



(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: 10 2006 049 098.3

(51) Int Cl.: C01G 53/10 (2006.01)

(22) Anmelddetag: 13.10.2006

(43) Offenlegungstag: 17.04.2008

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 09.11.2023

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Toda Kogyo Corp., Hiroshima, JP**

(72) Erfinder:  
**Malcus, Stefan, Dr., 38640 Goslar, DE; Albrecht, Sven, Dr., 38642 Goslar, DE**

(74) Vertreter:  
**Lorenz Seidler Gossel Rechtsanwälte  
Patentanwälte Partnerschaft mbB, 80538  
München, DE**

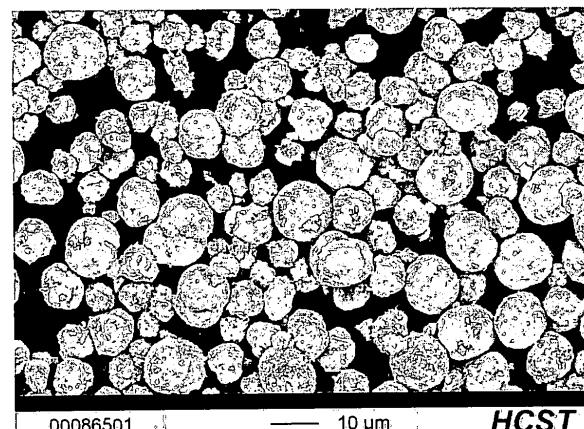
(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	2004 / 0 023 113	A1
US	2005 / 0 220 700	A1
EP	1 450 423	A1

(54) Bezeichnung: **Pulverförmige Verbindungen, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Lithium-Sekundärbatterien**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Verbindung der Formel  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{d(O)}_2(\text{SO}_4)_x$ , wobei M1 mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Cr, Mg, Zn, Cu oder Mischungen daraus ist, M2 mindestens ein Element aus der Gruppe Mn, Al, B, Ca, Sr, Ba, Si oder Mischungen daraus ist, und wobei  $0.95 \leq a \leq 1.1$ ,  $0.3 \leq b \leq 0.83$ ,  $0.1 \leq c \leq 0.5$ ,  $0.03 \leq d \leq 0.5$  und  $0.001 \leq x \leq 0.03$ , wobei die Sekundärteilchen der pulverförmigen Verbindung eine Druckfestigkeit von mindestens 100 MPa aufweisen, das Verfahren enthaltend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen eines co-gefällten nickelhaltigen Vorstoffs mit einer Porosität von kleiner als 0,05 cm<sup>3</sup>/g, gemessen nach ASTM D 4222,
- Mischen des Vorstoffs gemäß a) mit einer lithiumhaltigen Komponente,
- Kalzinierung der Mischung durch mehrstufiges Erhitzen auf Temperaturen von bis 1000°C unter Verwendung eines CO<sub>2</sub>-freien ( $\leq 0.5$  ppm CO<sub>2</sub>) sauerstoffhaltigen Träergases und Erzeugung eines pulverförmigen Produktes,
- Deagglomeration des Pulvers mittels Ultraschall und Siebung des deagglomerierten Pulvers.



## Beschreibung

**[0001]** Tragbare und schnurlose elektrische Geräte sind in der heutigen Zeit sehr weit verbreitet. Bedingt durch die immer weiter fortschreitende Miniaturisierung dieser tragbaren elektronischen Geräte ist der Bedarf an immer kleineren und leichteren Sekundärbatterien mit hoher Energiedichte, die als Energiequelle für solche Geräte dienen, in den letzten Jahren rasant gestiegen. Als Sekundärbatterien sind hauptsächlich Nickel-Metallhydrid-Batterien als auch Lithium-Ionen-Batterien im Einsatz. Bei den Consumer-Anwendungen (z.B. Handy, Laptop, Digitalkameras) kommen fast ausschließlich nur noch Lithium-Ionen-Sekundärbatterien vor, da diese gegenüber den Nickel-Metallhydrid-Batterien eine wesentlich höhere Energiedichte aufweisen.

**[0002]** Dieser Typ von Sekundärbatterie zeichnet sich durch Aktivmaterialien auf der Kathoden- und Anodenseite aus, welche Lithium-Ionen reversibel einlagern und abgeben können. Bei der Einführung dieses Batterietyps Anfang der 90er Jahre kam als elektrochemisch aktive Substanz für die positive Elektrode Lithiumkobaltoxid,  $\text{LiCoO}_2$ , zum Einsatz. Dieses  $\text{LiCoO}_2$ , welches gegenwärtig noch immer den Markt der Kathodenaktivmaterialien in Lithium-Ionen-Sekundärbatterien dominiert, ist jedoch durch einen sehr hohen Kobalt-Preis und eine stark begrenzte Verfügbarkeit des Kobalts belastet. Insbesondere die limitierte Verfügbarkeit des Kobalts gibt vor dem Hintergrund der stark expandierenden Märkte für die Li-Ionen-Technologie (z.B. Power Tools, Hybridfahrzeuge (HEV) als neue Anwendungen) Anlass zur Sorge, dass  $\text{LiCoO}_2$  zukünftig nicht mehr allein den Markt der Kathodenaktivmaterialien für Li-Ionen-Batterien versorgen kann. Bereits zum gegenwärtigen Zeitpunkt werden über 25 % der jährlichen Kobalt-Produktion für den Einsatz im Batteriebereich verwendet. Alternative Kathodenaktivmaterialien sind daher zwingend erforderlich.

**[0003]** Unter anderem vor diesem Hintergrund wurde bereits seit längeren der Einsatz von  $\text{LiNiO}_2$  als Kathodenaktivmaterial für Li-Ionen-Batterien diskutiert. Nickel ist sowohl wesentlich kostengünstiger als Kobalt als auch in vielfach größeren Mengen verfügbar. Dazu bietet das  $\text{LiNiO}_2$  eine deutlich höhere elektrochemische Kapazität als das  $\text{LiCoO}_2$ . Allerdings weist ein solches  $\text{LiNiO}_2$  den Nachteil auf, dass es eingesetzt in Sekundärbatterien zu einer unzureichenden thermischen Stabilität der Batterie führt. Eine signifikante Änderung der Kristallstruktur beim Lade-/Entladevorgang führt des Weiteren dazu, dass die Langlebigkeit/Zyklustabilität der Batterien mit einem solchen Aktivmaterial nicht den Marktanforderungen genügt.

