

(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
1. Dezember 2011 (01.12.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/147907 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 25/45 (2006.01) **H01M 4/1397** (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) **C04B 35/447** (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) **C04B 35/628** (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) **C04B 35/626** (2006.01)

stoph [DE/DE]; Mathias-Schmid-Weg 10, 81737 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/058626

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Mai 2011 (26.05.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102010021804.9 27. Mai 2010 (27.05.2010) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SÜD-CHEMIE AG** [DE/DE]; Lenbachplatz 6, 80333 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **NUSPL, Gerhard** [DE/DE]; Kolumbusstr. 6, 81543 München (DE). **TRAN, Nicolas** [FR/DE]; Joseph-Maria-Lutz-Str. 7, 85405 Nandlstadt (DE). **VOGLER, Christian** [AT/DE]; Anton-Nagel-Str. 29, 85368 Moosburg (DE). **STINNER, Chri-**

(74) Anwalt: **STOLMÁR SCHEELE & PARTNER**; Blumenstr. 17, 80331 München (DE).

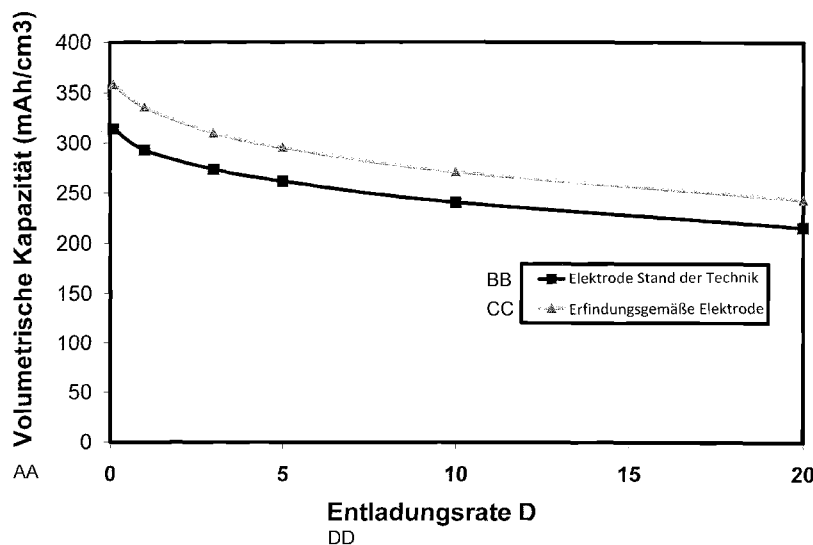
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,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

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CARBON-LITHIUM TRANSITION METAL PHOSPHATE COMPOSITE MATERIAL HAVING A LOW CARBON CONTENT

(54) Bezeichnung : KOHLENSTOFF -LITHIUMÜBERGANGSMETALLPHOSPHAT -VERBUNDMATERIAL MIT EINEM NIEDRIGEN KOHLENSTOFFGEHALT



AA Volumetric capacity (mAh/cm³)
BB Electrode, prior art
CC Electrode according to the invention
DD Discharge rate D

(57) Abstract: The invention relates to a composite material containing particles of a lithium transition metal phosphate and carbon having a carbon content of ≤ 1.4 wt %. The invention further relates to an electrode containing the composite material, and to a secondary lithium-ion battery containing an electrode that comprises the composite material.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verbundmaterial enthaltend Partikel eines Lithium-übergangsmetallphosphats und Kohlenstoff mit einem Kohlenstoffgehalt von $\leq 1,4$ Gew.-%. Weiter betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrode enthaltend das Verbundmaterial und eine Sekundärlithiumionenbatterie enthaltend eine Elektrode umfassend das Verbundmaterial.



Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1

**KOHLENSTOFF -LITHIUMÜBERGANGSMETALLPHOSPHAT -VERBUNDMATERIAL MIT
EINEM NIEDRIGEN KOHLENSTOFFGEHALT**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verbundmaterial
enthaltend Partikel eines Lithiumübergangsmetallphosphats und
10 Kohlenstoff mit einem Kohlenstoffgehalt von $\leq 1,4$ Gew%.
Weiter betrifft die vorliegende Erfindung Elektroden für
Sekundärlithiumionenbatterien enthaltend das erfindungsgemäße
Verbundmaterial.

15 Dotierte und nicht-dotierte gemischte Lithium-Metalloxide
finden in letzter Zeit besondere Beachtung als
Elektrodenmaterialien in sogenannten „Lithiumionenbatterien“.

Als Kathodenmaterial werden beispielsweise seit den Arbeiten
20 von Goodenough et al. (US 5,910,382) nicht-dotierte oder
dotierte gemischte Lithiumübergangsmetallphosphate
insbesondere als Kathodenmaterial in Elektroden von
Sekundärlithiumionenbatterien verwendet. Zur Herstellung der
Lithiumübergangsmetallphosphate werden sowohl
25 Festkörpersynthesen wie auch sog. Hydrothermalsynthesen aus
wässriger Lösung vorgeschlagen. Als Dotierungskationen sind
aus dem Stand der Technik mittlerweile nahezu sämtliche
Metall- und Übergangsmetallkationen bekannt.

30 So beschreibt die WO 02/099913 ein Verfahren zur Herstellung
von LiMPO_4 , wobei M neben Eisen ein oder mehrere
Übergangsmetallkation(en) der ersten Übergangsmetallserie des
Periodensystems der Elemente ist(sind), um phasenreines ggf.
dotiertes LiMPO_4 herzustellen.

Die EP 1 195 838 A2 beschreibt die Herstellung von Lithiumübergangsmetallphosphaten, insbesondere LiFePO_4 , mittels eines Festkörperversfahrens, wobei typischerweise
5 Lithiumphosphat und Eisen(II)phosphat gemischt und bei Temperaturen von ungefähr 600 °C gesintert werden.

Weitere Verfahren zur Herstellung insbesondere von Lithiumeisenphosphat sind beispielsweise im Journal of Power
10 Sources 119 bis 121 (2003) 247 bis 251, der JP 2002-151082 A sowie in der DE 103 53 266 A1 beschrieben worden.

Üblicherweise wird das so erhaltene dotierte bzw. nicht-dotierte Lithiumübergangsmetallphosphat mit Leitruß versetzt
15 und zu Kathodenformulierungen verarbeitet. So beschreiben die EP 1 193 784 A1, die EP 1 193 785 A1 sowie die EP 1 193 786 A1 sog. Kohlenstoffkompositmaterialien aus LiFePO_4 und amorphem Kohlenstoff, der bei der Herstellung des Eisenphosphats aus Eisensulfat, Natriumhydrogenphosphat auch als Reduktionsmittel
20 für verbleibende Reste an Fe^{3+} im Eisensulfat sowie zur Verhinderung der Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} dient. Die Zugabe von Kohlenstoff soll außerdem die Leitfähigkeit des Lithiumeisensphosphataktivmaterials in der Kathode erhöhen. So gibt insbesondere die EP 1 193 786 A1 an, dass Kohlenstoff
25 einen Gehalt von nicht weniger als 3 Gew.-% in dem Lithiumeisenphosphat-Kohlenstoffverbundmaterial enthalten sein muss, um die nötige Kapazität und entsprechende Zykluscharakteristika des Materials zu erreichen.

30 Das EP 1 049 182 B1 schlägt vor, ähnliche Probleme durch die Beschichtung von Lithiumeisenphosphat mit amorphem Kohlenstoff zu lösen.

Die heutigen zum Einsatz insbesondere auch in Automobilen vorgesehenen wiederaufladbaren Lithiumionenbatterien haben jedoch hohe Anforderungen, insbesondere im Bezug auf ihre Entladungszyklen sowie ihre Kapazität.

5

Die bisher vorgeschlagenen Materialien bzw. Materialmischungen erreichen jedoch bislang noch nicht die erforderliche Elektrodendichte, da sie nicht die dazu nötige Pulverpressdichte aufweisen. Die Pressdichte des Materials kann dabei in etwa mit der Elektrodendichte bzw. der Dichte des sogenannten Aktivmaterials korreliert werden und weiter auch die Batteriekapazität. Je höher die Pressdichte ist, desto höher ist auch die Kapazität der Batterie.

10

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein verbessertes Elektrodenmaterial, insbesondere ein verbessertes Kathodenmaterial für Sekundärlithiumionenbatterien bereitzustellen, das gegenüber den Materialien des Standes der Technik insbesondere eine verbesserte Pressdichte aufweist.

