

(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  
22. Februar 2007 (22.02.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/019986 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**C01G 53/00** (2006.01) **H01M 4/48** (2006.01)  
**H01M 4/02** (2006.01) **H01M 4/52** (2006.01)  
**H01M 10/40** (2006.01)

[DE/DE]; Bunzlauer Weg 5, 38642 Goslar (DE). **KRUFT, Michael** [DE/CA]; 2441 Old Lakeshore Road, Brights Grove, Ontario N0N 1C0 (CA). **MALCUS, Stefan** [DE/DE]; Bäckerstr. 3, 38640 Goslar (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/007816

(74) **Anwalt: PERCHENEK, Nils**; c/o Bayer MaterialScience, Law And Patents., Patents And Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

8. August 2006 (08.08.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 038 158.8 12. August 2005 (12.08.2005) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): H.C. STARCK GMBH** [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar (DE).

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

(72) Erfinder; und

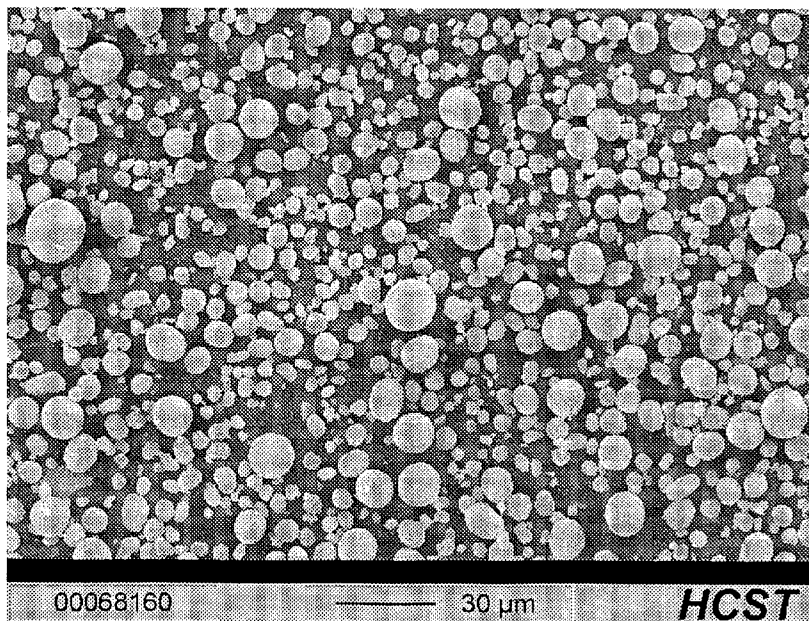
(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW,

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): ALBRECHT, Sven**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** INORGANIC COMPOUNDS

(54) **Bezeichnung:** ANORGANISCHE VERBINDUNGEN



(57) **Abstract:** The invention relates to a chemical compound of the formula  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , wherein M1 represents at least one element from the group including Fe, Co, Mg, Zn, Cu and/or the mixtures thereof, M2 represents at least one element from the group including Mn, Al, B, Ca, Cr and/or the mixtures thereof, wherein  $b = 0.8$ ,  $c = 0.5$ ,  $d = 0.5$ , and  $x$  is a number between 0.1 and 0.8,  $y$  is a number between 1.2 and 1.9 and the sum of  $x+y=2$ . The invention also relates to a method for producing the inventive compounds, and to their use as precursors for producing cathode material for secondary lithium batteries.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2007/019986 A1



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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

---

**(57) Zusammenfassung:** Anorganische Verbindungen Zusammenfassung Die Erfindung betrifft eine chemische Verbindung der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , wobei M1 mindestens ein Element aus der Gruppe Fe, Co, Mg, Zn, Cu und/oder deren Mischungen, M2 mindestens ein Element aus der Gruppe Mn, Al, B, Ca, Cr und/oder deren Mischungen bedeuten, wobei  $b \leq 0,8$ ,  $c \leq 0,5$ ,  $d \leq 0,5$  ist, und x eine Zahl zwischen 0,1 bis 0,8, y eine Zahl zwischen 1,2 und 1,9 ist und die Summe aus  $x+y=2$  ergibt. Es wird ein Verfahren zur deren Herstellung, sowie deren Verwendung als Vorstoff zur Herstellung von Kathodenmaterial für sekundäre Lithiumbatterien beschrieben.

## **Anorganische Verbindungen**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine chemische Verbindung der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren  
5 Verwendung als Vorstoff zur Herstellung von Kathodenmaterial für Lithium-Sekundärbatterien.

Tragbare und schnurlose elektrische Geräte sind weit verbreitet. Bedingt durch die immer weiter fortschreitende Miniaturisierung dieser tragbaren elektronischen Geräte, ist der Bedarf an immer kleineren und leichteren  
10 Sekundärbatterien mit hoher Energiedichte, die als Energiequelle für solche Geräte dienen, in den letzten Jahren rasant gestiegen. Lithium-Sekundärbatterien mit nichtwässrigen Elektrolytflüssigkeiten haben die gewünschten Eigenschaften.

Dieser Typ von Sekundärbatterien zeichnet sich durch eine positive Elektrode  
15 aus, deren Aktivmaterial Lithiumionen reversibel einlagern und abgeben kann.

Als geeignete aktive Substanzen für die positiven Elektroden solcher Sekundärbatterien sind zusammengesetzte Oxide bekannt, welche jeweils Lithium und mindestens ein Übergangsmetall enthalten. Beispiele sind  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  oder auch  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ . Diese Materialien weisen jedoch diverse  
20 Nachteile auf. Das  $\text{LiCoO}_2$ , welches gegenwärtig noch am häufigsten in Lithium-Sekundärbatterien Verwendung findet, ist durch einen sehr hohen Cobalt-Preis belastet. Nickel ist zwar weniger teuer als Kobalt, allerdings weisen die hoch Nickel-haltigen Aktivmassen den Nachteil auf, dass sie eingesetzt in Sekundärbatterien, eine unzureichende thermische Stabilität der  
25 Batterie bewirken.

Unter den genannten Materialien befand sich noch keine aktive Substanz für Lithium-Sekundärbatterien, bei der die Lade-Entlade-Kapazität, die Beständigkeit im Verlauf der elektrochemischen Zyklen, die thermische Sicherheit sowie der Kostenaspekt gleichzeitig zufrieden stellend waren.

30 In der JP 10-27611 wurde zur Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften vorgeschlagen ein mindestens bimetallisches Mischhydroxid als Vorstoff zur Synthese des Lithiummischmetalloxides einzusetzen. Neben den

- Elementen Nickel und Cobalt werden dabei unter anderem auch die Elemente Aluminium und Mangan als dritte metallische Komponente für die Kofällung des Mischmetallhydroxides genannt. Es wird empfohlen, dass die Menge der Dotierungselemente (metallische Komponenten mit Ausnahme von Nickel) 10 -
- 5 30 Mol-% der Gesamtmengenmenge beträgt. Bei einer Menge dieser metallischen Dotierkomponenten von kleiner 10 Mol-% zeigt eine Batterie mit dieser Aktivmasse eine unzureichende Zyklenbeständigkeit, während bei einer Menge von größer 30 Mol-% die sphärische Partikelform im Vorstoff schwer aufrecht zu erhalten ist.
- 10 In der US 2002/0053663 A1 und der US 2003/0059490 A1 werden zusammengesetzte Oxide vorgeschlagen, welche Lithium, Nickel, Cobalt sowie Mangan enthalten. Dabei bilden kofällte Mischhydroxide aus Nickel, Kobalt und Mangan den Ausgangsstoff für die späteren Mischoxide. Durch die Dotierelemente Cobalt und Mangan im Lithiummischmetalloxid soll sowohl das
- 15 elektrochemische Lade -/Entladeverhalten der Sekundärbatterie als auch die Hochtemperaturstabilität verbessert werden. Um diese Ziele zu erreichen, sind gegenüber der in JP 10-27611 genannten Verbindungen höhere Konzentrationen an Cobalt und Mangan erforderlich. Als obere Grenze für Cobalt sowie Mangan werden in der US 2002/0053663 A1 jeweils 33 Mol-%,
- 20 bezogen auf die Gesamtmenge der metallischen Übergangselemente genannt. Gemäß US 2002/0053663 A1 ist es bis dato sehr schwierig gewesen einen geeigneten Vorstoff für die Mischmetalloxide herzustellen. Insbesondere ist es nicht gelungen einen Mischmetallhydroxid bestehend aus den Elementen Nickel, Cobalt und Mangan kofällen, welches hinsichtlich der Klopfdichte des
- 25 Pulvers den Anforderungen genügen würde. Bei den Mischmetalloxiden ist es sehr wichtig, daß sich diese durch eine hohe Klopfdichte auszeichnen, weil die hohe Klopfdichte zur Erhöhung der volumetrischen Energiedichte der Batterie führt. Dabei nimmt die Klopfdichte des kofällten Mischmetallhydroxides direkten Einfluss auf die spätere Klopfdichte des Lithium-Mischmetalloxides. In
- 30 der US 2002/0053663 A1 gelingt die Synthese der Mischhydroxide enthaltend Nickel, Cobalt und Mangan mit hoher Klopfdichte von 1,5 g/cm<sup>3</sup> oder größer, indem der Fällprozesses des Mischhydroxides entweder in einer

Inertgasatmosphäre stattfindet oder ein Reduktionsmittel in der Produktsuspension zugegen ist. Es wird davon ausgegangen, dass durch heftiges Rühren während der Fällreaktion durch die Inklusion von Luft eine partielle Oxidation der Elemente Co(II) und Mangan (II) stattfindet, was zu einer Herabsetzung der Klopfdichte für das kogefällte Mischhydroxid führt. In der US 2002/0053663 A1 wird eine hohe Rührgeschwindigkeit empfohlen, was zu einem Abreibungsmechanismus zwischen den Partikeln führt. Die Wechselwirkung zwischen Abrasion und Partikelwachstum soll ein Garant für die Produktion sphärischer Partikel sein. Es ist daher naheliegend, daß die gewünschte Abrasion zu einer Begrenzung der mittleren Korngrösse der Sekundärpartikel führt.

In der US2003/0054251 A1 wird ein optimierter Verfahrensweg zur Synthese nickel- und manganhaltiger Mischoxide als Aktivmasse für Lithium-Sekundärbatterien beschrieben. Das Hauptziel dieser Erfindung ist, die kogefällten Mischhydroxide (z.B. bestehend aus Ni, Co, Mn) vor dem eigentlichen Ofenprozess, d.h. vor der Umsetzung zum Lithiummischmetalloxid, thermisch bei 300 - 500°C zu behandeln, um einen trockenen Vorstoff, den sogenannten 'dry precursor' zu erhalten. Dieser 'dry precursor' wird dann mit einer Lithium-Komponente versetzt und durch eine Glühung zum Mischmetalloxid umgesetzt. Wird der beschriebene, getrocknete Vorstoff anstelle eines nicht getrockneten Mischhydroxides eingesetzt, so wird gemäß US 2003/0054251 A1 ein Endprodukt erhalten, welches sich durch eine höhere Produktkonstanz auszeichnet als die Materialien, bei welchen das ungetrocknete Mischhydroxid zum Einsatz kommt. Die Produktkonstanz der Materialien wurde bestimmt, indem mit jedem Material jeweils zwanzig Batterien gefertigt wurden, und für diese zwanzig Batterien die Variation der Kapazitätsabnahme zwischen dem dritten und dreihundertsten elektrochemischen Zyklus evaluiert wurde.

Der zusätzliche thermische Schritt der 'Vorstoff-Trocknung' und der beschriebene Einsatz von Lithiumhydroxid anstelle des billigeren Lithiumcarbonates machen das Verfahren jedoch sowohl kompliziert als auch teuer.

WO 2004/092073 A1 befasst sich ebenfalls mit Mischmetall-Vorstoffen für die Synthese von Lithiummischmetalloxid. Wie in der US 2003/0054251 A1 wird hier nach einem idealen Vorstoff für die Synthese dieser Verbindungsklasse gesucht. Die US 2003/0054251 A1 wird dabei unter anderem als Stand der Technik angeführt. Da die thermische Behandlung des Vorstoffes, wie in US 2003/0054251 beschrieben, sehr aufwendig ist, und die anschließende Verwendung von LiOH sehr kostspielig ist im Vergleich zu  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , wird hier alternativ eine Oxidation des kofällten Ni-Co-Mn-Hydroxides zu einem Ni-Co-Mn-oxihydroxid vorgeschlagen.

- 5 Die Oxidation erfolgt unter Verwendung eines Oxidationsmittels wie gelöster Luft, Natriumhypochlorit, Wasserstoffperoxidlösung, Kaliumperoxodisulfat oder Brom.

