

(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
18. Oktober 2012 (18.10.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/140035 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C01G 23/00 (2006.01) **H01M 4/485** (2010.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/056510
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. April 2012 (11.04.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 016 836.2
12. April 2011 (12.04.2011) 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): **HOLZAPFEL, Michael** [DE/DE]; Frühlingstr. 1, 85354 Freising (DE).
TRAN, Nicolas [FR/DE]; Joseph-Maria-Lutz-Strasse 7, 85405 Nandlstadt (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

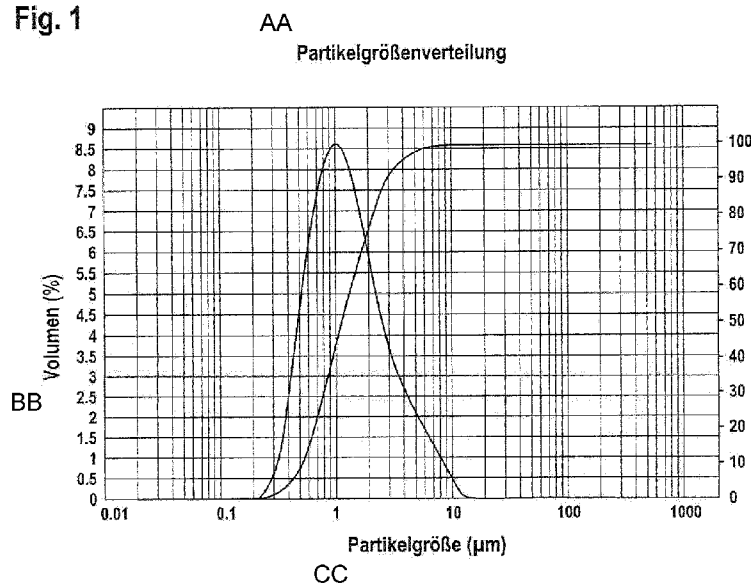
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, 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: PROCESS FOR PREPARING LITHIUM TITANIUM SPINEL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LITHIUMTITAN-SPINELL

Fig. 1



AA... Particle size distribution
BB... Volume (%)
CC... Particle size (µm)

(57) Abstract: The present invention relates to a process for preparing finely particulate carbon-free lithium titanate from carbon-coated lithium titanate particles from which the carbon layer is subsequently removed. The present invention further relates to an electrode for a secondary lithium ion battery containing the lithium titanate obtained by means of the process of the invention as active material and also a battery containing such an anode.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von feinkörnigem kohlenstofffreien Lithiumtitanat ausgehend von mit Kohlenstoff beschichteten Lithiumtitanatpartikeln, bei denen anschließend die Kohlenstoffschicht entfernt wird. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung eine Elektrode für eine Sekundärlithiumionenbatterie enthaltend das mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltene Lithiumtitanat als Aktivmaterial sowie eine Batterie enthaltend eine derartige Anode.



Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Verfahren zur Herstellung von Lithiumtitan-Spinell

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Lithiumtitan-Spinell und dessen Verwendung als Aktivmaterial in einer Sekundärlithiumionenbatterieelektrode.

Die Verwendung von dotiertem und nicht-dotiertem Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oder kurz Lithiumtitan-Spinell wird seit einiger Zeit als Ersatz für Graphit als Anodenmaterial in wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien, auch als sogenannte Sekundärlithiumionenbatterie bekannt, vorgeschlagen.

Die Vorteile von Lithiumtitan-Spinell gegenüber Graphit sind insbesondere dessen bessere Zyklenbeständigkeit, seine bessere thermische Belastbarkeit sowie die höhere Betriebssicherheit.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ weist eine relativ konstante Potentialdifferenz von 1,55 V gegenüber Lithium auf und erreicht mehrere 1000 Lade- und Entladezyklen mit einem Kapazitätsverlust von <20 %.

Damit zeigt Lithiumtitan-Spinell ein deutlich positiveres Potential als Graphit, der wie schon ausgeführt, bislang üblicherweise in wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien als Anode verwendet wird.

Allerdings ergibt sich durch das höhere Potential auch eine niedrigere Spannungsdifferenz. Zusammen mit einer verringerten Kapazität von maximal 175 mAh/g verglichen mit 372 mAh/g (theoretischer Wert) von Graphit führt dies zu einer deutlich niedrigeren Energiedichte im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien mit Graphitanoden. Üblicherweise werden derzeit

jedoch nur Werte von maximal 160-165 mAh/g für die Kapazität von Lithiumtitan-Spinell enthaltenden Anoden erzielt.

5 Allerdings weist $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ eine hohe Lebensdauer auf und ist ungiftig und daher auch nicht als umweltgefährdend einzustufen.

Seit kurzem wird in Lithium-Ionen-Batterien LiFePO_4 bzw. dessen dotierte Derivate als Kathodenmaterial verwendet, so dass in
10 einer Kombination von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ und (dotiertem bzw. nicht-dotiertem) LiFePO_4 eine Spannungsdifferenz von 2 V erzielt werden kann.

Die Herstellung von nicht-dotiertem bzw. dotiertem,
15 Lithiumtitanat $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ist in vielerlei Hinsicht ausführlich beschrieben. Üblicherweise wird $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mittels einer Festkörperreaktion zwischen einer Titanverbindung, typischerweise TiO_2 , und einer Lithiumverbindung, typischerweise Li_2CO_3 , ggf unter Zusatz geeigneter
20 Dotierungselementverbindungen bei hohen Temperaturen von über 750 °C erhalten (US 5,545,468). Dieser Hochtemperaturkalzinierschritt ist anscheinend nötig um relativ reines, gut kristallisierbares $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zu erhalten, was jedoch den Nachteil mit sich bringt, dass zu grobe
25 Primärpartikel erhalten werden und eine teilweise Versinterung des Materials auftritt. Das so erhaltene Produkt muss daher aufwendig vermahlen werden, was zu weiteren Verunreinigungen führt. Typischerweise entstehen durch die hohen Temperaturen auch oftmals Nebenprodukte wie Rutil bzw. Reste von Anatas,
30 die im Produkt verbleiben (EP 1 722 439 A1).

Ebenso werden Sol-Gel-Verfahren für die Herstellung von $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ beschrieben (DE 103 19 464 A1). Dabei werden Organotitanverbindungen wie beispielsweise

Titantetraaisopropoxid oder Titantetrabutylat in wasserfreien Medien mit beispielsweise Lithiumacetat oder Lithiummethoxid zu $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ umgesetzt. Die Sol-Gel-Methoden erfordern jedoch die Verwendung von Titanausgangsverbindungen die weit teurer als TiO_2 sind und deren Titangehalt geringer ist als in TiO_2 , so dass eine Herstellung von Lithiumtitanspinell mittels der Sol-Gel-Methode üblicherweise unwirtschaftlich ist, zumal das Produkt nach der Sol-Gel-Reaktion noch kalziniert werden muss, um Kristallinität zu erhalten.

Weitere Möglichkeiten Lithiumtitanat herzustellen, insbesondere mittels Festkörpervverfahren, sind beispielsweise in der US 2007/0202036 A1 sowie dem US 6,645,673 beschrieben, weisen jedoch die schon vorstehend beschriebenen Nachteile auf, dass Verunreinigungen wie beispielsweise Rutil bzw. Reste von Anatas vorliegen, sowie weitere Zwischenprodukte der Festkörperreaktion wie Li_2TiO_3 etc.

Weiter wurde neben der Herstellung von nicht-dotiertem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ auch die Herstellung und Eigenschaften von Al-, Ga- und Co-dotiertem $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ beschrieben (S. Huang et al. J. Power Sources 165 (2007), S. 408 - 412).

Oft wird der so erhaltene Lithiumtitan-Spinell noch mit einer Kohlenstoffbeschichtung versehen (EP 1 049 182 B1) um die elektronische Leitfähigkeit zu verbessern. Der kohlenstoffbeschichtete Spinell weist vorteilhafterweise geringe Primärpartikelgrößen auf und fast keine - unerwünschten- Sekundäragglomerate, wie sie beispielsweise nicht kohlenstoffbeschichteter Lithiumtitan-Spinell aufweist. Allerdings wird die Effizienz der Kohlenstoffbeschichtung zunehmend in Frage gestellt, da feinteiliger Lithiumtitan-Spinell ohne Sekundäragglomerate während des Zykelns ähnliche

elektronische Eigenschaften wie kohlenstoffbeschichteter Lithiumtitan-Spinell aufweisen sollte.

Es bestand daher Bedarf, ein alternatives

- 5 Herstellungsverfahren für nicht-dotierten und dotierten feinteiligen kohlenstofffreien Lithiumtitan-Spinell (im Folgenden auch „Lithiumtitanat“) bereitzustellen.

10 Überraschenderweise wurde gefunden, dass dotierter und nicht-dotierter feinteiliger kohlenstofffreier Lithiumtitan-Spinell $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ durch ein Verfahren erhalten werden kann, bei dem feinteiliger mit Kohlenstoff beschichteter Lithiumtitan-Spinell von seiner Kohlenstoffschicht wieder befreit wird.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Bereitstellung von Lithiumtitanat mit einer verminderten Sekundärpartikelagglomeration, d.h. verglichen mit kohlenstofffreien Lithium-Titan-Spinell des Standes der Technik (Sekundärpartikelgröße $< 100 \mu\text{m}$) weist er eine deutlich
20 geringere Sekundärpartikelgröße von $< 30 \mu\text{m}$ auf. Überraschenderweise weist er verglichen zu mit Kohlenstoff beschichtetem Lithiumtitanat ähnliche Primärpartikelgrößen von ca. 200 nm auf jedoch kleinere Sekundärpartikel.