20

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verbundmaterial gelöst, enthaltend Partikel eines Lithiumübergangsmetallphosphats und Kohlenstoff mit einem Kohlenstoffgehalt von $\leq 1,4$ Gew%, in bevorzugten

25

Ausführungsformen 0,5 bis 1,3 Gew.-%, bevorzugter 0,7 bis 1,3 Gew.-% und in noch einer weiteren Ausführungsform mehr als 0,9 bis 1,3 Gew.-%.

30

Überraschenderweise weist das erfindungsgemäße Verbundmaterial Pressdichten auf, die gegenüber den üblichen Elektrodenmaterialien des Standes der Technik eine Verbesserung von ca. 5 % und mehr aufweisen. Dieser Effekt dürfte, ohne an eine bestimmte Erklärung gebunden zu sein, auf den niedrigen Kohlenstoffgehalt zurückzuführen sein.

Durch die Erhöhung der Pressdichte wird eine höhere Elektrodendichte ermöglicht, so dass sich die Kapazität einer Batterie (gemessen über die volumetrische Energiedichte der Kathode) bei Verwendung des erfindungsgemäßen Verbundmaterials als Aktivmaterial in der Kathode einer Sekundärlithiumionenbatterie auch ca. um den Faktor 5 % und mehr erhöht.

Dieser Befund ist umso überraschender, da erfindungsgemäß weitaus geringere Mengen an Kohlenstoff in dem Verbundmaterial enthalten sind, als nach dem Stand der Technik bislang als notwendig für die Herstellung einer industriell einsetzbaren Elektrode enthaltend das Verbundmaterial angesehen wurde.

Der Begriff „ein Lithiumübergangsmetallphosphat“ bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass das Lithiumübergangsmetallphosphat dotiert oder nicht-dotiert vorliegt.

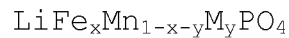
"Nicht-dotiert" heißt, dass reines, insbesondere phasenreines Lithiumübergangsmetallphosphat verwendet wird. Das Übergangsmetall ist dabei bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Mn oder Ni oder Mischungen davon, weist also beispielsweise die Summenformeln LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnPO_4 bzw. LiNiPO_4 auf.

Unter einem dotierten (anders ausgedrückt „gemischt substituierten“) Lithiumübergangsmetallphosphat wird eine Verbindung der Formel $\text{LiM}'_y\text{M}''_x\text{PO}_4$ verstanden, wobei $\text{M}'' = \text{Fe}$, Co, Ni oder Mn ist, M' von M'' verschieden ist und wenigstens ein Metallkation darstellt aus der Gruppe bestehend aus Co, Ni, Mn, Fe, Nb, Ti, Ru, Zr, B, Mg, Zn, Ca, Cu, Cr, Sr, Ir oder Kombinationen davon, bevorzugt aber Co, Ni, Mn, Fe, Ti, B, Mg,

Zn und Nb darstellt, x ist eine Zahl < 1 und $> 0,01$ und y ist eine Zahl $> 0,001$ und $< 0,99$. Typische bevorzugte Verbindungen sind z.B. $\text{LiNb}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$, $\text{LiMg}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$, $\text{LiB}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$, $\text{LiCo}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_z\text{Co}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$ mit $0 \leq x, y, z \leq 1$).

5

Weiter fallen in weiteren Ausführungsformen der Erfindung unter diesen Begriff Verbindungen der Formel



10

in der M ein zweiwertiges Metall aus der Gruppe Sn, Pb, Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, Co, Ti und Cd ist und wobei gilt: $x < 1$, $y < 0,3$ und $x + y < 1$. Besonders bevorzugt ist bei dieser Verbindungsklasse als zweiwertiges Metall M Zn, Mg oder Ca, noch bevorzugter Zn und Mg.

15

Die Dotierungsmetallionen sind bei allen vorgenannten gemischten Lithiumübergangsmetallphosphaten bevorzugt in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 1-3 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lithiumübergangsmetallphosphat vorhanden. Die Dotierungsmetallkationen belegen entweder die Gitterplätze des Metalls oder des Lithiums. Ausnahmen davon sind gemischte Fe, Co, Mn, Ni Mischphosphate, die mindestens zwei der vorgenannten Elemente enthalten, bei denen auch größere Mengen an Dotierungsmetallkationen vorhanden sein können, im Extremfall bis 50 Gew.-%.

20

25

Der Kohlenstoff im Verbundmaterial kann erfindungsgemäß als reiner Pyrolysekohlenstoff und/oder elementarer Kohlenstoff vorliegen, wobei Pyrolysekohlenstoff bevorzugt wird.

30

Der Begriff „elementarer Kohlenstoff“ bedeutet vorliegend, dass Partikel aus reinem Kohlenstoff, die sowohl amorph wie auch kristallin sein können, jedoch diskrete Partikel (in Form

von Kugeln, wie zB. Kugelgraphit, Flocken, Körner etc) bilden, verwendet werden können. Beispiele für amorphen Kohlenstoff sind z.B. Ketjenschwarz, Acetylschwarz, Ruß etc. Jedoch wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in weiteren

5 Ausführungsformen bevorzugt ein kristallines elementares Kohlenstoffallotrop verwendet. Beispiele hierfür sind Graphit, Kohlenstoffnanoröhrchen (sog. Kohlenstoffnanotubes) sowie die Verbindungsklasse der Fullerene und Mischungen davon. Ebenso bevorzugt wie die kristallinen Allotrope ist auch sogenannter
10 VGCF Kohlenstoff (vapour grown carbon fibers).

Der Begriff „Pyrolysekohlenstoff“ bezeichnet im Rahmen der Erfindung das Vorhandensein einer durchgehenden, kontinuierlichen Schicht auf den Partikeln des

15 Lithiumübergangsmetallphosphats aus nicht kristallinem Kohlenstoff, die keine diskreten Partikel aus Kohlenstoff enthält.

Der Pyrolysekohlenstoff wird durch Erhitzen, d.h. Pyrolyse bei
20 Temperaturen von unter 1500°C, bevorzugt unter 1200°C und weiter bevorzugt von unter 1000°C und am meisten bevorzugt von unter 800°C von Vorläuferverbindungen gewonnen. Bei höheren Temperaturen von insbesondere >1000°C tritt oftmals eine Agglomerierung der Partikel an den

25 Lithiumübergangsmetallphosphaten durch sogenannte "Versinterung" auf, was typischerweise zu einer schlechten Strombelastbarkeit des erfindungsgemäßen Verbundmaterials führt. Wichtig ist vorliegend nur, dass kein kristalliner geordneter synthetischer Graphit entsteht, dessen Herstellung
30 Temperaturen von mindestens 2800°C bei Normaldruck erfordert.

Typische Vorläuferverbindungen sind beispielsweise Kohlenhydrate wie Laktose, Sucrose, Glucose, Stärke, Polymere wie beispielsweise Polystyrol-Butadien-Block-Copolymere,

Polyethylen, Polypropylen, aromatische Verbindungen wie Benzol, Anthracen, Toluol, Perylen, höhere Alkohole wie Glykole und Polyglykole sowie alle weiteren dafür dem Fachmann an sich bekannten geeigneten Verbindungen.

5

Die genaue Temperatur hängt auch von dem zu beschichtenden spezifischen gemischten Lithiumübergangsmetallphosphat ab, da sich einzelne Lithiumübergangsmetallphosphate bei Temperaturen um 800°C oftmals schon zu Phosphiden zersetzen.

10

Die Schichtdicke der Beschichtung aus Pyrolysekohlenstoff beträgt vorteilhafterweise 2-15, bevorzugt 2-10 und ganz besonders bevorzugt 2-5 nm, wobei die Schichtdicke insbesondere durch die Art und Ausgangskonzentration des

15

Vorläufermaterials, die genaue Temperaturwahl und Dauer des Erhitzens gezielt eingestellt werden kann.

Wie schon vorstehend ausgeführt, ist es in bestimmten Ausführungsformen der Erfindung möglich, dass sowohl

20

Pyrolysekohlenstoff, wie auch elementarer Kohlenstoff im erfindungsgemäßen Verbundmaterial vorliegt. Der Anteil der jeweiligen Kohlenstoffart beträgt dabei mindestens 10% des Gesamtkohlenstoffanteils.

25

Das Rüttelgewicht des erfindungsgemäßen Verbundmaterials beträgt mehr als 600 g/l, in weiteren Ausführungsformen mehr als 650 g/l, in noch weiteren Ausführungsformen mehr als 700 g/l. Dies trägt zur Erhöhung der Pressdichte einer Elektrode enthaltend das erfindungsgemäße Verbundmaterial als

30

Aktivmaterial bei und damit erhöht sich auch deren Kapazität. Es hat sich gezeigt, dass dieser Parameter besonders gut zur Charakterisierung von Elektrodenaktivmaterial geeignet ist.