Bei den genannten Beispielen ist auffällig, dass ebenfalls ein sehr aufwendiger Prozess eingesetzt wird. Nach der Kofällung des Nickel-Cobalt-Manganhydroxides erfolgt zunächst eine Filtration und dann eine Waschung des Filtrerrückstandes, um ein gereinigtes Mischmetallhydroxid zu erhalten. Danach wird das Metallhydroxid erneut in einer wässrigen Lösung, die das Oxidationsmittel enthält, aufgeschlämmt und über einen gewissen Zeitraum bei einer bestimmten Temperatur zu einem Nickel-Cobalt-Mangan-Oxihydroxid oxidiert. Danach erfolgt erneut eine Filtration und eine Waschung des erhaltenen Produktes.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die erstmalige Waschung durchgeführt wird, weil bei der nachfolgenden Oxidation des Mischhydroxides die Gefahr besteht, dass sich neben einer Beta -  $\text{NiOOH}$ -Phase auch noch eine Gamma -  $\text{NiOOH}$ -Phase bildet. Diese Phase weist gegenüber der Beta -  $\text{NiOOH}$ -Phase eine signifikante Volumenausdehnung aufgrund einer interlamina ren Ausdehnung auf, welche die Einlagerung von Fremdionen wie z.B.  $\text{Na}^+$ , etc. erleichtert. Die interlamina re Ausdehnung ist bereits aus J. Power Sources, 8 (1982), 229 bekannt. Nur durch eine Waschung des Mischhydroxides, wie in der WO 2004/092073A1 vorgeschlagen wird, und anschließender Aufschl ämmung in einer wässrigen Phase mit geringer Konzentration an Fremdionen kann vermieden werden, dass ein signifikanter

Einbau an Fremdionen in die Kristallgitterstruktur stattfindet. Die Fremdionen wie  $\text{Na}^+$  werden bei der weiteren Umsetzung des Mischmetallhydroxides zum Lithiummischmetalloxid nicht wieder aus der Kristallgitterstruktur herausgelöst und stellen somit eine Verunreinigung im Endprodukt dar. Insbesondere  
5 eingebaut in den späteren Lithium-Schichten kann die Verunreinigung an  $\text{Na}^+$  signifikant die Diffusion des Lithium behindern und damit das Verhalten des Materials in der Batterie deutlich verschlechtern.

Da die mittlere Wertigkeit der Metalle im Beispiel 1 der WO 2004/092073 A1 mit 2,97 angegeben wird, und da bekannt ist, dass  $\text{Mn}^{2+}$  wesentlich leichter zu  
10 oxidieren ist als  $\text{Ni}^{2+}$ , ist davon auszugehen, daß das Mn partiell zu einer Wertigkeit von vier aufoxidiert wurde und somit für die lokale Bildung von nicht-stöchiometrischen Gamma -  $\text{NiOOH}$  führt.

Die US 2002/0053663 A1 offenbart die kogefällten Nickel-Cobalt-Mangan-  
15 Hydroxide, wobei der Schwerpunkt darauf gelegt wird, ein kogefälltes Nickel-Cobalt-Mangan-Hydroxid mit hoher Klopfdichte synthetisieren zu können. Das Hydroxid dient als Vorstoff für die Lithiummischmetalloxide, welches wiederum als Aktivmasse in Lithium-Sekundärbatterien eingesetzt wird. Die Klopfdichte des Lithiummischmetalloxides ist wiederum von großer Bedeutung und wird  
20 ganz wesentlich von der Klopfdichte des Vorstoffes beeinflusst. Neben der Klopfdichte wird jedoch nicht auf weitere wichtige Parameter des Mischhydroxides als Vorstoff für Lithiummischmetalloxide eingegangen.

In der US2003/0054251 A1 wird explizit darauf verwiesen, dass es vorteilhaft ist Lithiumhydroxid als Li-Komponente zu verwenden, da sich mit dieser Li-  
25 Komponente gegenüber Lithiumcarbonat die Partikelform sowie die Kristallinität besser kontrollieren lassen.

In WO 2004/092073A1 wird aus obiger Problematik die Konsequenz gezogen und das, im Stand der Technik als Vorstoff dienende Mischhydroxid, zu einem Oxihydroxid oxidiert, bevor es als Vorstoff zur Synthese eines  
30 Lithiummischmetalloxides zum Einsatz kommt. Dabei wird jedoch ein sehr aufwendiger Syntheseweg eingeschlagen, der entsprechend der genannten Beispiele sowohl zwei Filtrationen als auch zwei Waschungen beinhaltet.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Mischmetallverbindung als Vorstoff für die Herstellung von Kathodenmaterial für Lithium-Sekundärbatterien zur Verfügung zu stellen, die keine Gamma – Oxihydroxidstrukturen und/oder Alpha – Hydroxidstrukturen aufweist, sich durch  
 5 hohe Klopfdichte auszeichnet, niedrige Natrium-Gehalte aufweist und die Synthese einer hochwertigen Lithiummischmetallverbindung zulässt. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung partiell oxidierten Mischmetallhydroxide anzugeben.

Die Aufgabe wird gelöst durch eine chemische Verbindung der Formel



wobei

M1 mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Mg, Zn, Cu und deren Mischungen,

M2 mindestens ein Element aus der Gruppe Mn, Al, B, Ca, Cr und deren  
 15 Mischungen bedeuten,

$$b \leq 0,8$$

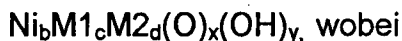
$$c \leq 0,5$$

$$d \leq 0,5 \text{ ist, und}$$

$$x \text{ eine Zahl zwischen } 0,1 \text{ bis } 0,8,$$

20  $y$  eine Zahl zwischen 1,2 und 1,9 ist und die Summe aus  $x+y=2$  ergibt, gelöst.

Vorteilhafte Verbindungen sind chemische Verbindungen der Formel



$$0,3 \leq b \leq 0,6$$

25  $0,1 \leq c \leq 0,4$

$0,1 \leq d \leq 0,4$  ist und/oder  $x$  eine Zahl zwischen 0,2 und 0,7, und  $y$  - eine Zahl zwischen 1,3 und 1,8 ist und die Summe aus  $x + y = 2$  ergibt. Die Summe von  $b$ ,  $c$  und  $d$  ist vorzugsweise gleich 1.

Besonders bevorzugte chemische Verbindungen der Formel

30  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , wobei  $x$  eine Zahl zwischen 0,3 und 0,6 und  $y$  eine Zahl zwischen 1,4 und 1,7 ist.



- Verbindungen, welche Teil der Erfindung sind, werden in den folgenden Tabellen 1 bis 17 aufgeführt. Einzelverbindungen werden mit der Nummer der Tabelle bezeichnet, gefolgt von der Nummer der Kombination der Variablen M1, M2, b und c wie in Tabelle 1. Beispielsweise ist Verbindung 14.022 die
- 5 Verbindung wie beschrieben in Tabelle 14, wobei die dort definierte Variable x kombiniert wird mit der Kombination der Variablen M1, M2, b und c wie in Tabelle 1, Position Nr. 022. In den Tabellen 1 bis 17 besitzen die Verbindungen die allgemeine Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2 - x$  und  $d = 1 - b - c$ .

10 Tabelle 1:

Nr.	M1	M2	b	c
001	Co	Mn	0,333	0,05
002	Co	Mn	0,375	0,05
003	Co	Mn	0,475	0,05
004	Co	Mn	0,5	0,05
005	Co	Mn	0,55	0,05
006	Co	Mn	0,65	0,05
007	Co	Mn	0,7	0,05
008	Co	Mn	0,75	0,05
009	Co	Mn	0,77	0,05
010	Co	Mn	0,333	0,13
011	Co	Mn	0,375	0,13
012	Co	Mn	0,475	0,13
013	Co	Mn	0,5	0,13
014	Co	Mn	0,55	0,13
015	Co	Mn	0,65	0,13
016	Co	Mn	0,7	0,13
017	Co	Mn	0,75	0,13
018	Co	Mn	0,77	0,13
019	Co	Mn	0,333	0,15
020	Co	Mn	0,375	0,15

021	Co	Mn	0,475	0,15
022	Co	Mn	0,5	0,15
023	Co	Mn	0,55	0,15
024	Co	Mn	0,65	0,15
025	Co	Mn	0,7	0,15
026	Co	Mn	0,75	0,15
027	Co	Mn	0,77	0,15
028	Co	Mn	0,333	0,20
029	Co	Mn	0,375	0,20
030	Co	Mn	0,475	0,20
031	Co	Mn	0,5	0,20
032	Co	Mn	0,55	0,20
033	Co	Mn	0,65	0,20
034	Co	Mn	0,7	0,20
035	Co	Mn	0,75	0,20
036	Co	Mn	0,77	0,20
037	Co	Mn	0,333	0,25
038	Co	Mn	0,375	0,25
039	Co	Mn	0,475	0,25
040	Co	Mn	0,5	0,25
041	Co	Mn	0,55	0,25
042	Co	Mn	0,65	0,25
043	Co	Mn	0,7	0,25
044	Co	Mn	0,75	0,25
045	Co	Mn	0,77	0,23
046	Co	Mn	0,333	0,333
047	Co	Mn	0,375	0,333
048	Co	Mn	0,475	0,333
049	Co	Mn	0,5	0,333
050	Co	Mn	0,55	0,333
051	Co	Mn	0,65	0,333

052	Co	Mn	0,7	0,10
053	Co	Mn	0,75	0,10
054	Co	Mn	0,77	0,10
055	Co	Cr	0,333	0,05
056	Co	Cr	0,375	0,05
057	Co	Cr	0,475	0,05
058	Co	Cr	0,5	0,05
059	Co	Cr	0,55	0,05
060	Co	Cr	0,65	0,05
061	Co	Cr	0,7	0,05
062	Co	Cr	0,75	0,05
063	Co	Cr	0,77	0,05
064	Co	Cr	0,333	0,13
065	Co	Cr	0,375	0,13
066	Co	Cr	0,475	0,13
067	Co	Cr	0,5	0,13
068	Co	Cr	0,55	0,13
069	Co	Cr	0,65	0,13
070	Co	Cr	0,7	0,13
071	Co	Cr	0,75	0,13
072	Co	Cr	0,77	0,13
073	Co	Cr	0,333	0,15
074	Co	Cr	0,375	0,15
075	Co	Cr	0,475	0,15
076	Co	Cr	0,5	0,15
077	Co	Cr	0,55	0,15
078	Co	Cr	0,65	0,15
079	Co	Cr	0,7	0,15
080	Co	Cr	0,75	0,15
081	Co	Cr	0,77	0,15
082	Co	Cr	0,333	0,20

083	Co	Cr	0,375	0,20
084	Co	Cr	0,475	0,20
085	Co	Cr	0,5	0,20
086	Co	Cr	0,55	0,20
087	Co	Cr	0,65	0,20
088	Co	Cr	0,7	0,20
089	Co	Cr	0,75	0,20
090	Co	Cr	0,77	0,20
091	Co	Cr	0,333	0,25
092	Co	Cr	0,375	0,25
093	Co	Cr	0,475	0,25
094	Co	Cr	0,5	0,25
095	Co	Cr	0,55	0,25
096	Co	Cr	0,65	0,25
097	Co	Cr	0,7	0,25
098	Co	Cr	0,75	0,25
099	Co	Cr	0,77	0,23
100	Co	Cr	0,333	0,333
101	Co	Cr	0,375	0,333
102	Co	Cr	0,475	0,333
103	Co	Cr	0,5	0,333
104	Co	Cr	0,55	0,333
105	Co	Cr	0,65	0,333
106	Co	Cr	0,7	0,10
107	Co	Cr	0,75	0,10
108	Co	Cr	0,77	0,10
109	Mg	Mn	0,333	0,05
110	Mg	Mn	0,375	0,05
111	Mg	Mn	0,475	0,05
112	Mg	Mn	0,5	0,05
113	Mg	Mn	0,55	0,05

114	Mg	Mn	0,65	0,05
115	Mg	Mn	0,7	0,05
116	Mg	Mn	0,75	0,05
117	Mg	Mn	0,77	0,05
118	Mg	Mn	0,333	0,13
119	Mg	Mn	0,375	0,13
120	Mg	Mn	0,475	0,13
121	Mg	Mn	0,5	0,13
122	Mg	Mn	0,55	0,13
123	Mg	Mn	0,65	0,13
124	Mg	Mn	0,7	0,13
125	Mg	Mn	0,75	0,13
126	Mg	Mn	0,77	0,13
127	Mg	Mn	0,333	0,15
128	Mg	Mn	0,375	0,15
129	Mg	Mn	0,475	0,15
130	Mg	Mn	0,5	0,15
131	Mg	Mn	0,55	0,15
132	Mg	Mn	0,65	0,15
133	Mg	Mn	0,7	0,15
134	Mg	Mn	0,75	0,15
135	Mg	Mn	0,77	0,15
136	Mg	Mn	0,333	0,20
137	Mg	Mn	0,375	0,20
138	Mg	Mn	0,475	0,20
139	Mg	Mn	0,5	0,20
140	Mg	Mn	0,55	0,20
141	Mg	Mn	0,65	0,20
142	Mg	Mn	0,7	0,20
143	Mg	Mn	0,75	0,20
144	Mg	Mn	0,77	0,20

