(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 07 261 T3** 2016.07.21

(12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 137 598 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 07 261.1**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/26758**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 96 0299.8**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/029331**
(86) PCT-Anmeldetag: **12.11.1999**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **25.05.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.10.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **23.04.2003**
(97) Veröffentlichungstag des geänderten Patents beim EPA: **16.03.2016**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.07.2016**

(51) Int Cl.: ***C01G 51/00*** (2006.01)
C01G 1/00 (2006.01)
H01M 4/52 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:
108360 P **13.11.1998** **US**

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

(73) Patentinhaber:
Umicore, Brussels, BE

(74) Vertreter:
Meissner Bolte Patentanwälte Rechtsanwälte Partnerschaft mbB, 80538 München, DE

(72) Erfinder:
GAO, Yuan, Ocean, US; YAKOVLEVA, Marina, Gastonia, US; WANG, Hugh, H., Brandon, US; ENGEL, John, F., Belmont, US

(54) Bezeichnung: **SCHICHTGITTERSTRUKTUR BESITZENDE LITHIUMHALTIGE METALLOXIDE, DIE FREI VON LOKALEN KUBISCH-SPINELL-ARTIGEN PHASEN SIND, UND HERSTELLUNG DERSELBEN**

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Lithiummetalloxide zur Verwendung als positive Elektrodenmaterialien für Lithium- und Lithium-Ion-Akkumulatoren und Verfahren zur Herstellung von Lithiummetalloxiden.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Lithiummetalloxide der Formel $LiMO_2$, worin M ein Übergangsmetall ist, sind wichtige Materialien für Kathoden (positive Elektroden) für wiederaufladbare Lithium- und Lithium-Ion-Batterien. Beispiele für $LiMO_2$-Verbindungen beinhalten $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ und $LiMnO_2$. Derzeit wird $LiCoO_2$ in den meisten handelsüblichen Lithium- und Lithium-Ion-Batterien als Kathodenmaterial verwendet.

[0003] $LiMO_2$-Verbindungen können unterschiedliche Kristallstrukturen und Phasen aufweisen, sogar innerhalb der gleichen Verbindung. $LiCoO_2$, das bei mehr als 700°C hergestellt ist, hat z. B. eine hexagonale, geschichtete Struktur analog zu α-$NaFeO_2$. $LiCoO_2$, das bei etwa 400°C hergestellt ist, weist jedoch eine kubische, Spinell-artige Struktur analog zu $Li_2Ti_2O_4$ auf. Beide Strukturen haben im wesentlichen die gleiche FCC (kubisch flächenzentrierte) dichtest gepackte Anordnung für Sauerstoff, außer dass die geschichtete Struktur eine kleine Verzerrung senkrecht zu den Schichten aufweist. Daneben unterscheiden sich die beiden Strukturen in der Kationenanordnung.

[0004] Es ist festgestellt worden, dass das kubische, Spinell-artige $LiCoO_2$ in das hexagonale, geschichtete $LiCoO_2$ übergeht, wenn es auf Temperaturen über 700°C erwärmt wird. Daher ist ein Phasenübergang zwischen den beiden Strukturen möglich und die geschichtete Struktur ist nur bei hohen Temperaturen energetisch bevorzugt. Geschichtetes $LiCoO_2$ weist auch eine energetisch bevorzugte Tendenz zum Übergang in das Spinell $LiCo_2O_4$ auf, wenn 50% der Lithiumionen während der elektrochemischen Aufladung aus dem $LiCoO_2$ entfernt werden. Siehe A. van der Ven et al., Phys. Rev. B 58, 2975 (1998) und H. Wang et al., J. Electrochem. Soc., 146, 473 (1999). Das Spinell-artige $LiCoO_2$ und der Spinell $LiCo_2O_4$ haben auch im wesentlichen die gleiche Atomanordnung, außer dass das Lithium sich im Spinell-artigen $LiCoO_2$ an der oktaedrischen Position 16c und im Spinell $LiCo_2O_4$ in der tetraedrischen Position 8a befindet.

[0005] Die Tendenz zum Phasenübergang von hexagonalem, geschichtetem $LiMO_2$ zu kubischem, Spinell-artigem $LiMO_2$ stellt keinen Einzelfall für $LiCoO_2$ dar. Geschichtetes $LiMnO_2$ wird ebenfalls nach nur wenigen Zyklen in einer elektrochemischen Zelle in Spinell-artiges $LiMnO_2$ überführt. Obwohl ein kubisches, Spinell-artiges $LiNiO_2$ experimentell nicht nachgewiesen worden ist, geht $Li_{0,5}NiO_2$ (50% delithiiertes $LiNiO_2$) in der Tat in den Spinell $LiNi_2O_4$ über.

[0006] Es ist festgestellt worden, dass das elektrochemische Verhalten von $LiMO_2$-Verbindungen mit kubischer, Spinell-artiger Struktur besonders schlecht ist, insbesondere im Vergleich zu geschichteten Strukturen. Es ist außerdem auch gefunden worden, dass die bloße Anwesenheit der kubischen, Spinell-artigen Strukturphase innerhalb der geschichteten Phase oder auf der Oberfläche der geschichteten Phase für das Batterieleistung schädlich ist. Insbesondere erschwert die Anwesenheit von kubischen, Spinell-artigen Phasen innerhalb der geschichteten Kristallstruktur die Diffusion von Lithiumionen während der Lade- und Entladezyklen der wiederaufladbaren Lithium- oder Lithium-Ion-Batterie. Da ferner die kubische, Spinell-artige Phase energetisch begünstigt ist und nur kinetische Beschränkungen einen Phasenübergang im großen Umfang verhindern, kann die Anwesenheit von lokalen, kubischen, Spinell-artigen Strukturen als Keim für den Phasenübergang wirken, so dass dieser rasch in der $LiMO_2$-Verbindung auftritt. Daher kann sogar eine geringe Anwesenheit von kubischen, Spinell-artigen Phasen, selbst bei Gehalten, die durch Massenverfahren wie die Pulver-Röntgenbeugung (XRD) nicht nachgewiesen werden können, zu Problemen beim Batteriezyklus führen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt Lithiummetalloxide bereit, die im wesentlichen einphasige Verbindungen mit hexagonalen, geschichteten Kristallstrukturen sind, die im wesentlichen frei von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen sind. Daher haben die Lithiummetalloxide nach der Erfindung ein gleichmäßigeres elektrochemisches Verhalten als Verbindungen nach dem Stand der Technik. Daneben weisen die Lithiummetalloxid-Verbindungen der Erfindung eine gute Strukturstabilität auf und behalten ihre Struktur bei der Zyklenführung. Daher sind die Lithiummetalloxide der Erfindung für wiederaufladbare Lithium- und Lithium-Ion-Akkumulatoren nützlich.

[0008] Die Lithiummetalloxide der Erfindung haben die Formel $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$, worin M Co ist, A ein oder mehrere Dotiermittel ausgewählt aus Ti, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Ge, Sn und Kombinationen davon mit einem mittleren Oxidationszustand N ist, so dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$, $\gamma > 0$ und $\beta + \gamma = 1$, wobei die Verbindung eine im wesentlichen einphasige, hexagonale, geschichtete Kristallstruktur aufweist und im wesentlichen frei von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen ist, wor-

in im Pulver-Röntgenbeugungsspektrum keine Beugungspeaks bei einem kleineren Streuwinkel als dem Beugungspeak, der den Millerschen Indices (003) entspricht, vorliegen, wobei besagte Verbindung erhalten wird durch gleichmäßiges Kühlen der Verbindung von einer Temperatur von mindestens etwa 600°C mit einer Geschwindigkeit zwischen 8°C/min und 140°C/min. Daneben ist das Verhältnis der integrierten Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (110) entspricht, zur integrierten Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (108) entspricht, unter Verwendung der Pulver-Röntgenbeugung vorzugsweise größer als oder gleich 0,7, bevorzugter größer als oder gleich 0,8. Das Verhältnis der integrierten Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (102) entspricht, zur integrierten Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (006) entspricht, unter Verwendung der Pulver-Röntgenbeugung ist vorzugsweise größer als oder gleich 1,0, bevorzugter größer als oder gleich 1,2. Der mittlere Oxidationszustand der Dotiermittel N ist vorzugsweise etwa +3.