Die BET-Oberfläche des erfindungsgemäßen Verbundmaterials beträgt $\leq 12,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (gemessen nach DIN ISO 9277:2003-05), wodurch bei seiner Verarbeitung zu einer Elektrode weniger Binder erforderlich ist, als bei einem Material mit höherer BET Oberfläche. Geringe BET-Oberflächen haben weiter den Vorteil, dass die Pressdichte und damit die Elektrodendichte, folglich auch die Kapazität einer Batterie erhöht wird.

Die Pressdichte des erfindungsgemäßen Verbundmaterials beträgt $> 2,2 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt liegt die Pressdichte in einem Bereich von $2,2$ bis $3,5 \text{ g/cm}^3$. Durch diese Werte für die Pressdichte resultieren deutlich höhere Elektrodendichten in einer Elektrode enthaltend das erfindungsgemäße Verbundmaterial als bei Materialien des Standes der Technik, so dass auch die Kapazität einer Batterie bei Verwendung einer derartigen Elektrode steigt.

Mit einer monomodalen Partikelgrößenverteilung beträgt der D_{10} -Wert des Verbundmaterials vorzugsweise $\leq 0,30 \text{ }\mu\text{m}$, der D_{50} -Wert bevorzugt $\leq 0,70 \text{ }\mu\text{m}$ und der D_{90} -Wert $\leq 5,00 \text{ }\mu\text{m}$.

Die kleine Teilchengröße des erfindungsgemäßen Verbundmaterials führt beim Einsatz als Aktivmaterial in einer Elektrode in einer Batterie wie schon vorstehend ausgeführt zu einer höheren Stromdichte und auch zu einer besseren Zyklenbeständigkeit. Natürlich kann das erfindungsgemäße Verbundmaterial auch noch weiter fein vermahlen werden, sofern dies für eine spezifische Anwendung nötig sein sollte. Der Mahlvorgang wird dabei mit dem Fachmann an sich bekannten Methoden durchgeführt.

Der Pulverwiderstand des erfindungsgemäßen Verbundmaterials beträgt bevorzugt $< 70 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, ganz besonders bevorzugt $< 50 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, wodurch sich eine Batterie enthaltend eine Elektrode mit

dem erfindungsgemäßen Verbundmaterial auch durch eine besonders hohe Strombelastbarkeit auszeichnet.

Das erfindungsgemäße Verbundmaterial wird durch an sich
5 bekannte Verfahren hergestellt umfassend die Schritte des

- a) Bereitstellens von Partikeln eines Lithiumübergangsmetallphosphats
 - b) ggf. Zugabens einer Vorläuferverbindung für
10 Pyrolysekohlenstoff und ggf. von Partikeln aus elementarem Kohlenstoff zur Bildung einer Mischung
 - c) Kompaktierens der Mischung aus Schritt b)
 - d) Erhitzens der kompaktierten Mischung.
- 15 Wie vorstehend schon ausgeführt, kann das Lithiumübergangsmetallphosphat zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren sowohl dotiert wie auch nicht-dotiert vorliegen.
- 20 Erfindungsgemäß ist es unwesentlich, wie die Synthese des Lithiumübergangsmetallphosphats vor dem Einsatz in dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt wurde. D.h. das Lithiumübergangsmetallphosphat kann sowohl im Rahmen einer Festkörpersynthese oder auch im Rahmen einer sog.
- 25 Hydrothermalsynthese erhalten werden, oder auch über ein anderes beliebiges Verfahren.

Es hat sich allerdings gezeigt, dass ein Lithiumübergangsmetallphosphat, das auf hydrothermale Wege
30 gewonnen wurde, im erfindungsgemäßen Verfahren und im erfindungsgemäßen Verbundmaterial besonders bevorzugt eingesetzt wird, da dieses oftmals weniger Verunreinigungen aufweist als ein durch Festkörpersynthese gewonnenes.

Als Vorläuferverbindungen für den Pyrolysekohlenstoff eignen sich - wie vorstehend schon erwähnt - nahezu sämtliche organische Verbindungen, die unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens zu Kohlenstoff umsetzbar sind.

Bevorzugt sind im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere Kohlenhydrate, wie Laktose, Sucrose, Glucose, Stärke bzw. deren Mischungen, ganz besonders bevorzugt Laktose, weiter höhere Alkohole wie Glykole, Polyglykole, Polymere wie beispielsweise Polystyrol-Butadien-Block-Copolymere, Polyethylen, Polypropylen, aromatische Verbindungen wie Benzol, Anthracen, Toluol, Perylen sowie Mischungen davon und alle weiteren dafür dem Fachmann an sich bekannten geeigneten Verbindungen.

Im Falle des Einsatzes von Kohlenhydraten werden diese in bevorzugten Ausführungsformen in Form einer wässrigen Lösung eingesetzt, bzw. in einer vorteilhaften Weiterbildung der vorliegenden Erfindung wird nach Vermischen des Kohlenstoffs mit dem Lithiumübergangsmetallphosphat und/oder dem elementaren Kohlenstoff anschließend Wasser zugegeben, sodass eine Aufschlammung erhalten wird, deren Weiterverarbeitung insbesondere aus produktionstechnischen und unter Emissionsgesichtspunkten gegenüber anderen Verfahrensvarianten bevorzugt ist.

Andere Vorläufermaterialien wie beispielsweise Benzol, Toluol, Naphthalin, Polyethylen, Polypropylen etc. können entweder direkt als Reinstoff bzw. in einem organischen Lösungsmittel eingesetzt werden.

Typischerweise wird im Rahmen des Verfahrens dabei eine Aufschlammung gebildet, die anschließend vor Durchführung des

Kompaktierens bei einer Temperatur von 100 bis 400°C getrocknet wird.

Das Kompaktieren der trockenen Mischung selbst kann als mechanische Kompaktion z.B. mittels eines Walzenkompaktors oder einer Tablettenpresse erfolgen, es kann aber auch als Roll-, Aufbau- bzw. Feuchtgranulation oder mittels jeder anderen dem Fachmann hierzu geeignet erscheinenden technischen Methode erfolgen.

Nach Kompaktieren der Mischung aus Schritt b), insbesondere der getrockneten Mischung, wird die Mischung wie schon vorstehend im Detail ausgeführt ganz besonders bevorzugt bei $\leq 800^{\circ}\text{C}$, noch bevorzugter bei $\leq 750^{\circ}\text{C}$ gesintert, wobei das Sintern bevorzugt unter Schutzgasatmosphäre erfolgt. Unter den gewählten Bedingungen entsteht aus den Vorläuferverbindungen für Pyrolysekohlenstoff kein Graphit, sondern eine die Partikel aus dem Lithiumübergangsmetallphosphat teilweise oder zur Gänze bedeckende kontinuierliche Schicht aus Pyrolysekohlenstoff.

Bei höheren Temperaturen während der Sinterung entsteht zwar immer noch über einen weiten Temperaturbereich Pyrolysekohlenstoff aus der Vorläuferverbindung, jedoch nimmt die Partikelgröße insbesondere der Partikel aus dem Lithiumübergangsmetall-phosphat durch Zusammensinterung zu, was die vorstehend geschilderten Nachteile mit sich bringt.

Aus produktionstechnischen Gründen wird bei der Sinterung bzw. Pyrolyse als Schutzgas Stickstoff verwendet, jedoch können auch alle weiteren bekannten Schutzgase wie beispielsweise Argon etc. sowie Mischungen davon verwendet werden. Ebenso kann auch technischer Stickstoff mit geringen Sauerstoffanteilen verwendet werden. Nach Erhitzen wird das

erhaltene Produkt noch fein vermahlen, um anschließend als Ausgangsprodukt für die Herstellung einer Elektrode Verwendung zu finden.

- 5 Weiter wird die Aufgabe der vorliegenden Erfindung gelöst durch eine Elektrode, insbesondere eine Kathode für eine Sekundärlithiumionenbatterie enthaltend als Aktivmaterial das erfindungsgemäße Verbundmaterial. Durch die erhöhte Pressdichte des erfindungsgemäßen Verbundmaterials wird auch
10 eine höhere Elektrodenaktivmassendichte in der Elektrode nach Formulierung erzielt.

Typische weitere Bestandteile einer Elektrode sind neben dem Aktivmaterial noch Leitrüße sowie ein Binder. Als Binder kann
15 jeder dem Fachmann an sich bekannte Binder eingesetzt werden, wie beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyvinylidendifluorid (PVDF), Polyvinylidendifluorid - Hexafluorpropylen Copolymere (PVDF-HFP), Ethylen-propylen-dien-ter-Polymere (EPDM), Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen
20 Copolymere, Polyethylenoxide (PEO), Polyacrylnitrile (PAN), Polyacrylmethacrylate (PMMA), Carboxymethylcellulosen (CMC) deren Derivate und Mischungen davon.

