



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 06 236 T2 2004.07.29**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 187 790 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 06 236.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/02179**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 937 049.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/78673**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **28.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.03.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **29.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.07.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C01B 17/22**
H01M 4/58

(30) Unionspriorität:
9914041 17.06.1999 GB

(73) Patentinhaber:
QinetiQ Ltd., London, GB

(74) Vertreter:
Beetz & Partner, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**RITCHIE, Andrew Grahame, Farnborough,
Hampshire GU14 0LX, GB; BOWLES, Peter
George, Farnborough, Hampshire GU14 0LX, GB**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES LITHIUMÜBERGANGSMETALLSULFIDS**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Sulfiden, insbesondere Lithiumübergangsmetallsulfiden, die bei der Herstellung von Batterien verwendbar sind, und die Verwendung von geschmolzenem Schwefel als Lösungsmittel in solchen Verfahren.

[0002] In den 1980ern gab es ausgedehnte Forschungen bezüglich wiederaufladbarer Lithiummetallbatterien, die insbesondere Sulfide aber auch Selenide, als Kathodenmaterialien verwenden. Es wurden viele Lithiummetall/Molybdädisulfid(Li/MoS_2)-Batterien produziert; diese wurden aber nach einem Störfall, bei dem ein Feuer der Fehlfunktion einer solchen Batterie zugeschrieben wurde, vom Markt genommen. Andere Sulfide, z.B. Eisendisulfid FeS_2 , Titandisulfid TiS_2 und Selenide, z.B. Niobtriselenid NbSe_3 , wurden als alternative Kathodenmaterialien besonders untersucht.

[0003] Obgleich die Verwendung von wiederaufladbaren Lithiummetallbatterien nun aus Sicherheitsgründen begrenzt ist, werden sie noch bei der Laboruntersuchung von Materialien eingesetzt. Lithiummetallprimärbatterien, die Eisendisulfidkathoden verwenden, werden hergestellt.

[0004] Tatsächlich gehören alle wiederaufladbaren Lithiumbatterien zum Lithiumionentyp, bei dem die negative Elektrode (Anode) Lithium in einem Kohlenstoffträger absorbiert umfasst. Diese Verwendung eines Lithium enthaltenden Kathodenmaterials, das üblicherweise Lithiumkobaltoxid LiCoO_2 ist, wenn auch Lithiumnickeloxid LiNiO_2 , Lithiummanganoxid LiMn_2O_4 und Mischoxide verwendet werden können, ist bekannt.

[0005] Wegen ihrer hohen Kosten ist die Verwendung von wiederaufladbaren Lithiumbatterien derzeit hauptsächlich auf hochwertige Anwendungen, z.B. tragbare Computer oder Telefone, beschränkt. Um Zugang zu größeren Märkten zu erhalten, z.B. in Anwendungen, wie Antrieb von elektrischen Fahrzeugen, müssen die Kosten verringert werden. Daher gibt es einen großen Bedarf für die hohe Leistung, die aus Lithiumionenbatterien zu beziehen ist, aber bei wirtschaftlicheren Preisen.

[0006] Auf den ersten Blick ist die Verwendung von Sulfiden als Kathodenmaterialien nicht so attraktiv wie die Verwendung von Oxiden. Der Grund ist, dass die aus Sulfiden erhältliche Spannung, im allgemeinen nur etwa die Hälfte der ist, die unter Verwendung von entsprechenden Oxiden erhältlich ist. Allerdings ist die Kapazität von Batterien, die Kathoden auf Sulfidbasis eingebaut haben, gemessen in Ampère-Stunden pro g Material, etwa dreimal höher als die entsprechender Batterien, die Kathoden auf Oxidbasis eingearbeitet haben. Dies führt zu einem Gesamtvorteil, ausgedrückt als Kathodenenergiedichte, des 1,5-fachen für Batterien mit Kathoden auf Sulfidbasis. Ein weiterer Vorteil ist der, dass Eisensulfide, insbesondere Eisen(II)-sulfid (FeS), kostengünstige

Materialien sind, die als natürlich vorkommende Materialien aus der Erde ausgegraben werden können. Dagegen ist Lithiumkobaltoxid ein teures Material, und zwar hauptsächlich aufgrund der hohen Kosten des Kobaltmetalls.