[0009] Neben den vorstehend genannten $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$-Verbindungen ist die vorliegende Erfindung auch auf die dilithiierten Formen dieser Verbindungen gerichtet, die sich bei der elektrochemischen Zyklenführung dieser Verbindungen ergeben. Insbesondere beinhaltet die vorliegende Erfindung $Li_{\alpha-X}M_\beta A_\gamma O_2$-Verbindungen, worin $0 \leq x \leq \alpha$, die durch elektrochemisches Entfernen von x Li pro Formeleinheit von einer Verbindung mit der Formel $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$, worin M Co ist, A ein oder mehrere Dotiermittel ausgewählt aus den vorstehend erwähnten Elementen mit einem mittleren Oxidationszustand N ist, so dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$, $\gamma > 0$ und $\beta + \gamma = 1$, abgeleitet sind. Die $Li_{\alpha-X}M_\beta A_\gamma O_2$-Verbindungen sind im wesentlichen einphasige Lithiummetalloxid-Verbindungen mit hexagonalen, geschichteten Kristallstrukturen, die im wesentlichen frei von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen sind.

[0010] Die vorliegende Erfindung beinhaltet ferner Lithium- und Lithium-Ion-Akkumulatoren einschließlich einer positiven Elektrode, umfassend die Verbindung mit der Formel $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ und vorstehend beschrieben. Die $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$-Verbidung, die in der positiven Elektrode verwendet wird, weist im wesentlichen eine einphasige, hexagonale, geschichtete Kristallstruktur auf und ist im wesentlichen frei von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen.

[0011] Die vorliegende Erfindung beinhaltet ferner ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit im wesentlichen einphasiger, hexagonaler, geschichteter Kristallstruktur, die im wesentlichen frei von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen sind. Das Lithiummetalloxid mit der Formel $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ und vorstehend beschrieben wird bei einer Temperatur von mindestens etwa 600°C und vorzugsweise von mehr als 800°C bereitgestellt. Das Lithiummetalloxid wird dann mit einer Geschwindigkeit zwischen 8°C/min und 140°C/min, bevorzugter zwischen 10°C/min und 100°C/min, gekühlt. Das Lithiummetalloxid kann bei einer Temperatur von mindestens etwa 600°C und bevorzugt mehr als 800°C hergestellt werden und dann mit diesen Geschwindigkeiten gekühlt werden oder das Lithiummetalloxid kann vorher hergestellt werden, auf eine Temperatur von mindestens etwa 600°C und vorzugsweise mehr als 800°C erwärmt werden und dann mit diesen Geschwindigkeiten gekühlt werden. Das Lithiummetalloxid wird vorzugsweise gleichmäßig gekühlt, um im ganzen herzustellenden Material Homogenität zu ergeben.

[0012] Diese und andere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden den Fachleuten unter Berücksichtigung der folgenden ausführlichen Beschreibung und der begleitenden Zeichnungen leichter ersichtlich, die beide bevorzugte und alternative Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beschreiben.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0013] **Fig.** 1 ist eine graphische Darstellung, die das Zyklenverhalten zwischen zwei Proben vergleicht (Probe 1 und Probe 2).

[0014] **Fig.** 2 ist eine graphische Darstellung, die das paramagnetische Elektronenresonanz(EPR-)-Spektrum einer Weak-Pitch-Standardprobe mit einem Korrekturfaktor von 1,14 veranschaulicht.

[0015] **Fig.** 3 ist eine graphische Darstellung, die das EPR-Spektrum von Probe 1 veranschaulicht.

[0016] **Fig.** 4 ist eine graphische Darstellung, die das EPR-Spektrum von Probe 2 veranschaulicht.

[0017] **Fig.** 5 ist eine graphische Darstellung, die thermogravimetrische Analyse(TGA)-Kurven für Probe 1 und Probe 2 veranschaulicht.

[0018] **Fig.** 6 ist eine Pulver-Röntgenbeugungsaufnahme für Probe 2 unter Verwendung von Cu-Kα-Strahlung.

[0019] **Fig.** 7 ist eine graphische Darstellung, die das Zyklenverhalten von zwei Proben vergleicht (Probe 3 und Probe 4).

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung

[0020] In der folgenden ausführlichen Beschreibung werden bevorzugte Ausführungsformen ausführlich beschrieben, um die Durchführung der Erfindung zu ermöglichen. Obwohl die Erfindung unter Bezugnahme auf diese speziellen bevorzugten Ausführungsfor-

men beschrieben wird, ist es verständlich, dass die Erfindung nicht auf diese bevorzugten Ausführungsformen beschränkt ist. Ganz im Gegenteil dazu beinhaltet die Erfindung zahlreiche Alternativen, Modifikationen und Äquivalente, wie es aus der Würdigung der folgenden ausführlichen Beschreibung ersichtlich wird.

[0021] Die vorliegende Erfindung ist auf im wesentlichen einphasige Lithiummetalloxid-Verbindungen mit hexagonalen, geschichteten Kristallstrukturen gerichtet, die im wesentlichen frei von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen auf der Oberfläche des Kristalls oder im Kristall sind. Die Lithiummetalloxide der Erfindung haben die Formel $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$, worin M Co ist, A ein oder mehrere Dotiermittel ausgewählt aus Ti, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Ge, Sn und Kombinationen davon mit einem mittleren Oxidationszustand N ist, so dass $+2, 5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$, $\gamma > 0$ und $\beta + \gamma = 1$, wobei die Verbindung eine im wesentlichen einphasige, hexagonale, geschichtete Kristallstruktur aufweist und im wesentlichen frei von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen ist, worin im Pulver-Röntgenbeugungsspektrum keine Beugungspeaks bei einem kleineren Streuwinkel als dem Beugungspeak, der den Millerschen Indices (003) entspricht, vorliegen, wobei besagte Verbindung erhalten wird durch gleichmäßiges Kühlen der Verbindung von einer Temperatur von mindestens etwa 600°C mit einer Geschwindigkeit zwischen 8°C/min und 140°C/min.

[0022] Die Dotiermittel A sind von M verschiedene Elemente, die ausgewählt sind, um einen Oxidationszustand N zu erzeugen, worin $+2,5 \leq N \leq +3,5$ und vorzugsweise N etwa 3. Wie für die Fachleute leicht verständlich basiert der mittlere Oxidationszustand N auf den molaren Mengen der verwendeten Dotiermittel und den Wertigkeiten der eingesetzten Dotiermittel. Wenn es sich z. B. bei den Dotiermitteln um 40% Ti^{4+} und 60% Mg^{2+} auf molarer Basis handelt, wäre der mittlere Oxidationszustand N (0,4)(+4) + (0,6)(+2) = +2,8.

