

(19)



REPUBLIKA SLOVENIJA
MINISTRSTVO ZA GOSPODARSTVO

URAD RS ZA INTELEKTUALNO LASTNINO

(10) **SI 23155 A**

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: **200900248**

(51) Int. Cl. (2011.01)

(22) Datum prijave: **16.09.2009**

H01M 4/00

(45) Datum objave: **31.03.2011**

(72) Izumitelji: **BELE Marjan, 1000 Ljubljana, SI;**
DOMINKO Robert, 1270 Litija, SI;
VIDAL-ABRACA GARRIDO Candela, 14004 Cordoba, ES;
PIVKO Maja, 1000 Ljubljana, SI;
GABERŠČEK Miran, 1230 Domčale, SI

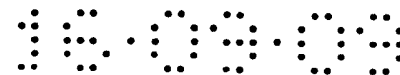
(73) Imetnik: **Kemijski inštitut,**
Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, SI

(74) Zastopnik: **ITEM d.o.o., Zastopniška pisarna za patente in blagovne znamke, Resljeva 16, 1000 Ljubljana, SI**

(54) **KATODNI MATERIALI ZA LITIJEVE IONSKE AKUMULATORJE NA OSNOVI LITIJIRANIH VANADIJ OKSIDNIH SPOJIN**

(57) Izum se nanaša nove aktivne katodne materiale, na njihovo uporabo in postopek priprave aktivnih elektrodnih materialov na področju litijevih ionskih akumulatorjev na osnovi litij vanadijevega oksida stabiliziranih s titanom ali aluminijem, ki imajo plastovito strukturo. Aktivni elektrodni materiali imajo splošno kemijsko formulo Li_xVMO_4 , kjer je tipično $x = 2$ in M je prednostno titan ali aluminij. Izum opisuje uporabno elektrokemijsko aktivnost Li_2VTiO_4 in Li_2VAIO_4 spojin s plastovito strukturo v litijevih ionskih akumulatorjih kot katodni material, kjer je mogoče reverzibilno izkoriščati elektrokemijsko energijo shranjeno v omenjenih spojinah v potencialnem

oknu od 1 - 4.6 V glede na kovinski litij. Izum se nanaša na postopek priprave omenjenih spojin, ki temelji na homogenizaciji litijevega, vanadijevega in titanovega oziroma aluminijevega prekursorja v vodnem ali nevodnem mediju ob prisotnosti organskih kislin in/ali neionskih dispergatorjev. Dobljeno disperzijo prekursorjev po homogenizaciji posušimo in jo termično obdelamo v inertni ali redukcijski atmosferi. Produkt so delci s kemijsko sestavo Li_xVMO_4 prednostno obdani z elektronsko prevodno fazo katerih difrakcijski ukloni po rentgenski praškovni analizi ustrezajo plastoviti strukturi.



KATODNI MATERIALI ZA LITIJEVE IONSKE AKUMULATORJE NA OSNOVI LITIJRANIH VANADIJ OKSIDNIH SPOJIN

PODROČJE IZUMA:

Predmet izuma so katodni materiali za litijeve ionske akumulatorje na osnovi vanadij oksidnih spojin s plastovito strukturo in stabilizirane s titanom ali aluminijem. Spojine po izumu so aktivni elektrodni materiali, ki temeljijo na strukturi NaCl in imajo splošno kemijsko formulo Li_xVMO_4 , kjer je tipično $x=2$ in M neprehodna kovina oziroma mešanica neprehodnih kovin z oksidacijskim stanjem +3 ali +4.

Predloženi izum je s področja kemije, specifično s področja shranjevanja električne energije na osnovi reverzibilnih redoks reakcij. Nanaša se na uporabo spojin na osnovi litij vanadij oksida stabiliziranih s titanom ali aluminijem v litijevih ionskih akumulatorjih, ki izkazujejo aktivnost v potencialnem oknu od 1V do 4.6V glede na potenical kovinskega litija.

STANJE TEHNIKE

Katodni materiali za litijeve ionske akumulatorje so tipično plastoviti oksidi prehodnih kovin s kemijsko formulo LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), katerih uporabnost je omejena z bodisi količino izgrajenega litija v primeru LiCoO_2 , s težavno sintezo v primeru LiNiO_2 ali z elektrokemijsko nestabilnostjo plastovitega oksida v primeru LiMnO_2 . V zadnjem času se vse več raziskav usmerja v odkritje novih katodnih materialov na osnovi polianionske strukture XO_4^{n-} , kjer je $X=\text{S}, \text{P}, \text{As}, \text{Mo}$ ali W , na primer LiFePO_4 , in materialov s spinelno strukturo (LiMn_2O_4) z enim samim namenom, povečati energijsko gostoto litijevih ionskih akumulatorjev. Spinelna struktura omogoča tudi uporabo mešanic različnih kationov z oksidacijskim stanjem +3 in +4. Tako so v literaturi že poznani primeri, ko so sintetizirali LiVTiO_4 spojino s spinelno stukturo, to je oksidna struktura je prepletne v 3D mreži z razliko od plastnih spojin kjer je oksidna mreža perpletena v 2D mreži; predstavljeno v članku *J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer (2003), Electrochemical insertion properties of lithium vanadium titanate, LiVTiO4: Solid State Ionics, volume 167, pages 413-418* in jo uporabili kot aktivni material v litijevih ionskih akumulatorjih. V literaturi so pozani tudi primeri družine katodnih materialov za litijeve ionske akumulatorje s plastovito strukturo Li_2MTiO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$). Sinteza in elektrokemijska

karakterizacija sta opisani v naslednjih člankih: *L. Sebastian, J. Gopalakrishnan, Li_2MTiO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$): New cation-disordered rocksalt oxides exhibiting oxidative deintercalation of lithium, Synthesis of an ordered $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$ JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY 172 (1): 171-177 APR 2003* ter v *M. Kůzma, R. Dominko, A. Meden, D. Makovec, M. Bele, J. Jamnik, M. Gaberšček. Electrochemical activity of $\text{Li}_2\text{FeTiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{MnTiO}_4$ as potential active materials for Li ion batteries: a comparison with $\text{Li}_2\text{NiTiO}_4$. JOURNAL OF POWER SOURCES, 2009, 189, 81-88*). Primeri uporabe čistih litijevih vanadijevih oksidov s plastovito strukturo kot aktivnega katodnega materiala za litijeve ionske akumulatorje v literaturi niso poznani.