**[0004]** Zur Verbesserung eben genannter Parameter wurden daher über die Jahre verschiedene Dotierelemente für  $\text{LiNiO}_2$  wie z.B. Co, Al, Mn, Fe, Mg getestet, was zu einer bedeutenden Verbesserung oben angesprochener Parameter führte. Beispielverbindungen mit den erwähnten Dotierungen sind  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  oder auch  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ . Diese Dotierungen erlaubten die Markteinführung der nickelhaltigen Lithiummischmetallverbindingen, welche gegenwärtig neben dem ursprünglichen Aktivmaterial, dem  $\text{LiCoO}_2$ , zum Einsatz kommen.

**[0005]** Bei der geforderten, hohen Energiedichte der Speichermedien (Sekundärbatterien) kann zwischen der volumetrischen Energiedichte, ausgedrückt in Wattstunden/Liter (Wh/l), und der gravimetrischen Energiedichte, ausgedrückt in Wh/kg, unterschieden werden. Die volumetrische Energiedichte der Sekundärbatterie wird unter anderem durch die Elektrodendichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) sowohl auf Seite der Kathode als auch auf Seite der Anode beeinflusst. Je höher die Elektrodendichte der Kathode bzw. Anode, desto höher wird die volumetrische Energiedichte des Speichermediums. Die Elektrodendichte wird wiederum sowohl durch den Herstellungsprozess der Elektrode als auch durch das eingesetzte Kathodenaktivmaterial beeinflusst. Je höher die Dichte des Kathodenmaterials (z.B. bestimmt als Klopfdichte, Rütteldichte oder auch als Pressdichte), desto höher fällt die Elektrodendichte bei ansonsten gleich bleibenden Bedingungen während der Elektrodenfertigung (z. B. Verfahren zur Elektrodenfertigung, Elektrodenzusammensetzung) aus. Diese Erkenntnis spiegelt sich bereits in einigen Schriften wider.

**[0006]** So wird in DE 198 49 343 A1 die Rütteldichte von lithiumhaltigen Mischoxiden der Formel  $\text{LiNiCoMO}_2$  beschrieben. M ist dabei mindestens eines der Metallelemente Al, Ca, Mg, und/oder B. Die Rütteldichten dieser Materialien, deren Primärpartikel eine rechteckige oder quadratische Struktur aufweisen und deren Sekundärpartikel kugelförmig sind, liegen im Bereich von 2,4 bis 3,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

**[0007]** In DE 198 49 343 A1 wird darauf hingewiesen, dass die Morphologie und Partikelform des Vorstoffes für die Form des Produktes (dem  $\text{LiNiCoMO}_2$ ) und damit auch dessen Rütteldichte von großer Bedeutung sind. Des Weiteren wird gesagt, dass eine höhere Rütteldichte die relative Packmenge eines aktiven Materials für eine positive Elektrode erhöht, wodurch die Kapazität einer elektrochemischen Zelle gesteigert wird. Ebenso wird die Wichtigkeit sphärischer Partikel zum Erzielen hoher Rütteldichten erwähnt.

**[0008]** Der Zusammenhang zwischen Klopfdichte des Kathodenaktivmaterials und Elektrodendichte und damit volumetrischer Energiedichte der Li-Ionen-Batterie wird im Journal of The Electrochemical Society, Vol. 15, (2004), 10, Seiten A1749-A1754 beschrieben. Da bei der Elektrodenpräparation ein gewisser Druck angewandt wird, muss die am Pulver ermittelte Klopfdichte oder Rütteldichte jedoch nicht unbedingt direkte Rückschlüsse auf die Elektrodendichte unter Verwendung dieses Pulvers zulassen. Eine unter einem definierten Druck ermittelte Pressdichte eines Pulvers stellt eine Größe dar, die zuverlässigere Rückschlüsse auf eine Elektrodendichte mit diesem Pulver zulässt. Voraussetzung für die vorgenannte Messung der Pressdichte als auch für die Elektrodenfertigung sollte dabei sein, dass die Partikel während der Komprimierung nicht zerbrechen. Ein Zerbrechen der Partikel würde zum einen eine unkontrollierte Fertigung der Elektrode bedeuten, und des weiteren würde eine solche Zerkleinerung der Partikel bei der Elektrodenherstellung zu Inhomogenitäten führen. So würden die inneren Bruchflächen der zerkleinerten Partikel einen nicht so guten Kontakt mit dem Binder und dem Leitzusatz der Elektrode aufweisen wie die äußere Oberfläche der Partikel. US 2004/023113 A1 beschäftigt sich mit der Bestimmung der Pressdichte und Druckfestigkeit von Kathodenpulvern.

**[0009]** Darin werden Substanzen der allgemeinen Formel  $\text{Li}_x\text{M}_{(1-y)}\text{NyO}_2$ , wobei  $0.2 \leq x \leq 1.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.7$ , genannt. M ist hierbei ein Übergangsmetall, und N ist ein Übergangsmetall abweichend von M, oder ein Erdalkalimetall. In US 2004/023113 A1 wird besonderen Wert darauf gelegt, dass die Korngrößenverteilung eine definierte Form haben muss, damit der während der Pressung der Elektrodenfertigung angelegte Druck sich besonders schonend über das Partikelbett ausbreiten kann. Neben der Partikelgrößenverteilung wird noch erwähnt, dass die Partikel des Pulvers möglichst kleine Poren aufweisen sollten, wobei das Porenvolumen der Poren bis zu einem Durchmesser von 1 µm einen Wert von  $0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$  nicht überschreiten sollte (Hg-Porosimetrie). Es werden jedoch keine besonderen verfahrenstechnischen Maßnahmen geschildert, um diese genannten Produktparameter zu erzielen. Bei der Bestimmung der Pressdichte wird das Pulver unter einem Druck von  $0,3 \text{ t/cm}^2$  gepresst.

**[0010]** Bei den Beispielen werden hauptsächlich Lithiumcobaltoxide beschrieben. Bei dem bereits genannten Pressdruck von  $0,3 \text{ t/cm}^2$  werden Pressdichten im Bereich von  $2,58\text{-}3,32 \text{ g/cm}^3$  erreicht.