[0023] Wie vorstehend definiert, werden die Dotiermittel A verwendet, um das Übergangsmetall M zu ersetzen, und sie werden nicht verwendet, um die Stelle der Lithiumionen im Lithiummetalloxid einzunehmen, d. h. $\beta = 1 - \gamma$. Daher ist die reversible Kapazität in den Intercalationsverbindungen der Erfindung maximiert. Dotiermittel zum Einsatz in der Erfindung sind Ti, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Ge, Sn und Kombinationen davon. Z. B. kann A gleiche Mengen der Dotiermittel Ti^{4+} und Mg^{2+} enthalten. In den Verbindungen der Erfindung ist γ größer als 0 und bevorzugt weniger als etwa 0,5.

[0024] Die im wesentlichen einphasigen, hexagonalen, geschichteten Strukturen der Verbindungen der Erfindung sind durch ihre Pulver-Röntgenbeugungsaufnahmen charakterisiert. Die $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$-Verbindungen nach der Erfindung haben nach Messung mit Pulver-Röntgenbeugung keine Beugungspeaks bei einem kleineren Streuwinkel als dem Beugungspeak, der den Millerschen Indices (003) entspricht, wodurch gezeigt wird, dass die Verbindungen der Erfindung im wesentlichen eine Phase darstellen. Daneben ist das Verhältnis der integrierten Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (110) entspricht, zur integrierten Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (108) entspricht, unter Verwendung der Pulver-Röntgenbeugung vorzugsweise größer als oder gleich 0,7 und bevorzugter größer als oder gleich 0,8. Das Verhältnis der integrierten Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (102) entspricht, zur integrierten Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (006) entspricht, ist unter Verwendung der Pulver-Röntgenbeugung vorzugsweise größer als oder gleich 1,0 und bevorzugter größer als oder gleich 1,2. Die integrierten Intensitäten für diese Messungen basieren auf der Fläche, die unterhalb der betreffenden Peaks gemessen wird. Alternativ können die Höhen der Peaks verwendet werden, um einen groben Vergleich der integrierten Intensitäten zu liefern, und da die Breiten der Peaks relativ gleichmäßig sind, gleichen sich die Verhältnisse der Peakhöhen etwa den Verhältnissen der integrierten Intensitäten für die beiden zu vergleichenden Peaks.

[0025] Die vorliegende Erfindung beinhaltet ferner ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen mit einer im wesentlichen einphasigen, hexagonalen, geschichteten Kristallstruktur, die im wesentlichen frei von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen ist. Entsprechend diesem Verfahren wird bei einer Temperatur von mindestens etwa 600°C und vorzugsweise von mehr als 800°C ein Lithiummetalloxid mit der Formel $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ und vorstehend beschrieben bereitgestellt. Das Lithiummetalloxid kann bei diesen Temperaturen entweder durch Herstellen des Materials bei diesen Temperaturen oder durch Erwärmen von vorher hergestelltem Material bereitgestellt werden.

[0026] Die Lithiummetalloxid-Verbindungen der Erfindung können durch miteinander Mischen von stöchiometrischen Mengen von Ausgangsverbindungen mit Lithium, M und A hergestellt oder synthetisiert werden, um das gewünschte Molverhältnis für die vorstehend beschriebene Formel $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$ zu ergeben. Die Ausgangsverbindungen (Rohmaterialien) können die reinen Elemente sein, sind aber typischerweise Verbindungen, die diese Elemente enthalten, wie deren Oxide oder Salze. Z. B. handelt es sich bei den Ausgangsverbindungen typischerweise um hydratisierte oder wasserfreie Oxide, Hydroxide, Carbonate, Nitrate, Sulfate, Chloride oder Fluoride, es kann sich aber auch um irgendeine andere geeignete

Ausgangsverbindung handeln, die keine grundlegenden Mängel in der sich ergebenden Lithiummetalloxid-Verbindung hervorruft. Die Elemente für die Lithiummetalloxid-Verbindung können jeweils von gesonderten Ausgangsverbindungen zugeführt werden oder mindestens zwei dieser Elemente können aus den gleichen Ausgangsverbindungen zugeführt werden. Daneben können die Ausgangsverbindungen in jeder gewünschten Reihenfolge gemischt werden.

[0027] Obwohl die Lithiummetalloxid-Verbindungen vorzugsweise durch Festkörperreaktionen hergestellt werden, kann es vorteilhaft sein, die Rohmaterialien unter Einsatz von Naßchemie, wie Sol-Gel-Reaktionen oder Sprühtrocknungstechniken, allein oder in Kombination mit Festkörperreaktionen, umzusetzen. Z. B. können die Ausgangsverbindungen, die M und A umfassen, als eine Lösung in einem Lösungsmittel wie Wasser hergestellt werden und M und A können aus der Lösung als innig gemischte Verbindung wie ein Hydroxid ausfallen. Die Mischverbindung kann dann mit einer Lithium-Ausgangsverbindung gemischt werden. Die Reaktionsmischung kann auch hergestellt werden durch Suspendieren von Ausgangsverbindungen in einer Lösung von anderen Ausgangsverbindungen und Sprühtrocknung der sich ergebenden Aufschlämmung, um eine innige Mischung zu erhalten. Typischerweise variiert die Auswahl der Reaktionsverfahren in Abhängigkeit von den verwendeten Rohmaterialien und dem gewünschten Endprodukt.

[0028] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform des Verfahrens wird das Lithiummetalloxid unter Verwendung einer Lithium-Ausgangsverbindung und einer Cobalt-Ausgangsverbindung hergestellt. Insbesondere wird die bevorzugte Lithium-Ausgangsverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li_2CO_3 und LiOH und die bevorzugte Cobalt-Ausgangsverbindung wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co_3O_4 und $Co(OH)_2$.

[0029] Die einmal hergestellte Mischung kann umgesetzt werden, um das Lithiummetalloxid zu bilden. Vorzugsweise wird die Mischung durch Brennen der Mischung bei einer Temperatur zwischen 600°C und 1.000°C über einen ausreichenden Zeitraum umgesetzt, um die Lithiummetalloxid-Verbindung einphasig herzustellen. Die Mischung wird im allgemeinen für insgesamt zwischen etwa 4 und 48 h in einem oder mehreren Brennschritten gebrannt. Jede geeignete Vorrichtung kann zum Brennen der Mischung verwendet werden, wie ein Drehofen, ein ortsfester Ofen oder ein Tunnelofen, die die Ausgangsverbindungen gleichmäßig erwärmt, um das Lithiummetalloxid herzustellen.

[0030] Sobald das Lithiummetalloxid die Herstellungsendtemperatur erreicht hat oder nachdem vorher hergestelltes Lithiummetalloxid erneut erwärmt worden ist, wird das Lithiummetalloxid mit einer Geschwindigkeit zwischen 8°C/min und 140°C/min und bevorzugter zwischen 10°C/min und 100°C/min abgekühlt. Es ist festgestellt worden, dass das Abkühlen mit einer Geschwindigkeit von mehr als 140°C/min zu einer Struktur mit hoher Kristallspannung und -verformung führt, die nicht die Festigkeit von Lithiummetalloxiden aufweist, die mit einer Geschwindigkeit zwischen 8°C/min und 140°C/min abgekühlt wurden. Außerdem ist festgestellt worden, dass das Abkühlen mit einer Geschwindigkeit von weniger als 8°C/min zur Bildung von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen auf der Oberfläche des Kristalls oder im Kristall und somit zu einem verringerten elektrochemischen Leistungsvermögen führt. Mit den Lithiummetalloxiden der Erfindung induziert das Fehlen von lokalen Heterostrukturphasen, z. B. kubischen, Spinell-artigen Phasen, im Kristall und auf der Kristalloberfläche keinen weiteren Phasenübergang, der die Diffusion der Li^+-Ionen während der Lade- und Entladezyklen behindert. Auf diese Weise haben die hexagonalen, geschichteten Verbindungen der Erfindung ein besseres und stetigeres elektrochemisches Verhalten als Verbindungen nach dem Stand der Technik, die mit kleineren Geschwindigkeiten abgekühlt werden.

