



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 07 261 T2 2004.04.08**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 137 598 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 07 261.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/26758**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 960 299.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/29331**

(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**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.04.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C01G 51/00**
C01G 1/00, H01M 4/52

(30) Unionspriorität:

108360 P 13.11.1998 US

(73) Patentinhaber:

FMC Corp., Philadelphia, Pa., US

(74) Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE

(72) Erfinder:

GAO, Yuan, Ocean, US; YAKOVLEVA, Marina, Gastonia, US; WANG, H., Hugh, Brandon, US; ENGEL, F., John, Belmont, US

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

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

Beschreibung**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 $\alpha\text{-NaFeO}_2$. LiCoO_2 , das bei etwa 400°C hergestellt ist, weist jedoch eine kubische, Spinell-artige Struktur analog zu $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ auf. Beide Strukturen haben im wesentlichen die gleiche kubisch flächenzentrierte (FCC) 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 N. 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 kubisches, Spinell-artiges LiNiO_2 experimentell nicht

nachgewiesen worden ist, geht $\text{Li}_{0.5}\text{NiO}_2$ (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 Batterie-Leistung 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 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 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{A}_\gamma\text{O}_2$, worin M ein oder mehrere Übergangsmetalle ist, A ein oder mehrere Dotiermittel mit einem mittleren Oxidationszustand N ist, so dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq a \leq 1,10$ und $\beta + \gamma = 1$. Nach Messung durch Pulver-Röntgenbeugung weisen die $\text{Li}_a\text{M}_b\text{A}_\gamma\text{O}_2$ -Verbindungen nach der Erfindung vorzugsweise keine Beugungspeaks bei einem kleineren Streuwinkel als dem Beugungsspeak auf, der den Millerschen Indices (003) entspricht. Daneben ist das Verhältnis der integrierten Intensität des Beugungsspeaks, der den Millerschen Indices (110) entspricht, zur integrierten Intensität des Beugungsspeaks, der den Millerschen Indices (108) entspricht, unter Verwendung der Pulver-Röntgenbeugung vor-

zugsweise 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] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ Verbindung LiCoO_2 . Nach Messung durch elektronenparamagnetische Resonanz weisen die LiCoO_2 -Verbindungen der Erfindung typischerweise eine Intensitätsänderung vom Peak bei etwa $g = 12$ zum Tal bei etwa $g = 3$ von mehr als 1 Standard-Weak-Pitch-Einheit und noch typischer von mehr als 2 Standard-Weak-Pitch-Einheiten auf.

[0010] Neben den vorstehend genannten $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ -Verbindungen ist die vorliegende Erfindung auch auf die dilithiierten Formen dieser Verbindungen gerichtet, die sich bei der elektrochemischen Zyklisierung dieser Verbindungen ergeben.

[0011] Insbesondere beinhaltet die vorliegende Erfindung $\text{Li}_{\alpha-x}\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ -Verbindungen, worin $0 \leq x \leq \alpha$, die durch elektrochemisches Entfernen von x Li pro Formeleinheit von einer Verbindung mit der Formel $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$, worin M ein oder mehrere Übergangsmetalle ist, A ein oder mehrere Dotiermittel mit einem mittleren Oxidationszustand N ist, so dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$ und $\beta + \gamma = 1$, abgeleitet sind. Die $\text{Li}_{\alpha-x}\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ -Verbindungen sind im wesentlichen einphasige Lithiummetalloxid-Verbindungen mit hexagonalen, geschichteten Kristallstrukturen, die im wesentlichen frei von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen sind.

[0012] Die vorliegende Erfindung beinhaltet ferner Lithium- und Lithium-Ion-Akkumulatoren einschließlich einer positiven Elektrode, umfassend eine Verbindung mit der Formel $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$, worin M ein oder mehrere Übergangsmetalle ist, A ein oder mehrere Dotiermittel mit einem mittleren Oxidationszustand N ist, so dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$ und $\beta + \gamma = 1$. Die $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ -Verbindung, 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.

[0013] 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. Ein Lithiummetalloxid mit der Formel $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$, worin M ein oder mehrere Übergangsmetalle ist, A ein oder mehrere Dotiermittel mit einem mittleren Oxidationszustand N ist, so dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$ und $\beta + \gamma = 1$, wird bei einer Temperatur von mindestens etwa 600°C und vorzugsweise von mehr als 800°C bereitgestellt. Das Lithiumme-

talloxid wird dann mit einer Geschwindigkeit von mehr als 8°C/min, vorzugsweise zwischen 8°C/min und 140°C/min und bevorzugter zwischen 10°C/min und 100°C/min bereitgestellt. 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.

[0014] In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung ist die $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ -Verbindung LiCoO_2 und wird hergestellt durch das Verfahren der Erfindung unter Verwendung einer Lithium-Quellverbindung und einer Cobalt-Quellverbindung. Insbesondere wird die bevorzugte Lithium-Quellverbindung ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Li_2CO_3 und LiOH und die bevorzugte Cobalt-Quellverbindung wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Co_3O_4 und Co(OH)_2 . Bevorzugter wird LiCoO_2 aus Li_2CO_3 und Co_3O_4 hergestellt. [0015] 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

[0016] **Fig. 1** ist eine graphische Darstellung, die das Zyklenverhalten zwischen einer Vergleichsverbindung (Probe 1) und einer Verbindung nach der Erfindung (Probe 2) vergleicht.