Typische Anteile der einzelnen Bestandteile des
25 Elektrodenmaterials sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt 80 bis 95 Gewichtsteile an Aktivmasse, d.h. des erfindungsgemäßen Verbundmaterials, 10 bis 2,5 Gewichtsteile Leitkohlenstoff und 10 bis 2,5 Gewichtsteile Binder.

30 Durch das erfindungsgemäße Verbundmaterial, das schon Kohlenstoff enthält, kann insbesondere im vorliegenden Fall auch die Menge an Leitkohlenstoff in der Formulierung der Elektrode gegenüber den Lithiumübergangsmetallphosphat-Elektroden des Standes der Technik deutlich verringert werden.

In noch weiteren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist es trotz des überraschend niedrigen Kohlenstoffgehalts des Verbundmaterials möglich, den Zusatz von sogenanntem

5 Leitkohlenstoff in der Elektrodenformulierung zur Gänze zu vermeiden. Eine typische Elektrodenformulierung in diesem Falle beträgt 90 bis 95 Gewichtsteile Aktivmaterial und 10 bis 5 Gewichtsteile, bevorzugt 5 Gewichtsteile Binder.

10 Die erfindungsgemäße Elektrode weist typischerweise eine Pressdichte von $> 1,9 \text{ g/cm}^3$, bevorzugt $> 2,2 \text{ g/cm}^3$, besonders bevorzugt $> 2,3 \text{ g/cm}^3$ auf. Die spezifische Kapazität einer erfindungsgemäßen Elektrode beträgt dabei ca. 150 mA/g bei einer volumetrischen Energiedichte von $> 300 \text{ mAh/cm}^3$,
15 bevorzugter $> 350 \text{ mAh/cm}^3$. Werte bis 390 mAh/cm^3 werden erfindungsgemäß ebenfalls erhalten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird weiter durch eine Sekundärlithiumionenbatterie enthaltend eine erfindungsgemäße
20 Elektrode als Kathode gelöst, so dass eine Batterie mit höherer Elektrodendichte (bzw. Dichte der Aktivmasse) erhalten wird, die eine höhere Kapazität als bisher bekannte Sekundärlithiumionenbatterien aufweisen, wodurch auch der Einsatz derartiger Lithiumionenbatterien insbesondere in
25 Automobilen bei gleichzeitig kleineren Abmessungen der Elektrode bzw. der Batterie als Ganzes möglich ist.

Kathoden-Anodenpaare die mit einer Kathode enthaltend als Aktivmaterial das erfindungsgemäße Verbundmaterial (im
30 folgenden wird nur die Summenformel des Lithiumübergangsmetallphosphats angegeben) sind ohne als beschränkend verstanden zu werden z.B. LiFePO_4 // $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit einer Einzelzellspannung von ca. 1,9 V, welche gut als Substitut für Blei-Säure-Zellen geeignet ist oder $\text{LiCo}_z\text{Mn}_y\text{Fe}_x\text{PO}_4$

// $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mit erhöhter Zellspannung und verbesserter Energiedichte.

Die Erfindung ist nachstehend anhand von Figuren und einiger Beispiele ausführlicher erläutert, die als nicht einschränkend für den Umfang der vorliegenden Erfindung verstanden werden sollen.

Es zeigen:

Figur 1: Die spezifische Kapazität einer erfindungsgemäßen Elektrode in Abhängigkeit von der C-Rate verglichen mit einer Elektrode des Standes der Technik.

Figur 2: Die volumetrische Kapazität einer erfindungsgemäßen Elektrode verglichen mit einer Elektrode des Standes der Technik.

1. Messmethoden

Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgte gemäß DIN ISO 9277:2003-05.

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgte mittels Lasergranulometrie mit einem Malvern Mastersizer 2000 Gerät gemäß ISO 13320:2009.

Die Bestimmung der Pressdichte und des Pulverwiderstands erfolgte simultan an einem Mitsubishi MCP-PD51

Tablettenpressgerät mit einem Loresta-GP MCP-T610 Widerstandsmeßgerät, die in einer mit Stickstoff beaufschlagten Glovebox installiert sind zur Ausschaltung potentiell störender Effekte von Sauerstoff und Feuchte. Die hydraulische Betätigung der Tablettenpresse erfolgte über eine

manuelle Hydraulikpresse Enerpac PN80-APJ (max. 10.000 psi / 700 bar).

Die Messungen einer Probe von 4 g erfolgten bei den vom
5 Hersteller empfohlenen Einstellungen.

Der Pulverwiderstand berechnet sich anschließend gemäß der folgenden Gleichung:

10 Pulverwiderstand [Ω/cm] = Widerstand [Ω] x Dicke [cm] x RCF

Der RCF-Wert ist ein geräteabhängiger Wert und wurde vorliegend gemäß den Werteinstellungen des Herstellers mit 2,758 angegeben.

15

Die Pressdichte wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Pressdichte (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{Masse der Probe (g)}}{\pi \times r^2 \text{ (cm}^2\text{)} \times \text{Dicke der Probe (in cm)}}$$

20

r = Radius der Proben-tablette

Übliche Fehlertoleranzen liegen bei maximal 3 %.

25

Bestimmung der Dichte des Aktivmaterials in einer Elektrode

Zur Bestimmung der Materialdichte des Aktivmaterials (d.h. des erfindungsgemäßen Verbundmaterials) wurden Elektroden (Dicke
30 ca. 60 μm) mit einer Zusammensetzung 90 % Aktivmaterial, 5 Gew.-% Leitruß und 5 Gew.-% Binder hergestellt.
Dazu wurden

2,0 g 10%ige PVDF-Lösung in NMP (N-Methylpyrrolidon), 5,4 g
35 NMP, 0,20 g Leitruß Super P Li (Fa. Timcal), 3,6 g

erfindungsgemäßes Verbundmaterial aus den Beispielen 1 und 2 bzw. Vergleichsmaterial aus den Vergleichsbeispielen 1 bis 5 in ein 50 ml Schraubdeckelglas eingewogen und für 5 Minuten bei 600 Upm gemischt, für 1 min mit einem Ultraschallfinger Hielscher UP200S dispergiert und anschließend nach Zugabe von 20 Glasperlen des Durchmessers 4 mm und verschließen des Glases bei einer Drehzahl von 10 UpM auf einem Rolltisch für mindestens 15 Stunden rotiert. Zur Elektrodenbeschichtung wurde die so erhaltene homogene Suspension mit einer Laborraket mit 200 µm Spaltweite und einer Vorschubgeschwindigkeit von 20 mm/sec auf eine Aluminium-Trägerfolie aufgetragen. Nach Trocknen bei 80°C im Vakuumtrockenschrank wurden Elektroden von 13 mm Durchmesser aus der Folie ausgestochen und bei Raumtemperatur auf einer uniaxialen hydraulischen Laborpresse von Specac bei einer Last von 10 t für 60 sec mechanisch nachverdichtet. Zur Dichtebestimmung wurde das Netto-Elektroden-gewicht aus dem Bruttogewicht und dem bekannten Flächengewicht der Trägerfolie bestimmt und die Netto-Elektroden-dicke mit einer Mikrometerschraube abzüglich der bekannten Dicke der Trägerfolie bestimmt.

Die Aktivmassedichte in g/cm³ in der Elektrode berechnet sich daraus über

(Aktivmasseanteil in Elektrodenrezeptur (90%) *
Elektroden-nettogewicht in g / (π (0,65cm)² * Netto-
Elektroden-dicke in cm)

Beispiel 1: Erfindungsgemäßes Verbundmaterial enthaltend
LiFePO₄

283,4 kg eines durch Hydrothermalsynthese (nach WO 2005/051840) hergestellten frischen Filterkuchens aus

Lithiumeisenphosphat (187,6 Trockengewicht bei 66,2 % Feststoffgehalt), 9,84 kg Laktose-Monohydrat entsprechend 52,5 g je kg Lithiumeisenphosphats wurden in einem horizontalen 550l Pflugschermischer des Herstellers EMT mit Messerkopf
5 vorgelegt. Anschließend wurden 80 Liter entionisiertes Wasser über einen internen Sprühkopf zugegeben und das Mischen über 15 min bei einer Umdrehungszahl von 140 UPM der horizontalen Welle und 1500 UPM des Messerkopfes durchgeführt.

