



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 21 229 T2 2006.03.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 959 045 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 21 229.4

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 108 652.1

(96) Europäischer Anmeldetag: 14.05.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 24.11.1999

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 20.10.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 09.03.2006

(51) Int Cl.⁸: C01G 45/00 (2006.01)
H01M 4/50 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
82329 21.05.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
Carus Corp., LaSalle, Ill., US

(72) Erfinder:
**Padhi, Akshaya Kumar, LaSalle, Illinois 61301, US;
Pillai, Chithambarathanu, Peru, Illinois 61354, US**

(74) Vertreter:
HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Lithium enthaltendes Manganoxid**

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 eingelebt, 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

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von lithiertem Manganoxid, das bei der Herstellung von Lithium-/Manganbatterien oder in anderen Anwendungen, die mit Lithium-Interkalation oder Deinterkalation einhergehen, besonders nützlich ist. Insbesondere ist diese Erfindung gerichtet auf das Herstellen von LiMn_2O_4 aus einem Mangandioxid, das Natrium- und/oder Kaliumionen hat, das Austauschen der Natrium- und/oder Kaliumionen durch Lithiumionen in einer Ionenaustauschreaktion und worin das LiMn_2O_4 ein Röntgendiagramm hat, das als besonders nützlich bei der Herstellung von Batterien anerkannt wird.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Mangandioxid ist ein bekanntes Material zur Verwendung als kathodisches Material in Batterien. Es ist auch bekannt, dass es für wiederaufladbare Batterien nicht besonders geeignet ist. Offensichtlich treten in Mangandioxid während dem Entladen irreversible Strukturänderungen auf, die das Wiederaufladen nicht erlauben.

[0003] Lithiertes Manganoxid, hergestellt aus Mangandioxid(MnO_2) wurde zur Verwendung in wiederaufladbaren Batterien untersucht. Das Verfahren zum Herstellen des lithierten Manganoxids und des Mangandioxid-Ausgangsmaterials scheint die Effektivität des in wiederaufladbaren Batterien verwendeten lithierten Manganoxids wesentlich zu beeinflussen. US-Patent Nrn. 4,312,930 und 4,246,253 von Hunter beschreiben ein lithiertes Manganoxid, von dem Hunter sagt, dass es besonders effektiv für wiederaufladbare Batterien nützlich ist.

[0004] Herstellen von lithierten Manganverbindungen ist nicht notwendigerweise neu. Monchilov und Manev beschreiben das Herstellen von lithierten Manganverbindungen (siehe Journal of Power Sources, 41 (1993) 305-314 bzw. Log Batteries, Battery Mater., Band 14, (1995)), aber sie beschreiben nicht das Herstellen solcher Verbindungen aus relativ unreinen Verbindungen, die einen hohen Natrium- und/oder Kaliumgehalt haben, und das Herstellen von relativ reinen lithierten Manganverbindungen durch Entfernen des Natriums und/oder Kaliums und Ersetzen dieser Alkalimetalle durch Lithium, um eine reine lithierte Manganverbindung herzustellen.

[0005] US-Patent Nr. 5,759,510 von Pillai und die ebenfalls anhängige Anmeldung Nr. PCT/US97/17081, eingereicht am 30. September 1997 (die eine Continuation-in-Part-Anmeldung aus der Anmeldung ist, die zu US-Patent Nr. 5,759,510 reifte) beschreiben das Herstellen von lithiertem Manganoxid aus Mangandioxid. Wenn mit dem hierin beschriebenen Verfahren verglichen, sind die in diesen ebenfalls anhängigen Anmeldungen beschriebenen Verfahren komplexer, benötigen höhere Temperaturen, verwenden keine Ionenaustauschreaktion und benötigen daher härtere Bedingungen zum Herstellen eines anfangs kalzinierten Produkts, das danach kalziniert wird. Als Ergebnis ist es bei diesen Verfahren wahrscheinlicher, dass sie mehr Verunreinigungen bilden, und sie sind energieintensiver.

[0006] Ein Ziel dieser Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von lithiertem Manganoxid bereitzustellen.

[0007] Ein anderes Ziel dieser Erfindung ist es, chemisch hergestelltes Mangandioxid mit Natrium- und/oder Kaliumionen beim Herstellen des lithierten Manganoxids durch das erfindungsgemäße Verfahren zu verwenden.

[0008] Noch ein anderes Ziel dieser Erfindung ist es, eine reine Form von lithiertem Manganoxid aus der Reduktion eines Natrium- und/oder Kaliumpermanganats oder -manganats herzustellen und das Verhältnis von Natrium- und/oder Kaliumionen in dem amorphen Manganoxid, das aus der Reduktion des Permanganats oder Manganats resultiert, so zu kontrollieren, dass das lithierte Manganoxid eine Nützlichkeit hat, die besonders effektiv für ein kathodisches Material für wiederaufladbare Batterien ist.

[0009] Noch ein anderes Ziel der Erfindung ist es, ein lithiertes Manganoxid durch ein Verfahren herzustellen, das wenige Schritte hat, einen niedrigen Mangan- und Lithiumverlust hat und energieeffizient ist.

[0010] Weitere Ziele und Vorteile der Erfindung werden durch Bezug auf die folgende Beschreibung gefunden werden.

[0011] Wie hierin verwendet, bedeutet LiMn_2O_4 ein lithiertes Manganoxid mit der allgemeinen Formel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$, worin x größer als -0,11 und weniger als +0,33 ist und y gleich 0 bis 0,33 ist.

[0012] Wie hierin verwendet, bedeutet "amorphes Mangandioxid" ein Mangandioxid, das keine wesentlich identifizierbare Kristallstruktur, wie durch Röntgendiffraktometrie bestimmt, hat.

[0013] Wie hierin verwendet, bedeutet "Delta-Mangandioxid" ein Mangandioxid, das keine Einkristallstruktur hat, die dominiert, um ein Mangandioxid mit zumindest einer identifizierbaren Kristallstruktur zu liefern. Delta-Mangandioxid wird oft als die folgende allgemeine Formel $\text{M}_2\text{O} \cdot 4\text{MnO}_2$, worin M ein Alkalimetallkation ist, beschrieben.

[0014] Wie hierin verwendet, bedeutet "Reduzieren von Permanganat", das Bringen des Oxidationszustands von Mangan(VII) auf Mangan(III) oder IV.