TEHNIČNI PROBLEM

Eden od ciljev priprave sodobnih materialov za litijeve ionske akumulatorje je doseči čim višjo energijsko gostoto teh materialov, to je več kot 150 mAh/g, pri čemer morajo biti novi materiali poceni, široko dostopni in naravi neškodljivi. Spojine na osnovi vanadija, titana in aluminija zadovoljujejo omejitve glede dostopnosti in okoljske sprejemljivosti, višjo energijsko gostoto pa lahko dosežemo samo v primeru, ko imamo višjo specifično kapaciteto. Katodni materiali, ki so trenutno v uporabi v litijevih ionskih akumulatorjih imajo specifično kapaciteto do 140 mAh/g, nekateri znani laboratorijski materiali pa kažejo praktično kapaciteto od 150-180 mAh/g. V zadnjem času se omenjajo tudi materiali kot $\text{Li}_2\text{TmTiO}_4$ in $\text{Li}_2\text{TmSiO}_4$, pri čemer je $\text{Tm} = \text{Mn, Fe, Ni, Co}$, katerih teoretična kapaciteta je nad 300 mAh/g, vendar je njihova uporabnost omejena zaradi težavne sinteze, neobstoynosti na zraku ali zaradi zelo nizke specifične prevodnosti.

Rešitev tega problema predstavljajo aktivni elektrodni materiali za litijeve ionske akumulatorje s plastovito strukturo, imenovane NaCl tip strukture, ki imajo kemijsko formulo Li_xVMO_4 , kjer je $x = 0.1 - 3$ in M je neprehodna kovina oziroma mešanica neprehodnih kovin z oksidacijskim stanjem +3 ali +4. Velike zaloge vanadija omogočajo njegovo dostopnost, litijiran vanadijev oksid je okolju sprejemljiv in v strukturi, kjer z neprehodno kovino z oksidacijskim stanjem +3 ali +4 tvori plastno strukturo, ki lahko gosti več kot en litij na enoto kemijske formule, imamo združene vse lastnosti za potencialen katodni material za litijeve ionske akumulatorje. Po izumu sta predlagana naslednja dva, do sedaj nepoznana, aktivna elektrodna materiala na osnovi litijiranega vanadijevega oksida, Li_2VTiO_4 in Li_2VAlO_4 , ki izkazujeta odlično elektrokemijsko aktivnost v litijevih ionskih akumulatorjih. Po izumu predlagane aktivne

elektrodne materiale pripravimo iz izhodiščnih prekurzorjev TiO_2 , V_2O_5 , Al_2O_3 in LiOH , ki so raztopljeni ali dispergirani v vodnem ali organskem mediju v prisotnosti organskih kislin in/ali disepargatorjev.

OPIS REŠITVE PROBLEMA

Izum bo opisan s skicami in z izvedbenimi primeri, ki prikazujejo:

Skica 1: a) praškovni rentgenski difraktogram materiala na osnovi Li_2VTiO_4 , narejenega po izvedbenem primeru A. Praškovni difraktogram kaže, da v materialu prevladuje kristalinična spojina Li_2VTiO_4 , ki kristalizira v prostorski skupini $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ in b) praškovni rentgenski difraktogram materiala na osnovi Li_2VAlO_4 , narejenega po izvedbenem primeru C. Praškovni difraktogram kaže, da v materialu prevladuje kristalinična spojina Li_2VAlO_4 , ki kristalizira v prostorski skupini $\text{R}\bar{3}\text{m}$.

Skica 2: Potek polnilno praznilnih krivulj v prvih 24 ciklih za material na osnovi Li_2VTiO_4 v potencialnem oknu od 2V - 4.2V glede na kovinski litij, ki je bil narejen po izvedbenem primeru A. Gostota toka je znašala 15.2 mA/g aktivnega materiala.

Skica 3: Potek polnilno praznilnih krivulj v prvih 9 ciklih za material na osnovi Li_2VTiO_4 v potencialnem oknu od 1V - 4.4V glede na kovinski litij, ki je bil narejen po izvedbenem primeru A. Gostota toka je znašala 15.2 mA/g aktivnega materiala.

Skica 4: Potek polnilno praznilnih krivulj v prvih 12 ciklih za material na osnovi Li_2VAlO_4 v potencialnem oknu od 2V - 4.1V glede na kovinski litij, ki je bil narejen po izvedbenem primeru C. Gostota toka je znašala 15.2 mA/g aktivnega materiala.

Skica 5: Reverzibilna kapaciteta Li_2VTiO_4 v potencialnem oknu od 1V - 4.4V (kvadrati), reverzibilna kapaciteta Li_2VTiO_4 v potencialnem oknu od 2V - 4.2V (krogi) in reverzibilna kapaciteta Li_2VAlO_4 v potencialnem oknu od 2V - 4.1V (trikotniki) v odvisnosti od cikla delovanja.

