

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. April 2010 (15.04.2010)(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/040516 A1

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01G 23/00 (2006.01)

BER, Max [DE/DE]; Querstrasse 8, 84079 Bruckberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/007196
(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Oktober 2009 (07.10.2009)

(74) Anwalt: STOLMÁR, Matthias; Stolmár, Scheele & Partner, Blumenstraße 17, 80331 München (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität: 10 2008 050 692,3
7. Oktober 2008 (07.10.2008) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

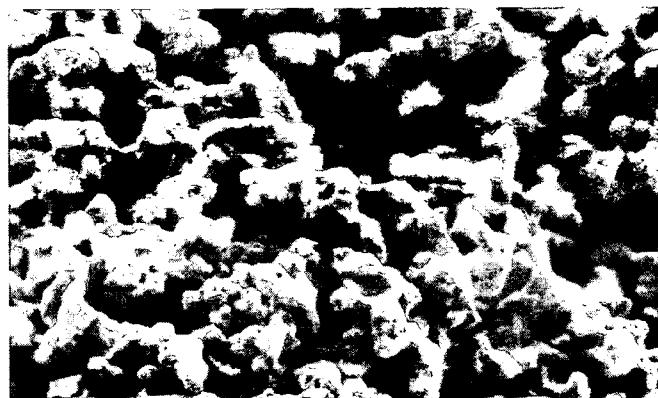
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München (DE).
(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DOLLINGER, Jasmin [DE/DE]; Kiebitzweg 24, 85356 Freising (DE). POLLNER, Andreas [DE/DE]; Birkhahnstr. 7, 85368 Moosburg (DE). HOLZAPFEL, Michael [DE/DE]; Seydlitzstrasse 25, 80992 München (DE). TRAN, Nicolas [FR/DE]; Acheringer Hauptstrasse 42, 85354 Freising / Achering (DE). SCHALL, Norbert [DE/DE]; Am alten Brunnen 12f, 85659 Forstern (DE). EISGRU

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CARBON-COATED LITHIUM TITANIUM SPINEL

(54) Bezeichnung : KOHLENSTOFFBESCHICHTETER LITHIUMTITAN-SPINELL



1040 1 μm EHT= 1.50 kV Signal A = SE2 Date: 18 Jun 2008
WD= 9mm Photo No. = 4549 Time: 10:27:09

Fig. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a carbonaceous lithium titanium oxide containing spherical particle aggregates having a diameter of 1-80 μm, which consist of carbon-coated lithium titanium oxide primary particles. The present invention further relates to a method for producing such a carbonaceous lithium titanium oxide and an electrode containing such a carbonaceous lithium titanium oxide as an active material and to a lithium secondary ion battery containing an aforementioned electrode.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kohlenstoffhaltiges Lithiumtitanoxid enthaltend sphärische Teilchenaggregate mit einem Durchmesser von 1-80 µm, bestehend aus mit Kohlenstoff beschichteten Lithiumtitanoxidprimärteilchen. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen kohlenstoffhaltigen Lithiumtitanoxids sowie eine Elektrode enthaltend als aktives Material ein derartiges kohlenstoffhaltiges Lithiumtitanoxid sowie eine Lithiumsekundärionenbatterie enthaltend eine vorstehend beschriebene Elektrode.

5

Kohlenstoffbeschichteter Lithiumtitan-Spinell

Die vorliegende Erfindung betrifft kohlenstoffbeschichtetes Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

10

Die Verwendung von Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oder kurz Lithiumtitan-Spinell wird seit einiger Zeit insbesondere als Ersatz für Graphit als Anodenmaterial in wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien vorgeschlagen.

15

Eine aktuelle Übersicht über Anodenmaterialien in derartigen Batterien findet sich z.B. in: Bruce et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 2930-2946.

20

Die Vorteile von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ gegenüber Graphit sind insbesondere dessen bessere Zyklenbeständigkeit, seine bessere thermische Belastbarkeit sowie die höhere Betriebssicherheit. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ weist eine relativ konstante Potentialdifferenz von 1,55 V gegenüber Lithium auf und erreicht mehrere 1000 Lade- und Entladezyklen mit einem Kapazitätsverlust von <20 %.

25

Damit zeigt Lithiumtitanat ein deutlich positiveres Potential als Graphit, der bislang üblicherweise in wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien als Anode verwendet wird.

30

Allerdings ergibt sich durch das höhere Potential auch eine niedrigere Spannungsdifferenz. Zusammen mit einer verringerten Kapazität von 175 mAh/g verglichen mit 372 mAh/g (theoretischer Wert) von Graphit führt dies zu einer deutlich

niedrigeren Energiedichte im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien mit Graphitanoden.

Allerdings weist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eine hohe Lebensdauer auf und ist
5 ungiftig und daher auch nicht als umweltgefährdend einzustufen.

Seit kurzem wird in Lithium-Ionen-Batterien LiFePO_4 als
Kathodenmaterial verwendet, so dass in einer Kombination von
10 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und LiFePO_4 eine Spannungsdifferenz von 2 V erzielt werden kann.

