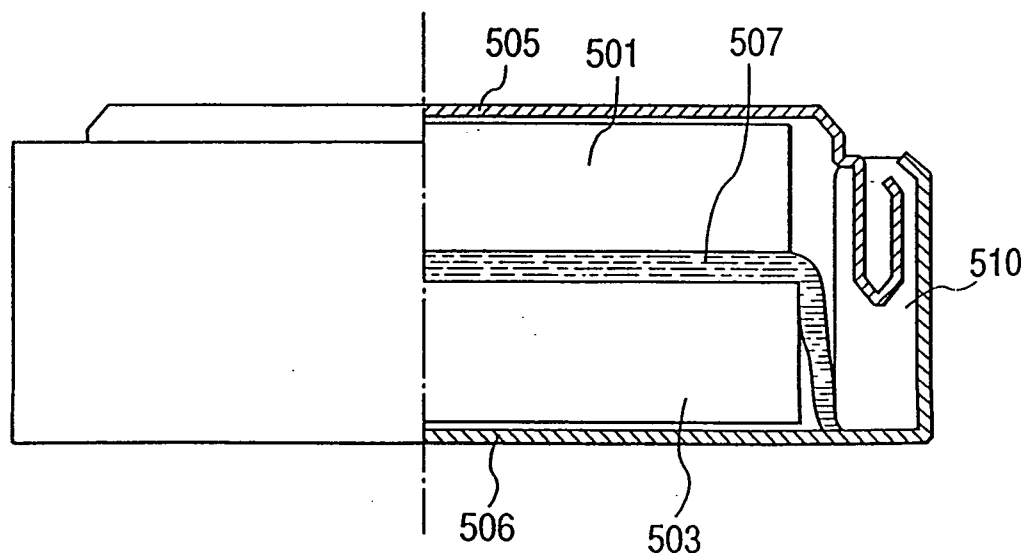


FIG. 7

