

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 254/2010
(22) Anmeldetag: 19.02.2010
(43) Veröffentlicht am: 15.09.2011

(51) Int. Cl. : **C01G 23/00** (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)

(73) Patentanmelder:
RUBACEK LUKAS
54233 RTYNE V PODKRKONOSI (CZ)
DUCHOSLAV JIRI
25601 BENESOV (CZ)

(54) **VERFAHREN ZUM HERSTELLEN VON LITHIUMTITANAT**

(57) Es wird ein Verfahren zum Herstellen von Lithiumtitanat beschrieben, wobei eine Lösung aus Lithium- und Titanverbindungen hergestellt wird, bevor nach einem Trocknen durch ein Abtrennen des Lösungsmittels das erhaltene Trocknungsprodukt zur Gewinnung von Lithiumtitanat kalziniert wird. Um vorteilhafte Herstellungsbedingungen zu schaffen, wird vorgeschlagen, dass ein in Alkohol lösliches Lithiumsalz und ein Titanalkoxid in einer Mischung aus Alkohol und einem Chelatbildner zur Verzögerung der Hydrolyse des Titanalkoxids gelöst werden, bevor das Trocknungsprodukt in Form eines viskosen Schlamms kalziniert wird.

001772

Patentanwälte
Dipl.-Ing. Helmut Hübscher
Dipl.-Ing. Karl Winfried Hellmich
Dipl.-Ing. Friedrich Jell
Spittelwiese 7, A 4020 Linz

(36 923) II

Z u s a m m e n f a s s u n g :

Es wird ein Verfahren zum Herstellen von Lithiumtitanat beschrieben, wobei eine Lösung aus Lithium- und Titanverbindungen hergestellt wird, bevor nach einem Trocknen durch ein Abtrennen des Lösungsmittels das erhaltene Trocknungsprodukt zur Gewinnung von Lithiumtitanat kalziniert wird. Um vorteilhafte Herstellungsbedingungen zu schaffen, wird vorgeschlagen, dass ein in Alkohol lösliches Lithiumsalz und ein Titanalkoxid in einer Mischung aus Alkohol und einem Chelatbildner zur Verzögerung der Hydrolyse des Titanalkoxids gelöst werden, bevor das Trocknungsprodukt in Form eines viskosen Schlammes kalziniert wird.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Herstellen von Lithiumtitanat, wobei eine Lösung aus Lithium- und Titanverbindungen hergestellt wird, bevor nach einem Trocknen durch ein Abtrennen des Lösungsmittels das erhaltene Trocknungsprodukt zur Gewinnung von Lithiumtitanat kalziniert wird.

Für die Herstellung der Elektroden von Lithiumionenbatterien eignen sich insbesondere Lithiumtitanate in Kristallform mit der stöchiometrischen Formel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Zur Herstellung von Lithiumtitanaten sind verschiedene Verfahren bekannt, die sich in Trocken- und Nassverfahren unterteilen lassen. Während Trockenverfahren, die stets unlösliche bzw. nur teillösliche Ausgangsstoffe, wie Lithiumhydroxid oder Lithiumcarbonat als Lithiumverbindung und Titandioxid als Titanverbindung, einsetzen, wirtschaftlicher sind, liefern Nassverfahren kristalline Lithiumtitanate mit besseren Eigenschaften für die Elektrodenherstellung von Lithiumionenbatterien, nicht zuletzt aufgrund der besseren Mischung der eingesetzten Lithium- und Titanverbindungen in einer flüssigen Phase. So ist es bekannt (WO 03/008334 A1) nicht nur von einer Suspension einer amorphen oxidierten Titanverbindung in einer Lithiumlösung auszugehen, sondern eine wässrige Chloridlösung aus Titan und Lithium vorzusehen. Diese Lösung wird verdampft, und zwar bei einer Temperatur, die oberhalb des Siedepunkts der Lösung, aber unterhalb der Reaktionstemperatur liegt, bei der eine Kristallisation des Lithiumtitanats stattfindet. Beim Sprühen der auf eine Temperatur zwischen 120 und 350° C erwärmten Lösung in einem Sprühtrockner werden Wasser und Säure verdampft, um eine innige Mischung aus einer Lithium-

verbindung und einer amorphen oxidierten Titanverbindung in kugeliger Form mit Durchmessern zwischen 0,1 und 100 μm zu erhalten. Dieses weitgehend wasserfreie Trocknungsprodukt wird anschließend bei einer Temperatur über einen Zeitraum kalziniert, der ausreicht, die Mischung aus Titan- und Lithiumverbindungen in Lithiumtitanat mit der gewünschten Struktur und Teilchengröße umzuwandeln. Die Reaktionstemperatur liegt dabei im Wesentlichen zwischen 700 und 900° C. Nachteilig ist allerdings die vergleichsweise geringe Ausbeute.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs geschilderten Art so auszugestalten, dass reines kristallines Lithiumtitanat mit für die Fertigung von Elektroden für Lithiumionenbatterien vorteilhaften Eigenschaften insbesondere hinsichtlich der Teilchengröße und der spezifischen Oberfläche wirtschaftlich hergestellt werden kann