Bistvena novost predlaganih katodnih materialov, glede na dosedanje znane aktivne materiale za litijeve ionske akumulatorje, je uporaba spojin na osnovi litijiranih vanadijevih oksidov s plastovito strukturo, ki temelji na strukturi NaCl in ima kemijsko formulo Li_xVMO_4 , kjer je $x = 0.1 - 3$ in M je neprehodna kovina oziroma mešanica neprehodnih kovin z oksidacijskim stanjem +3 ali +4. Po izumu sta neprehodni kovini lahko titan ali aluminij in zapis novih aktivnih materialov za litijeve ionske akumulatorje s kemijsko formulo je sledeč: Li_xVTiO_4 oz. Li_xVAlO_4 , kjer je x lahko v mejah od 1 do 3, prednostno $x=2$. Predlagani novi katodni materiali po izumu prikazujejo znatno elektroaktivnost (do dvakrat višjo, glede na do sedaj uporabljene materiale v litijevih ionskih akumulatorjih), pri čemer znatna elektroaktivnost pomeni, da iz teh materialov lahko izkoriščamo kapaciteto vsaj 150 mAh/g ali več. Po izumu predlagane katodne materiale pripravimo iz izhodiščnih prekurzorjev TiO_2 , V_2O_5 , Al_2O_3 in LiOH , ki jih raztopimo ali dispergiramo v vodnem ali organskem mediju v prisotnosti organskih kislin in/ali dispergatorjev. Izhodiščni materiali so v obliki prahov z velikostjo delcev od 5 nm do 0.5 μm . Koncentracija prekurzorjev se giblje od 10g – 100g delcev na liter tekočine, v kateri delce dispergiramo ali raztopimo. Dispergiranje in raztapljanje delcev poteka s pomočjo mešal kot so magnetno mešalo, sidrasto mešao, propellersko mešalo in turbo mešalo med tem ko dispergiranje poteka s pomočjo ultrazvoka ali s stresanjem. Tekočina je tipično mešanica organskih topil in vode, pri čemer je razmerje med organskimi topili in vodo v odvisnosti od uporabljenih prekurzorjev in organskih kislin ter dispergatorjev. Uporabljene organske kisline pri pripravi disperzije so tipično iz družine organskih kislin z nizkim številom C atomov in možnostjo več karboksilnih skupin na molekulo kot npr. citronska kislina, oksalna kislina, oleinska kislina. Koncentracija organskih kislin v nastali disperziji je do 500g na liter disperzije. Uporabljeni dispergatorji so tipično iz družine neionskih dispergatorjev kot so Brij56, Tween 80, Pluronic 123. Koncentracija dispergatorjev v nastali disperziji je s koncentracijo od 0.001 mol/l do 10 mol/l. Nastale disperzije posušimo pri temperaturi od 25°C do 100°C ali pa jih sušimo pod v zamrznjenem stanju pod superkritičnimi pogoji nato jih zdrobimo s pomočjo terilnice ali mlina in jih toplotno obdelamo pri temperaturi višji od 500°C v inertni (dušik, argon, ksenon, helij) ali v redukcijski atmosferi (mešanica omenjenih plinov z vodikom). Segrevalni čas je od 1°C/min do 20°C/min in zadrževalni čas v peči je od 1 minute do 100 ur. Po končani temperaturni obdelavi pripravljene katodne materiale shranimo v inertni atmosferi (v komori z argonom, kjer je vsebnost vode pod 10ppm) ali v vakuumsko pakirani embalaži. Predlagani katodni materiali se lahko uporabljajo za shranjevanje električne energije v litijevih ionskih akumulatorjih kot materiali za pozitivno elektrodo. Za pripravo elektrod je

potrebno uporabiti poleg sintetiziranih aktivnih delcev tudi dodatke primerne veziva in elektronskega prevodnika. Kot tipično vezivo lahko uporabimo politetrafluoro etilen, poliviniliden fluorid, poliimid, etilen-propilen-dien-terpolimer, celuloza, želatina in podobne polimere in kot tipične elektronske prevodnike lahko uporabimo saje, grafit, kovinske delce ali elektronsko prevodne polimere. Delež veziva v kočni formulaciji elektrode je od 2 ut.% do 40 ut.% in delež elektronskega prevodnika je od 2 ut.% do 20 ut.%. Debelina elektrode je od 10 mikrometrov do 500 mikrometrov in gostota nanosa je od 2mg/cm^2 do 50mg/cm^2 . Tako pripravljena pozitivna elektroda se lahko uporabi kot aktivna elektroda v litijevih baterijah ali litijevih akumulatorjih.

Sinteza aktivnega katodnega materiala

Rentgenska praškovna difraktograma, ki sta prikazana na skici 1 predstavljata strukturi v katerih kristalizirajo plastoviti aktivni elektrodni materiali za litijeve ionske akumulatorje s splošno kemijsko formulo Li_xVMO_4 . Difraktograma sta indeksirana z Millerjevimi indici, ki predstavljajo ravnine, kjer je izpolnjen pogoj uklona rentgenskih žarkov za omenjene strukture. Sintezni poti, kako pripravimo plastovite litijirane okside na osnovi vanadija in titana oz. aluminija je več, potrebno je zagotoviti majhne delce, ki bodo zagotavljali kratke difuzijske poti za litij po strukturi in prisotnost elektronskega prevodnika (preferenčno amorfnega ogljika), ki zagotavlja dobro ožičenje katodnega materiala.

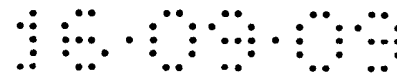
Opis priprave elektrod:

Elektrodni kompozit na osnovi aktivnih elektrodnih materialov za litijeve ionske akumulatorje s splošno kemijsko formulo Li_xVMO_4 uporabimo za pripravo pozitivne elektrode. Elektrode pripravimo s homogenizacijo aktivnega materiala z elektronsko prevodnimi sajami in vezivom ter homogeno suspenzijo naneseemo po površini aluminijevega tokovnega nosilca. Tipičen nanos aktivnega materiala na aluminijev tokovni nosilec je $1\text{-}5\text{ mg/cm}^2$.

Opis rešitve z izvedbenimi primeri:

Izvedbeni primer A:

Postopek priprave Li_2VTiO_4 kot aktivnega elektrodnega materiala za katodo za litijeve ionske akumulatorje s pomočjo organskih kislin je naslednji:



- a) Izhajamo iz titanovega dioksida, litijevega hidroksida in vanadij pentoksida.
- b) Pripravimo koloidno raztopino 0,002 - 0,02 mol titanovega dioksida v 9,7 - 97 mL miliQ vode. Vse skupaj dispergiramo v ultrazvočni kopeli približno 2 uri. Dobljeni koloidni raztopini titanovega dioksida dodamo 0,004 - 0,04 mol litijevega hidroksida ter dispergiramo še eno uro, da se litijev hidroksid raztopi.
- c) Posebej raztopimo 0,0 - 0,12 mol oksalne kisline in 0,0 - 0,12 mol citronske kisline v 9,5 - 95 mL miliQ vode na 60°C v katero dodamo 0.01 mol vanadijevega pentoksida in mešamo čez noč.
- d) Raztopini, ohlajeni na sobno temperaturo, pod točkama (b) in (c) zmešamo. Mešanico posušimo na rotavaporju na 60°C do viskozne tekočine, ki jo nadalje posušimo v sušilniku na 60°C čez noč do prahu ali pa jo posušimo v vakuumu.
- e) Dobljeni prah drobimo v ahatni terilnici 10 minut. Nato ga damo v peč in ga segrevamo v Ar atmosferi po izbranem temperaturnem programu: hitrost segrevanja in ohlajanja je 1 - 20°C/min, maksimalna temperatura je 950°C. Čas žganja znaša med 1 minuto in 100 h. Material po žganju takoj prenesemo v suho komoro z vsebnostjo vode in kisika pod 10 ppm.
- f) Dobljeni material ovrednotimo z rentgensko praškovno analizo, če difraktogram ustreza zahtevani strukturi.
- g) Dobljeni material uporabimo za pripravo katode, primerne za elektrokemijska testiranja.

Molsko razmerje ionov Li:V:Ti v končni spojini je $2 \pm X:1 \pm X:1 \pm X$.

Izvedbeni primer B:

Postopek priprave Li_2VTiO_4 kot aktivnega elektrodnega materiala za katodo za litijeve ionske akumulatore s pomočjo neionskih dispergatorjev je naslednji:

- a) Izhajamo iz titanovega dioksida, litijevega hidroksida in vanadij pentoksida.
- b) Pripravimo koloidno raztopino 0,002 - 0,02 mol titanovega dioksida v 9,7 - 97 mL miliQ vode. Vse skupaj dispergiramo v ultrazvočni kopeli približno 2 uri. Dobljeni koloidni raztopini titanovega dioksida dodamo 0,004 - 0,04 mol litijevega hidroksida ter dispergiramo še eno uro, da se litijev hidroksid raztopi. Nato dodamo od 50 ml do

500 ml organskega topila v katerem je raztopljen neionski dispergator in vse skupaj homogeniziramo v ultrazvočni kopeli eno uro.

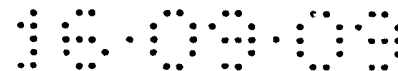
- c) Posebej raztopimo 0,0 - 0,12 mol oksalne kisline in 0,0 - 0,12 mol citronske kisline v 9,5 - 95 mL miliQ vode na 60°C v katero dodamo od 0.001 - 0.01 mol vanadijevega pentoksida in mešamo čez noč. Nato dodamo od 50 ml do 500 ml organskega topila v katerem je raztopljen neionski dispergator s koncentracijo od 0.001 mol/l do 10 mol/l in vse skupaj homogeniziramo v ultrazvočni kopeli eno uro.
- d) Raztopini, ohlajeni na sobno temperaturo, pod točkama (b) in (c) zmešamo. Mešanico posušimo na rotavaporju na 60°C do viskozne tekočine, ki jo nadalje posušimo v sušilniku na 60°C čez noč do prahu ali pa jo posušimo v vakuumu.
- e) Dobljeni prah drobimo v ahatni terilnici 10 minut. Nato ga damo v peč in ga segrevamo v Ar atmosferi po izbranem temperaturnem programu: hitrost segrevanja in ohlajanja je 1 - 20°C/min, maksimalna temperatura je 950°C. Čas žganja znaša med 1 minuto in 100 h. Material po žganju takoj prenesemo v suho komoro z vsebnostjo vode in kisika pod 10 ppm.
- f) Dobljeni material ovrednotimo z rentgensko praškovno analizo, če difraktogram ustreza zahtevani strukturi.
- g) Dobljeni material uporabimo za pripravo katode, primerne za elektrokemijska testiranja.

Molsko razmerje ionov Li:V:Ti v končni spojini je $2 \pm X:1 \pm X:1 \pm X$.

Izvedbeni primer C:

Postopek priprave Li_2VAlO_4 kot aktivnega elektrodnega materiala za katodo za litijeve ionske akumulatorje s pomočjo organskih kislin je naslednji:

- a) Izhajamo iz aluminijev oksida (Al_2O_3), litijevega hidroksida in vanadij pentoksida (V_2O_5).
- b) Pripravimo raztopimo 0,0 - 0,12 mol oksalne kisline in 0,0 - 0,12 mol citronske kisline v 10 - 100 mL miliQ vode na 60°C v katero dodamo 0.01 mol vanadijevega pentoksida in mešamo čez noč.
- c) Posebej raztopimo 0,004 - 0,04 mol litijevega hidroksida v 10 - 100 mL miliQ vode.



- d) Dobljeni raztopini pod točko (b) dodamo 0,002 - 0,02 mol aluminijevega oksida in vse skupaj dispergiramo v ultrazvočni kopeli približno 2 uri.
- e) Dobljeni koloidni raztopini aluminijevega oksida pod točko (d) dodamo raztopino litijevega hidroksida pod točko (c).
- f) Dobljeno suspenzijo posušimo na rotavaporju na 60°C do prahu.
- g) Dobljeni prah nato drobimo v ahatni terilnici 10 minut. Nato ga damo v peč in ga segrevamo v Ar atmosferi po izbranem temperaturnem programu: hitrost segrevanja in ohlajanja je 1 - 20°C/min, maksimalna temperatura je 950°C. Čas žganja znaša med 1 minuto in 100 h. Material po žganju takoj prenesemo v suho komoro z vsebnostjo vode in kisika pod 10 ppm.
- h) Dobljeni material ovrednotimo z rentgensko praškovno analizo, če difraktogram ustreza zahtevani strukturi.
- i) Dobljeni material uporabimo za pripravo katode, primerne za elektrokemijska testiranja.

Molsko razmerje ionov Li:V:Al v končni spojini je $2 \pm X:1 \pm X:1 \pm X$.

Izvedbeni primer D:

Sestavljanje akumulatorja

Delovno elektrodo površine 2cm^2 , na kateri je od 3-5 mg elektrodnega kompozita na osnovi aktivnega elektrodnega materiala za litijeve ionske akumulatorje s plastovito kemijsko strukturo, ki temelji na strukturi NaCl in ima splošno kemijsko formulo Li_xVMO_4 , namočimo v aprotični elektrolit (tipično 1 M raztopina LiPF_6 v mešanici etilenkarbonata in dimetilkarbonata). Kot negativno elektrodo vzamemo elektrodo iz kovinskega litija, grafita ali podobnega anodnega aktivnega materiala za litijeve ionske akumulatorje. Elektrodi, ki ju sestavimo v aktivni elektrokemijski člen, sta ločeni s tipičnim separatorjem za litijeve baterije, ki je prepusten za litijeve ione. Elektrokemijski člen vgradimo v akumulatorsko ohišje, ki je vnaprej pripravljeno, v suhi komori (atmosfera argona z vsebnostjo vode $< 1\text{ppm}$ (1mg/L)). Tako pripravljen akumulator nato uporabimo za test njegove kapacitete in reverzibilnosti.

Testiranje akumulatorja

Tokovna vodila pripravljenega akumulatorja pripnemo na kable instrumenta, ki omogoča uporabo različnih vrednosti konstantnega električnega toka in hkratno merjenje spremembe napetosti akumulatorja s časom. Napetostno območje delovanja akumulatorja je omejeno pri

oksidaciji z napetostjo od 4 V glede na kovinski litij do 4.6 V glede na kovinski litij in pri redukciji z napetostjo od 1 V glede na kovinski litij do 2 V glede na kovinski litij. Kapaciteto akumulatorja izračunamo iz pretečene elektrenine, ki jo normaliziramo z maso elektrodnega kompozita.

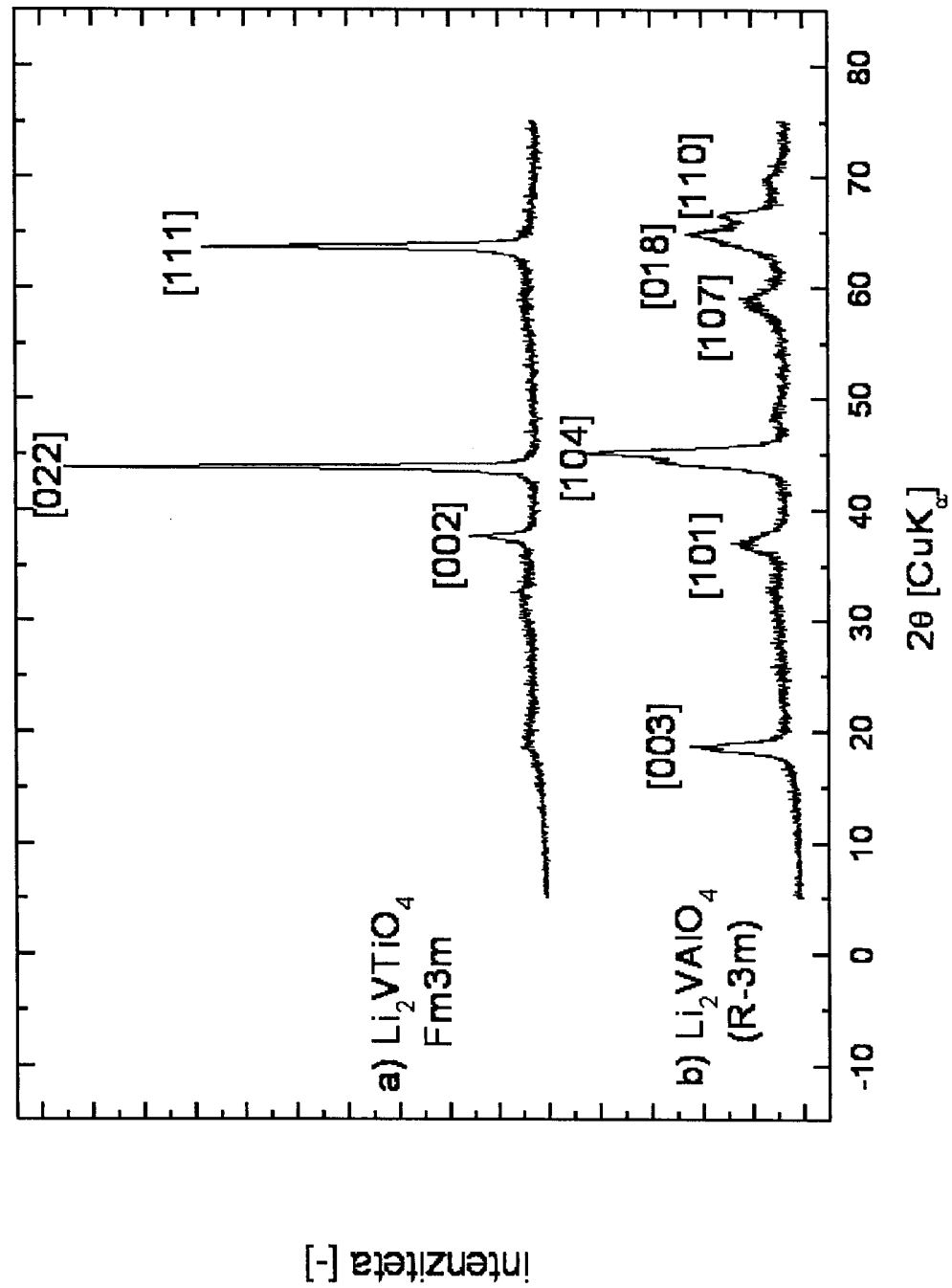
PATENTNI ZAHTEVKI:

- 1) Katodni material za litijeve ionske akumulatorje na osnovi litijiranih vanadij oksidnih spojin označen s tem, da ima plastovito strukturo, ki temelji na strukturi NaCl in ima kemijsko formulo Li_xVMO_4 , kjer je $x = 0.1 - 3$ in M je neprehodna kovina oziroma mešanica neprehodnih kovin z oksidacijskim stanjem +3 ali +4.
- 2) Katodni material po zahtevku 1, **označen s tem**, da je neprehodna kovina titan ali aluminij.
- 3) Katodni material po zahtevku 1, **označen s tem**, da ga je mogoče zapisati s kemijsko formulo kot Li_xVTiO_4 .
- 4) Katodni material po zahtevku 3, **označen s tem**, da je x večji od 1 in manjši od 3.
- 5) Katodni material po zahtevku 3, **označen s tem**, da je $x = 2$.
- 6) Katodni material po zahtevku 1, **označen s tem**, da ga je mogoče zapisati s kemijsko formulo kot Li_xVAlO_4 .
- 7) Katodni material po zahtevku 6, **označen s tem**, da je x večji od 1 in manjši oziroma enak 3.
- 8) Katodni material po zahtevku 6, **označen s tem**, da je $x = 2$.
- 9) Katodni material po zahtevkih 1-8, **označen s tem**, litijeva baterija ali akumulator s pozitivno elektrodo iz navedenih materialov lahko zagotovi kapaciteto vsaj 150 mAh/g.
- 10) Postopek priprave katodnih materialov po zahtevkih 1-9, **označen s tem**, da so izhodiščni prekursorji TiO_2 , V_2O_5 , Al_2O_3 in LiOH raztopljeni ali dispergirani v vodnem ali organskem mediju v prisotnosti organskih kislin in/ali disepergatorjev.
- 11) Postopek po zahtevku 10, **označen s tem**, da so uporabljene organske kisline iz družine organskih kislin z nizkim številom C atomov in možnostjo več karboksilnih skupin na molekulo kot npr. citronska kislina, oksalna kislina, oleinska kislina in da so uporabljeni disepergatorji iz družine neionskih disepergatorjev kot Brij56, Tween 80, Pluronic 123.
- 12) Aktiven elektrodni material po zahtevkih 1-9, sintetiziran po zahtevkih 10 - 11 **označen s tem**, da se uporablja za shranjevanje električne energije v litijevih ionskih akumulatorjih.
- 13) Katodni material po zahtevku 12, **označen s tem**, da je lahko, ob dodatku primerne veziva in elektronskega prevodnika, uporabljen kot elektrokemijsko aktivna pozitivna elektroda v litijevih baterijah ali akumulatorjih.

- 14) Pozitivna elektroda po zahtevku 13, **označena s tem**, da je vezivo politetrafluoro etilen, poliviniliden fluorid, poliimid, etilen-propilen-dien-terpolimer in podobni polimeri.
- 15) Pozitivna elektroda po zahtevku 13, **označena s tem**, da so elektronski prevodnik saje, grafit, kovinski delci ali elektronsko prevodni polimer.
- 16) Litijeva baterija ali akumulator , **označen s tem**, da je pozitivna elektroda narejena po zahtevkih 1-15.

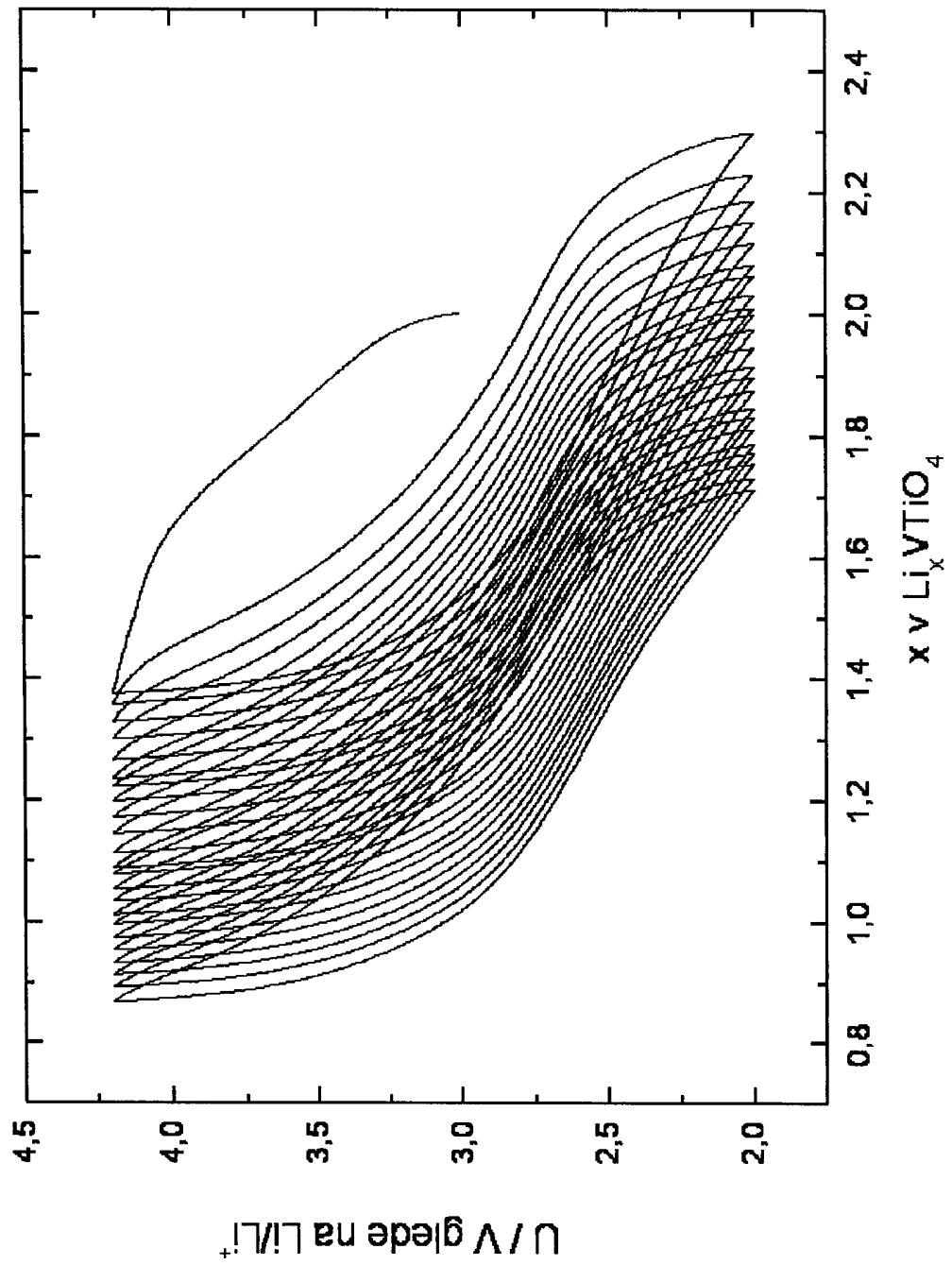
1/5

Skica 1:



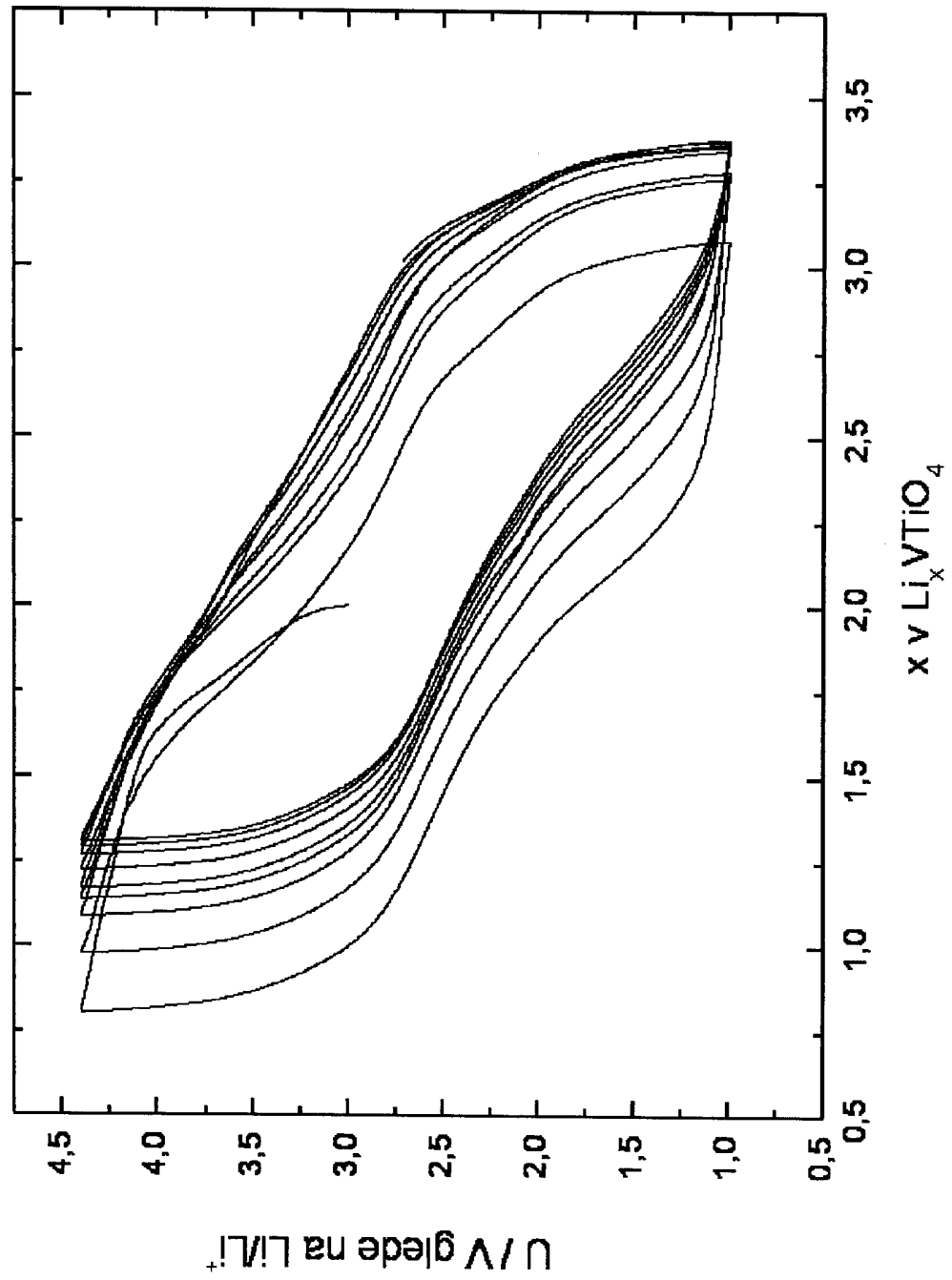
2/5

Skica 2:



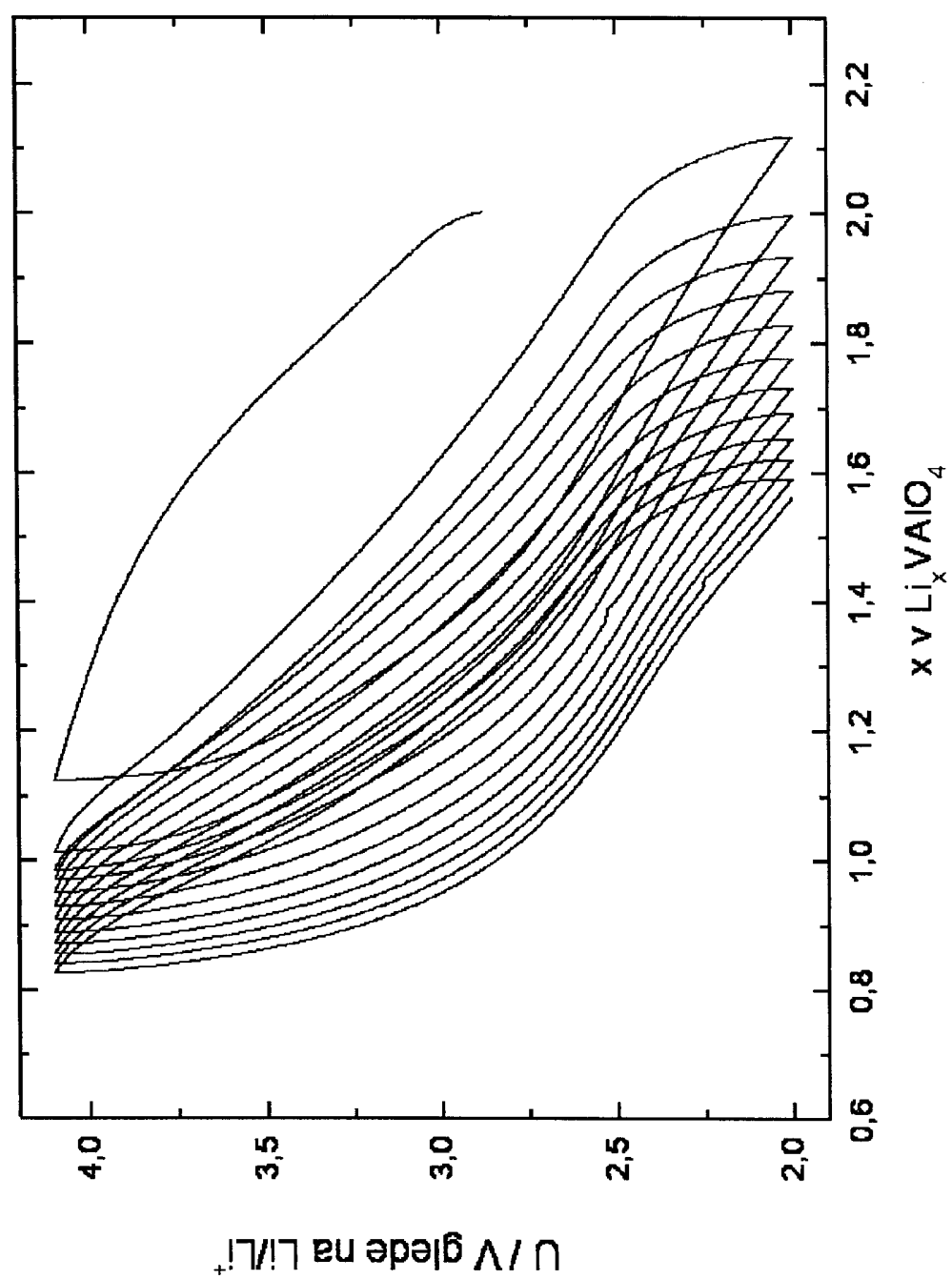
3/5

Skica 3:



4/5

Skica 4:



5/5

Skica 5:

