



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 32 586 T2** 2005.08.04

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 842 118 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 32 586.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US96/08833**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 917 156.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 96/040588**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.06.1996**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **19.12.1996**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.05.1998**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **04.08.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C01G 45/02**
H01M 4/50

(30) Unionspriorität:
474871 07.06.1995 US

(73) Patentinhaber:
Duracell Inc., Bethel, Conn., US

(74) Vertreter:
LADAS & PARRY, 80335 München

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

(72) Erfinder:
**BOWDEN, L., William, Nashua, US; CAPPARELLA,
Mark, Bethel, US; FOOKSA, Radek, Needham, US**

(54) Bezeichnung: **VERBESSERTES MANGANDIOXID FÜR LITHIUMBATTERIEN**

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 verbessertes Mangandioxid, ein Verfahren zur Herstellung des verbesserten Mangandioxids und die Verwendung des verbesserten Mangandioxids in einer elektrochemischen Zelle. Speziell betrifft die Erfindung ein elektrolytisches Mangandioxid und seine Verwendung in einer elektrochemischen Lithium-Zelle.

[0002] Elektrochemische Zellen, wie beispielsweise elektrische Akkus, haben üblicherweise eine metallische Anode und eine Kathode aus einem aktiven Material, das Ionen des Metalls aufnehmen kann. Bei der Entladung der Batterie verlassen Metallionen die Anode und gelangen in den Elektrolyten und werden dann von dem aktiven Material der Kathode aufgenommen, was zu einer Freigabe von Elektronen aus der Kathode führt. Eine der elektrochemischen Zellen vom üblichen Typ besteht aus einer Anode eines leichten Alkalimetalls, wie beispielsweise Lithium, und einer Kathode aus aktivem Material, bei dem es sich um das Oxid eines Übergangsmetalls handelt, wie beispielsweise Mangandioxid.

[0003] Die Hersteller von Mangandioxid wenden im Allgemeinen einen elektrolytischen Prozess an, worin Mangansulfat einer Elektrolyse in einer Schwefelsäure-Lösung unterworfen wird. Das resultierende elektrolytische Mangandioxid (EMD) besitzt eine restliche Oberflächenazidität aus der bei seiner Herstellung eingesetzten Schwefelsäure, die neutralisiert werden muss, bevor es wirksam in elektrochemischen Zellen eingesetzt werden kann. Obgleich für diese Anwendung andere Basen vorgeschlagen worden sind, wie beispielsweise $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder NH_4OH , wird zur Ausführung dieser Neutralisation am häufigsten eine Natriumhydroxid-Lösung verwendet. Natriumhydroxid ist wegen seiner Kosten, Verfügbarkeit und aus ökologischen Gründen sowie wegen der Kompatibilität mit der Endanwendung des Produktes bevorzugt.

[0004] Der Schritt der Neutralisierung führt unvermeidlich zur Einführung von Kationen in das MnO_2 und der Einsatz von Natriumhydroxid als die Base zum Neutralisieren des EMD-Produktes führt zur Einführung von Natrium hauptsächlich auf die Oberfläche des Mangandioxids. Es wird gegenwärtig hypothetisch angenommen, dass, wenn dieses neutralisierte EMD als das aktive Material einer Kathode zur Anwendung gelangt, das restliche ionenaustauschbare Natrium bei der Entladung der Zelle freigesetzt werden kann. Es hat den Anschein, dass das Natrium mit dem Lithium-Ion in dem Elektrolyten der Zelle ausgetauscht wird und damit zur Einleitung von Reaktionen verfügbar ist, die zum Abbau der Lithium-Anode führen. Natrium-Ionen aus der Elektrolytlösung scheiden sich offensichtlich auf der Lithium-Anode ab, das Natrium wird gegen Lithium ausgetauscht, wonach das metallische Natrium mit dem Elektrolyten reagieren kann. Obgleich metallisches Li ebenfalls mit dem Elektrolyten reagieren kann, dienen Carbonate zum Passivieren von Li und verhindern eine weitere Reaktion, sind aber zum Passivieren von Na unwirksam. Dementsprechend wird die Gebrauchsfähigkeitsdauer der Lithium-Zelle nachteilig beeinflusst. Um dieses Problem zu vermeiden, ist jetzt ein Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Mangandioxids entwickelt worden.

[0005] Es ist jetzt entdeckt worden, dass die Gebrauchsfähigkeitsdauer und Ladespannung einer primären elektrochemischen Lithium-Zelle erhöht werden, wenn der Gehalt an ionenaustauschbarem Natrium des Mangandioxids des kathodischen Elektrodenmaterials verringert wird. Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird das in einem elektrolytischen Mangandioxid vorhandene ionenaustauschbare Natrium durch Lithium ersetzt, um so eine Natrium-Kontamination der Anode der Lithium-Zelle zu vermeiden.