**[0011]** Neben der Pressdichte selbst wird des Weiteren Wert darauf gelegt, dass nach der Pressung des Materials der Volumenanteil der Partikel kleiner 1 µm nicht größer als 0,1 % ist. Eine signifikante Zunahme der feinen Partikel nach der Pressung würde darauf hindeuten, dass während der Druckausübung Partikel zerstört werden. Ein solches Phänomen würde die Homogenität der Elektrode gefährden.

**[0012]** Es ist jedoch davon auszugehen, dass ein Druck von  $0,3 \text{ t/cm}^2$  nicht den Drücken entspricht, welche tatsächlich bei der Elektrodenfertigung angelegt werden. Bei der Elektrodenfertigung muss das Material mindestens einem Druck von  $1\text{/cm}^2$  standhalten können. In JP 2001-80920 A wird in Beispiel 1 bei der Elektrodenfertigung ein Druck von  $2 \text{ t/cm}^2$  angegeben.

**[0013]** In JP 2001-80920 A wird die Druckfestigkeit von Lithiummischmetalloxiden (LNCO) erwähnt, welche drei metallische Komponenten neben Lithium beinhalten. Die so gefertigten Materialien weisen eine Druckfestigkeit von  $0,001\text{-}0,01 \text{ N}$  auf. Gemäß dieser Schrift ist es wünschenswert, dass die Partikel bei der Elektrodenfertigung in ihre primären Bestandteile zerfallen, was der Argumentation der US 2004/023113 A1 zugegen läuft. Gemäß JP 2001-80920 A muss das in kleinere Bestandteile zerfallene Material eine gewisse Fließfähigkeit aufweisen, damit sich die Partikel gleichmäßig auf der Elektrode verteilen können.

**[0014]** In US 2005/0220700 A1 wird ebenfalls die Druckfestigkeit von Lithiummischmetalloxiden diskutiert. Die Verbindungen weisen dabei die Formel  $\text{Li}_p\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_q\text{O}_{2-a}\text{F}_a$  auf. Während in der US 2004/023113 A1 lediglich ein Wert von  $0,3 \text{ t/cm}^2$  zur Druckfestigkeit angegeben wird sind in der US 2005/0220700 A1 für die Lithiummischmetallverbindingen Druckfestigkeiten von mindestens 50 MPa angegeben, was  $0,5 \text{ t/cm}^2$  entspricht. Allerdings ist die Formel für die relevanten Verbindungen in US 2005/0220700 A1 deutlich enger gefasst als die in US 2004/023113 A1. So ist Mangan fester Bestandteil aller Verbindungen in US 2005/0220700 A1. US 2005/0220700 A1 geht nicht näher darauf ein, wieso die aufgeführten Verbindungen eine besondere Druckfestigkeit aufweisen. Lediglich ein definierter Korngrößenbereich sowie ein definierter Bereich für die spezifische Oberfläche der Materialien wird genannt. Es werden keine verfahrenstechnischen Besonderheiten erwähnt, welche das Material besonders druckbeständig machen.

**[0015]** US 2005/0220700 A1 offenbart Verbindungen, die Fluorid als weitere anionische Komponente neben dem anionischen Sauerstoff enthält. In EP 1 450 423 A1 wird ein aktives Material für positive Elektroden einer nicht-wässrigen Sekundärbatterie beansprucht, welches im Wesentlichen durch eine Lithiummischmetalloxid-

verbindung ausgedrückt werden kann, und Sulfat-Anionen im Bereich 0,4 Gew.-% bis 2,5 Gew.-% aufweist. Der hohe Anteil an Sulfat-Anionen soll dafür Sorge tragen den Kohlenstoff-Gehalt im Endprodukt (im Wesentlichen als  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) niedrig zu halten.

**[0016]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es ein Lithiummischmetalloxid zur Verfügung zu stellen, bei welchem die Sekundärteilchen bei der Elektrodenfertigung (Kathode) nicht zerbrochen bzw. nicht zerkleinert werden.

**[0017]** Ein Erhalt der Sekundärteilchen bei der Elektrodenfertigung ist für die Homogenität der Elektrode von großer Wichtigkeit. Gleichzeitig sollen mit einem solchen Lithiummischmetalloxid eine hohe Elektrodendichte sowie gute elektrochemische Eigenschaften erzielt werden können. Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Lithiummischmetalloxides bereitzustellen.

**[0018]** Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Verbindung der Formel  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_2(\text{SO}_4)_x$ , (später auch LNMOS oder Lithiummischmetalloxide genannt), wobei M1 mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Cr, Mg, Zn, Cu und/oder deren Mischungen, M2 mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Mn, Al, B, Ca, Sr, Ba, Si und/oder deren Mischungen bedeuten, und  $0.95 \leq a \leq 1.1$ ,  $0.3 \leq b \leq 0.83$ ,  $0.1 \leq c \leq 0.5$ ,  $0.03 \leq d \leq 0.5$  und  $0.001 \leq x \leq 0.03$  sind, deren Sekundärteilchen eine Druckfestigkeit von mindestens 100 MPa aufweisen, gelöst. Verbindungen, welche Teil der Erfindung sind, werden in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Verbindung Nr.	a	b	M1	c	M2	d	x
001	1.09	0.333	Co	0.333	Mn	0.333	0.015
002	1.05	0.50	Co	0.20	Mn	0.30	0.015
003	1.03	0.77	Co	0.13	Mn	0.10	0.009
004	1.03	0.80	Co + Mg	0.10	Mn	0.10	0.007
005	1.03	0.70	Co	0.10	Mn + Al	0.20	0.006
006	1.05	0.30	Co	0.30	Mn + Al	0.40	0.015
007	1.03	0.80	Co	0.17	Al	0.03	0.005
008	1.04	0.75	Co + Fe	0.20	Al	0.05	0.006
009	1.02	0.80	Co	0.16	Al + B	0.04	0.003
010	1.03	0.80	Co	0.17	Sr	0.03	0.002
011	1.03	0.60	Mg	0.10	Mn	0.30	0.004
012	1.04	0.45	Mg	0.10	Mn	0.45	0.009
013	1.02	0.333	Co	0.333	Mn	0.333	0.015
014	1.04	0.45	Co	0.10	Mn	0.45	0.009
015	1.04	0.40	Co + Mg	0.20	Mn	0.40	0.007
016	1.02	0.77	Co	0.20	B	0.03	0.003
017	1.03	0.60	Co	0.20	Mn	0.20	0.005
018	1.03	0.80	Fe	0.10	Mn	0.10	0.004
019	1.02	0.70	Co	0.25	Al + Ca	0.05	0.002
020	1.01	0.80	Co	0.16	Al	0.04	0.001

**[0019]** Die Sekundärteilchen der pulverförmigen LNMOS-Verbindung gemäß der Erfindung weisen bevorzugt eine Druckfestigkeit von mindestens 200 MPa, besonders bevorzugt von mindestens 300 MPa auf. Unter Sekundärteilchen werden kompakte Teilchen verstanden, welche sich aus einer Vielzahl von Primärteilchen zusammensetzen.