- 25 Überraschenderweise wurde ebenfalls gefunden, dass die Laderate des erfindungsgemäß erhaltenen kohlenstofffreien Lithiumtitanats bei seiner Verwendung als Aktivmaterial einer Anode sich gegenüber mit Kohlenstoff beschichteten Lithiumtitanat noch erhöht. Dies kann damit zusammenhängen,
30 dass durch die verminderte Agglomeration der Lithiumtitanatpartikel der Elektrolyt deutlich besser ins Innere der Agglomerate diffundieren kann, womit vor allem die Lithiierung, das heißt der Ladeprozess, beschleunigt wird. Eine Verminderung der elektronischen Leitfähigkeit durch den

Wegfall der Kohlenstoffschicht wurde überraschenderweise nicht festgestellt. Das erfindungsgemäß erhaltene Material weist in Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung auch vorteilhafterweise eine weitere Erhöhung der gesamten elektrochemischen Kapazität von ≥ 170 mAh/g auf, verglichen mit kohlenstofffreiem Lithiumtitanat (ca. 160 mAh/g) des Standes der Technik und sogar auch gegenüber kohlenstoffbeschichtetem Lithiumtitanat (ca. 165 mAh/g).

10 Der Begriff „Lithiumtitanat“, „Lithiumtitan-Spinell“ bzw. „erfindungsgemäßes Lithiumtitanat“ bezieht sich vorliegend sowohl auf die nicht-dotierten als auch auf die dotierten Formen.

15 Ganz besonders bevorzugt ist das erfindungsgemäß erhaltene Lithiumtitanat phasenrein. Der Begriff „phasenrein“ bzw. „phasenreines Lithiumtitanat“ bedeutet erfindungsgemäß, dass im Endprodukt mittels XRD Messungen im Rahmen der üblichen Meßgenauigkeit keine Rutilphase nachweisbar ist.

20 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Kohlenstoffschicht bevorzugt oxidativ entfernt, typischerweise durch Erhitzen an Luft.

25 Das Erhitzen erfolgt in Weiterbildungen der vorliegenden Erfindung bei Temperaturen im Bereich von 300 bis 500°C, insbesondere bei Temperaturen von 350 bis 410°C. In diesem Intervall erfolgt das oxidative Entfernen der Kohlenstoffschicht schnell und besonders schonend, da bei
30 höheren Temperaturen auch eine weitere Aufsinterung der Sekundärpartikel zu beobachten ist.

Bei niedrigeren Temperaturen als 300°C erfolgt das Entfernen der Kohlenstoffschicht nicht immer vollständig, so dass auch hier eine Tendenz zu größeren Agglomeraten beobachtet wird.

5 Als mit Kohlenstoff beschichtetes Lithiumtitanat im erfindungsgemäßen Verfahren wird in Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ein Lithiumtitanat mit einem Gesamtkohlenstoffgehalt von 0,5 bis 4 Gew.-%, in Weiterbildungen der Erfindung von 0,6 bis 3 Gew.-% oder 0,6
10 bis 2 Gew.-% eingesetzt. Bei mehr als 4 Gew.-% Kohlenstoff ist es möglich, dass die Entfernung der Kohlenstoffschicht nicht immer vollständig erfolgt, bei weniger als 0,5 Gew.-% ist die die Primärpartikel trennende Wirkung der Kohlenstoffbeschichtung nicht ausreichend stark. Dadurch weist
15 schon das kohlenstoffbeschichtete Lithiumtitanat eine stärkere Agglomeration der Primärpartikel auf als mit mehr Kohlenstoff beschichtetes Material.

Das Erhitzen wird typischerweise über einen Zeitraum von 2 bis
20 16 Stunden durchgeführt, um die vollständige Entfernung der Kohlenstoffbeschichtung des eingesetzten Lithiumtitanats zu gewährleisten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird weiter gelöst
25 durch ein kohlenstofffreies, feinpartikuläres Lithiumtitanat, erhältlich durch das erfindungsgemäße vorstehend beschriebene Verfahren.

In weiteren Ausführungsformen der Erfindung ist das
30 erfindungsgemäß erhaltene Lithiumtitanat mit wenigstens einem weiteren Metall dotiert, was zu einer weiter erhöhten Stabilität und Zyklenbeständigkeit bei Verwendung des dotierten Lithiumtitanats als Anode führt. Insbesondere wird dies mit dem Einbau von zusätzlichen Metallionen,

bevorzugterweise Al, Mg, Ga, Fe, Co, Sc, Y, Mn, Ni, Cr, V bzw. mehrerer dieser Ionen in die Gitterstruktur erzielt. Ganz besonders bevorzugt ist dabei Aluminium.

5 Die Dotierungsmetallionen, die entweder auf Gitterplätzen des Titans oder Lithiums sitzen können, sind üblicherweise in einer Menge von 0,05 bis 3 Atom-%, bevorzugt 1-3 Atom-%, bezogen auf den gesamten Spinell vorhanden.

10 Die Herstellung der nicht-dotierten und dotierten Lithiumtitanatspinelle ist weiter unten im Detail beschrieben.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass das erfindungsgemäß erhältliche nicht-dotierte und dotierte Lithiumtitanat eine
15 Teilchengröße $d_{90} \leq 5 \mu\text{m}$, in weiteren Ausführungsformen $\leq 4 \mu\text{m}$ bei einer unvermahlenden Probe, d.h. direkt nach Umsetzung und Abtrennung (s.u.) aufweist und in REM Aufnahmen des Produkts keine Versinterungsphänomene zu beobachten sind.

20 Das erfindungsgemäße Lithiumtitanat weist weiter eine Teilchengröße d_{50} von $\leq 2 \mu\text{m}$, in anderen Ausführungsformen $< 1,5 \mu\text{m}$ auf. Das erfindungsgemäß erhältliche kohlenstofffreie Lithiumtitanat weist gegenüber bislang üblichen kohlenstofffreiem Lithiumtitanat außerdem eine monomodale
25 Teilchengrößenverteilung auf.

Eine geringe, insbesondere monomodal verteilte Teilchengröße führt wie schon gesagt zu einer höheren Stromdichte und auch zu einer besseren Zyklenbeständigkeit, so dass das
30 erfindungsgemäße Lithiumtitanat auch ohne weitere mechanische Vermahlungsschritte als Bestandteil einer Anode in wiederaufladbaren Lithiumionenbatterien eingesetzt werden kann. Natürlich kann das erhaltene Produkt auch noch weiter fein vermahlen werden, sofern dies für eine spezifische

Anwendung nötig sein sollte. Der Mahlvorgang kann dabei mit dem Fachmann an sich bekannten Methoden durchgeführt werden, z.B. mittels einer Strahlmühle.

5 Überraschenderweise wurde ebenfalls gefunden, dass das erfindungsgemäß erhältliche dotierte und nicht-dotierte Lithiumtitanat eine relativ hohe BET-Oberfläche im Bereich von 2 - 15 m²/g, in Weiterbildungen der Erfindung von 10 - 15 m²/g und 13 - 14 m²/g aufweist.

10

Bevorzugt wird das erfindungsgemäße dotierte oder nicht dotierte Lithiumtitanat als Aktivmaterial in einer Anode in wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien verwendet. Die Erfindung betrifft daher auch eine Anode enthaltend das
15 erfindungsgemäß erhältliche Lithiumtitanat als Aktivmaterial.

20

Ebenso betrifft daher die vorliegende Erfindung eine wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterie, umfassend eine Anode und Kathode sowie einen Elektrolyten, wobei die Anode
20 erfindungsgemäß erhältlich dotiertes oder nicht-dotiertes Lithiumtitanat enthält.

25

Die erfindungsgemäße Anode weist dabei eine Kapazitätsretention von mindestens 90 %, ganz besonders
25 bevorzugt von mindestens 95 % bei einer Rate von 20 C auf und eine spezifische Ladungs-/Entladungskapazität von ≥ 165 Ah/kg, in anderen Ausführungsformen ≥ 170 Ah/kg.

30

Die Erfindung ist nachstehend anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dass diese als einschränkend verstanden werden sollen.

Es zeigen:

- Fig. 1 die Teilchengrößenverteilung des mittels des
erfindungsgemäßen Verfahrens erhältlichen
5 Lithiumtitanats („erfindungsgemäßes
Lithiumtitanat“),
- Fig. 2 die Teilchengrößenverteilung von
Lithiumtitanat des Standes der Technik,
10 erhältlich mittels Festkörpersynthese
- Fig. 3 die Teilchengrößenverteilung von mit
Kohlenstoff beschichteten feinteiligen
Lithiumtitanat des Standes der Technik gemäß
15 der DE 10 2008 026 580,
- Fig. 4 die spezifische Kapazität einer Elektrode
enthaltend das erfindungsgemäße
Lithiumtitanat ($T = 370^{\circ}\text{C}$),
20
- Fig. 5A und 5B die Entlade(5a)- und Lade(5b)kapazität eines
erfindungsgemäßen Lithiumtitanats
($T = 370^{\circ}\text{C}$),
- 25 Fig. 6 die spezifische Kapazität einer Elektrode
enthaltend mit Kohlenstoff beschichtetes
Lithiumtitanat des Standes der Technik gemäß
der DE 10 2008 026 580,
- 30 Fig. 7A und 7B die Entlade(7a)- und Lade(7b)kapazität von
mit Kohlenstoff beschichteten Lithiumtitanat
des Standes der Technik gemäß der DE 10 2008
026 580,

Fig. 8 die spezifische Kapazität einer Elektrode
enthaltend ein erfindungsgemäßes
Lithiumtitanat ($T = 400^{\circ}\text{C}$),

5 Fig. 9 die Ladekapazität einer Elektrode enthaltend
erfindungsgemäßes Lithiumtitanat ($T=400^{\circ}\text{C}$),

Fig. 10 die spezifische Kapazität einer Elektrode
enthaltend kohlenstoffreies Lithiumtitanat
10 des Standes der Technik,

Fig. 11A und 11B die Entlade(11A)- und Lade(11B)kapazität
einer Elektrode enthaltend kohlenstoffreies
Lithiumtitanat des Standes der Technik.