[0015] Wie hierin verwendet, bedeutet "im wesentlichen alles Mn IV" zumindest etwa 90 Gew.% Mn IV und nicht mehr als 10 Gew.% Mn III.

[0016] Wie hierin verwendet, ist "Defektspinell" alle Substanz innerhalb der allgemeinen Formel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ worin x größer als -0,11 und weniger als +0,33 ist und y von 0 bis 33 ist, aber nicht LiMn_2O_4 (worin x und y 0 sind). Ein spezieller Defektspinell, der nützlich ist, ist der, worin das Li- zu Mn-Ionen-Molverhältnis 0,5 ist.

[0017] Eine andere Art von Defektspinell, die nützlich ist, ist ein stöchiometrischer Spinell, worin der Oxidationszustand des Mangans von 3,5 bis 4,0 variiert. In dem vorigen Beispiel eines Defektspinells wird das Li- zu Mn-Ionen-Molverhältnis dadurch kontrolliert, wie viel Natrium- und/oder Kaliumionen in dem MnO_2 sind, und durch die pH-Kontrolle der Reaktion (durch die Verwendung von LiOH), um den Spinell zu bekommen. Um das Li-zu-Mn-Verhältnis auf 0,6 zu erhöhen, sollte der pH erhöht werden. Die Natur des stöchiometrischen Spinells kann durch die Reaktionstemperatur kontrolliert werden. Erhöhe die Reaktionstemperatur, um den Spinell zu bekommen, und erniedrige den Oxidationszustand des Mn.

Zusammenfassung der Erfindung

[0018] Das erfindungsgemäße Verfahren stellt ein LiMn_2O_4 mit hoher Reinheit aus chemisch hergestelltem amorphem MnO_2 , das Natrium- und Kaliumverunreinigungen darin hat, bereit. Die Menge an Lithium in dem resultierenden lithierten Manganoxid wird durch den Anteil der Natrium- und/oder Kaliumionen in dem amorphen Mangandioxid kontrolliert. Das ist so, da die Natrium- und/oder Kaliumionen letztlich über eine Ionenaustauschreaktion durch Lithiumionen ausgetauscht oder ersetzt werden. Es sind diese Lithiumionen in dem lithierten Manganoxid, die dem lithierten Manganoxid eine besonders effektive Nützlichkeit zur Verwendung als kationisches Material in wiederaufladbaren Batterien verleihen. Die Erfindung ist besonders nützlich und nicht offensichtlich, da (1) sie als Ausgangsmaterial ein relativ billiges, chemisch hergestelltes Mangandioxid mit Alkalimetallverunreinigungen darin verwendet, (2) die ungewünschten Alkalimetalle, wie Natrium und Kalium, mit weniger Manganverlust als vorher bekannte Verfahren entfernt, (3) das Natrium und/oder Kalium mit Lithium in weniger Schritten als vorher bekannte Verfahren ersetzt, (4) den Lithiumverlust relativ zu vorher bekannten Verfahren erniedrigt oder mildert, (5) den Energieverbrauch relativ zu vorher bekannten Verfahren, um ein reines Spinell- LiMn_2O_4 -Material herzustellen, erniedrigt, da das erfindungsgemäße Verfahren niedrigere Temperaturen beim Herstellen eines ionenausgetauschten Produkts erlaubt, das, wenn es kalziniert wird, das lithierte Manganoxid liefert, (6) die Menge an Verunreinigungen von Mangan erniedrigt, da durch das Durchführen einer Ionenaustauschreaktion bei relativ niedrigen Temperaturen, Manganverunreinigungen, die durch hohe Temperaturen oder scharfe Bedingungen, um Natrium- und/oder Kaliumionen mit Lithiumionen zu ersetzen, gebildet werden, nicht erzeugt werden, (7) ein höheres Ausmaß an Kontrolle der physikalischen Eigenschaften des Materials als vorher bekannte Verfahren zeigt und (8) ein Verfahren zum Herstellen einer Serie von Defekt- und stöchiometrischen Spinellen bereitstellt. Es ist das Spinellmaterial, das besonders nützlich für Batterien ist. Außerdem hat die Erfindung die Fähigkeit, Natrium und/oder Kalium auf eine Menge von zumindest nicht mehr als etwa 0,001 mol Natrium und Kalium zusammen pro Mol Mangan in der lithierten Manganverbindung zu entfernen (nicht mehr als etwa 0,001 mol Natrium und Kalium pro Mol Mangan sind in der lithierten Manganverbindung übrig).

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren benutzt amorphes Mangandioxid, das ein Verhältnis von Natrium- und/oder Kaliumionen zu Mangan in dem Mangandioxid im Bereich von etwa 0,40 bis etwa 0,8 hat, und in einem wichtigen Aspekt ist das Verhältnis von Natrium- und/oder Kaliumionen zu Mangan von etwa 0,45 bis etwa 0,55. Dieses Verhältnis stellt die Menge an Lithiumionen ein, die in das Mangandioxid über eine Ionenaus-

tauschreaktion eingeführt werden können, die die Natrium- und/oder Kalium-Alkalimetalle mit Lithiumionen austauscht. In einem wichtigen Aspekt wird das amorphe Mangandioxid durch die Reduktion von Natrium- und/oder Kaliumpermanganat und/oder -manganat hergestellt, um eine Lithiumverbindungsmischung zu erhalten. In einem sehr wichtigen Aspekt ist das Ausgangsmaterial für das amorphe Mangandioxid Natrium- und/oder Kaliumpermanganat.

[0020] In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das oben beschriebene Mangandioxid mit einer Lithiumverbindung gemischt, um eine Lithiumverbindungsmischung bereitzustellen. Eine Ionenaustauschreaktion wird in der Mischung initiiert. Die Ionenaustauschreaktion wird bei einer Temperatur von etwa 5°C bis etwa 400°C durchgeführt und tauscht die Natrium- und/oder Kaliumionen in dem Mangandioxid durch Lithiumionen aus der Lithiumverbindung aus, um ein ionenausgetauschtes Produkt bereitzustellen. Die Lithiumverbindungsmischung hat mehr Lithiumionen aus der Lithiumverbindung als Natrium- und/oder Kalium-Alkalimetallionen und wird für eine ausreichende Zeit durchgeführt, so dass nach dem Austausch ein resultierendes ionenausgetauschtes Produkt von etwa 0,4 bis etwa 0,8 mol Li pro Mol Mn hat, und in einem wichtigen Aspekt von etwa 0,45 bis etwa 0,55 mol Li pro Mol Mn hat. In einem anderen wichtigen Aspekt wird die erste Ionenaustauschreaktion in einem Temperaturbereich von etwa 240°F bis etwa 250°F durchgeführt, wobei anschließende Austauschvorgänge, um das oben beschriebene Li- zu Mn-Verhältnis zu erreichen, bei etwa Raumtemperatur (z.B. 25°C) durchgeführt werden.

