

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235260**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417291**

(22) Data zgłoszenia: **23.05.2016**

(51) Int.Cl.
C01G 45/12 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(54) **Materiały katodowe LKMNO i sposób ich wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.12.2017 BUP 25/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
15.06.2020 WUP 07/20

(73) Uprawniony z patentu:
UNIwersytet Jagielloński, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MONIKA BAKIERSKA, Suwałki, PL
MARCIN MOLENDĄ, Kraków, PL
MICHAŁ ŚWIĘTOSŁAWSKI, Kraków, PL
PAULINA BIELECKA, Bilcza, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Lidia Chlebicka

PL 235260 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku są materiały katodowe oparte na spinelu litowo-manganowym (LiMn_2O_4 , LMO) synergetycznie modyfikowanym potasem oraz niklem ($\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$, LKMNO, gdzie $0,01 \leq x \leq 0,15$ oraz $0,01 \leq y \leq 0,2$), oraz sposób otrzymywania takich materiałów. W swoich założeniach wynalazek może być zastosowany do magazynowania energii, zwłaszcza w akumulatorach litowych (Li-ion).

Obecnie, w powszechnie dostępnych na rynku ogniwach litowych, jako materiał katodowy stosowany jest głównie warstwowy tlenek litowo-kobaltowy (LiCoO_2 , LCO) i jego pochodne. W czystej postaci LCO wykazuje jednak ograniczoną praktyczną pojemność właściwą, ok. 140 mAh/g. Do tego dochodzą: wysoka cena, toksyczność kobaltu i względy bezpieczeństwa. Dobrą alternatywą wydaje się zatem zastosowanie spinelu litowo-manganowego (LiMn_2O_4 , LMO), który posiada podobną praktyczną pojemność właściwą (ok. 140 mAh/g), jest stabilny termicznie, a do tego tani i mniej uciążliwy dla środowiska [1–3]. Stechiometryczny spinel LMO, choć wykorzystywany jest komercyjnie w pakietach akumulatorów do samochodów elektrycznych (EV), wciąż ma ograniczone zastosowanie. Spowodowane jest to przede wszystkim niestabilną strukturą krystaliczną w temperaturze pracy ogniwa i rozpuszczalnością jonów manganu w ciekłym elektrolicie, prowadzącymi do spadku pojemności i obniżenia żywotności akumulatora [4,5]. W literaturze znane są sposoby poprawy stabilności oraz właściwości elektrochemicznych spinelu między innymi poprzez modyfikację składu chemicznego. Najpowszechniej stosowane podejście polega na częściowym podstawieniu jonów Mn^{3+} jonami metali przejściowych grupy 3d, np. Ni, co prowadzi do stabilizacji struktury spinelu. Takie materiały (LMNO) charakteryzują się pojemnością sięgającą ok. 140 mAh/g (przy obciążeniu prądowym 1C), mogą one również zapewnić duże napięcie względem litu oraz wyższą energię właściwą niż LiMn_2O_4 [6–10]. Wpływ domieszkowania spinelu LMO w podsieci litu, mimo, że wciąż w niewielkim stopniu, również był badany [11–13]. Zaobserwowano, iż modyfikacja materiałów spinelowych potasem (LKMO), poprawia cykliczność oraz efektywność pracy ogniwa przy wyższych obciążeniach prądowych. Pojemność spineli podstawianych potasem wynosi ok. 135 mAh/g (1C). Trzecią z prezentowanych w literaturze możliwości modyfikacji składu spineli na bazie LMO jest podstawienie w podsieci anionowej (LMOS, LMOF) [14–19]. Tego typu materiały są stabilne i charakteryzują się poprawionymi (względem stechiometrycznego spinelu LiMn_2O_4) właściwościami elektrochemicznymi, a ich pojemność dla LMOS wynosi co najmniej 110 mAh/g (1C).