[0031] Das Lithiummetalloxid wird nach der Erfindung gleichmäßig abgekühlt (abgeschreckt). Insbesondere wird das Lithiummetalloxid-Material vorzugsweise bei nahezu der gleichen Geschwindigkeit abgekühlt. Z. B. sollte die Variation zwischen der mittleren Abkühlungsgeschwindigkeit und der Abkühlungsgeschwindigkeit für irgendeinen bestimmten Bereich des Materials weniger als etwa 10% betragen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann ein gleichmäßiges Abkühlen unter Verwendung eines Drehofens oder eines ortsfesten Ofens oder eines Tunnelofens mit geringeren Betttiefen bewerkstelligt werden. Das gleichmäßig abgekühlte Material, das nach der Erfindung hergestellt ist, weist eine größere Homogenität und eine geringere Varianz in den Materialeigenschaften auf als ein Material, das nicht gleichmäßig abgekühlt wird.

[0032] Die vorliegende Erfindung beinhaltet ferner Lithium- und Lithium-Ion-Akkumulatoren, die eine positive Elektrode beinhalten, die die Lithiummetalloxide der Erfindung umfassen. Typischerweise wird die Lithiummetalloxid-Verbindung der Erfindung mit einem Kohlenstoff-haltigen Material und einem Bindemittelpolymer kombiniert, um eine Kathode zu bilden. Bei der negativen Elektrode der Lithiumbatterie kann es sich um Lithiummetall oder Legierungen oder irgendein Material, das in der Lage ist, bei einem elektrochemischen Potential relativ zum Lithiummetall zwischen etwa 0,0 V und 0,7 V reversibel zu lithiieren und zu delithiieren, handeln. Beispiele für negative Elektrodenmaterialien beinhalten Kohlenstoff-hal-

tige Materialien mit H, B, Si und Sn, Zinnoxide, Zinn-Silicium-Oxide und Zinnlegierungskomposite. Die negative Elektrode ist von dem positiven Elektrodenmaterial in der Zelle unter Verwendung eines elektronischen Isoliertrennelements getrennt. Die elektrochemische Zelle beinhaltet ferner einen Elektrolyten. Bei dem Elektrolyten kann es sich um eine nicht-wässrige Flüssigkeit, ein Gel oder einen Feststoff handeln und er umfasst vorzugsweise ein Lithiumsalz, z. B. $LiPF_6$. Elektrochemische Zellen unter Verwendung der Lithiummetalloxid-Verbindungen der Erfindung als positivem Elektrodenmaterial können für den Gebrauch in tragbaren elektronischen Geräten, wie Handys, Camcordern und Laptop-Computern, und in Hochleistungsanwendungen, wie für Elektrofahrzeuge und elektrische Hybridfahrzeuge, kombiniert werden.

[0033] Die Lithiummetalloxid-Verbindungen der Erfindung ermöglichen es, dass die Lithiumionen sowohl während der Lade- als auch der Entladezyklen der Batterie rasch diffundieren. Beim Entladezyklus für diese Lithiummetalloxide, wobei x Li pro Formeleinheit elektrochemisch entfernt werden, nimmt das Lithiummetalloxid insbesondere die Formel $Li_{\alpha-x}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ an, worin $0 \leq x \leq \alpha$.

[0034] Es ist festgestellt worden, dass die Lithiummetalloxid-Verbindungen der Erfindung eine gute anfängliche spezifische Kapazität und eine gute Zyklenfestigkeit aufweisen, wie es in der Technik gewünscht wird. Z. B. beträgt die anfängliche spezifische Kapazität von $LiCoO_2$ mehr als 140 mAh/g und bevorzugter mehr als 150 mAh/g. Außerdem beträgt der Kapazitätsverlust über 100 Zyklen für die Lithiummetalloxide der Erfindung weniger als 25% und vorzugsweise weniger als 20% bei einem konstanten Strom von C/3 (3 h für die vollständige Ladung oder Entladung), wenn die Zyklen zwischen 3,0 und 4,3 V gegen Lithium gefahren werden.

Beispiel 1 (nicht gemäß der Erfindung)

[0035] Eine handelsübliche $LiCoO_2$-Probe (Probe 1) wurde 1 h auf 950°C erwärmt und dann zum Abschrecken abgekühlt, indem die Probe direkt aus der heißen Zone genommen und die Probe auf einem Edelstahltiegel bei Raumtemperatur verteilt wurde. Die Kühlzeit wurde auf etwa 10 min von 950°C auf Raumtemperatur abgeschätzt. Probe 1 und die abgeschreckte Probe (Probe 2) wurden als positive Elektrodenmaterialien für unterschiedliche elektrochemische Zellen verwendet, wobei für jede Zelle eine Coin-Zell-Anordnung mit Li-Metall als negativer Elektrode verwendet wurde. Eine Coin-Zell-Vorrichtung NRC 2325 und Trennelemente Celgard 3501 wurden verwendet. Der Elektrolyt war 1 M $LiPF_6$ in einer 50:50-Mischung der Lösungsmittel Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat. Die positive Elektrode bestand aus 85% aktivem Material (bezogen auf das Gewicht), 10% Super S® Ruß und 5% Polyvinylidenfluorid (PVDF) als Bindemittelpolymer, aufgetragen auf Aluminiumfolie. Die Zyklentests wurden zwischen 3,0 und 4,3 V mit einem konstanten Strom von C/3 (3 h für eine vollständige Aufladung oder Entladung) sowohl für die Aufladung als auch für die Entladung durchgeführt.

[0036] **Fig.** 1 vergleicht das Zyklenverhalten von Probe 1 und Probe 2. Wie in **Fig.** 1 gezeigt, behält Probe 2 mehr Kapazität beim Kreisprozess als Probe 1 und weist gegenüber Probe 1 ein stark verbessertes Zyklenverhalten auf.

[0037] Daneben wurden paramagnetische Elektronenresonanz(EPR)-Spektren von Probe 1 und Probe 2 mit einem Bruker Instruments EMX-System erhalten. Der Sweep des Magnetfelds erfolgte von 100 bis 5.100 Gauss und die Mikrowellenfrequenz war bei 9,85 GHz fixiert. Ein Weak-Pitch-Standard von Bruker Instruments (0,0035% Pitch in KCl) mit einem Korrekturfaktor von 1,14 wurde zur Kalibrierung der Intensität eingesetzt. **Fig.** 2 zeigt das EPR-Spektrum von diesem Standard. Die Intensität des Kohlenstoffsignals von diesem Standard, wie in **Fig.** 2 gezeigt, ist als 1,14 Standard-Weak-Pitch-Einheiten definiert.

[0038] Die $LiCoO_2$-Proben (Probe 1 und Probe 2) wurden zur Messung direkt in EPR-Röhrchen ohne Verdünnung gepackt. Die sich ergebenden EPR-Spektren der Proben 1 und 2 sind in den **Fig.** 3 bzw. **Fig.** 4 gezeigt. Das scharfe Signal sowohl in **Fig.** 3 als auch in **Fig.** 4 bei etwa g = 2,14 liegt an Nickelverunreinigungen. Das breite Signal von etwa g = 14 bis etwa g = 2,5 in **Fig.** 4 kommt von High-Spin-Cobalt, das für $LiCoO_2$ charakteristisch ist.