145	Mg	Mn	0,333	0,25
146	Mg	Mn	0,375	0,25
147	Mg	Mn	0,475	0,25
148	Mg	Mn	0,5	0,25
149	Mg	Mn	0,55	0,25
150	Mg	Mn	0,65	0,25
151	Mg	Mn	0,7	0,25
152	Mg	Mn	0,75	0,25
153	Mg	Mn	0,77	0,23
154	Mg	Mn	0,333	0,333
155	Mg	Mn	0,375	0,333
156	Mg	Mn	0,475	0,333
157	Mg	Mn	0,5	0,333
158	Mg	Mn	0,55	0,333
159	Mg	Mn	0,65	0,333
160	Mg	Mn	0,7	0,10
161	Mg	Mn	0,75	0,10
162	Mg	Mn	0,77	0,10
163	Mg	Cr	0,333	0,05
164	Mg	Cr	0,375	0,05
165	Mg	Cr	0,475	0,05
166	Mg	Cr	0,5	0,05
167	Mg	Cr	0,55	0,05
168	Mg	Cr	0,65	0,05
169	Mg	Cr	0,7	0,05
170	Mg	Cr	0,75	0,05
171	Mg	Cr	0,77	0,05
172	Mg	Cr	0,333	0,13
173	Mg	Cr	0,375	0,13
174	Mg	Cr	0,475	0,13
175	Mg	Cr	0,5	0,13

176	Mg	Cr	0,55	0,13
177	Mg	Cr	0,65	0,13
178	Mg	Cr	0,7	0,13
179	Mg	Cr	0,75	0,13
180	Mg	Cr	0,77	0,13
181	Mg	Cr	0,333	0,15
182	Mg	Cr	0,375	0,15
183	Mg	Cr	0,475	0,15
184	Mg	Cr	0,5	0,15
185	Mg	Cr	0,55	0,15
186	Mg	Cr	0,65	0,15
187	Mg	Cr	0,7	0,15
188	Mg	Cr	0,75	0,15
189	Mg	Cr	0,77	0,15
190	Mg	Cr	0,333	0,20
191	Mg	Cr	0,375	0,20
192	Mg	Cr	0,475	0,20
193	Mg	Cr	0,5	0,20
194	Mg	Cr	0,55	0,20
195	Mg	Cr	0,65	0,20
196	Mg	Cr	0,7	0,20
197	Mg	Cr	0,75	0,20
198	Mg	Cr	0,77	0,20
199	Mg	Cr	0,333	0,25
200	Mg	Cr	0,375	0,25
201	Mg	Cr	0,475	0,25
202	Mg	Cr	0,5	0,25
203	Mg	Cr	0,55	0,25
204	Mg	Cr	0,65	0,25
205	Mg	Cr	0,7	0,25
206	Mg	Cr	0,75	0,25

207	Mg	Cr	0,77	0,23
208	Mg	Cr	0,333	0,333
209	Mg	Cr	0,375	0,333
210	Mg	Cr	0,475	0,333
211	Mg	Cr	0,5	0,333
212	Mg	Cr	0,55	0,333
213	Mg	Cr	0,65	0,333
214	Mg	Cr	0,7	0,10
215	Mg	Cr	0,75	0,10
216	Mg	Cr	0,77	0,10
217	Zn	Mn	0,333	0,05
218	Zn	Mn	0,375	0,05
219	Zn	Mn	0,475	0,05
220	Zn	Mn	0,5	0,05
221	Zn	Mn	0,55	0,05
222	Zn	Mn	0,65	0,05
223	Zn	Mn	0,7	0,05
224	Zn	Mn	0,75	0,05
225	Zn	Mn	0,77	0,05
226	Zn	Mn	0,333	0,13
227	Zn	Mn	0,375	0,13
228	Zn	Mn	0,475	0,13
229	Zn	Mn	0,5	0,13
230	Zn	Mn	0,55	0,13
231	Zn	Mn	0,65	0,13
232	Zn	Mn	0,7	0,13
233	Zn	Mn	0,75	0,13
234	Zn	Mn	0,77	0,13
235	Zn	Mn	0,333	0,15
236	Zn	Mn	0,375	0,15
237	Zn	Mn	0,475	0,15



238	Zn	Mn	0,5	0,15
239	Zn	Mn	0,55	0,15
240	Zn	Mn	0,65	0,15
241	Zn	Mn	0,7	0,15
242	Zn	Mn	0,75	0,15
243	Zn	Mn	0,77	0,15
244	Zn	Mn	0,333	0,20
245	Zn	Mn	0,375	0,20
246	Zn	Mn	0,475	0,20
247	Zn	Mn	0,5	0,20
248	Zn	Mn	0,55	0,20
249	Zn	Mn	0,65	0,20
250	Zn	Mn	0,7	0,20
251	Zn	Mn	0,75	0,20
252	Zn	Mn	0,77	0,20
253	Zn	Mn	0,333	0,25
254	Zn	Mn	0,375	0,25
255	Zn	Mn	0,475	0,25
256	Zn	Mn	0,5	0,25
257	Zn	Mn	0,55	0,25
258	Zn	Mn	0,65	0,25
259	Zn	Mn	0,7	0,25
260	Zn	Mn	0,75	0,25
261	Zn	Mn	0,77	0,23
262	Zn	Mn	0,333	0,333
263	Zn	Mn	0,375	0,333
264	Zn	Mn	0,475	0,333
265	Zn	Mn	0,5	0,333
266	Zn	Mn	0,55	0,333
267	Zn	Mn	0,65	0,333
268	Zn	Mn	0,7	0,10

269	Zn	Mn	0,75	0,10
270	Zn	Mn	0,77	0,10
271	Zn	Cr	0,333	0,05
272	Zn	Cr	0,375	0,05
273	Zn	Cr	0,475	0,05
274	Zn	Cr	0,5	0,05
275	Zn	Cr	0,55	0,05
276	Zn	Cr	0,65	0,05
277	Zn	Cr	0,7	0,05
278	Zn	Cr	0,75	0,05
279	Zn	Cr	0,77	0,05
280	Zn	Cr	0,333	0,13
281	Zn	Cr	0,375	0,13
282	Zn	Cr	0,475	0,13
283	Zn	Cr	0,5	0,13
284	Zn	Cr	0,55	0,13
285	Zn	Cr	0,65	0,13
286	Zn	Cr	0,7	0,13
287	Zn	Cr	0,75	0,13
288	Zn	Cr	0,77	0,13
289	Zn	Cr	0,333	0,15
290	Zn	Cr	0,375	0,15
291	Zn	Cr	0,475	0,15
292	Zn	Cr	0,5	0,15
293	Zn	Cr	0,55	0,15
294	Zn	Cr	0,65	0,15
295	Zn	Cr	0,7	0,15
296	Zn	Cr	0,75	0,15
297	Zn	Cr	0,77	0,15
298	Zn	Cr	0,333	0,20
299	Zn	Cr	0,375	0,20

300	Zn	Cr	0,475	0,20
301	Zn	Cr	0,5	0,20
302	Zn	Cr	0,55	0,20
303	Zn	Cr	0,65	0,20
304	Zn	Cr	0,7	0,20
305	Zn	Cr	0,75	0,20
306	Zn	Cr	0,77	0,20
307	Zn	Cr	0,333	0,25
308	Zn	Cr	0,375	0,25
309	Zn	Cr	0,475	0,25
310	Zn	Cr	0,5	0,25
311	Zn	Cr	0,55	0,25
312	Zn	Cr	0,65	0,25
313	Zn	Cr	0,7	0,25
314	Zn	Cr	0,75	0,25
315	Zn	Cr	0,77	0,23
316	Zn	Cr	0,333	0,333
317	Zn	Cr	0,375	0,333
318	Zn	Cr	0,475	0,333
319	Zn	Cr	0,5	0,333
320	Zn	Cr	0,55	0,333
321	Zn	Cr	0,65	0,333
322	Zn	Cr	0,7	0,10
323	Zn	Cr	0,75	0,10
324	Zn	Cr	0,77	0,10
325	Cu	Mn	0,333	0,05
326	Cu	Mn	0,375	0,05
327	Cu	Mn	0,475	0,05
328	Cu	Mn	0,5	0,05
329	Cu	Mn	0,55	0,05
330	Cu	Mn	0,65	0,05

331	Cu	Mn	0,7	0,05
332	Cu	Mn	0,75	0,05
333	Cu	Mn	0,77	0,05
334	Cu	Mn	0,333	0,13
335	Cu	Mn	0,375	0,13
336	Cu	Mn	0,475	0,13
337	Cu	Mn	0,5	0,13
338	Cu	Mn	0,55	0,13
339	Cu	Mn	0,65	0,13
340	Cu	Mn	0,7	0,13
341	Cu	Mn	0,75	0,13
342	Cu	Mn	0,77	0,13
343	Cu	Mn	0,333	0,15
344	Cu	Mn	0,375	0,15
345	Cu	Mn	0,475	0,15
346	Cu	Mn	0,5	0,15
347	Cu	Mn	0,55	0,15
348	Cu	Mn	0,65	0,15
349	Cu	Mn	0,7	0,15
350	Cu	Mn	0,75	0,15
351	Cu	Mn	0,77	0,15
352	Cu	Mn	0,333	0,20
353	Cu	Mn	0,375	0,20
354	Cu	Mn	0,475	0,20
355	Cu	Mn	0,5	0,20
356	Cu	Mn	0,55	0,20
357	Cu	Mn	0,65	0,20
358	Cu	Mn	0,7	0,20
359	Cu	Mn	0,75	0,20
360	Cu	Mn	0,77	0,20
361	Cu	Mn	0,333	0,25

362	Cu	Mn	0,375	0,25
363	Cu	Mn	0,475	0,25
364	Cu	Mn	0,5	0,25
365	Cu	Mn	0,55	0,25
366	Cu	Mn	0,65	0,25
367	Cu	Mn	0,7	0,25
368	Cu	Mn	0,75	0,25
369	Cu	Mn	0,77	0,23
370	Cu	Mn	0,333	0,333
371	Cu	Mn	0,375	0,333
372	Cu	Mn	0,475	0,333
373	Cu	Mn	0,5	0,333
374	Cu	Mn	0,55	0,333
375	Cu	Mn	0,65	0,333
376	Cu	Mn	0,7	0,10
377	Cu	Mn	0,75	0,10
378	Cu	Mn	0,77	0,10
379	Cu	Cr	0,333	0,05
380	Cu	Cr	0,375	0,05
381	Cu	Cr	0,475	0,05
382	Cu	Cr	0,5	0,05
383	Cu	Cr	0,55	0,05
384	Cu	Cr	0,65	0,05
385	Cu	Cr	0,7	0,05
386	Cu	Cr	0,75	0,05
387	Cu	Cr	0,77	0,05
388	Cu	Cr	0,333	0,13
389	Cu	Cr	0,375	0,13
390	Cu	Cr	0,475	0,13
391	Cu	Cr	0,5	0,13
392	Cu	Cr	0,55	0,13

393	Cu	Cr	0,65	0,13
394	Cu	Cr	0,7	0,13
395	Cu	Cr	0,75	0,13
396	Cu	Cr	0,77	0,13
397	Cu	Cr	0,333	0,15
398	Cu	Cr	0,375	0,15
399	Cu	Cr	0,475	0,15
400	Cu	Cr	0,5	0,15
401	Cu	Cr	0,55	0,15
402	Cu	Cr	0,65	0,15
403	Cu	Cr	0,7	0,15
404	Cu	Cr	0,75	0,15
405	Cu	Cr	0,77	0,15
406	Cu	Cr	0,333	0,20
407	Cu	Cr	0,375	0,20
408	Cu	Cr	0,475	0,20
409	Cu	Cr	0,5	0,20
410	Cu	Cr	0,55	0,20
411	Cu	Cr	0,65	0,20
412	Cu	Cr	0,7	0,20
413	Cu	Cr	0,75	0,20
414	Cu	Cr	0,77	0,20
415	Cu	Cr	0,333	0,25
416	Cu	Cr	0,375	0,25
417	Cu	Cr	0,475	0,25
418	Cu	Cr	0,5	0,25
419	Cu	Cr	0,55	0,25
420	Cu	Cr	0,65	0,25
421	Cu	Cr	0,7	0,25
422	Cu	Cr	0,75	0,25
423	Cu	Cr	0,77	0,23

424	Cu	Cr	0,333	0,333
425	Cu	Cr	0,375	0,333
426	Cu	Cr	0,475	0,333
427	Cu	Cr	0,5	0,333
428	Cu	Cr	0,55	0,333
429	Cu	Cr	0,65	0,333
430	Cu	Cr	0,7	0,10
431	Cu	Cr	0,75	0,10
432	Cu	Cr	0,77	0,10

Tabelle 2:

Tabelle 2 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2 - x$  und  $d = 1 - b - c$  und  $x = 0,13$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c

5 in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 3:

Tabelle 3 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2 - x$  und  $d = 1 - b - c$  und  $x = 0,15$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c

10 in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 4:

Tabelle 4 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2 - x$  und  $d = 1 - b - c$  und  $x = 0,17$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c

15 in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 5:

Tabelle 5 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2 - x$  und  $d = 1 - b - c$  und  $x = 0,21$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c

20 in Tabelle 1 aufgeführt sind.