Nasze badania nad materiałami spinelowymi nieoczekiwanie wykazały, iż jednocześnie domieszkowanie spinelu LMO w podsieci litu i manganu, potasem oraz niklem, prowadzące do otrzymania materiałów spinelowych o wzorze ogólnym $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ (LKMNO), gdzie $0,01 \leq x \leq 0,15$ oraz $0,01 \leq y \leq 0,2$, nie prowadzi do bezpośredniego i prostego zsumowania właściwości materiałów, charakterystycznych dla danego rodzaju modyfikacji. Materiały według wynalazku wykazują bowiem zupełnie nowe i niespodziewane cechy. Synergetyczny efekt wprowadzenia potasu i niklu do struktury spinelu powoduje nadzwyczajny, nieoczekiwany wzrost pojemności właściwej sięgający aż do 70% (odnosząc się do pojemności teoretycznej LiMn_2O_4 , wynoszącej ok. 148 mAh/g), nieosiągalny do tej pory przez inne materiały bazujące na spinelu LMO (na obecnym etapie pojemność grawimetryczna układu LKMNO względem litu wynosi co najmniej 250 mAh/g przy obciążeniu prądowym 1C, bez optymalizacji składu i grubości elektrody). Dodatkowo materiały będące przedmiotem wynalazku charakteryzują się dużym potencjałem pracy (w zakresie 4,0–4,7 V), niezwykle wysoką odwracalnością kulombowską (powyżej 99%), a także efektywnością pracy ogniwa w warunkach wysoko-prądowych (możliwość przenoszenia (bez uszkodzenia) obciążeń prądowych rzędu 100C–200C). Warto także nadmienić, iż inne próby zastosowania kombinacji wcześniej wspomnianych modyfikacji nie przyniosły takiego efektu [20–23].

Układy spinelowe LKMNO, według wynalazku, otrzymywane są metodą zol-żel [24–27], bazującą na procesach hydrolizy i kondensacji, która umożliwia uzyskanie w niskich temperaturach jednorodnych i o dużej czystości produktów w postaci nanometrycznej. Co więcej, proponowany sposób otrzymywania materiałów LKMNO, w przeciwieństwie do większości opisanych w literaturze technik syntetycznych, głównie ze względów ekonomicznych, jest odpowiedni do zastosowania na szeroką skalę. Ponadto, otrzymanie nanomateriałów LKMNO metodą wysokotemperaturowej reakcji w fazie stałej jest niemożliwe.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału katodowego LKMNO $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$, gdzie $0,01 \leq x \leq 0,15$ oraz $0,01 \leq y \leq 0,2$) o wysokiej gęstości energii, w którym ste-

chiometryczne naważki prekursorów litu, potasu, manganu oraz niklu rozpuszcza się w minimalnej ilości wody, zapewniającej całkowite rozpuszczenie substratów i jednocześnie stosuje się atmosferę ochronną gazu obojętnego, po czym do roztworu wprowadza się stopniowo roztwór amoniaku o stężeniu 15–28% do uzyskania odczynu pH w zakresie 8,5–11, a następnie po 30–60 min utworzony zol poddaje się procesom polikondensacji, starzenia i suszenia, aż do uzyskania kserożelu, który następnie poddaje się kalcynacji w zakresie temperatur 200–900°C.

Korzystnie, jako prekursor litu stosuje się octan litu, azotan(V) litu, wodorotlenek litu lub węglan litu oraz ich hydraty.

Korzystnie, jako prekursor potasu stosuje się azotan(V) potasu, octan potasu, wodorotlenek potasu lub węglan potasu oraz ich hydraty.

Korzystnie, jako prekursor manganu stosuje się octan manganu(II) lub azotan(V) manganu(II) oraz ich hydraty.

Korzystnie, jako prekursor niklu stosuje się octan niklu(II) lub azotan(V) niklu(II) oraz ich hydraty.

Korzystnie etapy do wytworzenia zolu prowadzi się w zakresie temperatur 10–50°C w atmosferze gazu obojętnego wybranego spośród argonu, azotu lub helu.

Korzystnie, procesy polikondensacji, starzenia i suszenia prowadzi się w atmosferze powietrza lub powietrza syntetycznego w czasie 24–96 h w temperaturze 60–105°C.

Korzystnie proces kalcynacji kserożelu prowadzi się dwuetapowo w zakresie temperatur 200–900°C w atmosferze powietrza lub powietrza syntetycznego.

Wynalazek obejmuje także materiał katodowy LKMNO otrzymany wyżej opisanym sposobem.