Die Herstellung von Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist in vielerlei Hinsicht ausführlich beschrieben. Üblicherweise wird $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
15 mittels einer Festkörperreaktion zwischen einer Titanverbindung, typischerweise TiO_2 , und einer Lithiumverbindung, typischerweise Li_2CO_3 , bei hohen Temperaturen von über 750 °C erhalten, wie es in der US 5,545,468 oder in der EP 1 057 783 A1 beschrieben ist.

20 Ebenso werden Sol-Gel-Verfahren für die Herstellung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ beschrieben (DE 103 19 464 A1). Weiter werden Herstellungsverfahren mittels Flammpyrolyse (Flame Spray Pyrolysis) vorgeschlagen (Ernst, F.O. et al. Materials Chemistry and Physics 2007, 101(2-3, S. 372-378) sowie so genannte „Hydrothermalverfahren“ in wasserfreien Medien (Kalbac, M. et al., Journal of Solid State Electrochemistry 2003, 8(1) S. 2-6).

30 Da das Lithiumtitanat als Elektrode typischerweise mit Kohlenstoff, insbesondere Graphit oder Ruß zu einer Elektrode verpresst wird, schlägt die EP 1 796 189 A2 vor, komplexe Lithiumübergangsmetallocxide ex situ, d.h. nach ihrer vollständigen Synthese mit einer kohlenstoffhaltigen

Beschichtung zu versehen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch die große Partikelgröße des enthaltenen Produkts, insbesondere die Sekundärpartikelgröße. Außerdem befindet sich die Kohlenstoffbeschichtung bei diesem Verfahren auf den

5 Sekundär- und nicht auf den Primärpertikeln, was zu schlechten elektrochemischen Eigenschaften insbesondere hinsichtlich seines Kapazitätsverhalten führt.

Es bestand daher ein Bedarf, ein weiteres Lithiumtitanoxid, 10 insbesondere ein Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ bereitzustellen, das besonders kleinteilig ist und verbesserte elektrochemische Eigenschaften aufweist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein 15 kohlenstoffhaltiges Lithiumtitanoxid, enthaltend sphärische (Sekundär) -Teilchenaggregate mit einem Durchmesser von 1-80 μm , bestehend aus mit Kohlenstoff beschichteten Lithiumtitanoxidprimärteilchen.

20 Die Begriffe „Partikel“ und „Teilchen“ werden vorliegend synonym verwendet.

Im Folgenden wird unter dem Begriff Lithiumtitanoxid ein Lithiumtitananat verstanden, das erfindungsgemäß alle 25 Lithiumtitanspinelle vom Typ $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ mit $0 \leq x \leq 1/3$ der Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}$ und generell auch sämtliche gemischten Lithiumtitanoxide der generischen Formel $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}$ ($0 < x, y < 1$) umfasst.

30 Das erfindungsgemäße kohlenstoffbeschichtete Lithiumtitanoxid besteht, wie gesagt, aus Sekundärpartikeln, die aus mit Kohlenstoff beschichteten Primärteilchen gebildet sind. Die Sekundärpartikel weisen eine sphärische Form auf.

Die erfindungsgemäße Teilchengröße der Sekundärteilchen führt dazu, dass die Stromdichte in einer Elektrode, die das erfindungsgemäße kohlenstoffbeschichtete Lithiumtitananoxidmaterial enthält besonders hoch ist und eine hohe Zyklenbeständigkeit aufweist verglichen mit den Materialien des Standes der Technik, insbesondere der EP 1796 189 A2.

Überraschenderweise wurde ebenfalls gefunden, dass das erfindungsgemäße kohlenstoffhaltige Lithiumtitanoxid eine BET-Oberfläche (gemessen nach DIN 66134) von 1-10 m²/g, bevorzugt < 10 m²/g, noch mehr bevorzugt < 8 m²/g und ganz besonders bevorzugt < 5 m²/g aufweist. Typische Werte liegen in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform im Bereich von 3-5 m²/g.

Die mit Kohlenstoff beschichteten Primärteilchen weisen typischerweise eine Größe von < 1 µm auf. Wichtig ist erfindungsgemäß, dass die Primärteilchen klein und mindestens teilweise mit Kohlenstoff beschichtet sind, so dass die Strombelastbarkeit und die Zyklenbeständigkeit einer das erfindungsgemäße Lithiumtitanoxid enthaltenden Elektrode verglichen mit nicht-kohlenstoffbeschichteten Materialien bzw. nicht homogen beschichteten oder gegenüber Materialien, bei denen nur die Sekundärpartikel beschichtet sind besonders hoch ist.

In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beträgt der Kohlenstoffgehalt des erfindungsgemäßen Lithiumtitanoxids 0,05 bis 2 Gew.-%, in ganz besonders bevorzugten Ausführungsformen 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass relativ geringe Kohlenstoffgehalte, d.h. also eine relativ dünne

Kohlenstoffbeschichtung der Primärpartikel ausreicht, um in Elektroden, die das erfindungsgemäße Material enthalten die vorstehend erwähnten vorteilhaften Effekte hervorzurufen.