[0006] In der Zusammenfassung der Japanischen Patentschrift 59 139 566 wird die Verwendung eines kommerziellen elektrolytischen Mangandioxid-Produkts offenbart, das Elemente der Gruppe 1A und 2A des Periodensystems der Elemente aufweist. Dieses Produkt wird zum Austausch der Elemente der Gruppe 1A und 2A gegen Wasserstoff mit Säure behandelt und anschließend mit LiOH neutralisiert.

[0007] Die US-A-4 921 689 offenbart ein Verfahren zum Erhitzen von Gamma-Mangandioxid, um es in die Beta-Form umzuwandeln.

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Behandeln von elektrolytischem Gamma-Mangandioxid gewährt, worin das elektrolytische Gamma-Mangandioxid hergestellt wird, indem eine Lösung von Mangansulfat einer Elektrolyse in einer Schwefelsäure-Lösung unterworfen wird, welches Verfahren umfasst:

- a) Behandeln des elektrolytischen Mangandioxids in einer Natriumhydroxid aufweisenden Lösung, um die restliche Oberflächenazidität des elektrolytischen Mangandioxids zu neutralisieren, die aus der Elektrolyse in der Schwefelsäure-Lösung resultiert,
- b) Mischen des neutralisierten elektrolytischen Mangandioxids in einer wässrigen Säurelösung, um ionen-

austauschbares Natrium in dem elektrolytischen Mangandioxid durch Wasserstoff zu ersetzen und intermediäres behandeltes EMD zu erzeugen, das einen verringerten Natriumgehalt hat,

c) Behandeln des intermediären behandelten elektrolytischen Mangandioxids mit einer wässrigen basischen Lösung, in die eine Lithiumverbindung einbezogen ist, ausgewählt aus Lithiumhydroxid, Lithiumcarboxylat, Lithiumcarbonat, Lithiumbenzoat, Lithiumsulfat, Lithiumnitrat und Mischungen davon, um den in das elektrolytische Mangandioxid in Schritt (b) eingeführten Wasserstoff durch Lithium zu ersetzen und ein elektrolytisches Mangandioxid-Produkt zu erzeugen, das Lithium enthält, worin der Natriumgehalt des behandelten elektrolytischen Mangandioxids kleiner ist als 1.000 ppm; und

d) Wärmebehandlung des Lithium enthaltenden Mangandioxids bei einer Temperatur von mindestens 350°C für eine ausreichende Zeitdauer, um mindestens 30 Gew.% des Mangandioxids von der Gamma-Form in die Beta-Form umzuwandeln.

[0009] Außerdem wird gemäß der vorliegenden Erfindung eine elektrochemische Zelle gewährt, die eine Lithium-Anode, einen Elektrolyten und eine Kathode aufweist, die aus Mangandioxid erzeugt ist, das nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde.

[0010] Elektrolytisches Mangandioxid ist durch eine Gamma-Kristallstruktur gekennzeichnet. Es gilt seit langem als anerkannt, dass Gamma-Mangandioxid, bevor es als Kathodenmaterial in einer Lithium-Zelle verwendet werden kann, einer Wärmebehandlung unterzogen werden muss, um sowohl Wasser zu entfernen als auch um die Kristallstruktur von der Gamma-Phase zu einer solchen mit überwiegender Beta-Phase umzuwandeln. Es ist festgestellt worden, dass, damit Mangandioxid über eine angemessene Leistung als aktives Kathodenmaterial in einer Lithium-Batterie verfügt, der Prozentgehalt der kristallinen Beta-Form mindestens 30% und jedoch weniger als 90% betragen sollte. Außerhalb dieses Bereichs ist die Kathodennutzung einer Nutzung des Materials innerhalb dieses Bereichs unterlegen.

[0011] Nach der vorliegenden Erfindung wird das in dem EMD vorhandene ionenaustauschbare Natrium entfernt und vor der thermischen Umwandlung des Mangandioxids von der Gamma-Form in die überwiegende Beta-Form gegen Lithium ausgetauscht.