15

Ausführungsbeispiele

1. *Synthese von Lithiumtitanat*

5 Mit Kohlenstoff beschichtetes Lithiumtitanat wurde entweder
mittels einer Reaktion zwischen LiOH und TiO₂ gemäß der EP 1
049 182 B1 bzw. der DE 10 2008 026 580.2, oder der DE 10 2008
050 692.3 erhalten. Vorzugsweise erfolgt die Synthese des
Lithiumtitanats und Kohlenstoffbeschichtung in einem Schritt
10 „in situ“. Alternativ kann auch eine zweistufige
Verfahrensführung gewählt werden, d.h. erst Synthese des
Lithiumtitanats und anschließend Kohlenstoffbeschichtung des
so erhaltenen Materials. Der Kohlenstoffgehalt betrug 0,9
Gew.-%

15 Das mit Kohlenstoff beschichtete Lithiumtitanat wurde in einen
Reaktor gegeben und bei 370°C (Probe 1) bzw. bei 400°C (Probe
2) an Luft während 12 Stunden erhitzt. Die erhaltene Probe war
nach dem Erhitzen weiß mit einem leichten Graustich.

20 Der Restkohlenstoffgehalt (inklusive des Carbonatanteils)
betrug jeweils < 0,07 %. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts
wurde mit einem CS-2000 der Firma ELTRA durchgeführt, wobei
die Probe bei hoher Temperatur (bis 1550°C) oxidiert wird und
25 das CO₂ danach mit IR Spektroskopie quantitativ bestimmt wird.

Die Partikelgrößenverteilung wurde mit einem PSD Malvern
Mastersizer 2000 Version 5.40 gemessen.

30 2. *Herstellung einer Anode*

Aus dem erfindungsgemäß erhaltenen Material sowie dem mit
Kohlenstoff beschichteten Lithiumtitanat sowie dem
Lithiumtitanat des Standes der Technik wurden Elektroden

hergestellt. Die Elektrodenformulierung bestand aus 85 Gew.-% Lithiumtitanat, 10 % Super P und 5 % Kynar (PVdF). Der Aktivmassegehalt der Elektrode betrug $2,54 \pm 0,20 \text{ mg/cm}^2$. Die Elektrode wurde 20 sec. mit 5 Tonnen Pressdruck verdichtet.

5

In Fig. 1 ist die Partikelgrößenverteilung des erfindungsgemäß erhältlichen Lithiumtitanats gezeigt und entspricht in etwa der des mit Kohlenstoff beschichteten (Ausgangs)Materials (Fig. 3), das allerdings noch größere Sekundäragglomerate im Bereich von $> 10 \text{ }\mu\text{m}$ aufweist. Der D_{90} Wert des erfindungsgemäß erhältlichen Lithiumtitanats betrug $\leq 3,76 \text{ }\mu\text{m}$, der D_{50} Wert $\leq 1,17 \text{ }\mu\text{m}$. Die Partikelgrößenverteilung des erfindungsgemäßen Materials ist jedoch deutlich verschieden von der monomodalen Partikelgrößenverteilung des üblichen kohlenstofffreien nicht beschichteten Lithiumtitanats (Figur 2), erhältlich nach einem der beiden vorstehend genannten Methoden.

Fig. 4 zeigt die spezifische Kapazität einer Elektrode, enthaltend das bei 370°C von Kohlenstoff befreiten Lithiumtitanat (Probe 1) als Aktivmasse. Die Masse der Anode betrug $3,56 \text{ mg}$ bei $2,38 \text{ mg/cm}^2$ Aktivmasse. Figur 8 zeigt die spezifische Kapazität einer Anode deren Aktivmasse bei 400°C hergestelltes erfindungsgemäßes Material (Probe 2) ist (Elektrodenmasse $4,05 \text{ mg}$, $2,70 \text{ mg/cm}^2$ Aktivmasse).

25

Die elektrochemische Charakterisierung ergab dabei im Vergleich zu einer Elektrode enthaltend als Aktivmaterial das nicht beschichtete Lithiumtitanat des Standes der Technik (Fig. 10) bzw. das mit Kohlenstoff beschichtete (Fig. 6) Lithiumtitanat für die beiden erfindungsgemäßen Anoden (Probe 1 und Probe 2 als Aktivmaterial) mit dem erfindungsgemäß erhältlichen Lithiumtitanat als Aktivmasse eine höhere Kapazität von etwa 170 mAh/g und mehr (im Vergleich zu den

30

beiden anderen Anoden, die eine Kapazität zwischen 160 (Figur 10) bis 165 mAh/g (Figur 6) aufwiesen).

Ein deutlicher Unterschied ist in den Laderaten zu erkennen, wo bei dem erfindungsgemäß erhältlichen Material eine deutlich erhöhte Kapazität bei hohen Raten feststellbar ist (Fig. 5B, Figur 9 verglichen mit Fig. 11B bzw. Fig. 7B).

Bei erfindungsgemäß erhältlichem Material ist eine leicht erhöhte Polarisierung festzustellen, allerdings fällt die Ladekurve erst bei höheren Kapazitätswerten ab als bei nicht mit Kohlenstoff beschichtetem Lithiumtitanat des Standes der Technik.

Eine Erhöhung der Entkohlungstemperatur auf 400°C vermindert zwar etwas die Laderate (Fig. 9), die jedoch immer noch höher liegt als die des kohlenstofffreien Lithiumtitanats des Standes der Technik (Fig. 11B).

Nicht beschichtetes kohlenstofffreies Lithiumtitanat des Standes der Technik weist eine durchgehende Entladekurve auch bei hohen Belastungen auf (Fig. 11A). Erfindungsgemäßes Material (Fig. 5a) zeigt hier eine ähnliche Charakteristik auf wie kohlenstoffbeschichtetes Material (Fig. 7A) und kohlenstofffreies Material (Fig. 11A).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von feinpartikulärem
kohlenstofffreien Lithiumtitanat ausgehend von mit
5 Kohlenstoff beschichteten Lithiumtitanatpartikeln, bei
denen anschließend die Kohlenstoffschicht entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Kohlenstoffschicht
oxidativ entfernt wird.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die
Kohlenstoffschicht durch Erhitzen bei einer Temperatur im
Bereich von 300 bis 500°C entfernt wird.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei als mit Kohlenstoff
beschichtetes Lithiumtitanat ein Lithiumtitanat mit einem
Gesamtkohlenstoffgehalt von 0,5 bis 4 Gew.-% verwendet
wird.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, wobei das Erhitzen über
einen Zeitraum von 2 bis 16 Stunden erfolgt.
6. Kohlenstofffreies, feinpartikuläres Lithiumtitanat
erhältlich durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1
25 bis 5.
7. Lithiumtitanat nach Anspruch 6 mit einem D_{90} -Wert von ≤ 5
 μm .
- 30 8. Lithiumtitanat nach Anspruch 6 oder 7 mit einer
monomodalen Teilchengrößenverteilung.

9. Elektrode für eine Sekundärlithiumionenbatterie,
enthaltend Lithiumtitanat nach einem der Ansprüche 6 bis 8
als Aktivmaterial.

5 10. Elektrode nach Anspruch 9 mit einer Kapazität von > 165
mAh/g.