[0021] Die Ionenaustauschreaktion wird in einem flüssigen Medium durchgeführt. Das flüssige Medium kann eine Schmelze durch Schmelzen der Lithiumverbindung sein oder kann ein organisches oder wässriges Lösungsmittel sein. In einem wichtigen Aspekt ist das flüssige Medium ein wässriges Lösungsmittel. Die Ionenaustauschreaktion kann so oft wie notwendig wiederholt werden (worin ein intermediäres ionenausgetauschtes Produkt eine zusätzliche Ionenaustauschreaktion durchläuft), um das gewünschte Li:Mn-Verhältnis zu erreichen. In einem anderen Aspekt ist die Lithiumverbindung in einem stöchiometrischen Überschuss, der wirksam zum Ersetzen des Natriums und/oder Kaliums ist, so dass das ionenausgetauschte Produkt nicht mehr als etwa 0,1 mol Na und/oder K in dem ionenausgetauschten Produkt und in einem wichtigen Aspekt nicht mehr als etwa 0,01 mol Na und/oder K in dem ionenausgetauschten Produkt hat. In einem sehr wichtigen Aspekt ist der Überschuss an Lithiumverbindung so, dass das gebildete ionenausgetauschte Produkt nicht mehr als etwa 0,001 mol Natrium und/oder Kalium pro Mol Mangan hat. Im allgemeinen ist die Stöchiometrie der Lithiumverbindung in der Lithiumverbindungsmischung zumindest etwa 1 Moläquivalent (equivalent mole) an Lithium für jedes Mol Mangandioxid.

[0022] Das ionenausgetauschte Produkt mit dem Verhältnis von zumindest etwa 0,40 wird von den Natrium- und/oder Alkalimetallionen, die aus dem amorphen Mangandioxid in der Mischung entfernt wurden, abgetrennt. Dies wird durch Filtration, Dekantieren, Zentrifugation und Waschen gemacht.

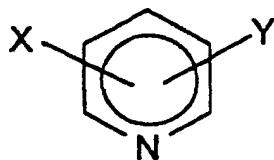
[0023] Das ionenausgetauschte Produkt aus der Ionenaustauschreaktion wird auf eine Temperatur von etwa 500°C bis etwa 900°C erwärmt für eine Zeit, die effektiv ist, um ein lithiiertes Manganoxid mit der Formel $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ bereitzustellen. Das Erwärmen auf den letztgenannten Temperaturbereich ist im allgemeinen von etwa 0,5 bis etwa 16 Stunden. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine Spinellphasenreinheit von zumindest 99,5 Gew.%. Bei einer gegebenen Kalzinierungs- oder Erwärmungstemperatur erzeugt das erfindungsgemäße Verfahren außerdem weniger des "Steinsalzphasen"-lithiierten Manganoxids (Li_2MnO_3) und weniger der Mn_2O_3 -Phase, die durch nur Erwärmen von MnO_2 mit einer Lithiumverbindung erzeugt würden.

[0024] Der Überschuß der Lithiumverbindung, die Zeit und Temperatur der Ionenaustauschreaktion der Mischung von Lithiumverbindung und Mangandioxid und die Zeit und Temperatur des zweiten Erwärmungsschritts, der das ionenausgetauschte Produkt erwärmt, beeinflussen alle die Reinheit des LiMn_2O_4 -Spinells und die Fähigkeit dieses Spinells, eine elektromotorische Kraft zu erzeugen. In einem wichtigen Aspekt ist diese elektromotorische Kraft von etwa 2,5 bis etwa 4,5 Volt, wenn er als kathodisches Material in einer Metallanode enthaltenden Batterie, die zumindest etwa fünfzigmal wiederverwendbar ist, verwendet wird.

[0025] In einem anderen wichtigen Aspekt wird die Lithiumverbindung, mit der das Manganoxid gemischt wird, aus der Gruppe, bestehend aus Lithiumnitrat, Lithiumhydroxid, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumiodid, Lithiumsulfat, Lithiumperchlorat und Mischungen davon ausgewählt. Die Verwendung von Lithiumnitrat ist ein besonders wichtiger Aspekt der Erfindung.

[0026] Schließlich ist in noch einem anderen wichtigen Aspekt das in der Lithiumverbindung/Mangandioxid-Mischung verwendete chemisch reduzierte Mangandioxid ein Reaktionsprodukt von Natrium- und/oder Kaliumpermanganat mit einem organischen Reduktionsmittel. In einem besonders wichtigen Aspekt hat das or-

ganische Reduktionsmittel Seitenketten-Niederalkylgruppen (Seitenketten mit einem bis vier Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen). Solche Verbindungen schließen alkylsubstituierte Pyridine und dialkylsubstituierte Pyridine mit der allgemeinen Formel



worin zumindest eines von x und y Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ist, aber ein x oder y H sein kann, ein. Andere organische Verbindungen, die verwendet werden können, um das Permanganat zu reduzieren, schließen Fumarsäure, Propanol, Glucose, Toluolsulfonamid, Picolin ein. Die Verwendung eines organischen Reduktionsmittels erlaubt die Kontrolle der Teilchengröße des Mangandioxids, was wiederum eine präzise Kontrolle der Teilchengröße des $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -Spinells erlaubt.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0027] [Fig. 1](#) ist ein Röntgenbeugungsdiagramm von LiMn_2O_4 , das erfindungsgemäß hergestellt werden kann.