[0039] Eine thermogravimetrische Analyse (TGA) der Proben 1 und 2 wurde ebenfalls durchgeführt. Wie in **Fig.** 5 gezeigt, weisen weder Probe 1 noch Probe 2 einen signifikanten Gewichtsverlust im Bereich von 650 bis 900°C auf.

[0040] Die Probe 2 wurde ferner mit Pulver-Röntgenbeugung mit Cu-Kα-Strahlung untersucht, um zu bestimmen, ob dieses Material eine im wesentlichen einphasige, hexagonale, geschichtete Struktur aufwies. Wie in **Fig.** 6 gezeigt hat die Probe 2 ein Verhältnis von integrierter Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (110) entspricht, zu integrierter Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (108) entspricht, unter Verwendung der Pulver-Röntgenbeugung von größer als oder gleich 0,7, ein Verhältnis von integrierter Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (102) entspricht, zur integrierten Intensität des Beugungspeaks, der den Millerschen Indices (006) entspricht, unter Verwendung der Pulver-Röntgenbeugung von größer als oder gleich 1,0 und keine Beugungspeaks unter Verwendung von Pulver-Röntgenbeugung bei einem kleineren Streuwinkel als dem

Beugungspeak, der den Millerschen Indices (003) entspricht.

Beispiel 2 (nicht gemäß der Erfindung)

[0041] Stöchiometrische Mengen von Li_2CO_3 und Co_3O_4 wurden gemischt und dann mit einer Geschwindigkeit von 3,75°C/min von Raumtemperatur auf 950°C erwärmt, 5 h bei 950°C gehalten und dann auf Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von etwa 3,7°C/min abgekühlt (Gesamtkühlzeit ein wenig mehr als 4 h). Die sich ergebende Verbindung ist Probe 3.

[0042] Stöchiometrische Mengen von Li_2CO_3 und Co_3O_4 wurden gemischt und dann mit einer Geschwindigkeit von 3,75°C/min von Raumtemperatur auf 950°C erwärmt, 5 h bei 950°C gehalten und dann auf Raumtemperatur mit einer Geschwindigkeit von etwa 8°C/min abgekühlt (Gesamtkühlzeit gerade unter 2 h). Die sich ergebende Verbindung ist Probe 4.

[0043] Die Proben 3 und 4 wurden auf ihr Zyklenverhalten nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren geprüft. **Fig.** 7 vergleicht das Zyklenverhalten von Probe 3 und Probe 4. Wie in **Fig.** 7 gezeigt weist die nach der Erfindung hergestellte Probe 4 ein besseres Zyklenverhalten als Probe 3 auf.

Patentansprüche

1. Lithiummetalloxid-Verbindung mit der Formel $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$, worin M Co ist, A ein oder mehrere Dotiermittel ausgewählt aus Ti, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Ge, Sn und Kombinationen davon mit einem mittleren Oxidationszustand N darstellt derart, dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$, $\gamma > 0$ und $\beta + \gamma = 1$, wobei die Verbindung eine im wesentlichen einphasige, hexagonale, geschichtete Kristallstruktur aufweist und im wesentlichen frei von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen ist, worin im Pulver-Röntgenbeugungsspektrum keine Beugungspeaks bei einem kleineren Streuwinkel als dem Beugungspeak, der den Millerschen Indices (003) entspricht, vorliegen, wobei besagte Verbindung erhalten wird durch gleichmäßiges Kühlen der Verbindung von einer Temperatur von mindestens etwa 600°C mit einer Geschwindigkeit zwischen 8°C/min und 140°C/min.

2. Lithiummetalloxid-Verbindung mit der Formel $Li_{\alpha-x} M_\beta A_\gamma O_2$, worin M, A, α, β und γ wie in Anspruch 1 definiert sind und $0 \leq x \leq \alpha$, wobei die Verbindung durch elektrochemisches Entfernen von x Li pro Formeleinheit von einer Verbindung gemäß Anspruch 1 abgeleitet ist.

3. Verbindung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Verhältnis der integrierten Intensität des den Millerschen Indices (110) entsprechenden Beugungspeaks zur integrierten Intensität des den Millerschen Indices (108) entsprechenden Beugungspeaks bei Anwendung einer Pulver-Röntgenbeugung größer als oder gleich 0,7 ist.

4. Verbindung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Verhältnis der integrierten Intensität des den Millerschen Indices (110) entsprechenden Beugungspeaks zur integrierten Intensität des den Millerschen Indices (108) entsprechenden Beugungspeaks bei Anwendung einer Pulver-Röntgenbeugung größer als oder gleich 0,8 ist.

5. Verbindung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Verhältnis der integrierten Intensität des den Millerschen Indices (102) entsprechenden Beugungspeaks zur integrierten Intensität des den Millerschen Indices (006) entsprechenden Beugungspeaks bei Anwendung einer Pulver-Röntgenbeugung größer als oder gleich 1,0 ist.

6. Verbindung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, worin das Verhältnis der integrierten Intensität des den Millerschen Indices (102) entsprechenden Beugungspeaks zur integrierten Intensität des den Millerschen Indices (006) entsprechenden Beugungspeaks bei Anwendung einer Pulver-Röntgenbeugung größer als oder gleich 1,2 ist.

7. Verbindung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, worin der mittlere Oxidationszustand N der Dotiermittel etwa +3 beträgt.

8. Lithium- oder Lithium-Ion-Akkumulator einschließlich einer positiven Elektrode umfassend die Verbindung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche.

9. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach Anspruch 1, wobei das Verfahren die Schritte des Bereitstellens eines Lithiummetalloxids mit der Formel $Li_\alpha M_\beta A_\gamma O_2$, worin M Co ist und A ein oder mehrere Dotiermittel ausgewählt aus Ti, Zr, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Ge, Sn und Kombinationen davon mit einem mittleren Oxidationszustand N darstellt derart, dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$, $\gamma > 0$ und $\beta + \gamma = 1$, bei einer Temperatur von mindestens etwa 600°C und des gleichmäßigen Abkühlens der Verbindung mit einer Geschwindigkeit zwischen 8°C/min und 140°C/min umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 9, worin der Kühlschritt das Abkühlen der Verbindung mit einer Geschwindigkeit von mehr als 10°C/min umfasst.

11. Verfahren nach Anspruch 9, worin der Kühlschritt das Abkühlen der Verbindung mit einer Geschwindigkeit zwischen 10°C/min und 90°C/min umfasst.

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 11, worin der Bereitstellungsschritt die Bereitstellung der Verbindung $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ bei einer Temperatur von mindestens etwa 800°C umfasst.

13. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 12, worin der Bereitstellungsschritt das Synthetisieren der Verbindung $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ bei einer Temperatur von mindestens etwa 600°C umfasst.

14. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 9 bis 12, worin der Bereitstellungsschritt das Erwärmen einer vorher hergestellten Verbindung $Li_{\alpha}M_{\beta}A_{\gamma}O_2$ auf eine Temperatur von mindestens etwa 600°C umfasst.