11. Sekundärlithiumionenbatterie enthaltend eine Elektrode
nach Anspruch 9 oder 10.

Fig. 1

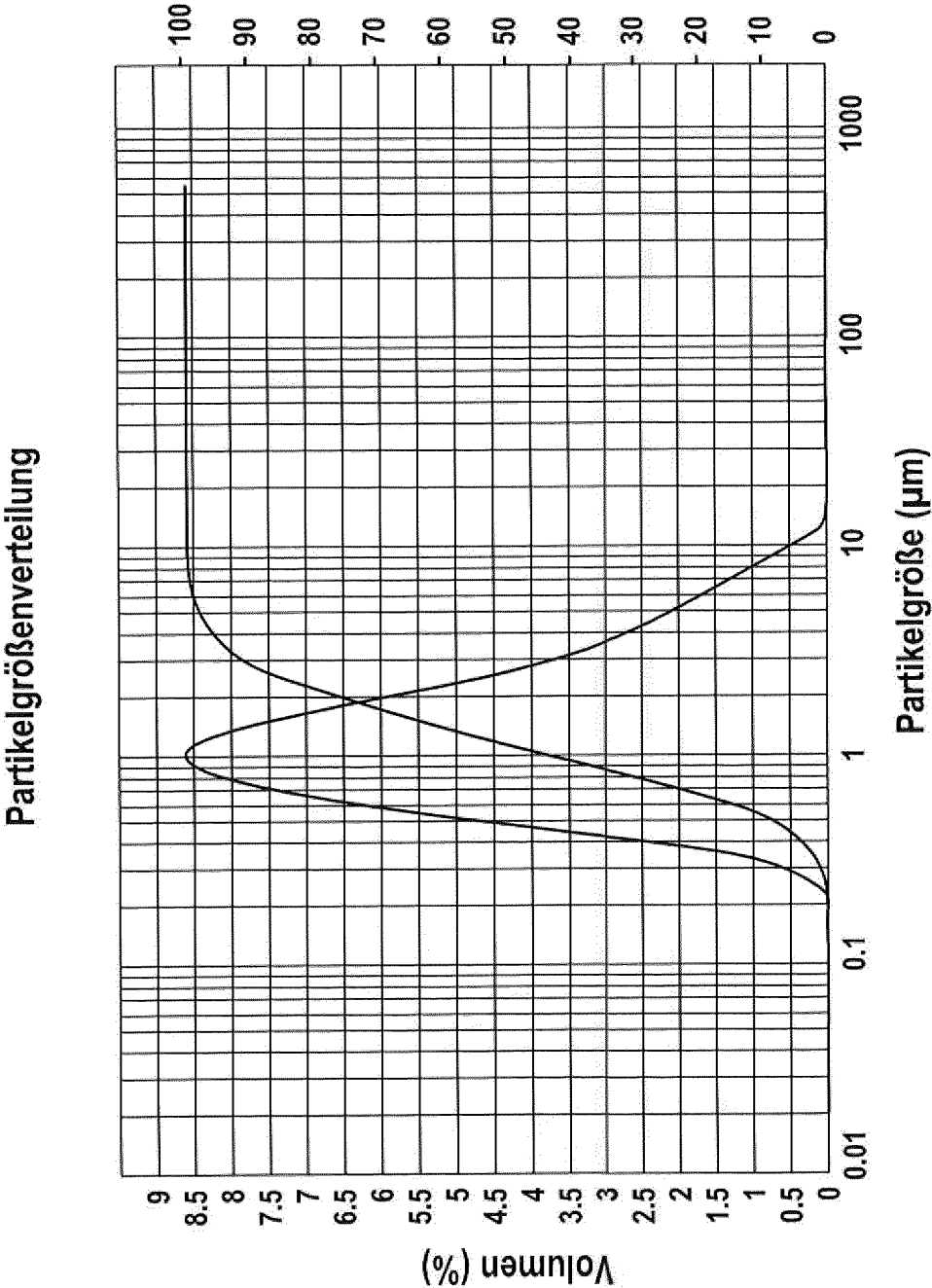


Fig. 2

Partikelgrößenverteilung

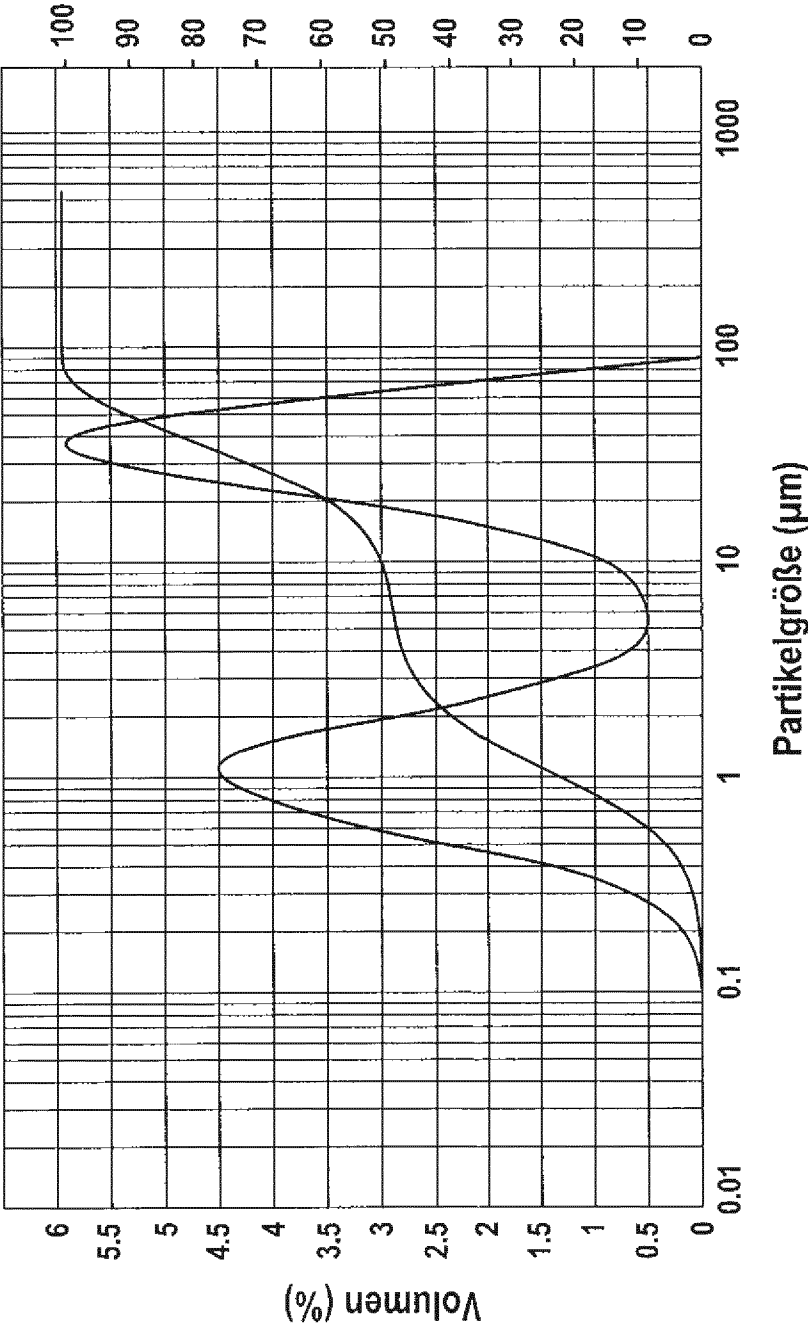


Fig. 3

Partikelgrößenverteilung

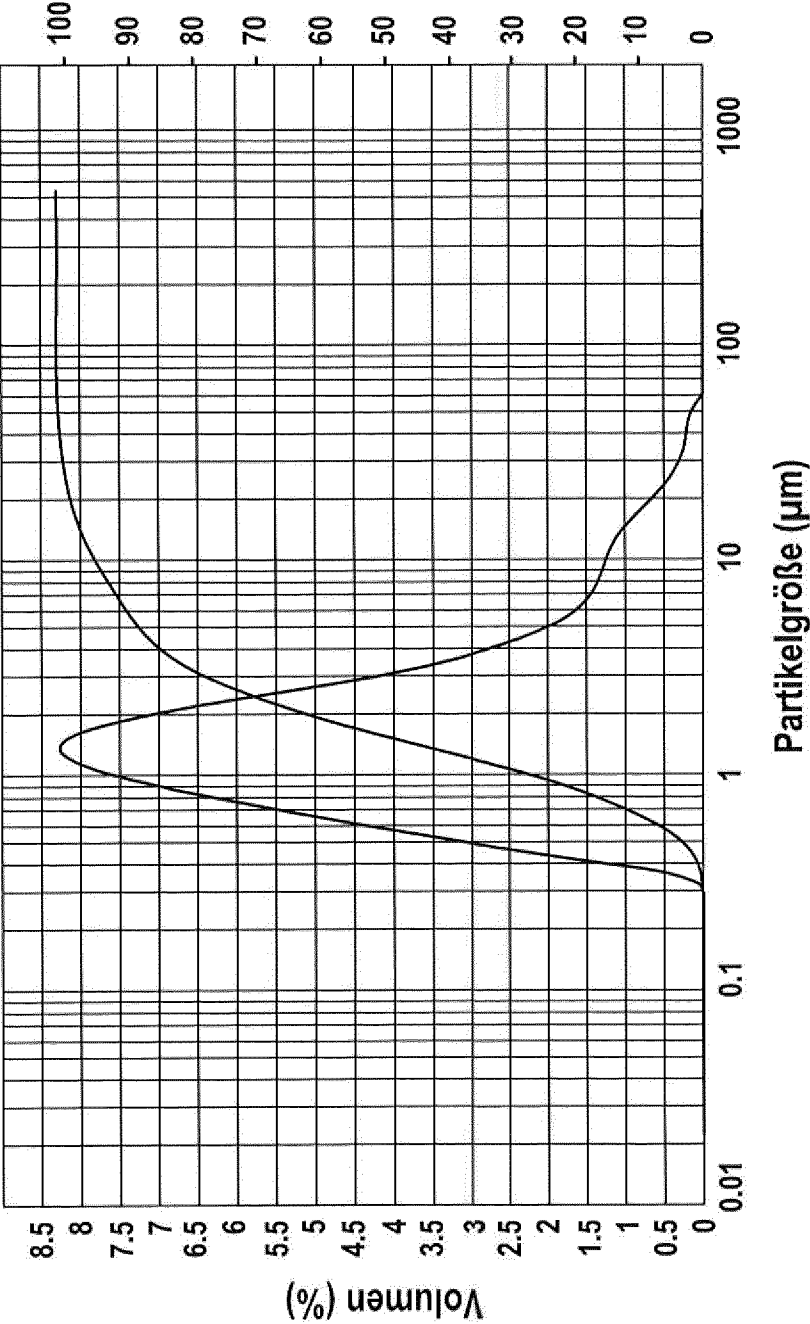


Fig. 4

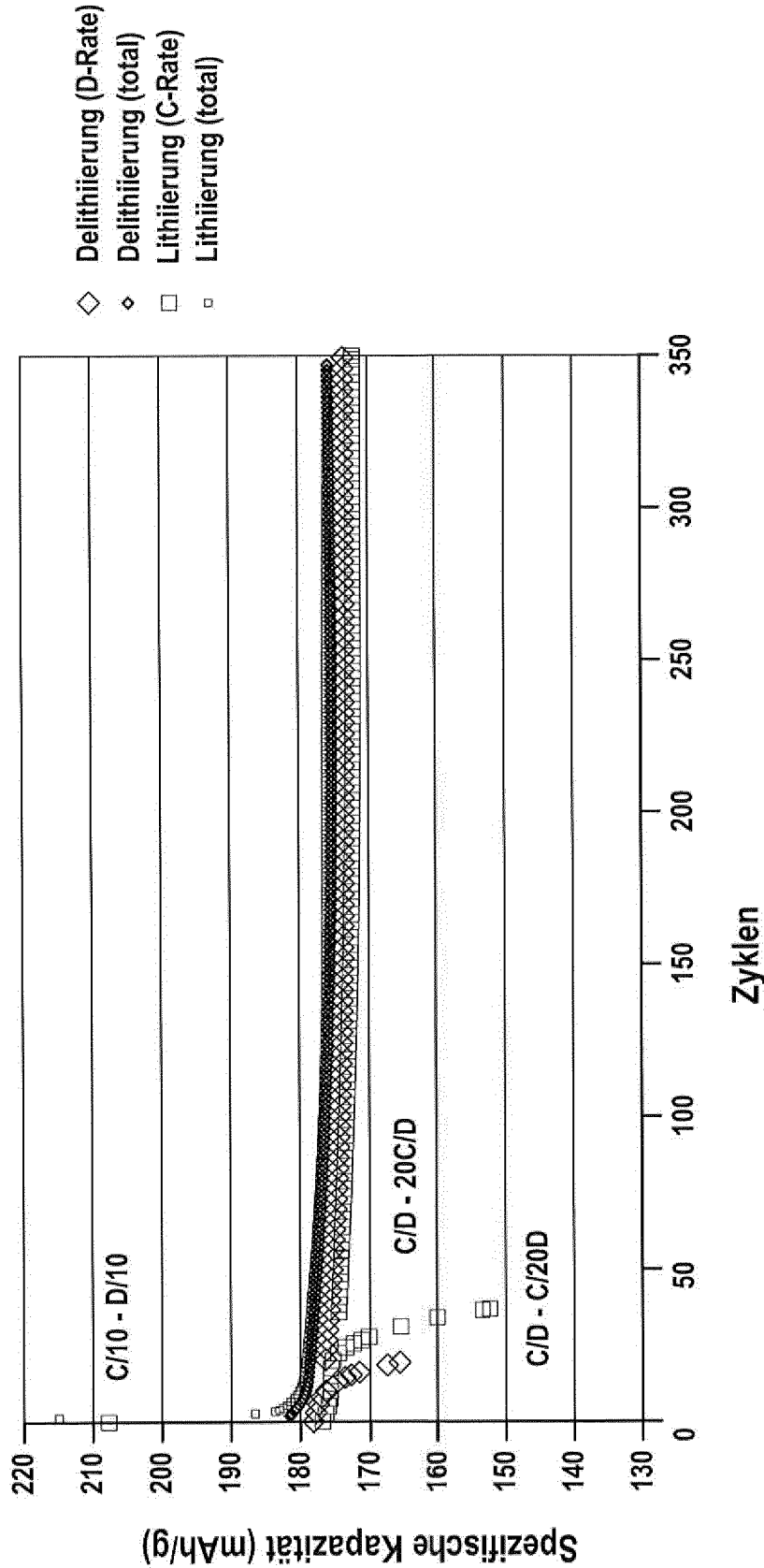


Fig. 5a

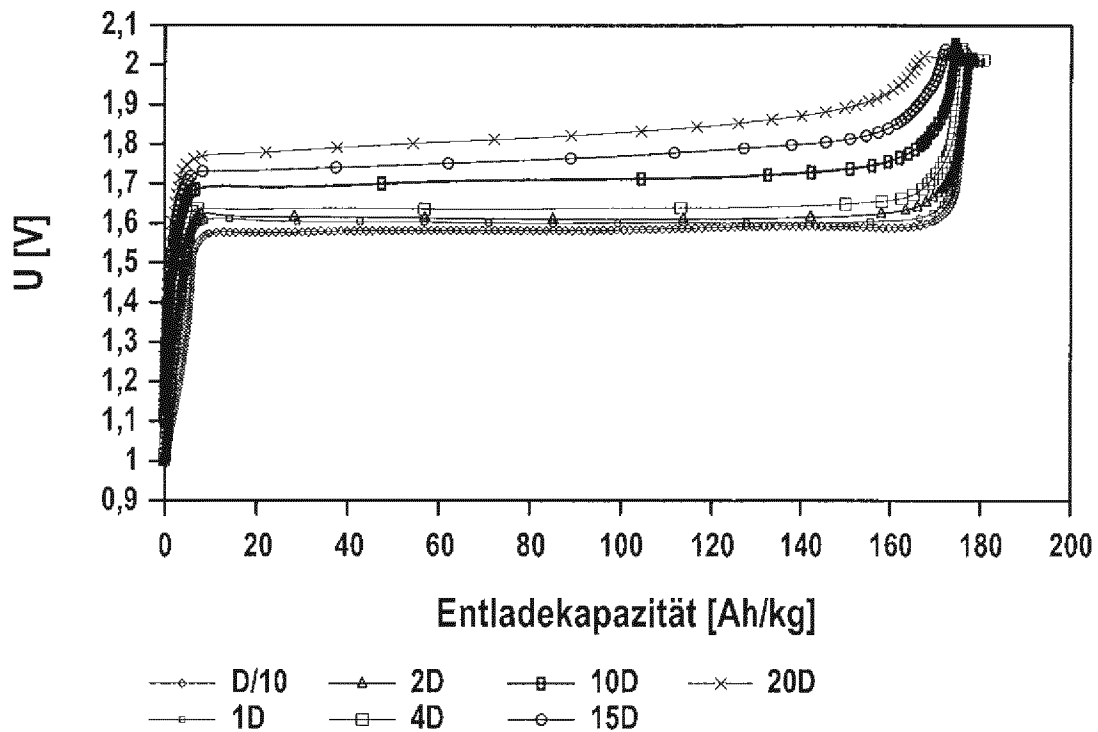


Fig. 5b

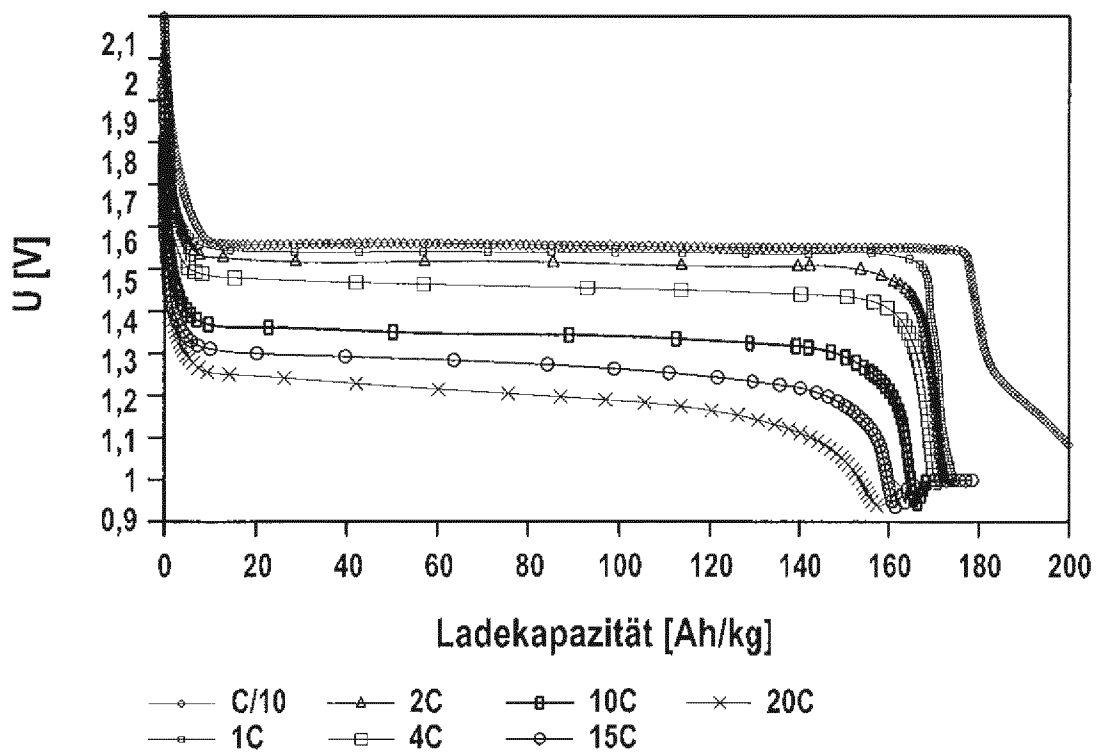


Fig. 6

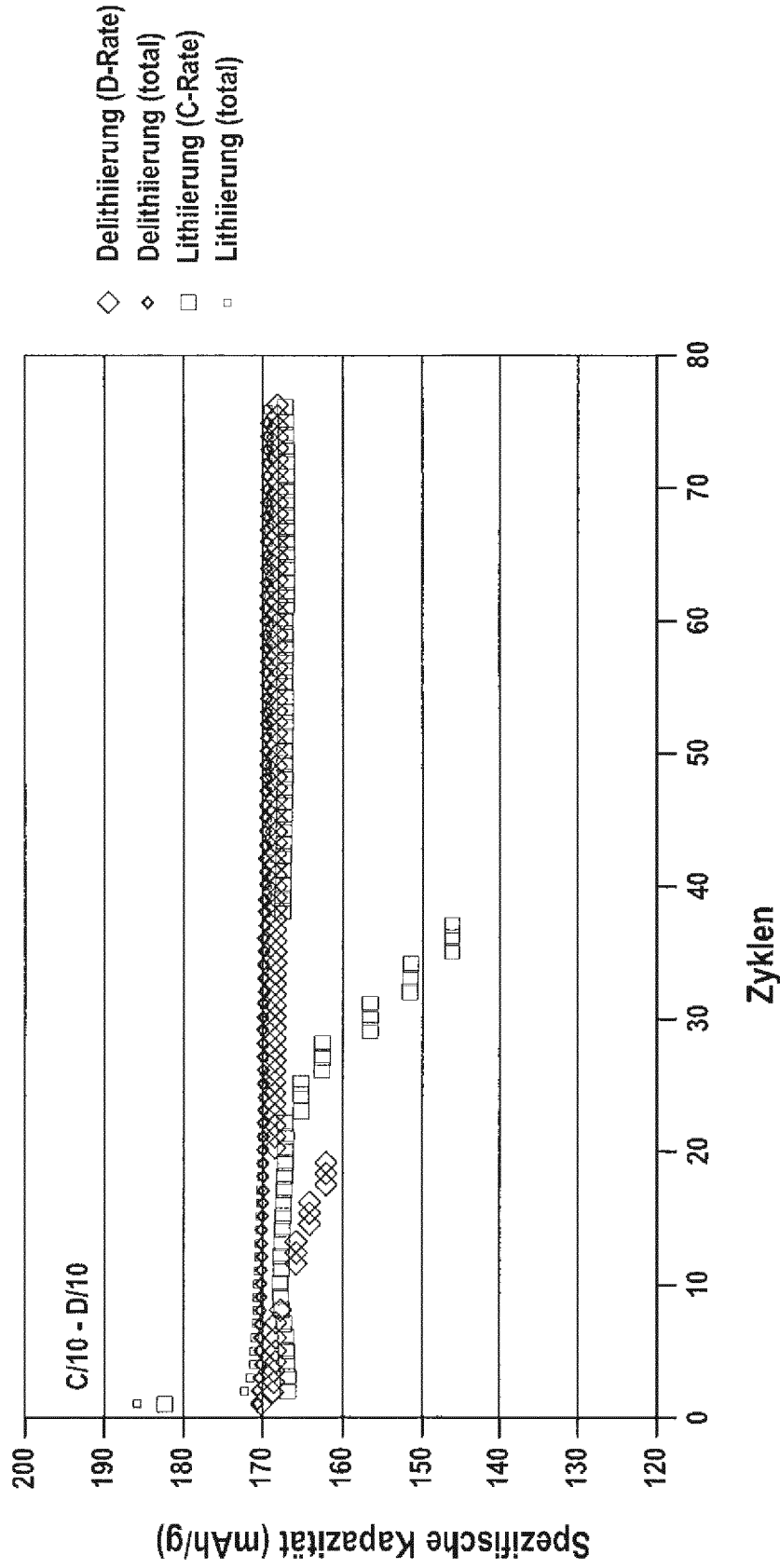


Fig. 7a

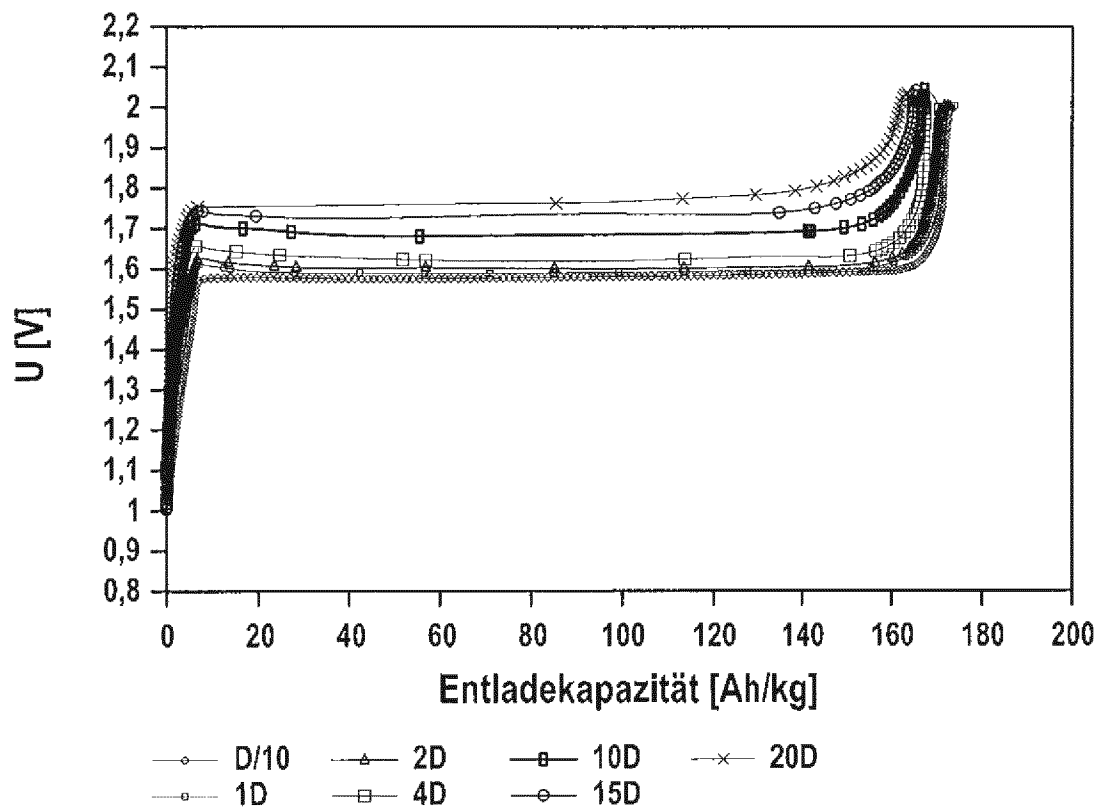


Fig. 7b

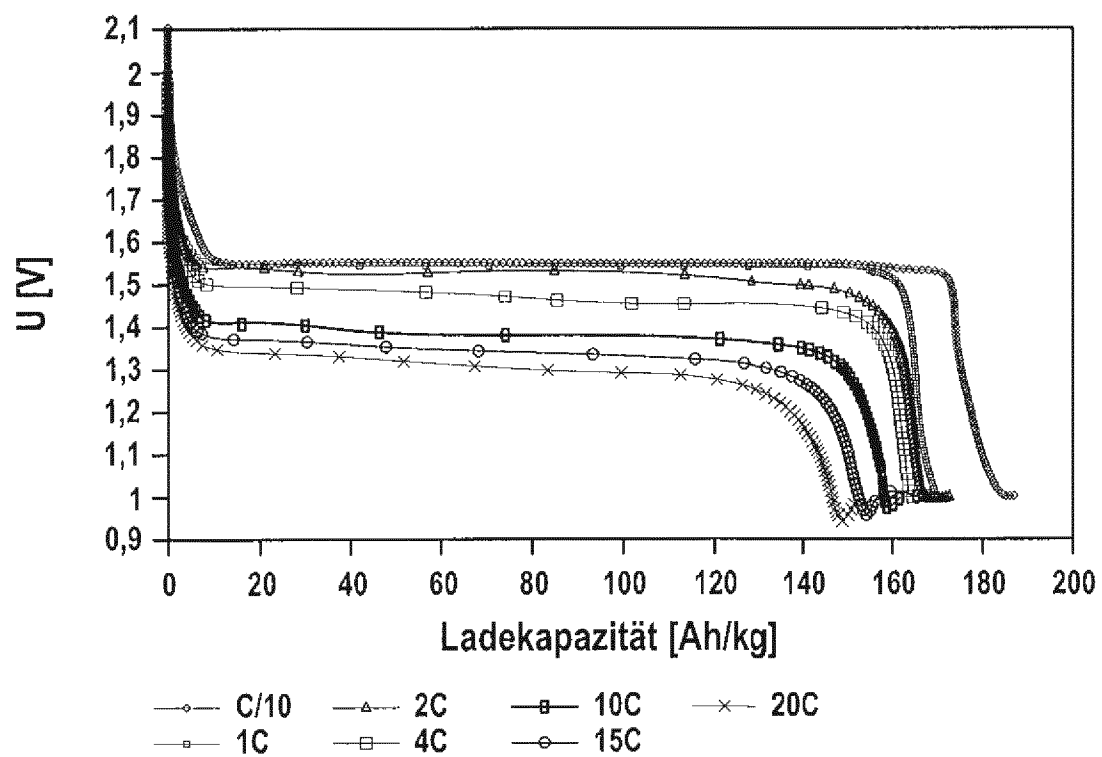


Fig. 8

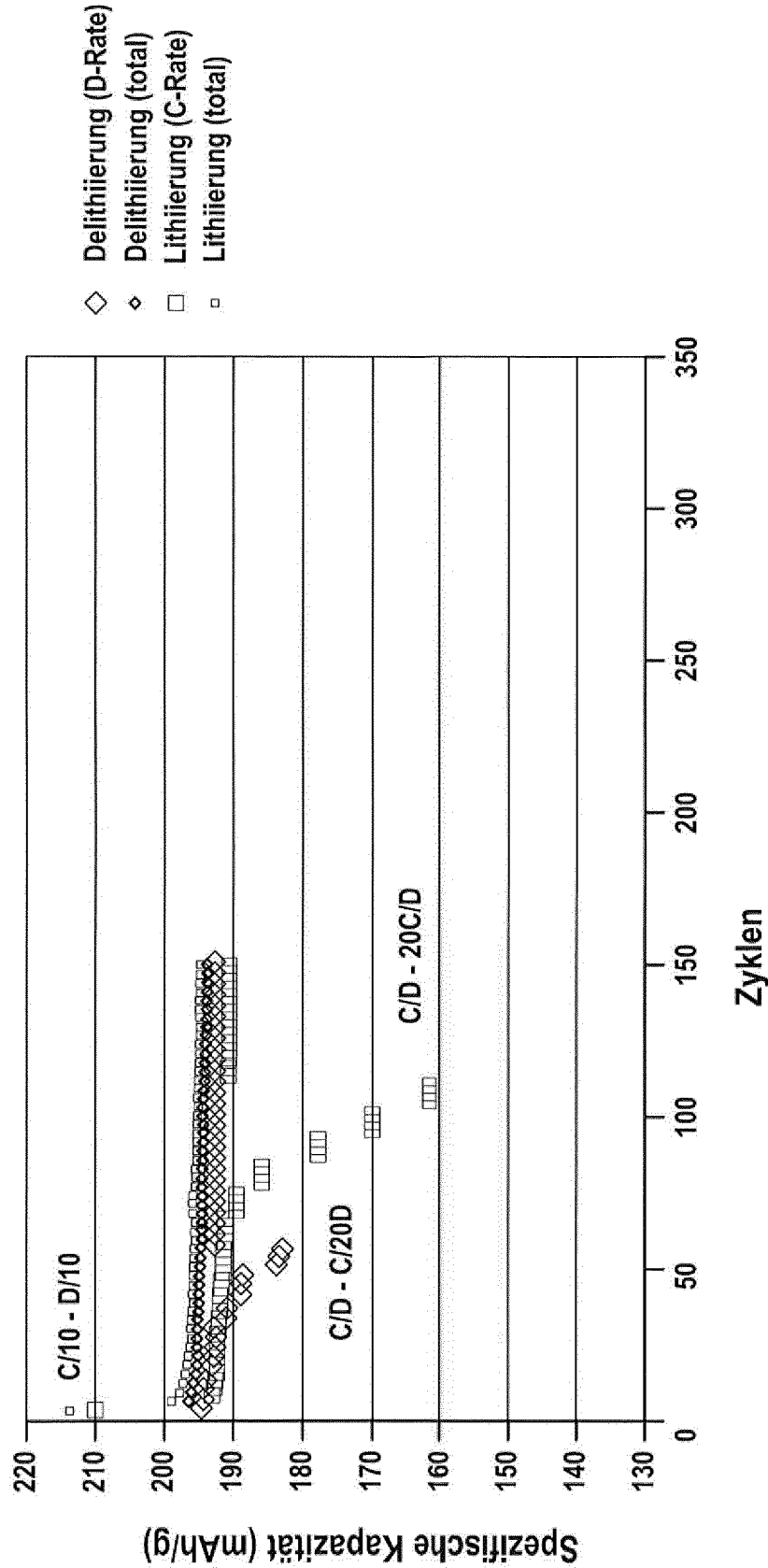


Fig. 9

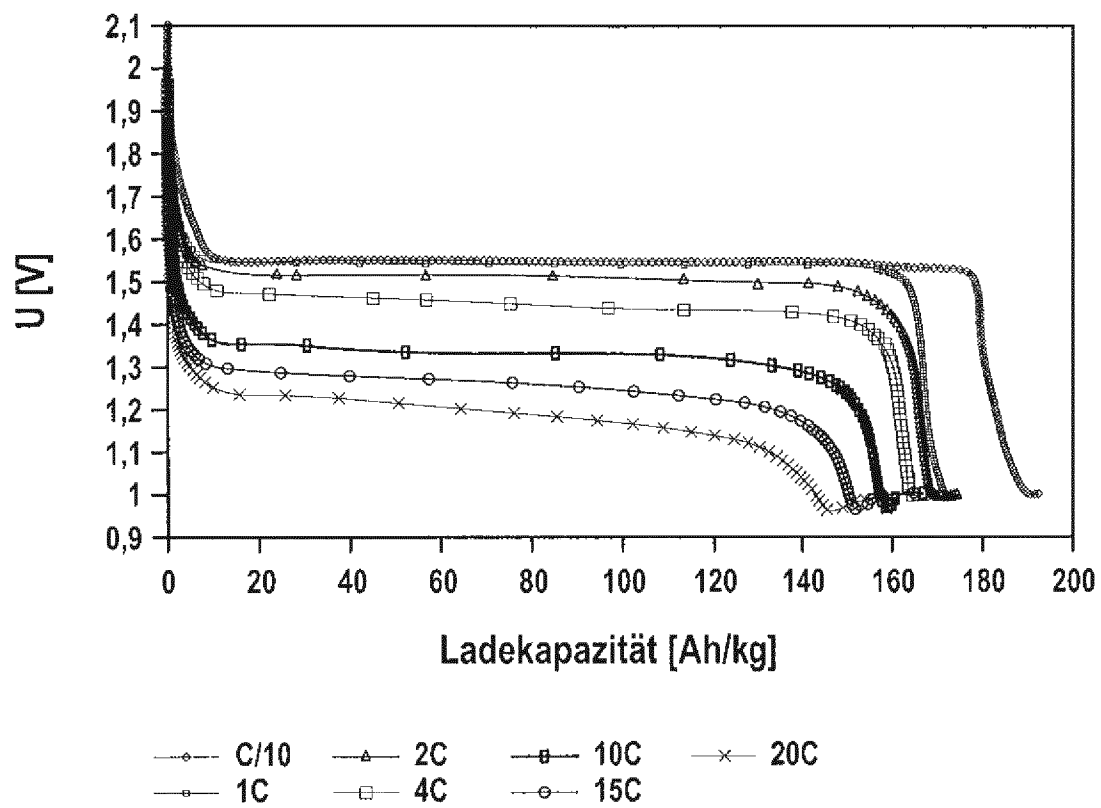


Fig. 10

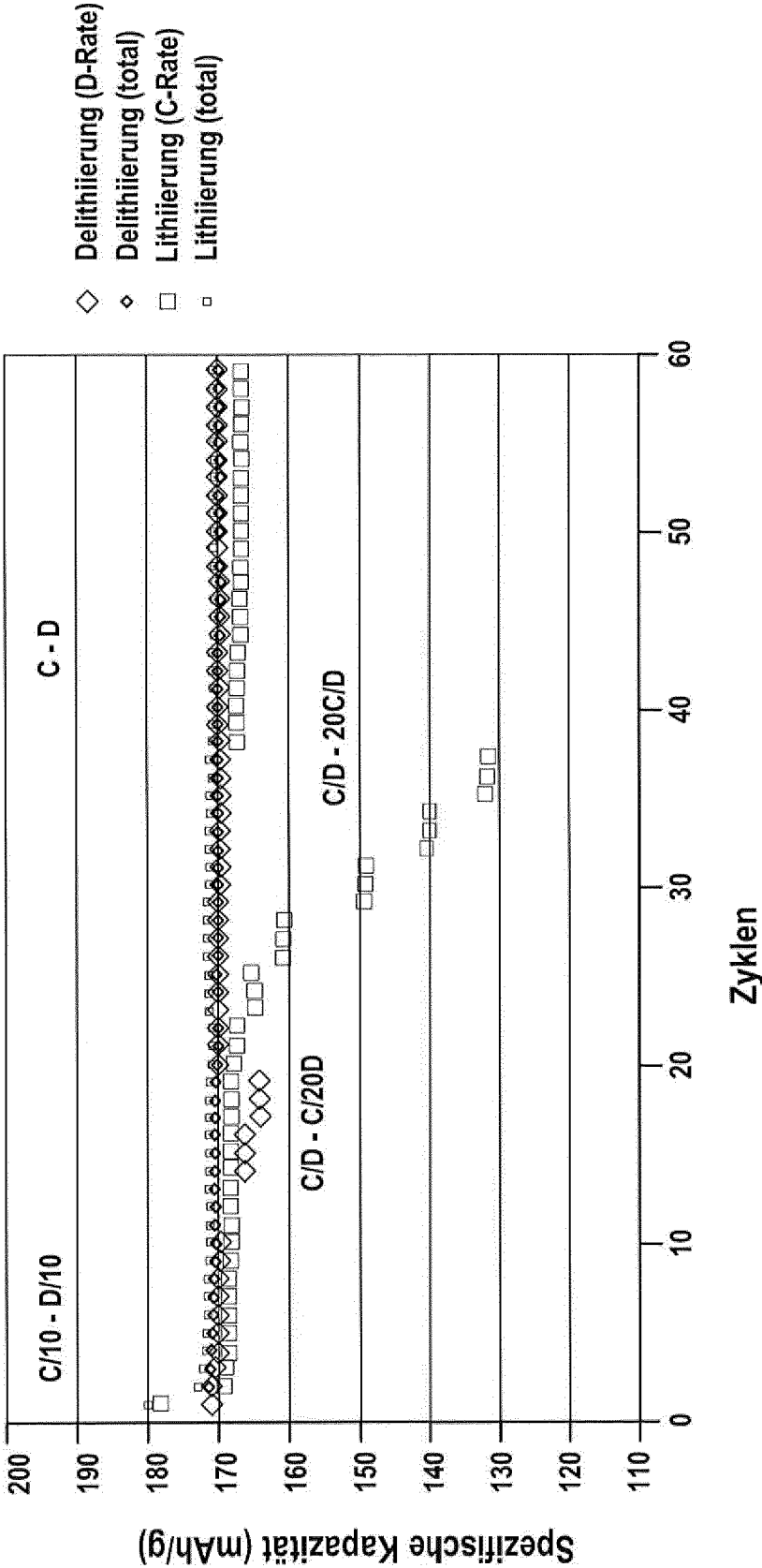


Fig. 11a

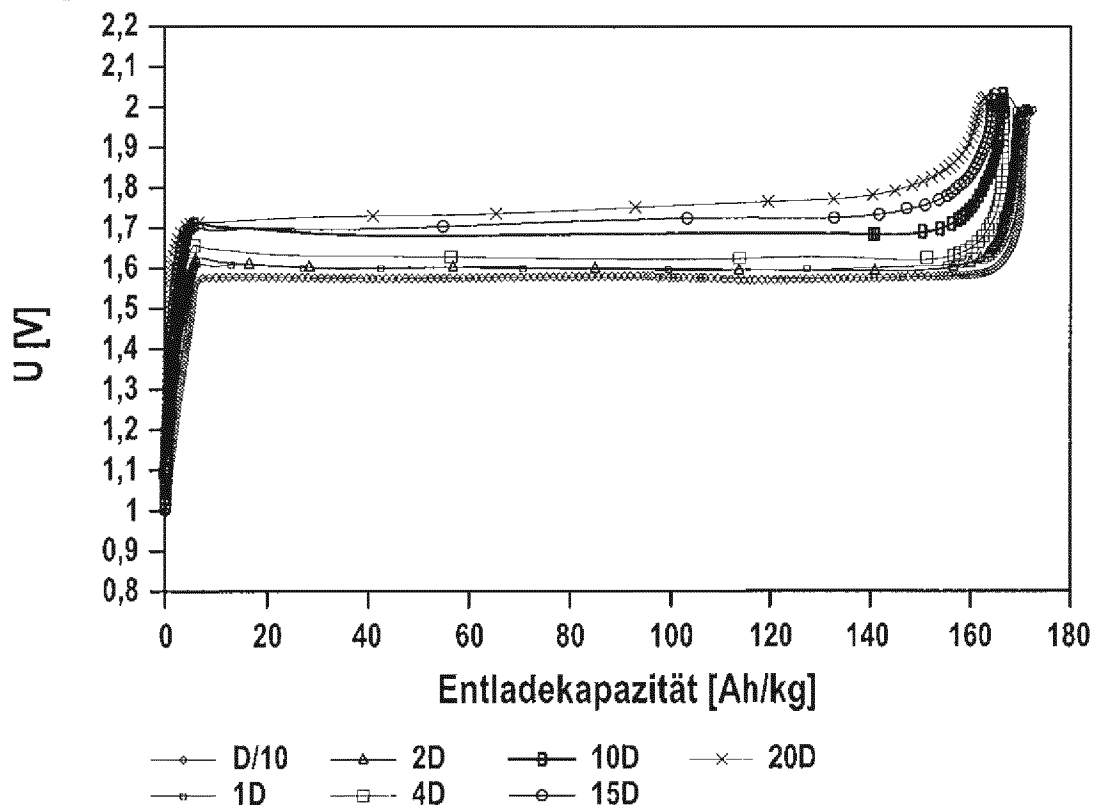
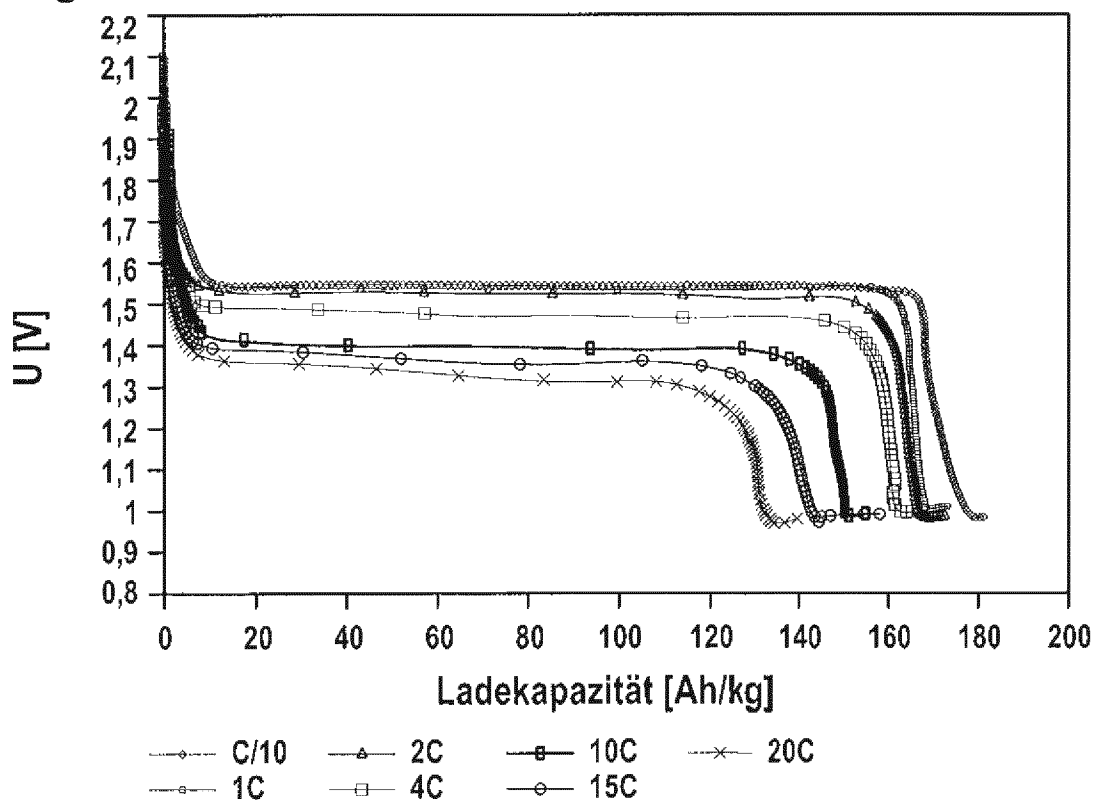


Fig. 11b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01G23/00 H01M4/485 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) C01G H01M 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, 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>DE 10 2008 050692 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 8 April 2010 (2010-04-08) claims 1,4</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 2009/136415 A1 (GORSHKOV VADIM [RU] ET AL) 28 May 2009 (2009-05-28) paragraphs [0046], [0047]</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>DE 10 2008 026580 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 10 December 2009 (2009-12-10) claims 1, 