[0007] Binäre Übergangsmetallsulfide sind allerdings zur direkten Verwendung in Lithiumionenzellen nicht geeignet, da sie kein Lithium enthalten. Ternäre Lithiumübergangsmetallsulfide, z.B. Lithiummolybdänsulfid, Lithiumtitansulfid, Lithiumniobsulfid und Lithiumeisensulfid, wurden als Elektrodenmaterialien für Batterien vorgeschlagen (siehe z.B. die japanische Kokai Nr. 10208782 und Solid State Ionics 117 (1999) 273–276). Die herkömmliche Synthese von Lithiumeisensulfid geht über eine Festphasenreaktion, in der Lithiumsulfid, Li_2S , und Eisen(II)-sulfid, FeS , in- n-ig miteinander vermischt werden und unter einer Inertatmosphäre bei einer Temperatur von ca. 800°C erhitzt werden. Die Reaktion ist diffusionskontrolliert, und die Kinetik ist langsam. Folglich kann die Reaktion bis zu einem Monat bei dieser Temperatur dauern, bis sie vollständig ist. Dies ist äußerst ungünstig und im Hinblick auf die Energiezufuhr teuer. Die Wirtschaftlichkeit dieser Synthese zur Batterieherstellung ist eindeutig ungünstig.

[0008] Im Labormaßstab kann Lithiumeisensulfid durch einen elektrochemischen Syntheseweg hergestellt werden, bei dem eine Lithiummetall/-Eisendisulfid-Zelle entleert wird und das Lithiummetall entfernt und durch eine Kohlenstoffanode ersetzt wird. Allerdings ist dieses Verfahren keinem Scale-up zugänglich. Eine weitere Laborsynthese für Lithiumeisensulfid ist die Festphasenreaktion von Lithiumnitrid, Li_3N , mit Eisendisulfid, FeS_2 ; auch dieses Verfahren ist wegen der hohen Kosten und der Schlagempfindlichkeit von Lithiumnitrid für ein Scale-up ungeeignet.

[0009] Die Anmelder haben eine wirtschaftliche Synthese entwickelt, die in großem Maßstab zur Herstellung von Sulfiden oder Sulfidgemischen, die verwendbare, elektrochemische Eigenschaften haben, durchgeführt werden kann.

[0010] Gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst ein Verfahren zur Herstellung eines Lithiumübergangsmetallsulfids Umsetzen eines Übergangsmetallsulfids mit Lithiumsulfid in einem Lösungsmittel, das geschmolzenen Schwefel umfasst.

[0011] Geeigneterweise ist das in dem Verfahren verwendete Übergangsmetallsulfid ein Eisen-, Molybdän-, Niob- oder Titansulfid und ist vorzugsweise Eisensulfid. Eisen(II)-sulfid, FeS , ist kostengünstig und ein leicht erhältliches, natürlich vorkommendes Mineral.

[0012] Die Reaktion wird vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen $95,5^\circ\text{C}$ und 444°C durchgeführt. Dies ist ausreichend, um den Schwefel zu schmelzen, um ihn als Lösungsmittel wirken zu lassen.

[0013] Die Reaktion läuft schneller als bei früher bekannten Verfahren ab. Im Labormaßstab kann die Reaktion in wenigen Stunden beendet sein; aller-

dings hängt die tatsächliche Reaktionszeit in großem Umfang von der Erhitzungszeit des Ofens ab.

[0014] Obgleich Lithiumsulfid im Handel gekauft werden kann, ist es für die Produktion in großem Maßstab wirtschaftlicher, Lithiumsulfid über die Reduktion von Lithiumsulfat zu produzieren. Ein zweckdienliches Verfahren besteht darin, Lithiumsulfat über seinen Schmelzpunkt von 860°C in Gegenwart von Kohlenstoff zu erhitzen. Andere Standardreduktionsverfahren, wie sie im Stand der Technik bekannt sind, können gleichermaßen eingesetzt werden.

[0015] Der als Lösungsmittel verwendete Schwefel ist billig, wird aber vorzugsweise aus dem Produkt wiedergewonnen und wiederverwendet. Dies kann erreicht werden, indem er unter Verwendung eines Lösungsmittels aus dem Produkt herausgelöst wird. Ein geeignetes Lösungsmittel ist Kohlenstoffdisulfid, das auch wiedergewonnen und auf Wunsch recycelt werden kann. Alternativ kann Schwefel durch Verdampfung, z.B. durch Erhitzen des Produkt/Schwefel-Gemisches über den Siedepunkt von Schwefel, der bei Atmosphärendruck 444°C ist, entfernt werden. Eine Temperatur im Bereich von 500°C ist geeignet.