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

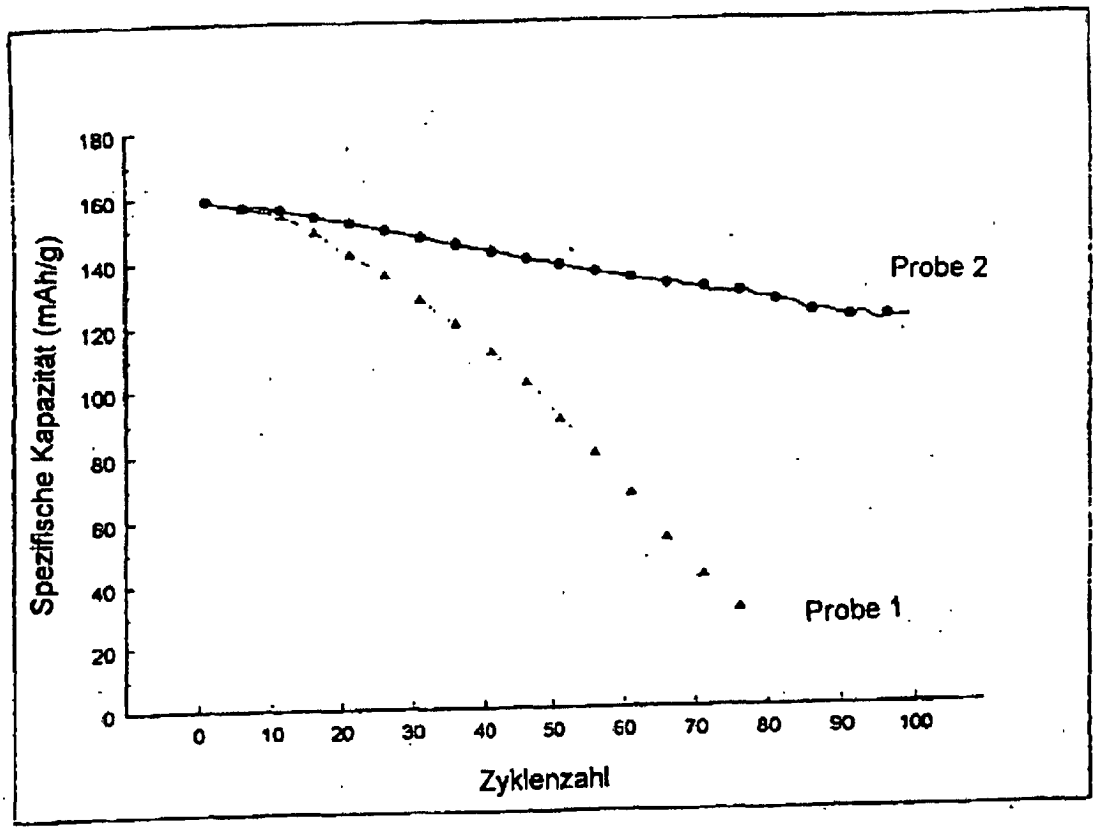


FIG. 1

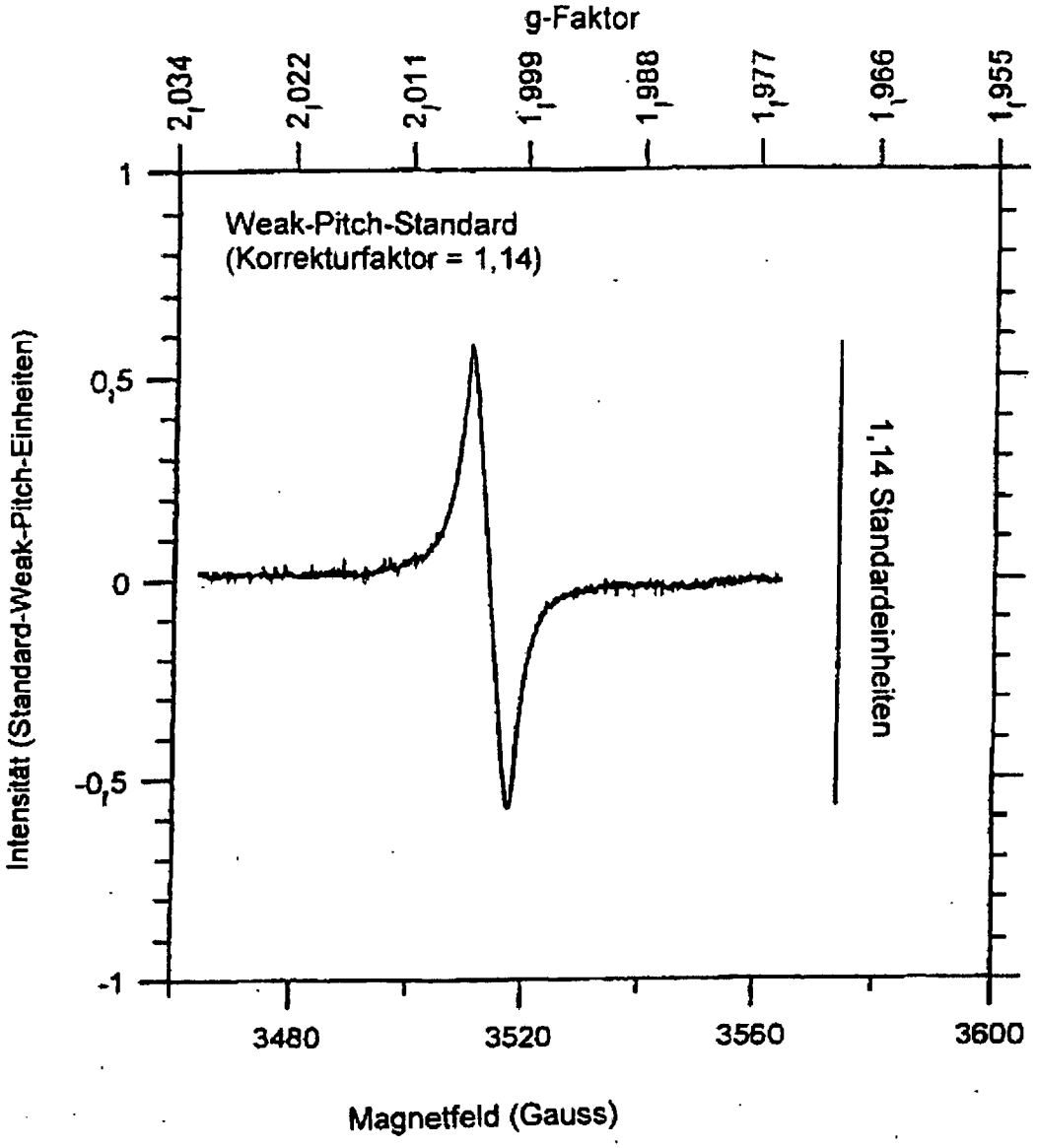

g-Faktor
2,034
2,022
2,011
1,999
1,988
1,977
1,969
1,955
1
0,5
0
-0,5
-1
Weak-Pitch-Standard
(Korrekturfaktor = 1,14)
1,14 Standardeinheiten
Intensität (Standard-Weak-Pitch-Einheiten)
3480
3520
3560
3600
Magnetfeld (Gauss)