- 5 Bevorzugt unter den Lithiumtitanoxiden ist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ aufgrund seiner besonders guten Eignung als Elektrodenmaterial.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird weiter gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffhaltigem
10 Lithiumtitanoxid umfassend die Schritte des

- (a) Mischens eines Lithiumsalzes, eines Titanoxids und einer kohlenstoffhaltigen Verbindung in einem Lösungsmittel;
- 15 (b) Trocknens der Mischung aus Schritt a);
- (c) Kalzinierens der getrockneten Mischung

Je nach Verhältnissen des Lithiumsalzes zu Titanoxid können

die wie vorstehend schon beschriebenen Lithiumtitanspinelle

- 20 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ der Raumgruppe $\text{Fd}3\bar{m}$ bzw. die gemischten Lithiumtitanoxide der generischen Formel $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}$ erhalten werden.

Beim Mischen kann ebenfalls der endgültige Kohlenstoffgehalt

- 25 des erfindungsgemäßen Lithiumtitanoxides eingestellt werden.

Der Begriff „Lösungsmittel“ wird vorliegend so definiert, das mindestens ein Bestandteil der Ausgangsstoffe zumindest partiell in dem Lösungsmittel löslich ist, d.h. ein

- 30 Löslichkeitsprodukt L von mindestens 0,5 aufweist. Das Lösungsmittel ist bevorzugt Wasser. In ganz besonders bevorzugten Ausführungsformen ist ein Bestandteil der Ausgangsstoffe gut löslich in Wasser, d.h. er weist ein Löslichkeitsprodukt L von mindestens 10 auf.

Besonders bevorzugt beträgt das Atomverhältnis von Li zu Ti 4:5, so dass insbesondere phasenreines $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit einer Kohlenstoffbeschichtung erhalten werden kann. Unter phasenrein 5 wird vorliegend verstanden, dass im Rahmen der üblichen Meßgenauigkeit kein TiO_2 in der Rutilphase mittels XRD-Messungen nachweisbar ist.

Bevorzugt wird das Lithiumsalz zur Durchführung des 10 erfindungsgemäßen Verfahrens ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus LiOH , LiNO_3 , Li_2CO_3 , Li_2O , LiHCO_3 , und Lithiumacetat, da aus diesen Ausgangsverbindungen besonders leicht eine wässrige Lösung hergestellt werden kann, zu der die anderen Ausgangsverbindungen zugegeben werden können.

15 Bevorzugt wird TiO_2 in Anatasform oder in amorphem Form eingesetzt, was sich durch das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafterweise nicht zu Rutil umsetzt.

20 Die kohlenstoffhaltigen Verbindungen die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet sind werden beispielsweise ausgewählt aus Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise polyzyklischen Aromaten und ihren Verbindungen, Perylen und seinen Verbindungen, Polymeren und Copolymeren wie 25 beispielsweise Polyolefine, Polypropylencopolymere in Pulverform, Styrol-Polybutadien-Blockcopolymere, Zuckern und ihren Derivaten. Von den Polymeren sind insbesondere Polyolefine, Polybutadiene, Polyvinylalkohol, Kondensationsprodukte aus Phenol, von Furfuryl abgeleitete Polymere, Styrolderivate, Divinylbenzolderivate, 30 Naphtholperylene, Acrylonitril und Vinylacetat, Gelatine, Zellulose, Stärke und deren Ester und Ether und ihre Mischungen bevorzugt.

Als ganz besonders bevorzugt zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahren hat sich die Auswahl von Zuckern erwiesen, da sich diese in Wasser besonders gut lösen. Unter den Zuckern sind ganz besonders bevorzugt Laktose, Sucrose und 5 Saccharose, am meisten bevorzugt Laktose.

Der Trocknungsschritt b) erfolgt typischerweise in Form des sogenannten Sprührocknens, bei dem die erhaltene Mischung durch eine Düse fein versprüht wird und in Form eines 10 Vorproduktes ausfällt. Es kann jedoch auch jedes andere Verfahren, bei dem die Ausgangsverbindungen homogen vermischt werden und anschließend in einem Gasstrom zur Trocknung eingebracht werden, verwendet werden. Neben Sprührocknen sind dies beispielsweise das Trocknen im Fluidbett, rollierende 15 Granulierung, das Trocknen oder Gefriertrocknen allein oder in Kombination. Das Sprührocknen ist ganz besonders bevorzugt und erfolgt typischerweise in einem Temperaturgradienten von 90° – 300 °C.