[0028] [Fig. 2](#) zeigt die Entladungskurven bei einer C/2-Rate für eine Probe von LiMn_2O_4 , hergestellt durch dieses Verfahren.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0029] Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung von LiMn_2O_4 aus chemisch herstellitem Mangandioxid bereit. Das erfindungsgemäße Verfahren stellt LiMn_2O_4 bereit, das besonders nützlich als kathodisches Material für wiederaufladbare Batterien ist. Die Erfindung erlaubt die Verwendung eines amorphen MnO_2 , das signifikante Mengen an Natrium- und/oder Kaliumionen enthält, das ein Produkt einer Oxidations-/Reduktionsreaktion ist. In einem wichtigen Aspekt wird ein Natrium- und/oder Kaliumpermanganat- oder -manganatsalz, insbesondere ein Natrium- und/oder Kaliumpermanganat, reduziert, um das amorphe Mangandioxid während einer Oxidation einer organischen Verbindung durch das Permanganat- oder Manganatsalz bereitzustellen. Die Oxidations-/Reduktionsreaktion unter Verwenden eines organischen Reduktionsmittels wird bei einem pH von zumindest 7 durchgeführt, aber in einem wichtigen Aspekt wird sie bei einem pH über etwa 10 durchgeführt. Das Mangandioxid, das aus der Oxidations-/Reduktionsreaktion resultiert, kann als amorphes oder Delta-Mangandioxid charakterisiert werden. Dieses amorphe Mangandioxid hat von etwa 0,40 bis etwa 0,80 mol Na und/oder K pro Mol Mn. Die organische Verbindung reduziert das Permanganat oder das Manganat so, dass das resultierende Mangandioxid im wesentlichen alles Mangan IV (zumindest etwa 90 Gew.% Mangan IV) ist. Nicht mehr als etwa 10 Gew.% des resultierenden Mangandioxids sind Mangan III. Der pH und die Art der Lauge oder Base, verwendet in der Oxidationsreduktionsreaktion, die das Mangandioxid bereitstellt, beeinflussen und kontrollieren alle die Menge an Natrium- und/oder Kaliumionen in dem Mangandioxid.

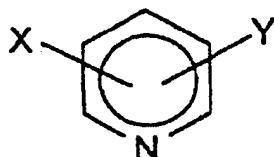
[0030] Die Chemie des erfindungsgemäßen Verfahrens erlaubt es, dass das Mangan, das verwendet wird, um das lithiierte Manganoxid herzustellen, als Mangan (VII) oder Mangan (VI), als ein Permanganat oder Manganat, anfängt, dann geht das Mangan in ein Mangan (IV) als Teil des amorphen Mangandioxids über, und dann geht das Mangan in ein Mangan von etwa 3,5 nach der Kalzinierungsreaktion über. Diese Veränderung in der Valenz ist in einer kontinuierlichen Weise und ohne die Notwendigkeit von viel Energieverbrauch vor der Kalzinierungsreaktion. Andere Verfahren des Standes der Technik benötigen mehr Schritte, wo die Valenz des Mangans unter 3 ist, und der Oxidationszustand muss auf 3,5 von 3 oder weniger heraufgebracht werden.

[0031] Ein anderer Aspekt der Erfindung erlaubt die Kontrolle der Teilchengröße des LiMn_2O_4 durch Kontrollieren der Teilchengröße des amorphen MnO_2 , das verwendet wird, um den lithiierten Manganoxid-Spinell (LiMn_2O_4) herzustellen. Nach dem Herstellen des amorphen MnO_2 ist das erfindungsgemäße Verfahren ausreichend sanft, so dass die mittlere Teilchengröße des MnO_2 -Produkts nicht um mehr als etwa 20 %, und in einem wichtigen Aspekt nicht mehr als 10 % von der Teilchengröße des um das LiMn_2O_4 herzustellen verwendeten MnO_2 reduziert wird. Die Teilchengröße des amorphen MnO_2 kann durch Kontrollieren der Geschwindigkeit des Mischens der um das amorphe MnO_2 herzustellen verwendeten Reaktanten, Kontrollieren der Rührgeschwindigkeit der Reaktanten und Kontrollieren der Reaktionstemperatur, um das MnO_2 herzustellen, kontrolliert werden. Erhöhen der Geschwindigkeit des Mischens der Reaktanten, Erhöhen der Bewegung der Reaktanten während der Reaktion und Erhöhen der Reaktionstemperatur wird die Teilchengröße des MnO_2 ver-

ringern.

[0032] In einem wichtigen Aspekt kontrolliert die Erfindung die mittlere Teilchengröße des lithiierten Manganoxids auf einen Bereich von etwa 2 bis etwa 35 µm durch Verwenden einer Temperatur von etwa 10°C bis etwa 200°C, Verwenden einer organischen Verbindung als Reduktionsmittel, und Mn⁺⁷ oder Mn⁺⁶ als das Oxidationsmittel, um das Precursormangandioxid zu bilden.

[0033] Die organische Verbindung, die in der Oxidations-/Reduktionsreaktion verwendet werden kann, kann eine organische Verbindung mit Seitenketten-Niederalkylgruppen (Seitenketten mit einem bis vier Kohlenstoffatomen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylgruppen) sein. Solche Verbindungen schließen alkylsubstituierte Pyridine und dialkylsubstituierte Pyridine mit der allgemeinen Formel



worin zumindest eines von x und y Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ist, aber ein x oder y H sein kann, ein. Andere organische Verbindungen, die verwendet werden können, um das Permanganat oder Manganat zu reduzieren, schließen Fumarsäure, Propanol, Glucose, Toluolsulfonamid, Picolin und die unten in Tabelle I aufgeführten Verbindungen ein. Tabelle I illustriert den pH der Abhängigkeit der Oxidations-/Reduktionsreaktion und illustriert die Notwendigkeit von alkalischen Bedingungen, wenn ein organisches Reduktionsmittel verwendet wird.

Tabelle I

Organische Verbindungen, die wässriges Permanganat reduzieren, wie in der chemischen Literatur* berichtet

Verbindung	pH 7	pH 10
Propanol	Reaktion	Reaktion
Propylamin	Keine Reaktion	Reaktion
Ethylformiat	Keine Reaktion	Reaktion
Alanin	Keine Reaktion	Reaktion
Brenztraubensäure	Reaktion	Reaktion
Acrolein	Reaktion	Reaktion
Allylamin	Reaktion	Reaktion
Acrylsäure	Reaktion	Reaktion
Allylalkohol	Reaktion	Reaktion
Benzaldehyd	Reaktion	Reaktion
Phenol	Reaktion	Reaktion
Anilin	Reaktion	Reaktion
Benzylalkohol	Reaktion	Reaktion
2-Butanon	Keine Reaktion	Reaktion

* [Organische Verbindung] = 50 mg/l

[KMnO₄] = 32 mg/l

[0034] Verbrauch von 10 mg/l KMnO₄ in 6 Stunden ist ein Anzeichen, dass eine Reaktion stattgefunden hat.