Tabelle 6:

Tabelle 6 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,22$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

5

Tabelle 7:

Tabelle 7 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,23$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

10

Tabelle 8:

Tabelle 8 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,26$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

15

Tabelle 9:

Tabelle 9 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,28$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

20

Tabelle 10:

Tabelle 10 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,30$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

25

Tabelle 11:

Tabelle 11 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,37$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

30



Tabelle 12:

Tabelle 12 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,4$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

5

Tabelle 13:

Tabelle 13 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,42$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

10

Tabelle 14:

Tabelle 14 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,48$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

15

Tabelle 15:

Tabelle 15 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,5$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

20

Tabelle 16:

Tabelle 16 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,6$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

25

Tabelle 17:

Tabelle 17 besteht aus 432 Verbindungen der Formel  $\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y$ , mit  $y = 2-x$  und  $d=1-b-c$  und  $x=0,69$ , wobei die Werte der Variablen M1, M2, b und c in Tabelle 1 aufgeführt sind.

30

Bei den chemischen Verbindungen gemäß der Erfindung handelt es sich um partiell oxidierte Mischmetallhydroxide, später auch Vorstoff(e) genannt.

- Die in den erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxiden angegebenen Parameter x und y definieren eindeutig den mittleren Oxidationsgrad über alle metallischen Komponenten des Mischmetallhydroxides. Es wurde nun gefunden, daß die partiell oxidierten
- 5 Mischmetallhydroxide mit einem mittleren Oxidationsgrad von 2,1 bis 2,8 sich besonders gut zu Endprodukten der allgemeinen Formel  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_2$ , wobei M1 mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Mg, Zn, Cu und deren Mischungen und/oder M2 mindestens ein Element der Gruppe Mn, Al, B, Ca, Cr bedeuten, der Index a ist  $0,95 \leq a \leq 1,15$ ,
- 10 insbesondere ist  $a \ 0,98 \leq a \leq 1,10$ , die Indices b, c und d sind weiter oben definiert, verarbeiten lassen, die eine wesentlich bessere Zyklenstabilität, ein verbessertes Lade- /Entladeverhalten in den Lithium-Sekundärbatterien, sowie eine höhere Klopfdichte und ein besonders gutes Siebverhalten aufweisen. Diese Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_2$  werden im
- 15 Folgenden auch Endprodukt genannt.
- Der mittlere Oxidationsgrad gilt auch als Indikator für die Beurteilung der Qualität des Vorstoffes für Lithium-Sekundärbatterien. Es ist daher eine genaue Einstellung dieses Parameters während des Herstellungsprozesses erforderlich.
- 20 Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß der mittlere Oxidationsgrad des erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxides nicht unterschritten werden darf, um eine gute Weiterverarbeitbarkeit und letztlich eine gute Qualität des Endproduktes zu gewährleisten. Es hat sich auch gezeigt, daß der mittlere Oxidationsgrad nicht zu hoch werden darf, da bei zu
- 25 hohen Oxidationsgraden verstärkt eine Nebenphase, wie ein Gamma-Oxihydroxid im Vorstoff auftreten kann. Die Anwesenheit der Gamma-Phase neben der gewünschten Beta-Phase bedeutet eine Inhomogenität des Vorstoffes und beeinflusst schließlich auch die Homogenität des daraus erhältlichen Endproduktes. Aufgrund der interlaminaeren Extension des
- 30 Kristallgitters gegenüber der Beta-Phase fördert die Existenz einer Gamma-Phase des weiteren die unerwünschte Inklusion von ionischen Verunreinigungen.

Bevorzugt beträgt der mittlere Oxidationsgrad 2,2 bis 2,7, besonders bevorzugt 2,3 bis 2,6.

Die Bestimmung des mittleren Oxidationsgrades über alle metallischen Komponenten beruht auf dem Verfahren der Braunsteinbestimmung nach  
5 Rupp.

Der mittels der genannten Methode bestimmte Oxidationsgrad stellt die Grundlage für die Evaluierung der Summenformel der vorliegenden chemischen Verbindung dar.

Zwischen dem Index  $x$  und dem Oxidationsgrad  $\alpha$  besteht der folgende,  
10 quantitative Zusammenhang:

$$\alpha = x + 2$$

Das bedeutet z.B., daß im Falle einer mittleren Oxidationsstufe über alle Metalle von +2,5 sich für den Index  $x$  ein Wert von  $(2,5 - 2) = 0,5$  ergibt, was zu einer Summenformel wie beispielsweise

15  $\text{NiCoMn}(\text{O})_{0,5}(\text{OH})_{1,5}$   
führt.

Die erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxide zeichnen sich insbesondere dadurch aus, daß diese keine Gamma-Oxihydroxidstrukturen aufweisen. Fig. 1 zeigt beispielhaft ein Röntgenbeugungsspektrum (RBS) eines  
20 erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxides, das gemäß Beispiel 1 hergestellt wurde, in dem keine Gamma-Phase zu erkennen ist.

Bevorzugte erfindungsgemäße partiell oxidierte Mischmetallhydroxide weisen keine Alpha-Phase auf.

Die Anwesenheit der Alpha-Phase neben der gewünschten Beta-Phase  
25 bedeutet eine Inhomogenität des Vorstoffes und beeinflusst schließlich auch die Homogenität des daraus erhältlichen Endproduktes.

Ferner konnte festgestellt werden, daß mit zunehmenden Oxidationsgrad, z.B. wenn der Letztere im oxidierten Mischmetallhydroxid einen Wert von z.B. 3,0 erreicht, die ionischen Verunreinigungen, solche wie z. B. Natrium, im Produkt  
30 ansteigen, da bei der Phasenumwandlung zum Gamma-Oxihydroxid größere Lagenabstände im Kristallgitter den Einbau unerwünschter Fremdionen ermöglichen. Die Gamma-Phase führt zu einer beträchtlichen

Volumenausdehnung aufgrund einer interlaminaren Extension und begünstigt dadurch die Einlagerung der Fremdionen.

Die erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxide zeichnen sich auch dadurch aus, daß sie niedrige Natrium-Gehalte aufweisen. Vorzugsweise  
5 enthalten sie < 2000 ppm, besonders bevorzugt < 1000 ppm Natrium, insbesondere < 500 ppm Natrium.

Die erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxide liegen vorzugsweise in Pulverform vor, wobei die mittlere Korngröße der Sekundärpartikel, gemessen nach ASTM B822 vorzugsweise 2 bis 30 µm,  
10 besonders bevorzugt 3 bis 15 µm beträgt. Unter Sekundärpartikeln werden Teilchen verstanden, welche sich aus Primärkörnern zusammensetzen.

Ein besonderes Merkmal des erfindungsgemäßen Mischmetallhydroxid-Pulvers ist seine hohe Klopfdichte, die unmittelbar auf die Klopfdichte des Endproduktes, z.B. eines Lithium- Mischmetalloxides einen direkten Einfluß  
15 hat. Die hohe Klopfdichte ist erforderlich um eine hohe volumetrische Energiedichte in der Batterie zu erreichen. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxidpulver eine Klopfdichte, bestimmt nach ASTM B527, größer als 1,7 g/cm<sup>3</sup>, besonders bevorzugt größer als 1,9 g/cm<sup>3</sup> auf.

20 Die erfindungsgemäßen pulverförmigen Mischmetallhydroxide können sowohl in sphärischer als auch in regulärer (nicht-sphärischer) Teilchenform hergestellt werden.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Pulver zeichnen sich besonders durch die sphärische Form der Pulverpartikel aus, deren Formfaktor einen Wert von  
25 größer 0,7, besonders bevorzugt von größer 0,9 aufweist.

Der Formfaktor der Sekundärpartikel kann nach der in US 5476530, Spalten 7 und 8 und Abbildung 5 genannten Methode bestimmt werden. Diese Methode ermittelt einen Formfaktor der Partikel, welcher ein Maß für die Sphärizität der Partikel ist. Der Formfaktor der Partikel kann aus den REM-Aufnahmen der  
30 Materialien bestimmt werden.

Der Formfaktor wird durch die Evaluierung des Partikelumfangs sowie der Partikelfläche und der Bestimmung des aus der jeweiligen Größe abgeleiteten Durchmessers bestimmt. Die genannten Durchmesser ergeben sich aus

$$d_u = U/\pi \qquad d_A = (4A/\pi)^{1/2}$$

- 5 Der Formfaktor der Partikel  $f$  leitet sich ab aus dem Partikelumfang  $U$  und der Partikelfläche  $A$  gemäß :

$$f = \left( \frac{d_A}{d_u} \right) = \left( \frac{4\pi A}{U^2} \right)$$

- 10 Im Falle eines idealen sphärischen Partikels sind  $d_A$  und  $d_u$  gleich groß und es würde sich ein Formfaktor von genau eins ergeben.

Fig. 2 zeigt beispielhaft eine mit einem Rasterelektromenmikroskop (REM) aufgenommenen Abbildung des erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxid - Pulvers, welches nach Beispiel 1 hergestellt wurde.

- 15 Die erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxid-Pulver weisen eine normierte Breite der Korngrößenverteilung, definiert nach der Formel

$$\frac{D_{90}-D_{10}}{D_{50}}$$

$$D_{50}$$

worin  $D$  Durchmesser der Pulverpartikel bedeutet, von kleiner 1,8, besonders bevorzugt von kleiner 1,2 auf.

- 20 Die Erfindung betrifft weiterhin ein effizientes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxide.

- 25 Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxide enthaltend die folgenden Schritte:

- Co-Fällung von sphärischen Mischmetallhydroxiden aus entsprechenden Metallsalzlösungen,
- partielle Oxidation der Fällungsprodukte (Mischmetallhydroxides) unter Einsatz eines Oxidationsmittels,

- Abtrennung des co-gefällten partiell oxidierten Mischmetallhydroxides aus der Suspension
- Waschung und Trocknung des partiell oxidierten Mischmetallhydroxides

- 5 Die erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxide können sowohl in sphärischen als auch in nicht-sphärischer Teilchenform hergestellt werden, wobei die Herstellung der erstgenannten in Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniumsalzen durchgeführt wird.

- Die Herstellung von Mischhydroxiden erfolgt durch die Fällung aus wässrigen
- 10 Metallsalzlösungen durch pH-Wert-Einstellung auf 8-14, besonders bevorzugt auf 9-13 durch Zufuhr von Alkalihydroxidlösungen. Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bei dem kontinuierlichen Verfahren erfolgt die gleichzeitige Zufuhr von Metallsalzlösung und der Alkalihydroxidlösung zu einem Fällreaktor unter kontinuierlichem Abzug
- 15 der Produktsuspension. Als Metallsalze eignen sich wasserlösliche Metallsalze, z.B. Sulfate, Nitrate, Halogenide, wie z.B. Chloride oder Fluoride. Als Alkalisalzlösungen zur Durchführung der Fällung werden Hydroxide der Alkalimetalle, bevorzugt Natriumhydroxid, sowie Ammoniumhydroxid eingesetzt.

- 20 Während des Fällprozesses sollte eine Oxidation der Metalle vermieden werden, um eine hohe Klopfdichte des partiell oxidierten Mischmetallhydroxides erzielen zu können. Deshalb wird die Oxidation im Anschluß an die Fällung in einem weiteren Reaktor durchgeführt.

- Um in einem kommerziellen Maßstab die erfindungsgemäßen partiell oxidierten
- 25 Mischmetallhydroxide mit erhöhten Oxidationsgrad synthetisieren zu können, steht erfindungsgemäß ein Verfahren zur Verfügung, welches sich im Hinblick auf eine einfache Integrierbarkeit in den bestehenden Produktionsprozess besonders eignet. Bei diesem Verfahren kann die partielle Oxidation des kogefällten Mischmetallhydroxides noch in der Produktsuspension erfolgen.

- 30 Das Verfahren wird realisiert, indem die Produktsuspension mit dem kogefällten Mischmetallhydroxid aus dem Fällreaktor in einen nachgeschalteten Rührbehälter überführt wird. In diesen Behälter wird über ein Einleitrohr ein

Oxidationsmittel zugeführt. Als Oxidationsmittel eignen sich besonders Luft, Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Natriumperoxidisulfat, Kaliumperoxidisulfat und/oder deren Mischungen.

Vorzugsweise beträgt die Reaktionstemperatur der Suspension bei der  
5 partiellen Oxidation 25 bis 65°C, besonders bevorzugt 30 bis 60°C.

Der pH-Wert der Suspension während der partiellen Oxidation des Mischmetallhydroxides beträgt bevorzugt 7-13, besonders bevorzugt 8-12.

Eine wichtige Rolle während der partiellen Oxidation spielt ebenfalls die Verweilzeit der Produktsuspension im Reaktionsbehälter. Es wurde nun  
10 gefunden, dass die Verweilzeit von 1 bis 10 Stunden, bevorzugt von 2 bis 8 Stunden und besonders bevorzugt von 4 bis 6 Stunden zu erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxiden führt.

Nach dem Oxidationsschritt wird das partiell oxidierte Mischmetallhydroxid kontinuierlich abgezogen. Es ist jedoch auch möglich das Produkt  
15 portionsweise abziehen. Das erfindungsgemäße partiell oxidierte Mischmetallhydroxid wird anschließend auf einer Nutsche gewaschen und in einem Trockenschrank getrocknet.