20 Nach Erhalt des getrockneten Produktes der wässrigen Mischung aus Schritt a), was vorteilhafterweise auch die Lösungsmittelsproblematik anderer Verfahren des Standes der Technik vermeidet, wird das erhaltene sprühgetrocknete Vorprodukt bei einer Temperatur von 700 bis 1000 °C 25 kalziniert, bevorzugt unter einer Schutzgasatmosphäre um eventuelle Nebenreaktionen beim Kalzinieren, die zu unerwünschten Produkten führen könnten, zu vermeiden, wie z.B. die Oxidation der Kohlenstoffbeschichtung. Geeignete Schutzgase sind z.B. Stickstoff, Argon usw. bzw. deren 30 Mischungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Litiumtitanoxyd erhältlich durch das erfindungsgemäße Verfahren, das sich durch eine besonders niedrige BET-

Oberfläche und eine geringe Teilchengröße der Primärpartikel sowie der aus den Primärpartikeln gebildeten Sekundärpartikel auszeichnet wie es weiter oben schon beschrieben wurde.

5 Das Problem der vorliegenden Erfindung wird weiter gelöst durch eine Elektrode, die das kohlenstoffbeschichtete erfindungsgemäße Lithiumtitanoxid enthält. Bevorzugt ist die Elektrode eine Anode. Insbesondere wurde hier gefunden, dass eine derartige Elektrode in einer Lithiumsekundärionenbatterie
10 ein Kapazitätsverhältnis zwischen 1C und 4C von > 85 % und eine Entladekapazität von mindestens 165 mAh/g bei C/10 aufweist.

Die vorliegende Erfindung ist nachstehend anhand der
15 Ausführungsbeispiele sowie der Figuren näher erläutert ohne dass diese als einschränkend verstanden werden sollen.

Es zeigen:

20 Fig. 1 Eine SEM-Aufnahme von erfindungsgemäßem kohlenstoffbeschichtetem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;

Fig. 2 das Schaubild der Lade- und Entladekapazität einer Elektrode enthaltend ein erfindungsgemäßes (in-situ) 25 kohlenstoffbeschichtetes Lithiumtitanat;

Fig. 3 die Lade- und Entladekapazität von ex-situ beschichtetem Lithiumtitanat als Vergleich;

30 Fig. 4 eine SEM-Aufnahme eines nachträglich (ex-situ) kohlenstoffbeschichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;

Fig. 5 eine SEM Aufnahme von unbeschichtetem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$;

Fig. 6 die Lade- und Entladekapazität des unbeschichteten $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; der Strom bei der Ladung und bei der Entladung war gleich.

5 Ausführungsbeispiele:

1. Allgemeines

Als Ausgangsprodukte werden nachstehend $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ sowie TiO_2 in 10 Anatasform verwendet. Der Wassergehalt bei kommerziell erhältlichem $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Firma Merck) schwankt von Charge zu Charge und wurde vor der Synthese bestimmt.

15 Eine Suspension aus $\text{LiOH}/\text{TiO}_2/\text{Laktose}$ wurde bei 30 - 35 °C hergestellt, indem zuerst $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in Wasser gelöst wurde und anschließend TiO_2 in Anatasform sowie Laktose unter Rühren zugegeben wurden:

Beispiel 1:

20

Herstellung des erfindungsgemäßen Lithiumtitanats ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

9,2 kg $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ wurden in 45 l Wasser gelöst und anschließend 20,8 kg TiO_2 zugegeben. Es wurden nun verschiedene Mengen 25 Laktose zugegeben. Die Laktosemenge wurde weiter variiert und zwar wurden Ansätze mit 30 g Laktose/kg $\text{LiOH}+\text{TiO}_2$ 60 g Laktose/kg $\text{LiOH}+\text{TiO}_2$ 90 g Laktose/kg $\text{LiOH}+\text{TiO}_2$ gefahren, um die Menge an Kohlenstoff im erfindungsgemäßen Lithiumtitanat zu variieren.

30

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die Laktose den Effekt aufwies, die Viskosität der ursprünglichen Suspension zu vermindern, so dass 25 % weniger Wasser zur Herstellung einer entsprechenden Suspension verwendet werden mussten, als

im Fall ohne der Zugabe der Laktose. Anschließend wurde die Mischung in einem Nubilosa-Sprühgetrockner bei einer Eingangstemperatur von ca. 300 °C und einer Ausgangstemperatur von 100 °C sprühgetrocknet.

5

Es bildeten sich zunächst poröse sphärische Aggregate in der Größenordnung von mehreren Mikrometern.

Anschließend wurde das so erhaltene Produkt bei 800 °C für 10 eine Stunde unter Stickstoffatmosphäre kalziniert. Es wurden große (1 - 80 µm) Aggregate aus aggregierten Primärpartikeln (Teilchengröße der Primärpartikel < 1 µm) erhalten.

15 Fig. 1 zeigt das kohlenstoffbeschichtete erfindungsgemäß Lithiumtitanat mit 0,2 Gew.-% Kohlenstoffgesamtgehalt (60 g Laktose/kg LiOH+TiO₂), Fig. 5 zeigt demgegenüber eines ebenfalls mittels Sprühgetrocknung erhaltenes nicht beschichtetes Lithiumtitanat. Die kohlenstoffhaltige 20 Verbindung in den Ausgangsprodukten des erfindungsgemäßen Verfahrens wirkt als Sinterungssinkubator und führt zu deutlich kleineren Partikeln.