[0012] Das Austauschen des in dem EMD vorhandenen ionenaustauschbaren Natriums gegen Lithium wird mit Hilfe eines Verfahrens erreicht, das als erstes das Ersetzen des ionenaustauschbaren Natriums in dem EMD durch Wasserstoff umfasst. Dieses wird mühelos durch aufschlännen des EMD in einer wässrigen Säurelösung erreicht. Das resultierende saure EMD wird sodann mit einer basischen Lösung einer Lithium enthaltenden Verbindung, wie beispielsweise Lithiumhydroxid, neutralisiert. Dieser Neutralisationsschritt dient zum Austausch des zuvor eingeführten Wasserstoffs durch, Ionenaustausch gegen Lithium. Das EMD wird sodann mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei einer erhöhten Temperatur in einfacher Weise wärmebehandelt, um das Gamma-EMD in eine Mischung der Gamma- und Beta-Formen zu überführen, die dann als die aktive Kathodenkomponente in einer elektrochemischen Zelle verwendet wird.

[0013] Es muss dafür gesorgt werden, dass ein direkter Kontakt des Mangandioxids mit dem stark basischen Medium vermieden wird. Dieses scheint den Zusammenhalt der Partikel des EMD zu zerstören und zu einem MnO_2 mit Submikron-Partikelgröße zu führen. Sobald die Cluster von MnO_2 -Kristalliten aufgebrochen sind, wird das Submikron- MnO_2 zu einem schwer zu verarbeitenden Schlamm, der als elektrochemisch aktives Material in den Zellen nicht verwendbar ist. Um das MnO_2 wieder zu verwendbaren Partikel ausreichender Größe herzustellen ist ein schwieriger und kostspieliger Prozess aufzuwenden. Ein Inkontaktbringen von feinteiligem EMD mit einer LiOH-Lösung mit hohem pH-Wert kann ebenfalls zur Einführung von Lithium in das Kristallgitter des MnO_2 dienen, wodurch dessen Kristallstruktur zu einer Form verändert wird, die als ein kathodisch aktives Material nicht verwendbar ist.

[0014] In dem erfindungsgemäßen Verfahren hat zu Beginn das Behandeln des mit NaOH neutralisierten EMD mit Säure die Aufgabe, das ionenaustauschbare Natrium durch Wasserstoff zu ersetzen. Der Wasserstoff lässt sich dann anschließend leicht durch Lithium über kontrollierte Zugabe einer basischen Lösung einer Lithiumverbindung zu einer Aufschlammung des MnO_2 zur Erhöhung des pH-Wertes der Aufschlammung austauschen. Durch diese kontrollierte Neutralisation wird das Aufbrechen der Kristallcluster des MnO_2 auf ein Minimum herabgesetzt, das durch vorteilhafte mechanische physikalische Eigenschaften gekennzeichnet ist.

[0015] Wie vorstehend beschrieben, wird das durch saure Elektrolyse von Mangansulfat in Schwefelsäure erzeugte Gamma-Mangandioxid im typischen Fall mit wässrigem Natriumhydroxid gewaschen, um die Oberflächenazidität des EMD-Produktes zu neutralisieren. Mit dieser Neutralisation wird in das MnO_2 überwiegend an dessen Oberfläche ionenaustauschbares Natrium eingeführt. Die Menge des in dem EMD vorhandenen Na-

trium-Ions liegt in der Regel im Bereich von etwa 800 ppm bis etwa 3.000 ppm, wenn das EMD thermisch in die Beta-Form zur Verwendung in einer Lithium-Zelle überführt wird, wobei dieser Natriumgehalt von dem MnO_2 noch zurückgehalten wird. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist festgestellt worden, dass bei Verwendung in einer Lithium-Zelle das Gamma/Beta- MnO_2 vorzugsweise weniger als etwa 1.000 ppm Na und mehr bevorzugt weniger als etwa 800 ppm und am meisten bevorzugt weniger als etwa 400 ppm enthält.

[0016] Der Natriumgehalt des EMD muss daher in der Regel herabgesetzt werden.

[0017] In einer der Ausführungsformen des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird feindisperses EMD mit einer mittleren Partikelgröße im Bereich von etwa 10 bis etwa 50 μm und mit einem Natriumgehalt im Bereich von etwa 800 ppm bis etwa 3.000 ppm (nach der NaOH-Neutralisation) in einer wässrigen Säurelösung für eine ausreichende Zeitdauer aufgeschlämmt, um das ionenaustauschbare Natrium in dem EMD durch Wasserstoff zu ersetzen. EMD wird in einem Schwefelsäure-Medium erzeugt und enthält im Allgemeinen etwa 1 Gew.% Sulfat. Die Schwefelsäureaufschlämmung lässt man absetzen und entfernt die überstehende Flüssigkeit. Es kann jede starke Säure für die Säurebehandlung verwendet werden, wie beispielsweise Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Die bevorzugte Säure ist Schwefelsäure, weil sie verhältnismäßig billig ist, leicht verfügbar ist und in der Regel frei ist von nachteiligen Verunreinigungen.