[0016] Lithiumübergangsmetallsulfide, die durch das oben beschriebene Verfahren erhalten werden, können eine einzelne Lithiumübergangsmetallsulfidphase oder ein Gemisch von Lithiumübergangsmetallsulfidphasen umfassen und sind bei der Herstellung von Elektroden zur Verwendung in Batterien einsetzbar. Sie sind insbesondere bei der Herstellung von Elektroden für wiederaufladbare Batterien einsetzbar. Diese Elektroden bilden die Kathode, und geeignete Anoden sind Lithiumionen-anoden, wie sie im Stand der Technik bekannt sind. Geeignete Elektrolyte sind ebenfalls bekannt und umfassen Gemische anorganischer Carbonate, z.B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Diethyl- oder Dimethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat zusammen mit einem Lithiumsalz, üblicherweise Lithiumhexafluorophosphat, LiPF_6 , oder Lithiumtrifluormethansulfonat ("Triflate"), LiCF_3SO_3 , oder Lithiumtetrafluorborat, LiBF_4 .

[0017] Geschmolzener Schwefel ist in einer chemischen Reaktion kein herkömmliches Lösungsmittel, und daher besteht ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung in seiner Verwendung als Lösungsmittel in chemischen Reaktionen, die bei der Herstellung von Lithiumübergangsmetallsulfiden eingesetzt werden.

[0018] Die Erfindung wird nun beispielhaft nur anhand der beigefügten Diagrammdarstellung, **Fig. 1**, welche die Ladungs/Entladungs-(Zyklusbetrieb)-Kurve einer Batterie zeigt, welche eine Kathode, hergestellt unter Verwendung des Materials, das durch das erfindungsgemäße Verfahren erhalten wurde, beschrieben.

Beispiel

Synthese von Lithiumeisensulfid

[0019] Äquimolare Mengen an Lithiumsulfid, Li_2S , und Eisen(II)-sulfid, FeS , wurden mit einem Überschuss an Schwefel innig vermischt. Dieses Gemisch wurde in einen Röhrenofen gegeben und unter einer Inertatmosphäre aus Argon auf eine Temperatur von 150°C erhitzt. Der Ofen wurde für etwa 1 h bei dieser Temperatur gehalten; nach dieser Zeit wurde die Temperatur auf 500°C erhöht, um den Schwefelüberschuss durch Verdampfung zu entfernen. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt aus dem Ofen entfernt und in einer Inertatmosphären-Handschuhbox gelagert, um eine Reaktion mit Feuchtigkeit in Luft zu vermeiden.

[0020] Das Produkt wurde unter Verwendung der Pulverröntgenstrahl-Diffraktion analysiert, wobei gezeigt wurde, dass die vorliegenden Hauptphasen Lithiumeisensulfide verschiedener Zusammensetzungen, $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{S}_4$, $\text{Li}_7\text{Fe}_2\text{S}_6$ und Li_2FeS_2 , mit einer geringen Menge an Disulfid (Pyriten), FeS_2 , waren. Dieses Material wurde dann zur Verwendung in Laborzellen verwendet, wie es früher in A. Gilmour, C. O. Giwa, J. C. Lee und A. G. Ritchie, "Lithium, Rechargeable Envelope Cells", "Journal of Power Sources", Bd. 65, S. 219–224 (1997), "Power Sources", 16, beschrieben wurde. Das Lithiumeisensulfid wurde zu einer Batteriekathode geformt, indem eine Aufschlämmung desselben mit einem Bindemittel, Ethylen-Propylen-Dienmonomer (EPDM), gelöst in Cyclohexan, zusammen mit einem leitfähigen Kohlenstoffadditiv hergestellt wurde. Diese Aufschlämmung wurde dann mit Hilfe einer Walzenbeschichtungsvorrichtung mit von unten wirkender Rakel unter Bildung einer Kathode auf einen Träger aufgetragen.

[0021] Die Kathode wurde gegenüber einer Anode aus Grafit elektrisch im Zyklus betrieben, wobei ein Elektrolyt aus Ethylencarbonat/Diethylcarbonat/Lithiumhexafluorophosphat, LiPF_6 , verwendet wurde. Ladungs/Entladungs(Zyklusbetriebs)-Kurven sind in **Fig. 1** dargestellt. Diese zeigt, dass das Produkt unter Standardbedingungen geladen und entladen werden konnte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Lithium-Übergangsmetallsulfids, wobei das Verfahren Umsetzen eines Übergangsmetallsulfids mit Lithiumsulfid in einem Lösungsmittel, das geschmolzenen Schwefel aufweist, umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Übergangsmetallsulfid ein Eisen-, Molybdän- oder Titansulfid ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das Übergangsmetallsulfid ein Eisensulfid ist.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, das außerdem die Stufe der Wiedergewinnung von Schwefel aus dem Produkt umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Schwefel durch Auflösen in einem Lösungsmittel wiedergewonnen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Schwefel durch Verdampfung wiedergewonnen wird.

7. Verwendung von geschmolzenem Schwefel als Lösungsmittel in einer chemischen Reaktion zur Herstellung eines Sulfids, wobei das Sulfid ein Lithiumübergangsmetallsulfid ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Fig.1.