**[0020]** Primärteilchen sind Teilchen, die aus Keimen, z.B. während eines Kristallisationsprozesses, entstehen.

**[0021]** Die Druckfestigkeit der Sekundärteilchen gemäß der Erfindung kann nach der in US 2004/0023113 A1, Seite 6, Beispiel 1, genannten Methode bestimmt werden.

**[0022]** Die pulverförmigen Lithiummischmetalloxide gemäß der Erfindung zeichnen sich durch ihre sehr niedrige Porosität aus. Erfindungsgemäß weisen die pulverförmigen Lithiummischmetalloxide eine Porosität, gemessen nach ASTM D 4222 von bis zu  $0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ , bevorzugt bis zu  $0,008 \text{ cm}^3/\text{g}$ , besonders bevorzugt bis zu  $0,006 \text{ cm}^3/\text{g}$  auf.

**[0023]** Die pulverförmigen Lithiummischmetalloxide gemäß der Erfindung können sowohl in sphäroidischer als auch in regulärer (nicht-sphäroidischer) Teilchenform hergestellt werden.

**[0024]** Die bevorzugten pulverförmigen Lithiummischmetalloxide gemäß der Erfindung zeichnen sich besonders durch ihre sphäroidische Teilchenform der Sekundärteilchen aus, deren Formfaktor einen Wert von größer als 0,8, besonders bevorzugt von größer 0,9 aufweist.

**[0025]** Der Formfaktor der Sekundärteilchen kann nach der in US 5 476 530, Spalten 7 und 8 und **Abb. 5** genannten Methode bestimmt werden. Diese Methode ermittelt einen Formfaktor der Teilchen, welcher ein Maß für die Sphäroidizität der Teilchen ist. Der Formfaktor der Sekundärteilchen kann außerdem aus den REM-Aufnahmen der Materialien bestimmt werden.

**[0026]** Der Formfaktor wird durch die Evaluierung des Teilchenumfangs sowie der Teilchenfläche und der Bestimmung des aus der jeweiligen Größe abgeleiteten Durchmessers bestimmt.

**[0027]** Die genannten Durchmesser ergeben sich aus

$$d_U = U/\pi$$

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

**[0028]** Der Formfaktor der Teilchen  $f$  leitet sich ab aus dem Teilchenumfang  $U$  und der Teilchenfläche  $A$  gemäß:

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

**[0029]** Im Falle eines idealen sphärischen Teilchens sind  $d_A$  und  $d_U$  gleich groß und es würde sich ein Formfaktor von genau eins ergeben.

**[0030]** **Fig. 1** zeigt beispielhaft eine mit Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommene Abbildung des erfindungsgemäßen pulverförmigen Lithiummischmetalloxides, welches nach Beispiel 1 hergestellt wurde.

**[0031]** Vorzugsweise weisen die pulverförmigen Lithiummischmetalloxide gemäß der Erfindung einen D10-Wert, gemessen nach ASTM B 822, auf, der sich nach der Pressung der Pulver bei einem Druck von 200 MPa um nicht mehr als 1 µm, bevorzugt um nicht mehr als 0,5 µm gegenüber dem Ausgangspulver verändert.

**[0032]** Eine Verkleinerung des D10-Wertes nach der Pressung bedeutet, dass eine Fraktion der Teilchen in kleinere Teilchen zerbrochen ist. Somit stellt die Änderung des D10-Wertes ein quantitatives Maß zur Bestimmung der Druckfestigkeit der Pulver gemäß der Erfindung dar.

**[0033]** Vorzugsweise weisen die pulverförmigen Lithiummischmetalloxide gemäß der Erfindung einen D90-Wert, gemessen nach ASTM B 822, auf, der sich nach der Pressung der Pulver bei einem Druck von 200 MPa um nicht mehr als 1 µm gegenüber dem Ausgangsmaterial verändert.

**[0034]** **Fig. 2** zeigt beispielhaft eine REM-Aufnahme des pulverförmigen Lithiummischmetalloxides gemäß der Erfindung nach der Pressung bei 200 MPa, welches nach Beispiel 1 hergestellt wurde.

**[0035]** Der **Fig.** 2 kann entnommen werden, dass die sphäroidischen Sekundärteilchen ihre Form auch nach der Pressung beibehalten haben und nicht in Fragmente eines sphäroidischen Teilchens zerbrochen sind. Hieraus ist ersichtlich, dass ein Materialbett der gemäß Beispiel 1 hergestellten Verbindung einem Druck von 200 MPa standhält, ohne dass die Teilchen zerbrochen werden.

**[0036]** Die pulverförmigen Lithiummischmetalloxide gemäß der Erfindung weisen bevorzugt eine normierte Breite der Korngrößenverteilung, gemessen nach der Formel (1) worin D Durchmesser der Sekundärteilchen bedeutet, von kleiner 1,4, besonders bevorzugt von kleiner 1,2 auf.

(D90 – D10)/D50 (1)

**[0037]** Vorzugsweise weisen die pulverförmigen Lithiummischmetalloxide gemäß der Erfindung eine Pressdichte von mindestens 3,2 g/cm<sup>3</sup>, bevorzugt von mindestens 3,5 g/cm<sup>3</sup>, gemessen bei einem Pressdruck von 200 MPa, auf.

**[0038]** Die pulverförmigen Lithiummischmetalloxide gemäß der Erfindung zeichnen auch dadurch aus, dass sie eine Klopfdichte von mindestens 2,2 g/cm<sup>3</sup>, bevorzugt von mindestens 2,4 g/cm<sup>3</sup>, gemessen nach ASTM B527, aufweisen.