[0018] Anschließend wird eine wässrige Lösung einer Lithiumverbindung allmählich in eine Aufschlämmung des säurebehandelten, ionenausgetauschten EMD eingeführt, um die Wasserstoff-Ionen gegen Lithium-Ionen auszutauschen. Die Lithiumverbindung kann jedes beliebige wasserlösliche Lithiumsalz sein, einschließlich Lithiumhydroxid, Lithiumcarboxylat, Lithiumcarbonat, Lithiumbenzoat, Lithiumsulfat, Lithiumnitrat und dergleichen. Lithiumhydroxid ist bevorzugt. In dem Maße wie das Lithium-Kation den Wasserstoff in dem MnO_2 ersetzt, nimmt die Azidität der Aufschlämmung allmählich ab. So lässt sich, wenn eine ein Lithium-Kation enthaltende alkalische Lösung eingesetzt wird, um den Wasserstoff durch Ionenaustausch zu ersetzen, der Ablauf des Ionenaustausches mühelos durch Verfolgung des pH-Wertes der Lösung überwachen. Sobald das MnO_2 bis zu einem geeigneten Grad durch Ionenaustausch behandelt ist, wird anschließend das Lithium enthaltende EMD mit deionisiertem Wasser zur Entfernung von etwaigem überschüssigem Lithiumsalz gewaschen, das auf den Partikeln zurückbleibt.

[0019] Wie vorstehend ausgeführt ist es vorteilhaft, den Natriumgehalt des MnO_2 herabzusetzen, obgleich ein Natriumgehalt in einem bestimmten Maß ohne deutliche nachteilige Auswirkungen auf die Leistung der elektrochemischen Zelle, in der das MnO_2 zum Einsatz gelangt, verwendet werden kann. Dementsprechend ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren zum Herabsetzen des Natriumgehalts bis zu einem gewünschten Wert die Verwendung von kostengünstigen, handelsreinen Qualitäten der Reagenzien, die einen gewissen Natriumgehalt enthalten können, der zuvor als Verunreinigung nicht toleriert werden konnte. Wenn beispielsweise in dem Ionenaustauschprozess Schwefelsäure und/oder Lithiumhydroxid in handelsreiner Qualität zum Einsatz gelangen, lässt sich der Umfang des Ionenaustauschs so einstellen, dass etwaiges zusätzliches Natrium, das mit den Reagenzien eingeführt wurde, kompensiert wird.

[0020] Wenn das Mangandioxid in einer primären Lithium-Zelle verwendet werden soll, muss das Gamma-EMD in die kristalline Beta-Form umgewandelt werden. Eigentlich wird das Gamma- MnO_2 lediglich teilweise umgewandelt, so dass mindestens etwa 30 Gew.% des Gamma- MnO_2 in die Beta-Form umgewandelt sind. Wie in der Fachwelt bekannt ist und beispielsweise in der gemeinschaftlich zuerkannten US-P-4 921 689 gelehrt wird, werden vorzugsweise etwa 60% bis etwa 90 Gew.% des Gamma- MnO_2 in die Beta-Form umgewandelt. Nach der thermischen Umwandlung des EMD zur Überführung des Gamma- MnO_2 in die Beta-Form kann die Kathode aus dem MnO_2 unter Anwendung konventioneller Ansatzmethoden hergestellt werden. Beispielsweise wird das umgewandelte MnO_2 mit einem leitenden Mittel, wie beispielsweise Ruß, zusammen mit einem Bindemittel, wie beispielsweise PTFE, unter Erzeugung einer Zumischung vereint und die Zumischung zu einer Kathodenstruktur geformt.

[0021] Beta-umgewandeltes MnO_2 wird typischerweise als die elektrochemisch wirksame Kathodenkomponente für elektrochemische Zellen verwendet, die einen nichtwässrigen Elektrolyten haben. Beispielsweise wird in einer Standard-Knopfzelle die MnO_2 -Zumischung zu einer Scheibenform gepresst, in einer standardmäßigen, spiralförmig gewickelten Zelle wird die Zumischung auf mindestens der einen Seite eines geeigneten Substrats aufgebracht. Das Substrat kann gegebenenfalls porös sein, was von dem speziellen Aufbau der Zelle abhängt.