Die Herstellung von erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxiden kann auch über ein anderes Verfahren erfolgen, indem  
20 die kogefällten Mischmetallhydroxide aus der Suspension abgetrennt, gewaschen und unter einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre, wie z.B. Luft, getrocknet werden.

Der Gegenstand der Erfindung ist somit ein weiteres Verfahren enthaltend folgende Schritte:

- 25
- Co-Fällung von sphärischen Mischmetallhydroxiden aus entsprechenden Metallsalzlösungen,
  - Abtrennung des co-gefällten Mischmetallhydroxides aus der Suspension,
  - Waschung des Mischmetallhydroxides,
  - Trocknung und gleichzeitige partielle Oxidation des Mischmetallhydroxides
- 30 unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei einer Temperatur von größer als 80°C mindestens 3 Stunden.

Die erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxide eignen sich besonders gut zur Synthese von Endprodukten mit der chemischen Formel  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_2$ , auch Endprodukt genannt, die als Aktivmaterial für positive Elektroden in Sekundärbatterien eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen  
5 partiell oxidierten Mischmetallhydroxide sind so konzipiert, dass das daraus erhältliche Endprodukt - Lithiummischmetalloxid über einen einfachen Syntheseweg hergestellt werden kann.

Der Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Aktivmaterialien für Sekundärbatterien enthaltend folgende Schritte:

- 10 - Mischen einer chemischen Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 mit einer Lithium - enthaltenden Komponente,  
- Kalzinierung und Siebung der Mischung.

Bei diesem Verfahren verläuft die chemische Umsetzung des Vorstoffes zu einer chemischen Verbindung  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_2$ , wobei M1 mindestens ein  
15 Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Mg, Zn, Cu und deren Mischungen und/oder M2 mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Mn, Al, B, Ca, Cr und deren Mischungen ist, unter Retention der Teilchenform und/oder Korngrößenverteilung.

Das Endprodukt kann hergestellt werden, indem das erfindungsgemäße partiell  
20 oxidierte Mischmetallhydroxid mit einer Lithium – enthaltenden Komponente gemischt und anschließend kalziniert und gesiebt wird. Als Lithium-enthaltenden Komponenten eignen sich insbesondere Lithiumhydroxid, Lithiumcarbonat, Lithiumnitrat und/oder deren Mischungen. Die Kalzinierung kann bei Temperaturen von größer als 600°C, bevorzugt von größer als 700°C  
25 erfolgen.

Das aus dem erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxid erhältliche Endprodukt zeichnet sich insbesondere durch ein sehr gutes Siebverhalten aus. Die Siebausbeute des Endproduktes beträgt größer 90%, bevorzugt größer 95%, besonders bevorzugt größer 98%.

30 Die erfindungsgemäßen partiell oxidierten Mischmetallhydroxide werden vorzugsweise als Vorstoff für Kathodenaktivmaterial in Lithium-



Sekundärbatterien, zusammen mit dem Fachmann bekannten Materialien eingesetzt.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

- 5 Die in den folgenden Beispielen angegebenen mittleren Oxidationsgrade werden nach dem Rupp – Verfahren bestimmt. Dieses Verfahren beruht auf dem Verfahren der Braunsteinbestimmung. Dabei werden höherwertige Metallionen (Wertigkeit +3 oder +4 in diesem Falle) von Iodid zu Metall(II)-Ionen reduziert, wobei das Iodid zu elementarem Iod oxidiert. Das entstehende Iod
- 10 wird mittels Titration gegen Natriumthiosulfat-Maßlösung erfasst. Die Äquivalenzpunktindikation erfolgt mit Stärkelösung.
- 0,2 g des Prüfguts werden in einem 500 ml Schliff-Erlenmeyerkolben auf einer Analysenwaage eingewogen. Mittels eines 50 ml Messzylinders werden 50 ml Kaliumiodid-Lösung und 25 ml verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Der
- 15 Erlenmeyerkolben wird dann mit einem Glasstopfen verschlossen.
- Das Prüfgut wird bei Raumtemperatur durch gelegentliches Schwenken des Erlenmeyerkolbens gelöst. Die Lösedauer beträgt 30 bis 60 min.
- Nach vollständiger Probenauflösung erfolgt die Titration gegen Natriumthiosulfat-Maßlösung unter Zusatz von ca. 5 Tropfen Stärke-Lösung bis
- 20 zum erkennbaren Farbumschlag von braun/blau nach hellgrün.

Um eventuelle Störreaktionen zu erfassen ist es nötig eine Blindprobe parallel im Analysengang mitzuführen. Der Verbrauch an Natriumthiosulfat-Maßlösung ist bei der Auswertung mit einzubeziehen.

- 25 Der mittlere Oxidationsgrad über alle Metalle der Verbindung lässt sich über folgende Formel berechnen :

$$\alpha = 2 + \frac{(V(Na_2S_2O_3, Probe) - V(Na_2S_2O_3, blind)) \cdot Titer(Na_2S_2O_3) \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot M(Probe)}{m(Probe)}$$

**Beispiele:**Beispiel 1

- 5 Eine Lösung, die jeweils 0,7 molar an  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  ist, wird kontinuierlich einem Fällreaktor zugeführt.
- Neben den metallhaltigen Lösungen werden simultan eine 2,5 molare  $\text{NaOH}$ -Lösung sowie eine 12,5 %-ige  $\text{NH}_3$ -Lösung kontinuierlich in den Reaktor eingespeist. Diese Ströme werden so dosiert, dass sich im stationären
- 10 Betriebszustand eine Ammoniak-Konzentration von 30 g/l und eine freie Natronlauge-Konzentration von 1,4 g/l einstellt. Unter diesen Bedingungen stellt sich ein pH-Wert von 12,4 ein. Der hohe pH-Wert sorgt dafür, dass aus den metallhaltigen Lösungen die metallischen Komponenten als Hydroxide gefällt werden. Durch die Zugabe der verschiedenen Einspeiselösungen ergibt sich
- 15 eine Feststoffkonzentration im Reaktor von 40 g/l. Mittels externer Wärmezufuhr wird die Temperatur im Reaktor auf 50°C eingeregelt. Die mittlere Verweilzeit des Feststoffes im Reaktor beläuft sich auf 6 h.
- Die Produktsuspension wird kontinuierlich aus dem Reaktor abgezogen, und zunächst der Wäsche auf einer Nutsche zugeführt. Die Wäsche ist erforderlich,
- 20 um den Feststoff von anhaftenden Verunreinigungen zu trennen.
- Nach der Waschung des Hydroxides erfolgte eine 24 h -Trocknung und parallele Oxidation des Feststoffes in einem Umluft-Trockenschrank an sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei 100°C.
- In der synthetisierten Verbindung weisen die Metalle Nickel, Kobalt und Mangan
- 25 ein molares Verhältnis von  $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 1 : 1 : 1$  auf.
- Der so synthetisierte Feststoff weist eine experimentell bestimmte mittlere Oxidationsstufe über alle Metalle von 2,7 auf.
- Die Klopfdichte des Materials wurde zu 1,74 g/cm<sup>3</sup> gemessen.
- Die REM-Aufnahme in Fig. 2 zeigt die besondere Sphärizität als auch die
- 30 ausgeprägte Kompaktheit der Partikel des so synthetisierten Materials.
- Der ermittelte Formfaktor des Materials beträgt 0,85.

Zur weiteren Umsetzung des Vorstoffes zum Endprodukt erfolgte zunächst eine mechanische Vermischung des Vorstoffes mit Lithiumcarbonat technisch (Firma Chemetall). Das molare Verhältnis der Lithiumverbindung zum Vorstoff betrug in diesem Falle 1,05 : 1,00.

- 5 Die mechanische Mischung wurde anschließend bei 890°C unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre 30 Stunden lang geglüht.

Nach der Kalzination erfolgte die Siebung des Materials.

Die Siebausbeute betrug 97,5 %. 2,5 % des Materials ließen sich nicht durch ein 50 µm-Sieb sieben. Nach der Siebung wurde das Material einer zweiten

- 10 Kalzination bei 890°C unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre für 4 Stunden unterzogen. Danach erfolgte erneut eine Siebung mit 99,6 % Siebausbeute.

Die Klopfdichte des Endproduktes betrug dabei 2,0 g/cm<sup>3</sup>.

Den REM-Aufnahmen des Endproduktes, Fig. 3 bzw. 4 kann entnommen werden, daß die Umsetzung des Vorstoffes zum Endprodukt unter Beibehaltung

- 15 der sphärischen Form der Sekundärpartikel des Vorstoffes stattgefunden hat.

#### Vergleichsbeispiel 1 :

- 20 Eine Lösung, die jeweils 0,7 molar an NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub> und MnSO<sub>4</sub> ist, wird kontinuierlich einem Fällreaktor zugeführt.

- Neben den metallhaltigen Lösungen werden simultan eine 2,5 molare NaOH-Lösung sowie eine 12,5 %-ige NH<sub>3</sub>-Lösung kontinuierlich in den Reaktor eingespeist. Diese Ströme werden so dosiert, dass sich im stationären Betriebszustand eine Ammoniak-Konzentration von 8,3 g/l und eine freie
- 25 Natronlauge-Konzentration von 0,5 g/l einstellt. Unter diesen Bedingungen stellt sich ein pH-Wert von 12,0 ein. Der hohe pH-Wert sorgt dafür, dass aus den metallhaltigen Lösungen die metallischen Komponenten als Hydroxide gefällt werden. Durch die Zugabe der verschiedenen Einspeiselösungen ergibt sich eine Feststoffkonzentration im Reaktor von 80 g/l. Mittels externer Wärmezufuhr
- 30 wird die Temperatur im Reaktor auf 45°C eingeregelt. Die mittlere Verweilzeit des Feststoffes im Reaktor beläuft sich auf 12 h.

Die Produktsuspension wird kontinuierlich aus dem Reaktor abgezogen, und zunächst einer Filtration und Wäsche unterzogen. Die Wäsche ist erforderlich, um den Feststoff von anhaftenden Verunreinigungen zu trennen.

Nach der Waschung des Hydroxides erfolgte eine Trocknung des Feststoffes  
5 bei 70°C.

In der synthetisierten Verbindung wiesen die Metalle Nickel, Kobalt und Mangan ein molares Verhältnis von Ni : Co : Mn = 1 : 1 : 1 auf.

Das so synthetisierte Mischhydroxid wies eine experimentell bestimmte mittlere Oxidationsstufe über alle Metalle von 2,07 auf.

10 Das Röntgenbeugungsspektrum zu der synthetisierten Verbindung ist in Fig. 5 dargestellt.

Zur weiteren Umsetzung des Vorstoffes zum Endprodukt erfolgte zunächst eine mechanische Vermischung des Vorstoffes mit Lithiumcarbonat technisch (Firma Chemetall). Das molare Verhältnis der Lithiumverbindung zur

15 Mischmetallverbindung betrug in diesem Falle 1,07 : 1,00.

Die mechanische Mischung wurde anschliessend bei 860°C unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre 30 Stunden lang bei 860°C gegläht.

Nach der Kalzination erfolgte die Siebung des Materials. Die Siebausbeute betrug 64 %.

20 Den REM-Aufnahmen des Endproduktes, Fig. 6 bzw. 7, kann entnommen werden, daß bei der Umsetzung des Vorstoffes zum Endprodukt die sphärische Partikelform des Vorstoffes aufgrund des unregelmässigen Wachstums der Primärkörner verloren gegangen ist.

Ein Vergleich der elektrochemischen Leistungsdaten von Halbzellen, die das  
25 gemäss Beispiel 1 und das gemäss Vergleichsbeispiel 1 synthetisierte Material als Kathodenaktivmaterial beinhalten, ist in Fig. 8 gezeigt. Der Abbildung kann entnommen werden, dass eine mit der Substanz aus Beispiel 1 gefertigte Halbzelle gegenüber einer mit der Substanz aus Vergleichsbeispiel 1 gefertigten Halbzelle bessere Leistungsdaten zeigt.