Tabelle II

Durch Variieren von Röhren, Turbinen und Fluss wird die Kontrolle der mittleren Teilchengröße von MnO₂, hergestellt durch Reduzieren von KMnO₄ mit Lutidin unten illustriert.

Oxida-tions-mittel	Reduk-tions-mittel	Lauge	Lauge (%)	# Tur-binien*	Richtung des Flusses**	*** Rührge-schwindigkei t U/min	Zuführ-geschwin-digkeit 1bs/h	Mittlere Teilchen-größe μ von MnO ₂
KMnO ₄	2, 3-Lutidin	KOH	13	2	abwärts	64	1750	7, 64
KMnO ₄	2, 3-Lutidin	NaOH	9, 1	2	abwärts	64	1750	6, 85
KMnO ₄	2, 3-Lutidin	NaOH	9, 1	2	abwärts	68	1750	7, 64
KMnO ₄	2, 3-Lutidin	NaOH	9, 1	2	abwärts	64	1800	5, 27
KMnO ₄	2, 3-Lutidin	NaOH	9, 1	2	aufwärts	64	1800	16, 5
KMnO ₄	2, 3-Lutidin	KOH	13	3	abwärts	72	2500	16, 5

* Flügel zum Mischen

** Fluss des Mischens der Bestandteile

*** Rührgeschwindigkeit U/min

[0035] In einem anderen Aspekt kann ein anorganisches Reduktionsmittel verwendet werden. Beispielsweise können saure oder alkalische Bedingungen verwendet werden, wenn Mangannitrat als das Reduktionsmittel

verwendet wird.

[0036] Um das lithiierte Mangandioxid herzustellen, wird das Mangandioxid aus der Oxidations-/Reduktionsreaktion mit einem Überschuss der Lithiumverbindung, wie Lithiumnitrat, Lithiumhydroxid, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumiodid, Lithiumperchlorat und Lithiumsulfat, gemischt, um eine Lithiumverbindung/Mangandioxid-Mischung bereitzustellen. Die Verwendung von Lithiumnitrat ist ein besonders wichtiger Aspekt der Erfindung. Das Lithium in der Lithiumverbindung ist im stöchiometrischen Überschuss zu dem Mangan in dem Mangandioxid, so dass es mehr als etwa 1 Moläquivalent Lithium für jedes Mol Mangandioxid gibt. Der Überschuss der Lithiumverbindung sollte ausreichend sein, um Kalium und/oder Natrium in dem Mangandioxid zu ersetzen, wobei der Überschuss auch wirksam ist, um das resultierende lithiierte Manganoxid mit der Fähigkeit auszustatten, zumindest etwa 2,5 Volt, in einem wichtigen Aspekt etwa 4 bis 4,5 Volt elektromotorische Kraft in Bezug auf eine Li-Metallanode bereitzustellen, wenn der lithiierte Manganoxid-Spinell als Kathodenmaterial in einer wiederaufladbaren Batterie, die zumindest etwa 50mal wiederverwendbar ist, verwendet wird. Das resultierende lithiierte Mangandioxid oder das ionenausgetauschte Produkt sollte ein Lithium-zu-Mangan-Verhältnis von zumindest 0,40, und bevorzugt von etwa 0,45 bis etwa 0,55 mol Li pro Mol Mn haben. In einem wichtigen Aspekt erlaubt das Kathodenmaterial zumindest 300mal recyclierendes Wiederaufladen. In einem wichtigen Aspekt sollte das ionenausgetauschte Produkt auch nicht mehr als etwa 0,001 mol Natrium und/oder Kalium pro Mol Mn haben. Mehr als etwa 3 Moläquivalente Lithium könnten verwendet werden, aber um das Verfahren wirtschaftlich zu halten, müsste wahrscheinlich Zurückführen oder ein anderes Verfahren des Bewahrens von Lithium verwendet werden.

[0037] Ein Überschuss der Lithiumverbindungen und der Lithiumionen über die Menge an Natrium- und/oder Kaliumionen in der Lithiumverbindungsmischung verursacht einen Konzentrationsgradienten, der ausreicht, um die Reaktion, die die Natrium- und/oder Kaliumionen mit Lithiumionen ersetzt, anzutreiben, so dass das ionenausgetauschte Produkt nach der Reaktion der Lithiumverbindung mit dem Mangandioxid und dann optional Wiederholen der Reaktion unter Verwenden eines intermediären ionenausgetauschten Produktreaktants, um ein endgültiges ionenausgetauschtes Produkt mit dem gewünschten Lithiumionengehalt und erniedrigtem Natrium- und Kaliumgehalt zu erhalten, zumindest etwa 0,45 mol Li pro Mol Mn oder das ionenausgetauschte Produkt nicht mehr als etwa 0,001 mol Natrium und/oder Kalium pro Mol Mn hat.

[0038] Die Ionenaustauschreaktion, die die Natrium- und/oder Kaliumionen in dem Mangandioxid durch Lithiumionen aus der Lithiumverbindung austauscht, kann in einem flüssigen Medium als eine Schmelze oder in einem System, das Wasser als Lösungsmittel oder ein organisches Lösungsmittel verwendet, ausgeführt werden. Wenn als Schmelze ausgeführt, werden das Mangandioxid und die Lithiumverbindung gemischt, und die Mischung wird zumindest auf den Schmelzpunkt der Lithiumverbindung (wie etwa 264°C für Lithiumnitrat) erwärmt, um die Schmelze herzustellen. Danach wird das erwärmte Mangandioxid/Schmelzmischungsreaktionsprodukt gekühlt, und dann mit einem Lösungsmittel, wie Wasser oder einer Mischung aus Wasser und organischem Lösungsmittel, gewaschen, um die überschüssige Lithiumverbindung zu lösen und zu entfernen und die Natrium- und/oder Kaliumionen zu entfernen, die aus dem Mangandioxid entfernt oder ausgetauscht wurden. Danach wird das als Waschlösigkeit verwendete Lösungsmittel von dem festen ionenausgetauschten Produkt abfiltriert.