[0022] Ein Typ der spiralförmig gewickelten Zelle wird erzeugt, indem der allgemein bekannte Typ der "Jelly-Roll"-Konstruktion angewendet wird, worin eine Elektrodengruppe eine Rolle einer bandähnlichen Struktur

mit alternierenden Lagen einer positiven Elektrode, eines Separators und einer negativen Elektrode aufweist, die spiralförmig gewickelt ist, um die negative Elektrode auf der Außenseite zu halten. Der Separator ist so konstruiert, dass positive und negative Elektroden gegen eine Kurzschlussbildung untereinander getrennt sind, wobei der Separator im typischen Fall ein mikroporöses Polypropylen ist. Die Zelle umfasst ein zylindrisches Gehäuse aus rostfreiem Stahl mit einem elektrisch isolierenden Teil auf der Unterseite im Inneren. Die Zelle enthält außerdem einen nichtwässrigen Elektrolyten, der ein oder mehrere Lithiumsalze aufweist, die in einem nichtwässrigen Lösemittel aufgelöst sind. Wie auf dem Gebiet bekannt ist, schließen geeignete Lithiumsalze ein: LiAsF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 sowie Mischungen davon und dergleichen, wobei geeignete nichtwässrige Lösemittel einschließen: Dimethoxyethan, Diethylcarbonat, Diethoxyethan, Dimethylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Mischungen davon und dergleichen. Die positive Elektrode ist ein beta-umgewandeltes MnO_2 , das auf ein geeignetes Substrat aufgepresst ist; die negative Elektrode ist eine Lithium-Metallfolie. Über der Elektrodengruppe an der Oberseite der Zelle wird eine Isolatorschicht angeordnet und die Oberseite mit einem Kunststoff-Dichtungsteil abgeschlossen, durch das eine positive Klemme angeordnet und mit der positiven Elektrode elektrisch verbunden ist. Die negative Elektrode befindet sich im elektrischen Kontakt mit dem Gehäuse, das als die negative Klemme dient.

[0023] In einer typischen elektrochemischen Lithium-Primärzelle vom "Knopf"-Typ dient ein Metallgehäuse als die positive Klemme, das über eine Metallkappe verfügt, das als die negative Klemme dient mit einem isolierenden und verschließenden Teil aus Kunststoff, das die Kappe gegenüber dem Gehäuse abdichtet, während die Kappe gegenüber dem Gehäuse separiert wird. Die negative Elektrode ist das Lithiummetall im elektrischen Kontakt mit der Kappe über eine Kollektorschicht. Die gepresste Scheibe aus beta-umgewandeltem Mangandioxid dient als die positive Elektrode im elektrischen Kontakt mit der Positiven Klemme des Metallgehäuses über eine weitere Kollektorschicht.

[0024] Obgleich nach der vorliegenden Erfindung festgestellt wurde, dass das beta-umgewandelte und Lithium-ausgetauschte Mangandioxid insbesondere ein verbessertes Kathodenmaterial für eine Lithium-Primärzelle ist, ist das Lithiumausgetauschte Gamma- MnO_2 (vor der thermischen Umwandlung in die beta-Form) auch als eine elektrochemisch aktive Kathodenkomponente für andere Arten von Zellen verwendbar, einschließlich solcher Zellen, bei denen ein wässriger Elektrolyt zum Einsatz gelangt, wie beispielsweise Zink-Alkali- und andere Zellen. Wie in der Fachwelt bekannt ist, weisen Zink-Alkali-Zellen ein zylindrisches Metallgehäuse auf, das an dem einen Ende geschlossen ist und an dem anderen Ende mit Hilfe einer Dichtungsanordnung verschlossen ist. Diese Zellen enthalten ein Zinkpulver-Gel als elektrochemisch aktive Anodenkomponente, Gamma- MnO_2 als die elektrochemisch aktive Kathodenkomponente und eine alkalische Kaliumhydroxid-Lösung als den Elektrolyten. Das MnO_2 befindet sich im physikalischen und gleichzeitigen elektrischen Kontakt mit der Metalldose, die die positive Klemme der Zelle darstellt, und einen Metall-Stromkollektor, der im typischen Fall als "Nagel" bezeichnet wird und sich im physikalischen und elektrischen Kontakt mit dem Gel als Zinkanode befindet und außerdem mit der Metallabschlusskappe. Die Metallabschlusskappe dient als die negative Klemme der Zelle.

[0025] Die folgenden Beispielen dienen zur Veranschaulichung der Erfindung und demonstrieren die verbesserten Eigenschaften des erfindungsgemäßen MnO_2 , wenn dieses als der Kathodenteil in einer elektrochemischen Lithium-Mangandioxid-Zelle zum Einsatz gelangt.