FIG. 2

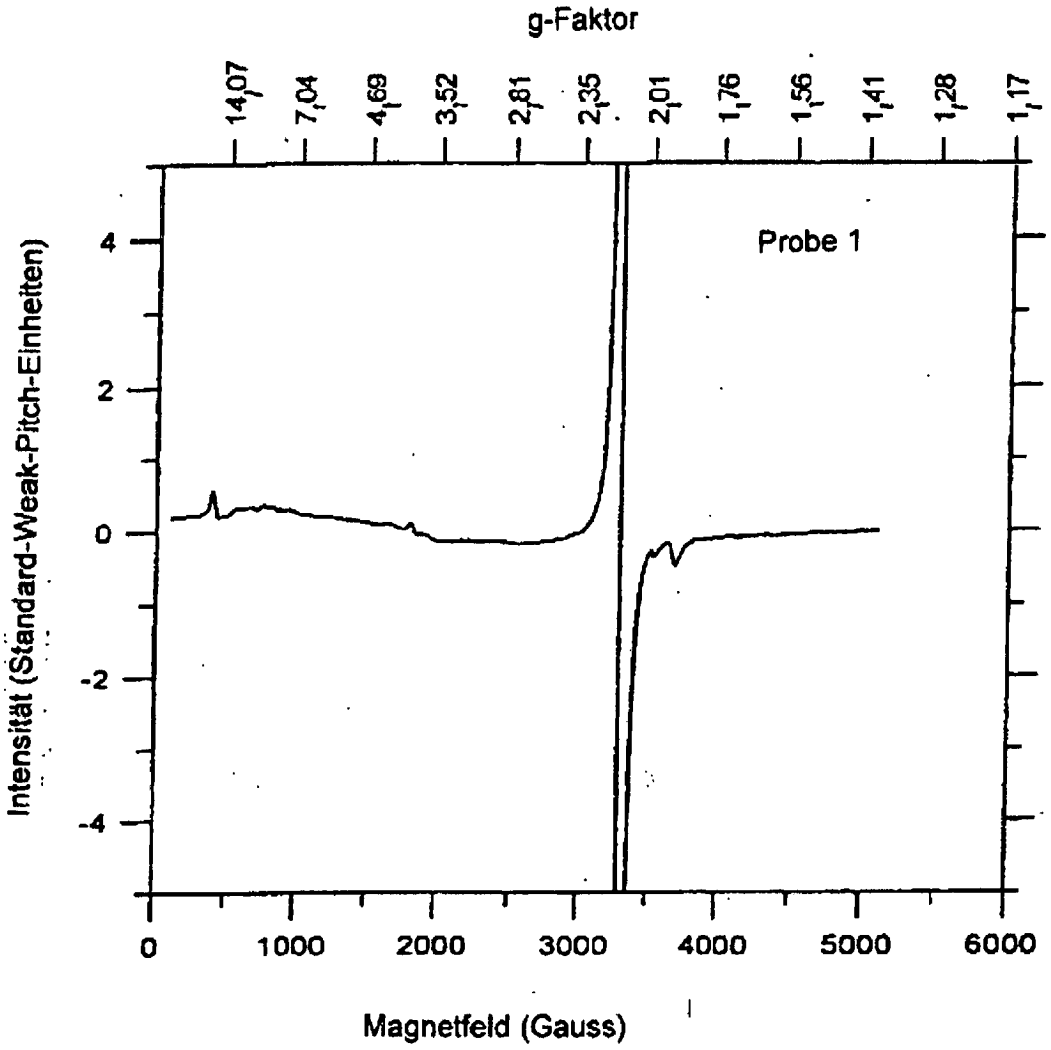

g-Faktor
14,07
7,04
4,69
3,52
2,81
2,35
2,01
1,76
1,56
1,41
1,28
1,17
Probe 1
Intensität (Standard-Weak-Pitch-Einheiten)
4
2
0
-2
-4
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
Magnetfeld (Gauss)

FIG. 3

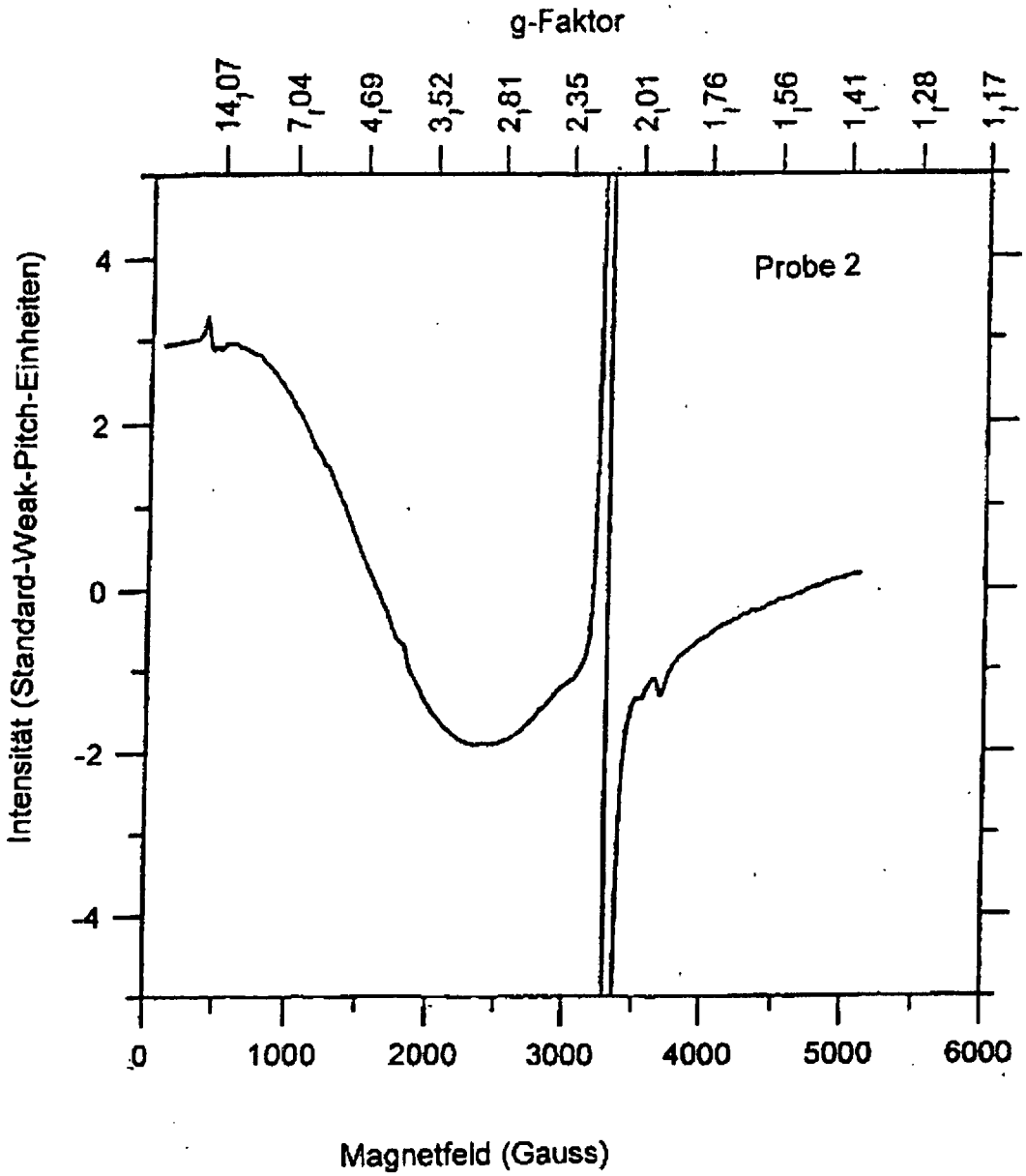

g-Faktor
14,07
7,04
4,69
3,52
2,81
2,35
2,01
1,76
1,56
1,41
1,28
1,17
Probe 2
Intensität (Standard-Weak-Pitch-Einheiten)
4
2
0
-2
-4
0
1000
2000
3000
4000
5000
6000
Magnetfeld (Gauss)