Beispiel 2:

- Eine Lösung, die jeweils 0,7 molar an  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  ist, wird kontinuierlich einem Fällreaktor zugeführt. Simultan wird eine 2,5 molare NaOH-Lösung sowie eine 12,5 %-ige  $\text{NH}_3$ -Lösung kontinuierlich in den Reaktor eingespeist. Diese Ströme werden so dosiert, dass sich im stationären Betriebszustand eine Ammoniak-Konzentration von 8 g/l und eine freie Natronlauge-Konzentration von 0,5 g/l einstellt. Unter diesen Bedingungen stellt sich ein pH-Wert von 12,0 ein. Der hohe pH-Wert sorgt dafür, dass aus den metallhaltigen Lösungen die metallischen Komponenten als Hydroxide gefällt werden. Durch die Zugabe der verschiedenen Einspeiselösungen ergibt sich eine Feststoffkonzentration im Reaktor von 50 g/l. Mittels externer Wärmezufuhr wird die Temperatur im Reaktor auf 50°C eingeregelt. Die mittlere Verweilzeit des Feststoffes im Reaktor beläuft sich auf 5 h.
- Die Produktsuspension wird kontinuierlich aus dem Fällreaktor einem zweiten Reaktor zugeführt, in dem mittels pH-Steuerung und Zudosierung von 2,5 molarer NaOH-Lösung der pH-Wert auf 12,0 sowie die Temperatur mittels externer Wärmezufuhr auf 50°C eingestellt wird. Die mittlere Verweilzeit wird auf 10 h eingestellt. In diesen zweiten Reaktor wird Luft mit einem Volumenstrom von 0,5 Liter/min eingeleitet. Dabei verändert die Suspension ihre Farbe von hellbraun im ersten Reaktor zu dunkelbraun bis schwarz im zweiten Reaktor. Die Suspension wird kontinuierlich aus dem zweiten Reaktor abgezogen, und zunächst der Wäsche auf einer Nutsche zugeführt. Die Wäsche ist erforderlich, um den Feststoff von anhaftenden Verunreinigungen zu trennen.
- Nach der Waschung des Produktes erfolgt eine 24 h-Trocknung des Feststoffes in einem Vakuum-Trockenschrank bei 100°C.
- In der synthetisierten Verbindung weisen die Metalle Nickel, Kobalt und Mangan ein molares Verhältnis von  $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 1 : 1 : 1$  auf.
- Der so synthetisierte Feststoff weist eine experimentell bestimmte mittlere Oxidationsstufe über alle Metalle von 2,39 auf. Der Natriumgehalt des Produktes beträgt 70ppm. Im RBA-Spektrum, Fig. 9 werden lediglich Peaks,

die einer  $\beta$ -Struktur zugeordnet werden können, nachgewiesen. Es finden sich keine weiteren Phasen im RBA-Spektrum.

Vergleichsbeispiel 2:

5

Eine Lösung, die jeweils 0,7 molar an  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{MnSO}_4$  ist, wird kontinuierlich einem Fällreaktor zugeführt. Simultan wird eine 2,5 molare  $\text{NaOH}$ -Lösung sowie eine 12,5 %-ige  $\text{NH}_3$ -Lösung kontinuierlich in den Reaktor eingespeist. Diese Ströme werden so dosiert, dass sich im stationären Betriebszustand eine Ammoniak-Konzentration von 8 g/l und eine freie Natronlauge-Konzentration von 0,5 g/l einstellt. Unter diesen Bedingungen stellt sich ein pH-Wert von 12,0 ein. Der hohe pH-Wert sorgt dafür, dass aus den metallhaltigen Lösungen die metallischen Komponenten als Hydroxide gefällt werden. Durch die Zugabe der verschiedenen Einspeiselösungen ergibt sich eine Feststoffkonzentration im Reaktor von 50 g/l. Mittels externer Wärmezufuhr wird die Temperatur im Reaktor auf 50°C eingeregelt. Die mittlere Verweilzeit des Feststoffes im Reaktor beläuft sich auf 5 h.

Die Produktsuspension wird kontinuierlich aus dem Fällreaktor einem zweiten Reaktor zugeführt, in dem mittels pH-Steuerung und Zudosierung von 2,5 molarer  $\text{NaOH}$ -Lösung der pH-Wert auf 12,5 sowie die Temperatur mittels externer Wärmezufuhr auf 70°C eingestellt wird. Die mittlere Verweilzeit wird auf 15 h eingestellt. In diesen zweiten Reaktor wird Luft mit einem Volumenstrom von 0,5 Liter/min eingeleitet. Dabei verändert die Suspension ihre Farbe von hellbraun im ersten Reaktor zu dunkelbraun bis schwarz im zweiten Reaktor. Die Suspension wird kontinuierlich aus dem zweiten Reaktor abgezogen, und zunächst der Wäsche auf einer Nutsche zugeführt. Die Wäsche ist erforderlich, um den Feststoff von anhaftenden Verunreinigungen zu trennen.

Nach der Waschung des Produktes erfolgt eine 24 h-Trocknung des Feststoffes in einem Vakuum-Trockenschrank bei 100°C.

In der synthetisierten Verbindung weisen die Metalle Nickel, Kobalt und Mangan ein molares Verhältnis von  $\text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} = 1 : 1 : 1$  auf.

- Der so synthetisierte Feststoff weist eine experimentell bestimmte mittlere Oxidationsstufe über alle Metalle von 2,83 auf. Der Natriumgehalt des Produktes beträgt 3000 ppm. Im RBA-Spektrum, Fig. 10, werden neben den Peaks, die einer Beta-Struktur zugeordnet werden können, Anteile einer
- 5 Gamma -Phase nachgewiesen.

Weitere Beispiele zur partiellen Oxidation der Mischmetallverbindungen in Suspension sind in nachfolgender Tabelle 18 gezeigt :

10 Tabelle 18:

pH-Wert -	Temperatur °C	Verweilzeit h	Oxidations- mittel	Oxidationsgrad -
11,5	50	8	Luft	2,33
12,0	50	8	Luft	2,37
12,0	60	8	Luft	2,61
12,5	60	8	Luft	2,69
12,5	60	5	Luft	2,43
12,8	60	8	Luft	2,67
12,5	60	5	Sauerstoff	2,47
12	50	2	H2O2	2,36
12	60	2	H2O2	2,54

**Patentansprüche**

1. Chemische Verbindung der Formel  
$$\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_x(\text{OH})_y,$$
  
5 wobei  
M1 mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Mg,  
Zn, Cu und deren Mischungen,  
M2 mindestens ein Element aus der Gruppe Mn, Al, B, Ca, Cr,  
und deren Mischungen bedeuten,  
10  $b \leq 0,8$   
 $c \leq 0,5$   
 $d \leq 0,5$  ist, und  
x eine Zahl zwischen 0,1 bis 0,8,  
y eine Zahl zwischen 1,2 und 1,9 ist und die Summe aus  $x+y=2$  ergibt.  
15
2. Chemische Verbindung nach Anspruch 1, wobei  
 $0,3 \leq b \leq 0,6$   
 $0,1 \leq c \leq 0,4$   
 $0,1 \leq d \leq 0,4$   
20 ist.
3. Chemische Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, wobei  
x eine Zahl zwischen 0,2 und 0,7 und  
y eine Zahl zwischen 1,3 und 1,8 ist und die Summe aus  $x + y = 2$  ergibt.  
25
4. Chemische Verbindung nach Anspruch 1 bis 3, wobei  
x eine Zahl zwischen 0,3 und 0,6 und  
y eine Zahl zwischen 1,4 und 1,7 ist.
- 30 5. Chemische Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie keine Gamma-Oxihydroxidstrukturen aufweist.



6. Chemische Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie keine Alpha – Hydroxidstrukturen aufweist.
- 5 7. Chemische Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Natrium weniger als 2000 ppm beträgt.
8. Chemische Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Natrium weniger als 1000 ppm  
10 beträgt.
9. Pulver bestehend aus der chemischen Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
- 15 10. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Klopfdichte, gemessen nach ASTM B 527 von größer als 1,7 g/cm<sup>3</sup> aufweist.
11. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß  
20 es eine Klopfdichte, gemessen nach ASTM B 527 von größer als 1,9 g/cm<sup>3</sup> aufweist.
12. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß  
25 es eine mittlere Korngröße, gemessen nach ASTM B 822, von 2-30 µm aufweist.
13. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß  
es eine mittlere Korngröße, gemessen nach ASTM B 822, von 3-15 µm aufweist.  
30
14. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverpartikel eine sphärische Form aufweisen.

15. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverpartikel einen Formfaktor von größer 0,7 aufweisen.
16. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß  
5 die Pulverpartikel einen Formfaktor von größer 0,9 aufweisen.
17. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei die normierte Breite der Korngrößenverteilung, definiert nach der Formel (1) kleiner 1,8 ist,  
D90-D10  
10 D50 (1)  
worin D Durchmesser der Pulverpartikel bedeutet.
18. Pulver nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei die normierte Breite der Korngrößenverteilung, definiert nach der Formel (1) kleiner 1,2 ist,  
15 D90-D10  
D50 (1)  
worin D Durchmesser der Pulverpartikel bedeutet.
19. Verfahren zur Herstellung der chemischen Verbindung nach einem der  
20 Ansprüche 1 bis 18 bestehend aus folgenden Schritten:
- a. Co-Fällung von sphärischen Mischmetallhydroxiden aus entsprechenden Metallsalzlösungen,
  - b. partielle Oxidation der Fällungsprodukte (Mischmetallhydroxide) unter Einsatz eines Oxidationsmittels,
  - 25 c. Abtrennung es co-gefällten partiell oxidierten Mischmetallhydroxides aus der Suspension,
  - d. Waschung und Trocknung des partiell oxidierten Mischmetallhydroxides
- 30 20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die chemische Verbindung ein partiell oxidiertes Mischmetallhydroxid ist.

21. Verfahren gemäß Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß die partielle Oxidation in einer Suspension erfolgt.
22. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch  
5 gekennzeichnet, daß es sich bei dem Oxidationsmittel um ein Oxidationsmittel aus der Gruppe bestehend aus Luft, Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Natriumperoxidisulfat, Kaliumperoxidisulfat und/oder deren Mischungen handelt.
- 10 23. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur der Suspension bei der partiellen Oxidation 25 - 65 °C beträgt.
- 15 24. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur der Suspension bei der partiellen Oxidation 30 - 60 °C beträgt.
25. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 bis 24, wobei der pH-Wert der Suspension 7-13 beträgt.
- 20 26. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 bis 25, wobei der pH-Wert der Suspension 8 -12 beträgt.
- 25 27. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass die partielle Oxidation des kugefällten Mischhydroxides 1 bis 10 Stunden beträgt.
- 30 28. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die partielle Oxidation des kugefällten Mischhydroxides 2 bis 8 Stunden beträgt.

29. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die partielle Oxidation des kofällten Mischhydroxides 4 bis 6 Stunden beträgt.
- 5 30. Verfahren zur Herstellung von Aktivmaterialien für positive Elektroden von Sekundärbatterien enthaltend folgende Schritte:
- Mischen einer chemischen Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 mit einer Lithium - enthaltenden Komponente,
  - Kalzinierung und Siebung der Mischung.
- 10 31. Verfahren zur Herstellung von Aktivmaterialien für positive Elektroden von Sekundärbatterien gemäß Anspruch 29 enthaltend die Schritte:
- Bereitstellen eines Pulvers der chemischen Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1-18,
  - 15 - Umsetzung des Pulvers zu einer chemischen Verbindung  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_2$ , wobei M1 mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Mg, Zn, Cu und deren Mischungen, und/oder M2 mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Mn, Al, B, Ca, Cr und deren Mischungen bedeuten, dadurch
  - 20 gekennzeichnet, daß die Umsetzung unter Retention der Form der Sekundärpartikel und/oder Korngrößenverteilung stattfindet.
32. Verfahren zur Herstellung von Aktivmaterialien für positive Elektroden von Sekundärbatterien gemäß Anspruch 29 enthaltend folgende Schritte:
- 25 - Mischen einer chemischen Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 18 mit einer Lithium - enthaltenden Komponente,
  - Kalzinierung und Siebung der Mischung.
33. Verfahren gemäß Anspruch 29 oder 30, wobei es sich bei der Lithium - enthaltenden Komponente um Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid, Lithiumnitrat und/oder deren Mischungen handelt.
- 30

34. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 29 bis 31, wobei die Kalzinierungstemperatur größer 600°C beträgt.
35. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 29 bis 32, wobei die  
5 Kalzinierungstemperatur größer 700°C beträgt.
36. Verfahren zur Herstellung der chemischen Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 18 enthaltend folgende Schritte:
- 10 a. Co-Fällung von sphärischen Mischmetallhydroxiden aus entsprechenden Metallsalzlösungen,
- b. Abtrennung des co-gefällten Mischmetallhydroxides aus der Suspension,
- c. Waschung des Mischmetallhydroxides,
- 15 d. Trocknung und gleichzeitige partielle Oxidation des Mischmetallhydroxides unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre bei einer Temperatur von größer als 80°C mindestens 3 Stunden.
37. Verwendung der chemischen Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 als Vorstoff bei der Herstellung von  
20 Kathodenmaterial für Lithium-Sekundärbatterien.

