



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 03 124 T2 2005.04.28**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 252 097 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 03 124.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/03169**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 905 284.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/056931**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.01.2001**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **09.08.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.10.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **06.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.04.2005**

(51) Int Cl.7: **C01G 45/00**
H01M 4/50

(30) Unionspriorität:
496233 01.02.2000 US

(73) Patentinhaber:
The Gillette Co., Boston, Mass., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:
**ILTCHEV, Nikolay, Norfolk, US; CHRISTIAN, A.,
Paul, Norton, US; BOWDEN, L., William, Nashua,
US; MOSES, R., Peter, Windham, US; BRANDT,
Klaus, Wellesley, US**

(54) Bezeichnung: **LITHIUM ENTHALTENDES MANGANDIOXID**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen eines verbesserten lithiierten Mangandioxids mit einer stabilisierten Struktur vom Gamma-MnO₂-Typ. Insbesondere betrifft die Erfindung ein lithiiertes Mangandioxid, das über eine stabilisierte Struktur vom Gamma-MnO₂-Typ verfügt, und betrifft dessen Anwendung als ein aktives Kathodenmaterial in einer primären elektrochemischen Lithiumzelle.

[0002] Elektrochemische Zellen enthalten üblicherweise eine negative Elektrode (Anode) und eine positive Elektrode (Kathode), einen innendurchlässigen Separator dazwischen und einen Elektrolyten im Kontakt mit beiden Elektroden. Typische Elektrolyten können Elektrolyten auf Wasserbasis sein oder nichtwässrige flüssige Elektrolyten auf Basis von organischen Lösemitteln oder polymere Elektrolyten. Es gibt zwei Grundtypen von elektrochemischen Zellen, die primäre und sekundäre (wiederladbare) elektrochemische Zelle. Eine primäre elektrochemische Zelle wird bis zum Verbrauch lediglich einmalig entladen. Eine sekundäre elektrochemische Zelle wird jedoch wieder aufgeladen und kann damit mehrfach entladen und wieder aufgeladen werden.

[0003] Bei primären elektrochemischen Lithiumzellen wird im typischen Fall eine Anode aus metallischem Lithium oder einer Lithiumlegierung und vorzugsweise einer Lithium-Aluminiumlegierung eingesetzt; eine Kathode, die elektrochemisch aktives Material enthält, das aus einem Übergangsmetalloxid oder einem Chalkogenid besteht und bevorzugt Mangandioxid; und einen Elektrolyten, der ein chemisch stabiles Lithiumsalz aufgelöst in einem organischen Lösemittel oder einer Mischung von organischen Lösmitteln enthält.

[0004] Die Lithumanode wird bevorzugt aus einem Blech oder aus einer Folie von metallischem Lithium oder einer Lithiumlegierung ohne jedes Substrat geformt. Die hierin bezeichnete primäre Lithiumzelle verfügt über eine Anode, die Lithium aufweist, was so zu verstehen ist, dass die Anode aus metallischem Lithium oder einer Lithiumlegierung besteht. Sofern eine Lithium-Aluminiumlegierung zum Einsatz gelangt, liegt das Aluminium in einer sehr geringen Menge und im typischen Fall von weniger als etwa 1 Gew.% der Legierung vor. Darüber hinaus dient das Aluminium hauptsächlich zur Verbesserung des Verhaltens der Lithumanode in primären Lithiumzellen bei geringer Temperatur.

[0005] Mangandioxide, die zur Verwendung in primären Lithiumzellen geeignet sind, schließen sowohl chemisch erzeugtes Mangandioxid ein, das als "chemisches Mangandioxid" oder "CMD" bekannt ist, als auch elektrochemisch erzeugtes Mangandioxid, das bekannt ist als "elektrolytisches Mangandioxid" oder "EMD". CMD kann wirtschaftlich und in hoher Reinheit beispielsweise mit Hilfe der Verfahren erzeugt werden, die von Welsh et al. in der US-P-2 956 860 beschrieben wurden. Allerdings zeigt CMD im typischen Fall Energie- oder Leistungsdichten in Lithiumzellen, die mit denen von EMD vergleichbar sind. Im typischen Fall wird EMD kommerziell mit Hilfe der direkten Elektrolyse eines Bads hergestellt, das Mangansulfat aufgelöst in einer Schwefelsäurelösung enthält. Verfahren zur Herstellung von EMD und die repräsentativen Eigenschaften wurden beschrieben in "Batteries", herausgegeben von Karl V. Kordesch, Marcel Dekker, Inc., New York, Bd. 1, 1974, S. 433–488. Das durch elektrische Abscheidung erzeugte Mangandioxid ist typischerweise eine "Gamma(γ)-MnO₂"-Phase hoher Reinheit und hoher Dichte, das über eine komplexe Kristallstruktur verfügt, die unregelmäßige Verwachsungen einer MnO₂-Phase vom "Ramsdellit"-Typ und einen kleineren Teil einer beta(β)-MnO₂-Phase vom "Pyrolusit"-Typ entsprechend der Beschreibung von deWolfe (Acta Crystallographica, 12, 1959, S. 341–345) enthält. Die Gamma(γ)-MnO₂-Struktur wird detaillierter von Burns und Burns (z.B. in "Structural Relationships Between the Manganese (IV) Oxides", Mangandioxid-Symposium, 1, The Electrochemical Society, Cleveland, 1975, S. 306–327) beschrieben, die hiermit als Fundstelle einbezogen ist.

[0006] Die in dem Kristallgitter von Gamma(γ)-MnO₂ vorhandene strukturelle Unordnung schließt nichtkohärente Gitterdefekte ein, wie beispielsweise Stapelfehler, Mikrozwillingbildung, Mn⁺⁴-Kation-Fehlstellen, Mn⁺³-Kationen aus der Reduktion von Mn⁺⁴-Kationen, Gitterverzerrung, die durch Mn⁺³-Kationen eingeführt wird (d.h. der Jahn-Teller-Effekt) sowie zusammensetzungsbedingte nichtstöchiometrische Abweichung entsprechend der Beschreibung beispielsweise von Chabrè und Pannetier (Prog. Solid State Chem., Bd. 23, 1995, S. 1–130) und auch von Ruetschi und Giovanoli (J. Electrochem. Soc., 135(11), 1988, S. 2663-9), die beide als Fundstellen einbezogen sind.

[0007] Ruetschi hat eine chemische Formel für γ-MnO₂ vorgeschlagen, die auf einem strukturellen Defektmodell beruht (J. Electrochem. Soc., 131(12), 1984, S. 2737–2744). In diesem Modell kann die Kristallgitterstruktur von γ-MnO₂ beschrieben werden als bestehend aus einem anionischen Untergitter, das aus einem dichtgepackten Bereich von Sauerstoff-Anionen besteht und einem entsprechenden kationischen Untergitter, das aus einem Bereich von überwiegend Mn⁺⁴-Kationen besteht, einigen Mn⁺³-Kationen und gelegentlichen Mn⁺⁴-Kati-

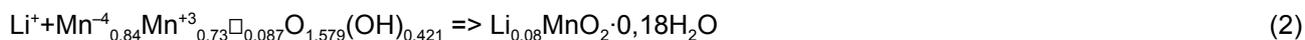
onenfehlstellen. Um darüber hinaus eine in der Summe Elektroneutralität des γ - MnO_2 -Kristallgitters aufrecht zu erhalten, müssen die positiven Ladungsdefizite kompensiert werden. In dieses kann durch Ersatz von OH^- (Hydroxyl)-Ionen für O^{2-} -Ionen dem anionischen Untergitter erfolgen, das nominell gleich der Protonierung von O^{2-} -Anionen durch Wasserstoffionen ist. Daher muss für jedes vorhandene Mn^{+3} -Kation ein Wasserstoff-Ion in das Gitter eingeführt werden, um für die Ladungskompensation zu sorgen. In ähnlicher Weise müssen für jede Mn^{+4} -Kationenfehlstelle vier Wasserstoffionen eingeführt werden, um in der Summe für die Elektroneutralität zu sorgen. Die erzeugten OH^- -Anionen werden auch bezeichnet als "strukturelles" oder "Gitterwasser". Damit lässt sich die chemische Formel für γ - MnO_2 wie folgt darstellen:



worin \square für Mn^{+4} -Fehlstellen steht; x bezeichnet den Anteil von Mn^{+4} -Fehlstellen und y ist der Anteil von Mn^{+3} -Kationen. Von Ruetschi wurde außerdem vorgeschlagen, dass die mit den Mn^{+3} -Kationen assoziierten Wasserstoffionen beweglich sind, während die mit den immobilen Mn^{+4} -Kationenfehlstellen assoziierten Wasserstoffionen lokalisiert sind.

[0008] Von den Anmeldern der vorliegenden Patentschrift wird theoretisch davon ausgegangen, dass solche in dem γ - MnO_2 -Gitter vorliegenden beweglichen Wasserstoffionen vorteilhaft durch Lithium-Kationen mit Hilfe eines Ionenaustauschprozesses vor der traditionellen Wärmebehandlung ohne weitere Reduktion von Mn^{+4} zu Mn^{+3} im Gegensatz zu den typischen reduktiven Lithium-Einfügungsprozessen bekannter Ausführung ersetzt werden kann. Obgleich von Ruetschi vorgeschlagen wurde, dass solche Wasserstoffionen beweglich sind, wurde weder ein spezieller Prozess für das Ionenaustauschen der beweglichen Wasserstoffionen durch Lithium-Kationen noch der Wunsch nach einem solchen Ionenaustauschprozess offenbart.

[0009] Ruetschi geht darüber hinaus theoretisch davon aus, dass die Zahl der beweglichen Wasserstoffionen sowohl von der Oxidationsstufe der Manganatome als auch vom Gesamtgehalt des Gitterwassers abhängt und experimentell ermittelt werden kann. Beispielsweise wird von den Anmeldern der vorliegenden Erfindung theoretisch angenommen, dass nach der vorgenannten Gleichung (1) etwa 20 % der Gitter-Wasserstoffionen eines EMD nominell die chemische Formel $\text{MnO}_{1,96} \cdot 0,23\text{H}_2\text{O}$ haben kann und beispielsweise durch Lithium-Kationen entsprechend der Gleichung (2) einem Ionenaustausch unterliegen kann:



[0010] Elektrochemisches Mangandioxid (EMD) ist das bevorzugte Mangandioxid zur Verwendung in primären Lithiumzellen. Bevor es jedoch verwendet werden kann, muss es zur Entfernung von Restwasser wärmebehandelt werden. Der Begriff "Restwasser", wie er hierin verwendet wird, schließt oberflächenadsorbiertes Wasser, nichtkristallines Wasser (d.h. Wasser das physikalisch angelagert ist oder in Poren eingeschlossen ist) sowie Gitterwasser ein. Die Wärmebehandlung von EMD vor seiner Verwendung in Lithiumzellen ist ausreichend bekannt und wurde beschrieben von Ikeda et al. (z.B. in "Manganese Dioxide as Cathodes for Lithium Batteries", Mangandioxid-Symposium, Bd. 1, The Electrochemical Society, Cleveland, 1975, S. 384–401).

[0011] EMD, das zur Verwendung in primären Lithiumzellen geeignet ist, kann bei Temperaturen zwischen 200° und 350°C nach der Lehre von Ikeda et al. in der US-P-4 133 856 wärmebehandelt werden. In dieser Fundstelle wird auch offenbart, dass EMD bevorzugt in zwei Schritten wärmebehandelt werden soll. Der erste Schritt wird bei Temperaturen bis zu etwa 250°C ausgeführt, um Oberflächenwasser und nichtkristallines Wasser abzutreiben. Das EMD wird in einem zweiten Schritt bis zu einer Temperatur zwischen etwa 250° und 350°C erhitzt, um das Gitterwasser abzutreiben. Mit diesem Prozess der zweistufigen Wärmebehandlung wird das Entladungsverhalten von primären Lithiumzellen hauptsächlich auf Grund dessen verbessert, weil Oberflächenwasser, nichtkristallines Wasser und Gitterwasser insgesamt entfernt werden. Eine unerwünschte Folge dieses Wärmebehandlungsprozesses besteht darin, dass EMD, das über die Struktur vom γ - MnO_2 -Typ verfügt, allmählich in EMD umgewandelt wird, das über eine Struktur vom Gamma/beta(γ/β)- MnO_2 -Typ verfügt. Der auf dem Gebiet verwendete Begriff "Gamma/beta- MnO_2 " spiegelt die Tatsache wider (entsprechend der Beschreibung von Ikeda et al.), dass ein bedeutender Teil des γ - MnO_2 (speziell die MnO_2 -Phase vom Ramsdellit-Typ) zu einer β - MnO_2 -Phase während der Wärmebehandlung umgewandelt wird. Es werden mindestens etwa 30 Gew.% und im typischen Fall zwischen etwa 60 % und 90 Gew.% der MnO_2 -Phase vom Ramsdellit-Typ zu β - MnO_2 während der konventionellen Wärmebehandlung von γ - MnO_2 entsprechend den Lehren beispielsweise der US-P-4 921 689 umgewandelt. Die resultierende γ/β - MnO_2 -Phase ist elektrochemisch weniger aktiv als ein EMD, in welchem die γ - MnO_2 -Phase einen höheren Anteil von MnO_2 vom Ramsdellit-Typ bezogen auf das β - MnO_2 enthält. Thackeray et al. haben in der US-P-5658 693 offenbart, dass Kathoden, die derartige an β - MnO_2 angereicherte Phasen enthalten, eine geringere Kapazität für die Lithium-Aufnahme während der

Entladung in Lithiumzellen zeigen.

[0012] Eine Folge des Prozesses der Elektroabscheidung, der zur Herstellung von EMD angewendet wird, besteht darin, dass das erzeugte EMD im typischen Fall eine restliche Oberflächenazidität von der Schwefelsäure aus dem Elektrolytbad enthält. Diese restliche Oberflächenazidität muss neutralisiert werden, beispielsweise mit einer wässrigen basischen Lösung, bevor das EMD in Kathoden für primäre Lithiumzellen verwendet werden kann. Geeignete wässrige Basen schließen Natriumhydroxid ein, Ammoniumhydroxid (d.h. wässriges Ammoniak), Calciumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid und Kombinationen davon. Im typischen Fall wird kommerzielles EMD mit einer starken Base neutralisiert, wie beispielsweise Natriumhydroxid, weil diese hoch wirksam und sparsam ist.

[0013] Eine unerwünschte Folge des Prozesses der Säureneutralisation besteht darin, dass Alkalimetall-Kationen in die ionenaustauschbaren Stellen auf der Oberfläche der EMB-Partikel eingeführt werden können. Wenn beispielsweise Natriumhydroxid für die Säureneutralisation verwendet wird, können Natrium-Kationen in den Oberflächenstellen eingeschlossen werden. Dieses ist besonders bei EMD unerwünscht, das in Kathoden von primären Lithiumzellen verwendet wird, da während der Entladung der Zelle die Natrium-Kationen in den Elektrolyten freigesetzt werden können, sich auf der Lithiumanode abscheiden und die Lithium-Passivierungsschicht abbauen. Ferner können die abgeschiedenen Natrium-Ionen zu metallischem Natrium reduziert werden, mit den organischen Elektrolyt-Lösemitteln reagieren und Gas erzeugen, wodurch die Lebensdauer der Zellen weitgehend herabgesetzt wird.

[0014] Ein Verfahren zum Umwandeln von handelsreinem EMD, das mit Natriumhydroxid neutralisiert worden ist, zu dem Lithium in neutralisierter Form wurde von Capparella et al. in der US-P-5 698 176 und der zugehörigen US-Teil anmeldung 5 863 675 offenbart. In den offenbarten Prozess sind die Schritte einbezogen: (a) Mischen von mit Natriumhydroxid neutralisiertem EMD mit einer wässrigen sauren Lösung zum Austausch der Natrium-Ionen gegen Wasserstoffionen und zur Erzeugung eines Intermediats mit verringertem Natriumgehalt; (b) Behandeln des Intermediats mit Lithiumhydroxid oder einem anderen basischen Lithiumsalz, um die Wasserstoffionen gegen Lithium-Kationen auszutauschen; (c) Wärmebehandeln des Lithium-ausgetauschten EMD bei einer Temperatur von mindestens etwa 350°C zur Entfernung des restlichen Wassers. Von Capparella et al. ist jedoch offenbart worden, dass "ein Kontaktieren von partikulärem EMD mit einer Lithiumhydroxid-Lösung mit hohem pH-Wert auch dazu dienen kann, Lithium-Ionen in das Kristallgitter des MnO_2 einzuführen, wodurch die Kristallstruktur zu einer Form verändert wird, die als ein aktives Material für die Kathode nicht verwendbar ist". Darüber hinaus wenden sich Capparella et al. speziell in ihrer Lehre gegen eine Behandlung einer wässrigen Suspension von EMD mit Lithiumdioxid zu einem End-pH größer als 7,5, da eine solche Behandlung, wie offenbart wurde, den Zusammenhalt von EMD-Partikeln zerstört und MnO_2 -Partikel in Submikrongröße erzeugt, die schwer zu verarbeiten sind.

[0015] Ein Verfahren zum Herstellen von lithiiertem Mangandioxid und dessen Anwendung in elektrochemischen Zellen wurde von Dahn et al. in der US-P-4 959 282 offenbart. Das offenbarte Verfahren umfasst die Schritte: (a) Erzeugen einer Aufschlämmung von EMD in einer wässrigen Lösung eines Lithiumsalzes, ausgewählt aus LiOH , Li_2O und LiNO_3 bei Raumtemperatur; (b) Abdampfen des Wassers aus der Aufschlämmung unter Rühren bei 100°C, um ein trockenes Intermediat zu erhalten, das auf seinen Partikeloberflächen sowie im Inneren der Poren abgeschiedenes Lithiumsalz aufweist; (c) Wärmebehandeln des trockenen Intermediats zwischen 300° und 450°C für etwa 30 Minuten, um ein lithiiertes Mangandioxid zu erhalten, das die Formel hat: Li_yMnO_2 , worin y etwa 0,33 bis 0,43 beträgt. Während der Wärmebehandlung der $\gamma\text{-MnO}_2$ -Kristallstruktur offenbart sich eine Umwandlung in eine neuartige Struktur ähnlich derjenigen von $\gamma\text{-MnO}_2$, die in dem Kristallgitter Lithium-Ionen eingelagert aufweist und als "X-Phase" bezeichnet wurde. Allerdings erzeugt das offenbarte Verfahren ein Lithiummanganoxid mit einem wesentlich höheren Lithiumgehalt als das lithiierte Mangandioxid der vorliegenden Erfindung.

[0016] Wang et al. offenbarten in dem US-P-5 753 202 ein Verfahren zum Herstellen von Lithiummanganoxid, das eine Struktur vom Spinell-Typ hat. Entsprechend der Beschreibung darin soll das Lithiummanganoxid-Spinell in wiederladbaren Lithiumzellen verwendet werden und speziell in wiederladbaren Lithiumionen-Zellen. Das offenbarte Verfahren umfasst die Schritte: (a) Behandeln eines Manganoxids (z.B. EMD) mit einem Lithiumsalz (z.B. Lithiumhydroxid oder -nitrat) entweder in wässriger Lösung oder im festen Zustand bei einer Temperatur zwischen etwa 4° und 400°C, um ein lithiiertes Manganoxid als Intermediat zu erzeugen (z.B. Li_xMnO_2 , $0,015 < x < 0,2$); (b) Erhitzen des Intermediats zwischen etwa 500° und 600°C, um ein Lithiummanganesesquioxid (d.h. $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_3$) zu erzeugen; (c) Mischen des Sesquioxids mit zusätzlichem Lithiumsalz (z.B. Li_2CO_3); (d) Erhitzen der Mischung zwischen etwa 650° und 900°C, um ein Lithiummanganoxid zu erzeugen, das über eine Spinellstruktur verfügt. Das offenbarte Verfahren unterscheidet sich gegenüber der vorliegenden Erfindung da-

rin, dass das erfindungsgemäße Verfahren keinerlei detektierbare Mengen von Lithiummanganoxid erzeugt, das eine Spinellstruktur hat. Außerdem wird das lithiierte Mangandioxid der vorliegenden Erfindung direkt als aktives Kathodenmaterial in einer primären Lithiumzelle angewendet im Unterschied zu dem lithiierten Mangandioxid als Intermediat nach Wang et al., das in ein Lithiummanganoxid umgewandelt werden muss, das über eine Spinellstruktur verfügt, bevor es in die Kathode einer wiederladbaren Lithiumionen-Zelle einbezogen werden kann. Darüber hinaus gab es keine Erwähnung der Verwendung eines intermediären Produktes von Wang et al. als ein aktives Kathodenmaterial in einer primären Lithiumzelle.