- 10 Anschließend wurde die Aufschlammung zur Vermeidung von Agglomeraten durch einen Probst & Class Micronisator/Konusmühle passiert und in einem Stork & Bowen Trockner mit Zerstäuberdüse bei einer Gaseintrittstemperatur von 350°C und einer Austrittstemperatur von 125°C bei einem
15 Zerstäubungsdruck von 6,0 bar sprühgetrocknet. Das Trocknungsprodukt wurde anschließend mechanisch granuliert. Dazu wurde ein Alexanderwerk Walzenkompaktor WP 50N/75 bei einem Walzendruck von 35 bar und einer Walzendrehzahl von 8 U/min und einer Drehzahl der Zuführschnecke von 30 U/min
20 verwendet. Die kompaktierten Proben wurden in einer horizontalen Siebrotormühle mit 2,5 mm Siebeinsatz granuliert und auf einem Schwingsieb mit 0,6 mm Maschenweite vom Staubanteil getrennt.
- 25 Das so erhaltene hellgraue Granulat wurde anschließend in einem gasdichten Linn Kammerofen unter Schutzgas bei einer Temperatur von 750° C und bei einer Aufheiz- und Haltezeit von je 3h unter Stickstoff kalziniert. Insgesamt ergibt sich ein Endkohlenstoffgehalt des gesamten Verbundmaterials von 1,14
30 Gew.-%.

Die anschließende Vermahlung des nun schwarzen Granulats erfolgte auf einer Alpine AFG 200 Mahlanlage mit 5,0 mm Mahldüsen bei einem Mahldruck von 2,5 bar.

Beispiel 2: Erfindungsgemäßes Verbundmaterial enthaltend
LiFePO₄

5 Die Synthese des erfindungsgemäßen Verbundmaterials erfolgte wie in Beispiel 1, nur wurden 10,96 kg Laktose-Monohydrat zugegeben, um ein Produkt mit einem Gesamtkohlenstoffgehalt von 1,27 Gew.-% zu erhalten.

10 Vergleichsbeispiel 1

283,4 kg eines durch Hydrothermalsynthese (nach WO
2005/051840) hergestellten frischen Filterkuchens aus
Lithiumeisenphosphat (187,6 Trockengewicht bei 66,2 %
15 Feststoffgehalt), 14,67 kg Laktose-Monohydrat entsprechend
78,3 g je kg Lithiumeisenphosphats bzw. ca. 1,7 Gew.-%
resultierender Pyrolysekohlenstoff wurden in einem
horizontalen 550l Pflugscharmischer des Herstellers EMT mit
Messerkopf vorgelegt. Anschließend wurden 80 Liter
20 entionisiertes Wasser über einen internen Sprühkopf zugegeben
und das Mischen über 15 min bei einer Umdrehungszahl von 140
UPM der horizontalen Welle und 1500 UPM des Messerkopfes
durchgeführt.

25 Anschließend wurde die Aufschlammung zur Vermeidung von
Agglomeraten durch einen Probst & Class
Micronisator/Konusmühle passiert und in einem Stork & Bowen
Trockner mit Zerstäuberdüse bei einer Gaseintrittstemperatur
von 350°C und einer Austrittstemperatur von 125°C bei einem
30 Zerstäubungsdruck von 6,0 bar sprühgetrocknet. Das
Trocknungsprodukt wurde anschließend mechanisch granuliert.
Dazu wurde ein Alexanderwerk Walzenkompaktor WP 50N/75 bei
einem Walzendruck von 35 bar und einer Walzendrehzahl von 8
U/min und einer Drehzahl der Zuführschnecke von 30 U/min

verwendet. Die kompaktierten Proben wurden in einer horizontalen Siebrotormühle mit 2,5 mm Siebeinsatz granuliert und auf einem Schwingsieb mit 0,6mm Maschenweite vom Staubanteil getrennt.

5

Das so erhaltene hellgraue Granulat wurde anschließend in einem gasdichten Linn Kammerofen unter Schutzgas bei einer Temperatur von 750° C und bei einer Aufheiz- und Haltezeit von je 3h unter Stickstoff kalziniert.

10

Die anschließende Vermahlung des nun schwarzen Granulats erfolgte auf einer Alpine AFG 200 Mahlanlage mit 5,0 mm Mahldüsen bei einem Mahldruck von 2,5 bar.

15 Vergleichsbeispiel 2

Als weitere Referenz zum erfindungsgemäßen Verbundmaterial aus Beispiel 1 wurde das Lithiumeisenphosphat wie in Beispiel 1 bzw. Vergleichsbeispiel 1 behandelt, aber mit 105 g Lactose-Monohydrat pro kg Lithiumeisenphosphat Trockenmasse vermischt, so dass der nach Kalzination resultierende Gesamtkohlenstoffgehalt 2,25 Gew.-% (als Pyrolysekohlenstoff) betrug.

25 Vergleichsbeispiele 3 bis 5

Die Vergleichsbeispiele 3 bis 5 wurden wie in der vorstehenden Synthese des Verbundmaterials der Beispiele und Vergleichsbeispiele durchgeführt, wobei die Menge an zugegebenem Laktose-Monohydrat so variiert wurde, um die in Tabelle 1 angegebenen Kohlenstoffgehalte für die jeweiligen Verbundmaterialien zu erhalten.

30

Die physikalischen Parameter des erfindungsgemäßen Verbundmaterials aus Beispiel 1 sowie der Vergleichsbeispiele zusammen mit elektrischen Eigenschaften einer Elektrode enthaltend die Verbundmaterialien als Aktivmaterial sind in 5 Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Bei- spiel	Kohlen- stoff [Gew.-%]	Rüttel- gewicht (g/l)	d10 [µm]	d50 [µm]	d90 [µm]	BET [m ² /g]	Pulver- wider- stand (Ω·cm)	Press- dichte (g/cm ³)	Spezif. Kapazität C/12,25°C 2.9 -4.0V (mAh/g)	Volumetrische Energiedichte (mAh/cm ³)
VB 4	0,70	493	0,19	0,39	1,29	10,1	>10 ⁷	1,77	97	172
VB 5	0.87	501	0,19	0,59	2,21	10,4	1035,84	1,79	149	267
1	1,14	711	0,21	0,56	2,03	11,4	44,47	2,40	150	360
2	1,27	737	0,22	0,63	2,01	11,8	40,21	2,34	151	353
VB 3	1,44	666	0.20	0,46	1,96	12,5	27,61	2,31	151	349
VB 1	1,70	653	0,19	0,46	2,13	12,8	24,97	2,15	152	327
VB 2	2,25	528	0,18	0,39	3,06	16,2	21,84	2,11	153	323

10 Wie aus Tabelle 1 ersehen werden kann, weist das erfindungsgemäße Verbundmaterial der Beispiele 1 und 2 gegenüber den Vergleichsbeispielen eine signifikante Zunahme des Rüttelgewichts auf. Auffallend ist das Maximum im erfindungsgemäßen Bereich für den Kohlenstoffgehalt verglichen 15 mit geringeren und höheren Kohlenstoffgehalten. Ebenso ist eine deutliche Erhöhung der Pressdichte (korreliert mit der Aktivmassedichte der Elektrode) ersichtlich.

Die volumetrische Energiedichte einer Elektrode ist beim 20 Einsatz erfindungsgemäßen Verbundmaterials als Elektrodenaktivmaterial ebenfalls am höchsten verglichen mit dem Material der Vergleichsbeispiele.

Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, ist die spezifische Kapazität 25 des Aktivmaterials aus erfindungsgemäßen Verbundmaterialien

der Beispiele 1 und 2 verglichen mit dem Aktivmaterial einer Elektrode aus dem Material der Vergleichsbeispiele 1 bis 3 und 5 in etwa gleich. Die spezifische Kapazität steht nun bei einer noch weiteren Verringerung des Kohlenstoffgehalts (Vergleichsbeispiel 4). Die volumetrische Kapazität (Energiedichte) der Elektrode hingegen ist wie aus Figur 2 und den Werten der Tabelle 1 ersichtlich ist deutlich voneinander verschieden.

10 Die volumetrische Energiedichte berechnet sich gemäß der folgenden Gleichung:

Pulverpressdichte = Aktivmaterialdichte in Elektrode (g/cm^3) x spez. Kapazität (g/cm^3) x spez. Kapazität

15

Patentansprüche

1. Verbundmaterial enthaltend Partikel eines
Lithiumübergangsmetallphosphats und Kohlenstoff mit einem
Kohlenstoffgehalt von $\leq 1,4$ Gew.-%.
2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, wobei das
Übergangsmetall Fe, Co, Mn oder Ni oder Mischungen davon
ist.
3. Verbundmaterial nach Anspruch 2, wobei das
Lithiumübergangsmetallphosphat mit Fremdatomen dotiert
ist.
4. Verbundmaterial nach Anspruch 3, wobei die Fremdatome
ausgewählt sind aus Mg, Zn, Ca, B, Bi, Nb, Ta, Zr, Ti,
Hf, V, W, Mo, Ru, Cu, Ag, Au, Ir.
5. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Kohlenstoff Pyrolysekohlenstoff und/oder
elementarer Kohlenstoff ist.
6. Verbundmaterial nach Anspruch 5, wobei der
Pyrolysekohlenstoff in Form einer Beschichtung auf den
Partikeln des Lithiumübergangsmetallphosphats vorliegt.
7. Verbundmaterial nach Anspruch 6, wobei die Schichtdicke
der Beschichtung aus Pyrolysekohlenstoff im Bereich von 2
bis 15 nm liegt
8. Verbundmaterial nach Anspruch 5, wobei der elementare
Kohlenstoff ein kristallines Allotrop des Kohlenstoffs
ist, ausgewählt aus Graphit, Kohlenstoffnanoröhrchen,

Fullerenen, sowie Mischungen davon oder VGCF Kohlenstoff ist.

5 9. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dessen Rüttelgewicht $>600 \text{ g/l}$ beträgt.

10. Verbundmaterial nach Anspruch 9, dessen BET-Oberfläche $\leq 12,5 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt.

10 11. Verbundmaterial nach Anspruch 10, dessen Pressdichte $> 2,2 \text{ g/cm}^3$ beträgt.

12. Verbundmaterial nach Anspruch 11, wobei die Pressdichte in einem Bereich von $2,2$ bis $3,5 \text{ g/cm}^3$ liegt.

15

13. Verbundmaterial nach Anspruch 11 oder 12, dessen Pulverwiderstand $< 70 \Omega \cdot \text{cm}$ beträgt.

20

14. Elektrode für eine Sekundärlithiumionenbatterie mit einem Aktivmaterial enthaltend das Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.

25

15. Sekundärlithiumionenbatterie umfassend eine Elektrode nach Anspruch 14.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE
beim Internationalen Büro eingegangen am 13 Oktober 2011 (13.10.2011)

1. Verbundmaterial enthaltend Partikel eines
Lithiumübergangsmetallphosphats und Kohlenstoff mit einem
Gesamt-Kohlenstoffgehalt von $\leq 1,4$ Gew.-%,
dessen BET-Oberfläche $\leq 12,5 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt und dessen
Pressdichte $> 2,2 \text{ g/cm}^3$ beträgt.
2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, wobei das
Übergangsmetall Fe, Co, Mn oder Ni oder Mischungen davon
ist.
3. Verbundmaterial nach Anspruch 2, wobei das
Lithiumübergangsmetallphosphat mit Fremdatomen dotiert
ist.
4. Verbundmaterial nach Anspruch 3, wobei die Fremdatome
ausgewählt sind aus Mg, Zn, Ca, B, Bi, Nb, Ta, Zr, Ti,
Hf, V, W, Mo, Ru, Cu, Ag, Au, Ir.
5. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
wobei der Kohlenstoff Pyrolysekohlenstoff und/oder
elementarer Kohlenstoff ist.
6. Verbundmaterial nach Anspruch 5, wobei der
Pyrolysekohlenstoff in Form einer Beschichtung auf den
Partikeln des Lithiumübergangsmetallphosphats vorliegt.
7. Verbundmaterial nach Anspruch 6, wobei die Schichtdicke
der Beschichtung aus Pyrolysekohlenstoff im Bereich von 2
bis 15 nm liegt.
8. Verbundmaterial nach Anspruch 5, wobei der elementare
Kohlenstoff ein kristallines Allotrop des Kohlenstoffs

ist, ausgewählt aus Graphit, Kohlenstoffnanoröhrchen, Fullerenen, sowie Mischungen davon oder VGCF Kohlenstoff ist.

5 9. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dessen Rüttelgewicht $>600 \text{ g/l}$ beträgt.

10. Verbundmaterial nach Anspruch 1, wobei die Pressdichte in einem Bereich von $2,2$ bis $3,5 \text{ g/cm}^3$ liegt.

10

11. Verbundmaterial nach Anspruch 1 oder 10, dessen Pulverwiderstand $< 70 \Omega \cdot \text{cm}$ beträgt.

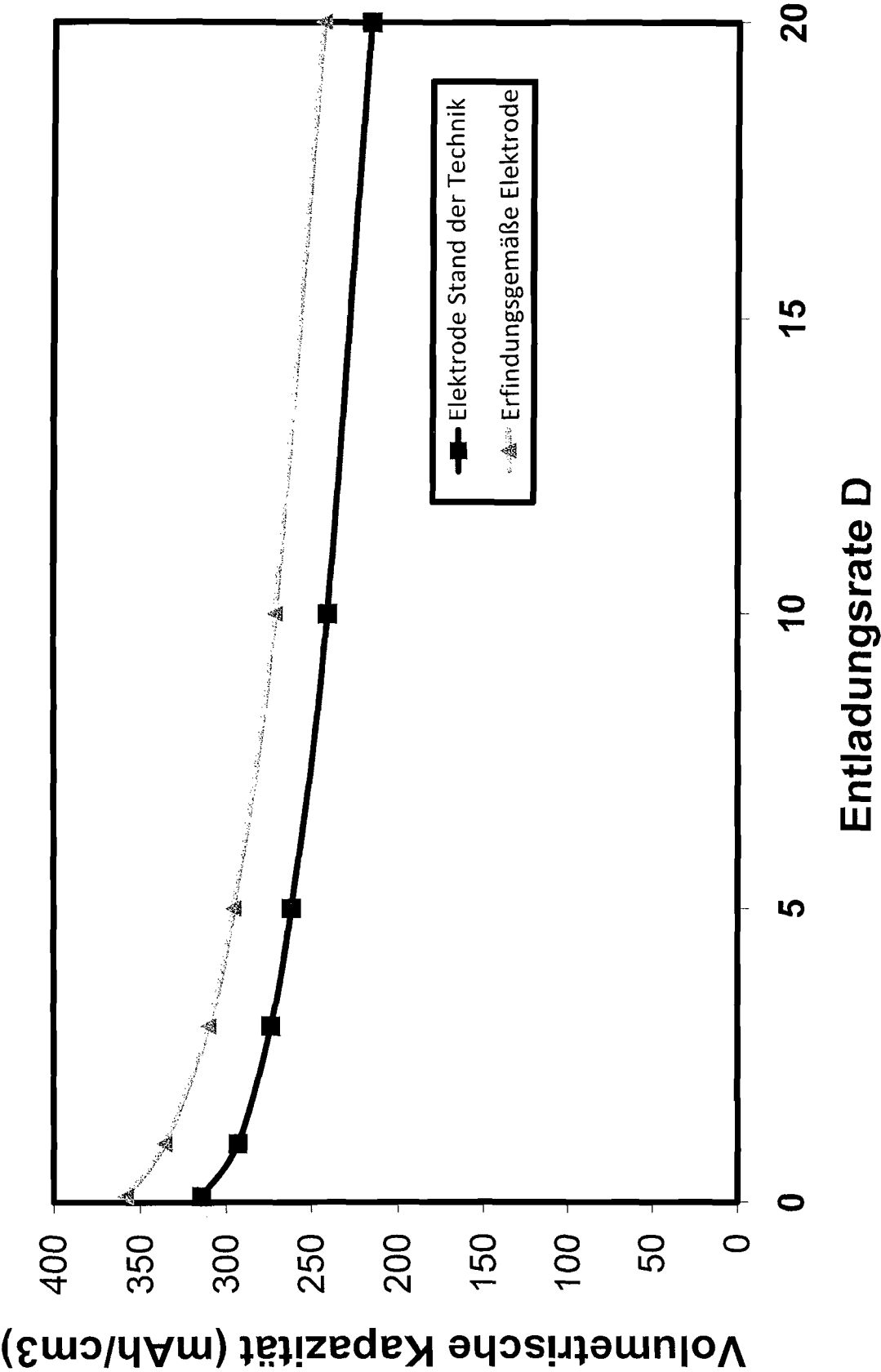
15

12. Elektrode für eine Sekundärlithiumionenbatterie mit einem Aktivmaterial enthaltend das Verbundmaterial gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