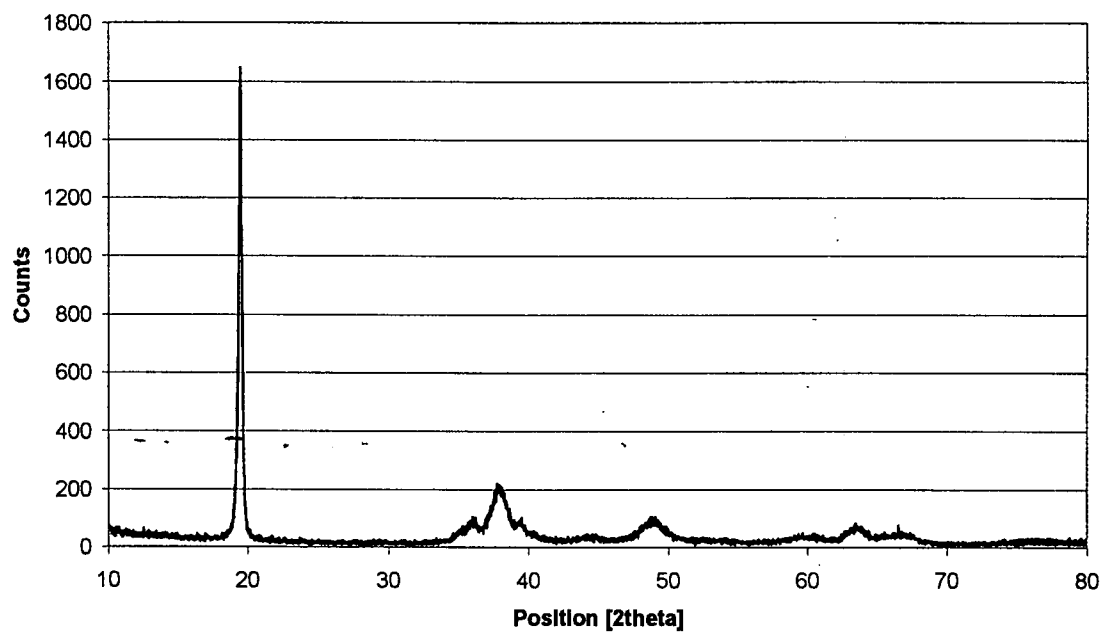


Fig. 1

5

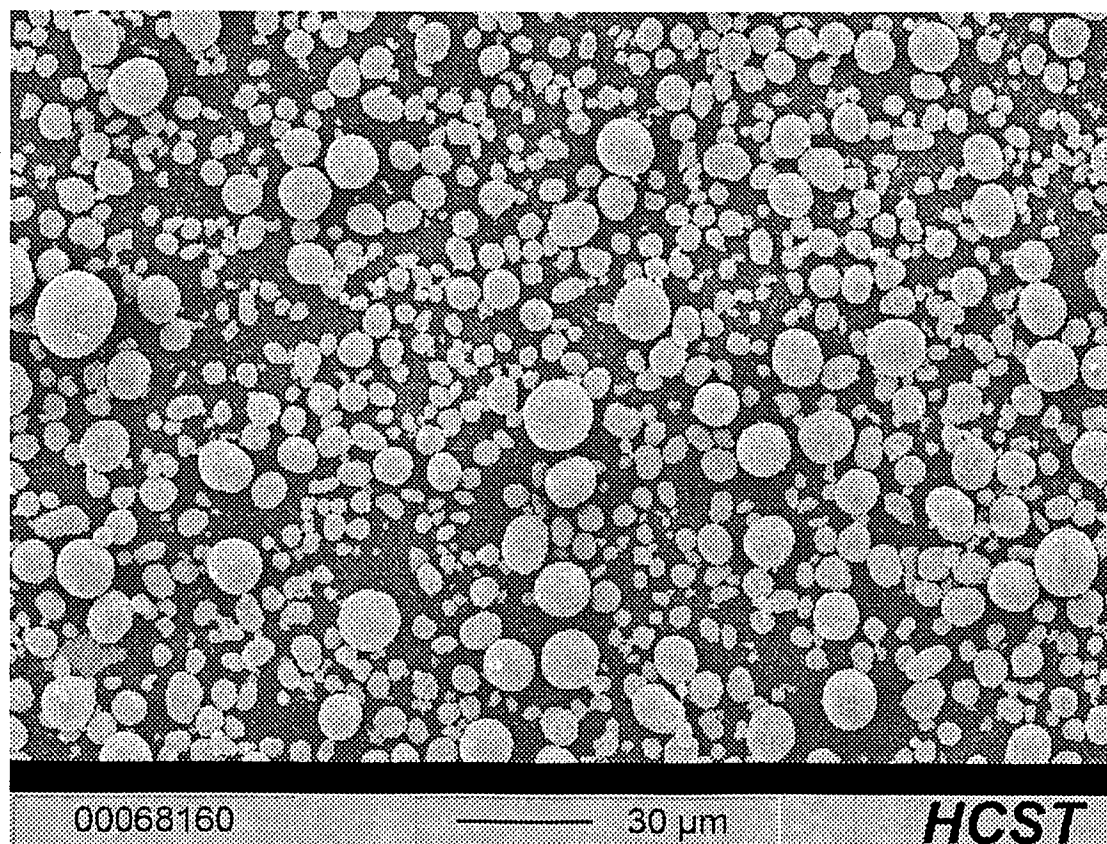


Fig. 2

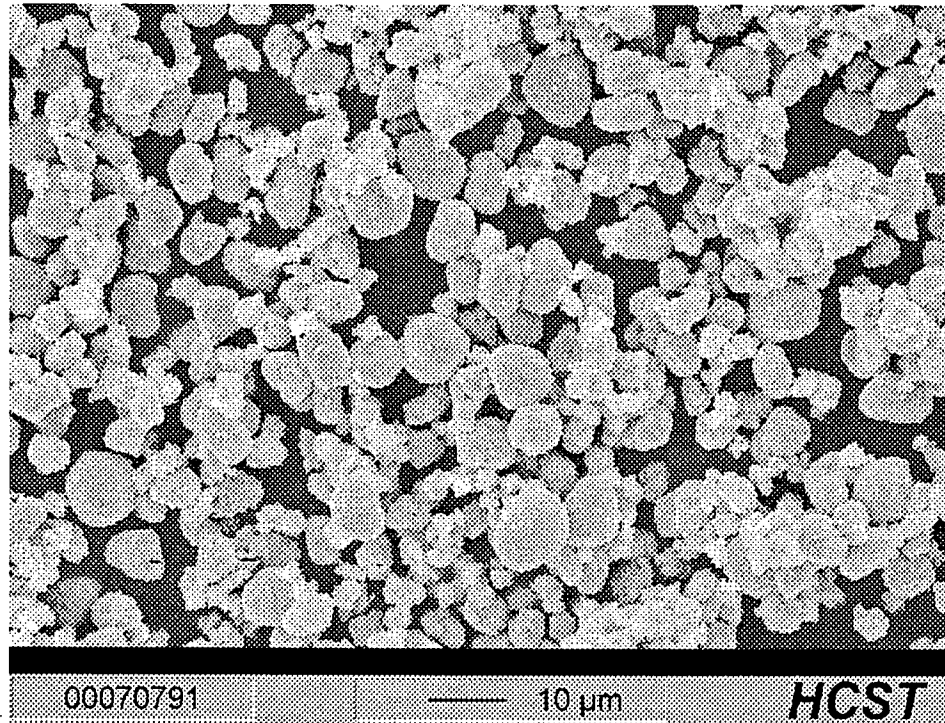


Fig. 3

5

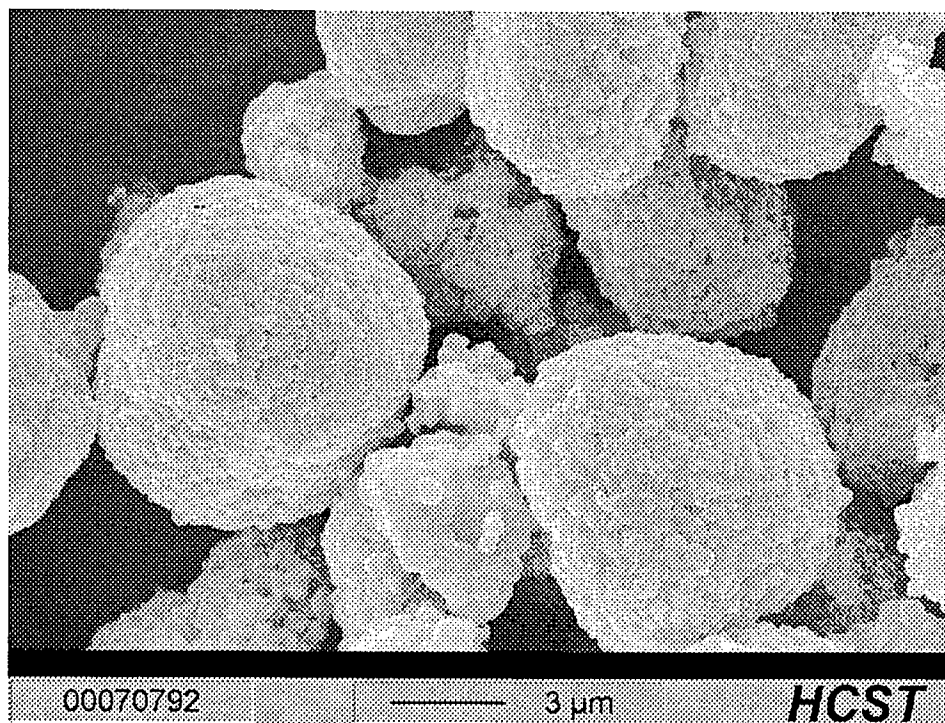


Fig. 4

10

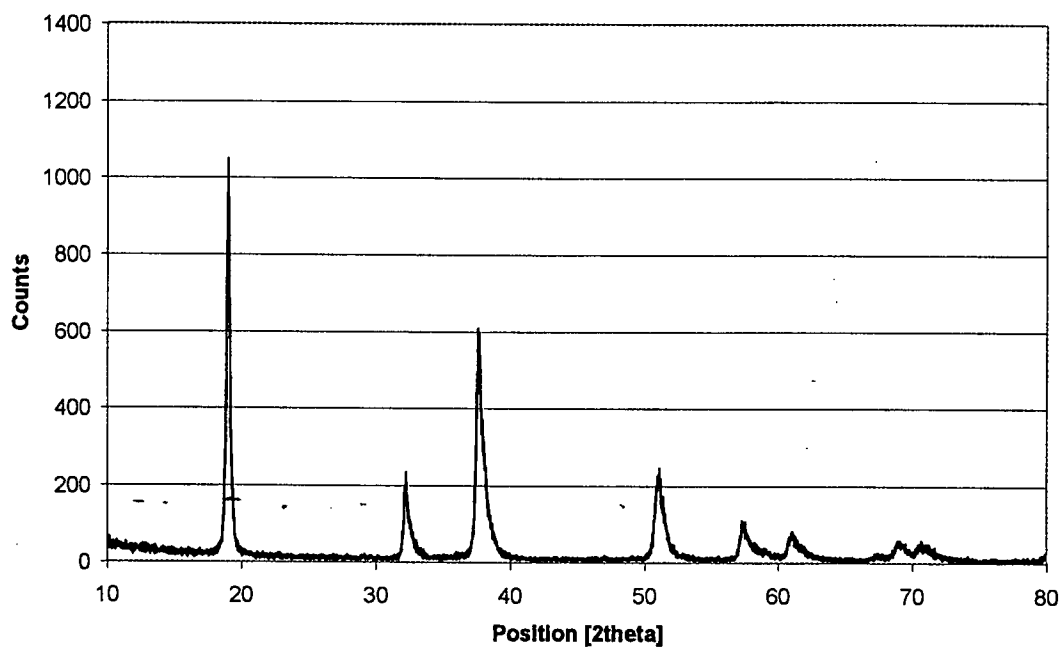


Fig. 5

5

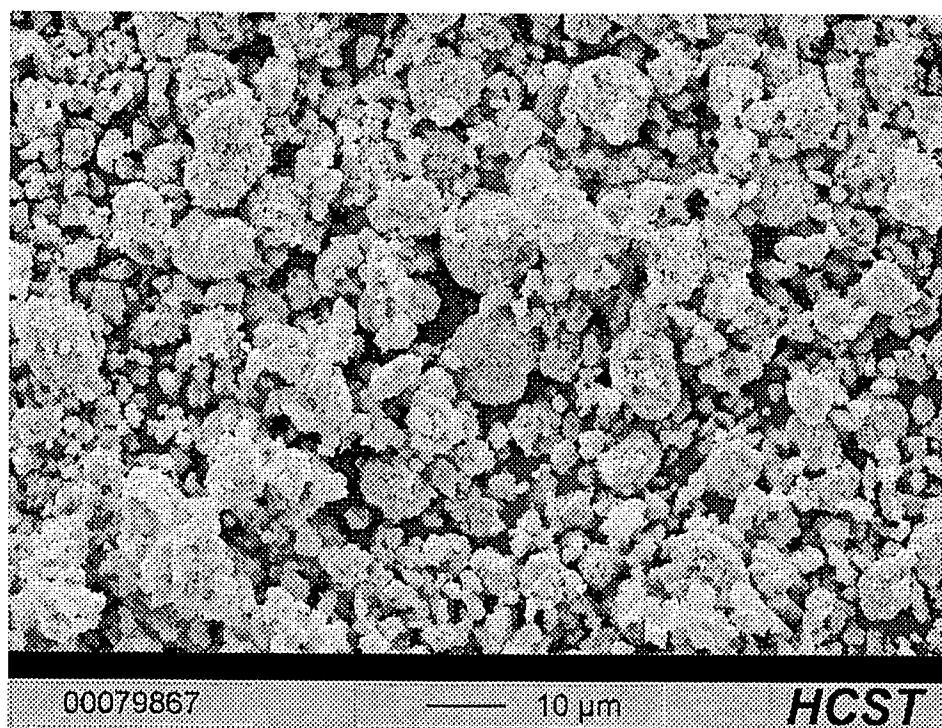


Fig. 6



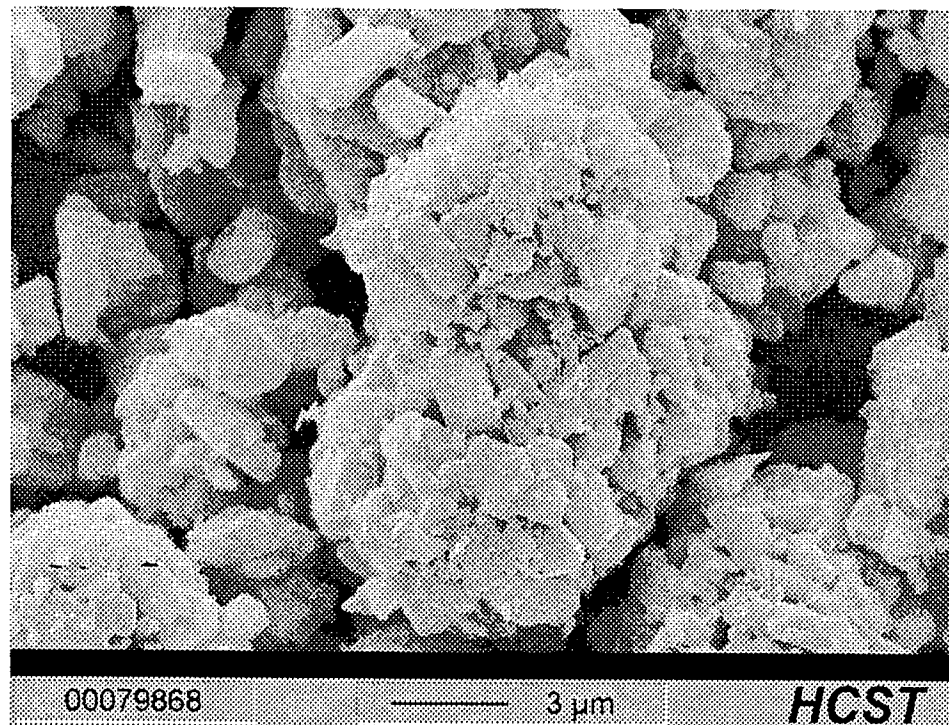


Fig. 7

5

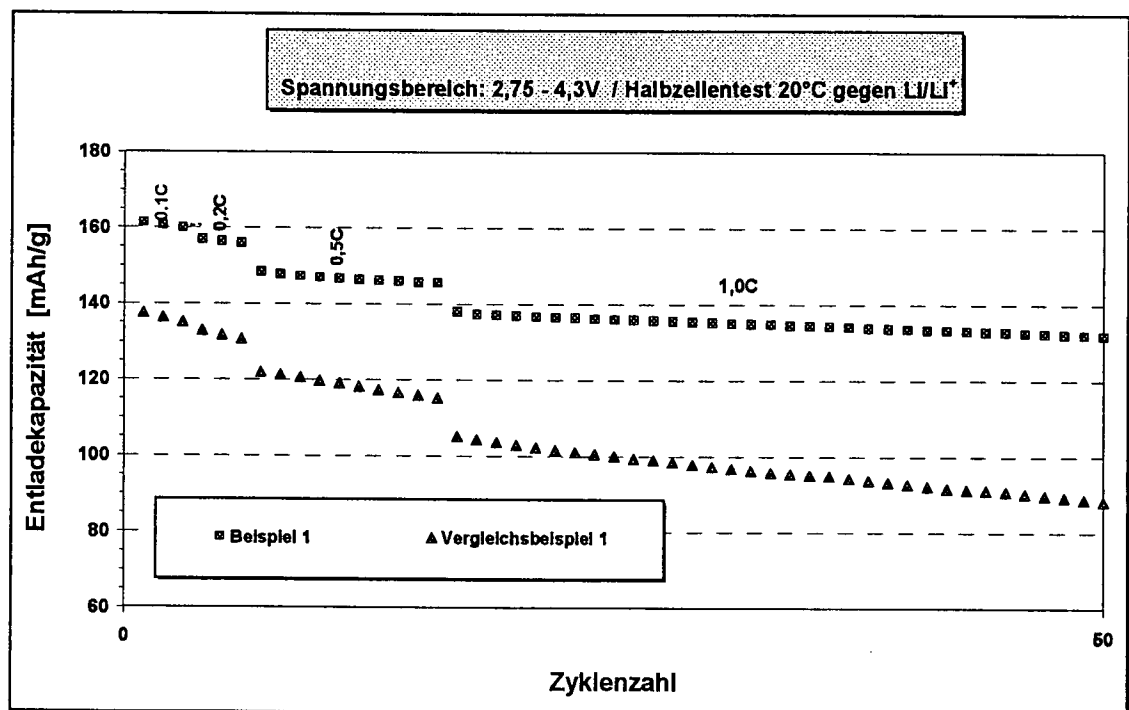


Fig. 8

10

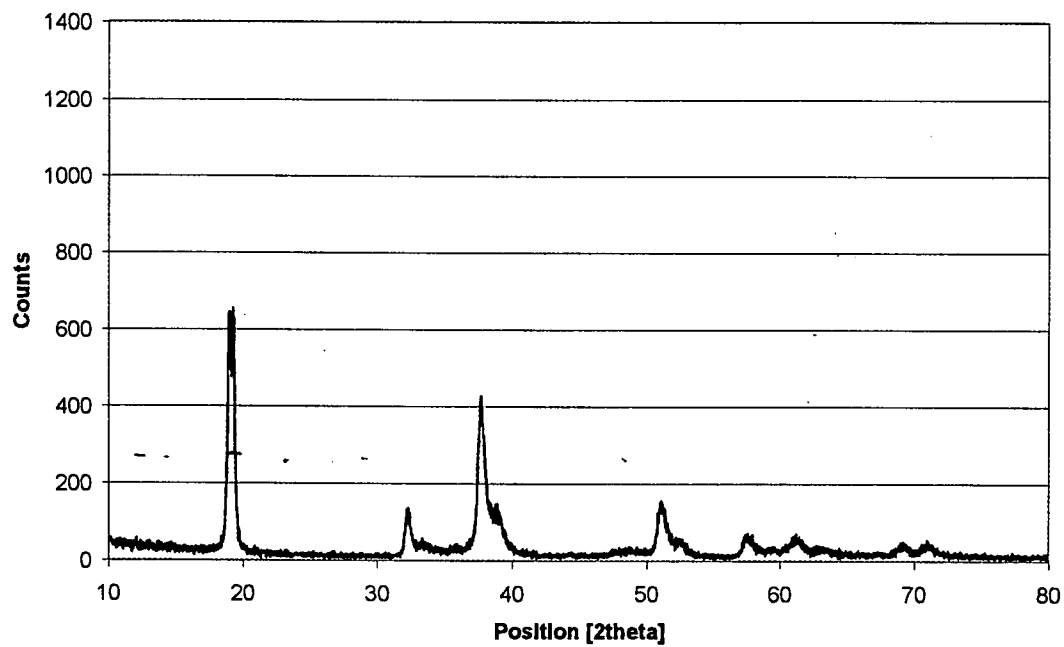


Fig. 9

5

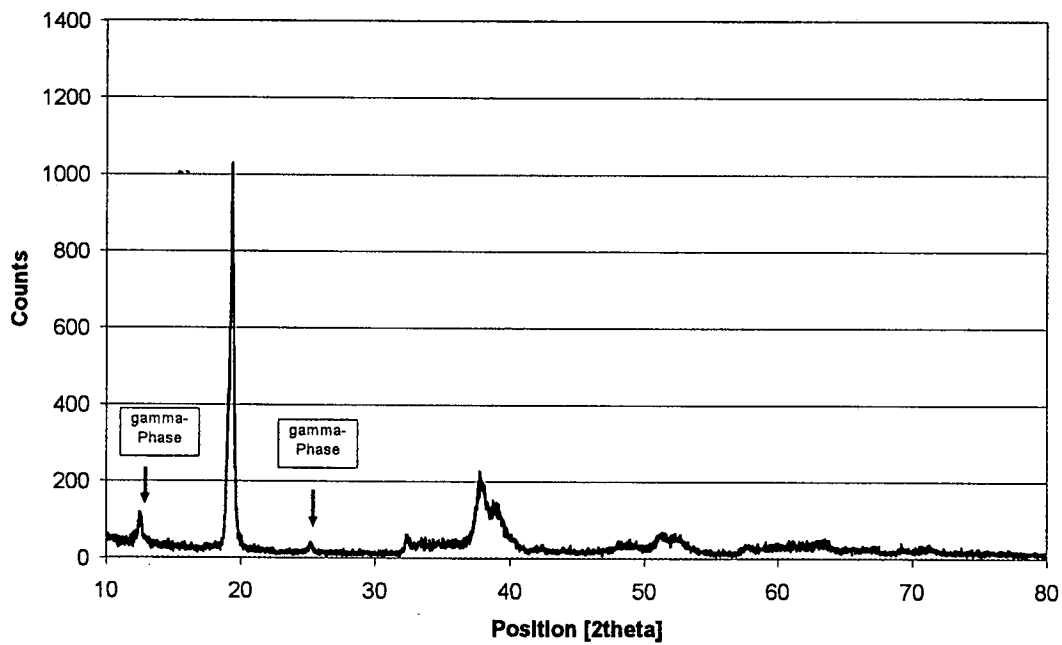


Fig. 10

10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/007816

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. COIG53/00 H01M4/02 H01M10/40 H01M4/48 H01M4/52

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)

COIG HOIM

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, WPI Data, 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 2004/092073 A (SEIMI CHEM KK [JP]; SUHARA MANABU [JP]; MIHARA TAKUYA [JP]; UEDA KOICHI) 28 October 2004 (2004-10-28) cited in the application	1-4, 9-14, 19-37
A		5-8, 15-18
P	-& US 2006/083989 A1 (SUHARA MANABU [JP] ET AL) 20 April 2006 (2006-04-20) paragraphs [0020], [0025], [0028] - [0036], [0043], [0053] - [0055], [0058], [0060]	
A	WO 2004/040677 A (LG CHEMICAL LTD [KR]; PAULSEN JENS-MARTIN [NZ]; LEE KI-YOUNG [KR]; BAE) 13 May 2004 (2004-05-13) pages 17-19; examples 2.1, 3.1	1-37
	----- -/-	



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.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2006

Date of mailing of the international search report

13/11/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Werner, Hakan

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/007816

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/053663 A1 (ITO HIROYUKI [JP] ET AL) 9 May 2002 (2002-05-09) cited in the application the whole document -----	1-37

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/007816

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004092073 A	28-10-2004	CN 1774400 A FI 20041619 A US 2006083989 A1	17-05-2006 14-02-2005 20-04-2006