4-6</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">----- -/--</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DE 10 2008 050692 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 8 April 2010 (2010-04-08) claims 1,4	6	X	US 2009/136415 A1 (GORSHKOV VADIM [RU] ET AL) 28 May 2009 (2009-05-28) paragraphs [0046], [0047]	6	X	DE 10 2008 026580 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 10 December 2009 (2009-12-10) claims 1, 4-6	6		----- -/--	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X	DE 10 2008 050692 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 8 April 2010 (2010-04-08) claims 1,4	6															
X	US 2009/136415 A1 (GORSHKOV VADIM [RU] ET AL) 28 May 2009 (2009-05-28) paragraphs [0046], [0047]	6															
X	DE 10 2008 026580 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 10 December 2009 (2009-12-10) claims 1, 4-6	6															
	----- -/--																
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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 </td> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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		Date of mailing of the international search report															
28 June 2012		05/07/2012															
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 Siebel, Eric															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/056510

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TAO YUAN, XING YU, RUI CAI, YINGKE ZHOU, ZONGPING SHAO: "Synthesis of pristine and carbon-coated Li₄Ti₅O₁₂ and their low-temperature electrochemical performance", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 195, 17 February 2010 (2010-02-17), pages 4997-5004, XP26991272, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.02.020 Seite 4998, 3.1. bis Seite 5000, rechte Spalte, Zeile 38 figures 4,11 -----	1-6,9-11
X	WO 2010/052362 A1 (SACHTLEBEN PIGMENTS OY [FI]; LAMMINMAEKI RALF-JOHAN [FI]; RAJAMAEMI MA) 14 May 2010 (2010-05-14) example 4; table 6 -----	6,7,11
X	NAKAHARA K ET AL: "Preparation of particulate Li₄Ti₅O₁₂ having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 117, no. 1-2, 15 May 2003 (2003-05-15), pages 131-136, XP004423377, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00169-1 page 132, paragraphs 2.1.1.,3.1. - paragraph 3.2; figure 1 -----	6-111

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/056510

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102008050692 A1	08-04-2010	CA 2738853 A1	15-04-2010
		CN 102186775 A	14-09-2011
		DE 102008050692 A1	08-04-2010
		EP 2349931 A1	03-08-2011
		JP 2012505137 A	01-03-2012
		KR 20110069128 A	22-06-2011
		TW 201024222 A	01-07-2010
		US 2011217593 A1	08-09-2011
		WO 2010040516 A1	15-04-2010

US 2009136415 A1	28-05-2009	CN 102026920 A	20-04-2011
		EP 2294013 A1	16-03-2011
		JP 2011520752 A	21-07-2011
		KR 20110013460 A	09-02-2011
		US 2009136415 A1	28-05-2009
		US 2011044886 A1	24-02-2011
		WO 2009140501 A1	19-11-2009

DE 102008026580 A1	10-12-2009	CA 2726435 A1	10-12-2009
		CN 102046536 A	04-05-2011
		DE 102008026580 A1	10-12-2009
		DE 102008064651 A1	02-06-2010
		EP 2303780 A1	06-04-2011
		JP 2011521881 A	28-07-2011