[0039] Das Waschlösungsmittel mit überschüssigem Lithium wird von dem ionenausgetauschten Produkt abgetrennt. Das Lösungsmittel wird dann verdampft, um die überschüssige Lithiumverbindung wiederzugewinnen. Wie vorher beschrieben, kann die Reaktion, um das ionenausgetauschte Produkt zu erhalten, optional wiederholt werden (eine Anzahl an "Austauschvorgängen") unter Verwenden eines intermediären ionenausgetauschten Produkts oder einer Mischung von Mangandioxid und ionenausgetauschtem Produkt, um mit der Lithiumverbindung zu reagieren, bis der gewünschte Gehalt an Lithium in dem endgültigen ionenausgetauschten Produkt erhalten wird. Waschen kann bei dem Produkt mit entionisiertem Wasser bewirkt werden. Für etwa jedes Pfund an festem ionenausgetauschtem Produkt wird etwa ein Pfund Wasser verwendet, um das ionenausgetauschte Produkt zu waschen.

[0040] In einem wichtigen Aspekt wird das ionenausgetauschte Produkt unter Verwenden eines Lösungsmittels als dem flüssigen Medium hergestellt. In einem sehr wichtigen Aspekt ist das Lösungsmittel Wasser. Wenn das flüssige Medium ein Lösungsmittel einschließt, können das Mangandioxid und die Lithiumverbindung in einem Lösungsmittel, wie Wasser und/oder einem organischen Lösungsmittel, wie Acetonitril, Chloroform, Ethanol oder Aceton, dispergiert oder gelöst werden, und die Lösungsmittel/Reaktant-Mischung kann danach für eine Zeit und auf eine Temperatur erwärmt werden, um den Austausch von Natrium und/oder Kalium mit Lithium, wie oben beschrieben, zu bewirken. Das Verhältnis von Lithiumverbindung und Mangandioxid, die Lithiumverbindung, die verwendet wird, die Art des Lösungsmittels (wenn eins), das verwendet wird, die Zeit und

Temperatur des Erwärmens der Lithiumverbindung/Mangandioxid-Mischung und die Anzahl der Austauschreaktionen sind alle Bedingungen, die die Menge der Kalium- und Natriumionen, die durch Lithiumionen ersetzt werden, beeinflussen. Ein besonders wirksames Lösungsmittelsystem in der Erfindung ist die Verwendung einer wässrigen Dispersion mit einem MnO_2 /Lithiumverbindungsverhältnis von 1:2 mit etwa 4 Austauschvorgängen, oder einem MnO_2 /Lithiumverbindungsverhältnis von etwa 1:3 mit etwa 3 Austauschvorgängen bei etwa 25°C. Verschiedene Reaktanten und ihre Wirksamkeit sind in der unten gezeigten Tabelle III gezeigt. Der Verweis auf die Tabelle unten zeigt, dass Lithiumnitrat ($LiNO_3$) sehr effektiv zum Ersetzen von Natrium- und Kaliumionen durch Lithiumionen ist. Mehrfache Ionenaustauschvorgänge sind effektiver als Einschritt-Reaktionen.

Tabelle III

Ionenaustauschreaktionen von Lithiumverbindungen mit MnO_2

Li-Salz	Lösungs-mittel	$MnO_2 : Li$ -Salzver-hältnis (pro Gewicht)	Anzahl der Aus-tausch-vorgänge	% K ersetzt durch Li
$LiNO_3$ -Schmelze		1:4	1	97,0
$LiNO_3$ -Schmelze		1:2	2	94,6
$LiNO_3$ -Schmelze		1:2	2	99,3
$LiNO_3$ -Schmelze		1:2	3	99,4
$LiNO_3$	Wasser	1:20	1	84,7
$LiBr$	Acetonitril	1:4	1	15,4
$LiBr$	Acetonitril	1:4	2	59,8
$LiBr$	Wasser	1:4	1	61,6
$LiBr$	Wasser	1:4	2	71,6
$LiCl$	Acetonitril	1:4	1	65,3
$LiCl$	Acetonitril	1:4	2	86,3
$LiCl$	Wasser	1:4	1	81,1
$LiCl$	Wasser	1:4	2	92,1
Li_2SO_4	Wasser	1:4	1	71,2
Li_2SO_4	Wasser	1:4	2	87,7
$LiOH$	Wasser	1:10	1	83,0
$LiOH$	Wasser	1:10	2	96,2

[0041] Das gewaschene endgültige ionenausgetauschte Produkt, das aus der Reaktion des Mangandioxids und der Lithiumverbindung stammt und das von überschüssigem Lithium und den aus dem Mangandioxid entfernten Natrium- und/oder Kaliumionen abgetrennt wurde, wird dann etwa 0,5 bis etwa 16 Stunden auf etwa 300°C bis etwa 900°C erwärmt oder kalziniert. Die Temperatur der Kalzinierung des endgültigen ionenausgetauschten Produkts hat einen Effekt auf die Teilchengröße, Oberfläche und die Gitterparameter des Mangandioxidspinelprodukts. Im allgemeinen ist das erfindungsgemäße Verfahren jedoch sanft, und die mittlere Teilchengröße des $LiMn_2O_4$ kann durch die Kontrolle der Teilchengröße des amorphen MnO_2 , das in dem Verfahren verwendet wird, kontrolliert werden. Dies ist in Tabelle IV illustriert.

Tabelle IV

[0042] Vergleich der Kontrolle der Teilchengröße von $LiMn_2O_4$, hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren und dem Verfahren der ebenfalls anhängigen Anmeldung Nr. 08/726,323 ($LiOH$). Beim Verwenden des $LiOH$ -Verfahrens ist die durchschnittliche Teilchengröße 9,8 μ mit einer Standardabweichung von 1,8 μ . (Die

Größe wird um etwa 30 % reduziert). In dem erfindungsgemäßen Verfahren unter variierenden Bedingungen, aber unter Verwenden des erfindungsgemäßen Verfahrens, ist der Durchschnitt 12,5 μ mit einer Standardabweichung von 0,7 μ . (Die Größe wird um etwa 10 % in diesen Beispielen reduziert).