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe dadurch, dass ein in Alkohol lösliches Lithiumsalz und ein Titanalkoxid in einer Mischung aus Alkohol und einem Chelatbildner zur Verzögerung der Hydrolyse des Titanalkoxids gelöst werden, bevor das Trocknungsprodukt in Form eines viskosen Schlamms kalziniert wird.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass Wasser, das in der Lösung oder in der Luft vorhanden ist, eine Hydrolyse der Titanverbindungen und als Folge davon eine Fällung von amorphem Titandioxid in Form von Anatas und Rutil mit wegen der ungesteuerten und schnellen Reaktion vergleichsweise großen Teilchen bedingt, was die Homogenität der nach dem Trocknen erhaltenen Mischung der Lithium- und Titanverbindungen beeinträchtigt und schließlich zu einer unerwünschten Li_2TiO_3 -Phase im Endprodukt führt. Wird daher von im Wasser unlöslichen Lithium- und Titanverbindungen ausgegangen und ein Alkohol als Lösungsmittel eingesetzt, so wird eine wesentliche Voraussetzung zur Vermeidung einer Hydrolyse der Titanverbindungen geschaffen. Diese Voraussetzung ist aber noch nicht hinreichend, weil erst durch eine Chelatierung des nur in Alkohol löslichen Titanalkoxids eine Hemmung der Hydrolyse als Voraussetzung dafür sichergestellt wird, dass nach dem Trocknen eine homogene Mischung aus Lithium- und Titanverbindungen

als Trocknungsprodukt erhalten wird, das den Anforderungen für das nachfolgende Kalzinieren vorteilhaft entspricht. Dieses Trocknungsprodukt kann in Form eines viskosen Schlamms unmittelbar der Wärmebehandlung unter Schutzgas unterworfen werden, um reines nanokristallines Lithiumtitanat mit einer vergleichsweise hohen spezifischen Oberfläche zu erhalten.

Als Ausgangsstoff für die Lithiumverbindungen kann ein in Alkohol lösliches Lithiumsalz aus der Gruppe der Lithiumnitrate, Lithiumchloride und Lithiumhydroxide gewählt werden. Bevorzugt wird ein Lithiumacetatdihydrat eingesetzt, das in einem Alkohol gelöst werden kann. Als Lösungsmittel eignen sich vor allem niederwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Butanol. Bevorzugt wird Ethanol verwendet.

Die als Ausgangsstoff für Titan eingesetzten, wassunlöslichen Titanverbindungen werden aus der Gruppe der Titan(IV)alkoxide gewählt, beispielsweise aus der Titan(IV)methoxide, -ethoxide, -propoxide, -isopropoxide und -*tert*-butoxide enthaltenden Gruppe, wobei vorzugsweise Titan(IV)tetrabutoxid verwendet wird. Das Molverhältnis zwischen Titan und Lithium wird im Bereich zwischen 1:0,8 bis 1:1,2, vorzugsweise 1:1, gewählt. Als Chelatbildner kann vorteilhaft Acetylaceton eingesetzt werden. Titanalkoxide reagieren sehr rasch mit dem Chelatbildner Acetylaceton, um eine Titanacetylacetonat-Komplexverbindung und Alkohol zu erhalten. Im Falle des Einsatzes von Titan(tetrabutoxid liefert die Reaktion Butanol. Das Molverhältnis zwischen dem Titanalkoxid und dem Chelatbildner kann zwischen 1:0,2 bis 1:2, vorzugsweise 1:1, gewählt werden.

Besonders vorteilhafte Bedingungen für die Weiterverarbeitung des nanokristallinen Endprodukts können dann sichergestellt werden, wenn der alkoholischen Lösung des Lithiumsalzes und des Titanalkoxids vor dem Trocknen ein nanoskalares Kohlenstoffpulver zugemischt wird, das die elektrische Leitfähigkeit der hergestellten Elektroden sichert und die sonst notwendige Zumischung eines Kohlenstoffpulvers zum Lithiumtitanat überflüssig macht. Das Kohlenstoffpulver wirkt als Vorlage für die Kalzinierung und hemmt die Sinterung der entstehenden Lithiumtitanatteilchen, die

unmittelbar mit dem leitenden Kohlenstoff bedeckt werden und zusammen mit dem Kohlenstoff Partikel mit einem durchschnittlichen Korndurchmesser von 1 bis 10 μm ergeben, was die Verarbeitbarkeit dieser Pulver merklich verbessert. Kohlenstoff kann in einer Menge von 1 bis 2 Gew.% der eingesetzten Titanverbindungen der Lösung zugesetzt werden.