		KR 20110014682 A	11-02-2011
		TW 201002621 A	16-01-2010
		US 2011189545 A1	04-08-2011
		WO 2009146904 A1	10-12-2009

WO 2010052362 A1	14-05-2010	CA 2742412 A1	14-05-2010
		EP 2358640 A1	24-08-2011
		JP 2012507456 A	29-03-2012
		US 2011278495 A1	17-11-2011
		WO 2010052362 A1	14-05-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/056510

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C01G23/00 H01M4/485
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01G H01M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2008 050692 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 8. April 2010 (2010-04-08) Ansprüche 1,4	6
X	US 2009/136415 A1 (GORSHKOV VADIM [RU] ET AL) 28. Mai 2009 (2009-05-28) Absätze [0046], [0047]	6
X	DE 10 2008 026580 A1 (SUED CHEMIE AG [DE]) 10. Dezember 2009 (2009-12-10) Ansprüche 1, 4-6	6
	----- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

28. Juni 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/07/2012

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

Siebel, Eric

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	TAO YUAN, XING YU, RUI CAI, YINGKE ZHOU, ZONGPING SHAO: "Synthesis of pristine and carbon-coated Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ and their low-temperature electrochemical performance", JOURNAL OF POWER SOURCES, Bd. 195, 17. Februar 2010 (2010-02-17), Seiten 4997-5004, XP26991272, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.02.020 Seite 4998, 3.1. bis Seite 5000, rechte Spalte, Zeile 38 Abbildungen 4,11 -----	1-6,9-11