Nr.	Verfahrensweg	Mittlere Teilchengröße von SMD, μ	Mittlere Teilchengröße des Spinells, μ	
1	LiOH	4,8	2,6	
2	LiOH	14,3	10,1	
3	LiOH	14,3	9,5	2 bis 9
4	LiOH	14,3	12,5	
5	LiOH	14,3	8	Durchschnitt
6	LiOH	14,3	8	9,78
7	LiOH	14	8,1	S.D.
8	LiOH	14	12,25	1,81
9	LiOH	14	9,8	
10	Erfindung	14	12	10 bis 15
11	Erfindung	14	13,3	
12	Erfindung	14	13,3	Durchschnitt
13	Erfindung	14	12,2	12,52
14	Erfindung	14	12,8	S.D.
15	Erfindung	14	11,5	0,74

[0043] Die Kalzinierungstemperatur des endgültigen ionenausgetauschten Produkts, um den Manganoxid-spinell herzustellen, beeinflusst auch die Art des durch das Verfahren hergestellten Doppelspinells und die Entladungscharakteristik des Spinells. Wie oben bemerkt, wird ein Anstieg der Temperatur den Oxidationszustand des Mn in dem Spinell erniedrigen.

[0044] Die spezifische Kapazität und die Abnahme der Kapazität des Spinells wird dadurch beeinflusst, wie schnell das Produkt nach dem Kalzinieren gekühlt wird. Die spezifische Kapazität der langsam gekühlten Proben nimmt schneller ab als die der schnell auf Raumtemperatur gekühlten Proben. Erfindungsgemäß wird eine bessere Kapazität durch Kühlen des Produkts auf fast Raumtemperatur in weniger als 2 Stunden, und in einem wichtigen Aspekt in weniger als etwa 1/2 Stunde erhalten. Alternativ kann langsameres Kühlen in einer kontrolltfreien Umgebung ausgeführt werden; worin es nicht ausreichend O_2 in der Kühlumgebung gibt, um die Kapazität wesentlich zu beeinflussen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von lithiertem Manganoxid; wobei das Verfahren umfasst:
Mischen von einer Lithiumverbindung und chemisch hergestelltem amorphen MnO_2 , das Alkalimetallionen einschliesst, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natriumionen, Kaliumionen und Mischungen davon, um eine Lithiumverbindungsleitung zu erhalten, wobei das Verhältnis der Alkalimetallionen zu Mangan in dem amorphen Mangandioxid 0,4 bis 0,8 ist;

Ionenaustauschen der Alkalimetallionen durch Lithiumionen in dem MnO_2 , das in der Lithiumverbindungsleitung ist, bei einer Temperatur von etwa 5 bis etwa 400°C, um ein ionenausgetauschtes Produkt zu erhalten, wobei die Lithiumverbindungsleitung mehr Lithiumionen aus der Lithiumverbindung hat als Alkalimetallionen, so dass das ionenausgetauschte Produkt nach dem Austausch zumindest 0,4 mol Li pro Mol Mn hat; Abtrennen des ionenausgetauschten Produkts von den Alkalimetallionen, die aus dem amorphen Mangandioxid entfernt wurden; und

Erwärmung des ionenausgetauschten Produkts auf eine Temperatur von 300 bis 900°C für eine Zeit, die effektiv ist, um einen lithierten Manganoxidspinell mit der Formel $Li_{1+x}Mn_{2-y}O_4$ bereitzustellen, worin x grösser als -0,11

und kleiner als +0,33 ist und y 0 bis 0,33 ist.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin das ionenausgetauschte Produkt auf 300 bis 900°C für 0,5 bis 16 Stunden erwärmt wird.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, worin der stöchiometrische Überschuss der Lithiumverbindung in der Mischung grösser als 1 ist.

4. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin die Lithiumverbindung aus der Gruppe bestehend aus Lithiumhydroxid, Lithiumnitrat, Lithiumchlorid, Lithiumbromid, Lithiumiodid, Lithiumsulfat, Lithiumperchlorat und Mischungen davon ausgewählt wird.

5. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin das lithiierte Manganoxid effektiv ist, um eine elektromotorische Kraft von 2,5 bis 4,5 Volt bereitzustellen, wenn es als kathodisches Material in einer eine Lithiummetallanode einsetzenden Batterie verwendet wird, die zumindest etwa 50 mal wiederverwendbar ist.

6. Verfahren gemäss Anspruch 5, worin der Ionenaustausch der Alkalimetallionen in dem amorphen MnO₂ in der Lithiumverbindungsleitung ein intermediäres ionenausgetauschtes Produkt bereitstellt und das Verfahren ferner das Abtrennen des intermediären ionenausgetauschten Produkts von den Alkalimetallionen, die aus dem amorphen Mangandioxid entfernt wurden, und das Mischen und Austauschen der Alkalimetallionen in dem MnO₂ in dem intermediären ionenausgetauschten Produkt mit Lithiumionen aus der Lithiumverbindung umfasst, um ein endgültiges ionenausgetauschtes Produkt bereitzustellen, das nicht mehr als 0,001 mol der Alkalimetallionen pro Mol Mn nach Wiederholen des Mischens und Austauschens des intermediären ionenausgetauschten Produkts hat, wobei das endgültige ionenausgetauschte Produkt auf eine Temperatur von 300 bis 900°C erwärmt wird, um das Li_{1+x}Mn_{2-y}O₄ bereitzustellen.

7. Verfahren gemäss Anspruch 5 oder 6, worin die Lithiumverbindung Lithiumnitrat ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