[0017] Ein Verfahren zum Herstellen eines Mangandioxids, das weitgehend aus MnO_2 vom Ramsdellit-Typ besteht und einen geringfügigen Anteil von $\beta\text{-MnO}_2$ enthält, sowie dessen Verwendung als aktives Kathodenmaterial wurde in der US-P-5 658 693 offenbart. Das bevorzugte Verfahren schließt die Schritte ein: (a) Erhitzen eines stöchiometrischen Lithiummanganoxids (z.B. LiMn_2O_4), das über eine Spinellstruktur verfügt, in 2,6 molarer wässriger Schwefelsäure bei 95°C für 2 Tage; (b) Abtrennen des intermediären Produktes von der Flüssigkeit; (c) Trocknen des intermediären Produktes über Nacht bei 100°C ; (d) Wärmebehandeln des intermediären Produktes bei einer Temperatur unterhalb von 400°C . Allerdings wird eine Wärmebehandlung oberhalb von etwa 300°C offenbart, um eine Umwandlung des MnO_2 vom Ramsdellit-Typ zu $\beta\text{-MnO}_2$ zu bewirken. Es wurde ferner offenbart, dass eine Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb von 300°C , jedoch unterhalb von etwa 370°C in Gegenwart eines Lithiumsalzes, wie beispielsweise LiOH oder LiNO_3 , ein Lithium-stabilisiertes MnO_2 vom Ramsdellit-Typ erzeugt, das die nominelle Zusammensetzung $\text{Li}_{2x}\text{MnO}_{2+x}$ hat, worin $0 \leq x \leq 0,2$ gilt, und zwar mit lediglich einer geringfügigen vorliegenden Menge an $\beta\text{-MnO}_2$. Allerdings ist das offenbarte Verfahren übermäßig kompliziert und unwirtschaftlich, um eine Kommerzialisierung zu erlauben.

[0018] Ein Verfahren zum Herstellen von lithiiertem Manganoxid ist in der Japanischen Offenlegungsschrift JP-62-160657 offenbart worden, worin ein Mangandioxid für 100 Stunden bei Raumtemperatur in eine stark alkalische wässrige Lösung eingetaucht wird, die $>0,5$ Mol Lithium-Ionen enthält, aufgenommen wird, mit Wasser gewaschen wird und zwischen 360° und 430°C für 20 Stunden wärmebehandelt wird. Ein anderes verwandtes Verfahren zum Herstellen von lithiiertem Manganoxid wurde in der JP52-073328 offenbart, worin EMD-Pulver für etwa 24 Stunden in eine gesättigte wässrige Lösung aus Lithiumhydroxid eingetaucht wird, durch Filtration abgetrennt und zwischen 200° und 400°C für etwa 4 Stunden wärmebehandelt wird. Eine Lithium-Knopfzelle, die das lithiierte EMD enthält, ergab nach der Offenbarung eine sehr flache Entladungskurve mit weniger Kapazitätsabfall nach Lagerung bei Raumtemperatur für 1 Jahr als wärmebehandeltes EMD, das nicht in Lithiumhydroxid-Lösung eingetaucht war.

[0019] Furukawa et al. beanspruchen in der US-P-4 758 484 ein Verfahren zum Herstellen eines Kathoden-Verbundmaterials für wiederladbare Lithiumzellen, worin eine Mischung von Mangandioxid und ein Lithiumsalz, ausgewählt aus Lithiumhydroxid, Lithiumnitrat, Lithiumphosphat, Lithiumcarbonat und Lithiumoxid, die über ein Molverhältnis von Li/Mn von 0,11 bis 2,33 verfügen, zwischen 300° und 430°C und bevorzugt 350° und 430°C wärmebehandelt wird. Nach der Offenbarung enthielt das Produkt eine Mischung von elektrochemisch nichtaktivem Li_2MnO_3 und aktives lithiiertes Mangandioxid.

[0020] Die Behandlung einer Mischung eines Mangandioxids und Lithiumhydroxid oder eines anderen Lithiumsalzes in einem Molverhältnis von Li/Mn von 1:99 bis 30:70 bei einer Temperatur zwischen 170° und 280°C wurde in einer Japanischen Offenlegungsschrift Hei 8-213018 offenbart. Nach der Offenbarung ergab eine primäre Lithiumzelle unter Einbeziehung des behandelten Produktes eine Entladungskapazität, die größer war als die von unbehandeltem Mangandioxid. Im Gegensatz zu der vorliegenden Erfindung gibt es in der Fundstelle keine Lehre über eine Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb von 280°C und eine sich eigentlich verbietende Wärmebehandlung bei Temperaturen oberhalb von 300°C . Allerdings offenbart die verwandte JP08-115728 das Sintern einer Mischung von Mangandioxid und eines Lithiumsalzes, das ausgewählt ist aus LiOH , Li_2CO_3 , LiNO_3 und Li_2O , bei einer Temperatur zwischen 150° und 400°C . Das resultierende "oberflächenverbesserte" Mangandioxid, das etwa 1 % bis 15 Molprozent Li enthielt, wurde in die Kathode einer primären Lithiumzelle einbezogen und gewährte nach der Offenbarung ein verbessertes Verhalten bei niedriger Temperatur (-20°C). Die Fundstelle lehrt ebenfalls, dass Mangandioxid mit einem Lithiumgehalt <1 Molprozent kein verbessertes Verhalten bei niedriger Temperatur gewährt, während ein Lithiumgehalt >15 Molprozent die Entladungskapazität verringert.

[0021] In einem noch anderen Verfahren zum Herstellen von aktiven Kathodenmaterialien für nichtwässrige sekundäre Zellen, das in der Japanischen Offenlegungsschrift JP01-272051 beansprucht wird, wird MnO_2 -Pulver mit einem Lithiumsalz bis oberhalb des Schmelzpunktes des Lithiumsalzes, jedoch unterhalb von 430°C erhitzt. Nach den Ansprüchen schließen geeignete Lithiumsalze ein: LiNO_3 , LiClO_4 , LiBH_4 und LiNH_2 . Allerdings ist von LiBH_4 und LiNH_2 gut bekannt, dass sie sehr starke reduzierende Mittel sind und MnO_2 ein starkes

Oxidationsmittel ist, wobei man erwarten kann, dass das beanspruchte Sintern bei hoher Temperatur zu einer stark exotherm ablaufenden Reaktion führt. Darüber hinaus wurde von dem Produkt offenbart, dass es bei den bevorzugten Molverhältnissen von Li/Mn von 0,11 bis 2,33 eine wesentliche Menge an elektrochemisch nicht-aktivem Li_2MnO_3 als eine zweite Phase enthält.

[0022] Obgleich erhebliche Bemühungen aufgewandt worden sind, was der zitierte Stand der Technik zeigt, erfordern die Verfahren, die zur Herstellung von aktivem Kathodenmaterialien einschließlich sowohl Lithium als auch Mangandioxid angewendet werden, eine zusätzliche Verfeinerung, um das Verhalten von elektrochemischen primären Zellen unter Einbeziehung solcher aktiver Kathodenmaterialien wesentlich zu verbessern.

[0023] Eine Hauptaufgabe der Erfindung ist die Herstellung eines lithiierten Mangandioxids, das über die Eigenschaften eines verbesserten Entladungsverhaltens von primären Lithiumzellen verfügt, wenn das lithiierte Mangandioxid als das aktive Kathodenmaterial darin zum Einsatz gelangt.

[0024] Die vorliegende Erfindung kennzeichnet ein Verfahren zum Herstellen eines verbesserten lithiierten Mangandioxids mit einer Lithium-stabilisierten Struktur vom $\gamma\text{-MnO}_2$ -Typ und die Verwendung des auf diese Weise hergestellten lithiierten Mangandioxids als das aktive Kathodenmaterial in einer elektrochemischen primären Lithiumzelle. Das lithiierte Mangandioxid kann mit Hilfe der Behandlung von Mangandioxid, beispielsweise elektrolytisches Mangandioxid (EMD), mit einer flüssigen Quelle von Lithium-Kationen mit Hilfe der Verfahren hergestellt werden, die den Ionenaustausch von Wasserstoffionen, die sich im Inneren kristallographischer Gitterstellen sowie in Oberflächenstellen der EMD-Partikel befinden, gegen Lithium-Kationen fördern, gefolgt von einem separaten Schritt einer Wärmebehandlung, um restliches oder eingeschlossenes Wasser zu eliminieren. Das erzeugte lithiierte Mangandioxid verfügt über eine stabilisierte Kristallstruktur vom $\gamma\text{-MnO}_2$ -Typ und eignet sich zur Verwendung als aktives Kathodenmaterial in einer primären Lithiumzelle. Die Arbeitsspannung während der Entladung der primären Lithiumzelle nach der vorliegenden Erfindung ist wesentlich höher als diejenige von primären Lithiumzellen, die Mangandioxid enthalten, das nicht mit einer flüssigen Quelle von Lithium-Kationen behandelt und nachfolgend zur Eliminierung von restlichem Wasser wärmebehandelt wurde.

[0025] Ferner sucht das Verfahren der vorliegenden Erfindung das lithiierte Mangandioxid in einer Weise zu verbessern, mit der die Konzentration von Mn^{+4} -Kationen bewahrt wird. Dieses kann durch Einfügen der Lithium-Kationen in das Kristallgitter des Mangandioxids überwiegend auf dem Wege des Ionenaustauschs mit Wasserstoffionen erfolgen und weniger durch das Einfügen von Lithium-Kationen aus Oberflächen-Lithiumsalzen während der Wärmebehandlung, was zu einer unerwünschten Reduktion von Mn^{+4} führen kann.

[0026] Daher wird in einem der Aspekte der Erfindung Mangandioxid in einer bevorzugten Form von EMD, das auf dem Gebiet bekannt ist als EMD mit "Lithiumqualität" in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet. EMD mit Lithiumqualität, das über eine Kristallstruktur vom $\gamma\text{-MnO}_2$ -Typ verfügt, einen Natrium-Gehalt von weniger als 2.000 ppm und bevorzugt weniger als 500 ppm hat sowie einen Lithiumgehalt von weniger als 600 ppm, wird in einem bevorzugten mehrstufigen Verfahren verwendet, in das die folgenden Schritte einbezogen sind:

(1) Mangandioxid wird unter Rühren in eine Flüssigkeit gegeben, um eine Suspension oder Aufschlämmung zu erzeugen. Das Mangandioxid kann EMD sein. Die Flüssigkeit kann deionisiertes oder destilliertes Wasser sein.

(2) Der wässrigen Suspension von EMD wird ein stark basisches Lithiumsalz, wie beispielsweise Lithiumhydroxid, als Feststoff zugesetzt. Der pH-Wert der EMD-Suspension kann anfänglich durch Zusatz von Portionen von festem Lithiumhydroxid erhöht werden, bis ein pH-Wert größer als etwa 7,5, angestrebt zwischen etwa 7,5 und 9, vorzugsweise zwischen etwa 7,7 und 9 erhalten wird. Ein solches Tränken neutralisiert die sauren Stellen auf dem Mangandioxid und speziell die sauren Stellen auf der Oberfläche des EMD. Die gerührte Suspension lässt man anfangs bei dem bevorzugten pH-Wert für mindestens etwa 15 Minuten und bevorzugt für mindestens etwa 30 Minuten einsaugen, d.h. zwischen etwa 10 % und 50 % der gesamten Dauer des Durchtränkens und vorzugsweise zwischen etwa 10 % und 30 % der gesamten Dauer des Durchtränkens, und zwar bei einer Temperatur zwischen etwa 15° und 35°C und bevorzugt 20° und 30°C. Die Gesamtdauer des Durchtränkens kann im typischen Fall zwischen etwa 2 und 24 Stunden und bevorzugt etwa 4 und 12 Stunden betragen.

(3) Nach der ersten Zeit des Durchtränkens kann der pH-Wert der Mischung durch Zusetzen zusätzlicher Portionen des basischen Lithiumsalzes erhöht werden, bis ein erhöhter pH-Wert zwischen etwa 10 und 13 und bevorzugt zwischen etwa 11 und 13 erreicht wird. Die gerührte Suspension lässt man für die restliche Gesamtdauer des Durchtränkens bei einer Temperatur zwischen etwa 15° und 35°C und bevorzugt etwa 20° und 30°C einsaugen. Die Suspension kann bei dem erhöhten pH-Wert gehalten werden, indem im typischen Fall kleine Portionen des basischen Lithiumsalzes in Intervallen von beispielsweise etwa alle 15 bis

30 Minuten zugesetzt werden. Während des Ablaufes dieses Durchtränkens (Schritt 3) werden Wasserstoffionen in dem EMD-Kristallgitter durch Ionenaustausch durch Lithium-Kationen unter Erzeugung eines lithiierten Mangandioxid-Produktes als Intermediat ersetzt, das die chemische Zusammensetzung Li_xMnO_2 hat, worin $0,05 \leq x \leq 0,125$ beträgt.

(4) Das intermediäre Produkt wird von der Flüssigkeit durch Filtrieren, Dekantieren, Zentrifugieren oder Sprühtrocknen der Suspension, Verdampfung der Flüssigkeit oder durch Kombinationen davon abgetrennt. Das intermediäre Produkt kann in Form eines festen Sedimentes, als Filterkuchen, als rieselfähige Partikel oder als eine Aggregation oder Agglomeration von Partikeln aufgenommen werden.

(5) Das aufgenommene intermediäre Produkt wird in einer weitgehend oxidierenden Atmosphäre, wie beispielsweise Luft oder Sauerstoff, bei einer Temperatur zwischen etwa 300° und 420°C und bevorzugt 350° und 390°C für eine Dauer zwischen etwa 2 und 12 Stunden und bevorzugt zwischen 4 und 8 Stunden wärmebehandelt, um ein wärmebehandeltes, lithiiertes Mangandioxid-Produkt zu erzeugen, das die nominelle Zusammensetzung $\text{Li}_y\text{MnO}_{2-\delta}$ hat, worin $0,075 \leq y \leq 0,175$ und $0,01 \leq \delta \leq 0,06$ gelten.

(6) Das wärmebehandelte, lithiierte Mangandioxid-Produkt kann vorteilhaft als aktives Kathodenmaterial in eine primäre Lithiumzelle einbezogen werden.

[0027] Sofern EMD mit einer $\gamma\text{-MnO}_2$ -Struktur zum Einsatz gelangt, hat das wärmebehandelte, lithiierte Mangandioxid-Produkt weitgehend die gleiche Kristallstruktur wie das EMD-Ausgangsmaterial. Das bedeutet, die Wärmebehandlung von Schritt 5 vorstehend wandelt die überwiegende $\gamma\text{-MnO}_2$ -Struktur des lithiierten Mangandioxids nicht in die $\gamma/\beta\text{-MnO}_2$ -Struktur um, wie man bei Abwesenheit von Lithium-Kationen erwarten würde, die in das Kristallgitter durch Ionenaustausch eingesetzt sind (d.h. wärmebehandeltes kommerzielles EMD). Nach dem Wärmebehandlungsschritt (5) können typischerweise weniger als etwa 5 Gew.% zusätzliche $\beta\text{-MnO}_2$ -Phase mit Hilfe des Debye-Scherrer-Röntgendiagramms detektiert werden. Darüber hinaus erzeugt der Wärmebehandlungsschritt (5) keinerlei Mengen an Lithiummanganoxiden, die über Spinell-, Steinsalz, oder andere verwandte Kristallstrukturen verfügen, die mit Hilfe der Debye-Scherrer-Röntgenanalyse detektierbar sind.

[0028] Das vorgenannte Verfahren hat den zusätzlichen Vorteil, dass während der zweiten Durchtränkung (Schritt 3) Wasserstoffionen durch Lithium-Kationen im Ionenaustausch im EMD-Kristallgitter ersetzt werden. Im Verlaufe des Ionenaustauschs bleibt der durchschnittliche Oxidationszustand der Mangan-Kationen im Inneren des EMD-Kristallgitters weitgehend unverändert. Es können mehr Lithium-Kationen in das Mangandioxid-Kristallgitter eingeführt werden, indem die Durchtränkungsdauer erhöht wird oder indem wahlweise die Temperatur des Durchtränkens erhöht wird.

[0029] In einem anderen Aspekt kennzeichnet die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von lithiiertem Mangandioxid mit Hilfe eines Prozesses, bei dem eine Wärmebehandlung einer weitgehend trockenen Mischung von Mangandioxid und eines Lithiumsalzes mit geringem Schmelzpunkt beteiligt sind oder alternativ eine Mischung von Lithiumsalzen mit niedrigem Schmelzpunkt oder ein eutektisches Gemisch von Lithiumsalzen mit niedrigem Schmelzpunkt. Daher soll der Begriff "Lithiumsalz-Mischung", wie er hierin im Zusammenhang mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ein einzelnes Lithiumsalz, eine Mischung von einem oder mehreren Lithiumsalzen oder ein eutektisches Gemisch von Lithiumsalzen bedeuten. Die Lithiumsalz-Mischung mit niedrigem Schmelzpunkt kann als ein flüssiges Ionenaustauschmedium fungieren, wodurch Lithium-Kationen im Ionenaustausch gegen Wasserstoffionen des Mangandioxid-Kristallgitters ausgetauscht werden können. EMD mit Lithiumqualität, das eine $\gamma\text{-MnO}_2$ -Kristallstruktur hat, einen Natriumgehalt von weniger als 2.000 ppm und bevorzugt weniger als 500 ppm und einen Lithiumgehalt von weniger als 600 ppm und eine Lithiumsalz-Mischung mit niedrigem Schmelzpunkt wird in einen bevorzugten mehrstufigen Prozess verwendet, worin die folgenden Schritte einbezogen sind:

(1) Mangandioxid-Pulver wird mit einer geeigneten Menge einer festen Lithiumsalz-Mischung mit niedrigem Schmelzpunkt zu einem innigen Trockenmischen unterzogen, um eine Präkursor-Reaktionsmischung zu erzeugen. Angestrebt wird der ausreichende Zusatz von Lithiumsalz-Mischung zu dem Mangandioxid, so dass das Molverhältnis von Li/Mn dem Reaktionsgemisch zwischen etwa 0,05 und 0,175 liegt. Nach Möglichkeit hat die Lithiumsalz-Mischung einen Schmelzpunkt unterhalb von etwa 350°C und kann ein Lithiumnitrat sein.

(2) Das Reaktionsgemisch wird für eine vorgegebene Zeitdauer und nach Möglichkeit zwischen etwa 2 und 12 Stunden bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Lithiumsalz-Mischung, jedoch unterhalb von etwa 350°C erhitzt, um ein lithiiertes Mangandioxid als intermediäres Reaktionsprodukt zu erzeugen, das die chemische Zusammensetzung Li_xMnO_2 hat, worin $0,05 \leq x \leq 0,175$ gilt.

(3) Das intermediäre Reaktionsprodukt wird in einer oxidierten Atmosphäre, wie beispielsweise Luft oder Sauerstoff, bis zu einer Temperatur größer als etwa 350°C und jedoch weniger als etwa 420°C wärmebehandelt und bei dieser Temperatur für eine Zeitdauer und nach Möglichkeit zwischen etwa 4 und 12 Stun-

den gehalten, um etwaiges restliches oder eingeschlossenes Wasser zu entfernen. Damit wird ein wärmebehandeltes, lithiiertes Mangandioxid-Produkt erzeugt, das die chemische Zusammensetzung $\text{Li}_y\text{MnO}_{2-\delta}$ hat, worin $0,05 \leq y \leq 0,175$ und $0,01 \leq \delta \leq 0,06$ gelten.

(4) Das wärmebehandelte, lithiierte Mangandioxid kann vorteilhaft in eine primäre Lithiumzelle zur Verwendung als aktives Kathodenmaterial darin eingesetzt werden.

[0030] Das Reaktionsgemisch unter Einbeziehung von EMD und einer Lithiumsalz-Mischung wird für eine Zeitdauer anfänglich bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Lithiumsalz-Mischung und jedoch unterhalb von etwa 350°C erhitzt, um eine flüssige Phase zu erzeugen, die in die Poren und zwischen die EMD-Partikel einströmen kann, die Oberflächen der EMD-Partikel benetzt und eine flüssig-feste Grenzfläche bildet, wodurch Diffusionswege für den Ionenaustausch geschaffen werden. Das Lithium-ionenausgetauschte EMD wird für eine Zeitdauer bei einer Temperatur oberhalb von etwa 350°C und jedoch unterhalb von etwa 420°C wärmebehandelt, um etwaiges restliches Wasser zu entfernen und das lithiierte Mangandioxid-Produkt zu erzeugen. Sofern ein EMD zum Einsatz gelangt, das über eine $\gamma\text{-MnO}_2$ -Struktur verfügt, hat das wärmebehandelte, lithiierte Mangandioxid-Produkt weitgehend die gleiche Kristallstruktur wie das Ausgangs-EMD. Das bedeutet, dass der vorgenannte Wärmebehandlungsschritt 3 im Wesentlichen die $\gamma\text{-MnO}_2$ -Struktur nicht zu der $\gamma/\beta\text{-MnO}_2$ -Struktur umwandelt, was bei Abwesenheit der Lithium-Kationen (d.h. wärmebehandeltes, kommerzielles EMD) zu erwarten wäre. Im typischen Fall werden weniger als 1 Gew.% der MnO_2 -Phase vom Ramsdellit-Typ in der $\gamma\text{-MnO}_2$ -Struktur zu der $\beta\text{-MnO}_2$ -Phase umgewandelt. Darüber hinaus erzeugt der Wärmebehandlungsschritt 3 keine wesentliche Menge eines Lithiummanganoxids, das eine Spinell-, Steinsalz- oder andere verwandte Struktur hat.

[0031] In einem noch anderen Aspekt kennzeichnet die Erfindung eine elektrochemische Zelle unter Einbeziehung einer Kathode, einer Anode und eines Elektrolyten. Die Anode kann metallisches Lithium sein, eine Lithiumlegierung oder eine Lithium-Einlagerungsverbindung. In die Kathode kann eine lithiiertes Mangandioxid einbezogen sein, das nach den Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wird. Der Elektrolyt kann eine Lösung eines elektrochemisch stabilen Lithiumsalzes sein, das aufgelöst ist in einem oder mehreren, geeigneten organischen Lösemitteln. Das Lithiumsalz kann Lithiumtrifluormethansulfonat sein. Geeignete organische Lösemittel schließen ein: Ethylencarbonat, Propylencarbonat und 1,2-Dimethoxyethan sowie Kombinationen davon. Die Zelle kann eine mittlere Arbeitsspannung von größer als etwa 2,9 V haben.

[0032] Das mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung hergestellte lithiierte Mangandioxid kann die folgenden Vorteile bieten. Bei Einbeziehung in die Kathode einer elektrochemischen primären Lithiumzelle kann das lithiierte Mangandioxid eine erhöhte Anfangs- und durchschnittliche Arbeitsspannung im Vergleich zu primären Lithiumzellen bekannter Ausführung gewähren. Wenn im typischen Fall konventionelle primäre Lithiumzellen mit hoher Geschwindigkeit entladen werden, bei niedriger Temperatur oder mit hoher Geschwindigkeit und niedriger Temperatur, wird die Arbeitsspannung gesenkt. Dementsprechend kann die Verwendung derartiger Zellen bei anspruchsvollen Anwendungen wie beispielsweise in kompakten, photographischen Hochleistungs-Einzelbildkameras, einschließlich von Kameras mit fortgeschrittenen photographischen Systemen (APS), Videocamcordern oder Digital-Einzelbildkameras, stark eingeschränkt sein. Allerdings zeigen primäre Lithiumzellen, in die Kathoden einbezogen sind, die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestelltes lithiiertes Mangandioxid enthalten, sehr viel höhere Arbeitsspannungen bei hohen Entladungsgeschwindigkeiten und niedrigen Temperaturen als primäre Lithiumzellen bekannter Ausführung.

[0033] Weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen und der Ansprüche offensichtlich.

[0034] Es zeigen:

[0035] Fig. 1 eine graphische Darstellung des Debye-Scherrer-Röntgendiagramms für das lithiierte Mangandioxid, das aus einer Suspension mit einem pH-Wert von etwa 12,7 hergestellt wurde;

[0036] Fig. 2 eine graphische Darstellung der inkrementellen Porenvolumen-Verteilungen für lithiierte Mangandioxide mit verschiedenen Molverhältnissen von Lithium zu Mangan sowie wärmebehandeltes, kommerzielles EMD mit Lithiumqualität;

[0037] Fig. 3 eine graphische Darstellung des Entladungsstroms als eine Funktion der Spannung bei einem potentiostatischen Reduktionsspannungsdurchgang für Kathoden, die lithiierte Mangandioxide enthalten, die aus Suspensionen über einen Bereich von pH-Werten hergestellt wurden;

[0038] Fig. 4 eine graphische Darstellung des Entladungsverhaltens für Knopfzellen mit Kathoden, die lithiierte Mangandioxide mit verschiedenen Lithium-Gehalten enthielten und bei einer C/2-Geschwindigkeit entladen wurden;

[0039] Fig. 5 eine graphische Darstellung des Entladungsverhaltens für Knopfzellen mit Kathoden, die lithiierte Mangandioxide mit unterschiedlichem Molverhältnis von Lithium zu Mangan enthielten und mit einer C/10-Geschwindigkeit entladen wurden;

[0040] Fig. 6 eine graphische Darstellung des Entladungsverhaltens bei -10°C für Knopfzellen mit Kathoden, die lithiiertes Mangandioxid mit einem Molverhältnis von Li/Mn bei 0,1 oder konventionelles, wärmebehandeltes kommerzielles EMD enthielten;

[0041] Fig. 7 eine graphische Darstellung des Verhaltens mit hoher Entladungsgeschwindigkeit für Knopfzellen mit Kathoden, die lithiiertes Mangandioxid mit einem Molverhältnis von Li/Mn von 0,1 oder konventionelles, wärmebehandeltes kommerzielles EMD enthielten;

[0042] Fig. 8 eine graphische Darstellung des 0,9 Ampere-Entladungsverhaltens bei -10°C für Lithiumzellen der Größe 2/3A mit Kathoden, die entweder lithiiertes Mangandioxid aus einer Suspension mit einem pH-Wert von 11,0 enthielten oder wärmebehandeltes kommerzielles EMD;

[0043] Fig. 9 eine Querschnittansicht einer typischen elektrochemischen primären Lithium-Knopfzelle.

[0044] Die vorliegende Erfindung kennzeichnet ein Verfahren zum Herstellen eines lithiierten Mangandioxids mit einer Kristallstruktur vom Gamma(γ)- MnO_2 -Typ, worin Mangandioxid mit einer Kristallstruktur vom γ - MnO_2 -Typ, z.B. ein elektrolytisches Mangandioxid (EMD), mit einem flüssigen Ionenaustauschmedium behandelt wird, das Lithium-Kationen enthält, und zwar derart, dass die meisten Wasserstoffionen (d.h. Protonen), die sich auf der Oberflächen- und Kristallgitterstellen des EMD befinden, im Ionenaustausch durch Lithium-Kationen ersetzt werden. Darüber hinaus bewahrt das wärmebehandelte, lithiierte Mangandioxid-Produkt weitgehend die Kristallstruktur vom γ - MnO_2 -Typ des Mangandioxids als Reaktionspartner.

[0045] In dem Verfahren der Erfindung hat sich das Einfügen von Lithium-Kationen in Mangandioxid, das über eine γ - MnO_2 -Kristallstruktur verfügt, mit Hilfe des Ionenaustauschs gegen im Inneren des Mangandioxid-Kristallgitters vorhandene Wasserstoffionen als im hohen Maße wünschenswert erwiesen. Diese Wasserstoffionen können im typischen Fall in dem Sauerstoff-Anionen-Untergitter in Form von Hydroxyl-Anionen (d.h. OH) vorliegen. Nach einem Hauptmerkmal der Erfindung werden Lithium-Kationen in das Mangandioxid-Kristallgitter in einem Durchtränkungsschritt mit Hilfe des Ionenaustausches gegen Wasserstoffionen eingeführt. Im Verlaufe eines solchen Ionenaustauschs bleibt der Oxidationszustand des Mangans in Bezug auf die Oxidationsstufe des Mangans in dem Ausgangsmangandioxid als Reaktionspartner unverändert. Allerdings können in dem Verfahren der Erfindung zusätzliche Lithium-Kationen in das Mangandioxid-Kristallgitter im Verlaufe einer längeren Durchtränkung und nachfolgenden Wärmebehandlung eingeführt werden. Obgleich die Aufgabe der Wärmebehandlung darin besteht, restliches Wasser aus dem lithiierten Mangandioxid zu entfernen, besteht eine unerwünschte Folge der Wärmebehandlung darin, dass der mittlere Oxidationszustand des Mangans geringfügig durch Einfügung von Lithium-Kationen aus restlichem Lithiumsalz (z.B. LiOH , Li_2CO_3) auf der Oberfläche der Mangandioxid-Partikel abnehmen kann sowie durch Sauerstoffverlust aus dem Mangandioxid bei hohen Temperaturen.

[0046] Es sollte als selbstverständlich gelten, dass zwei lithiierte Mangandioxid-Produkte die gleiche chemische Zusammensetzung oder Formel haben können und dennoch über weitgehend unterschiedliche elektrochemische Eigenschaften auf Grund der Differenzen in der Kristall-Gitterstruktur verfügen und speziell in der Verteilung und dem Ort der Lithium-Ionen im Inneren des Kristallgitters, sowie des Oxidationszustands des Mangans. Damit kann das spezielle Verfahren, das zur Herstellung eines lithiierten Mangandioxids zur Anwendung gelangt, wesentlich die elektrochemischen Eigenschaften des Endproduktes beeinflussen.

[0047] In einer der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird Mangandioxid und bevorzugt elektrolytisches Mangandioxid (EMD), das über eine γ - MnO_2 -Kristallstruktur verfügt, einen Natriumgehalt von weniger als etwa 2.000 ppm und bevorzugt weniger als etwa 500 ppm hat und einen Lithiumgehalt von weniger als etwa 600 ppm hat (bekannt auf dem Gebiet als EMD in "Lithiumqualität"), in einem mehrstufigen Verfahren unter Einbeziehung einer Behandlung mit einer wässrigen Lösung, die ein basisches Lithiumsalz aufweist, lithiiert. Das bevorzugte mehrstufige Verfahren schließt die folgenden Schritte ein:

(1) Mangandioxid wird unter Rühren in eine Flüssigkeit gegeben, um eine Suspension oder Aufschlämmung

zu erzeugen. Das Mangandioxid kann EMD sein. Die Flüssigkeit kann deionisiertes oder destilliertes Wasser sein.

(2) Der wässrigen Suspension von EMD wird ein stark basisches Lithiumsalz, wie beispielsweise Lithiumhydroxid, als Feststoff zugesetzt. Der pH-Wert der EMD-Suspension kann anfänglich durch Zusatz von Portionen von festem Lithiumhydroxid erhöht werden; bis ein pH-Wert größer als etwa 7,5, angestrebt zwischen etwa 7,5 und 9, vorzugsweise zwischen etwa 7,7 und 9 erhalten wird. Ein solches Tränken neutralisiert die sauren Stellen auf der Oberfläche des Mangandioxids und speziell die sauren Stellen auf der Oberfläche des EMD. Die gerührte Suspension lässt man anfangs bei dem bevorzugten pH-Wert für mindestens etwa 15 Minuten und bevorzugt für mindestens etwa 30 Minuten einsaugen, d.h. zwischen etwa 10 % und 50 % der gesamten Dauer des Durchtränkens und vorzugsweise zwischen etwa 10 % und 30 % der gesamten Dauer des Durchtränkens, und zwar bei einer Temperatur zwischen etwa 15° und 35°C und bevorzugt 20° und 30°C. Die Gesamtdauer des Durchtränkens kann im typischen Fall zwischen etwa 2 und 24 Stunden und bevorzugt etwa 4 und 12 Stunden betragen.

(3) Nach der ersten Zeit des Durchtränkens kann der pH-Wert der Mischung durch Zusetzen zusätzlicher Portionen des basischen Lithiumsalzes erhöht werden, bis ein erhöhter pH-Wert zwischen etwa 10 und 13 und bevorzugt zwischen etwa 11 und 13 erreicht wird. Die gerührte Suspension lässt man für die restliche Gesamtdauer des Durchtränkens bei einer Temperatur zwischen etwa 15° und 35°C und bevorzugt etwa 20° und 30°C einsaugen. Die Suspension kann bei dem erhöhten pH-Wert gehalten werden, indem im typischen Fall kleine Portionen des basischen Lithiumsalzes in Intervallen von beispielsweise etwa alle 15 bis 30 Minuten zugesetzt werden. Während des Ablaufes dieses Durchtränkens (Schritt 3) werden Wasserstoffionen in dem EMD-Kristallgitter durch Ionenaustausch durch Lithium-Kationen unter Erzeugung eines lithiierten Mangandioxid-Produktes als Intermediat ersetzt, das die chemische Zusammensetzung Li_xMnO_2 hat, worin $0,05 \leq x \leq 0,125$ beträgt.

(4) Das intermediäre Produkt wird von der Flüssigkeit durch Filtrieren, Dekantieren, Zentrifugieren oder Sprühtrocknen der Suspension, Verdampfung der Flüssigkeit oder durch Kombinationen davon abgetrennt. Das intermediäre Produkt kann in Form eines festen Sedimentes, als Filterkuchen, als rieselfähige Partikel oder als eine Aggregation oder Agglomeration von Partikeln aufgenommen werden.

(5) Das aufgenommene intermediäre Produkt wird in einer weitgehend oxidierenden Atmosphäre, wie beispielsweise Luft oder Sauerstoff, bei einer Temperatur zwischen etwa 300° und 420°C und bevorzugt 350° und 390°C für eine Dauer zwischen etwa 2 und 12 Stunden und bevorzugt zwischen 4 und 8 Stunden wärmebehandelt, um ein wärmebehandeltes, lithiiertes Mangandioxid-Produkt zu erzeugen, das die nominelle Zusammensetzung $\text{Li}_y\text{MnO}_{2-\delta}$ hat, worin $0,075 \leq y \leq 0,175$ und $0,01 \leq \delta \leq 0,06$ gelten.

(6) Das wärmebehandelte, lithiierte Mangandioxid-Produkt kann vorteilhaft als aktives Kathodenmaterial in eine primäre Lithiumzelle einbezogen werden.

[0048] In der ersten Stufe des Lithiierungsprozesses werden Wasserstoffionen in dem Mangandioxid-Gitter gegen Lithium-Kationen im Ionenaustausch ersetzt. Zu Anfang wird eine Suspension oder Aufschlämmung des Mangandioxid-Pulvers in Wasser mit einem basischen Lithiumsalz behandelt, wie beispielsweise Lithiumhydroxid, Lithiumoxid, Lithiummethoxid oder Lithiumamid, und zwar während einer anfänglichen Durchtränkungsdauer, um den pH-Wert der Mischung zwischen 7,5 und 9 einzustellen. Während dieser anfänglichen Durchtränkungsdauer wird die Mischung bei einem pH-Wert zwischen etwa 7,5 und 9 unter Rühren bei einer Temperatur zwischen etwa 15° und 100°C und bevorzugt zwischen etwa 20° und 35°C gehalten. Nach Abschluss der anfänglichen Durchtränkungsdauer wird eine zusätzliche Menge von basischem Lithiumsalz der Mischung zugesetzt, um den pH-Wert auf einen Wert zu erhöhen, der größer ist als etwa 10 und nach Möglichkeit zwischen etwa 10 und 13 und bevorzugt zwischen etwa 12 und 13. Die Suspension wird für den Rest der Durchtränkungsdauer bei dem höheren pH-Wert gerührt, d.h. bei einem pH-Wert größer als etwa 10 und bevorzugt einen pH-Wert zwischen etwa 12 und 13 bei einer Temperatur zwischen etwa 15° und 100°C und bevorzugt zwischen etwa 20° und 35°C. Nach Erfordernis kann zusätzliches basisches Lithiumsalz zugesetzt werden, um den höheren pH-Wert aufrecht zu erhalten. Ein pH-Wert zwischen etwa 12 und 13 ist wesentlich höher als der Bereich der pH-Werte, bei denen kolloidales Mangandioxid stabil ist (d.h. von etwa pH 8 bis 10), wodurch das lithiierte Mangandioxid als intermediäres Produkt sich absetzen und ein agglomeriertes Pulver bilden kann, das leichter aus der flüssigen Phase abgetrennt wird. Die Gesamtdauer der Durchtränkung beträgt nach Möglichkeit zwischen etwa 4 und 24 Stunden und bevorzugt zwischen etwa 8 und 12 Stunden. Die anfängliche Durchtränkungsdauer kann nach Möglichkeit kürzer sein als 50 % der Gesamtdauer des Durchtränkens und beträgt im typischen Fall zwischen etwa 10 % und 50 % und bevorzugt zwischen etwa 10 % und 25 % der Gesamtdauer des Durchtränkens.

[0049] Die Anmelder der vorliegenden Erfindung haben festgestellt, dass der mehrstufige Lithiierungsprozess der vorliegenden Erfindung, worin Mangandioxid anfänglich bei einem leicht basischen pH-Wert durchtränkt wird, gefolgt von einer allmählichen Erhöhung des pH-Wertes, und einem Durchtränken bei dem gewünschten

höheren pH-Wert wesentlich mehr Lithium-Kationen auf dem Wege des Ionenaustausches gegen die Wasserstoffionen in dem Mangandioxid-Gitter auszutauschen erlaubt als bei den Verfahren bekannter Ausführung, bei denen der pH-Wert zunehmend schneller oder sofort beispielsweise durch Zusatz von Mangandioxid-Pulver zu gesättigter (d.h. etwa 5 normal) wässriger Lithiumhydroxid-Lösung erhöht wird. Wenn der pH-Wert in schrittweiser Folge erhöht wird, können mehr Lithium-Kationen in das Mangandioxid-Gitter eindiffundieren und gegen Wasserstoffionen ausgetauscht werden, ohne in dem Kristallgitter eine Spannung zu erzeugen, als das bei Mangandioxid der Fall ist, das bei sehr hohem pH-Wert (z.B. ein pH zwischen etwa 11 und 13) ohne jegliche Durchtränkungszeit zwischen den Erhöhungen des pH-Wertes schnell behandelt wird.

[0050] Die zweite Stufe des Lithierungsprozesses umfasst das Wärmebehandeln des Lithium-Mangandioxids als intermediäres Produkt bei einer Temperatur zwischen etwa 300° und 420°C, um restliches Wasser zu entfernen (z.B. Gitterwasser von nichtausgetauschten Wasserstoffionen und von Wasser, das in den geschlossenen oder Poren okkludiert ist, usw.). Im Verlaufe der Wärmebehandlung können zusätzliche Lithium-Kationen aus Lithiumsalz(en), die/auf der Oberfläche der Mangandioxid-Partikel abgeschieden ist/sind, in das Mangandioxid-Gitter eingeführt werden. Eine solche Einführung von Lithium-Kationen kann den verringerten Oxidationszustand des Mangans (Reduktion), der aus der Oxidation des Anions des Lithiumsalzes resultiert (z.B. OH⁻, CO₃⁻², usw.) durch Mangandioxid kompensieren, wie beispielsweise für Lithiumhydroxid in Gleichung 3 gezeigt wird:



[0051] Darüber hinaus kann auf Grund eines gewissen Sauerstoffverlustes durch Mangandioxid bei Temperaturen oberhalb von etwa 350°C lithiiertes Mangandioxid nach der Wärmebehandlung eine chemische Zusammensetzung von Li_yMnO_{2-δ} haben, worin 0,075 ≤ y ≤ 0,175 und 0,01 ≤ δ ≤ 0,06 gelten.

[0052] In dem bevorzugten Lithierungsprozess kann vorteilhaft auch EMD eingesetzt werden, das über einen Natriumgehalt größer als 2.000 ppm verfügt. Allerdings ist es bei einem solchem EMD wünschenswert, das EMD mit Säure entsprechend der Beschreibung von Capparella et al. in der US-P-5 698 176 vorzubehandeln, um die Natrium-Kationen in den ionenaustauschbaren Oberflächenstellen durch Wasserstoffionen auszutauschen. Das resultierende, säurebehandelte EMD kann sodann mit einem basischen Lithiumsalz und vorzugsweise Lithiumhydroxid entsprechend der vorstehenden Beschreibung behandelt werden.

[0053] In einer anderen Ausführungsform kann das flüssige Ionenaustauschmedium, das Lithium-Kationen zum Ionenaustausch mit Oberflächen- und Kristallgitter-Wasserstoffionen des Mangandioxids enthält, eine Lithiumsalz-Mischung mit niedrigem Schmelzpunkt sein. Vorzugsweise kann das Mangandioxid ein EMD mit einer γ-MnO₂-Kristallstruktur sein, mit einem Natrium-Gehalt von weniger als etwa 2.000 ppm und bevorzugt weniger als etwa 500 ppm und einem Lithiumgehalt von weniger als etwa 600 ppm. Der bevorzugte mehrstufige Lithierungsprozess schließt die folgenden Schritte ein:

Mangandioxid wird mit einer geeigneten Menge einer festen Lithiumsalz-Mischung mit niedrigem Schmelzpunkt einem innigen Trockenmischen unterzogen, um eine Präkursor-Reaktionsmischung zu erzeugen. Nach Möglichkeit wird eine ausreichende Lithiumsalz-Mischung in dem Mangandioxid zugesetzt, wodurch das Molverhältnis von Li/Mn in der Präkursor-Reaktionsmischung zwischen etwa 0,05 und 0,175 beträgt. Die Lithiumsalz-Mischung hat nach Möglichkeit einen Schmelzpunkt unterhalb von etwa 350°C und kann Lithiumnitrat sein.

(2) Die Reaktionsmischung wird für eine vorgegebene Zeitdauer und nach Möglichkeit zwischen etwa 2 und 12 Stunden bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Lithiumsalz-Mischung und jedoch unterhalb von etwa 350°C und ein lithiiertes Mangandioxid als intermediäres Produkt mit der folgenden nominalen Formel erhitzt:

Li_xMnO₂, worin 0,05 ≤ x ≤ 0,175 gilt.

(3) Das intermediäre Reaktionsprodukt wird in einer oxidierenden Atmosphäre, wie beispielsweise Luft oder Sauerstoff, bis zu einer Temperatur oberhalb von etwa 350°C und jedoch unterhalb von etwa 420°C wärmebehandelt und bei dieser Temperatur für eine Zeitdauer und nach Möglichkeit zwischen 4 und 12 Stunden gehalten, um etwaiges restliches oder okkludiertes Wasser zu entfernen. Auf diese Weise wird ein wärmebehandeltes, lithiiertes Mangandioxid-Produkt erzeugt, das die folgende chemische Zusammensetzung hat: Li_yMnO_{2-δ}, worin 0,05 ≤ y ≤ 0,175 und 0,01 ≤ δ ≤ 0,06 gelten.

(4) Das wärmebehandelte, lithiierte Mangandioxid kann vorteilhaft in eine primäre Lithiumzelle zur Verwendung als aktives Kathodenmaterial eingesetzt werden.

[0054] Geeignete Lithiumsalze oder Lithiumsalz-Mischungen mit niedrigem Schmelzpunkt haben im typischen Fall Schmelzpunkte zwischen etwa 220° und 320°C und können ausgewählt sein aus der Gruppe, be-

stehend aus: Lithiumnitrat (Fp. 261°C); Lithiumperchlorat (Fp. 236°C); Lithium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (Fp. 228°C) und Lithiumtetrafluorborat (Fp. 310°C). Zusätzlich zu dem einzelnen Lithiumsalzen mit niedrigen Schmelzpunkten sind ebenfalls geeignet: binäre eutektische Mischungen von Lithiumsalzen mit niedrigem Schmelzpunkt, wie beispielsweise: $\text{LiNO}_3:\text{LiCl}$ in einem Gewichtsverhältnis von 88:12 (Fp. 260°C) oder binäre eutektische Mischungen von Lithium- und Kaliumsalzen, wie beispielsweise $\text{LiNO}_3:\text{KNO}_3$ in einem Gewichtsverhältnis von 42:58 (Fp. 124°C) oder $\text{LiClO}_4:\text{KClO}_4$ in einem Gewichtsverhältnis von 66:34 (Fp. 210°C). Allerdings ist es auf Grund des Vorhandenseins von restlichen Chlorid- oder Kalium-Ionen beispielsweise im Fall von eutektischen Mischungen, die Lithiumchlorid enthalten, Kaliumnitrat oder Nitriumperchlorat, und sowohl Chlorid- als auch Kalium-Ionen im Fall von Mischungen, die Kaliumperchlorat enthalten, wünschenswert, das lithiierte Mangandioxid-Produkt mit Wasser nach der Wärmebehandlung zu waschen, um diese Ionen zu entfernen. Vorzugsweise schließen Salzmischungen mit niedrigem Schmelzpunkt Nitriumnitrat und eine eutektische Mischung von Lithium- und Kaliumnitraten ein ($\text{LiNO}_3:\text{KNO}_3$; 42:58; Fp. 124°C).

[0055] Es wird eine ausreichende Menge von Lithiumsalz-Mischung mit niedrigem Schmelzpunkt benötigt, um ein lithiiertes Mangandioxid bereitzustellen, das über einen Gesamtgehalt von Lithium zwischen 0,4 % und 1,3 Gew.% und bevorzugt 0,6 % und 1,2 Gew.% verfügt.

[0056] Um einen Ionenaustausch von Lithium-Kationen gegen Wasserstoffionen nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung zu erzielen, muss die Lithiumsalz-Mischung mit niedrigem Schmelzpunkt als eine Flüssigkeit vorliegen. Theoretisch wird angenommen, dass das schmelzflüssige Salz als eine Flüssigkeit in die Poren und zwischen die EMD-Partikel einströmen kann, die Oberflächen der EMD-Partikel benetzen kann und flüssig-feste Grenzflächen bildet und dadurch Diffusionswege für den Ionenaustauschprozess bereitstellt. Wenn allerdings die Temperatur der Wärmebehandlung wesentlich höher ist als die des Schmelzpunktes des Lithiumsalzes, können verschiedene unerwünschte Festkörperreaktionen unter Erzeugung einer wesentlichen strukturellen Umordnung des $\gamma\text{-MnO}_2$ -Kristallgitters ablaufen. Derartige unerwünschte, strukturelle Umordnungen können andere Manganoxid-Phasen oder Lithiummanganoxid-Phasen als das lithiierte Mangandioxid der vorliegenden Erfindung bilden. Die Bildung anderer Lithiummanganoxid-Phasen ist deshalb unerwünscht, weil diese Phasen typischerweise ein schlechteres Entladungsverhalten zeigen und damit als aktive Kathodenmaterialien für die primäre Lithiumzelle der vorliegenden Erfindung ungeeignet sind. Beispiele für unerwünschte Lithiummanganoxid-Phasen schließen Li_2MnO_3 , LiMn_2O_4 und LiMnO_2 ein. Beispiele für unerwünschte nicht-lithiierte Manganoxid-Phasen schließen $\beta\text{-MnO}_2$, Mn_2O_3 und Mn_3O_4 ein.

[0057] Im Fall von Lithiumnitrat schließt das bevorzugte Wärmebehandlungsschema ein anfängliches Erhitzen bei einer Temperatur von etwa 300°C ein, eine abschließende Wärmebehandlung bei einer Temperatur von etwa 350° bis 390°C und eine Gesamthaltezeit im Bereich von etwa 4 bis 12 Stunden. Das wärmebehandelte, lithiierte Mangandioxid-Produkt, das aus der Wärmebehandlung von EMD und Lithiumnitrat resultiert, muss vorteilhaft nicht weiter gereinigt werden, bevor es als ein aktives Kathodenmaterial in einer primären Lithiumzelle verwendet werden kann.

[0058] Um die Reduktion von Mn^{+4} zu Mn^{+3} auf ein Minimum herabzusetzen, ist es wünschenswert, eine oxidierende Atmosphäre während des gesamten Wärmebehandlungsschemas zu schaffen. Geeignete oxidierende Atmosphären schließen reinen Sauerstoff ein, Luft, die einen erhöhten Sauerstoffpartialdruck enthält, sowie Luft. Während des Schrittes (3) des vorstehend beschriebenen mehrstufigen Lithiierungsprozesses schließen bevorzugte Atmosphären reinen Sauerstoff und Luft ein, die einen verringerten Partialdruck des Kohlendioxids enthält. Derartige Atmosphären setzen die Bildung von Li_2CO_3 durch schmelzflüssige Lithiumsalze auf ein Minimum herab. Die Erzeugung von Lithiumcarbonat während des Lithiierungsprozesses ist im hohem Maße unerwünscht. Das Vorhandensein von Li_2CO_3 auf der Oberfläche der EMD-Partikel kann den Ionenaustauschprozess hemmen. Die Verwendung einer inerten oder reduzierenden Atmosphäre, wie beispielsweise Argon oder Stickstoff, während der Lithiierung kann eine Reduktion von Mn^{+4} zu Mn^{+3} hervorrufen und erzeugt ein lithiiertes Mangandioxid mit geringerer Entladungskapazität.

[0059] Mit Hilfe der Porosimetrie hat man festgestellt, dass lithiiertes Mangandioxid, das mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, größere mittlere Porendurchmesser zeigt als das EMD-Ausgangsmaterial. Es wird theoretisch angenommen, dass Poren mit kleinem Durchmesser, die in dem lithiierten, intermediären Produkt vorhanden sind, sich im Verlaufe der Wärmebehandlung zu Poren mit sehr viel größeren Durchmessern zusammenziehen können. Es ist beobachtet worden, dass der Umfang dieses Zusammenziehens sehr viel größer bei lithiiertem Mangandioxid ist, das mit Hilfe einer schmelzflüssigen Lithiumsalz-Mischung lithiiert worden ist, als bei dem, das in einer wässrigen Lösung eines basischen Lithiumsalzes lithiiert wurde, wie in **Fig. 2** dargestellt wird. Außerdem beträgt im Fall des lithiierten Mangandioxids, das unter Verwendung einer Lithiumsalz-Mischung mit niedrigem Schmelzpunkt hergestellt wurde, die Zunahme des mittlere

ren Porendurchmessers etwa das Zweifache von derjenigen, die bei konventionell wärmebehandeltem EMD beobachtet wurde (**Fig. 2**). Von einer derartigen Zunahme des mittleren Porendurchmessers ist zu erwarten, dass sie das Entladungsverhalten von primären Lithiumzellen verbessert, die lithiiertes Mangandioxid enthalten, und speziell bei hohen Entladungsgeschwindigkeiten oder bei niedrigen Temperaturen.

[0060] Lithiiertes Mangandioxid, das mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, verfügt über die einzigartige Eigenschaft, dass die γ - MnO_2 -Kristallstruktur des Ausgangs-EMD nach der Wärmebehandlung weitgehend erhalten bleibt. Das bedeutet, die Umwandlung des MnO_2 vom Ramsdellit-Typ in der γ - MnO_2 -Struktur zu β - MnO_2 wird während der Wärmebehandlung wirksam verzögert (d.h. außer bei Spuren-mengen und im typischen Fall bei weniger als etwa 1,0 Gew.% MnP_2 vom Ramsdellit-Typ). Im Gegensatz dazu wird ein wesentlicher Teil des MnO_2 vom Ramsdellit-Typ in der γ - MnO_2 -Struktur zu β - MnO_2 umgewandelt, wenn EMD, das keinem Lithium-Ionenaustausch unterzogen worden ist, wärmebehandelt wird, um das Gitterwasser zu entfernen. Darüber hinaus lässt sich wärmebehandeltes, lithiiertes Mangandioxid strukturell mit Hilfe der Röntgenbeugungsanalyse charakterisieren. Das Debye-Scherrer-Diagramm ($\text{CuK}\alpha$) des lithiierten Mangandioxids, das nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, zeigt zusätzlich zu solchen Peaks, die für γ - MnO_2 charakteristisch sind, andere breite Beugungspeaks bei einem 2-Theta-Winkel von etwa 31 Grad mit einer Peak-Intensität von etwa 35 bis 40 Prozent von derjenigen des stärksten Peaks und mit 2-Theta-Winkel von etwa 24 Grad mit einer Peak-Intensität von etwa 35 bis 40 Prozent, was zu einer vermutlichen Epsilon(ϵ)- MnO_2 -Phase beitragen kann.

[0061] In einer noch anderen Ausführungsform kennzeichnet die vorliegende Erfindung den Einschluss des lithiierten Mangandioxids in die Kathode einer elektrochemischen primären Lithiumzelle.

[0062] Eine elektrochemische primäre Lithiumzelle kann in Form einer Knopfzelle **10** hergestellt werden, wie in **Fig. 9** gezeigt ist. In dieser Ausführungsform wird ein scheibenförmiges zylindrisches Gehäuse **30** mit einem offenen Ende **32** und einem geschlossenen Ende **38** geformt. Das Gehäuse **30** wird beispielsweise bevorzugt aus Nickel-plattiertem Stahl erzeugt. In das Gehäuse **30** wird ein elektrisch isolierendes Teil **40**, bevorzugt ein zylindrisches Teil mit einem hohlen Kern, eingesetzt, so dass die Außenfläche des isolierenden Teils **40** fluchtet und mit der Innenfläche des Gehäuses **30** ausgerichtet ist. Alternativ kann die Innenseite des Gehäuses **30** mit einem Polymermaterial beschichtet sein, das sich in den Isolator **40** hinein verfestigt, der mit der Innenseite des Gehäuses **30** fluchtet. Der Isolator **40** kann aus einer Vielzahl von thermisch stabilen, isolierenden Materialien erzeugt werden, beispielsweise Nylon oder Polypropylen. Ein Kathodenstrom-Kollektor **15**, der ein Metallgitter aufweist, kann in die Zelle eingesetzt werden, so dass sie mit der Innenseite des verschlossenen Endes **38** des Gehäuses **30** fluchtet. Der Kathodenstrom-Kollektor **15** kann auf der Innenseite des Bodens des geschlossenen Ende **38** des Gehäuses **30** verschweißt sein. Eine wahlweise leitfähige Schicht **72**, die eine Mischung aus Graphit und Polytetrafluorethylen (PTFE)-Bindemittel aufweist, wird in dem Kathodenstrom-Kollektor **15** eingedrückt. Eine Schicht aus Kathodenmaterial **70**, welches das lithiierte Mangandioxid aufweist, das mit Hilfe des Verfahrens der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, und zwar als aktives Kathodenmaterial, wird über die wahlweise leitfähige Schicht **72** eingesetzt. Alternativ wird bei Abwesenheit der leitfähigen Schicht **72** die Schicht des Kathodenmaterials **70** in den Kathodenstrom-Kollektor **15** eingedrückt. Ein Separatorblech **60** wird über die Kathodenschicht **70** aufgebracht. Es wird ein nichtwässriger Elektrolyt zugegeben, so dass er das Separatorblech **60** und die Kathodenschicht **70** vollständig durchdringt. Eine Schicht aus Anodenmaterial **50** und im typischen Fall Lithium oder eine Lithium-Legierung, wird über das Separatorblech **60** angeordnet. Die Anodenabdeckung **20**, die vorzugsweise aus Nickel-plattiertem Stahl hergestellt ist, wird in das offene Ende **32** des Gehäuses **30** eingesetzt und der periphere Rand **35** des Gehäuses **30** über den exponierten Isolatorrand **42** des isolierenden Teils **40** gedrückt. Der periphere Rand **35** greift in den Isolatorrand **42** und schließt das Gehäuse **30** und versiegelt den Zellinhalt darin dicht. Die Anodenabdeckung **20** fungiert außerdem als die negative Klemme der Zelle, während das Gehäuse **30** an dem geschlossenen Ende **38** als die positive Klemme der Zelle fungiert. Alternativ kann eine zylindrische primäre Lithiumzelle erzeugt werden, die eine spiralförmig gewickelte Anode und Kathode mit einem Separatorblech aufweist, das dazwischen angeordnet ist. Diese Elektrodenkonfiguration bei primären Lithiumzellen ist auf dem Gebiet sowohl bekannt und eine Ausführungsform davon detailliert beispielsweise in der US-P-4 707421 beschrieben. Zusammensetzungen für die Elektroden, für den Separator und den Elektrolyten wurden in der US-P-4 707 421 offenbart und können für die primären Lithiumzellen der vorliegenden Erfindung verwendet werden mit der Ausnahme, dass das Mangandioxid, das die Kathode umfasst, durch das lithiierte Mangandioxid ersetzt werden kann, das nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wird.

[0063] Die Kathode einer primären Lithiumzelle besteht aus einem aktiven Kathodenmaterial, das mit geeigneten polymeren Bindemitteln gemischt ist, beispielsweise mit Polytetrafluorethylen, sowie Mitteln für die Leitfähigkeit, z. B. Carbonblack und Graphit, um eine Paste oder Aufschlämmung zu erzeugen, die auf einen

Druckkollektor angewendet werden kann, der einen hochporöses gesintertes, filziges oder geschäumtes, elektrisch leitfähiges Substrat umfasst, beispielsweise ein Gitter aus rostfreiem Stahl, ein aufgeschäumter Metallschaum oder Metallfolie. Das aktive Kathodenmaterial kann das lithiierte Mangandioxid der Erfindung allein oder in mechanischer Zumischung mit konventionellem wärmebehandeltem Mangandioxid aufweisen (z.B. HEMD). Kathodenstücke geeigneter Größe lassen sich aus dem beschichteten Substrat ausstanzen.

[0064] Das aktive Anodenmaterial weist vorzugsweise Lithium oder eine Lithium-Legierung auf. Ein legierendes Metall, wie beispielsweise Aluminium, liegt bei einer geringen Konzentration von typischerweise weniger als 1 Gew.% vor.

[0065] Zwischen den zwei Elektroden ist eine Separatorschicht angeordnet. Die Separatorschicht besteht typischerweise aus einer porösen Polymerfolie oder aus dünnem Blech, das als ein Beabstandungsmittel dient und den elektrischen Kontakt zwischen der Kathode und Anode verhindert, während sich gleichzeitig Elektrolyt frei durch die Poren bewegen kann. Geeignete Separatoren können relativ reaktionsunfähige Polymere einschließen, wie beispielsweise Polypropylen, Polyethylen, ein Polyamid (d.h. ein Nylon), ein Polysulfon oder Polyvinylchlorid (PVC). Der Separator hat vorzugsweise eine Dicke zwischen etwa 10 Mikrometer und 200 Mikrometer und hat mehr bevorzugt eine Dicke zwischen etwa 20 Mikrometer und 50 Mikrometer.

[0066] Die Elektroden und der Separator sind im Inneren eines Gehäuses oder einer Dose enthalten. Wie hierin vorstehend beschrieben, kann das Gehäuse die Form einer Knopfzelle, einer zylindrischen Zelle, einer prismatischen Zelle, Laminarzelle oder eine andere Standard-Zellgeometrie haben. Das Gehäuse ist geschlossen, um eine gasdichte und flüssigkeiddichte Versiegelung zu gewähren. Das Gehäuse kann aus einem Metall bestehen, wie beispielsweise Nickel, Nickelplattierung oder plattierter Stahl, rostfreier Stahl, Aluminium oder ein Kunststoffmaterial, wie beispielsweise PVC, Polypropylen, ein Polysulfon, ein Acrylsäure/Butadien/Styrol-Terpolymer (ABS) oder ein Polyamid. Das Gehäuse, das die Elektroden und den Separator enthält, kann mit einem geeigneten flüssigen oder einem polymeren, nichtwässrigen Elektrolyten gefüllt sein.

[0067] Der nichtwässrige Elektrolyt kann jeder beliebige nichtwässrige Elektrolyt oder eine Kombination von nichtwässrigen Elektrolyten sein, die auf dem Gebiet bekannt sind. Im typischen Fall weisen nichtwässrige Elektrolyte, die zur Verwendung in einer primären Lithium/MnO₂-Zelle geeignet sind, ein Lithiumsalz auf, das in einem organischen Lösemittel oder einer Kombination organischer Lösemittel aufgelöst ist. Im typischen Fall ist das Salz Lithiumperchlorat (LiClO₄) oder Lithiumtrifluormethylsulfonat (LiCF₃SO₃). Andere geeignete Elektrolytsalze schließen ein: LiPF₆, LiAsF₆, LiBF₄, Lithium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid (Li(CF₃SO₂)₂N) und Lithium-bis(perfluorethylsulfonyl)imid (Li(CF₃SO₂)₂N₂N). Geeignete organische Lösemittel schließen Ethylcarbonat (EC) ein, Propylencarbonat (PC), Butylencarbonat u.dgl.; Dimethylcarbonat (DMC); Dimethoxyethan (DME); Dioxolan; Gamma(γ)-Butyrolacton; Diglyme und Mischungen davon. Eine bevorzugte Elektrolytzusammensetzung besteht aus einer 0,6 molaren Lösung von Lithiumtrifluormethylsulfonat (CF₃SO₃, Li; verfügbar unter der Handelsbezeichnung Fc-122 bei 3M) in einer Mischung von trockenem Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Dimethoxyethan. Sobald das Gehäuse mit dem nichtwässrigen Elektrolyten gefüllt ist, wird es verschlossen, um den nichtwässrigen Elektrolyten einzuschließen und das Eindringen von Feuchtigkeit und Luft in die Zelle zu verhindern.

[0068] Sofern lithiiertes Mangandioxid mit einer nominellen Zusammensetzung von Li_yMnO_{2-δ}, worin 0,075 ≤ y ≤ 0,15 und 0,01 ≤ δ ≤ 0,06 gelten und eine Kristallstruktur vom überwiegenden γ-MnO₂-Typ vorliegt, das nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, als aktives Kathodenmaterial in einer primären Lithiumzelle zur Anwendung gelangt, so wird ein bedeutender Leistungsvorteil erhalten. Insbesondere gewährt lithiiertes Mangandioxid bedeutende Erhöhungen sowohl in der Anfangs- als auch der durchschnittlichen Arbeitsspannung im Vergleich zu nichtlithiiertem Mangandioxid oder lithiiertem Mangandioxid bekannter Ausführung. Die höheren Arbeitsspannungen können mindestens teilweise zur Stabilisierung des MnO₂-Teils vom Ramsdellit-Typ des γ-MnO₂-Kristallgitters durch Vorhandensein von Lithium-Kationen beitragen. Von den Anmeldern wird theoretisch angenommen, dass, weil die MnO₂-Kristallstruktur vom Ramsdellit-Typ größere Tunnel (1×2) als -MnO₂ (1×1) enthält, die Stabilisierung der Struktur, die über größere Tunnel verfügt, nach der Einfügung von Lithium-Kationen in das Kristallgitter während der Zellentladung erleichtert wird. Das lithiierte Mangandioxid hat einen zusätzlichen Nutzen insofern, dass die Gesamtentladekapazität größer sein kann und speziell bei hohen Entladungsgeschwindigkeiten bei geringer Temperatur oder sowohl hoher Entladungsgeschwindigkeit als auch geringer Temperatur, als bei wärmebehandeltem nichtlithiierten Mangandioxid oder lithiierten Mangandioxid bekannter Ausführung.

[0069] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung.

Beispiel 1

[0070] Das lithiierte Mangandioxid wurde in der folgenden Weise hergestellt: Es wurde handelsübliches EMD mit "Lithiumqualität" (z.B. aus Delta-EMD (Pty) Ltd. oder Kerr-McGee Chemical Co.) mit einem Gehalt von weniger als 500 ppm Na und weniger als 600 ppm Li mit einem pH-Wert von etwa 5 und außerdem einer mittleren Partikelgröße von etwa 30 bis 50 Mikrometer langsam und unter schnellem Rühren zu einer geeigneten Menge von deionisiertem oder destilliertem Wasser zur Erzeugung einer Suspension oder Aufschlämmung zugesetzt. Die Suspension wurde für mindestens 15 Minuten schnell gerührt, bevor festes Lithiumhydroxid-Pulver schrittweise zugesetzt wurde, um den pH-Wert zu erhöhen. Der pH-Wert der Suspension wurde von einem Anfangswert von etwa 4,5 bis 5,0 in einem ersten Schritt durch Zusetzen kleiner Portionen von festem Lithiumhydroxid erhöht, bis ein Wert von $7,5 < \text{pH} < 9$ erhalten wurde. Die Suspension wurde unter Rühren bei Raumtemperatur bei einem Anfangs-pH-Wert für etwa 30 Minuten eingesaugt. In einem zweiten Schritt wurde zusätzliches Lithiumhydroxid-Pulver in kleinen Portionen so lange zugesetzt, bis der gewünschte End-pH-Wert (wie nachfolgend angegeben wird) erhalten wurde. Die Suspension wurde unter Rühren für zusätzliche 12 Stunden eingesaugt, damit ein Lithium/Proton-Ionenaustausch stattfinden konnte. Während des Ionenaustauschprozesses wurde beobachtet, dass der pH-Wert geringfügig abnahm. Es wurde zusätzliches festes Lithiumhydroxid zugesetzt, um diese Abnahme zu kompensieren und die Suspension für eine zusätzliche Stunde zur Stabilisierung des pH-Wertes einziehen gelassen. Das Rühren wurde fortgesetzt und man ließ nach Erfordernis das mit Lithiumionenaustausch behandelte Mangandioxid für 4 bis 8 Stunden absetzen. Das feste Produkt wurde durch Saugfiltration aufgenommen, nachdem das meiste der klaren Überstandflüssigkeit durch Pipettieren entfernt worden war.

[0071] Speziell wurden geeignete Mengen an festem Lithiumhydroxid in Portionen unter Einziehenlassen jeder der drei gerührten Suspensionen von EMD mit Lithiumqualität zugegeben, die entsprechend der vorstehenden Beschreibung insgesamt zu Anfang auf $7,5 < \text{pH} < 9$ eingestellt wurden, um abschließende pH-Werte der Suspension von etwa 9, 11 und >12 zu erhalten. Beispielsweise wurden insgesamt näherungsweise 27 g (1,1 Mol) festes Lithiumhydroxid zu einer Suspension von 2 kg (23,0 Mol) EMD mit Lithiumqualität in 2 Litern deionisiertem Wasser zugesetzt, um einen abschließenden pH-Wert von etwa 9 zu erhalten, während etwa 100 g (4,2 Mol) Lithiumhydroxid erforderlich waren, um einen abschließenden pH >12 zu erhalten (d.h. der maximale Wert für pH 12,7 wurde für eine gesättigte Lithiumhydroxid-Lösung erhalten). Ebenfalls wurde eine andere Suspension von EMD mit Lithiumqualität, die einen zu Anfang eingestellten pH-Wert von etwa 7,5 hatte, unter Rühren für 12 Stunden einziehen gelassen. Die festen, durch Lithium-Ionenaustausch behandelten Mangandioxid-Intermediatprodukte wurden durch Saugfiltration gewonnen und für 8 Stunden in einen Vakuumofen bei 150°C getrocknet. Die aus den Suspensionen gewonnenen trockenen Feststoffe hatten abschließende pH-Werte von etwa 7, 9, 11 und >12 und wurden in Luft bei etwa 380°C für 8 Stunden wärmebehandelt, um die lithiierten Mangandioxide der Beispiele 1a, 1b, 1c bzw. 1d zu erhalten.

[0072] Die Debye-Scherrer-Röntgenanalyse (CuK_α -Strahlung) für wärmebehandelte, lithiierte Mangandioxide der Beispiele 1c und 1d lieferten speziell Phasenzusammensetzungen, die sich denen der Beispiele 1a und 1b unterschieden. Beispielsweise schien das lithiierte Mangandioxid vom Beispiel 1d überwiegend $\gamma\text{-MnO}_2$ -Phase, eine Spurenmenge von $\beta\text{-MnO}_2$ -Phase und eine andere Phase, bei der es sich möglicherweise um $\epsilon\text{-MnO}_2$ handelte, an Hand des Debye-Scherrer-Diagramms zu enthalten, das in **Fig. 1** gezeigt ist. Die $\epsilon\text{-MnO}_2$ -Phase zeigt charakteristische Röntgenbeugungsspeaks bei 2-Theta-Winkeln von 24 und 31 Grad. Darüber hinaus sind in Tabelle 1 die Positionen der Beugungsspeaks, die sich an diesen zwei 2-Theta-Winkeln befinden, als eine Funktion des pH-Wertes der Suspension während des Ionenaustauschprozesses sowie die relative Intensität entsprechend dieser zwei Peaks gegeben. Die Beugungsspeaks, die sich bei einem 2-Theta-Winkel von nominell 25 Grad in EMD befinden, scheinen sich zu kleineren 2-Theta-Winkeln verschoben zu haben, wenn der pH-Wert der Suspension zunahm. Der Beugungsspeak bei einem 2-Theta-Winkel von nominell 29 Grad in EMD verschob zu größeren 2-Theta-Winkeln, wenn der pH-Wert der Suspension erhöht wurde. Die relativen Intensitäten beider Beugungsspeaks nahmen mit der Erhöhung des pH-Wertes der Suspension von 7 bis >12 zu.

Tabelle 1

Probe	pH der EMD-Aufschlammung	Position (Intensität) von 20 25° XRD-Peak	Position (Intensität) v.20 29° XRD-Peak
Beisp. 1a	7,5	25,04° (35,1 %)	29,55° (35,1 %)
Beisp. 1b	9	24,49° (35,7 %)	30,29° (34,8 %)
Beisp. 1c	11	24,86° (39,6 %)	31,03° (35,9 %)
Beisp. 1d	>12	24,12° (39,8 %)	31,76° (37,2 %)

[0073] Mit der Erhöhung des pH-Wertes der EMD-Suspension durch Zusatz von Lithiumhydroxid wurde eine entsprechende Erhöhung des Gesamtgehaltes an Lithium des lithiierten Mangandioxids beobachtet, wie in Tabelle 2 gezeigt ist. Der Lithium-Gesamtgehalt wurde mit Hilfe der Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP/AES) bestimmt. Beispielsweise ergab der Ionenaustausch bei einer Suspension mit pH 9 ein lithiiertes Mangandioxid mit einem Lithiumgehalt von etwa 0,5 Gew.%, während die Behandlung einer Suspension mit pH >12 ein lithiiertes Mangandioxid ergab, das einen Lithium-Gehalt von >1,2 Gew.% hatte.

[0074] Die spezifischen Oberflächen der lithiierten Mangandioxide, die mit den unterschiedlichen pH-Werten der Suspension hergestellt wurden, wurden nach Wärmebehandlung an Hand der Stickstoff-Adsorptionsisothermen ermittelt, die mit Hilfe der BET-Methode bestimmt wurden, und sind in Tabelle 2 gegeben. Sowohl die spezifische Oberfläche als auch das mittlere Porenvolumen nahmen für mit Li⁺-Ionen-ausgetauschte Mangandioxide bei pH-Werten größer als 7,5 der Suspension.

Tabelle 2

Probe	End-pH der Aufschlammung	Gesamt-% Li (Gew./Gew.)	% Mn (Gew./Gew.)	x in MnO _x	Oberfläche (m ² /g)
Vergl.B. 1	5,5	0,18	61,6	1,97	29,70
Beisp. 1a	7,5	0,28	61,3	1,97	28,90
Beisp. 1b	9	0,51	61,0	1,97	26,85
Beisp. 1c	11	0,75	61,1	1,97	26,05
Beisp. 1d	>12	1,24	60,6	1,95	25,40

[0075] Die ⁷Li MAS (d.h. "Magic Angle Spinning")-Festkörper-NMR-Messungen wurden sowohl an nichtwärmebehandelten als auch an wärmebehandelten Proben von lithiierten Mangandioxiden von Beispiel 1d und Vergleichsbeispiel 1 ausgeführt, um die Unterschiede in den lokalen chemischen Umgebungen der eingeführten Lithium-Kationen zu identifizieren (Tabelle 3). Die ⁷Li MAS NMR-Spektren bei Raumtemperatur wurden auf einem CMX-200 NMR-Spektrometer bei 77,83 MHz unter Anwendung der Methode der Einzelimpulsfolge bei Proben-Spinngeschwindigkeiten von 9 bis 10 kHz mit Hilfe der allgemeinen Vorgehensweise aufgenommen, die von Lee et al. (J. Amer. Chem. Soc., Bd. 120, 1998, S. 12601–3) für die Untersuchung von Kathodenmaterialien aus Lithiummanganat veröffentlicht wurden. Die erhaltenen NMR-Spektren werden mit einer 1 molaren LiCl-Lösung bei 0 ppm verglichen. Sämtliche Proben zeigten Resonanzen bei geringen chemischen Verschiebungswerten, die dem Li⁺ in einer diamagnetischen lokalen Umgebung zugeordnet werden können, z.B. Lithiumsalz auf der Oberfläche der EMD-Partikel. Eine breite Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von etwa 100 ppm wurde sowohl an wärmebehandelten als auch an nichtwärmebehandelten Proben von Vergleichsbeispiel 1 beobachtet und kann einem Li⁺ in einer lokalen Umgebung zugeordnet werden, die Mn⁺³-Kationen (d.h. Mn^{+3(I)}) enthält. In ähnlicher Weise zeigten sowohl die wärmebehandelten als auch nichtwärmebehandelten Proben vom Beispiel 1 d eine breite Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von etwa 300 ppm, die den Li⁺ in einer lokalen Umgebung zugeordnet werden kann, die eine Mischung von Mn⁺³ und Mn⁺⁴-Kationen enthält. Von besonderer Bedeutung ist das Auftreten von Resonanzen bei 75 ppm bzw. 80 ppm von wärmebehandelten Proben sowohl von Vergleichsbeispiel 1 als auch Beispiel 1d. Diese Resonanzen können dem Li⁺ in einer lokalen Umgebung zugeordnet werden, die Mn⁺³ (d.h. Mn^{+3(II)}) enthält, die von derjenigen verschieden ist, die die breite Resonanz bei 100 ppm erzeugt. Insbesondere im Fall des wärmebehandelten

Beispiels 1d steht das Auftreten einer Resonanz bei 80 ppm in Übereinstimmung mit dem reduktiven Einsatz von Li^+ -Kationen aus Oberflächen-Lithiumsalzen in Stellen in das $\gamma\text{-MnO}_2$ -Gitter, die von denen der Li^+ -Kationen verschieden sind, die vor der Wärmebehandlung durch Ionenaustausch eingeführt wurden.

Tabelle 3

Probe	diamagnetisch	$\text{Mn}^{+3}(\text{I})$	$\text{Mn}^{+3}(\text{II})$	$\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$
Vergl.Beisp.1 ohne Wärme- behandlung	-1 ppm	100 ppm (breit)	28 ppm	
Vergl.Beisp.1 wärmebeh.	12,8 ppm	100 ppm (breit)	75 ppm	
Vergl.Beisp.1d ohne Wärme- behandlung	-0,8 ppm			300 ppm (breit)
Beisp. 1d wärmebeh.	0,5 ppm		80 ppm	300 ppm (breit)

Beispiel 2

[0076] Es wurden 100,0 g (1,15 Mol) handelsreines EMD-Pulver mit Lithiumqualität mit einem Gehalt von weniger als 500 ppm Na und weniger als 600 ppm Li mit einem pH-Wert von etwa 5 und einer mittleren Partikelgröße von etwa 40 bis 50 Mikrometer einem Trockenmischen unterzogen mit 11,9 g (0,17 Mol)-, 7,9 g (0,12 Mol)- und 5,9 g (0,086 Mol)-Portionen analysenreines Lithiumnitrat (z.B. Fisher Scientific), um Reaktionsmischungen herzustellen, die über Molverhältnisse von Li/Mn von 0,15, 0,10 bzw. 0,075 verfügen. Es wurde eine Wärmebehandlung dieser Reaktionsmischungen in einem Aluminiumoxid-Schälchen in Luft in zwei Schritten zu Beginn für 4 Stunden bei 300°C und anschließend für 4 Stunden bei 350°C ausgeführt, um die lithiierten Mangandioxide der Beispiele 2a, 2b und 2c zu erzeugen. In Tabelle 4 sind angegeben: Gesamt-% Li und % Mn, Sauerstoff-Stöchiometrie (als x in MnO_x), Restwassergehalt und spezifische Oberflächen der lithiierten Mangandioxide von Beispiel 2a, 2b und 2c. Die Debye-Scherrer-Diagramme der Beispiele 2a, 2b und 2c zeigen alle größere Peaks, die charakteristisch für $\gamma\text{-MnO}_2$ und $\epsilon\text{-MnO}_2$ sind, einen kleineren Peak, der charakteristisch ist für $\beta\text{-MnO}_2$, und für Beispiel 2a einen zusätzlichen schwachen Peak, der Li_2O als eine kleinere Phase zugeordnet werden kann.

Vergleichsbeispiel

[0077] Es wurde eine Probe von handelsüblichem EMD-Pulver mit Lithiumqualität und einem Gehalt von weniger als 500 ppm Na und weniger als 600 Li bei einem pH von etwa 5 und einer mittleren Partikelgröße von etwa 40 bis 50 Mikrometer in ein Aluminiumoxid-Schälchen gegeben, für 8 Stunden in Luft bei 350°C erhitzt und im Ofen bis Raumtemperatur kühlen gelassen. In Tabelle 4 sind angegeben: Gesamt-% Li und % Mn, Sauerstoff-Stöchiometrie (als x in MnO_x), Restwassergehalt und spezifische Oberfläche. Das Debye-Scherrer-Diagramm zeigte größere Peaks, die sowohl für $\gamma\text{-MnO}_2$ als auch für $\beta\text{-MnO}_2$ charakteristisch sind.

Vergleichsbeispiel 2

[0078] Es wurde eine 100,0 g (1,15 Mol)-Portion von handelsüblichem EMD-Pulver mit Lithiumqualität und einem Gehalt von weniger als 500 ppm Na und weniger als 600 ppm Li mit einem pH-Wert von etwa 5 und einer mittleren Partikelgröße von etwa 40 bis 50 Mikrometer einem Trockenmischen unterzogen mit 7,24 g (0,17 Mol) analysenreines Lithiumdioxid-monohydrat (Alfa/Aesar). Die resultierende Mischung hatte ein Molverhältnis von Li/Mn von 0,15 und wurde in ein Aluminiumoxid-Schälchen gegeben, in Luft bei 380°C für 12 Stunden erhitzt und im Ofen bis Raumtemperatur kühlen gelassen. In Tabelle 4 sind angegeben: Gesamt-% Li und % Mn, Sauerstoff-Stöchiometrie (als x in MnO_x), Restwassergehalt und die spezifische Oberfläche. Das Debye-Scherrer-Diagramm zeigte größere Peaks, die charakteristisch sind für $\gamma\text{-MnO}_2$ und $\beta\text{-MnO}_2$, sowie kleinere Peaks, die charakteristisch sind für Li_2O .

Vergleichsbeispiel 3

[0079] Es wurde lithiiertes EMD hergestellt durch Rühren von handelsüblichen EMD-Pulver in einer wässrigen Lithiumhydroxid-Lösung entsprechend der Offenbarung in der Japanischen Offenlegungsschrift (Kokai) JP62-160657. Es wurde eine Portion von 40,0 g (0,46 Mol) handelsübliches EMD-Pulver in 300 ml einer wässrigen 2 molaren LiOH-Lösung getränkt, bei Raumtemperatur für 100 Stunden gerührt, durch Saugfiltration aufgenommen, mit etwa 1 l deionisiertem Wasser gewaschen, luftgetrocknet und bei 380°C in Luft für 8 Stunden wärmebehandelt. In Tabelle 4 sind angegeben: Gesamt-% Li und % Mn, Sauerstoff-Stöchiometrie (als x in MnO_x), Restwassergehalt und die spezifische Oberfläche. Das Debye-Scherrer-Diagramm zeigte größere Peaks, die charakteristisch sind für γ - MnO_2 und β - MnO_2 .

Vergleichsbeispiel 4

[0080] Es wurde lithiiertes EMD hergestellt durch Rühren von handelsüblichem EMD-Pulver in einer gesättigten wässrigen Lithiumhydroxid-Lösung entsprechend der Offenbarung in der Japanischen Patentanmeldung JP52-073328. Es wurde eine Portion von 25,0 g (0,29 Mol) handelsübliches EMD-Pulver in wässriger 5 molarer LiOH-Lösung getränkt (d.h. näherungsweise gesättigt), bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt, durch Saugfiltration aufgenommen, getrocknet und in Luft für 8 Stunden bei 380°C wärmebehandelt. In Tabelle 4 sind angegeben: Gesamt-% Li und % Mn, Sauerstoff-Stöchiometrie (als x in MnO_2), Restwassergehalt und spezifische Oberfläche.

Vergleichsbeispiel 5

[0081] Es wurde eine Portion von 100,0 g (2,15 Mol) handelsübliches EMD-Pulver mit Lithiumqualität und einem Gehalt von weniger als 500 ppm Na und weniger als 600 ppm Li mit einem pH-Wert von etwa 5 und einer mittleren Partikelgröße von etwa 40 bis 50 Mikrometer einem gründlichen Trockenmischen mit 11,9 g (0,17 Mol) analysenreines Lithiumnitrat (Fisher Scientific) unterzogen. Die resultierende Mischung (Molverhältnis Li/Mn=0,15) wurde in einem Aluminiumoxid-Schälchen bei 380°C in Luft für 12 Stunden oder bei 300°C für 8 Stunden erhitzt, um die lithiierten Mangandioxide der Beispiele 5a bzw. 5b zu erzeugen. In Tabelle 4 sind angegeben: Gesamt-% Li und % Mn (Gew./Gew.), Sauerstoff-Stöchiometrie (als x in MnO_x), Restwassergehalt und spezifische Oberfläche. Das Debye-Scherrer-Diagramm des lithiierten Mangandioxids von Beispiel 5a zeigte größere Peaks, die charakteristisch sind für γ - MnO_2 , Mn_2O_2 und β - MnO_2 , sowie einige kleinere Peaks, die auf nichtidentifizierte Phasen zurückgeführt wurden. Das Debye-Scherrer-Diagramm des lithiierten Mangandioxids von Beispiel 5b zeigte größere Peaks, die charakteristisch sind für γ - MnO_2 - und ϵ - MnO_2 -Phasen, und einige kleinere Peaks, die charakteristisch sind für β - MnO_2 .

Tabelle 4

Probe	Molverhältnis von Li/Mn (Gew./Gew.)	Gesamt-% Li (Gew.%)	Gesamt-% Mn	x in MnO_x	Rest- wasser	SSA (m^2/g)
Beisp. 2a	0,15	1,24	60,1	1,92	0,50	-
Beisp. 2b	0,10	0,83	60,7	1,94	1,28	31,0
Beisp.2c	0,075	0,60	61,6	1,95	1,10	26,2
Vergl.Beisp.1	<0,005	0,038	60,7	1,97	0,41	33,8
Vergl.Beisp.2	0,15	1,30	60,35	1,92	0,38	16,5
Vergl.Beisp.3	0,15	1,24	58,7	1,95	0,86	16,6
Vergl.Beisp.4	0,25	1,89	60,7	1,91	-	-
Vergl.Beisp.5a	0,15	1,30	60,25	1,92	0,38	16,5
Vergl.Beisp.5b	0,15	1,24	60,1	1,95	0,86	-

[0082] Die porosimetrische Analyse von lithiierten Mangandioxid-Pulvern unter Anwendung der Mehrpunkt-Stickstoffabsorption bei 77K (Entgasungsbedingungen der Probe: 150°C/2 Stunden, $1,33 \times 10^{-3}$ Pa (10^{-4}

mTorr)) lieferte Daten der Stickstoffabsorption zu Isothermen mit hoher Auflösung, aus denen das Porenvolumen und die Porengrößenverteilungen berechnet werden konnten. Ein Vergleich der Porogramme zeigte die inkrementellen Porenvolumenverteilungen für lithiierte Mangandioxid-Pulver der Beispiele 1d und 2a-c und von wärmebehandeltem EMD mit Lithiumqualität von Vergleichsbeispiel 1, wie sie in **Fig. 2** dargestellt sind. Die lithiierten Mangandioxid-Pulver der vorliegenden Erfindung zeigten typischerweise mittlere Porendurchmesser im Bereich von etwa 70 bis 85 Å, die wesentlich größer sind als die des wärmebehandelten EMD mit Lithiumqualität von Vergleichsbeispiel 1 (d.h. 40 bis 50 Å) oder des wärmebehandelten lithiierten EMD von Beispiel 1d (d.h. 35 bis 50 Å). Darüber hinaus schien der mittlere Porendurchmesser von dem Li/Mn-Molverhältnis für die lithiierten Mangandioxid-Pulver der Beispiele 2a bis 2c, die in Gegenwart von schmelzflüssigem LiNO_3 hergestellt wurden, unabhängig zu sein.

[0083] Die beobachtete Zunahme im mittleren Porendurchmesser bei wärmebehandeltem EMD im Vergleich zu EMD "wie angeliefert" kann allgemein auf einen Zusammenschluss kleinerer Poren zu größeren Poren im Verlaufe der Wärmebehandlung zurückgeführt werden. Die Einführung von Lithium-Ionen in Kristallgitter vom Ramsdellit-Typ in der $\gamma\text{-MnO}_2$ -Struktur durch Ionenaustausch dient nach theoretischen Annahmen der Anmelder der vorliegenden Erfindung zum Stabilisieren der MnO_2 -Phase vom Ramsdellit-Typ, wodurch die Phasenumwandlung von $\gamma\text{-MnO}_2$ zu $\gamma/\beta\text{-MnO}_2$ verhindert wird. Von dieser Verhinderung der $\beta\text{-MnO}_2$ -Phasenerzeugung kann man erwarten, dass ebenso der Porenzusammenschluss verzögert wird. Der unvollständige Porenzusammenschluss wird in dem in **Fig. 2** gezeigten Porogramm als eine bimodale Verteilung des lithiierten Mangandioxids von Beispiel 1d offensichtlich. Obgleich die Einführung von Lithium-Ionen in die Gitterstellen vom Ramsdellit-Typ von $\gamma\text{-MnO}_2$ die $\beta\text{-MnO}_2$ -Bildung hemmen kann, kann das Vorhandensein eines niedrigschmelzenden Lithiumsalzes während der Wärmebehandlung noch immer den Porenzusammenschluss fördern, wie in **Fig. 2** für die lithiierten Mangandioxide der Beispiele 2a bis 2c gezeigt wird, die in Gegenwart von schmelzflüssigem LiNO_3 hergestellt wurden.

Beispiel 3

[0084] Zur Bewertung des elektrochemischen Verhaltens der lithiierten Mangandioxide wurden geflutete elektrochemische 3-Elektrodenzellen verwendet. Eine geflutete elektrochemische Zelle ist eine Zelle, die überschüssigen Elektrolyt derart enthält, dass der Strom nicht durch Elektrolytzugang zu der Elektrode begrenzt ist. Die geflutete 3-Elektrodenzelle des Typs, der für die vorliegende Bewertung verwendet wird, wurde von N. Ilchev et al. in J. Power Sources, 35, 191, S. 175–181, beschrieben und ist hiermit als Fundstelle einbezogen. Eine derartige 3-Elektrodenzelle umfasst eine Testkathode sowie eine Gegen- und Referenzelektrode. Die Testkathode enthält typischerweise 100 mg einer Mischung von aktivem Kathodenmaterial und mit Teflon behandeltem Acetylenruss (mit einem Gehalt von 35 Gew.% PTFE) in einem Gewichtsverhältnis von 60/40, das auf das Nickelsieb gedrückt wird und als Stromkollektor dient. Die Gegen- und Referenzelektroden waren beide aus einer Folie aus Lithiummetall. Selbst bei niedrigen Temperaturen (z.B. -10°C) zeigten geflutete Zellen mit Testkathoden, die lithiierte Mangandioxide der Beispiele 1a bis 1d enthielten, erhöhte mittlere Arbeitsspannungen, wenn sie bei einer C/10-Geschwindigkeit entladen wurden (d.h. bei einem Nennstrom, bei dem die Gesamtkapazität der Zelle während der Dauer von 10 Stunden entladen ist).

[0085] Zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften von Kathoden, die lithiierte Mangandioxide der Beispiele 1a bis 1d in gefluteten 3-Elektrodenzellen bei geringen Spannungs-Scangeschwindigkeiten enthielten (z.B. etwa 0,03 mV/min), wurde die Voltametrie verwendet. Der Wert der Entladungsspannung, der den maximalen Entladungsstrom zeigte, nahm mit zunehmendem pH-Wert der Aufschlämmung zu (d.h. Lithiumgehalt), wie in **Fig. 3** gezeigt ist. Diese Spannungszunahme ist am stärksten dann ausgeprägt, wenn der pH-Wert der Aufschlämmung ≥ 11 betrug (z.B. Beispiele 1c, 1d). Ohne an irgendeine Lehre gebunden zu sein, lässt sich diese Spannungszunahme auf die Erzeugung von weniger $\beta\text{-MnO}_3$ -Phase zurückführen, die eine geringere elektrochemische Aktivität während der Wärmebehandlung für die lithiierten Mangandioxide mit höheren Lithiumgehalten hat.

Tabelle 5

Probe	pH-Wert der Auf- schlammung	Gesamt-% Li (Gew./Gew.)	Entladungs- kapazität: CV (mAh/g)	mittl.Arbeits- spannung (bei C/10)
Vergl.Beisp. 1	5,5	0,18	249	2,811
Beisp. 1a	7,5	0,28	237	2,816
Beisp. 1b	9	0,51	235	2,844
Beisp. 1c	11	0,75	240	2.860
Beisp. 1d	12,7	1,24	211	2,954

Beispiel 4

[0086] Das Entladungsverhalten der elektrochemischen Zelle für die lithiierten Mangandioxide der Beispiele 1 und 2 und der wärmebehandelten Materialien der Vergleichsbeispiele 1 bis 5 als Kathoden wurde in Knopfzellen aus kaltgewalztem rostfreiem Stahl vom Typ CR2430 bewertet (z.B. Fuji Electrochemical Co.). Die maximalen Abmessungen, wie sie von dem Standard NEDA/ANSI (5011 LC-Pyp) vorgegeben sind, betragen 24,50 mm Durchmesser und 3,00 mm Höhe. Das nominelle Innenvolumen beträgt etwa 1,41 cm³. Diese Zelle ist von dem vorstehend beschriebenen Typ und schematisch in **Fig. 9** dargestellt. Die positive Elektrode wurde hergestellt, indem etwa 600 mg einer Mischung mit einem Gehalt von 75 Gew.% Graphit (z.B. verfügbar bei Lonza G&T, Ltd. unter der Handelsbezeichnung "KS-6") und 25 Gew.% Polytetrafluorethylen (z.B. verfügbar bei Dupont unter der Handelsbezeichnung "T-60" als PTFE-Dispersion) zu einer Scheibe unter Erzeugung einer leitfähigen Schicht im Boden des Zellgehäuses gepresst wurden, gefolgt von einem Pressen einer Kathodenmischung, die 100 mg des lithiierten Mangandioxids enthielt und aus 60 Gew.% lithiiertes Mangandioxid, 35 Gew.% Graphit und 5 Gew.% PTFE bestand, zu einer Scheibe auf der Oberseite der leitfähigen Schicht. Auf die Oberseite der Kathodenschicht wurde ein kreisrund ausgestanztes Stück eines mikroporösen Polypropylen-Vliesstoff-Separators einer Dicke von 0,025 mm (z.B. verfügbar bei Hoechst unter der Handelsbezeichnung "Celgard 2400") aufgebracht. Auf die Oberseite des Separators wurde eine Anode aufgebracht, die aus einer etwa 1 mm dicken Lithium-Metallfolie von "Batteriequalität" bestand (z.B. verfügbar bei Cypress-Foote Industries) und die mechanisch durch Abreiben gereinigt worden war. Der Zelle wurde Elektrolyt-Lösung zugesetzt, die 0,57 Mol Lithiumtrifluormethansulfat (z.B. verfügbar bei 3M unter der Handelsbezeichnung "FC-122") aufgelöst in einer Mischung von wasserfreiem DME/EC/PC in einem Volumenverhältnis von 70:10:20 Prozent enthielt. Abschließend wurde der Nickel-plattierte Stahldeckel eingesetzt und die Zelle durch mechanisches Sicken versiegelt.

[0087] Die Knopfzellen wurden typischerweise mit einer C/10-Rate entladen. Wie in Tabelle 5 gezeigt wird, zeigten Knopfzellen mit Kathoden, die die lithiierten Mangandioxide der Beispiele 1b bis 1dd enthielten und speziell Zellen, die lithiierte Mangandioxide der Beispiele 1c und 1d enthielten, höhere mittlere Arbeitsspannungen im Vergleich zu solchen Zellen, die wärmebehandeltes EMD mit Lithium-Qualität von Vergleichsbeispiel 1 enthielten. Die mittlere Arbeitsspannung einer primären Lithiumzelle konnte deutlich um fast 150 mV erhöht werden, wenn das lithiierte Mangandioxid der vorliegenden Erfindung für konventionell wärmebehandeltes EMD eingesetzt wurde. Wenn darüber hinaus Knopfzellen, die das lithiierte Mangandioxid der Beispiele 1c und 1d enthielten, bei einer höheren Rate von C/2 entladen wurden, blieben die anfängliche und mittlere Arbeitsspannung der Zelle sowohl für Beispiel 1c als auch 1d höher als diejenige bei Zellen, die wärmebehandeltes EMD mit Lithiumqualität von Vergleichsbeispiel 1 enthielten.

[0088] Obgleich Knopfzellen, die das lithiierte EMD von Vergleichsbeispiel 4 enthielten, eine etwas höhere Anfangsarbeitsspannung der Zelle lieferten, wenn die Entladung mit einer C/10-Rate erfolgte, waren die mittlere Zellen-Arbeitsspannung und die Gesamtentladungskapazität (d.h. bis zu einer Grenzspannung von 1,5 Volt) sehr viel geringer als diejenigen für eine Zelle, die das lithiierte Mangandioxid von Beispiel 1 d enthielt. Darüber hinaus ergab das lithiierte EMD von Vergleichsbeispiel 3 niedrigere Anfangsarbeitsspannungen sowohl für die mittlere Arbeitsspannung als auch für die Gesamtentladungskapazität im Vergleich zu solchen Zellen, die lithiiertes Mangandioxid vom Beispiel 1 d enthielten. Zellen, die das lithiierte EMD von Vergleichsbeispiel 2 enthielten, lieferten Anfangs- und mittlere Zellen-Arbeitsspannungen, die wesentlich geringer waren als solche für Zellen, die das lithiierte Mangandioxid von Beispiel 1 d enthielten, wie in **Fig. 4** gezeigt wird.

[0089] Der Einfluss des Molverhältnisses von Li/Mn auf Raumtemperatur-, Entladungsverhalten mit niedriger Rate (d.h. C/10) von Knopfzellen, die lithiierte Mangandioxide der Beispiele 2a-c enthielten, wird eindeutig mit Hilfe der Zellenentladungskurven demonstriert, die in **Fig. 5** gezeigt sind. Wenn der Lithiumgehalt von etwa 0,6 Gew.% Li bis etwa 1,2 Gew.% Li für die lithiierten Mangandioxide der Beispiele 2a bis 2c jeweils erhöht wurde, nahmen die Anfangszellen-Arbeitsspannungen deutlich oberhalb derjenigen für Zellen zu, die das konventionelle wärmebehandelte EMD mit Lithiumqualität von Vergleichsbeispiel 1 enthielten. Allerdings waren die Zunahmen der Anfangs- und mittleren Arbeitsspannungen auch begleitet von einer gewissen (<10 %) verringerten Gesamtentladungskapazität (ausgedrückt in Einheiten von Milliamperestunden pro Gramm aktives Kathodenmaterial, mAh/g), wie in **Fig. 5** gezeigt wird.

[0090] Die mittlere Arbeitsspannung von Zellen, die lithiiertes Mangandioxid enthielten, das unter Verwendung von schmelzflüssigem Lithiumsalz hergestellt wurde, konnte ebenfalls über die Wärmebehandlungsbedingungen beeinflusst werden. Sowohl die Anfangs- als auch mittleren Arbeitsspannungen von Zellen, die das lithiierte Mangandioxid von Vergleichsbeispiel 5b enthielten, das für 8 Stunden bei 300°C wärmebehandelt worden war, waren größer als diejenigen für Zellen, die lithiiertes Mangandioxid von Vergleichsbeispiel 5a enthielten, das für 12 Stunden bei 380°C wärmebehandelt worden war. Die Gesamtentladungskapazität für Zellen, die lithiiertes Mangandioxid von Vergleichsbeispiel 5b enthielten, war ebenfalls größer als diejenige für Zellen, die das lithiierte Mangandioxid von Vergleichsbeispiel 5a enthielten. Allerdings war der Restwassergehalt des lithiierten Mangandioxids von Vergleichsbeispiel 5b wesentlich größer als derjenige sowohl für Vergleichsbeispiel 5a als auch Vergleichsbeispiel 1, was in Tabelle 4 gezeigt ist. Darüber hinaus lagen die Anfangs- und mittleren Arbeitszellenspannungen für das lithiierte Mangandioxid vom Beispiel 2a, das in zwei Schritten mit anfangs 4 Stunden bei 300°C und anschließend für 4 Stunden bei 350°C wärmebehandelt worden war, zwischen denen der Vergleichsbeispiele 5a und 5b. Der Restwassergehalt von Beispiel 2a war so gering wie in den Vergleichsbeispielen 1 und 5a.

[0091] Ein Vergleich des Entladungsverhaltens bei Knopfzellen, die lithiiertes Mangandioxid von Beispiel 2b enthielten, bei einer C/2-Entladungsrate (d.h. eine Entladungsrate, bei der die Gesamtzellenkapazität während einer Dauer von 2 Stunden entladen wird), und konventionell wärmebehandeltes EMD von Lithiumqualität von Vergleichsbeispiel 1 ist in **Fig. 7** dargestellt. Ein Vergleich des Entladungsverhaltens von Knopfzellen, die das lithiierte Mangandioxid von Beispiel 2b und konventionell wärmebehandeltes EMD mit Lithiumqualität von Vergleichsbeispiel 1 bei niedriger Temperatur (z.B. -10°C) bei einer Entladungsrate von C/10 enthielten, ist in **Fig. 6** dargestellt. Damit liefert sowohl bei hoher Entladungsrate als auch bei niedriger Temperatur das lithiierte Mangandioxid der vorliegenden Erfindung überlegene Anfangs- und mittlere Arbeitsspannungen und vergleichbare Entladungskapazitäten im Vergleich zu konventionell wärmebehandeltem handelsüblichen EMD.

Beispiel 5

[0092] Es wurden handelsübliche primäre Lithiumzellen der Größe 2/3A (IEC-Bezeichnung "CR17335") unter Verwendung von wärmebehandeltem EMD der "Lithiumqualität" von Vergleichsbeispiel 1 und dem lithiierten Mangandioxid von Beispiel 1c hergestellt. Alle übrigen Aspekte des Aufbaus der 2/3A-Zellen waren mit Ausnahme der aktiven Kathodenmaterialien die Gleichen. Die 2/3A-Zellen wurden bei einer 0,9 A-Entladungsrate unter Anwendung eines Einschaltzyklus einer Impulsentladung unterzogen, der aus Impulsfolgen von 3 Sekunden "Ein" und 27 Sekunden "Aus" bei -10°C bestand, um die Verwendung in einer Hochleistungs-Kompaktkamera mit den Ergebnissen zu simulieren, die in **Fig. 8** gezeigt sind. Die mittlere Arbeitsspannung einer 2/3A-Zelle mit einer Kathode, die lithiiertes Mangandioxid von Beispiel 1c enthielt, war deutlich größer als diejenige einer 2/3-Zelle mit einer Kathode, die das konventionell wärmebehandelte EMD mit Lithiumqualität von Vergleichsbeispiel 1 enthielt.

[0093] Obgleich die vorliegende Erfindung in Bezug auf spezielle Ausführungsformen beschrieben wurde, gilt als selbstverständlich, dass Abänderungen möglich sind, ohne vom Grundgedanken der Erfindung abzuweichen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln von Mangandioxid, umfassend die Schritte:

- (a) Erzeugen einer Mischung aus Mangandioxid und einer Flüssigkeit;
- (b) Zusetzen einer ausreichenden Menge eines basischen Lithiumsalzes zu der Mischung, um den pH-Wert der Mischung zwischen etwa 7,5 und 9 einzustellen, und diese Mischung für mindestens etwa 15 min tränken;
- (c) Zusetzen einer ausreichenden Menge des basischen Lithiumsalzes zu der Mischung, um den pH-Wert der Mischung auf zwischen etwa 10 und 13 zu erhöhen; und

(d) die Mischung bei einer Temperatur zwischen etwa 15° und 100°C bei dem erhöhten pH-Wert durchtränken lassen, um ein lithiiertes Mangandioxid-Intermediatprodukt zu erzeugen, das die Formel Li_xMnO_2 hat, worin $0,05 \leq x \leq 0,125$ gilt; und

(e) Abtrennen des lithiierten Mangandioxid-Intermediatproduktes aus der Mischung und

(f) Erhitzen des lithiierten Mangandioxid-Intermediatproduktes bei einer Temperatur zwischen etwa 300° und 420°C, um ein wärmebehandeltes lithiiertes Mangandioxid-Produkt zu erzeugen, das die Formel $\text{Li}_y\text{MnO}_{2-\delta}$ hat, worin $0,075 \leq y \leq 0,175$ und $0,01 \leq \delta \leq 0,06$ gelten, und das eine überwiegende Kristallstruktur vom gamma(γ)- MnO_2 -Typ hat.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das wärmebehandelte lithiierte Mangandioxid-Produkt nicht ein Lithiummanganoxid ist, das eine Kristallstruktur vom Spinell-Typ hat.

3. Verfahren zum Behandeln von Mangandioxid, umfassend die Schritte:

(a) Erzeugen einer Mischung aus Mangandioxid und einer Flüssigkeit;

(b) Zusetzen einer ausreichenden Menge eines basischen Lithiumsalzes zu der Mischung, um den pH-Wert der Mischung zwischen etwa 7,5 und 9 einzustellen, und

(c) die Mischung bei einer Temperatur zwischen etwa 15° und 35°C bei dem pH-Wert durchtränken lassen, um die sauren Oberflächenstellen auf dem Mangandioxid zu neutralisieren; und

(d) Zusetzen einer ausreichenden Menge des basischen Lithiumsalzes zu der Mischung nach dem Durchtränken, um den pH-Wert der Mischung auf etwa 10 bis 13 zu erhöhen; und

(e) die Mischung bei einer Temperatur zwischen etwa 15° und 100°C bei dem erhöhten pH Wert durchtränken lassen, um ein lithiiertes Mangandioxid-Intermediatprodukt zu erzeugen, das die Formel Li_xMnO_2 hat, worin $0,05 \leq x \leq 0,125$ gilt; und

(f) Abtrennen des lithiierten Mangandioxid-Intermediatproduktes aus der Mischung; und

(g) Erhitzen des lithiierten Mangandioxid-Intermediatproduktes bei einer Temperatur zwischen etwa 300° und 420°C, um ein wärmebehandeltes lithiiertes Mangandioxid-Produkt zu erzeugen, das die Formel $\text{Li}_y\text{MnO}_{2-\delta}$ hat, worin $0,075 \leq y \leq 0,175$ und $0,01 \leq \delta \leq 0,06$ gelten und das eine überwiegende Kristallstruktur vom gamma(γ)- MnO_2 -Typ hat,

wodurch das wärmebehandelte lithiierte Mangandioxid für den Einsatz in eine primäre elektrochemische Lithiumzelle als ein aktives Kathodenmaterial für diese Zelle geeignet ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei welchem das Mangandioxid ein elektrolytisches Mangandioxid (EMD) ist, das eine Kristallstruktur vom (γ)- MnO_2 -Typ hat.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, bei welchem das Mangandioxid einen Natrium-Gehalt von weniger als 2.000 ppm hat.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, bei welchem die Flüssigkeit destilliertes oder deionisiertes Wasser ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, bei welchem die Dauer des Tränkens in Schritt (c) mindestens etwa 15 min beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei welchem die Dauer des Tränkens in Schritt (c) mindestens etwa 30 min beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, bei welchem die Dauer des Tränkens in Schritt (c) zwischen etwa 10% und 50% der Gesamtdauer des Tränkens für die Schritte (c) und (e) beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, bei welchem das basische Lithiumsalz Lithiumhydroxid ist, Lithiumoxid, Lithiummethoxid und Lithiumamid oder eine Mischung von beliebigen zwei oder mehreren dieser Salze.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei welchem das basische Lithiumsalz Lithiumhydroxid ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 11, bei welchem der pH-Wert der Mischung in Schritt (b) zwischen etwa 7,7 und 9 liegt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 12, bei welchem die Temperatur der Mischung in Schritt (c) zwischen 20° und 30°C liegt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 13, bei welchem der pH-Wert der Mischung in Schritt (d) nach dem Tränken zwischen etwa 11 und 13 liegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 14, bei welchem die Gesamtdauer des Tränkens für die Schritte (c) und (e) von etwa 2 bis 24 Stunden beträgt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 15, bei welchem die Temperatur der Mischung in Schritt (e) zwischen 20° und 30°C liegt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 16, bei welchem die Temperatur des Erhitzens des lithiierten Mangandioxid-Intermediats in Schritt (g) zwischen 350° und 390°C liegt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 17, bei welchem das Erhitzen des Intermediatproduktes in Schritt (g) in einer oxidierenden Atmosphäre ausgeführt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18, bei welchem die oxidierende Atmosphäre Luft oder Sauerstoff aufweist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 19, bei welchem das in dem Intermediatprodukt von Schritt (f) vorhandene Restwasser durch Erhitzen in Schritt (g) entfernt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 20, bei welchem das wärmebehandelte lithiierte Mangandioxid-Produkt kein Lithiummanganoxid ist, das eine Kristallstruktur vom Spinell-Typ hat.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 21, bei welchem die primäre elektrochemische Lithiumzelle eine Anode einschließt, die Lithiummetall oder eine Lithiumlegierung aufweist.
23. Primäre elektrochemische Lithiumzelle, aufweisend ein Gehäuse; positive und negative Klemmen, eine Anode, die Lithiummetall oder eine Lithiumlegierung aufweist, einen nichtwässrigen Elektrolyten und eine Kathode, die ein lithiiertes Mangandioxid aufweist, wobei die Verbesserung, die das lithiierte Mangandioxid umfasst, erreicht wird mit Hilfe des Verfahrens unter:
- (a) Erzeugen einer Mischung aus Mangandioxid und einer Flüssigkeit; und
 - (b) Zusetzen einer ausreichenden Menge eines basischen Lithiumsalzes zu der Mischung, um den pH-Wert der Mischung zwischen etwa 7,5 und 9 einzustellen; und
 - (c) die Mischung bei einer Temperatur zwischen etwa 15° und 35°C bei dem pH-Wert durchtränken lassen, um die sauren Oberflächenstellen auf dem Mangandioxid zu neutralisieren; und
 - (d) Zusetzen einer ausreichenden Menge des basischen Lithiumsalzes zu der Mischung nach Schritt (c), um den pH-Wert der Mischung auf zwischen etwa 10 und 13 zu erhöhen, und durchtränken der Mischung bei einer Temperatur zwischen etwa 15° und 100°C bei dem erhöhten pH-Wert, um ein lithiiertes Mangandioxid-Intermediatprodukt zu erzeugen, das die Formel Li_xMnO_2 hat, worin $0,05 \leq x \leq 0,125$ gilt; und
 - (e) Abtrennen des lithiierten Mangandioxid-Intermediatproduktes aus der Mischung; und
 - (f) Erhitzen des lithiierten Mangandioxid-Intermediatproduktes bei einer Temperatur zwischen etwa 300° und 420°C, um ein wärmebehandeltes lithiiertes Mangandioxid-Produkt zu erzeugen, das die Formel $\text{Li}_y\text{MnO}_{2-\delta}$ hat, worin $0,075 \leq y \leq 0,175$ und $0,01 \leq \delta \leq 0,06$ gelten und das Produkt eine überwiegende Kristallstruktur vom gamma(γ)- MnO_2 -Typ hat.
24. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach Anspruch 23, bei welcher das Mangandioxid ein elektrolytisches Mangandioxid ist, das eine Kristallstruktur vom gamma(γ)- MnO_2 -Typ hat.
25. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach Anspruch 23 oder 24, bei welcher das Mangandioxid einen Natrium-Gehalt von weniger als 2.000 ppm hat.
26. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach einem der Ansprüche 23 bis 25, bei welcher die Flüssigkeit destilliertes oder deionisiertes Wasser ist.
27. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach einem der Ansprüche 23 bis 26, bei welcher die Dauer des Durchtränkens in Schritt (c) mindestens etwa 15 min beträgt.
28. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach Anspruch 27, bei welcher die Dauer des Tränkens in Schritt (c) mindestens etwa 30 min beträgt.

29. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach einem der Ansprüche 23 bis 28, bei welcher die Dauer des Tränkens in Schritt (c) zwischen etwa 10% und 50% der Gesamtdauer des Tränkens der Schritte (c) und (d) beträgt.

30. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach einem der Ansprüche 23 bis 29, bei welcher das basische Lithiumsalz Lithiumhydroxid ist, Lithiumoxid, Lithiummethoxid, Lithiumamid oder eine Mischung von beliebigen zwei oder mehreren dieser Salze.

31. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach einem der Ansprüche 23 bis 30, bei welcher der pH-Wert der Mischung von Schritt (b) zwischen etwa 7,7 und 9 liegt.

32. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach einem der Ansprüche 23 bis 31, bei welcher die Temperatur der Mischung in Schritt (c) zwischen 20° und 30°C liegt.

33. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach einem der Ansprüche 23 bis 32, bei welcher der pH-Wert der Mischung in Schritt (d) zwischen etwa 11 und 13 liegt.

34. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach einem der Ansprüche 23 bis 33, bei welcher die Gesamtdauer des Tränkens der Schritte (c) und (d) etwa 2 bis 24 Stunden beträgt.

35. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach einem der Ansprüche 23 bis 34, bei welcher die Temperatur des Erhitzens des lithiierten Mangandioxid-Intermediats in Schritt (f) zwischen 350° und 390°C liegt.

36. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach einem der Ansprüche 23 bis 35, bei welcher das Erhitzen des Intermediatproduktes in Schritt (f) in einer oxidierenden Atmosphäre ausgeführt wird, die Luft oder Sauerstoff aufweist.

37. Primäre elektrochemische Lithiumzelle nach einem der Ansprüche 23 bis 36, bei welcher das wärmebehandelte lithiierte Mangan-Produkt kein Lithiummanganoxid ist, das eine Kristallstruktur vom Spinell-Typ hat.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

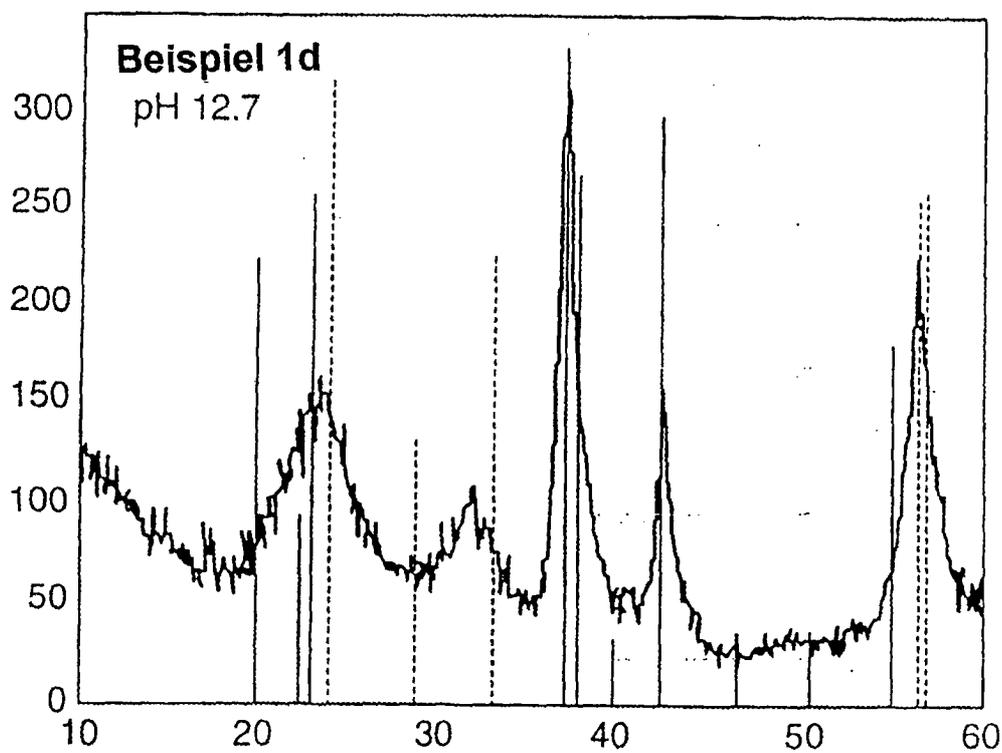


FIG. 2

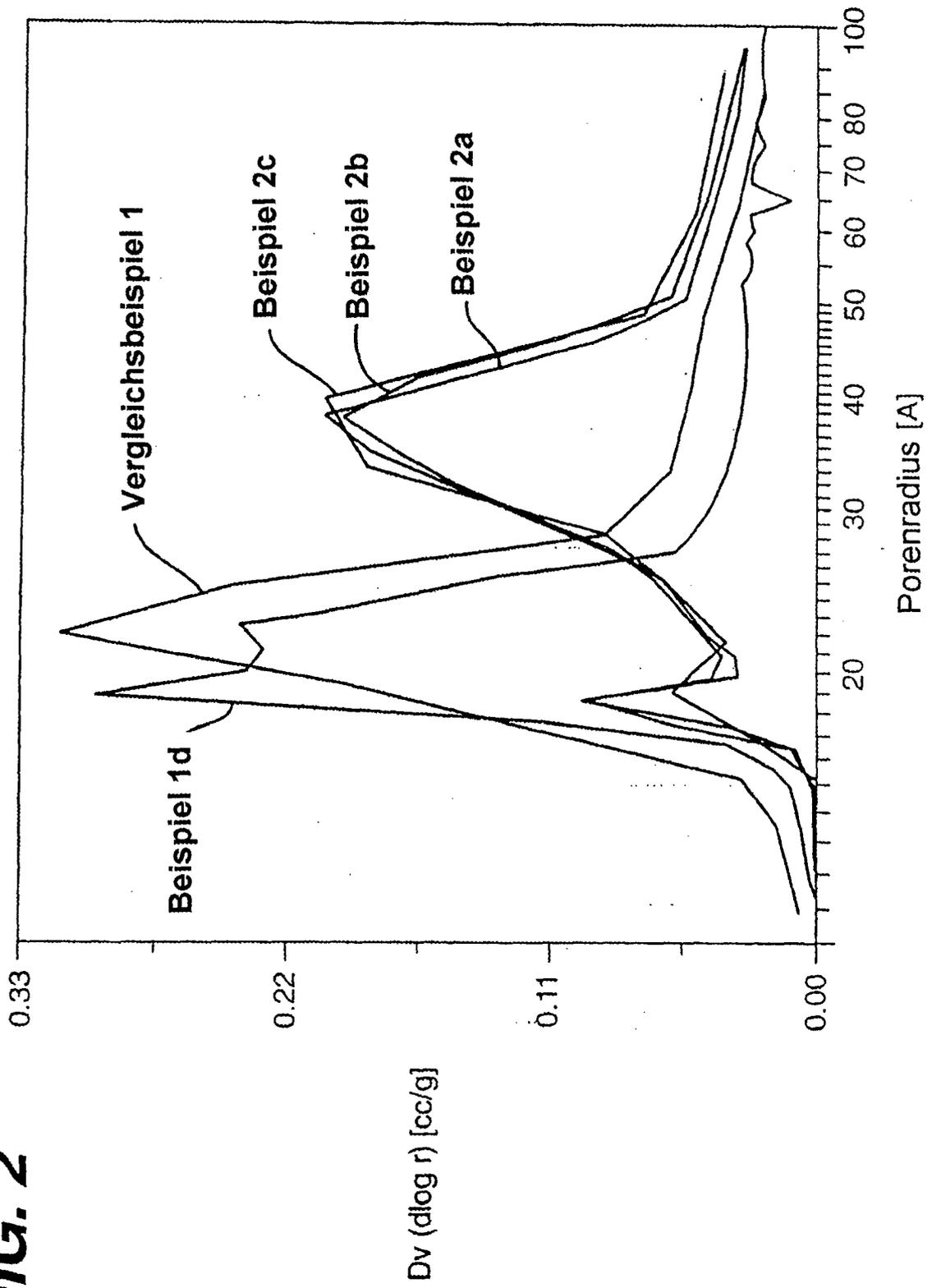


FIG. 3

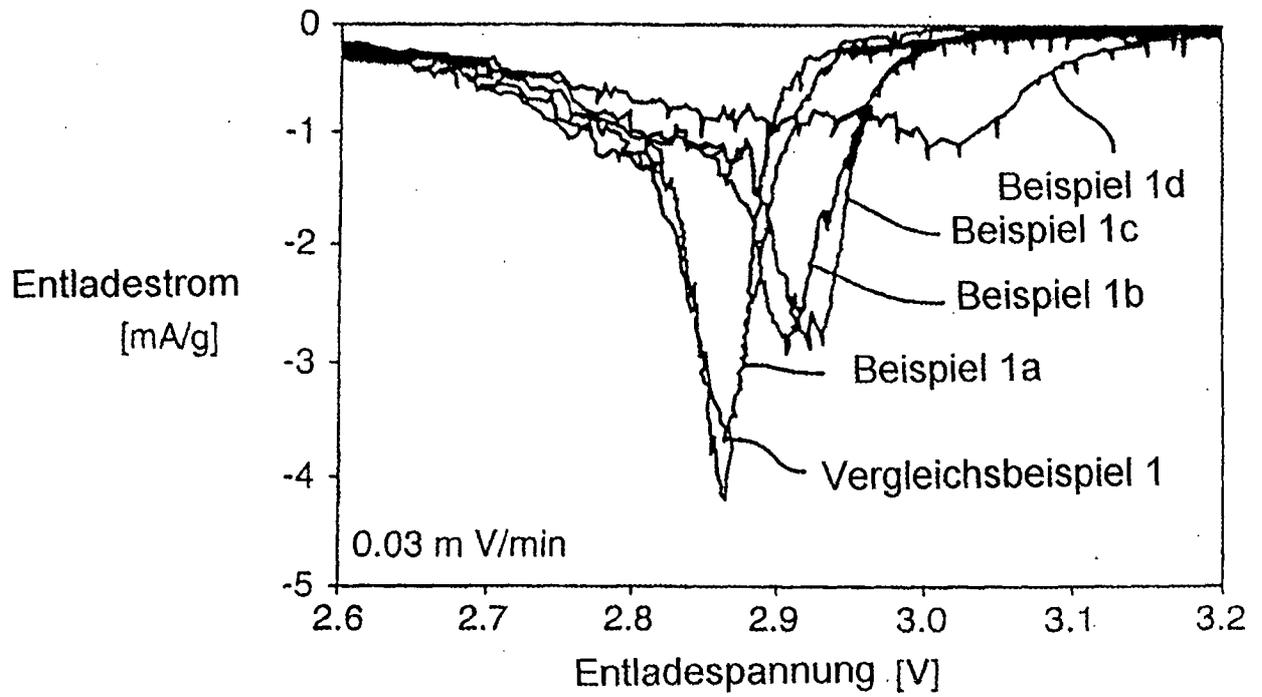


FIG. 4

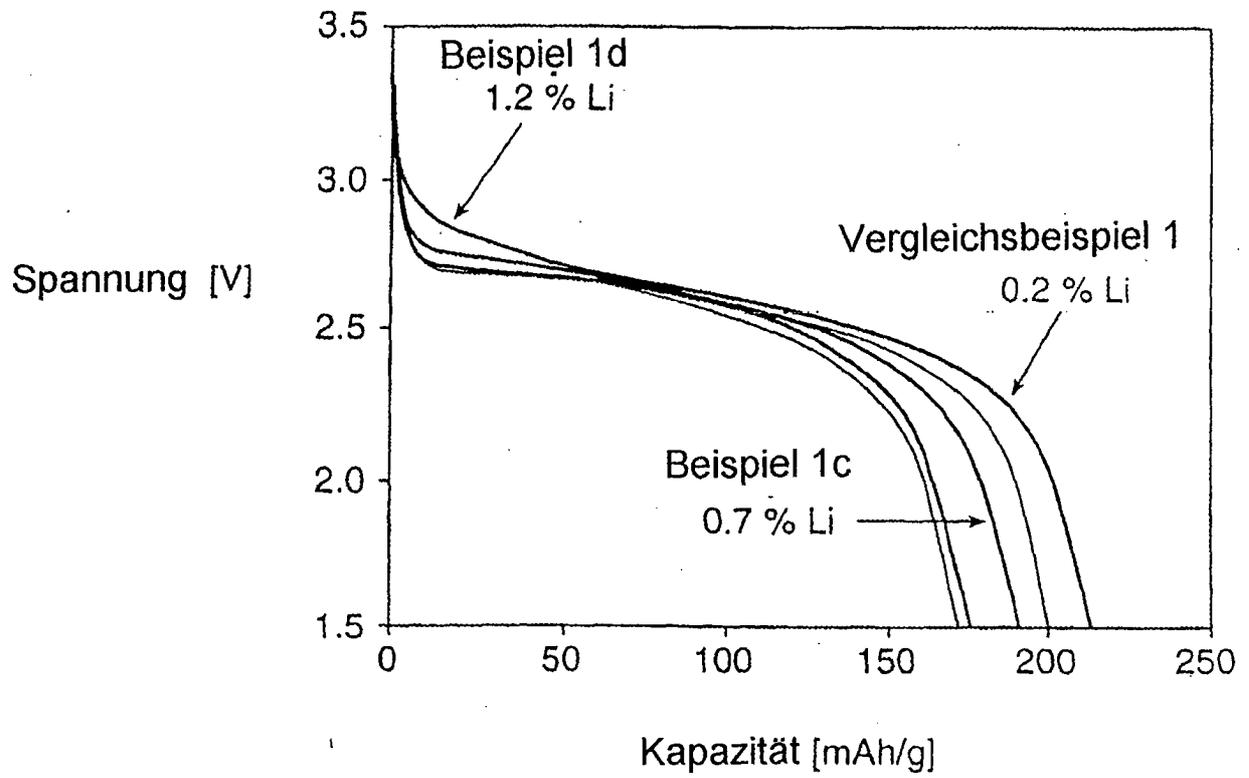


FIG. 5

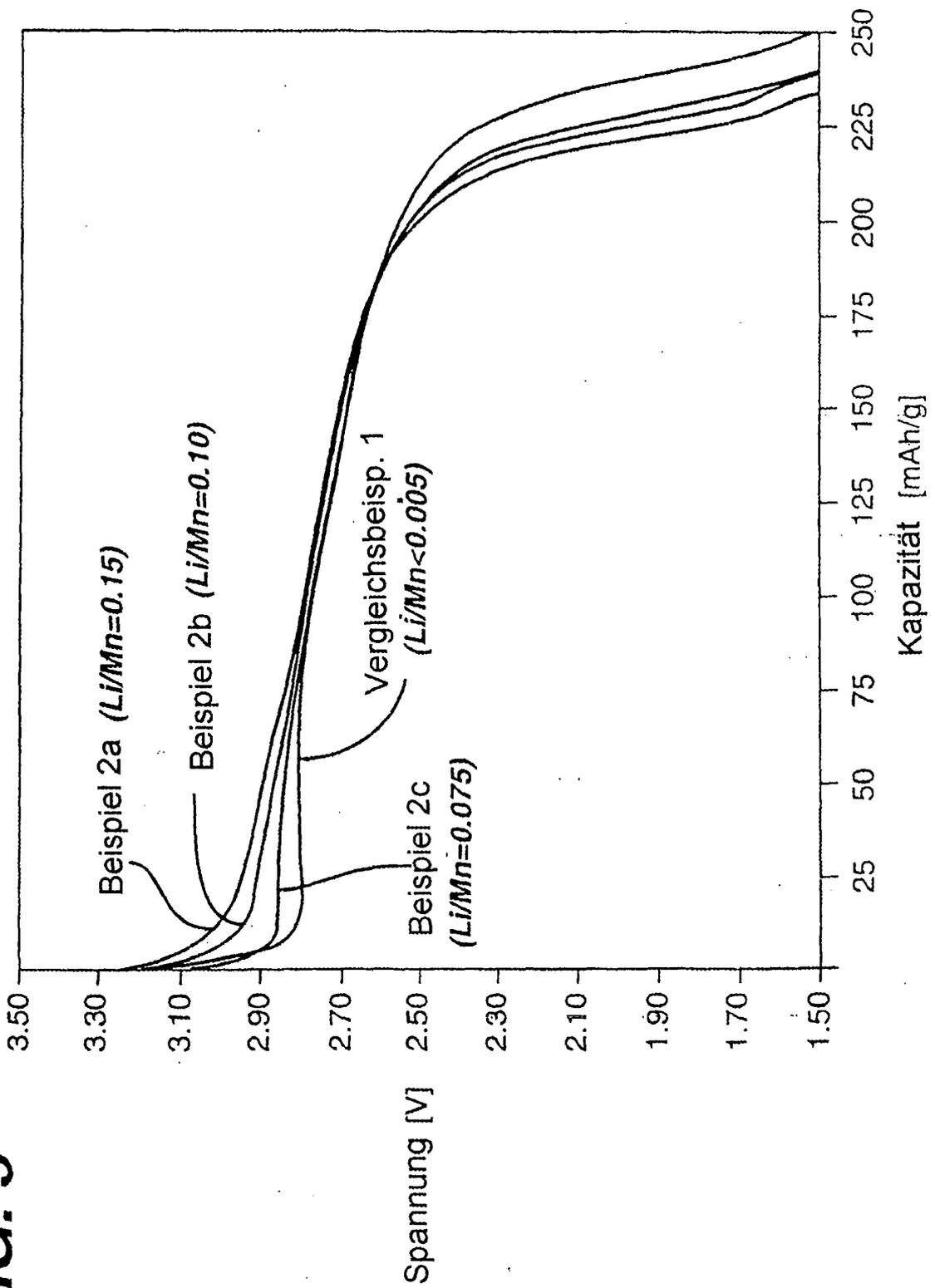


FIG. 6

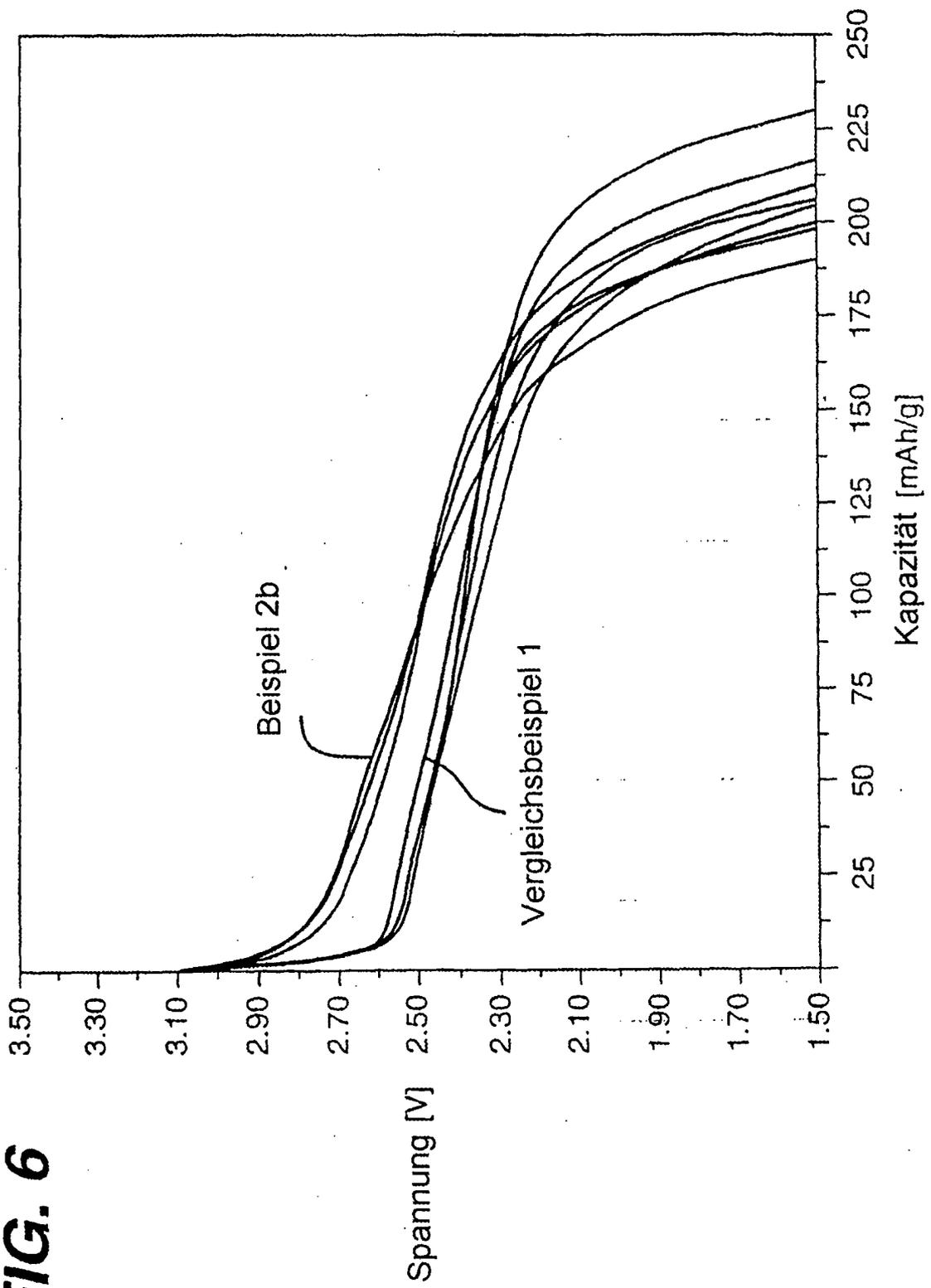


FIG. 7

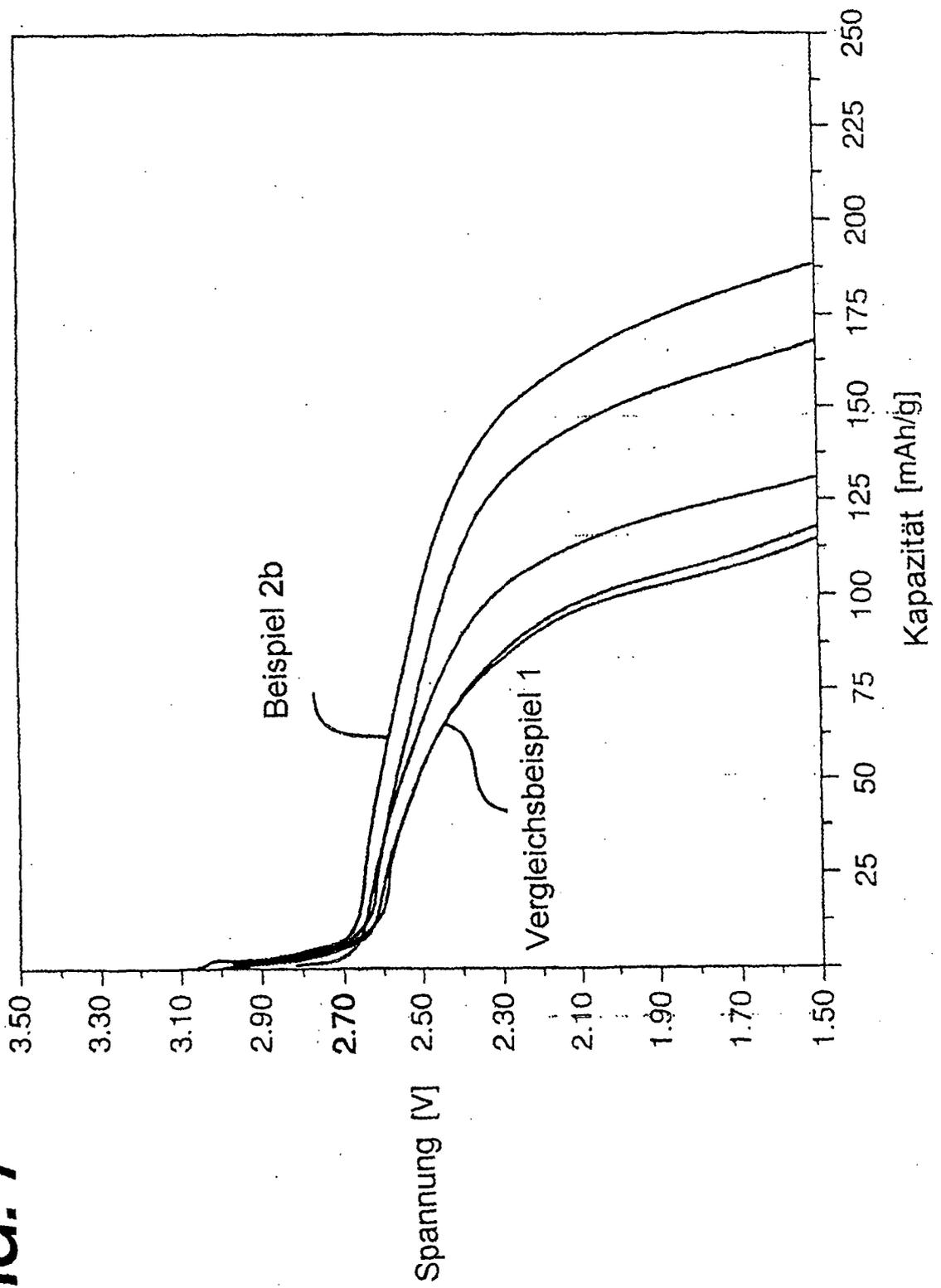


FIG. 8

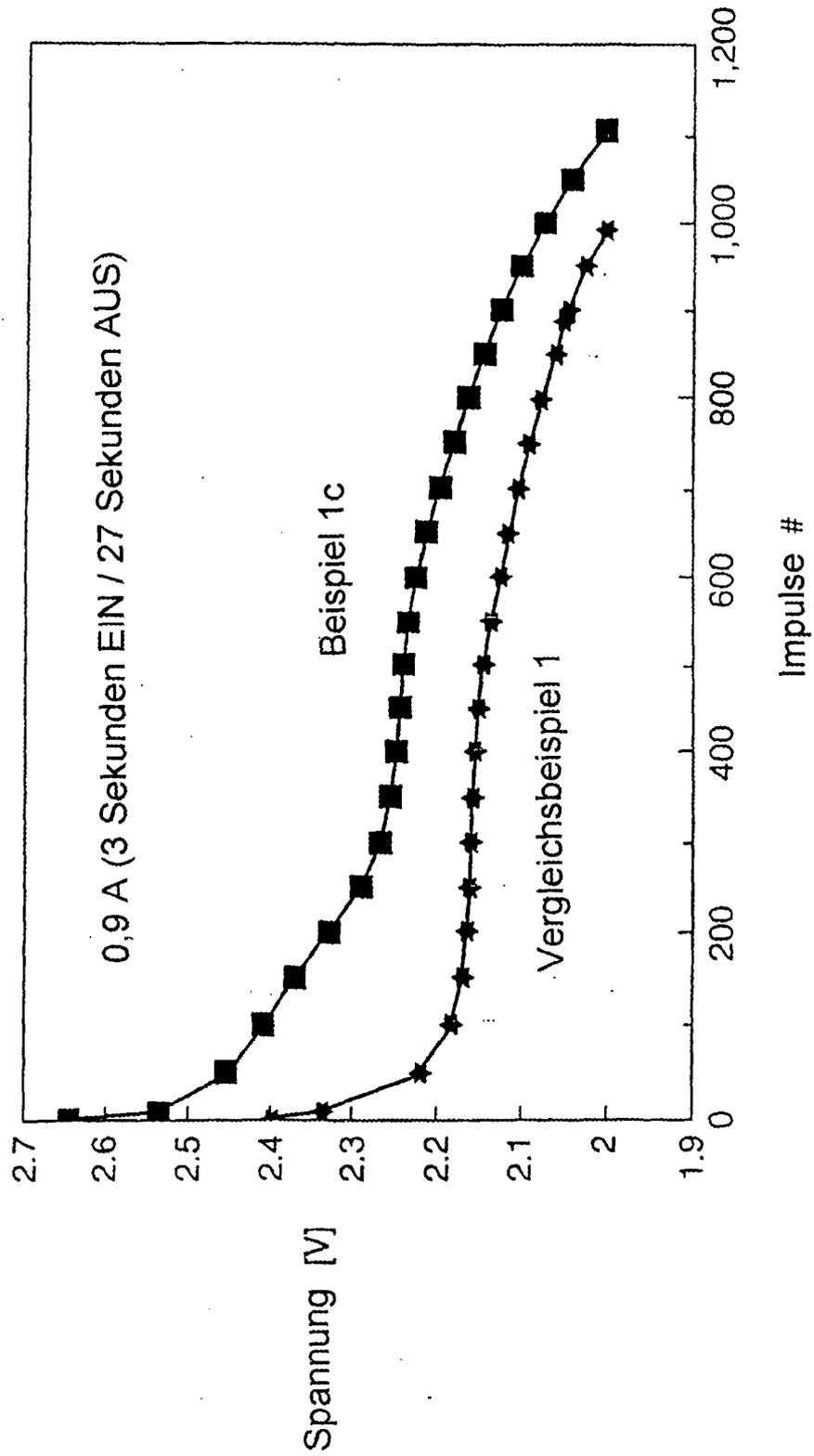


FIG. 9