FIG. 4

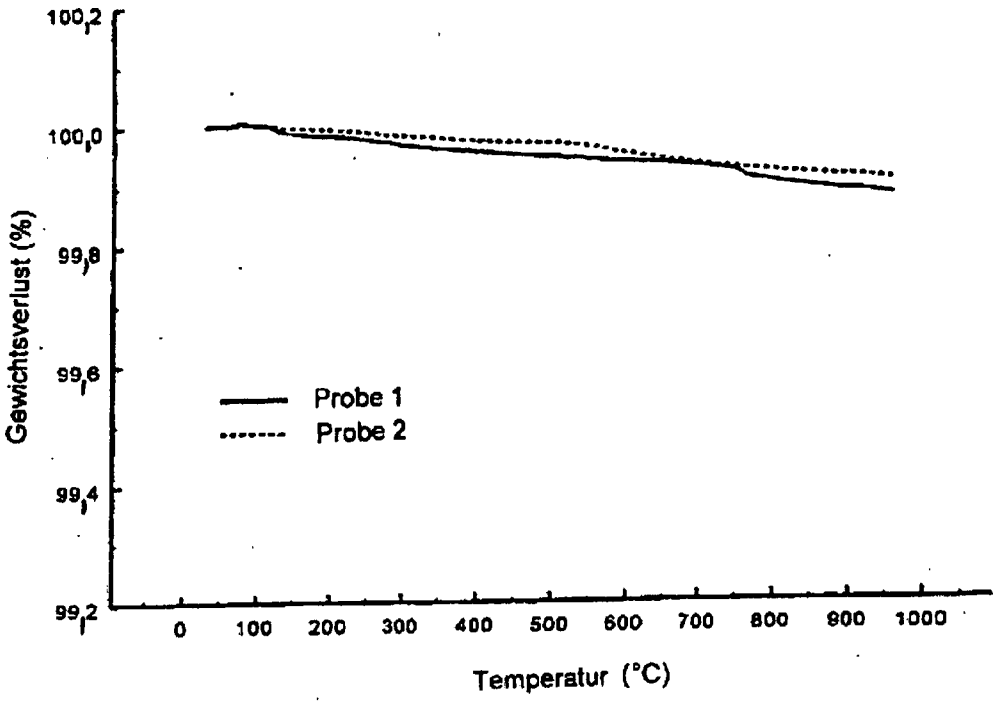
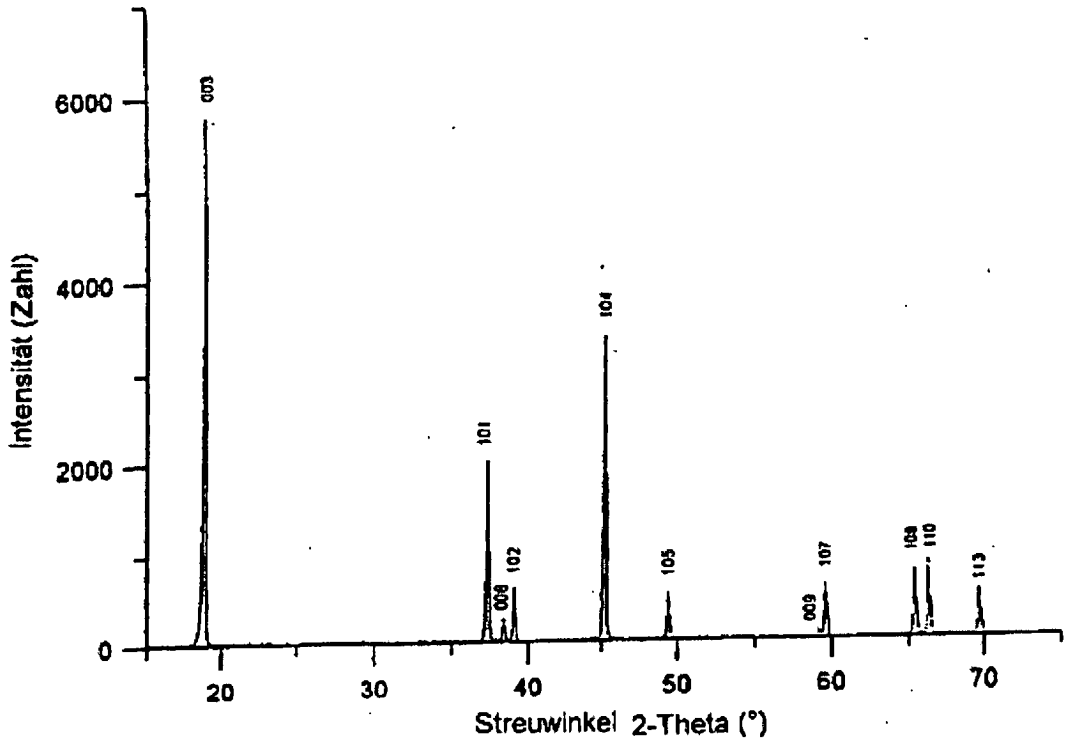

100,2
100,0
99,8
99,6
99,4
99,2
Gewichtsverlust (%)
Probe 1
Probe 2
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Temperatur (°C)

FIG. 5



XRD-Aufnahme von Probe 2 gemessen mit Cu-Kα-Strahlung. Millersche Indices an jedem Peak angegeben

FIG. 6

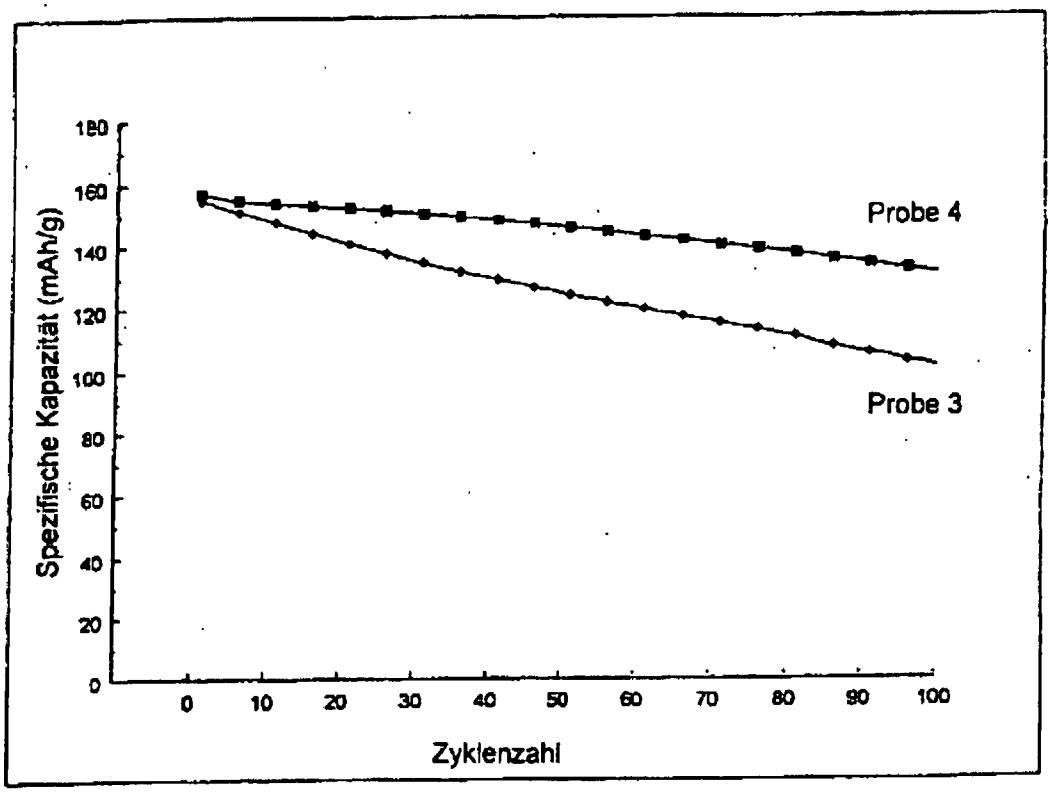

Spezifische Kapazität (mAh/g)
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Zyklenzahl
Probe 4
Probe 3

FIG. 7