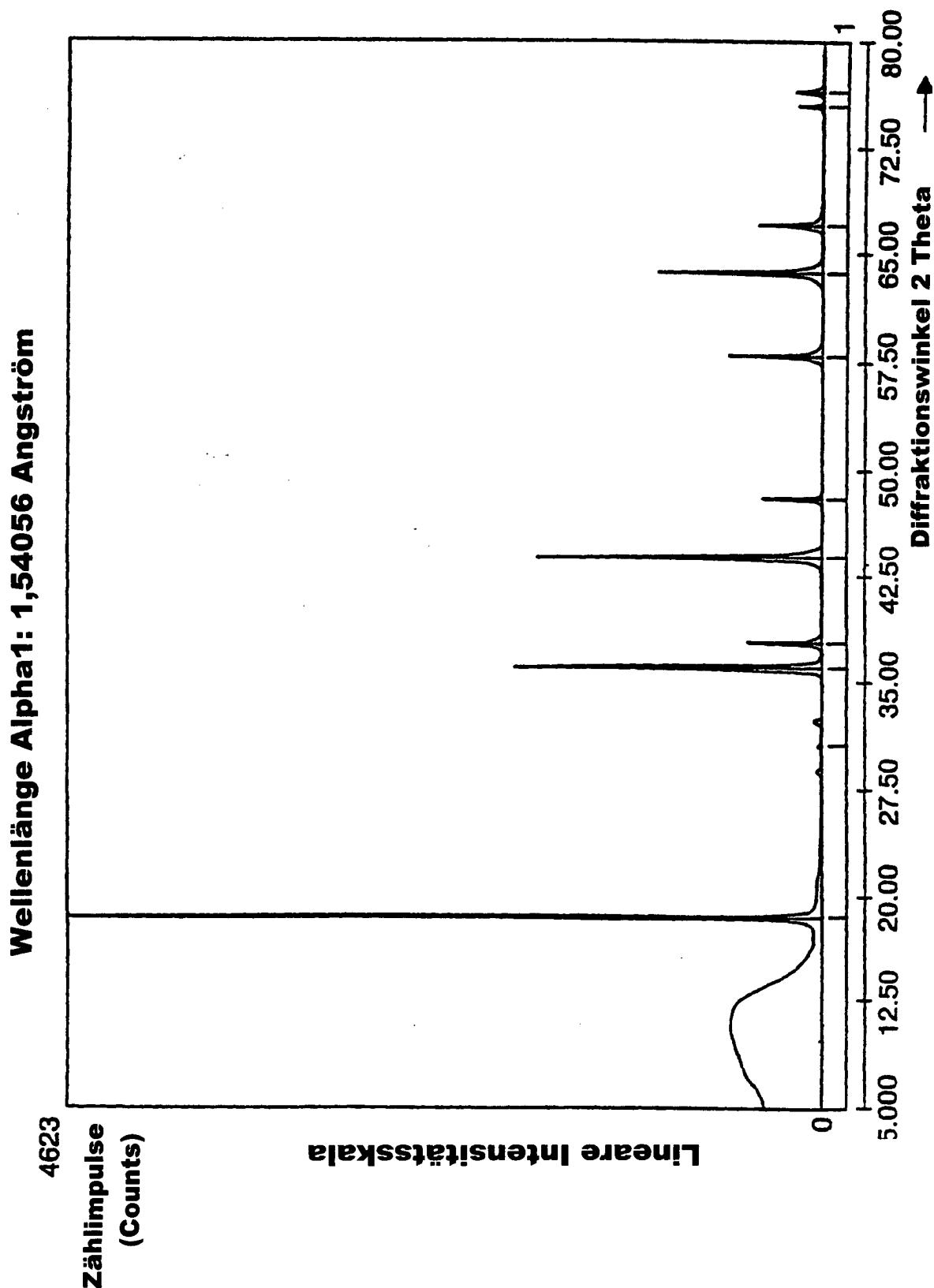
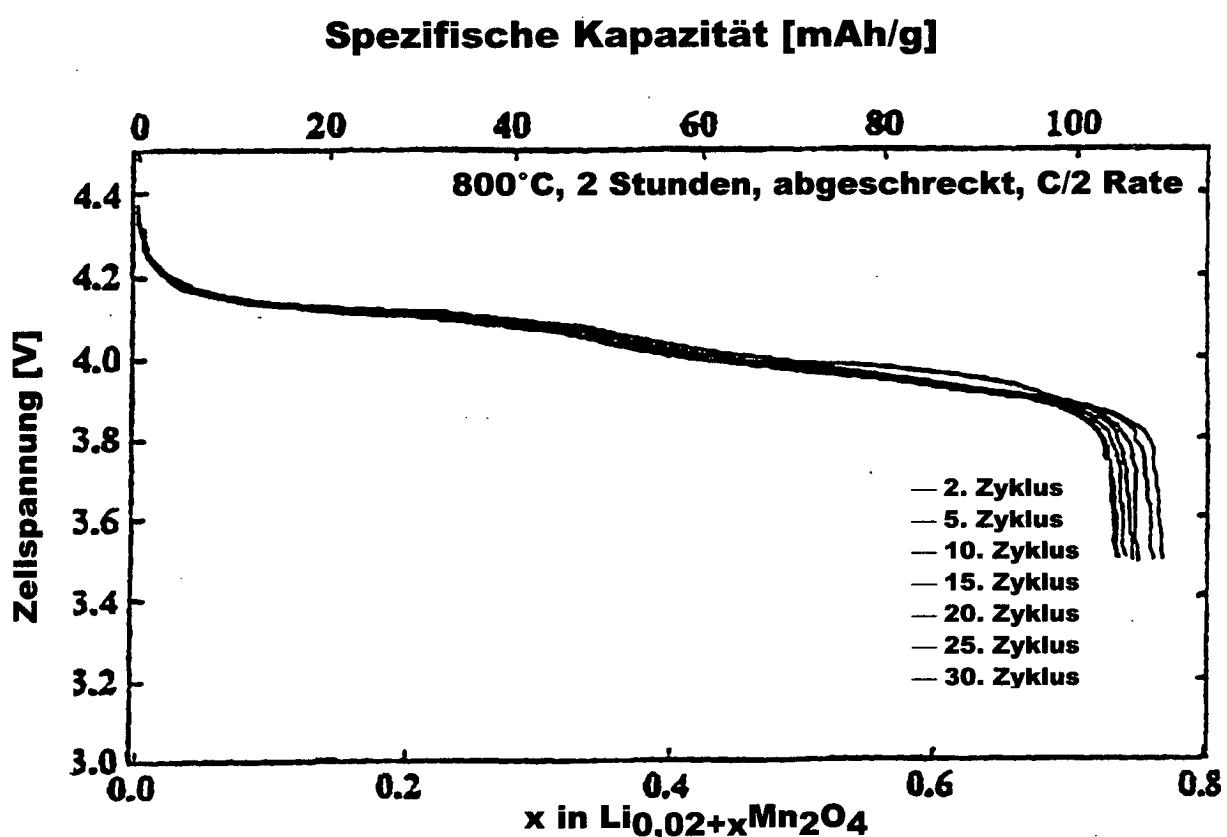


FIG. 2



Die Entladungskurven bei der C/2-Rate für eine Probe von Li-SMD, kalziniert bei 800°C für 2 Stunden und abgeschreckt auf Raumtemperatur.