Vergleichsbeispiel:

25

Es wurde gemäß dem Verfahren aus Beispiel 1 nicht beschichtetes Lithiumtitanat hergestellt, d.h. ohne Zugabe von Laktose.

30 Das so erhaltene und kalzinierte Lithiumtitanat wurde anschließend über 3 h mit Laktoselösung imprägniert und bei 750 °C für 3 h erhitzt (s. EP 1 796 198 A2). Eine SEM - Aufnahme des Produkts ist in Fig. 4 dargestellt und zeigt verglichen mit dem erfindungsgemäßen Produkt gemäß der Figur 1

deutlich gröbere Teilchen, die auch nicht aus Primärpartikeln mit einer Größe < 1 µm bestehen sondern aus größeren zusammengesinterten Primärpartikeln. Darüberhinaus weisen die Sekundärpartikel des Vergleichsbeispiels eine „verschmierte“
5 Beschichtung auf. Der Kohlenstoffgehalt betrug ebenfalls ca. 0.2 Gew.-%.

Anschließend wurde Ladungs-/Entladungszyklen mit dem erfindungsgemäßen Material sowie mit dem Material der
10 Vergleichsbeispiele, d.h. mit der nachträglich beschichtetem Lithiumtitanat (gem. der EP 1 796 198 A2) sowie mit dem nichtbeschichtetem Lithiumtitanat, die beide mittels des gleichen Verfahrens erhalten wurden, durchgeführt.

15 Die Anode bestand jeweils aus 85 % aktivem Material, 10 % Super-P Ruß und 5 % PVDF 21256-Binder. Die Messungen erfolgten mit dem erfindungsgemäßen Material bzw. Vergleichsmaterialien als Anode in einer Halbzelle gegen metallisches Lithium. Der Aktivmassegehalt der Elektrode betrug 2,2 mg/cm². Der bei den
20 Zyklen durchfahrene Bereich betrug 1,0 - 2,0 Volt. Fig. 2 zeigt Ladungs-/Entladungskurven von erfindungsgemäßem kohlenstoffbeschichteten Lithiumtitanat, wobei das Kapazitätsverhältnis zwischen 1C und 4C 87,5 % betrug; der Strom bei der Ladung und bei der Entladung war gleich.

25 Gegenüber dem nichtbeschichteten Lithiumtitanat ist eine deutliche Stabilität zu beobachten, das gemäß Fig. 6 ein entsprechendes Kapazitätsverhalten von 82 % aufweist.

30 Ebenso ist gegenüber einem ex-situ beschichtetem Lithiumtitanat (Fig. 3) das erfindungsgemäße Material besser, bei dem nur 75 % der Kapazität bei 4C gemessen wurden. Der Strom bei der Ladung und bei der Entladung war gleich.

Die Ergebnisse zeigen also, dass das beschichtete erfundungsgemäße in-situ kohlenstoffbeschichtete Lithiumtitanat größere Vorteile hinsichtlich seines Kapazitätsverhältnisses gegenüber einer nachträglich 5 aufgebrachten Kohlenstoffbeschichtung bzw. nichtbeschichtetem Lithiumtitanat aufweist.

Patentansprüche

1. Kohlenstoffhaltiges Lithiumtitanoxid enthaltend sphärische Teilchenaggregate mit einem Durchmesser von 1 bis 80 µm, die aus mit Kohlenstoff beschichteten Lithiumtitanoxidprimärteilchen bestehen.
2. Lithiumtitanoxid nach Anspruch 1 mit einer BET-Oberfläche im Bereich von 1 - 10 m²/g.
3. Lithiumtitanoxid nach Anspruch 2 mit einer Primärteilchengröße von < 1 µm.
- 15 4. Lithiumtitanoxid nach Anspruch 3 mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,05 bis 2 Gew.-%.
5. Lithiumtitanoxid nach Anspruch 4 mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,05 bis 0.5 Gew.-%.
- 20 6. Lithiumtitanoxid nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Lithiumtitanoxid Li₄Ti₅O₁₂ ist.
7. Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffhaltigem Lithiumtitanoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 6, umfassend die Schritte des:
 - (a) Mischens eines Lithiumsalzes, eines Titanoxids und einer kohlenstoffhaltigen Verbindung in einem Lösungsmittel;
 - (b) Trocknens der Mischung aus Schritt a);
 - (c) Kalzinierens der getrockneten Mischung.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Lösungsmittel Wasser ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Atomverhältnis Li/Ti auf 4:5 eingestellt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei das Lithiumsalz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus LiOH, Li₂O, LiNO₃, LiHCO₃, LiCH₃COO.
11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das TiO₂ in Anatasform oder in amorphem Form verwendet wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die kohlenstoffhaltige Verbindung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten, Kohlenhydraten und ihren Derivaten und Polymeren.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die kohlenstoffhaltige Verbindung ausgewählt wird aus Zuckern der Gruppe bestehend aus Laktose, Sucrose und Saccharose.
14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei das Trocknen als Sprühtrocknen durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Sprühtrocknen bei einem Temperaturgradienten von 90 – 350 °C durchgeführt wird.
- 30 16. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei das Kalzinieren bei einer Temperatur von 700 bis 1000 °C, unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.