Das nach dem Kalzinieren erhaltene Endprodukt aus Lithiumtitanat und Kohlenstoff kann geringe Restmengen an Lithiumsalz enthalten, das vorzugsweise in einer überstöchiometrischen Menge gelöst wird. Aus diesem Grund kann das Endprodukt aus der Kalzination mit Wasser gewaschen werden, um restliches Lithiumsalz zu entfernen. Das gewaschene Produkt kann bei einer Temperatur zwischen 100 und 120° C getrocknet werden, um das Wasser zu verdampfen und ein trockenes Pulver zu erhalten. Anschließend kann das gebrannte und gewaschene Pulver gemahlen werden, um eine vorgegebene Körnung des kristallinen Lithiumtitanats zu erhalten.

Ausführungsbeispiel:

28,8 g Lithiumacetatdihydrat wurde in 70 g Ethanol gelöst und dann 30,3 g Acetylaceton als Chelatbildner hinzugefügt. Die Lösung wurde gerührt und nachfolgend 100 g Titanetetrabutoxid beigegeben. Um eine homogene Lösung zu erhalten, wurde diese angenähert 15 Minuten lang gerührt. Zur Trocknung wurde die Lösung auf ihren Siedepunkt, angenähert auf 120° C, für zwei Stunden erwärmt, um den Hauptanteil des Ausgangslösungsmittels, nämlich Ethanol und Butanol, zu entfernen und einen viskosen Schlamm zu erhalten. Der gewonnene Schlamm wurde in einem geschlossenen Schmelztiegel aus Porzellan in einem Ofen auf 850° C erwärmt und für zwei Stunden unter einer Schutzgasatmosphäre aus Stickstoff der Wärmebehandlung ausgesetzt.

Das nach diesem Kalzinieren erhaltene Produkt bestand aus kristallinem Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit einer Korngröße von etwa 30 bis 80 nm. Das kalzinierte Produkt wurde im Wasser suspendiert und mit Zirkon als Mahlmedium acht Stunden gemahlen. Die spezifische Oberfläche des Produkts betrug etwa 53 m^2/g .

Stiborlin

001772

Patentanwälte
Dipl.-Ing. Helmut Hübscher
Dipl.-Ing. Karl Winfried Hellmich
Dipl.-Ing. Friedrich Jell
Spittelwiese 7, A 4020 Linz

(36 923) II

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Herstellen von Lithiumtitanat, wobei eine Lösung aus Lithium- und Titanverbindungen hergestellt wird, bevor nach einem Trocknen durch ein Abtrennen des Lösungsmittels das erhaltene Trocknungsprodukt zur Gewinnung von Lithiumtitanat kalziniert wird, dadurch gekennzeichnet, dass ein in Alkohol lösliches Lithiumsalz und ein Titanalkoxid in einer Mischung aus Alkohol und einem Chelatbildner zur Verzögerung der Hydrolyse des Titanalkoxids gelöst werden, bevor das Trocknungsprodukt in Form eines viskosen Schlamms kalziniert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Lithiumsalz Lithiumacetatdihydrat eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Titanalkoxid Titantetrabutoxid eingesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Chelatbildner Acetylaceton eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel ein niederwertiger Alkohol, vorzugsweise Ethanol, eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Lösung des Lithiumsalzes und des Titanalkoxids vor dem Trocknen ein nanoskalares Kohlenstoffpulver zugemischt wird.

Linz, am 18. Februar 2010

Lukas Rubacek
Jiri Duchoslav
durch:





Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC ⁸ : C01G 23/00 (2006.01); C01G ; H01M 4/485 (2010.01)
Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß ECLA: C01G23/00F2, H01M 4/485
Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation): C01G
Konsultierte Online-Datenbank: CAS-Datenbanken
Dieser Recherchenbericht wurde zu den am 19. Februar 2010 eingereichten Ansprüchen erstellt.

Kategorie ⁷	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	Hao Y., et al. "Synthesis by TEA sol-gel method and electrochemical properties of Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ anode material for lithium-ion battery", Solid State Ionics 176 (2005) 1201-1206 <i>das ganze Dokument, insbesondere Seite 1202 Abschnitt 2.1.</i>	1-5
Y	—	6
Y	CN101630732 A (SHENZHEN DYNANONIC CO LTD) 20. Jänner 2010 (20.01.2010) (Zusammenfassung) CA [online], Chemical Abstracts online [ermittelt am 10.1.2011]. Ermittelt von: CA Database, STN-International, Karlsruhe (DE), CA Accession no. 152:267634 <i>siehe CA Zusammenfassung</i>	6

Datum der Beendigung der Recherche: 10. Jänner 2011	☐ Fortsetzung siehe Folgeblatt	Prüfer(in): Dr. SLABY
⁷ Kategorien der angeführten Dokumente: X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden. Y Veröffentlichung von Bedeutung: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist. A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert. P Dokument, das von Bedeutung ist (Kategorien X oder Y), jedoch nach dem Prioritätstag der Anmeldung veröffentlicht wurde. E Dokument, das von besonderer Bedeutung ist (Kategorie X), aus dem ein älteres Recht hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen). & Veröffentlichung, die Mitglied der selben Patentfamilie ist.		