[0017] **Fig. 2** ist eine graphische Darstellung, die das elektronenparamagnetische Resonanz (EPR-)Spektrum einer Weak-Pitch-Standardprobe mit einem Korrekturfaktor von 1,14 veranschaulicht.

[0018] **Fig. 3** ist eine graphische Darstellung, die das EPR-Spektrum einer Vergleichsverbindung (Probe 1) veranschaulicht.

[0019] **Fig. 4** ist eine graphische Darstellung, die das EPR-Spektrum einer Verbindung nach der Erfindung (Probe 2) veranschaulicht.

[0020] **Fig. 5** ist eine graphische Darstellung, die thermogravimetrische Analyse (TGA)-Kurven für eine Vergleichsverbindung (Probe 1) und eine Verbindung nach der Erfindung (Probe 2) veranschaulicht.

[0021] **Fig. 6** ist eine Pulver-Röntgenbeugungsaufnahme für eine Verbindung nach der Erfindung (Probe 2) unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung.

[0022] **Fig. 7** ist eine graphische Darstellung, die das Zyklenverhalten einer Vergleichsverbindung (Probe 3) und einer Verbindung nach der Erfindung

(Probe 4) vergleicht.

Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung

[0023] In den Zeichnungen und 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 Ausführungsformen beschrieben wird, ist es verständlich, dass die Erfindung nicht auf diese bevorzugten Ausführungsformen beschränkt ist.

[0024] Ganz im Gegenteil dazu beinhaltet die Erfindung zahlreiche Alternativen, Modifikationen und Äquivalente, wie es aus der Würdigung der folgenden ausführlichen Beschreibung und der beigefügten Zeichnungen ersichtlich wird.

[0025] 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 $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$, worin M ein oder mehrere Übergangsmetalle ist, A ein oder mehrere Dotiermittel mit einem mittleren Oxidationszustand N ist, so dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$ und $\beta + \gamma = 1$. Bevorzugt ist das Übergangsmetall M Ni, Co, Mn oder Kombinationen davon.

[0026] 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 $(0,4)(+4) + (0,6)(+2) = +2,8$.

[0027] 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. Beispielhafte Dotiermittel zum Einsatz in der Erfindung beinhalten Metalle und Nichtmetalle, wie 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 es typisch, dass γ größer als oder gleich 0 ist und weniger als etwa 0,5 ist.

[0028] Die im wesentlichen einphasigen, hexagonalen, geschichteten Strukturen der Verbindungen der Erfindung können z. B. durch Pulver-Röntgenbeugungsaufnahmen charakterisiert werden. Typi-

scherweise haben die $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ nach der Erfindung nach Messung mit Pulver-Röntgenbeugung vorzugsweise keine Beugungspeaks bei einem kleineren Streuwinkel als dem Beugungspik, 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 Beugungspiks, der den Millerschen Indices (110) entspricht, zur integrierten Intensität des Beugungspiks, 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 Beugungspiks, der den Millerschen Indices (102) entspricht, zur integrierten Intensität des Beugungspiks, 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.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ Verbindung LiCoO_2 . Bei Messung der elektronenparamagnetischen Resonanz haben die LiCoO_2 -Verbindungen der Erfindung typischerweise eine Intensitätsänderung vom Peak bei etwa $g = 12$ zum Tal bei etwa $g = 3$ von mehr als 1 Standard-Weak-Pitch-Einheit und noch typischer mehr als 2 Standard-Weak-Pitch-Einheiten. Insbesondere die Fig. 4, die ausführlicher in den Beispielen beschrieben wird, erläutert die Intensitätsänderung in diesem Bereich der EPR-Darstellung.

[0030] Obwohl LiCoO_2 als bevorzugt beschrieben wird, gilt die vorliegende Erfindung ferner auch für Verbindungen der Formel $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$, die von LiCoO_2 verschieden sind. Wie den Fachleuten ohne weiteres verständlich, haben insbesondere die anderen Lithiummetalloxide der obigen Formel (z. B. worin M Ni oder Mn ist) eine zu LiCoO_2 ähnliche geschichtete Kristallstruktur. Daher gilt die vorliegende Erfindung für diese LiMO_2 -Verbindungen im allgemeinen und unterdrückt die Bildung oder die Transformation der kubischen, Spinell-artigen Phasen im Kristall oder auf der Oberfläche des Kristalls, wodurch das Verhalten des Materials in einem Lithium-Ionen-Akkumulator verbessert wird.

[0031] 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 ei-

ner Temperatur von mindestens etwa 600°C und vorzugsweise von mehr als 800°C ein Lithiummetalloxid mit der Formel $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ bereitgestellt, worin M ein oder mehrere Übergangsmetalle ist, A ein oder mehrere Dotiermittel mit einem mittleren Oxidationszustand N ist, so dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$ und $\beta + \gamma = 1$. Das Lithiummetalloxid kann bei diesen Temperaturen entweder durch Herstellen des Materials bei diesen Temperaturen oder durch Erwärmen von vorher hergestelltem Material bereitgestellt werden.

[0032] 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 $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ 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.

[0033] 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.

[0034] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform des Verfahrens, worin M Co ist, wird das Lithiummetalloxid (z. B. LiCoO_2) unter Verwendung einer Lithium-Ausgangsverbindung und ei-

ner 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 . Bevorzugter wird LiCoO_2 hergestellt aus Li_2CO_3 und Co_3O_4 .

[0035] 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.

[0036] Sobald das Lithiummetalloxid die Herstellungsendtemperatur erreicht hat oder nachdem vorher hergestelltes Lithiummetalloxid erneut erwärmt worden ist, wird das Lithiummetalloxid mit einer Geschwindigkeit von mehr als 8°C/min, vorzugsweise 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.

[0037] Das Lithiummetalloxid wird nach der Erfindung vorzugsweise 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 Ausführungs-

form 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.

[0038] 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-haltige 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.

[0039] 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 $\text{Li}_{\alpha-x}\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ an, worin $0 \leq x \leq \alpha$.

[0040] 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 nach der Erfindung 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.

[0041] Die vorliegende Erfindung wird nun durch die folgenden, nicht beschränkenden Beispiele weiter erläutert.

[0042] Beispiel 1 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 in einem Edelstahlriegel 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 Zyklientests 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.

[0043] **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.

[0044] Daneben wurde ein elektronenparamagnetisches Resonanz (EPR-) Spektrum von Probe 1 und Probe 2 mit einem Bruker Instruments EMX-System erhalten. Der Sweep des Magnetfelds erfolgte von 100 bis 5.100 Gauss bei einer Mikrowellenfrequenz, die bei 9,85 GHz fixiert war. 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.

[0045] 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. 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, das nach der Erfindung hergestellt wird.

[0046] 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 Be-

reich von 650 bis 900°C auf.

[0047] Die nach der Erfindung hergestellte Probe 2 wurde ferner mit Pulver-Röntgenbeugung mit Cu-K α -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, wie es nach der Erfindung gewünscht ist.

Beispiel 2

[0048] Stöchiometrische Mengen von Li₂CO₃ und Co₃O₄ 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.

[0049] Stöchiometrische Mengen von Li₂CO₃ und Co₃O₄ 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.

[0050] 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. Verbindung mit der Formel Li _{α} M _{β} A _{γ} O₂, worin M ein oder mehrere Übergangsmetalle darstellt; A ein oder mehrere Dotiermittel mit einem mittleren Oxidationszustand N darstellt derart, dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$ 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.

2. Verbindung mit der Formel Li _{α} M _{β} A _{γ} O₂, worin 0

$\leq x \leq \alpha$, wobei die Verbindung durch elektrochemisches Entfernen von x Li pro Formeleinheit von einer Verbindung mit der Formel Li _{α} M _{β} A _{γ} O₂ abgeleitet ist, wobei M ein oder mehrere Übergangsmetalle darstellt, A ein oder mehrere Dotiermittel mit einem mittleren Oxidationszustand N darstellt derart, dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$ 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.

3. Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, worin im Pulver-Röntgenbeugungsspektrum keine Beugungspeaks bei einem kleineren Streuwinkel als dem Beugungspeak, der den Millerschen Indices (003) entspricht, vorliegen.

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 0,7 ist.

5. 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.

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 1,0 ist.

7. 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.

8. Verbindung nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche mit der Formel LiCoO₂.

9. Verbindung nach Anspruch 8, worin die Intensitätsänderung vom Peak bei etwa g = 12 zum Tal bei etwa g = 3 bei Anwendung elektronenparamagnetischer Resonanz größer als 1 Standard-"Weak-Pitch"-Einheit ist.

10. Verbindung nach Anspruch 8, worin die Inten-

sitätsänderung vom Peak bei etwa $g = 12$ zum Tal bei etwa $g = 3$ bei Anwendung elektronenparamagnetischer Resonanz größer als 2 Standard-"Weak-Pitch"-Einheiten ist.

fasst.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

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

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

13. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung mit einer im wesentlichen einphasigen, hexagonalen, geschichteten Kristallstruktur, die im wesentlichen frei von lokalen kubischen, Spinell-artigen Strukturphasen ist, wobei das Verfahren die Schritte des Bereitstellens eines Lithiummetalloxids mit der Formel $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$, worin M ein oder mehrere Übergangsmetalle darstellt und A ein oder mehrere Dotiermittel mit einem mittleren Oxidationszustand N darstellt derart, dass $+2,5 \leq N \leq +3,5$, $0,90 \leq \alpha \leq 1,10$ und $\beta + \gamma = 1$, bei einer Temperatur von mindestens etwa 600°C und des Abkühlens der Verbindung mit einer Geschwindigkeit von mehr als $8^\circ\text{C}/\text{min}$ umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 13, worin der Kühle Schritt das Abkühlen der Verbindung mit einer Geschwindigkeit von mehr als $10^\circ\text{C}/\text{min}$ umfasst.

15. Verfahren nach Anspruch 13, worin der Kühle Schritt das Abkühlen der Verbindung mit einer Geschwindigkeit zwischen $8^\circ\text{C}/\text{min}$ und $140^\circ\text{C}/\text{min}$ umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 13, worin der Kühle Schritt das Abkühlen der Verbindung mit einer Geschwindigkeit zwischen $10^\circ\text{C}/\text{min}$ und $90^\circ\text{C}/\text{min}$ umfasst.

17. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 16, worin der Bereitstellungsschritt die Bereitstellung der Verbindung $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ bei einer Temperatur von mindestens etwa 800°C umfasst.

18. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 17, worin der Kühle Schritt ein gleichmäßiges Abkühlen der Verbindung $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ umfasst.

19. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 18, worin der Bereitstellungsschritt das Synthetisieren der Verbindung $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ bei einer Temperatur von mindestens etwa 600°C umfasst.

20. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 13 bis 18, worin der Bereitstellungsschritt das Erwärmen einer vorher hergestellten Verbindung $\text{Li}_\alpha\text{M}_\beta\text{A}_\gamma\text{O}_2$ auf eine Temperatur von mindestens etwa 600°C um-

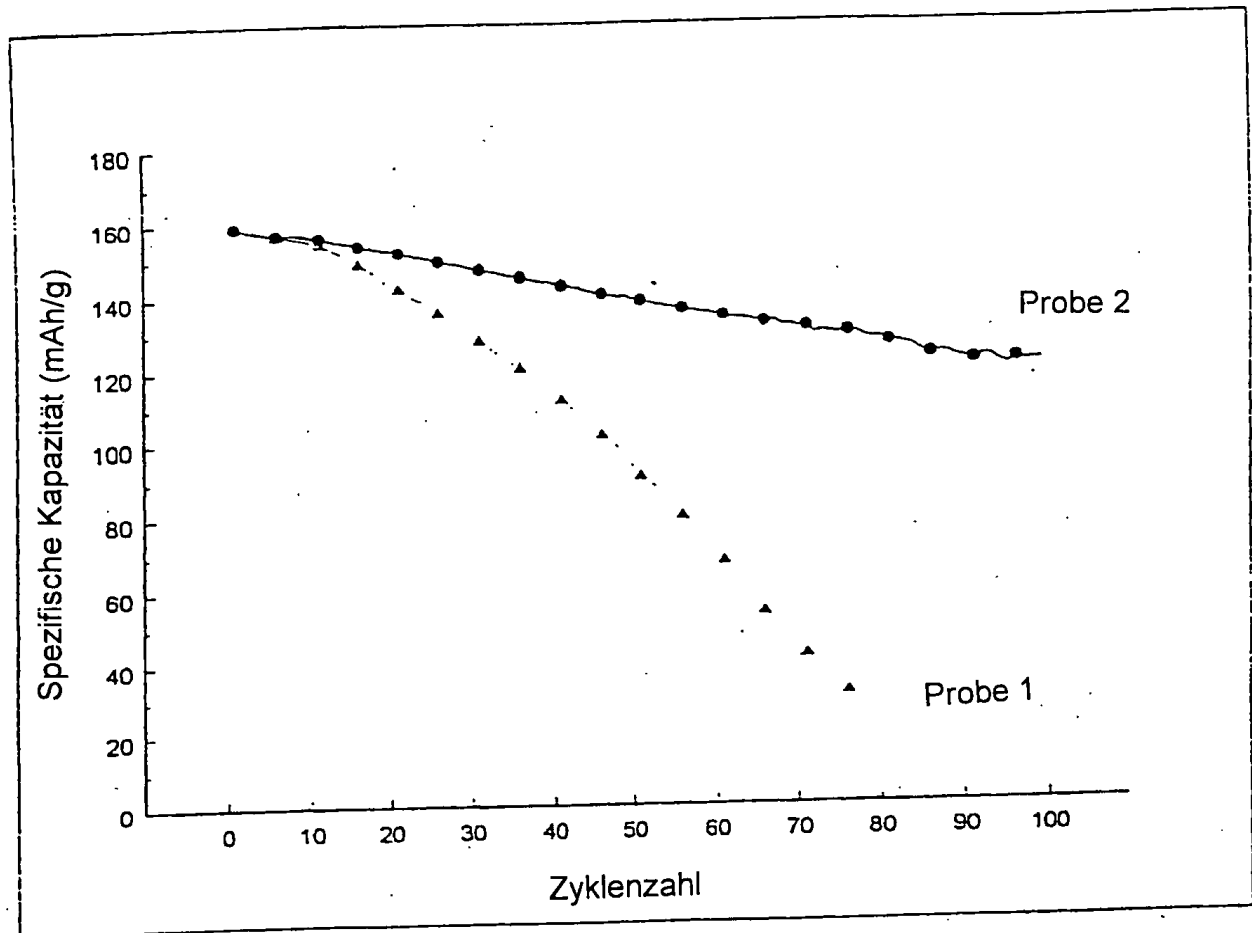


FIG. 1

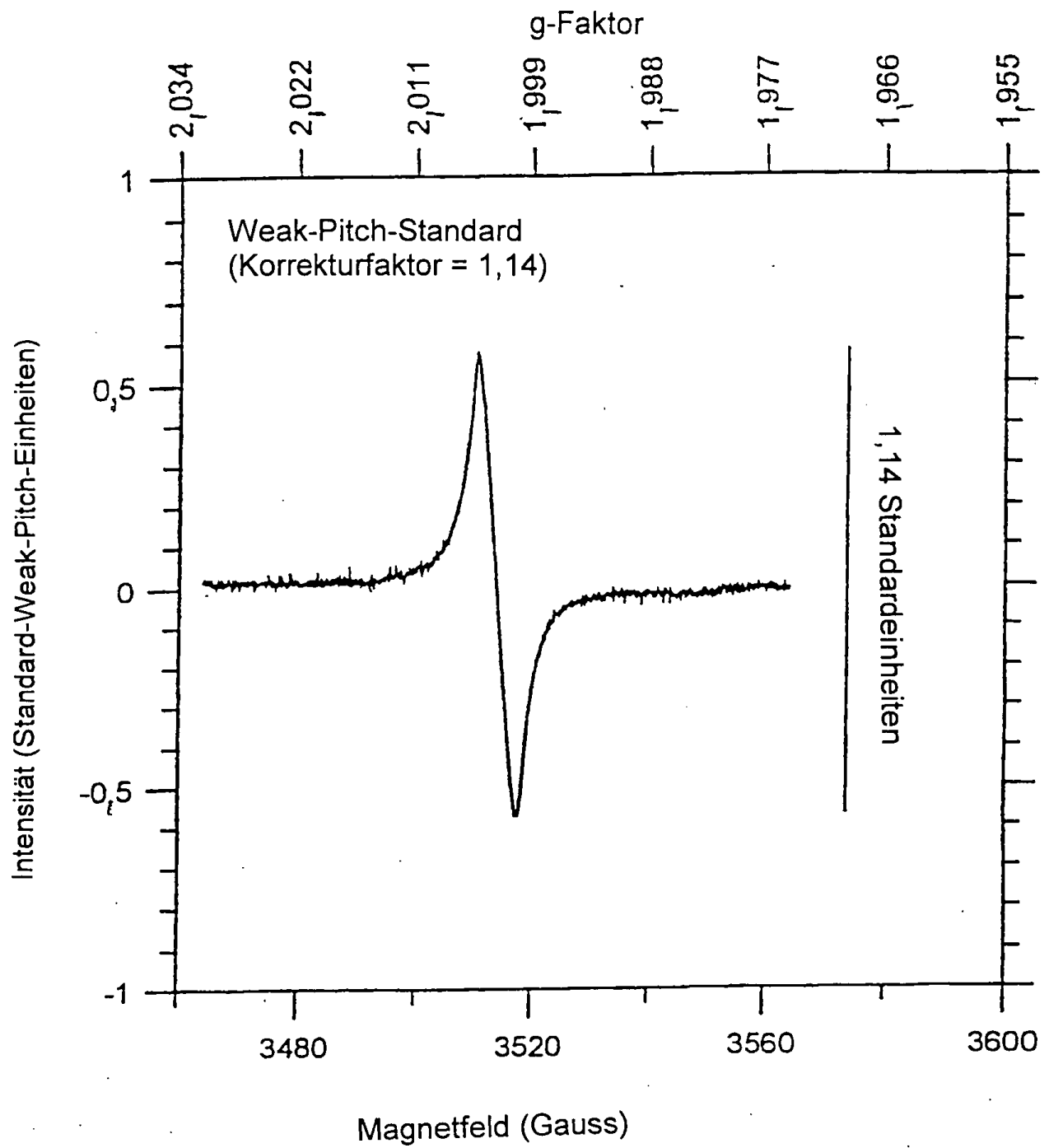
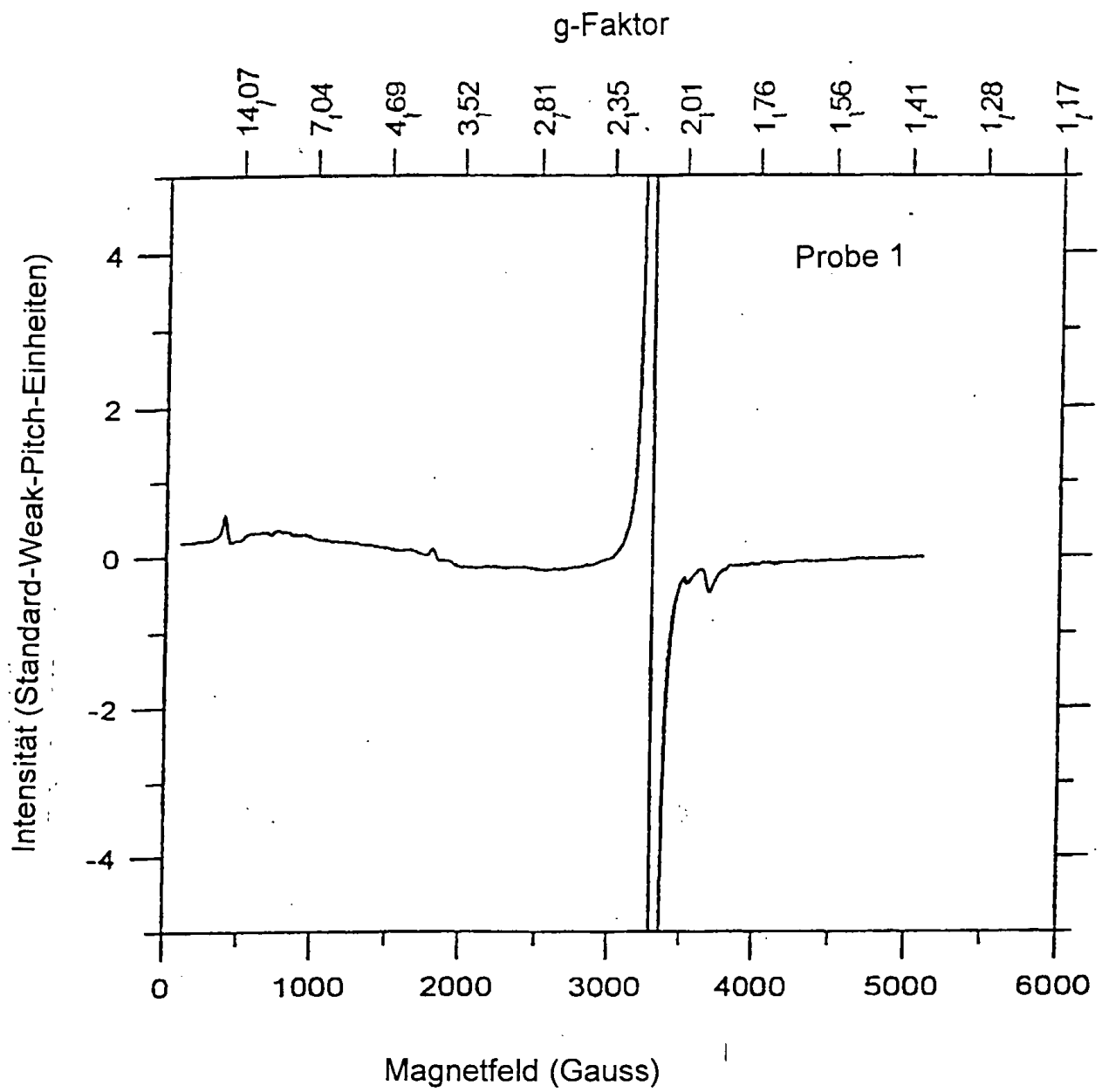
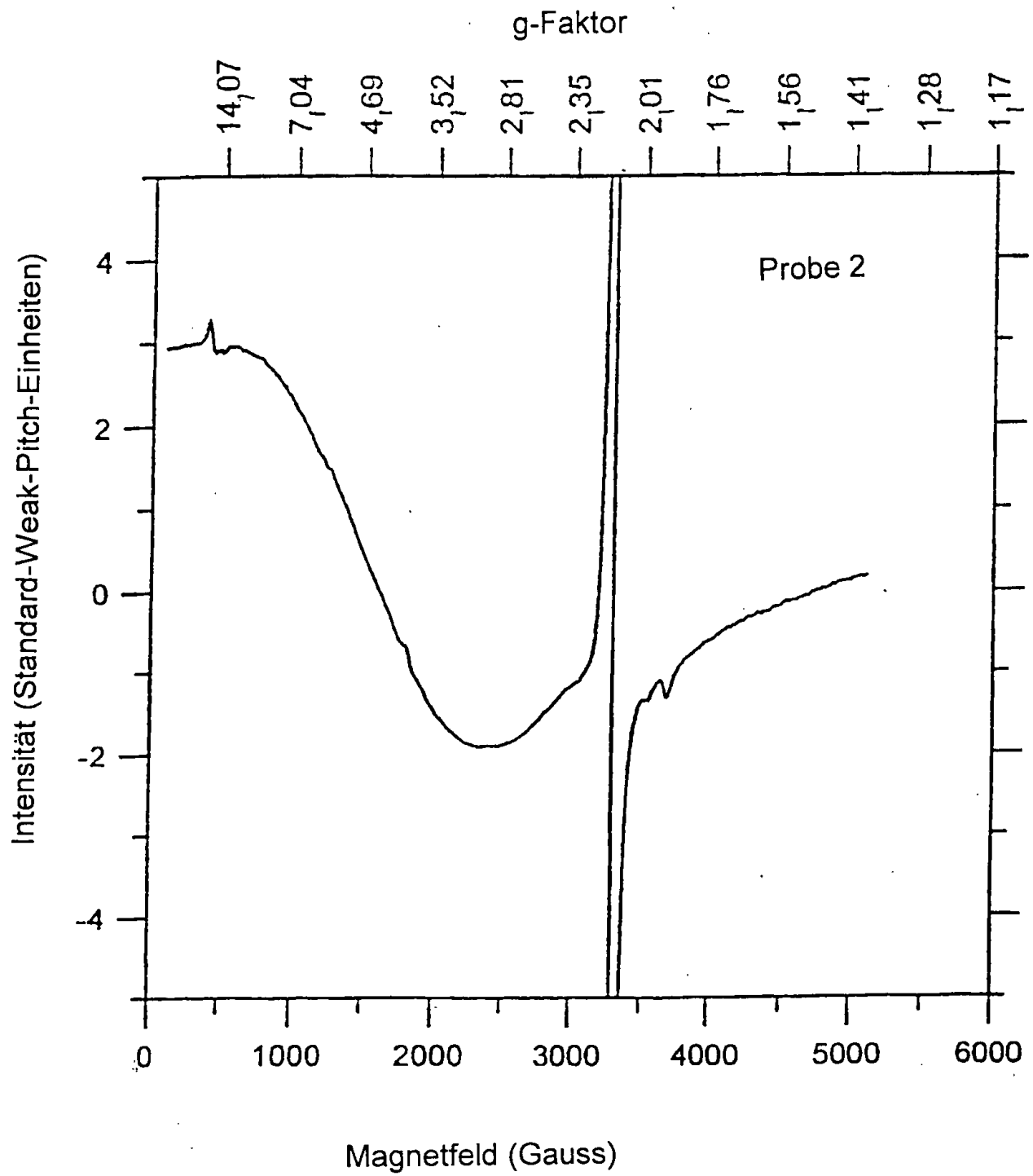


Fig. 2

**Fig. 3**

**Fig. 4**

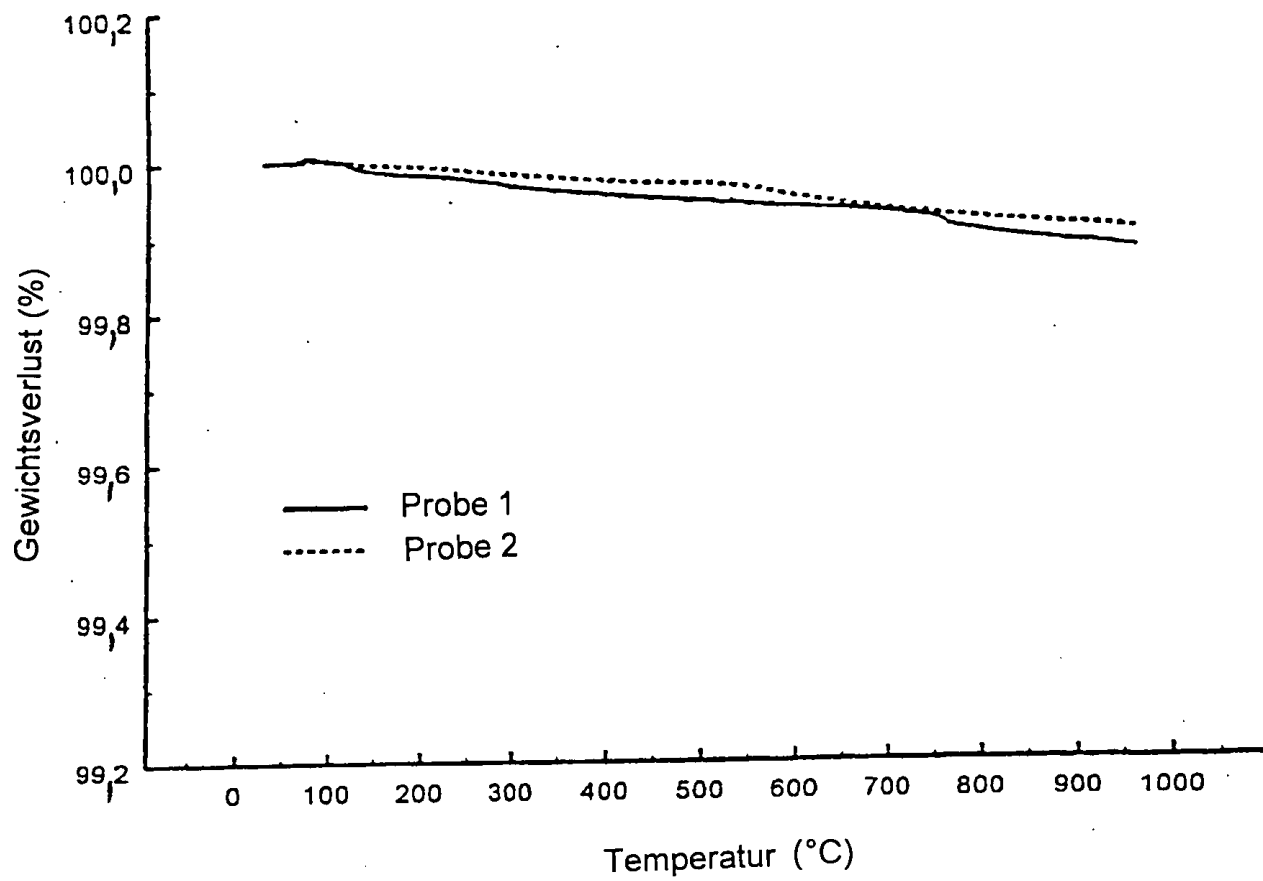
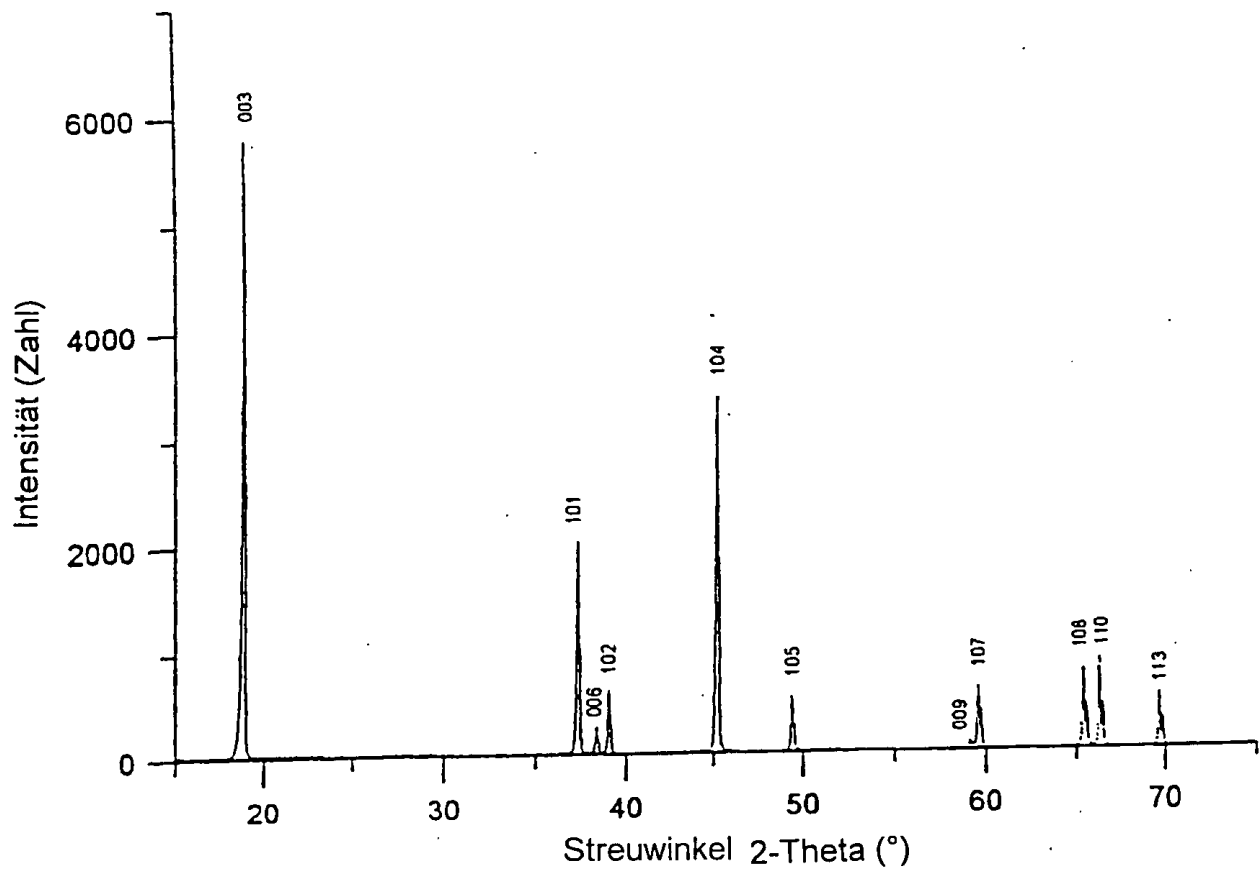


Fig. 5



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

Fig. 6

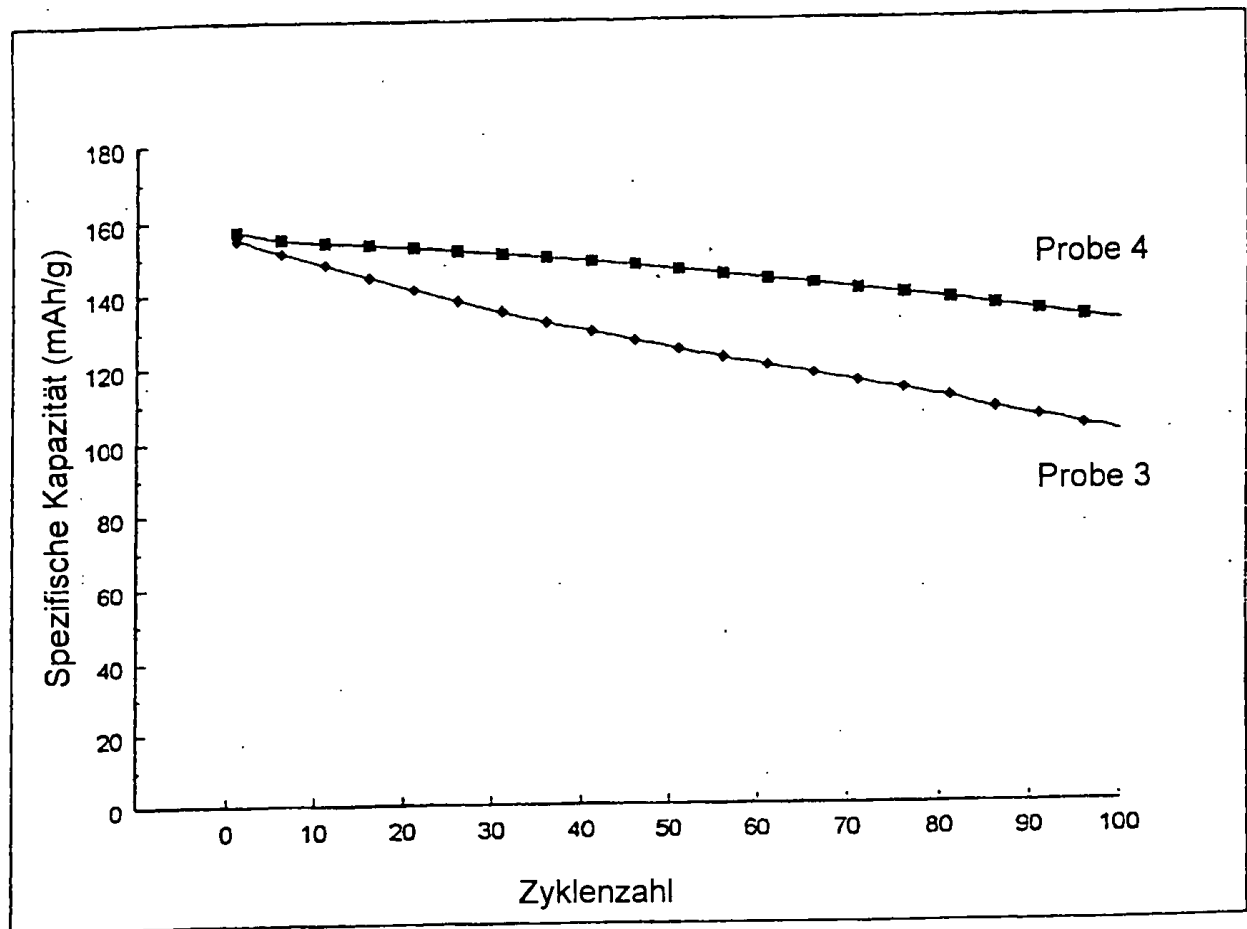


Fig. 7