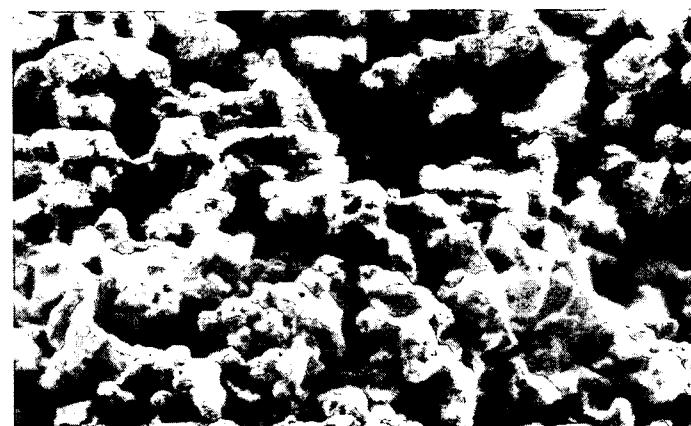
17. Lithiumtitanoxid erhältlich durch ein Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche 7 bis 16.

18. Elektrode, enthaltend das kohlenstoffhaltige
5 Lithiumtitanoxid nach einem der Ansprüche 1 bis 6 und
17.

19. Lithiumsekundärionenbatterie enthaltend eine Elektrode
nach Anspruch 18.

10

20. Lithiumsekundärionenbatterie nach Anspruch 19 mit einer
Ladungs-/Entladungskapazität bei C/10 von > 165 mAh/g.



1040 1 μm EHT = 1.50 kV Signal A = SE2 Date: 18 Jun 2008
WD = 9mm Photo No. = 4549 Time: 10:27:09