Kluczową innowacją w zgłaszanym wynalazku jest więc połączenie zastosowanej metody syntezy zol-żel oraz synergetycznej modyfikacji składu chemicznego spinelu LMO za pomocą odpowiedniej zawartości podstawników, którymi są potas oraz nikiel, co prowadzi do istotnej i nieoczekiwanej poprawy parametrów użytkowych ogniwa litowego. Żadna z dotychczas zaprezentowanych modyfikacji materiału spinelowego LMO nie pozwoliła na osiągnięcie takich rezultatów, podobnie jak zweryfikowane przez nas kombinacje LKMOS, LMNOS, LKMNOS otrzymane w technice zol-żel.

Przedmiot wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach realizacji.

P r z y k ł a d 1 (porównawczy):

W celu otrzymania 10 g materiału spinelowego $\text{Li}_{0,9}\text{K}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_{3,99}\text{S}_{0,01}$ (LKMOS) odważono 4,9835 g dwuwodnego octanu litu, 0,5510 g azotanu(V) potasu oraz 26,6166 g czterowodnego octanu manganu(II). Naważki substratów przeniesiono ilościowo do reaktora (atmosfera: Ar, 99,999%) i rozpuszczono w ok. 50 ml wody destylowanej. Po rozpuszczeniu substratów do roztworu dodano 28,74 g 25% r-ru amoniaku zmieszanego wcześniej ze 188 μl 20% r-ru siarczku amonu. Po upływie ok. 30 min., utworzony zol przeniesiono do tygli ceramicznych i suszono w temperaturze 90°C przez 3–4 dni. Otrzymany kserożel kalcynowano najpierw w temperaturze 300°C przez 24h (tempo nagrzewania 1°C/min), a produkt pierwszej kalcynacji w 650°C przez 6h (tempo nagrzewania 5°C/min). Obie kalcynacje przeprowadzono w atmosferze powietrza.

Otrzymany spinel charakteryzował się nanometrycznym rozmiarem krystalitów ($D_{\text{XRD}} = 32 \text{ nm}$). Wykazano, iż wprowadzenie do struktury spinelu LMO potasu oraz siarki przyczyniło się do stabilizacji struktury i wyeliminowania niekorzystnej przemiany fazowej (charakterystycznej dla stechiometrycznego spinelu LMO) w pobliżu temperatury pokojowej, co potwierdzono za pomocą badań różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Materiał LKMOS wykazywał przewodnictwo elektryczne wynoszące $6,26 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ w temperaturze 25°C i energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego $E_a = 0,22 \text{ eV}$. Testy elektrochemiczne wykazały że materiał charakteryzuje się pojemnością grafimetryczną względem litu sięgającą 132 mAh/g – po 40 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1C.

P r z y k ł a d 2 (porównawczy):

W celu otrzymania 10 g materiału spinelowego $\text{Li,Mn}_{0,1}\text{O}_{3,99}\text{S}_{0,01}$ (LMNOS) odważono 5,6254 g dwuwodnego octanu litu, 25,6776 g czterowodnego octanu manganu(II) oraz 1,3722 g czterowodnego octanu niklu(II). Naważki substratów przeniesiono ilościowo do reaktora (atmosfera: Ar, 99,999%) i rozpuszczono w ok. 50 ml wody destylowanej. Po rozpuszczeniu substratów do roztworu dodano 29,37 g 25% r-ru amoniaku zmieszanego wcześniej ze 188 μl 20% r-ru siarczku amonu. Po upływie ok. 30 min., utworzony zol przeniesiono do tygli ceramicznych i suszono w temperaturze 90°C przez 3–4 dni. Otrzymany kserożel kalcynowano najpierw w temperaturze 300°C przez 24 h (tempo nagrzewania 1°C/min), a produkt pierwszej kalcynacji w 650°C przez 6 h (tempo nagrzewania 5°C/min). Obie kalcynacje przeprowadzono w atmosferze powietrza.

Otrzymany spinel charakteryzował się nanometrycznym rozmiarem krystalitów ($D_{XRD} = 48$ nm). Wykazano, iż wprowadzenie do struktury spinelu LMO niklu oraz siarki przyczyniło się do stabilizacji struktury i wyeliminowania niekorzystnej przemiany fazowej (charakterystycznej dla stechiometrycznego spinelu LMO) w pobliżu temperatury pokojowej, co potwierdzono za pomocą badań różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Materiał LMNOS wykazywał przewodnictwo elektryczne wynoszące $5,97 \cdot 10^{-5}$ S/cm w temperaturze 25°C i energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego $E_a = 0,32$ eV. Testy elektrochemiczne wykazały, że otrzymany materiał charakteryzuje się pojemnością grawimetryczną względem litu sięgającą 129 mAh/g – po 40 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1C.