**[0039]** Das erfindungsgemäße Verfahren gemäß Hauptanspruch umfasst folgende Schritte:

- Bereitstellung eines co-gefällten, nickelhaltigen Vorstoffs mit einer Porosität von kleiner 0,05 cm<sup>3</sup>/g, gemessen nach ASTM D 4222,
- Mischen des Vorstoffs gemäß a) mit einer lithiumhaltigen Komponente und Erzeugung einer Vorstoffmischung,
- Kalzination der Vorstoffmischung unter mehrstufigen Erhitzen bis auf Temperaturen von bis 1000°C unter Verwendung eines CO<sub>2</sub>-freien ( $\leq$ 0,5 ppm CO<sub>2</sub>), sauerstoffhaltigen Trägergases und Erzeugung eines pulverförmigen Produktes,
- Deagglomeration des Pulvers mittels Ultraschall und Siebung des deagglomerierten Pulvers.

**[0040]** Für die Herstellung von Lithiummischmetalloxiden gemäß der Erfindung sind nickelhaltige Vorstoffe erforderlich, die eine geringe Porosität von kleiner 0,05 cm<sup>3</sup>/g, bevorzugt von kleiner 0,04 cm<sup>3</sup>/g, besonders bevorzugt von kleiner 0,03 cm<sup>3</sup>/g aufweisen. Als nickelhaltige Vorstoffe eignen sich besonders Mischoxide, gemischte Hydroxide, gemischte Oxihydroxide, teilweise oxidierte gemischte Hydroxide, teilweise oxidierte gemischte Hydroxsulfate der Metalle Ni, Co, Mn, Al, Fe, Cr, Mg, Zr, B, Zn, Cu, Ca, Sr, Ba und/oder deren Mischungen.

**[0041]** Die Herstellung des co-gefällten nickelhaltigen Vorstoffproduktes wird durch die Fällung aus wässrigen Metallsalzlösungen bei einem pH-Wert von 8-14, bevorzugt von 9-13, durch die Zufuhr von Alkalihydroxidlösungen und gegebenenfalls Ammoniak, gasförmig oder als wässrige Lösung, durchgeführt. Obwohl die Umsetzung zum nickelhaltigen Vorstoff batchweise oder semi-kontinuierlich erfolgen kann, wird diese Fällungsreaktion vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt. Bei dem kontinuierlichen Verfahren erfolgt die gleichzeitige Zufuhr von Metallsalzlösung und der Alkalihydroxidlösung zu einem Fällreaktor unter kontinuierlichem Abzug der Produktsuspension. Als Metallsalze eignen sich wasserlösliche Metallsalze, z.B. Nitrate, Sulfate, Halogenide, wie z.B. Chloride bzw. Fluoride. Als Alkalialsalzlösungen bei der Durchführung der Fällung werden Hydroxide der Alkalimetalle, bevorzugt Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid eingesetzt.

**[0042]** Die nickelhaltigen Vorstoffe können sowohl in sphäroidischer als auch in nichtsphäroidischer Teilchenform hergestellt werden, wobei die Herstellung der Erstgenannten in Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniumsalzen durchgeführt wird. Zur Herstellung von Lithiummischmetalloxiden werden die co-gefällten, nickelhaltigen Vorstoffe mit einer lithiumhaltigen Komponente intensiv gemischt, so dass eine homogene Mischung der Komponenten erzeugt wird. Vorzugsweise werden als lithiumhaltige Komponente Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid, Lithiumoxid, Lithiumnitrat, Lithiumhydroxid-Monohydrat und/oder deren Mischungen eingesetzt. Für die Umsetzung der Vorstoffmischung zu den Lithiummischmetalloxiden gemäß der Erfindung ist es wichtig, dass die thermische Behandlung (Kalzination) über mehrere Temperaturstufen erfolgt. Vorzugsweise wird die Kalzination dreistufig durchgeführt, wobei die Vorstoffmischung in der ersten Stufe bei einer Temperatur von 200-400°C, 2-10 Stunden, in der zweiten Stufe bei 500-700°C, 2-10 Stunden und in der dritten Stufe bei 700-1000°C, 2-20 Stunden erfolgt. Bevorzugt wird die Zwischenproduktmischung in der ersten Stufe bei einer Temperatur von 250-350°C, 2-10 Stunden, in der zweiten Stufe bei 550-650°C,

2-10 Stunden und in der dritten Stufe bei 725-975°C, 2-20 Stunden, besonders bevorzugt in der ersten Stufe bei einer Temperatur von 250-350°C, 4-8 Stunden, in der zweiten Stufe bei 550-650°C, 4-8 Stunden und in der dritten Stufe bei 725-975°C, 5-15 Stunden kalziniert.

**[0043]** Aufgrund der Temperaturhaltestufen und der damit verbundenen kontrollierten Umsetzung wird ein Material erhalten, welches keine stark zusammen gesinterten Agglomerate aus Sekundärteilchen aufweist. Unter stark zusammen gesinterten Agglomeraten werden Agglomerate verstanden, die bei einer Ultraschall-Siebung nicht in die einzelnen Sekundärteilchen zerfallen. Ein solches Material ohne stark zusammen gesinterte Agglomerate bietet den Vorteil, dass eine Mahlung wie sie normalerweise nach der Kalzination erforderlich ist, entfallen kann. Eine Mahlung bringt den Nachteil mit sich, dass eine Zerstörung einzelner sphäroidischer Sekundärteilchen zur Bildung von eckigen und kantigen Teilchen führt. Es sind insbesondere diese Teilchen, welche dann bei der Elektrodenfertigung aufgrund ihrer Form dazu führen, dass innerhalb des Materialbettes weitere Teilchen unter hohem Druck zerstört werden.

**[0044]** Das nach der Kalzination gemäß der Erfindung erhältliche Lithiummischmetalloxid, welches in leicht agglomerierter Form vorliegen kann, wird einer schonenden Deagglomeration mittels Ultraschall und anschließender Siebung unterzogen. Der Ultraschall bewirkt, dass vereinzelte „lose“ Agglomerate, die sich gegebenenfalls während der Kalzination bilden, schonend in ihre Bestandteile (Sekundärteilchen) zerfallen, ohne dass die Sekundärteilchen selbst jedoch zerstört werden. Des Weiteren ist es von Bedeutung, dass die Umsetzung zum LNMO in einer sauerstoffhaltigen Trägergasatmosphäre stattfindet, die frei von CO<sub>2</sub> ist. Unter einer CO<sub>2</sub>-freien Trägergasatmosphäre wird ein Trägergas verstanden, das ≤ 0,5 ppm (part per million) CO<sub>2</sub> enthält. Die Abwesenheit von CO<sub>2</sub> im Trägergas verhindert die Einlagerung von CO<sub>2</sub> in das Endprodukt, wodurch eine Entstehung von Kristallgitterfehlstellen vermindert wird.

**[0045]** Bevorzugt enthält das Trägergas 20 bis 100 Vol. %, besonders bevorzugt 40 bis 100 Vol. % Sauerstoff. Das Verfahren gemäß der Erfindung zeichnet sich auch dadurch aus, dass die Umsetzung des nickelhaltigen Vorstoffs unter Retention der Form der Sekundärteilchen und/oder Korngrößenverteilung stattfindet. Das Verfahren gemäß der Erfindung ermöglicht es, beispielsweise die sphärischen nickelhaltigen Vorstoffprodukte mit sehr enger Korngrößenverteilung unter Erhalt (Retention) der Form der Sekundärteilchen in das Lithiummischmetalloxid zu überführen. Die pulvelförmigen Lithiummischmetalloxide gemäß der Erfindung eignen sich besonders zur Herstellung von sekundären Lithium-Batterien. Vorzugsweise werden sie als Elektrodenmaterial (Anode, Kathode) für Lithium-Sekundärbatterien zusammen mit dem Fachmann bekannten Materialien eingesetzt.

**[0046]** Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Beispiels näher erläutert.

#### Beispiel 1

**[0047]** Als co-gefällter Ni-Vorstoff kam ein sphäroidisches Ni<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>(O)<sub>0,2</sub>(OH)<sub>1,8</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0,01</sub> zum Einsatz. Dieses Material wies eine Porosität von 0,0372 cm<sup>3</sup>/g auf. Ein Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> < 40 µm (Firma Chemetall) wurde mit dem Ni-Vorstoff im molaren Li/(Ni + Co + Mn)-Verhältnis von 1,05:1,00 trocken vermischt. Die so geformte Trockenmischung (auch Premix genannt) wurde anschließend in einen Ofen bei Raumtemperatur besetzt und zunächst auf 300 °C erhitzt, und bei dieser Temperatur 6 Stunden lang gehalten. Das Erhitzen des Materials sowie der gesamte Ofenprozess erfolgte unter Verwendung von Sauerstoff als Trägergasstrom, der im Wesentlichen frei von CO<sub>2</sub> (< 0,5 ppm) ist. Bei den genannten 300°C erfolgte eine kontrollierte Freisetzung des Wassers aus dem nickelhaltigen Vorstoff.

**[0048]** Im Anschluss an diese Temperaturhaltestufe wurde das Material weiter auf 600°C erhitzt und 6 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten. Bei dieser Ofentemperatur fand eine sehr kontrollierte Umsetzung der beiden Ausgangskomponenten zum Li<sub>1,04</sub>Ni<sub>0,33</sub>CO<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>0,01</sub> statt. Die Reaktionstemperatur war bewusst niedrig gewählt, um eine langsame, und damit kontrollierte Umsetzung der beiden Komponenten zum Endprodukt erzielen zu können. Durch diese kontrollierte Umsetzung wurde sowohl die Bildung von Kristallgitterfehlstellen als auch das signifikante Einschließen von Poren in die Partikelstruktur vermieden. Eine Atmung/Ausgasen des Materials während der Umsetzung wird zugelassen. Abschließend wurde das Material auf 860°C erhitzt und danach 10 Stunden lang auf dieser Temperatur gehalten, um die Kristallreifung durchzuführen und eine hohe Kristallinität herzustellen.

**[0049]** Danach wurde das Material auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend direkt auf ein Sieb mit einer Maschenweite von 50 µm aufgegeben. Das Sieb war zusätzlich mit einem Ultraschallgeber mit einer Ultraschallleistung von 200 W ausgestattet. Das so erhaltene, deagglomerierte und gesiebte Material wies

eine Klopfdichte von 2,2 g/cm<sup>3</sup> auf. Die Porosität des Materials betrug 0,0029 cm<sup>3</sup>/g. Der D10-, D50- und D90-Wert belief sich auf 5,67 µm, 8,96 µm und 13,62 µm. Für die normierte Korngrößenbreite ergab sich daraus ein Wert von (13,62 µm-5,67 µm)/8,96 µm = 0,89.

**[0050]** Nach der Pressdichtebestimmung bei 100 MPa wies das Material eine Dichte von 3,0 g/cm<sup>3</sup>, und nach der Bestimmung bei 200 MPa eine Dichte von 3,3 g/cm<sup>3</sup> auf.

**[0051]** Nach der Pressdichtebestimmung bei einem Druck von 100 MPa hat sich der D10-Wert gegenüber dem ursprünglichen Material um 0,2 µm verringert und bei einem Druck von 200 MPa hat sich der D10-Wert gegenüber dem ursprünglichen Material um 0,4 µm verringert. Die Korngrößenverteilungen des Materials vor der Pressung und nach der Pressung bei einem Druck von 200 MPa sind in **Fig. 3** dargestellt.

**[0052]** Das im Beispiel hergestellte LNMOS wurde als positives Aktivmaterial in einer elektrochemischen Halbzelle mit Lithiummetall als negative Elektrode (Anode) vermessen. Als Elektrolyt diente eine 1:1:1-Mischung aus Ethylencarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat, welche LiPF6 in einer Konzentration von 1 mol/l enthielt. Die positive Elektrode bestand zu 83 Gew.% aus Aktivmaterial, zu 10 Gew.% aus Carbon Black Super P und zu 7 Gew.% aus Polytetrafluoroethylen (PTFE) als Binder. Die elektrochemische Anfangskapazität wurde in einem Spannungsbereich von 2,75 bis 4,3 V bei einer konstanten Stromrate von 0,1C (10 Stunden je kompletter Ladung bzw. Entladung) bestimmt. Unter den genannten Messbedingungen wurde eine Anfangsentladekapazität von 160 mAh/g erzielt.

**[0053]** Das elektrochemische Zyklisierverhalten wurde in einem Spannungsbereich von 2,75 bis 4,3 V bei einer konstanten Stromrate von 1C (1 Stunde je kompletter Ladung bzw. Entladung). Nach 40 elektrochemischen Lade- und Entladezyklen zeigte die Zelle noch 98,5 % der Anfangsentladekapazität bei einer konstanten Stromrate von 1C auf.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer pulverförmigen Verbindung der Formel  $\text{Li}_{\alpha}\text{Ni}_{\beta}\text{M}_{1-\alpha-\beta}\text{M}_{2-\delta}\text{(O)}_2(\text{SO}_4)_x$ , wobei M1 mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Cr, Mg, Zn, Cu oder Mischungen daraus ist, M2 mindestens ein Element aus der Gruppe Mn, Al, B, Ca, Sr, Ba, Si oder Mischungen daraus ist, und wobei  $0.95 \leq \alpha \leq 1.1$ ,  $0.3 \leq \beta \leq 0.83$ ,  $0.1 \leq \delta \leq 0.5$ ,  $0.03 \leq x \leq 0.5$  und  $0.001 \leq \delta \leq 0.03$ , wobei die Sekundärteilchen der pulverförmigen Verbindung eine Druckfestigkeit von mindestens 100 MPa aufweisen, das Verfahren enthaltend die folgenden Schritte:

- Bereitstellen eines co-gefällteten nickelhaltigen Vorstoffs mit einer Porosität von kleiner als 0,05 cm<sup>3</sup>/g, gemessen nach ASTM D 4222,
- Mischen des Vorstoffs gemäß a) mit einer lithiumhaltigen Komponente,
- Kalzinierung der Mischung durch mehrstufiges Erhitzen auf Temperaturen von bis 1000°C unter Verwendung eines CO<sub>2</sub>-freien ( $\leq 0,5$  ppm CO<sub>2</sub>) sauerstoffhaltigen Trägergases und Erzeugung eines pulverförmigen Produktes,
- Deagglomeration des Pulvers mittels Ultraschall und Siebung des deagglomerierten Pulvers.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der nickelhaltige Vorstoff eine Porosität von weniger als 0,04 cm<sup>3</sup>/g aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der nickelhaltige Vorstoff eine Porosität von weniger als 0,03 cm<sup>3</sup>/g aufweist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem nickelhaltigen Vorstoff um ein gemischtes Oxid, ein gemischtes Hydroxid oder ein gemischtes Oxyhydroxid der Metalle Ni, Co, Mn, Al, Fe, Cr, Mg, Zr, B, Zn, Cu, Ca, Sr, Ba und/oder Mischungen daraus handelt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei der lithiumhaltigen Komponente um Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid, Lithiumhydroxid-Monohydrat, Lithiumoxid, Lithiumnitrat und/oder deren Mischungen handelt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kalzinierung der Vorstoffmischung in der ersten Stufe bei einer Temperatur von 200-400°C für 2-10 Stunden, in der zweiten Stufe bei 500-700°C für 2-10 Stunden und in der dritten Stufe bei 700-1000°C für 2-20 Stunden durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kalzinierung der Vorstoffmischung bei einer Temperatur von 250-350°C für 2-10 Stunden in der ersten Stufe, bei 550-650°C für 2-10 Stunden in der zweiten Stufe und bei 725-975°C für 2-20 Stunden in der dritten Stufe erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Kalzinierung der Vorstoffmischung bei einer Temperatur von 250-435°C für 4-8 Stunden in der ersten Stufe, bei 550-650°C für 4-8 Stunden in der zweiten Stufe und bei 725-975°C für 5-15 Stunden in der dritten Stufe durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trägergas 20 bis 100 Vol.-% Sauerstoff enthält.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trägergas 40 bis 100 Vol.-% Sauerstoff enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reaktion des nickelhaltigen Vorstoffs unter Beibehaltung der Form der Sekundärpartikel und/oder der Korngrößenverteilung stattfindet.

12. Pulverförmige Verbindung erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Pulverförmige Verbindung nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sekundärteilchen eine Druckfestigkeit von mindestens 200 MPa aufweisen, wobei die pulverförmige Verbindung eine Porosität von bis zu 0,008 cm<sup>3</sup>/g, gemessen nach ASTM D 4222, aufweist.

14. Pulverförmige Verbindung nach einem der Ansprüche 12 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sekundärteilchen der pulverförmigen Verbindung eine Druckfestigkeit von mindestens 300 MPa aufweist.

15. Pulverförmige Verbindung nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **gekennzeichnet durch** eine Porosität von bis zu 0,006 cm<sup>3</sup>/g, gemessen nach ASTM D 4222.

16. Pulverförmige Verbindung nach einem der Ansprüche 12 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sekundärteilchen eine sphäroide Form aufweisen.

17. Pulverförmige Verbindung nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sekundärteilchen einen Formfaktor von größer als 0,8 aufweisen.

18. Pulverförmige Verbindung nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass ihre Sekundärteilchen einen Formfaktor von größer als 0,9 aufweisen.

19. Pulverförmige Verbindung nach einem der Ansprüche 12 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich der D10-Wert, gemessen nach ASTM B 822, nach der Pressung des Materials bei einem Druck von 200 MPa um nicht mehr als 0,5 µm gegenüber dem Ausgangsmaterial verändert.

20. Pulverförmige Verbindung nach einem der Ansprüche 12 bis 19, **dadurch gekennzeichnet**, dass sich der D90-Wert, gemessen nach ASTM B 822, nach der Pressung des Materials bei einem Druck von 200 MPa um nicht mehr als 1 µm im Vergleich zum Ausgangsmaterial ändert.

21. Pulverförmige Verbindung nach einem der Ansprüche 12 bis 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass die normierte Breite der Korngrößenverteilung, gemessen nach der Formel (1) kleiner als 1,4 ist

$$(D_{90} - D_{10})/D_{50} \quad (1)$$

worin D Durchmesser der Sekundärteilchen bedeutet.,

22. Pulverförmige Verbindung nach einem der Ansprüche 12 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, dass die normierte Breite der Partikelgrößenverteilung, gemessen nach der Formel (1) kleiner als 1,2 ist

$$(D_{90} - D_{10})/D_{50} \quad (1)$$

worin D Durchmesser der Sekundärteilchen bedeutet.

23. Pulverförmige Verbindung nach einem der Ansprüche 12 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese bei einem Pressdruck von 200 MPa eine Pressdichte von mindestens 3,2 g/cm<sup>3</sup> aufweist.
24. Pulverförmige Verbindung nach einem der Ansprüche 12 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese eine Klopfdichte, gemessen nach ASTM B 527, von mindestens 2,2 g/cm<sup>3</sup> aufweist.
25. Pulverförmige Verbindung nach einem der Ansprüche 12 bis 23, **dadurch gekennzeichnet**, dass diese eine Klopfdichte, gemessen nach ASTM B 527, von mindestens 2,4 g/cm<sup>3</sup> aufweist.
26. Verwendung einer pulverförmigen Verbindung nach einem der Ansprüche 12 bis 25 als Elektrodenmaterial in Lithium-Sekundärbatterien.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

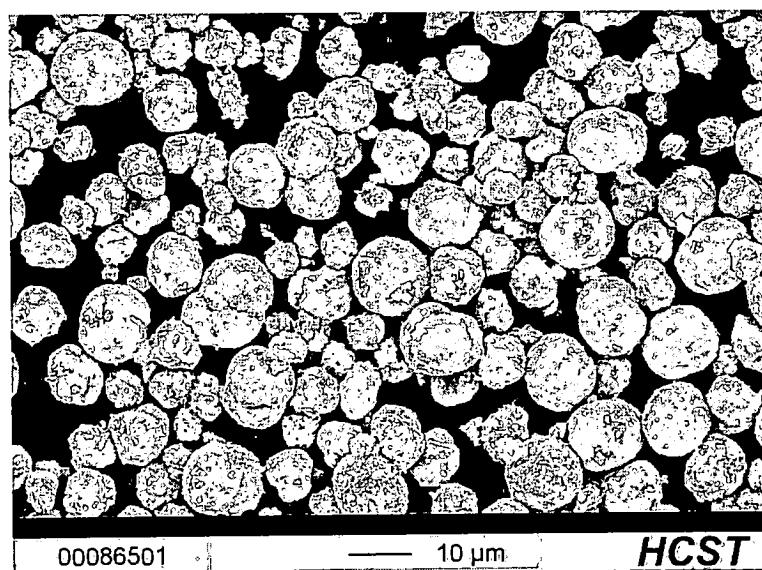


Fig. 1

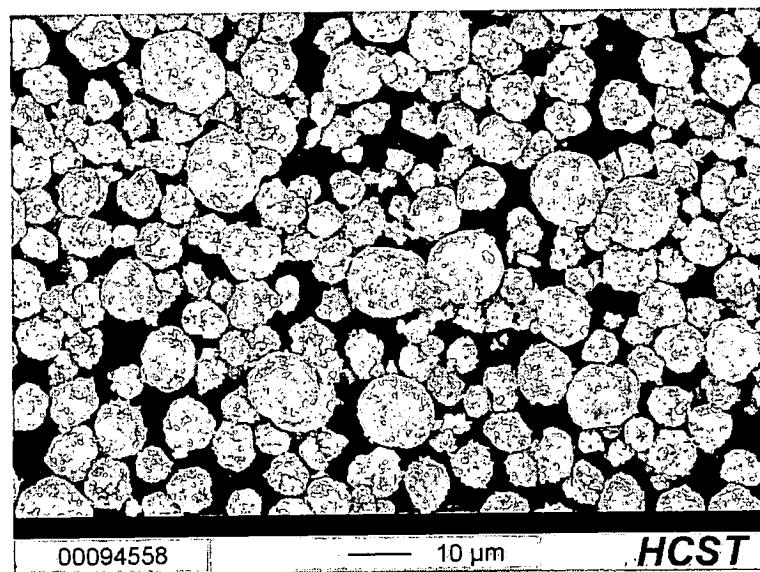


Fig. 2

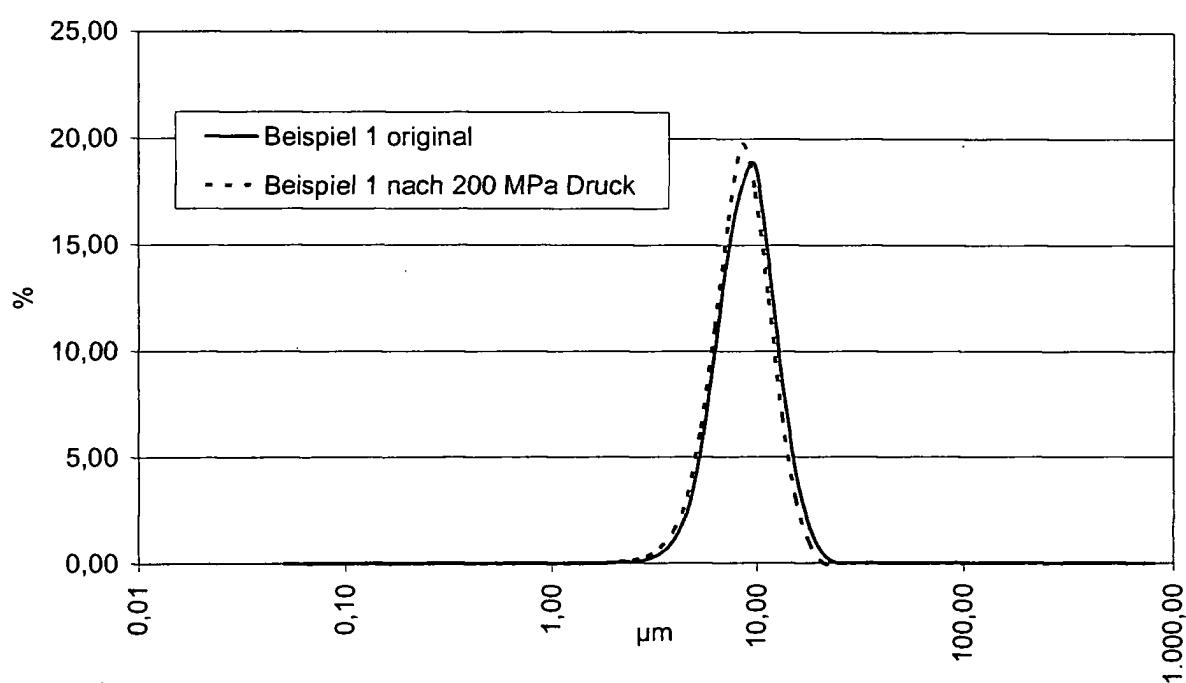


Fig. 3