X	WO 2010/052362 A1 (SACHTLEBEN PIGMENTS OY [FI]; LAMMINMAEKI RALF-JOHAN [FI]; RAJAMAEKI MA) 14. Mai 2010 (2010-05-14) Beispiel 4; Tabelle 6 -----	6,7,11
X	NAKAHARA K ET AL: "Preparation of particulate Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, Bd. 117, Nr. 1-2, 15. Mai 2003 (2003-05-15), Seiten 131-136, XP004423377, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/S0378-7753(03)00169-1 Seite 132, Absätze 2.1.1.,3.1. - Absatz 3.2; Abbildung 1 -----	6-111

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/056510

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102008050692 A1	08-04-2010	CA 2738853 A1	15-04-2010
		CN 102186775 A	14-09-2011
		DE 102008050692 A1	08-04-2010
		EP 2349931 A1	03-08-2011
		JP 2012505137 A	01-03-2012
		KR 20110069128 A	22-06-2011
		TW 201024222 A	01-07-2010
		US 2011217593 A1	08-09-2011
		WO 2010040516 A1	15-04-2010

US 2009136415 A1	28-05-2009	CN 102026920 A	20-04-2011
		EP 2294013 A1	16-03-2011
		JP 2011520752 A	21-07-2011
		KR 20110013460 A	09-02-2011
		US 2009136415 A1	28-05-2009
		US 2011044886 A1	24-02-2011
		WO 2009140501 A1	19-11-2009

DE 102008026580 A1	10-12-2009	CA 2726435 A1	10-12-2009
		CN 102046536 A	04-05-2011
		DE 102008026580 A1	10-12-2009
		DE 102008064651 A1	02-06-2010
		EP 2303780 A1	06-04-2011
		JP 2011521881 A	28-07-2011
		KR 20110014682 A	11-02-2011
		TW 201002621 A	16-01-2010
		US 2011189545 A1	04-08-2011
		WO 2009146904 A1	10-12-2009

WO 2010052362 A1	14-05-2010	CA 2742412 A1	14-05-2010
		EP 2358640 A1	24-08-2011
		JP 2012507456 A	29-03-2012
		US 2011278495 A1	17-11-2011
		WO 2010052362 A1	14-05-2010