Fig. 1

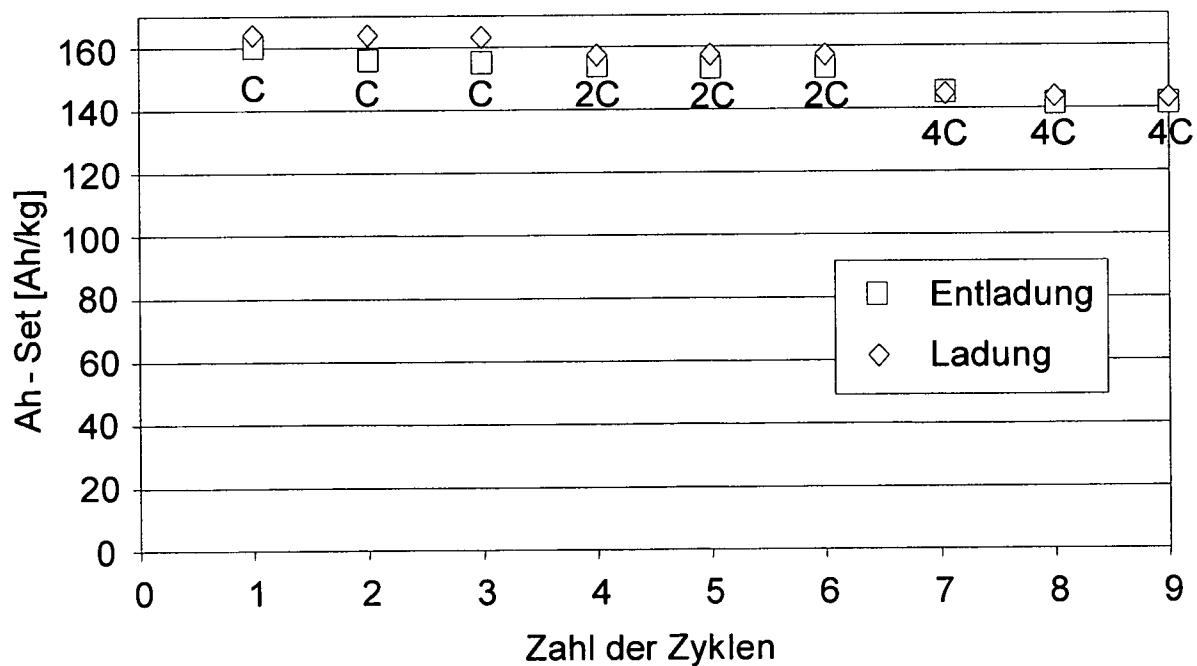


Fig. 2

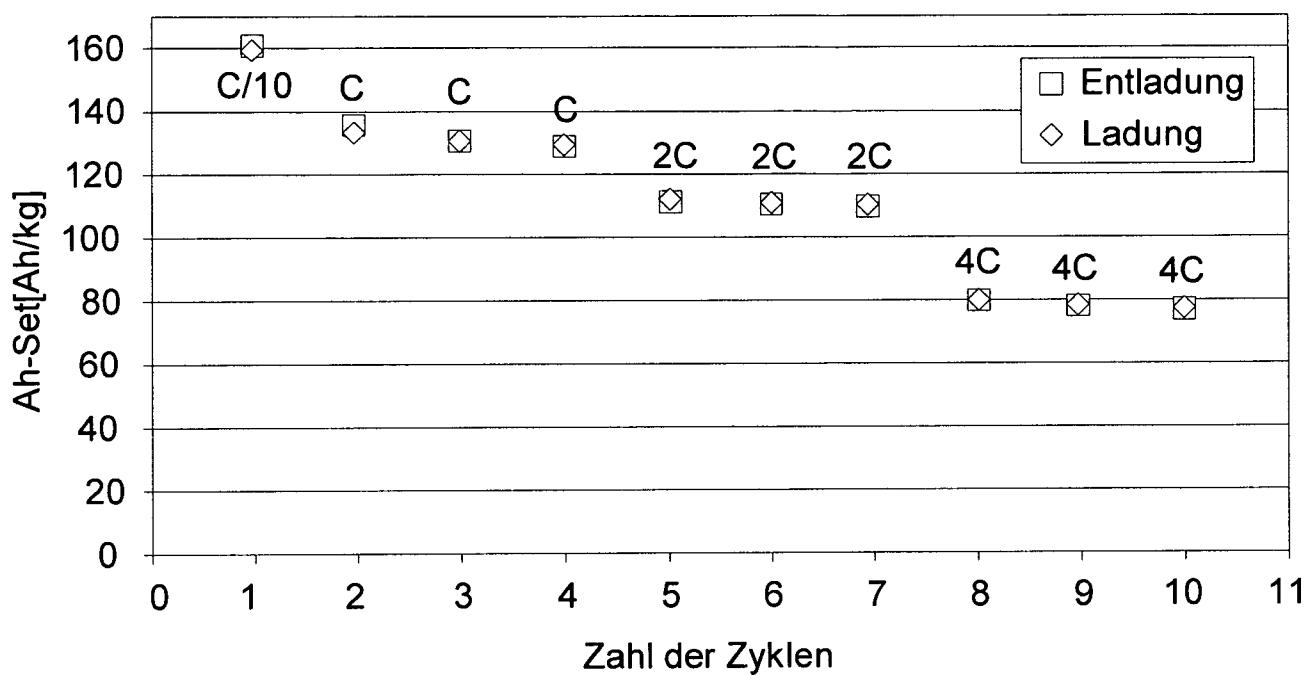
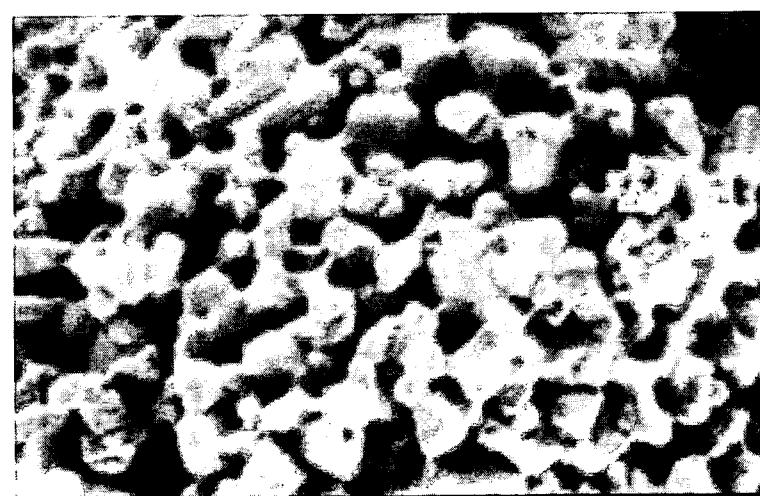


Fig. 3



1053 1 μm EHT= 1.50 kV Signal A = SE2 Date: 18 Jun 2008
WD= 4 mm Photo No. = 4550 Time: 10:27:09

Fig. 4



1038 1 μm EHT= 1.14 kV Signal A = SE2 Date: 18 Jun 2008
WD= 9 mm Photo No. = 4545 Time: 10:19:09