Beispiel 1

[0026] Es wurde Lithium-ausgetauschtes elektrolytisches Mangandioxid in der folgenden Weise hergestellt:

[0027] Es wurde eine 1 kg Portion von handelsreinem, NaOH-neutralisiertem EMD (Gamma- MnO_2) mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 50 μm und einem Gehalt von etwa 2.200 ppm Natrium in einem Kolben aufgeschlämmt, der 2 Liter 1 M Schwefelsäure enthielt. Die Aufschlämmung wurde für etwa 2 Stunden bei Umgebungstemperatur gerührt, wonach sich die EMD-Partikel aus der Suspension absetzen konnten. Die Flüssigkeit in dem Kolben wurde sodann abgesaugt. Es wurde eine frische 2 Liter Portion 1 M Schwefelsäure zugesetzt, das feste MnO_2 wiederum durch Rühren für weitere 2 Stunden aufgeschlämmt, wonach sich die Feststoffe wiederum absetzen konnten und die Flüssigkeit abgesaugt wurde. Die verbleibenden Feststoffe, säurebehandelt, wasserstoffionenausgetauscht oder als protoniertes EMD, wurden durch aufschlämmen in 3 Liter deionisiertem Wasser unter Rühren für etwa 1 Stunde gespült. Die Feststoffe ließ man sodann absetzen, die Flüssigkeit wurde abgesaugt und die Feststoffe erneut in 2 Liter frischem deionisiertem Wasser aufgeschlämmt.

[0028] Danach wurde langsam zu der Suspension unter Rühren Lithiumhydroxid zugesetzt, während der

pH-Wert der Aufschlammung überwacht wurde. Es wurden weiterhin Lithiumhydroxid portionsweise zugegeben, bis sich der pH-Wert der Aufschlammung zwischen etwa 7 und 7,5 stabilisierte. Dieser pH-Wert ist kennzeichnend dafür, dass der ionenaustauschbare Wasserstoff in dem Mangandioxid durch Lithium-Ion ausgetauscht worden ist.

[0029] Die Aufschlammung wurde sodann einer Vakuumfiltration durch eine Glasfilternutsche unterzogen und die aufgenommenen Feststoffe drei Mal gespült, indem man die Feststoffe auf der Nutsche mit 100 ml Portionen deionisiertem Wasser einer Vakuumfiltration unterzog. Die gespülten Feststoffe ließ man unter Außenbedingungen auf der Glasfilternutsche für etwa 16 Stunden trocknen, wonach sie in ein Becherglas gegeben wurden und unter Vakuum für etwa 24 Stunden bei 125°C getrocknet wurden. Das getrocknete, Lithium-ausgetauschte Gamma-MnO₂ wurde sodann teilweise in die Beta-Form durch Erhitzen bei 400°C für etwa 6 Stunden überführt, gefolgt von einem Kühlen bis herab zu Raumtemperatur über eine weitere Dauer von 6 Stunden.

[0030] Das beta-umgewandelte MnO₂ wurde sodann in einen Gegenstrom-Tellermischer gegeben, indem 90 Gew.% MnO₂, 4% Acetylenruß und 2% Graphit unter Verwendung eines Turbula-Mischers gemischt wurden, wonach 4% PTFE und Alkohol zugesetzt wurden, um eine Paste zuzubereiten. Die Paste wurde in ein Substrat aus Nickelfolie gegeben und in Form von Kathoden von 2/3 A-Lithium-Primärzellen vom "Jelly-Roll"-Typ entsprechend der vorstehenden allgemeinen Beschreibung unter Verwendung einer Lithiumfolie als das Anodenmaterial zusammengesetzt. Die Zellen wurden mit einem Elektrolyt gefüllt, der 30% Propylencarbonat und 70% Dimethoxyethan mit 0,5 Mol LiCF₃SO₃-Salz aufwies.

Vergleichsbeispiel A

[0031] In diesem Beispiel wurde das NaOH-neutralisierte EMD-Ausgangsmaterial weder säurebehandelt, gewaschen, noch wie in Beispiel 1 neutralisiert. Das nicht ausgetauschte EMD wurde direkt thermisch in die Beta-Form von MnO₂ überführt und als Kathodenmaterial in Lithium-Zellen entsprechend der Beschreibung in Beispiel 1 eingebaut.

Vergleichsbeispiel B

[0032] In der gleichen allgemeinen Form, wie sie in Beispiel 1 ausgeführt wurde, wurde eine EMD-Probe hergestellt, in der das NaOH-neutralisierte EMD mit Wasser gewaschen wurde. Das gewaschene EMD wurde sodann in die Beta-Form umgewandelt und zu Kathodenmaterial verarbeitet, das in die Zellen wie in Beispiel 1 eingebaut wurde.