US 2006083989 A1	20-04-2006	CN 1774400 A FI 20041619 A WO 2004092073 A1	17-05-2006 14-02-2005 28-10-2004
WO 2004040677 A	13-05-2004	AU 2003274784 A1 CN 1708867 A EP 1556915 A1 JP 2006503789 T NZ 520452 A US 2006105239 A1	25-05-2004 14-12-2005 27-07-2005 02-02-2006 24-03-2005 18-05-2006
US 2002053663 A1	09-05-2002	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV. C01G53/00	H01M4/02	H01M10/40 H01M4/48 H01M4/52
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
C01G H01M		
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, WPI Data, 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 2004/092073 A (SEIMI CHEM KK [JP]; SUHARA MANABU [JP]; MIHARA TAKUYA [JP]; UEDA KOICHI) 28. Oktober 2004 (2004-10-28) in der Anmeldung erwähnt	1-4, 9-14, 19-37
A		5-8, 15-18
P	-& US 2006/083989 A1 (SUHARA MANABU [JP] ET AL) 20. April 2006 (2006-04-20) Absätze [0020], [0025], [0028] - [0036], [0043], [0053] - [0055], [0058], [0060]	
A	WO 2004/040677 A (LG CHEMICAL LTD [KR]; PAULSEN JENS-MARTIN [NZ]; LEE KI-YOUNG [KR]; BAE) 13. Mai 2004 (2004-05-13) Seiten 17-19; Beispiele 2.1, 3.1	1-37
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer 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		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
27. Oktober 2006		13/11/2006
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Werner, Hakan

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2002/053663 A1 (ITO HIROYUKI [JP] ET AL) 9. Mai 2002 (2002-05-09) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-37

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/007816

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2004092073	A	28-10-2004	CN	1774400 A	17-05-2006
			FI	20041619 A	14-02-2005
			US	2006083989 A1	20-04-2006
US 2006083989	A1	20-04-2006	CN	1774400 A	17-05-2006
			FI	20041619 A	14-02-2005
			WO	2004092073 A1	28-10-2004
WO 2004040677	A	13-05-2004	AU	2003274784 A1	25-05-2004
			CN	1708867 A	14-12-2005
			EP	1556915 A1	27-07-2005
			JP	2006503789 T	02-02-2006
			NZ	520452 A	24-03-2005
			US	2006105239 A1	18-05-2006
US 2002053663	A1	09-05-2002	KEINE		