Fig. 5

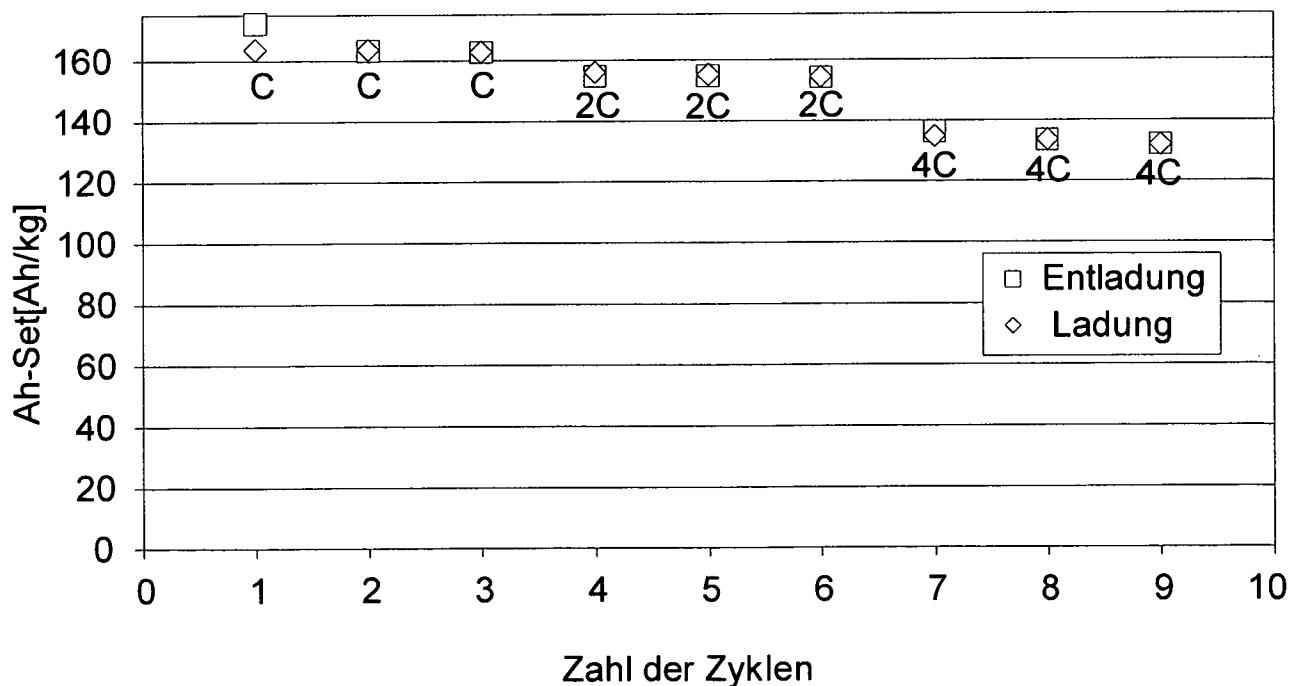


Fig. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/007196

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01G23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/46101 A2 (HYDRO QUEBEC [CA]; GAUTHIER MICHEL [CA]; BROCHU FERNAND [CA]; GUERFI A) 13 June 2002 (2002-06-13)	1,3-4, 6-8, 10-12, 16-20
Y	page 9, line 5 – line 13; claim 1; example 10 page 11, line 30 – page 12, line 3 page 12, line 26 – page 13, line 30 page 14, lines 5-14, 23-25,31-32 page 15, line 1 – line 12 page 19, lines 9-17; claims 27-32 ----- -/-	2,5, 14-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 February 2010	22/03/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Siebel, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/007196

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	G.J. WANG, J. GAO, L.J. FU, N.H. ZHAO, Y.P. WU, T. TAKAMURA: "Preparation and characteristic of carbon-coated Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ anode material" JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 174, no. 2, 26 June 2007 (2007-06-26) , pages 1109-1112, XP002569131 the whole document -----	1,4, 6-13, 17-20
Y		2,5, 14-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/007196

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0246101	A2 13-06-2002	AT 449035	T	15-12-2009
		AU 2141002	A	18-06-2002
		CA 2327370	A1	05-06-2002
		CA 2428090	A1	13-06-2002
		EP 1339642	A2	03-09-2003
		JP 2005504693	T	17-02-2005
		US 2008285211	A1	20-11-2008
		US 2007243467	A1	18-10-2007
		US 2004202934	A1	14-10-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007196

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01G23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/46101 A2 (HYDRO QUEBEC [CA]; GAUTHIER MICHEL [CA]; BROCHU FERNAND [CA]; GUERFI A) 13. Juni 2002 (2002-06-13)	1,3-4, 6-8, 10-12, 16-20
Y	Seite 9, Zeile 5 – Zeile 13; Anspruch 1; Beispiel 10 Seite 11, Zeile 30 – Seite 12, Zeile 3 Seite 12, Zeile 26 – Seite 13, Zeile 30 Seite 14, Zeilen 5-14, 23-25,31-32 Seite 15, Zeile 1 – Zeile 12 Seite 19, Zeilen 9-17; Ansprüche 27-32 ----- -/-	2,5, 14-15

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. Februar 2010

22/03/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL – 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, Eric

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007196

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	G.J. WANG, J. GAO, L.J. FU, N.H. ZHAO, Y.P. WU, T. TAKAMURA: "Preparation and characteristic of carbon-coated Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ anode material" JOURNAL OF POWER SOURCES, Bd. 174, Nr. 2, 26. Juni 2007 (2007-06-26) , Seiten 1109-1112, XP002569131 das ganze Dokument -----	1,4, 6-13, 17-20
Y		2,5, 14-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/007196

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0246101	A2 13-06-2002	AT 449035 T	15-12-2009
		AU 2141002 A	18-06-2002
		CA 2327370 A1	05-06-2002
		CA 2428090 A1	13-06-2002
		EP 1339642 A2	03-09-2003
		JP 2005504693 T	17-02-2005
		US 2008285211 A1	20-11-2008
		US 2007243467 A1	18-10-2007
		US 2004202934 A1	14-10-2004