Vergleichsbeispiel C

[0033] In der gleichen allgemeinen Form, wie sie in Beispiel 1 ausgeführt wurde, wurde eine EMD-Probe hergestellt, in der das säurebehandelte und gewaschene EMD mit Ca(OH)₂ anstelle von LiOH neutralisiert wurde. Das resultierende Ca-ausgetauschte Gamma-MnO₂ wurde sodann in die Beta-Form überführt und zu Kathodenmaterial für elektrochemische Zellen wie in Beispiel 1 überführt.

Vergleichsbeispiel D

[0034] In der gleichen allgemeinen Form, wie sie in Beispiel 1 ausgeführt wurde, wurde eine EMD-Probe hergestellt, in der das säurebehandelte und gewaschene EMD mit NH₄OH anstelle von LiOH neutralisiert wurde. Das resultierende, NH₄-ausgetauschte Gamma-MnO₂ wurde sodann in die Beta-Form überführt und zu Kathodenmaterial für elektrochemische Zellen wie in Beispiel 1 verarbeitet.

Vergleichsbeispiel E

[0035] In der gleichen allgemeinen Form, wie sie in Beispiel 1 ausgeführt wurde, wurde eine EMD-Probe hergestellt, in der das säurebehandelte und gewaschene EMD mit 10 N NaOH anstelle von LiOH neutralisiert wurde. Das resultierende MnO₂ wurde sodann mit erneut eingeführtem Na in die Beta-Form überführt und zu Kathodenmaterial für Zellen wie in Beispiel 1 verarbeitet.

[0036] Es wurden Proben von MnO₂ während jedes der vorstehend beschriebenen Beispiele genommen und auf Gehalt an Kation analysiert. Die Proben wurden in der Verarbeitungsstufe gezogen, nachdem das Ausgangsmaterial, NaOH-neutralisiertes EMD, säuregewaschen, baseneutralisiert und mit Wasser gewaschen worden war. Die Probe von Vergleichsbeispiel A repräsentiert unbehandeltes Ausgangs-EMD, da in diesem

Beispiel das MnO_2 keiner Säurewäsche oder Baseneutralisation unterzogen worden war. Die Probe aus Vergleichsbeispiel B wurde nach der Säurewäsche und dem Spülen mit Wasser genommen, da keine Baseneutralisation zur Anwendung gelangte. Die nachfolgende Tabelle I zeigt die Gehalte an Kation, die anhand der Analyse ermittelt wurden.

Tabelle I

Beispiel Nr.	neutralisierende Base	Na^+ in ppm	K^+ in ppm	Mg^{2+} in ppm	Ca^{2+} in ppm	Li^+ in ppm	NH_4^+ in ppm
Beispiel 1	LiOH	500	420	35,6	240	3600	220
Vergleichsbeispiel A	(keine)	1057	524	184	864	<10	<25
Vergleichsbeispiel B	(lediglich Wasserwäsche)	900	450	113	530	-	<25
Vergleichsbeispiel C	Ca(OH)_2	466	536	119	9100	-	<25
Vergleichsbeispiel D	NH_4OH	700	430	44,0	220	1,3	2500
Vergleichsbeispiel E	NaOH	4300	430	38,0	220	1,0	<25

[0037] Die entsprechend den vorstehenden Beispielen hergestellten Zellen wurden auf Ladespannung getestet. Die Zellen wurden sodann mit einem Hochgeschwindigkeits-Pulstest (1,8 A für 3 Sekunden, Rest für 7 Sekunden) bis zu einer Grenzspannung von 1,7 V entladen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengefasst.

[0038] Es wurden ferner Zellen mit einem intermittierenden Speicherregime getestet (50 Pulse 1,8 A für 3 Sekunden, 7 Sekunden Rest pro Woche mit ??? mit Speicherung bei 60°C). Diese aggressive Test bewertete die Stabilität der Batterie. Die Ergebnisse sind in Tabelle III gegeben.