P r z y k ł a d 3 (porównawczy):

W celu otrzymania 10 g materiału spinelowego $\text{Li}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{Mn}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3,99}\text{S}_{0,01}$ (LKMNOS) odważono 5,5598 g dwuwodnego octanu litu, 0,0557 g azotanu(V) potasu, 25,6352 g czterowodnego octanu manganu(II) oraz 1,3699 g czterowodnego octanu niklu(II). Naważki substratów przeniesiono ilościowo do reaktora (atmosfera: Ar, 99,999%) i rozpuszczono w ok. 50 ml wody destylowanej. Po rozpuszczeniu substratów do roztworu dodano 29,33 g 25% r-ru amoniaku zmieszanego wcześniej ze 188 μl 20% r-ru siarczku amonu. Po upływie ok. 30 min., utworzony zol przeniesiono do tygli ceramicznych i suszono w temperaturze 90°C przez 3–4 dni. Otrzymany kserożel kalcynowano najpierw w temperaturze 300°C przez 24 h (tempo nagrzewania 1°C/min), a produkt pierwszej kalcynacji w 650°C przez 6h (tempo nagrzewania 5°C/min). Obie kalcynacje przeprowadzono w atmosferze powietrza.

Otrzymany spinel charakteryzował się nanometrycznym rozmiarem krystalitów ($D_{XRD} = 49$ nm). Wykazano, iż wprowadzenie do struktury spinelu LMO potasu, niklu oraz siarki przyczyniło się do stabilizacji struktury i wyeliminowania niekorzystnej przemiany fazowej (charakterystycznej dla stechiometrycznego spinelu LMO) w pobliżu temperatury pokojowej, co potwierdzono za pomocą badań różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Materiał LKMNO wykazywał przewodnictwo elektryczne wynoszące $4,26 \cdot 10^{-5}$ S/cm w temperaturze 25°C i energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego $E_a = 0,32$ eV. Testy elektrochemiczne wykazały, że otrzymany materiał charakteryzuje się pojemnością grawimetryczną względem litu sięgającą 108 mAh/g – po 30 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1C.

P r z y k ł a d 4

W celu otrzymania 10 g materiału spinelowego $\text{Li}_{0,99}\text{K}_{0,01}\text{Mn}_{1,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$ (LKMNNO) odważono 5,5635 g dwuwodnego octanu litu, 0,0557 g azotanu(V) potasu, 25,6533 g czterowodnego octanu manganu(II) oraz 1,3709 g czterowodnego octanu niklu(II). Naważki substratów przeniesiono ilościowo do reaktora (atmosfera: Ar, 99,999%) i rozpuszczono w ok. 50 ml wody destylowanej. Po rozpuszczeniu substratów do roztworu dodano 29,33 g 25% r-ru amoniaku. Po upływie ok. 30 min., utworzony zol przeniesiono do tygli ceramicznych i suszono w temperaturze 90°C przez 3–4 dni. Otrzymany kserożel kalcynowano najpierw w temperaturze 300°C przez 24 h (tempo nagrzewania 1°C/min), a produkt pierwszej kalcynacji w 650°C przez 6 h (tempo nagrzewania 5°C/min). Obie kalcynacje przeprowadzono w atmosferze powietrza.

Otrzymany spinel charakteryzował się nanometrycznym rozmiarem krystalitów ($D_{XRD} = 52$ nm). Wykazano, iż wprowadzenie do struktury spinelu LMO potasu oraz niklu przyczyniło się do stabilizacji struktury i wyeliminowania niekorzystnej przemiany fazowej (charakterystycznej dla stechiometrycznego spinelu LMO) w pobliżu temperatury pokojowej, co potwierdzono za pomocą badań różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Materiał LKMNO wykazywał przewodnictwo elektryczne wynoszące $1,22 \cdot 10^{-4}$ S/cm w temperaturze 25°C i energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego $E_a = 0,35$ eV. Testy elektrochemiczne wykazały, że otrzymany materiał charakteryzuje się pojemnością grawimetryczną względem litu co najmniej 250 mAh/g – po 80 cyklach pracy przy obciążeniu prądowym 1C.

Bibliografia:

- [1] M.S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathode Materials, Chem. Rev. 104 (2004) 4271–4301.
- [2] T. Ohzuku, R.J. Brodd, An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, J. Power Sources 174 (2007) 449–456.
- [3] J.W. Fergus, Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries, J. Power Sources 195 (2010) 939–954.
- [4] L. Yang, M. Takahashi, B. Wang, A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling, Electrochim. Acta 51 (2006) 3228–3234.
- [5] Y. Shin, A. Manthiram, Factors Influencing the Capacity Fade of Spinel Lithium Manganese Oxides, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A204.

- [6] H.M. Wu, J.P. Tu, X.T. Chen, Y. Fi, X.B. Zhao, G.S. Cao, Effects of Ni-ion doping on electrochemical characteristics of spinel LiMn_2O_4 powders prepared by a spraydrying method, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 173–176.
- [7] M.A. Kebede, N. Kunjuzwa, C.J. Jafta, M.K. Mathe, K.I. Ozoemena, Solution combustion synthesized nickel-substituted spinel cathode materials ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$; $0 \leq x \leq 0.2$) for lithium ion battery: enhancing energy storage, capacity retention, and lithium ion transport, *Electrochim. Acta* 128 (2014) 172–177.
- [8] H. Zhou, X. Ding, G. Liu, Z. Gao, G. Xu, X. Wang, Characterization of cathode from $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ nanofibers by electro spinning for Li-ion batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 108007–108014.
- [9] L. Quispe, M.A. Condoretty, H. Kawasaki, S. Tsuji, H. Visbal, H. Miki, K. Nagashima, K. Hirao, Synthesis of Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by a Wet Chemical Method and Characterization for Lithium-ion Secondary Batteries, *Journal of the Ceramic Society of Japan* 123 (2015) 38–42.
- [10] Z. Moorhead-Rosenberg, A. Huq, J.B. Goodenough, A. Manthiram, Electronic and Electrochemical Properties of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel Cathodes As a Function of Lithium Content and Cation Ordering, *Chem. Mater.* 27 (2015) 6934–6945.
- [11] L. Xiong, Y. Xu, X. Xiao, J. Wang, Y. Li, The Effect of K-Ion on the Electrochemical Performance of Spinel LiMnCL , *Electronic Materials Letters* 11/1 (2015) 138–142.
- [12] T.B. Atwater, A.J. Salkind, Lithium Potassium Manganese Mixed Metal Oxide Material for Rechargeable Electrochemical Cells, *Army Communications – US Army Research Development & Engineering Comd*, 2010.
- [13] T. B. Atwater, A. J. Salkind, Potassium stabilized manganese dioxide for lithium rechargeable batteries, United States Patent, Patent No.: US 6,982,048 B1, 2006.
- [14] M. Molenda, R. Dziembaj, D. Majda, M. Dudek, Synthesis and characterisation of sulphided lithium manganese spinels $\text{LiMn}_{204-y}\text{S}_y$ prepared by sol-gel method, *Solid State Ionics* 176 (2005) 1705–1709.
- [15] M. Bakierska, M. Molenda, R. Dziembaj, Optimization of sulphur content in $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$ spinels as cathode materials for lithium-ion batteries, *Procedia Eng.* 98 (2014) 20–27.
- [16] M. Molenda, M. Bakierska, D. Majda, M. Świętosławski, R. Dziembaj, Structural and electrochemical characterization of sulphur-doped lithium manganese spinel cathode materials for lithium ion batteries, *Solid State Ionics* 272 (2015) 127–132.
- [17] Q. Jiang, D. Liu, H. Zhang, S. Wang, Plasma-Assisted Sulfur Doping of LiMn_2O_4 for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C* 119/52 (2015) 28776–28782.
- [18] J.T. Son, H.G. Kim, New investigation of fluorine-substituted spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ by using sol-gel process, *J. Power Sources* 147 (2005) 220–226.
- [19] P.T. Shibeshi, V. Veeraiah, A.V. PrasadaRao, Influence of Fluoride Substitution on the Physicochemical Properties of LiMn_2O_4 Cathode Materials for Lithium-ion Batteries, *IJSER* 3/7 (2012) 1–7.
- [20] M.W. Raja, S. Mahanty, R.N. Basu, Influence of S and Ni co-doping on structure, band gap and electrochemical properties of lithium manganese oxide synthesized by soft chemical method, *J. Power Sources* 192 (2009) 618–626.
- [21] Y. Huang, R. Jiang, S.J. Bao, Z. Dong, Y. Cao, D. Jia, Z. Guo, Synthesis and electrochemical properties of nanostructured $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4\text{-yBr}_y$ particles, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 799–805.
- [22] S. Rajakumar, R. Thirunakaran, A. Sivashanmugam, J. Yamaki, S. Gopukumar, Synthesis and characterization of 5 V $\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$ ($x = y = 0.25$) cathode materials for use in rechargeable lithium batteries, *J. Appl. Electrochem* 41 (2011) 129–136.
- [23] W. Wen, B. Ju, X. Wang, C. Wu, H. Shu, X. Yang, Effects of magnesium and fluorine co-doping on the structural and electrochemical performance of the spinel LiMn_2O_4 cathode materials, *Electrochim. Acta* 147 (2014) 271–278.
- [24] L.L. Hench, J.K. West, The Sol-Gel Process, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33–72.
- [25] Y. Dimitriev, Y. Ivanova, R. Iordanova, History of sol-gel science and technology 15 (review), *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy* 43/2 (2008) 181–192.
- [26] R. Dziembaj, M. Molenda, Stabilization of the spinel structure in $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ obtained by sol-gel method, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 121–124.
- R. Dziembaj, M. Molenda, D. Majda, S. Walas, Synthesis, thermal and electrical properties of $\text{Li}_{1+\delta}\text{Mn}_{2-\delta}\text{O}_4$ prepared by a sol-gel method, *Solid State Ionics* 157 (2003) 81–87

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiału katodowego LKMNO ($\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$, gdzie $0,01 \leq x \leq 0,15$ oraz $0,01 \leq y \leq 0,2$) o wysokiej gęstości energii, **znamienny tym**, że stechiometryczne naważki prekursorów litu, potasu, manganu oraz niklu rozpuszcza się w minimalnej ilości wody, zapewniającej całkowite rozpuszczenie substratów i jednocześnie stosuje się atmosferę ochronną gazu obojętnego, po czym do roztworu wprowadza się stopniowo roztwór amoniaku o stężeniu 15–28% do uzyskania odczynu pH w zakresie 8,5–11, a następnie po 30–60 min utworzony zol poddaje się procesom polikondensacji, starzenia i suszenia, aż do uzyskania kserożelu, który następnie poddaje się kalcynacji w zakresie temperatur 200–900°C.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako prekursor litu stosuje się octan litu, azotan(V) litu, wodorotlenek litu lub węglan litu oraz ich hydraty.
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że jako prekursor potasu stosuje się azotan(V) potasu, octan potasu, wodorotlenek potasu lub węglan potasu oraz ich hydraty.
4. Sposób według dowolnego z zastrz. 1-3, **znamienny tym**, że jako prekursor manganu stosuje się octan manganu(II) lub azotan(V) manganu(II) oraz ich hydraty.
5. Sposób według dowolnego z zastrz. 1-4, **znamienny tym**, że jako prekursor niklu stosuje się octan niklu(II) lub azotan(V) niklu(II) oraz ich hydraty.
6. Sposób według dowolnego z zastrz. 1-5, **znamienny tym**, że etapy do wytworzenia zolu prowadzi się w zakresie temperatur 10-50°C w atmosferze gazu obojętnego wybranego spośród argonu, azotu lub helu.
7. Sposób według dowolnego z zastrz. 1-6, **znamienny tym**, że procesy polikondensacji, starzenia i suszenia prowadzi się w atmosferze powietrza lub powietrza syntetycznego w czasie 24–96 h w temperaturze 60–105°C.
8. Sposób według dowolnego z zastrz. 1-7, **znamienny tym**, że proces kalcynacji kserożelu prowadzi się dwuetapowo w zakresie temperatur 200–900°C w atmosferze powietrza lub powietrza syntetycznego.
9. Materiał katodowy LKMNO otrzymany sposobem z zastrz. 1–8.