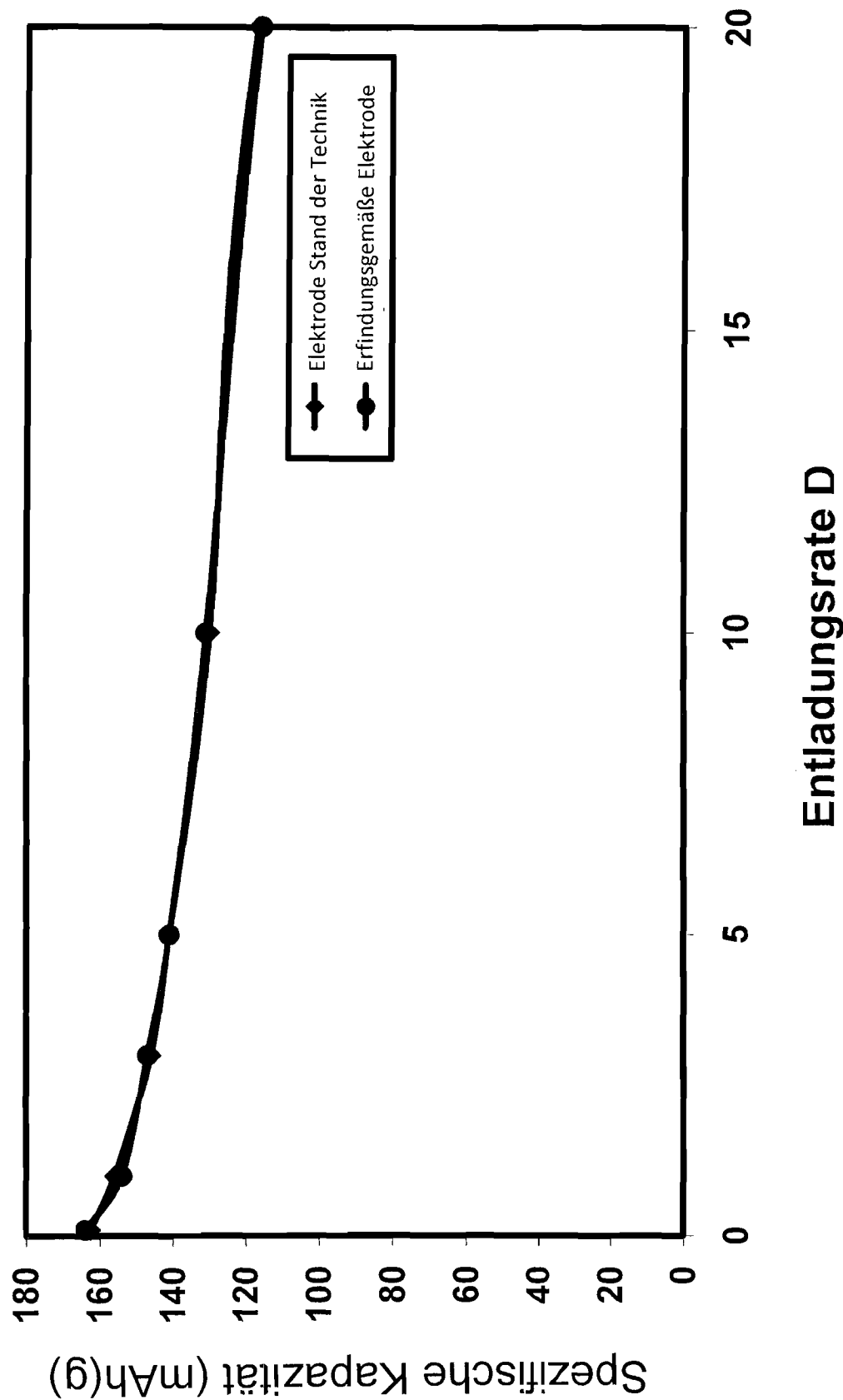
13. Sekundärlithiumionenbatterie umfassend eine Elektrode nach Anspruch 12.

20

Figur 1



Figur 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/058626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B25/45 H01M4/58 H01M10/052 H01M4/136 H01M4/1397 C04B35/447 C04B35/628 C04B35/626 ADD. 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) C01B H01M C04B 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, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CA 2 614 634 A1 (PHOSTEC LITHIUM INC [CA]) 14 June 2009 (2009-06-14) claims 1-3,6,14,15,17,38 page 1, lines 1-6 page 6, lines 11-15,30-31 page 11, lines 9,25-29; table 1 page 15, lines 12-13; table 2 page 21, line 5; example 4; table 4; compounds P1-SS</td> <td>1-7,9, 10,14,15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 1 049 182 A2 (HYDRO QUEBEC [CA]) 2 November 2000 (2000-11-02) cited in the application</td> <td>1,2,5,6, 8,9,14, 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>claims 1-3,5-7,13,18 figure 1B examples 1,3,5 paragraphs [0001], [0023], [0042] - [0044], [0055] - [0056], [0058] - [0059] ----- -/-</td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CA 2 614 634 A1 (PHOSTEC LITHIUM INC [CA]) 14 June 2009 (2009-06-14) claims 1-3,6,14,15,17,38 page 1, lines 1-6 page 6, lines 11-15,30-31 page 11, lines 9,25-29; table 1 page 15, lines 12-13; table 2 page 21, line 5; example 4; table 4; compounds P1-SS	1-7,9, 10,14,15	X	EP 1 049 182 A2 (HYDRO QUEBEC [CA]) 2 November 2000 (2000-11-02) cited in the application	1,2,5,6, 8,9,14, 15	A	claims 1-3,5-7,13,18 figure 1B examples 1,3,5 paragraphs [0001], [0023], [0042] - [0044], [0055] - [0056], [0058] - [0059] ----- -/-	7
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	CA 2 614 634 A1 (PHOSTEC LITHIUM INC [CA]) 14 June 2009 (2009-06-14) claims 1-3,6,14,15,17,38 page 1, lines 1-6 page 6, lines 11-15,30-31 page 11, lines 9,25-29; table 1 page 15, lines 12-13; table 2 page 21, line 5; example 4; table 4; compounds P1-SS	1-7,9, 10,14,15												
X	EP 1 049 182 A2 (HYDRO QUEBEC [CA]) 2 November 2000 (2000-11-02) cited in the application	1,2,5,6, 8,9,14, 15												
A	claims 1-3,5-7,13,18 figure 1B examples 1,3,5 paragraphs [0001], [0023], [0042] - [0044], [0055] - [0056], [0058] - [0059] ----- -/-	7												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.														
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search 12 August 2011		Date of mailing of the international search report 23/08/2011												
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Buffet, Noemie												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/058626

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/033360 A1 (ARMAND MICHEL [US] ET AL ARMAND MICHEL [CA] ET AL) 19 February 2004 (2004-02-19) paragraphs [0001], [0113], [0138], [0150] - [0152], [0161], [0175], [0183] table 1 figure 10 examples 3,4,5,7,10,12,13 -----	1,2,5-7, 9-15
X	CN 101 186 290 A (BEITERUI NEW ENERGY MATERIAL C [CN]) 28 May 2008 (2008-05-28) Eine automatische Übersetzung wurde benutzt. abstract examples 1,3,4 claims 1,5,9 -----	1,5,6, 8-12,14, 15
X	HU J ET AL: "Electrochemical Performance of Sol-Gel Synthesized LiFePO ₄ in Lithium Batteries", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 151, no. 8, 1 January 2004 (2004-01-01), pages A1279-A1285, XP002390223, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.1768546 abstract page A1279, column 1, lines 21-25 page A1279, column 2, lines 17-21; table II page A1283, column 1, lines 14-25 page A1283, column 2, lines 12-15 -----	1-6,8,9, 14,15
X	Süd-Chemie, Phostech Lithium: "Innovative Material for Energy Storage", June 2009 (2009-06), pages 1-11, XP000002656713, Retrieved from the Internet: URL: http://sud-chemie.com/scmcms/web/binary.jsp?nodeId=4855&binaryId=9969&preview=&disposition=inline&lang=en [retrieved on 2011-08-09] page 4 - page 6 -----	1,2,5,6, 14,15
A	-----	10
X,P	US 2010/279117 A1 (GU TAO [US]) 4 November 2010 (2010-11-04) figure 1 paragraphs [0010], [0050], [0055], [0059], [0081] - [0084] claims 1,11,13,16-19,24,30 ----- -/--	1-3,5-7, 9,14,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2011/058626

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/012076 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]; SHOWA DENKO KK [JP]; ZAGHIB KARIM [CA]; SOTOWA CHIA) 4 February 2010 (2010-02-04) claims 1,2,4,10,12,13 page 8, lines 1-2 page 9, lines 7-10 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2011/058626