Tabelle II

Hochgeschwindigkeits-Pulstest

Beispiel Nr.	neutralisierende Base	Zahl der Pulse	mittlere Spannung
Vergleichsbeispiel A	unbehandelt	590±28,0	2,04±0,018
Beispiel 1	LiOH	637±16,7	2,12±0,010
Vergleichsbeispiel B	H ₂ O	644±18,1	2,03±0,015
Vergleichsbeispiel C	Ca(OH) ₂	597±25,0	2,02±0,020
Vergleichsbeispiel D	NH ₄ OH	653±17,7	2,06±0,024
Vergleichsbeispiel E	NaOH	531±23,1	1,98±0,023

Tabelle III

Intermittierender Speicherungstest

neutralisierende Base	Beispiel Nr.	Ladespannung pro Woche					
		0	1	2	3	4	5
unbehandelt	Vergleichsbeispiel A	2,11±0,026	2,12±0,036	2,04±0,027	2,02±0,029	1,98±0,028	1,90±0,084
LiOH	Beispiel 1	2,17±0,011	2,25±0,012	2,20±0,015	2,26±0,014	2,26±0,022	2,27±0,028
H ₂ O	Vergleichsbeispiel B	2,08±0,015	2,10±0,025	2,06±0,030	2,05±0,024	2,05±0,030	2,02±0,024
Ca(OH) ₂	Vergleichsbeispiel C	2,09±0,015	2,11±0,029	2,08±0,037	2,08±0,041	2,09±0,043	2,08±0,047
NH ₄ OH	Vergleichsbeispiel D	2,07±0,028	2,08±0,022	2,04±0,026	2,08±0,027	2,09±0,026	2,08±0,019
NaOH	Vergleichsbeispiel E	2,12±0,013	2,03±0,036	1,75±0,176	versagt	versagt	versagt

[0039] Obgleich die Erfindung unter Bezugnahme auf ihre speziellen Ausführungsformen beschrieben worden ist, sind alle in der vorstehend ausgeführten Beschreibung enthaltenen oder in den beigefügten Zeichnungen gezeigten Aussagen als veranschaulichend und nicht als beschränkend auszulegen. Unter Bezugnahme auf diese Beschreibung sind für die Fachwelt zahlreiche Modifikationen der offenbarten Ausführungsformen sowie andere Ausführungsformen der Erfindung offensichtlich oder lassen sich ausführen, ohne vom Erfindungsgedanken und Geltungsbereich der Erfindung abzuweichen, die in den beigefügten Ansprüchen festgelegt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln von elektrolytischem Gamma-Mangandioxid, worin das elektrolytische Gamma-Mangandioxid hergestellt wird, indem eine Lösung von Mangansulfat einer Elektrolyse in einer Schwefelsäure-Lösung unterworfen wird, welches Verfahren umfasst:

- a) Behandeln des elektrolytischen Mangandioxids in einer Natriumhydroxid aufweisenden Lösung, um die restliche Oberflächenazidität des elektrolytischen Mangandioxids zu neutralisieren, die aus der Elektrolyse in der Schwefelsäure-Lösung resultiert,
- b) Mischen des neutralisierten elektrolytischen Mangandioxids in einer wässrigen Säurelösung, um ionenaustauschbares Natrium in dem elektrolytischen Mangandioxid durch Wasserstoff zu ersetzen und intermediäres behandeltes EMD zu erzeugen, das einen verringerten Natriumgehalt hat,
- c) Behandeln des intermediären behandelten elektrolytischen Mangandioxids mit einer wässrigen basischen Lösung, in die eine Lithiumverbindung einbezogen ist, ausgewählt aus Lithiumhydroxid, Lithiumcarboxylat, Lithiumcarbonat, Lithiumbenzoat, Lithiumsulfat, Lithiumnitrat und Mischungen davon, um den in das elektrolytische Mangandioxid in Schritt (b) eingeführten Wasserstoff durch Lithium zu ersetzen und ein elektrolytisches Mangandioxid-Produkt zu erzeugen, das Lithium enthält, worin der Natriumgehalt des behandelten elektrolytischen Mangandioxids kleiner ist als 1.000 ppm; und
- d) Wärmebehandlung des Lithium enthaltenden Mangandioxids bei einer Temperatur von mindestens 350°C für eine ausreichende Zeitdauer, um mindestens 30 Gew.% des Mangandioxids von der Gamma-Form in die Beta-Form umzuwandeln.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Lithiumverbindung ausgewählt ist aus Lithiumhydroxid, Lithiumcarboxylat, Lithiumcarbonat, Lithiumbenzoat, Lithiumsulfat, Lithiumnitrat und Mischungen davon.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die wässrige basische Lösung Lithiumhydroxid aufweist.

4. Elektrochemische Zelle, aufweisend eine Lithium-Anode, einen Elektrolyten und eine Kathode, die aus Mangandioxid erzeugt ist, das mit Hilfe des Verfahrens nach einem der vorgenannten Ansprüche hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen