

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

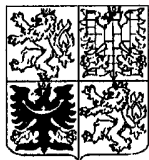
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3403-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLového
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **16. 04. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.04.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/19515630**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 05. 98**
(Věstník č. 5/98)

(86) PCT číslo: **PCT/EP96/01592**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 96/34423**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

H 01 M 10/40
H 01 M 4/50
C 01 G 45/00

(71) Přihlášovatel:

VARTA BATTERIE AKTIENGESSELLSCHAFT,
Hannover, DE;

(72) Původce:

Praas Hans Walter, Kelkheim, DE;
Kemmler-Sack Sibylle, Tübingen, DE;
Endres Peter, Rottenburg, DE;

(74) Zástupce:

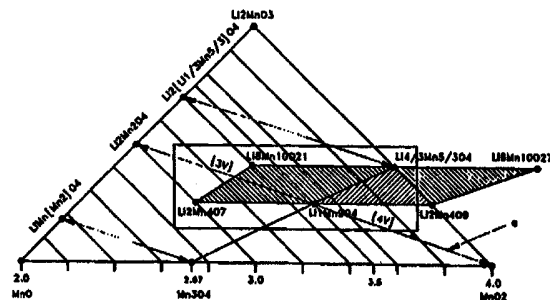
Hořejš Milan Dr. Ing., Národní 32, Praha 1,
10100;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Elektrochemický lithiový sekundární
prvek**

(57) Anotace:

Jako vhodný katodový materiál pro elektrochemické lithiové sekundární články jsou popsány kyslíkově deficientní spinely $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$, kde $0.033 \leq x \leq 0.5$ a $0.01 \leq \delta \leq 0.5$. Jejich oblast existence ve fázovém diagramu, který se rozkládá mezi vrcholy představovanými MnO , MnO_2 a Li_2MnO_3 , pro reprezentaci fázových vztahů mezi spinely kysličníků manganu a lithia, se rozkládá v oblasti, která je určena čtyřmi vrcholy LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_8\text{Mn}_{10}\text{O}_{21}$ a $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_5/3\text{O}_4$ s výjimkou sloučenin, které leží na spojnici LiMn_2O_4 - $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_5/3\text{O}_4$ a s výjimkou sloučenin, které leží na spojnici LiMn_2O_4 - $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_7$. Spinely jsou vyrobeny modifikovaným keramickým procesem se směsí výchozích složek obsahujících mangan, jejichž reakční produkt je redukován vypalováním v Ar/H_2 atmosféře. Lithiová komponenta x může být částečně nebo úplně nahrazena cizím monovalentním nebo multivalentním kationtem zvoleným ze souboru Co, Mg, Zn, Ni, Ca, Bi, Ti, V, Rh nebo Cu.



Elektrochemický lithiový sekundární prvek

Oblast techniky

Vynález se týká elektrochemického lithiového sekundárního článku, který má negativní elektrodu obsahující lithium jako aktivní materiál, pozitivní elektrodu obsahující spinel oxidu lithia a manganu jako aktivní materiál a bezvodý elektrolyt.

Oblast použití vynálezu proto zahrnuje všechny sekundární články, jejichž negativní elektroda je tvořena kovovým lithiem, lithiovou slitinou nebo uhlíkovým materiálem schopným Li interkalace.

Dosavadní stav techniky

Důležitost spinelů oxidů lithia a manganu pro vývoj nových nabíjecích bateriových systémů vyplývá z řady patentových publikací, například US-PS 4507371, UP-PS 4828834, US-PS 4904552, US-PS 5240794. Představitelé těchto skupin sloučenin, které jsou obzvláště vhodné jako aktivní elektrodový materiál, krystalizují ve spinelové mřížce s těsným kubickým uspořádáním kyslíkových atomů, například LiMn_2O_4 a $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$. Extrakcí Li z LiMn_2O_4 zředěnou minerální kyselinou (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HNO_3 , HClO_4 nebo HCl) nebo dokonce elektrochemickými prostředky způsobí vznik $\lambda\text{-MnO}_2$. Posledně jmenovaná sloučenina má defektní spinelovou strukturu s redukovanou mřížkovou konstantou.

Další komponenty jako jsou LiMnO_2 mají oktaedrálně deformovanou mřížku kuchyňské soli. V Li_2MnO_3 tvoří kyslíkové atomy těsné kubické uspořádání s ionty Li^+ a Mn^{4+} distribuovanými přes oktaedrální díry alternující posloupnosti vrstev.

Zmíněné sloučeniny LiMn_2O_4 a $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ jsou stechiometrické spinely (německý Offenlegungsschrift 4119944). LiMn_2O_4 , které je již často používáno jako katoda v dobíjitelných člancích a bateriích je vyráběno reakcí lithiové soli nebo hydroxidu lithného s oxidem manganičitým při teplotách nad 750°C .

V kubické kyslíkové mřížce spinelu LiMn_2O_4 jsou ionty Li^+ situovány v tetraedrálních dírách a ionty $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ v oktaedrálních dírách. Mřížková konstanta je 8,25 angstromu.

Spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ bohatší na Li může být také popsán vzorcem $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{5/3}]\text{O}_4$ jak stechiometricky tak i vzhledem k rozložení atomů. Podobně jako $\lambda\text{-MnO}_2$ obsahuje pouze 4-valentní mangan. Krystalová symetrie je také kubická, ale vzhledem k substituci většího iontu Mn^{3+} ($r = 0,645$ angstrom) který vytváří polovinu manganu v LiMn_2O_4 menším iontem Mn^{4+} ($r = 0,530$ angstrom) je mřížková konstanta znatelně redukována na 8,17 angstrom.

I když substituce Mn^{3+} iontem Li^+ v souladu s rovnicí $3 \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Li}^+ + 2 \text{Mn}^{4+}$ dává větší celkový obsah Li v $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ve srovnání s LiMn_2O_4 koncentrace elektrochemicky aktivního Li se nezvyšuje, neboť pouze lithiumsituované v tetraedrálních dírách je dosažitelné

za normálních potenciálových podmínek pro elektrochemickou interkalaci a deinterkalaci. To je způsobeno tím, že dodatečně interkalované lithium sdílí oktaedrální díry s manganem a je v těchto bodech imobilizováno.

Je také známo, že lithiové baterie mohou pracovat při 4 V a při 3 V se kyslíčníky lithia a manganu jako materiálem katody. Jestliže je spinel LiMn_2O_4 produktem vybíjení, může být nabit Li-deinterkalací a výsledkem toho je vzrůst střední oxidační úrovně Mn z 3,5 na 4 (v $\lambda\text{-MnO}_2$). Takový katodový materiál, odpovídající obecnému složení $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, kde $0 < x < 1$, může být použit pro systém 4 V. Spinelová struktura se zachovává v celém kompozičním rozsahu a poměr Mn/O je konstantní.

V případě 3 V systému je v nabitém stavu spinel LiMn_2O_4 katodovým materiálem o obecném složení $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, kde $0 < x < 1$. Jeho vybíjení (interkalace Li) nakonec končí v $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ s tetragonální krystalovou symetrií. Elektroodový materiál se tím stává 2-fázovým materiálem, což má nevýhodné důsledky v tom, že reversibilita elektroodových reakcí klesá (snížená odolnost na cyklování) a že Mn ionty přítomné v $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ fázi výhradně ve 3-valentním stavu mají tendenci se rozdělovat podle $2 \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{2+}$, přičemž se rozpouštějí v elektrolytu jako Mn^{2+} .

Aby se alespoň částečně zastavila tetragonální distorze spinelové struktury, německý Offenlegungsschrift 4328755 již navrhl

stechiometrii $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$, kde $0 \leq x < 0,33$ a $0 \leq \delta < 0,5$ pro katodový materiál a v této souvislosti by měly být parametry x a δ zvoleny tak, že ve vybitém stavu, ve kterém je používán, by materiál měl stále mít kubickou symetrii (spinelovou mřížku) a střední stupeň oxidace Mn by neměl být pod 3,5.

V kontrastu s výše uvedeným „na kyslík bohatým“ spinelem je kyslíkově deficientní spinel $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{5/3})\text{O}_{4-\delta}$, který byl popsán v M.N. Richard a kol. (Solid State Ionics 73 (1994), 81 - 91). Zde je vzrůstající δ (kyslíková deficience) důvodem pro pokles střední hodnoty oxidace Mn z 4 na 3,5. Následkem toho je, že Li může být deinterkalováno se současnou oxidací Mn^{3+} , takže takovýto spinel může být také použit jako reverzně fungující katodový materiál.

Společné všem spinelům bohatým na Li typu $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$, a všem na kyslík bohatým spinelům typu $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ je relativně nízká skutečná hustota a zdánlivá hustota s velkými globulitickými krystaly a relativně vysokým BET povrchem ($> 3 \text{ m}^2/\text{g}$).

Dosažitelné kapacity s katodovými materiály se pohybují mezi 120 mAh/g a 10 mAh/g v závislosti na hodnotě x .

Jak se přibližují stochiometrii $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, sloučeniny typu $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ mají tetragonální krystalovou strukturu této sloučeniny (dvoufázová oblast) a nejsou proto již z krystalograficko-chemického pohledu v oblasti existence kubických spinelů. Navíc tyto na Li bohaté 3 V materiály, obzvláště $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ jsou již nestabilní na vzduchu a citlivé na vlhkost.

Ve všech případech je zlepšené nabíjecí schopnosti při vysokých teplotách a dostatečné cyklické stability dosaženo pouze na úkor nízké kapacity.

Podstata vynálezu

Předmětem předkládaného vynálezu je proto podat katodový materiál na bázi spinelů kysličníku lithia a manganu, který je v co největší míře zbaven výše uvedených nedostatků a může být používán v lithiových bateriích, pracujících při 3 V a 4 V.

Předmětu vynálezu je dosaženo elektrochemickým sekundárním článkem s pozitivní elektrodou podle nároku 1 tohoto vynálezu.

Bylo zjištěno, že spinely kysličníku lithia a manganu o složení $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$, kde $0 \leq x \leq 0,33$ a $0,01 \leq \delta \leq 0,5$ vyhovují těmto očekáváním. Jsou však vyloučeny sloučeniny pro které $x = 0,5$ $\delta \pm 0,01$, kde x je závislé na δ v uvedené závislosti. Výhodně jsou užívány hodnoty $0,02 \leq \delta \leq 0,5$ a obzvláště výhodně $0,05 \leq \delta \leq 0,5$.

Hodnoty x a δ v spinelech kysličníků lithia a manganu podle vynálezu jsou současně takové, že oxidační úroveň centrálního manganového kationtu je mezi 3,0 a 4,0. Za těchto okolností jsou tyto sloučeniny O-deficientními spinely, které jsou výhodně jednofázové sloučeniny a mohou být klasifikovány jako kubické.

Obzvláště výhodné jsou spinely podle vynálezu, které mají následující složení

$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$, kde $0 \leq x \leq 0,33$ a $0,05 \leq \delta \leq 0,5$

s vyloučením sloučenin pro které $x = 0,5$ $\delta \pm 0,05$.

Spinely podle vynálezu jsou vhodné jako elektrodové materiály pro lithiové sekundární baterie, kde sekundárním bateriím propůjčují zvýšenou počáteční kapacitu, cyklovou stabilitu a necitlivost k uchovávání náboje za vysoké teploty. Navíc mají tyto nové spinely kysličníků lithia a manganu ve srovnání se známými spinely takřka dvojnásobnou zjevnou hustotu, která má za následek dvojnásobné zvýšení objemové energetické hustoty, měřené ve wattech na litr.

V těchto spinelech by měla oxidační úroveň centrálního manganového kationtu být v rozmezí od 3,4 do 3,8.

Ve variantě spinelů podle vynálezu může být přebytek Li jdoucí nad $\text{Li}_{1,0}$ a označený x nahrazen částečně nebo úplně cizími monovalentními nebo multivalentními kationty.

Jako takováto částečná substituce Li jsou vhodné prvky Co, Mg, Zn, Ni, Ca, Bi, Ti, V, Rh a Cu. Kvantitativní množství cizího dopujícího prvku závisí na jeho valenci. Jestliže D je dopující prvek a b je jeho valence, pak obecný vzorec pro takový spinel je $\text{Li}_1\text{D}_{x/b}\text{Mn}_{2-x/b}\text{O}_{4-\delta}$, pokud je celá složka x lithia nahražena prvkem D.

Přehled obrázků v textu

Pro lepší pochopení vynálezu je tento v dalším textu vysvětlen na základě několika diagramů:

Obr. 1 ukazuje fázový diagram sloučenin, představovaných kysličníky lithia a manganu.

Obr. 2 ukazuje ve zvětšeném měřítku část fázového diagramu z obrázku 1.

Obr. 3 ukazuje rentgenový práškový difraktogram O-deficientního spinelu podle vynálezu.

Obr. 4 ukazuje stupeň oxidace centrálního manganového kationtu O-deficientních spinelů jako funkci obsahu Li.

Obr. 5 ukazuje vybíjecí kapacitu O-deficientního spinelu jako funkci jeho obsahu Li.

Obr. 6 ukazuje vliv uchovávání při vysoké teplotě na kapacitní chování O-deficientního spinelu.

Příklady

S odvoláním na obr. 1 byl isocelický trojúhelník, který se rozkládá mezi vrcholy představovanými MnO , MnO_2 a Li_2MnO_3 , zvolen pro reprezentaci fázových vztahů mezi spinely kysličníků manganu a

lithia. V tomto fázovém diagramu se nacházejí spinely, které mají obecný vzorec $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$, kde $0 < x < 0,33$ a $0 < \delta < 0,5$; a které již byly popsány v patentové literatuře (například německý Offenlegungsschrift 4328755) v trojúhelníku definovaném vrcholy LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ a $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$. Oblast existence známých spinelů také zahrnuje spojnice mezi uvedenými vrcholy uvedeného trojúhelníka. Spojnice mezi LiMn_2O_4 a $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ je například charakterizována jednofázovým přechodem mezi těmito dvěma „ideálními“ spinelovými fázemi.

Pro účely lepšího přehledu fázových vztahů ukazují přímky, které jsou rovnoběžné se spojnici Li_2MnO_3 a MnO_2 v uvedeném diagramu odpovídající stupeň oxidace manganu v místě průsečíku se stranou $\text{MnO} - \text{MnO}_2$. Na druhé straně šikmé přímky (a), procházející trojúhelníkem ukazují směr, ve kterém dochází k deinterkalaci a reinterkalaci lithia. Tak například deinterkalace lithia z LiMn_2O_4 končí - teoreticky - v $\lambda\text{-MnO}_2$. Šikmé přímky jsou proto charakteristické přímky pro nabíjení/vybíjení.

Oblast existence spinelů podle vynálezu, vykazujících kyslíkovou deficienci se tedy rozkládá v oblasti, která je určena čtyřmi vrcholy LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_8\text{Mn}_{10}\text{O}_{21}$ a $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$ s výjimkou sloučenin, které leží na spojnici $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_7$ (které již byly popsány v patentu US-PS 5196279) a s výjimkou známých sloučenin, nacházejících se na spojnici $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - \text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$, v to počítaje i sloučeniny, popsané vrcholy této spojnice (viz US-PS 5316877).

Je zřejmé, že stupeň oxidace centrálního manganového kationtu může v této oblasti nabývat hodnot od 3,0 (v $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_7$) do 4,0 (v $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$).

Vnější vrcholy $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_7$ a $\text{Li}_8\text{Mn}_{10}\text{O}_{21}$ vycházejí z obecného vzorce podle nároku 1 předkládaného vynálezu jako výsledek substituce $x = 0$ a $\delta = 0,5$ a nebo $x = 0,33$ a $\delta = 0,5$ a normalizací na celočíselné atomové parametry.

Z diagramu je dále zřejmé, že nový katodový materiál zahrnuje stupně manganové oxidace od 3,0 do 4,0. V souladu s tím může být v případě kompozic bohatších na lithium užíván pro 3 V systémy a v případě kompozic chudších na lithium může být užíván pro 4 V systémy.

Další detaily, týkající se oblasti existence O-deficientních spinelů podle vynálezu mohou být získány ze zvětšeného výřezu fázového diagramu, který je na obr. 2.

Oblast definovaná patentovým nárokem 1 předkládaného vynálezu je ohraničena přímkami

$\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{2,0}\text{O}_{3,99}$ - $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{2,0}\text{O}_{3,5}$ (totožné s $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_7$)
 $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{2,0}\text{O}_{3,5}$ - $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_{3,50}$ ($\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_{3,50}$ je
 totožné s $\text{Li}_8\text{Mn}_{10}\text{O}_{21}$)
 $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_{3,50}$ - $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_{3,99}$ (totožné s $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_{3,99}$)
 $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_{3,99}$ - $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{2,0}\text{O}_{3,99}$
 ze které spadají do předmětu vynálezu všechny sloučeniny s
 výjimkou těch, které leží na přímce $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{2,0}\text{O}_4$ -
 $\text{Li}_{1,25}\text{Mn}_{1,75}\text{O}_{3,50}$, které jsou vyznačeny konstantním poměrem Mn/O
 rovným 1:2 a byly již popsány v patentu US-PS 5196279.

Z předmětu vynálezu jsou také vyjmuty sloučeniny okolo této
 spojnice, které spadají do oblasti, vymezené vrcholy
 $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{2,0}\text{O}_{3,99}$, $\text{Li}_{1,24}\text{Mn}_{1,76}\text{O}_{3,50}$, $\text{Li}_{1,26}\text{Mn}_{1,74}\text{O}_{3,50}$ a
 $\text{Li}_{1,01}\text{Mn}_{1,99}\text{O}_{3,99}$ a které jsou obecně definovány vztahem
 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$, kde $0,01 \leq \delta \leq 0,5$ a $x = 0,5 \delta \pm 0,01$.

S výhodou však je ze znázorněné oblasti existence spinelů podle
 vynálezu vyjmuta oblast sloučenin, spadají do oblasti, vymezené
 vrcholy $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{2,0}\text{O}_{3,99}$, $\text{Li}_{1,20}\text{Mn}_{1,80}\text{O}_{3,50}$, $\text{Li}_{1,30}\text{Mn}_{1,70}\text{O}_{3,50}$ a
 $\text{Li}_{1,07}\text{Mn}_{1,93}\text{O}_{3,59}$ a které jsou obecně definovány vztahem
 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$, kde $0,05 \leq \delta \leq 0,5$ a $x = 0,5 \delta \pm 0,05$.

Spinely, které se nalézají na spojnici $\text{Li}_{1,0}\text{Mn}_{2,0}\text{O}_4$ - $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$
 nejsou kyslíkově deficientní a představují jednofázový přechod.

Kyslíkově deficientní spinely podle vynálezu jsou vyrobeny
 keramickým procesem který je jako takový standardní pro spinely.
 Proces zahrnuje následující kroky:

- one) reakce konstituenty, obsahující lithium, zvolené ze skupiny zahrnující lithné soli $\text{LiOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 s oxidem manganu při teplotách mezi 350°C a 900°C ,
- two) následné vyypalování materiálu při teplotě od 500°C do 850°C a případné postupné ochlazování.

Ve výhodném provedení tohoto procesu je zajištěno, způsobem podle vynálezu, aby po reakci konstituenty obsahující lithium s oxidem manganu byl reakční produkt zpracováván v Ar/H_2 atmosféře při 600°C až 850°C , aby ochlazení získaného materiálu na pokojovou teplotu probíhalo pod Ar/H_2 a to aby bylo následováno vypálením materiálu při 500°C až 850°C a popřípadě postupným ochlazováním v Ar/O_2 .

Ochlazování pod Ar/H_2 může probíhat současně s pomalým žíháním, avšak kalení může být také výhodné.

Jako výchozí produkt nemusí být využíván pouze elektrolytický oxid manganičitý (EMD - electrolytic manganese dioxid), ale také chemicky vyrobený oxid manganičitý (CMD), P-CMD, NMD (pyrolusit) nebo $\beta\text{-MnO}_2$ spolu s lithnými solemi, $\text{LiOH} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ nebo Li_2CO_3 . P-CMD je obzvláště vhodný pro uvedenou keramickou syntézu, zahrnující kroky a,b.

P-CMD je jemně pórézní $\gamma\text{-MnO}_2$, který je připraven podle US-PS 5277890 mokrým chemickým procesem z MnSO_4 a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Vodní obsah LiOH může být v rozmezí od $x = 0$ do $x = 2$.

Teplota vypalování stechiometricky připravené směsi v průběhu fáze a je v rozmezí od 350°C do 900°C a doba žíhání je od 4 do 80 hodin (na vzduchu).

Spinely získané za těchto podmínek jsou pozoruhodné pro svoji vysokou skutečnou hustotu a zdánlivou hustotu.

Syntéza 1:

Pro přípravu spinelu o stechiometrickém složení $\text{Li}_{1,04}\text{Mn}_{1,96}\text{O}_{3,94}$ se použije 15,0000 g P-CMD a 3,6295 g $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$, které jsou dobře rozetřeny v kamenné misce, vzniklá směs se vypaluje v korundovém kelímku na vzduchu po 4 hodiny při 750°C, vyjme se z pece při této teplotě, ochladí se na pokojovou teplotu na vzduchu a nakonec roztírá ještě jednou, vypaluje po dalších 16 hodin při 750°C a nakonec vyjme se z pece při této teplotě a ochladí na pokojovou teplotu na vzduchu.

Jednofázovou povahu získaného materiálu je možno prokázat rentgenovým práškovým difraktogramem. Bylo zjištěno, že mřížková konstanta, dosažená při tomto procesu byla $a = 8,237$ angstrom.

Střední oxidační úroveň manganu (stupeň oxidace) byla určena potenciometrickou titrací ($\text{Fe(II)}/\text{Ce(IV)}$) a nalezená hodnota byla 3,49.

Obsah Li a obsah Mn ve vzorku byl určen ICP analýzou.

V modifikované keramické syntéze sloužily jak čerstvé výchozí produkty kroku a tak produkty získané syntézou 1 jako prekurzory. Ty byly podrobeny vypalování v přítomnosti plynné směsi Ar/8 % H₂, ve kterém se spinel rozložil tak aby obsahoval produkty, obsahující mangan o nižší valenci, výhodně Mn²⁺. Přímá redukce výchozího spinelu na definovaný kyslíkově deficientní obsah je v principu možná, avšak vyžaduje analytické monitorování případ od případu.

Podle vynálezu je proto redukční dekompozice následována opakovaným vypalování v Ar/O₂ atmosféře s cílem oxidace na jistý obsah kyslíku se závěrečným ochlazením prováděným v téže ochranné atmosféře se slabým obsahem kyslíku. Získaný výsledný produkt má definovanou kyslíkovou deficienci a je to také jednofázová sloučenina.

Pro následné zpracování byly pužity teploty, které již byly voleny při přípravě prekurzoru: 350°C až 900°C.

Příprava kyslíkově deficientního spinelu bez přerušení je možná například následujícím způsobem:

Syntéza 2:

Pro přípravu spinelu o složení Li_{1,1}Mn_{1,9}O_{3,90} se směs 12,7663 g CMD a 3,3534 g LiOH x H₂O důkladně rozetře v kamenné misce, získaná směs se vypaluje v korundovém kelímku po 4 hodiny na

vzduchu při 700°C , vyjme se z pece při této teplotě, chladí na pokojovou teplotu na vzduchu, nakonec roztírá ještě jednou, vypaluje po dalších 16 hodin při 700°C a nakonec ochladí na vzduchu, poté co byla vyjmuta z pece při pracovní teplotě.

Získaný materiál se dekomponuje po 3 hodiny při 700°C v Ar/H_2 a prudce ochladí na pokojovou teplotu pod Ar/H_2 . Požadovaný finální produkt se získá dalším zpracováním po 3,5 hodiny při 700°C a pak po 2 hodiny při 650°C s $\text{Ar}/8\% \text{O}_2$ a ochlazením v této plynové směsi.

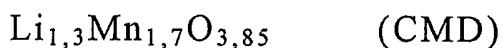
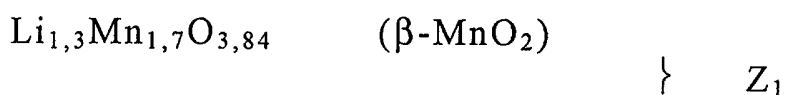
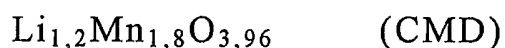
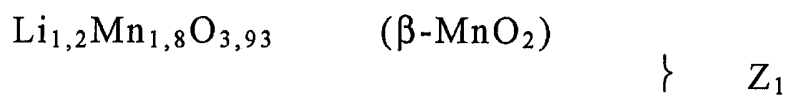
Z rentgenového práškového difraktogramu ukázaného na obr. 3, který je možno klasifikovat jako kubický a který potvrzuje jednofázovou povahu materiálu, byla pro tento spinel určena mřížková konstanta $a = 8,236$.

Střední oxidační úroveň manganu byla určena potenciometrickou titrací ($\text{Fe(II)}/\text{Ce(IV)}$) na 3,53 (teoretická 3,53).

Obsah lithia a manganu ve vzorku byl určen stejně tak jako v případě syntézy 1 ICP analýzou.

Spinel $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_{3,90}$ získaný syntézou 2 je znázorněn na obr. 2 (zvětšený výsek fázového diagramu z obr. 1) jako hvězdička. Další kyslíkově deficientní spinely podle vynálezu, které byly získány syntézou 2 se nalézají v téměř horním segmentu jednofázové oblasti, ale nejsou znázorněny.

Vzorky, které byly zcela identické vzhledem k hmotnosti výchozího materiálu ukázala analýza malé odchylky v obsahu kyslíku, které závisely na tom, zda jako výchozí materiál bylo použito β -MnO₂ nebo CMD. Tyto vzorky měly následující složení:



Jejich polohy ve fázovém diagramu jsou označeny pomocí symbolů Z_1 a Z_2 .

Ustavení poněkud větší kyslíkové deficience se zdá být způsobeno použitím β -MnO₂.

V modifikaci tohoto vynálezu jsou místo může být tato syntéza popsána výše použita i pro vytvoření kovových sloučenin obsahujících multivalentní kovový kationt namísto lithiových sloučenin. Jako výsledek jsou vyrobeny spinely lithia a manganu, které obsahují cizí dopující prvek a vykazují kyslíkovou deficienci. Oxidy, uhličitany a soli kovů z posloupnosti sestávající z Co, Mg, Zn, Ni, Ca, Bi, Ti, V, Rh a Cu a popřípadě i čisté prvky jsou například vhodné pro reakci.

Mřížkové konstanty kyslíkově deficientních spinelů podle vynálezu jsou virtuálně identické mřížkovým konstantám známých spinelů, které jsou popsány obecným vzorcem $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$, kde $0 \leq x \leq 0,33$ a $0 \leq \delta \leq 0,5$ (viz US-PS 5316877). S rostoucí hodnotou x spinely vykazují lineární pokles $a = 8,25$ angstrom při $x = 0$ na přibližně $8,16$ angstrom při $x = 0,33$. Kontrakce mřížky v tomto směru je v souladu s očekáváním, neboť v $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$, je všechen mangan přítomen v tetravalentním stavu a ionty Mn mají menší poloměr než ionty Mn^{3+} . Mřížkové konstanty tedy samy o sobě neposkytují žádnou indikaci přítomnosti O-deficientního spinelu.

Na druhé straně je pozoruhodná nelineární závislost oxidační úrovně manganu (stupeň oxidace) na obsahu x lithia u o-deficientních spinelů. V této souvislosti hraje poměr $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ rozhodující roli pro schopnost spinelů oxidů lithia a manganu pro Li extrakci a Li interkalaci, což může nastávat buď chemicky nebo elektrochemicky.

Obr. 4 ukazuje jak se stupeň oxidace (poměr $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$) mění ve spinelové fázi $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$ s rostoucím x . Pro $\delta = 0$ roste stupeň oxidace lineárně (vypočtená přímka) až do kud interkalace Li neskončí pro $x = 1/3$ u spinelu $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_4$. I přes svůj vysoký obsah Li není Li deinterkalace možná (teoreticky by specifická kapacita 216 mAh měla být dosažitelná jestliže všechno Li_x by bylo reverzibilně cyklováno) protože všechen mangan je přítomen jako Mn^{4+} a jeho další oxidace není za normálních podmínek možná.

Přesto však jestliže spinel má kyslíkovou deficienci $-\delta \rightarrow 0$ podle tohoto vynálezu, obr. 4 ukazuje že tato látky, jejichž snižující se Li obsah x zde odpovídá rostoucím kyslíkovým deficiencím až do $-\delta = 0,2$, mají stále silnější odchylku poměru $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ od vypočtené přímky ve prospěch reziduálního obsahu Mn^{3+} .

Stupeň oxidace je výhodně mezi 3,5 a 3,8. To znamená, že vzhledem ke svému reziduálnímu obsahu Mn^{3+} dokonce i spinel $\text{Li}_{4/3}\text{Mn}_{5/3}\text{O}_{4-\delta}$ může být ještě cyklován s odpovídající nízkou kapacitou okolo 2é až 50 mAh/g.

Stejně tak jako nelineární závislost stupně oxidace Mn na x i nelineární závislost vybíjecí kapacity na x - která z ní nevyhnutelně vyplývá je spolehlivým kritériem přítomnosti kyslíkové deficientního spinelu. Posledně jmenovaný vztah je zřejmý z obr. 5.

Na tomto obrázku je vybíjecí kapacita C [mAh/g] - každá měřena po 5 cyklech - znázorněna pro více o-deficientních spinelů v závislosti na obsahu x lithia. Zatímco všechen mangan by měl být tetravalentní v případě známých spinelů bez kyslíkové deficiencie pro $x = 0,33$ a vybíjení by nemělo být možné, skutečně pozorovatelná kapacita zhruba 40 mAh/g podává důkaz toho, že je přítomen O-deficientní spinel.

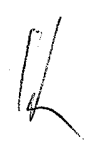
Navíc bylo zjištěno, že při porovnání různých druhů oxidů manganu použitých pro výrobu spinelů má $\beta\text{-MnO}_2$ zjevně obzvláště příznivý účinek na kapacitní charakteristiky.

To je v souladu s již zmíněným pozorováním, že β - MnO_2 má tendenci poskytovat poněkud větší kyslíkovou deficienci než CMD.

Výhodnost β - MnO_2 pro keramickou syntézu kyslíkově deficientních spinelů je nakonec potvrzena skutečností, že v případě výše uvedených vzorků, kapacitní ztráta, kterou je třeba akceptovat jako výsledek skladování při vysoké teplotě (HT) je poměrně malá. Jak je totiž vidět z obr. 6, spinely podle vynálezu vyrobené vycházejíce z β - MnO_2 mají kapacitní ztrátu ΔC [%] o velikosti pouze od 0 % do 15 % po pátém cyklickém vybití, které bylo předcházeno sedmidenním HT skladováním při 60°C ve srovnání se vzorky, které nebyly HT skladovány, zatímco kapacitní ztráty způsobené HT skladováním se znatelně mění v případě spinelů vytvořených vycházejíce z CMD a jsou až 35 % nebo vyšší.

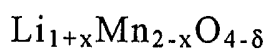
Nakonec však jsou kyslíkově deficientní spinely podle vynálezu také pozoruhodné pro svoji dobrou cyklovací stabilitu a poněkud vyšší střední vybíjecí napětí než známé spinely typu $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4+\delta}$.

Jako výsledek speciálního výrobního procesu, který zahrnuje teplotní expozici atmosféře Ar/H_2 (syntéza 2) byly dosaženy dokonce ještě vyšší skutečné hustoty a zdánlivé hustoty než v případě syntézy 1. Důsledkem toho je, že kyslíkově deficientní spinely jsou obzvláště vhodné pro zlepšení energetické hustoty na jednotku objemu u vinutých článků a prismatických článků.



P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Elektrochemický sekundární článek mající zápornou elektrodu obsahující lithium jako aktivní materiál a mající kladnou elektrodu obsahující spinel oxidu lithia a manganu jako aktivní materiál a mající bezvodý elektrolyt v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e materiál kladné elektrody je kyslíkově deficientní spinel oxidu lithia a manganu obecného vzorce

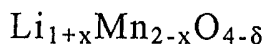


ve kterém

$$0 \leq x \leq 0,33 \text{ a } 0,01 \leq \delta \leq 0,5,$$

s vyloučením všech sloučenin pro které $x = 0,5 \delta \pm 0,01$.

2. Elektrochemický sekundární článek podle nároku 1 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e materiál kladné elektrody je kyslíkově deficientní spinel oxidu lithia a manganu obecného složení



ve kterém

$$0 \leq x \leq 0,33 \text{ a } 0,05 \leq \delta \leq 0,5,$$

s vyloučením všech sloučenin pro které $x = 0,5 \delta \pm 0,05$.

3. Elektrochemický sekundární článek podle jednoho z nároků 1 nebo 2 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e část komponenty x lithia je nahražena doplňujícím monovalentním nebo multivalentním kovovým kationtem zvoleným ze souboru, zahrnujícího Co, Mg, Zn, Ni, Ca, Bi, Ti, V, Rh a Cu.

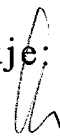
4. Způsob výroby kyslíkově deficientního spinelu jako aktivního materiálu pro kladnou elektrodu elektrochemického sekundárního článku podle některého z nároků 1 nebo 2 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e zahrnuje následující kroky:

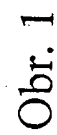
- one) reakce lithium obsahující složky, zvolené ze souboru zahrnujícího lithiové soli $\text{LiOH} \times \text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 s oxidem manganu při teplotách v rozmezí od 350°C do 900°C ,
- two) vypalování materiálu při 500°C až 850°C a ochlazení.

5. Způsob podle nároku 4 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e poté, co lithium obsahující složka reagovala s oxidem manganu, na reakční produkt se působí atmosférou Ar/H_2 při teplotě od 600°C do 850°C a získaný materiál se ochladí na pokojovou teplotu pod Ar/H_2 a poté se provede vypalování materiálu při teplotě 500°C až 850°C a ochlazení pod Ar/O_2 .

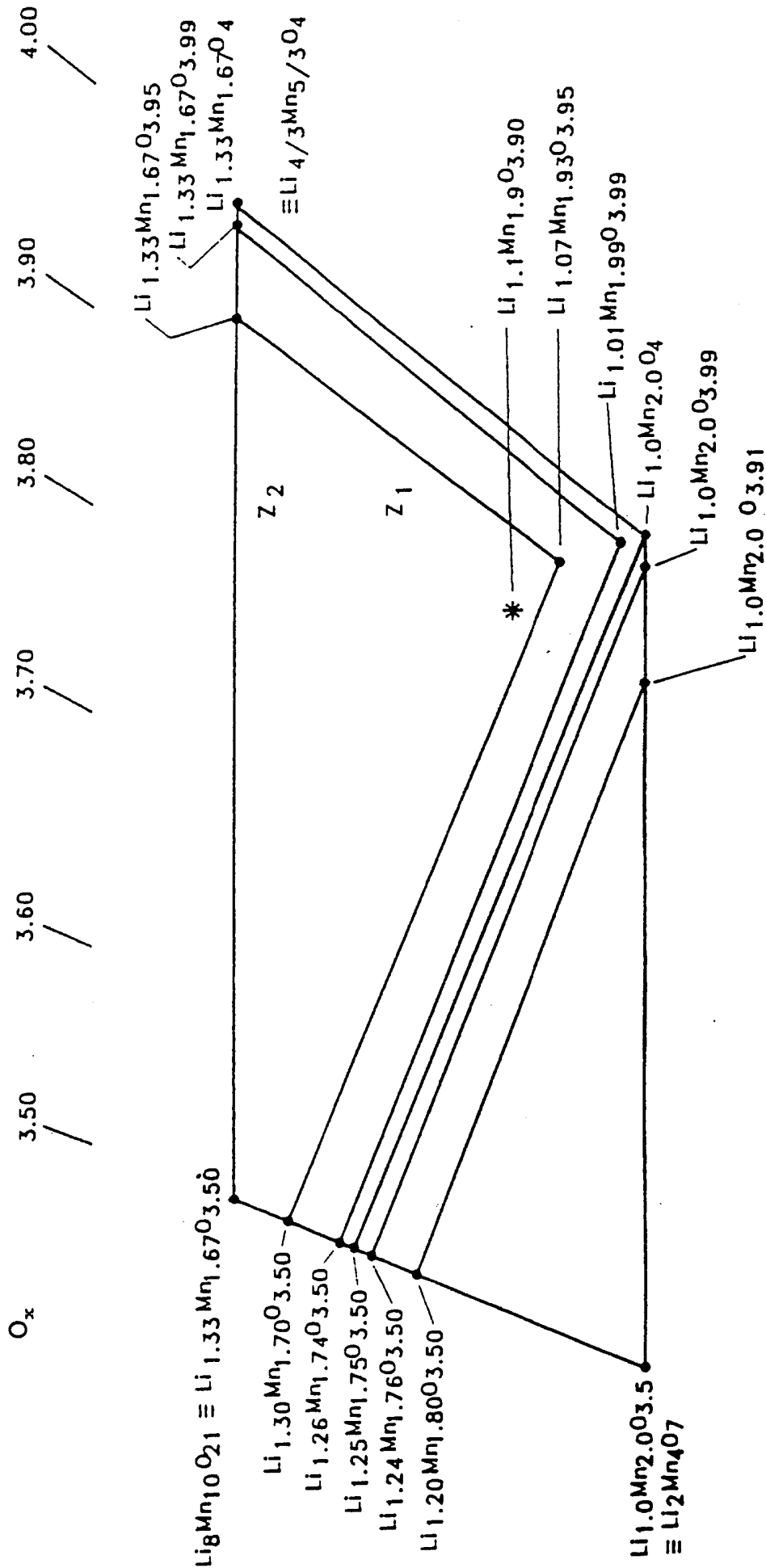
6. Způsob podle některého z nároků 4 nebo 5 v y z n a č u j í c í s e t í m, ž e kromě lithium obsahující složky se jako doplňková reakční složka použije oxid, uhličitán nebo sloučenina typu soli jednoho z kovů Co, Mg, Zn, Ni, Ca, Bi, Ti, V, Rh a Cu a popřípadě také čistý kov.

Zastupuje:





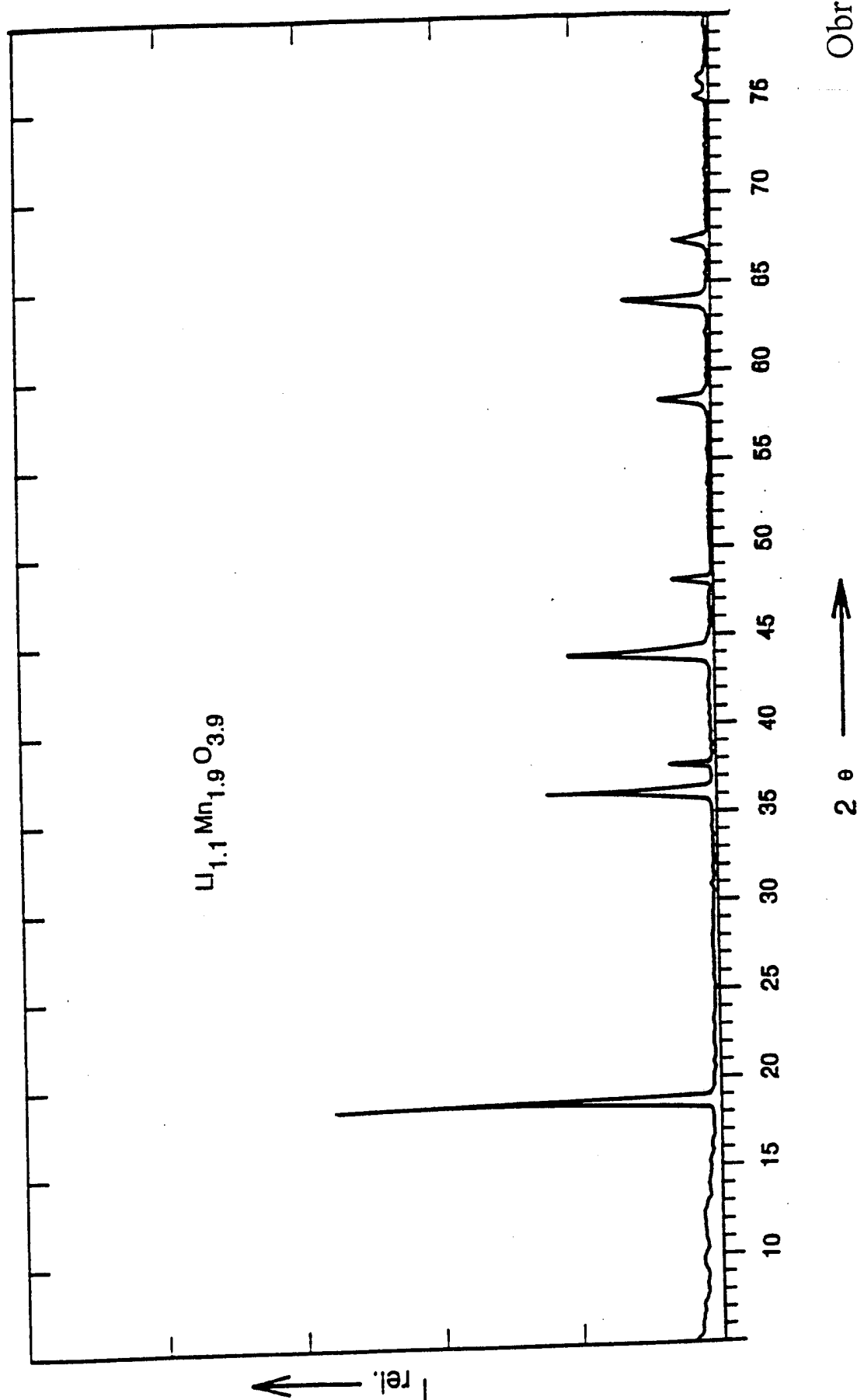
7V 3403-91
24.10.97



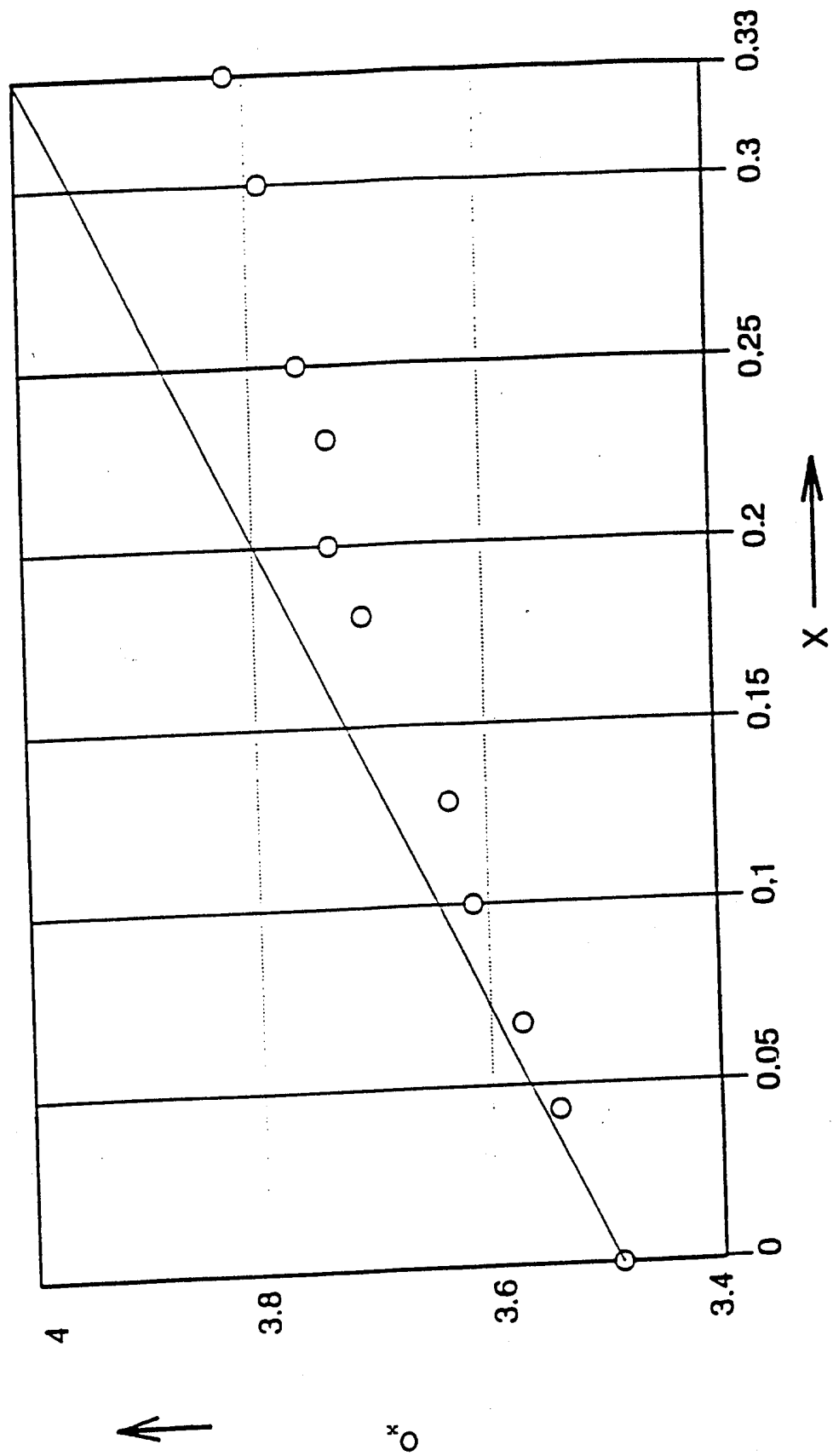
Obr. 2

PV 3403-9E
24.10.97

Obr. 3



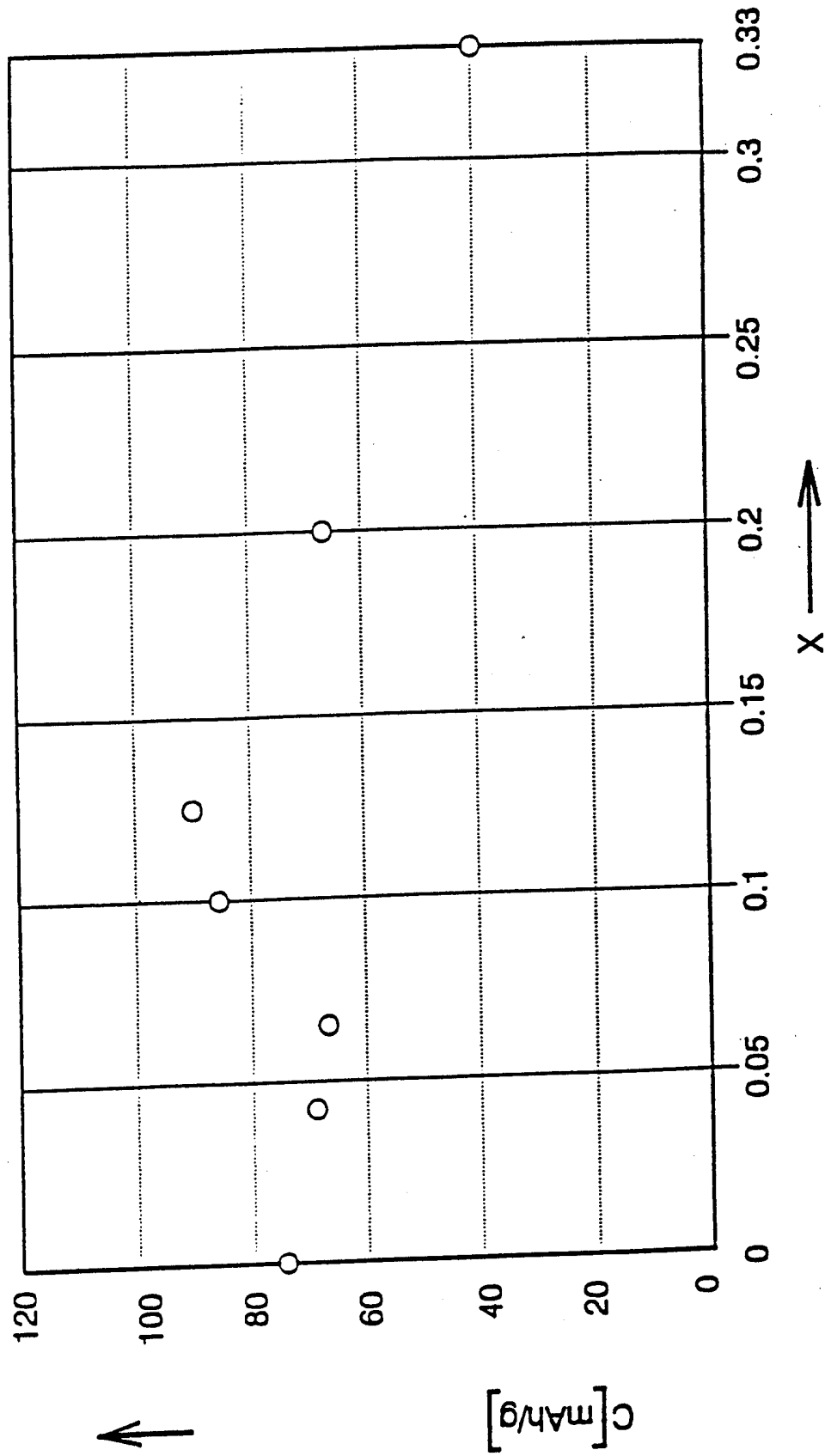
Obr. 4

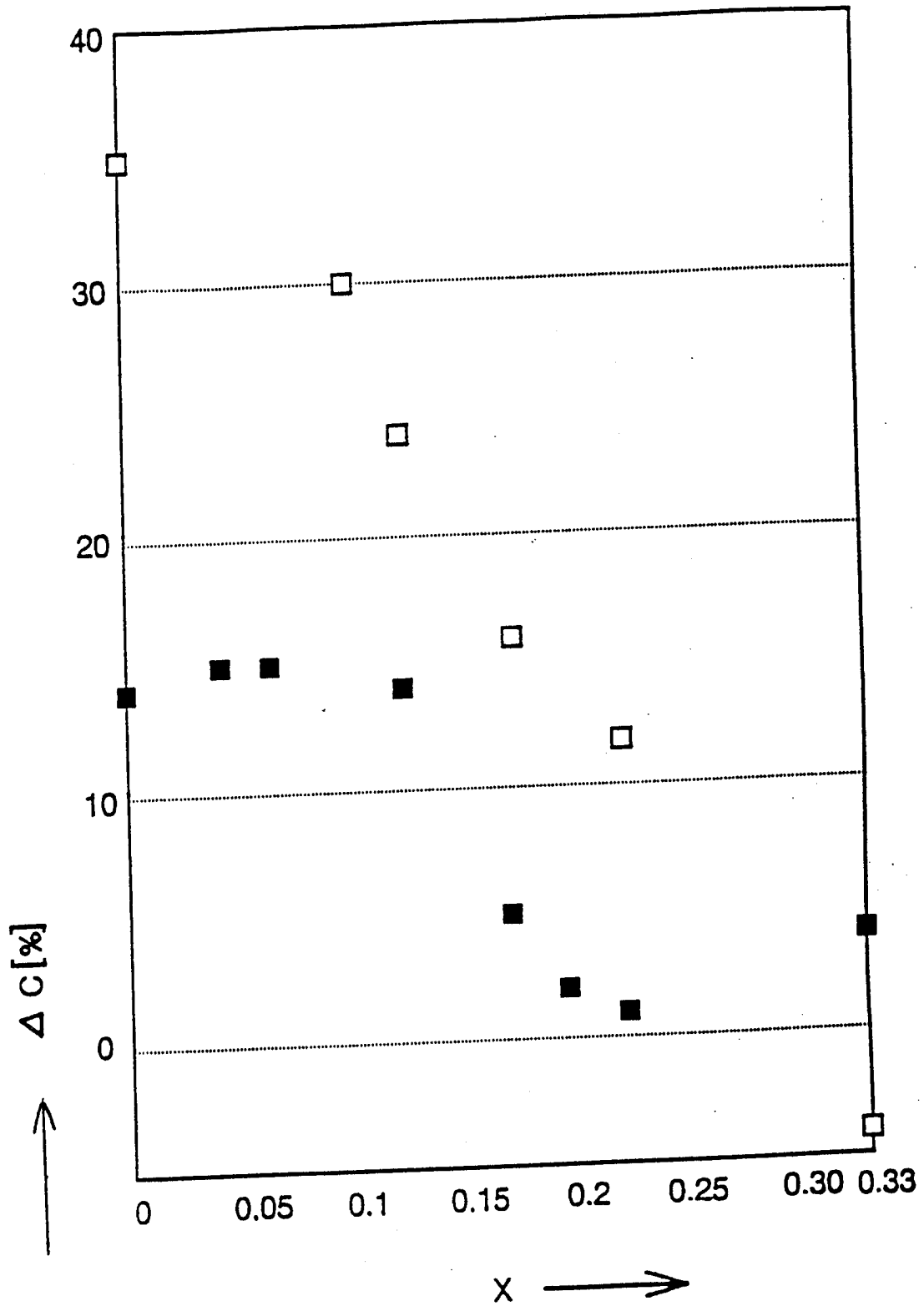


PV 3403-91
24.10.97

5/6

Obr. 5





■ $\beta\text{-MnO}_2$ □ CMD

16.01.48

tb-2042 Ad