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 2614634	A1	14-06-2009	NONE
EP 1049182	A2	02-11-2000	CA 2270771 A1 30-10-2000 DE 60037609 T2 08-01-2009 JP 2001015111 A 19-01-2001 JP 2008186807 A 14-08-2008 US 2002195591 A1 26-12-2002 US 2004140458 A1 22-07-2004
US 2004033360	A1	19-02-2004	AU 9356801 A 08-04-2002 AU 9356901 A 08-04-2002 WO 0227823 A1 04-04-2002 WO 0227824 A1 04-04-2002 CA 2320661 A1 26-03-2002 CA 2422446 A1 04-04-2002 CA 2423129 A1 04-04-2002 CN 1478310 A 25-02-2004 CN 101453020 A 10-06-2009 EP 1325525 A1 09-07-2003 EP 1325526 A1 09-07-2003 JP 2004509447 A 25-03-2004 JP 2004509058 A 25-03-2004 KR 20030045791 A 11-06-2003 US 2004086445 A1 06-05-2004 US 2010065787 A1 18-03-2010 US 2007134554 A1 14-06-2007
CN 101186290	A	28-05-2008	NONE
US 2010279117	A1	04-11-2010	WO 2010129417 A1 11-11-2010
WO 2010012076	A1	04-02-2010	CA 2638410 A1 28-01-2010 CA 2731678 A1 04-02-2010 CN 102106021 A 22-06-2011 EP 2319110 A1 11-05-2011 US 2011123858 A1 26-05-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/058626

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C01B25/45 H01M4/58 H01M10/052 H01M4/136 H01M4/1397 C04B35/447 C04B35/628 C04B35/626 ADD. Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC														
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C01B H01M C04B 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, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data														
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN <table border="1"> <thead> <tr> <th>Kategorie*</th> <th>Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile</th> <th>Betr. Anspruch Nr.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CA 2 614 634 A1 (PHOSTEC LITHIUM INC [CA]) 14. Juni 2009 (2009-06-14) Ansprüche 1-3,6,14,15,17,38 Seite 1, Zeilen 1-6 Seite 6, Zeilen 11-15,30-31 Seite 11, Zeilen 9,25-29; Tabelle 1 Seite 15, Zeilen 12-13; Tabelle 2 Seite 21, Zeile 5; Beispiel 4; Tabelle 4; Verbindungen P1-SS</td> <td>1-7,9, 10,14,15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>EP 1 049 182 A2 (HYDRO QUEBEC [CA]) 2. November 2000 (2000-11-02) in der Anmeldung erwähnt</td> <td>1,2,5,6, 8,9,14, 15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Ansprüche 1-3,5-7,13,18 Abbildung 1B Beispiele 1,3,5 Absätze [0001], [0023], [0042] - [0044], [0055] - [0056], [0058] - [0059] ----- -/-</td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table>			Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.	X	CA 2 614 634 A1 (PHOSTEC LITHIUM INC [CA]) 14. Juni 2009 (2009-06-14) Ansprüche 1-3,6,14,15,17,38 Seite 1, Zeilen 1-6 Seite 6, Zeilen 11-15,30-31 Seite 11, Zeilen 9,25-29; Tabelle 1 Seite 15, Zeilen 12-13; Tabelle 2 Seite 21, Zeile 5; Beispiel 4; Tabelle 4; Verbindungen P1-SS	1-7,9, 10,14,15	X	EP 1 049 182 A2 (HYDRO QUEBEC [CA]) 2. November 2000 (2000-11-02) in der Anmeldung erwähnt	1,2,5,6, 8,9,14, 15	A	Ansprüche 1-3,5-7,13,18 Abbildung 1B Beispiele 1,3,5 Absätze [0001], [0023], [0042] - [0044], [0055] - [0056], [0058] - [0059] ----- -/-	7
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.												
X	CA 2 614 634 A1 (PHOSTEC LITHIUM INC [CA]) 14. Juni 2009 (2009-06-14) Ansprüche 1-3,6,14,15,17,38 Seite 1, Zeilen 1-6 Seite 6, Zeilen 11-15,30-31 Seite 11, Zeilen 9,25-29; Tabelle 1 Seite 15, Zeilen 12-13; Tabelle 2 Seite 21, Zeile 5; Beispiel 4; Tabelle 4; Verbindungen P1-SS	1-7,9, 10,14,15												
X	EP 1 049 182 A2 (HYDRO QUEBEC [CA]) 2. November 2000 (2000-11-02) in der Anmeldung erwähnt	1,2,5,6, 8,9,14, 15												
A	Ansprüche 1-3,5-7,13,18 Abbildung 1B Beispiele 1,3,5 Absätze [0001], [0023], [0042] - [0044], [0055] - [0056], [0058] - [0059] ----- -/-	7												
<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 12. August 2011		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 23/08/2011												
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Buffet, Noemie												

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2004/033360 A1 (ARMAND MICHEL [US] ET AL ARMAND MICHEL [CA] ET AL) 19. Februar 2004 (2004-02-19) Absätze [0001], [0113], [0138], [0150] - [0152], [0161], [0175], [0183] Tabelle 1 Abbildung 10 Beispiele 3,4,5,7,10,12,13 -----	1,2,5-7, 9-15
X	CN 101 186 290 A (BEITERUI NEW ENERGY MATERIAL C [CN]) 28. Mai 2008 (2008-05-28) Eine automatische Übersetzung wurde benutzt. Zusammenfassung Beispiele 1,3,4 Ansprüche 1,5,9 -----	1,5,6, 8-12,14, 15
X	HU J ET AL: "Electrochemical Performance of Sol-Gel Synthesized LiFePO ₄ in Lithium Batteries", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY. MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, Bd. 151, Nr. 8, 1. Januar 2004 (2004-01-01), Seiten A1279-A1285, XP002390223, ISSN: 0013-4651, DOI: 10.1149/1.1768546 Zusammenfassung Seite A1279, Spalte 1, Zeilen 21-25 Seite A1279, Spalte 2, Zeilen 17-21; Tabelle II Seite A1283, Spalte 1, Zeilen 14-25 Seite A1283, Spalte 2, Zeilen 12-15 -----	1-6,8,9, 14,15
X	Süd-Chemie, Phostech Lithium: "Innovative Material for Energy Storage", Juni 2009 (2009-06), Seiten 1-11, XP0000002656713, Gefunden im Internet: URL: http://sud-chemie.com/scmcms/web/binary.jsp?nodeId=4855&binaryId=9969&preview=&disposition=inline&lang=en [gefunden am 2011-08-09] Seite 4 - Seite 6 -----	1,2,5,6, 14,15
A		10
X,P	US 2010/279117 A1 (GU TAO [US]) 4. November 2010 (2010-11-04) Abbildung 1 Absätze [0010], [0050], [0055], [0059], [0081] - [0084] Ansprüche 1,11,13,16-19,24,30 ----- -/--	1-3,5-7, 9,14,15

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2010/012076 A1 (HYDRO QUEBEC [CA]; SHOWA DENKO KK [JP]; ZAGHIB KARIM [CA]; SOTOWA CHIA) 4. Februar 2010 (2010-02-04) Ansprüche 1,2,4,10,12,13 Seite 8, Zeilen 1-2 Seite 9, Zeilen 7-10 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/058626

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CA 2614634	A1	14-06-2009	KEINE
EP 1049182	A2	02-11-2000	CA 2270771 A1 30-10-2000 DE 60037609 T2 08-01-2009 JP 2001015111 A 19-01-2001 JP 2008186807 A 14-08-2008 US 2002195591 A1 26-12-2002 US 2004140458 A1 22-07-2004
US 2004033360	A1	19-02-2004	AU 9356801 A 08-04-2002 AU 9356901 A 08-04-2002 WO 0227823 A1 04-04-2002 WO 0227824 A1 04-04-2002 CA 2320661 A1 26-03-2002 CA 2422446 A1 04-04-2002 CA 2423129 A1 04-04-2002 CN 1478310 A 25-02-2004 CN 101453020 A 10-06-2009 EP 1325525 A1 09-07-2003 EP 1325526 A1 09-07-2003 JP 2004509447 A 25-03-2004 JP 2004509058 A 25-03-2004 KR 20030045791 A 11-06-2003 US 2004086445 A1 06-05-2004 US 2010065787 A1 18-03-2010 US 2007134554 A1 14-06-2007
CN 101186290	A	28-05-2008	KEINE
US 2010279117	A1	04-11-2010	WO 2010129417 A1 11-11-2010
WO 2010012076	A1	04-02-2010	CA 2638410 A1 28-01-2010 CA 2731678 A1 04-02-2010 CN 102106021 A 22-06-2011 EP 2319110 A1 11-05-2011 US 2011123858 A1 26-05-2011