



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej
Polskiej

(96) Data i numer zgłoszenia patentu europejskiego:
26.07.2016 16753593.9

(97) O udzieleniu patentu europejskiego ogłoszono:
**08.04.2020 Europejski Biuletyn Patentowy 2020/15
EP 3337764 B1**

(13) **T3**
(51) Int.Cl.
C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(54) Tytuł wynalazku:

Bazujące na licie-niklu-manganie cząstki tlenków metali przejściowych, ich wytwarzanie oraz ich zastosowanie jako materiału na elektrody

(30) Pierwszeństwo:
17.09.2015 DE 102015115691

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
27.06.2018 w Europejskim Biuletynie Patentowym nr 2018/26

(45) O złożeniu tłumaczenia patentu ogłoszono:
16.11.2020 Wiadomości Urzędu Patentowego 2020/18

(73) Uprawniony z patentu:
**Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg Gemeinnützige Stiftung,
Stuttgart, DE**

(72) Twórca(y) wynalazku:
MARGRET WOHLFAHRT-MEHRENS, Illertissen, DE
PETER AXMANN, Erbach, DE
WOLFGANG WEIRATHER, Dornstadt / Bollingen, DE
GIULIO GABRIELLI, Neu-Ulm, DE
MARILENA MANCINI, Westerstetten, DE

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Teresa Sztandke
PATPOL
KANCELARIA PATENTOWA SP. Z O.O.
ul. Nowoursynowska 162 J
02-776 Warszawa

PL/EP 3337764 T3

Uwaga:

W ciągu dziewięciu miesięcy od publikacji informacji o udzieleniu patentu europejskiego, każda osoba może wnieść do Europejskiego Urzędu Patentowego sprzeciw dotyczący udzielonego patentu europejskiego. Sprzeciw wnosi się w formie uzasadnionego na piśmie oświadczenia. Uważa się go za wniesiony dopiero z chwilą wniesienia opłaty za sprzeciw (Art. 99 (1) Konwencji o udzielaniu patentów europejskich).

Opis**Dziedzina wynalazku**

5 **[0001]** Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania bazujących na licie-niklu-manganu cząstek tlenków metali przejściowych, otrzymywanych tym sposobem cząstek tlenków metali przejściowych oraz ich zastosowania jako materiału na elektrody. Wynalazek dotyczy zwłaszcza cząstek tlenków metali przejściowych bazujących na licie-niklu-manganie w postaci przelutowanej o dużej gęstości stuków, sposobu ich wytwarzania oraz ich zastosowania jako materiału na katody w akumulatorach litowych.

Tło wynalazku

10 **[0002]** Istotnym celem optymalizacji stosowania baterii litowo-jonowych jest zwiększenie gęstości energii. Na płaszczyźnie materiałowej o gęstości energii decyduje potencjał roboczy i pojemność właściwa gęstości energii. Poza tym na płaszczyźnie ogniw istotną rolę odgrywa gęstość upakowania proszków materiału aktywnego.

15 **[0003]** Stosowane typowo jako aktywny materiał katodowy w komercyjnych ogniwach jonowych tlenki warstwowe tlenku kobaltu litu LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) oraz $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,10}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) uzyskują właściwe wartości pojemności między 150 a 180 mAh/g, spinel litu-manganu LiMn_2O_4 (LMO) stosuje się praktycznie przy wartościach około 110 mAh/g.

- Wysokonapięciowe spinele litowo-niklowo-manganowe

20 **[0004]** Bogate w mangan i lit tlenki warstwowe typu $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (z M typowo Ni, Co i Mn) opracowuje się jako wielce obiecujące materiały następnej generacji, ale nie są dotąd stosowane. W porównaniu do dotąd stosowanych komercyjnie materiałów uzyskują one znacznie wyższe wartości pojemności właściwej wynoszące 250 - 280 mAh/g. Jednak te wartości najwyższe uzyskuje się tylko przy niskich wartościach przepływu. Już przy umiarkowanym wskaźniku przepływu 1C, wartości pojemności spadają poniżej 180 mAh/g i trafiają w obszar stosowanych już komercyjnie tlenków warstwowych. Poza tym zawierają drogi pierwiastek kobalt. Dalszą istotną wadą tej klasy materiałów jest ich niestabilność strukturalna: przy trwających cyklach przekształca się w coraz większą strukturę spinelową prowadzącą do

25 znamienego spadku potencjału roboczego i tym samym do utraty potencjału roboczego. Możliwości rozwiązań jeszcze nie znaleziono.

30 **[0005]** Dlatego bazujące na licie-niklu-manganie cząstki tlenków metali przejściowych typu spineli (LNMS) są wiele obiecującymi materiałami na elektrody w bateriach litowo-jonowych. Charakteryzują się zwłaszcza wysokim stopniem napięcia wynoszącym 4,7 V względem Li/Li^+ . Zasadę redoks przemiany elektrochemicznej można opisać na związkach o wzorze $\text{Li}_{1,0}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$. Na jednostkę wzoru można wymienić elektrom/ion litu, co odpowiada pojemności właściwej 147 mAh/g. W aspekcie stechiometrycznym można zmieniać zarówno zawartość niklu x jak też zawartość tlenu δ . Rozłożenie formalnych stopni

35 utlenienia i wynikową elektrochemiczną krzywą napięć materiałów opisuje się wzorem $\text{Li}[\text{Ni}^{(II)}_x\text{Mn}^{(III)}_{1-2x+2\delta}\text{Mn}^{(IV)}_{1+x-2\delta}]\text{O}_{4-\delta}$. W zależności od x i δ mogą występować dwa plateau napięcia: a) plateau przy 4,1 V vs. Li/Li^+ , co można przyporządkować parze redoks $\text{Mn}(\text{III})/\text{Mn}(\text{IV})$, z wykorzystaniem $(1-2x+\delta)$ elektronów/jonów litu na jednostkę wzoru; b) plateau przy 4,7 V vs. Li/Li^+ dla procesu redoks $\text{Ni}(\text{II})/(\text{IV})$ z wykorzystaniem $(2x-2\delta)$ elektronów/jonów litu na jednostkę wzoru. Całkowicie podstawioną fazę $\text{Li}[\text{Ni}^{(II)}_{0,5}\text{Mn}^{(IV)}_{1,5}]\text{O}_{4,0}$

40 otrzymuje się przy $x=0,5$ i $\delta=0$, z tylko jednym plateau napięcia przy 4,7 V vs. Li/Li^+ .

[0006] Napięcie robocze LNMS jest znacznie wyższe od napięcia materiałów stosowanych komercyjnie i przyczynia się tak proporcjonalnie do wzrostu gęstości energii ogniwa. Do pełnego wykorzystania udziału

gęstości energii LNMS w ogniwie akumulatorowym zastosowane materiały muszą być upakowane w ogniwie możliwie gęsto. Wymaga to zwłaszcza dużej gęstości proszku. Dlatego ma znaczenie takie wytwarzanie materiałów, żeby miały dużą gęstość proszku i odpowiedni rozkład kształtów i wielkości. Jednocześnie wytwarzanie musi być korzystne pod względem kosztów i proste.

5 - **Sposób wytwarzania wysokonapięciowych spineli litowo-niklowo-manganowych**

[0007] W stanie techniki opisuje się różne sposoby wytwarzania wysokonapięciowych spineli litowo-niklowo-manganowych.

[0008] W **syntezie zol-żel** z rozpuszczalnych substratów reakcji wytwarza się dyspersje koloidalne, tak zwane zole, przechodzące przez starzenie w stałą trójwymiarową sieć, żel. Żel jest chemicznym prekursorem produktu. Produkty mają małą wielkość kryształów, co zwiększa obciążalność prądową i jest dlatego pożądane. Jednocześnie mają dużą powierzchnię, co, zwłaszcza w zastosowaniach wysokonapięciowych, sprzyja niepożądanym reakcjom ubocznym. Jednak ten sposób wytwarzania jest bardzo drogi. Dlatego jego skalowanie do wymiaru technicznego nie jest celowe. Stąd ten sposób ma z zasady zastosowanie tylko w dziedzinie naukowo-eksperymentalnej.

[0009] Poza tym opisuje się czyste **warianty syntezy ciał stałych**, stosowane w produkcji różnych materiałów akumulatorowych. Mają one znaczenie zwłaszcza także w technicznym wytwarzaniu LiCoO_2 jako materiału katodowego. W tym sposobie miesza się ze sobą tlenki, węglany, lub inne krystaliczne związki wyjściowe i następnie poddaje obróbce termicznej. Stosowane cząstki mają z zasady dużą gęstość i niewielką porowatość. Konieczne jest mielenie substratów reakcji pojedynczo lub ze sobą, w celu zmniejszenia wielkości cząstek, zapewnienia możliwie homogenicznego rozkładu cząstek w mieszaninie i skrócenia w ten sposób dróg dyfuzji w etapie kalcynowania. Stosowane cząstki są w przeciwieństwie do sposobu zol-żel z zasady mikroskopijnej wielkości, dlatego drogi dyfuzji do reakcji są stosunkowo długie. W celu przyspieszenia i uzupełnienia przemiany reakcje przeprowadza się w wysokich temperaturach, mogących wynosić w przypadku LNMS 800°C do 900°C . Dla LNMS temperatury kalcynowania są parametrem krytycznym: spinel niklowo-manganowy ma w temperaturach powyżej 700°C skłonność do oddawania z sieci tlenu. Tworzą się przy tym fazy z deficytem tlenu, przy czym tlenek niklu NiO może być wydzielany z sieci jako odrębna faza. Przy tym proces ten jest odwracalny. Jeżeli po kalcynowaniu w wysokiej temperaturze zastosuje się proces regeneracyjny w 700°C , wtedy NiO może się ponownie w sieci rozpuścić i miejsca z brakiem tlenu są regenerowane. W ten sposób można ponownie ustawić pożądaną stechiometrię docelową na płaszczyźnie krystalicznej.

[0010] Jednak w aspekcie technicznym ten proces regeneracji jest czasochłonny i tym samym kosztowny, jeżeli w sieci nie mają pozostać miejsca zakłócające, mające negatywny wpływ na zachowania elektrochemiczne. Tak otrzymane próbki uzyskują większe gęstości niż próbki z procesu zol-żel, mają one mniejszą powierzchnię właściwą. Następnie konieczne są procesy mielenia do ustawienia materiałów na pożądaną specyfikację wielkości cząstek, które z kolei podrażają proces techniczny. Poza tym podczas mielenia nie można wykluczyć wprowadzania zanieczyszczeń.

[0011] Oba opisane sposoby zol-żel i synteza ciał stałych wymagają stosowania materiałów wyjściowych o wysokiej czystości. Wysokie wymagania dotyczące jakości i czystości surowców zwiększają koszty udostępniania materiałów surowych.

[0012] Obok tych sposobów opisano **sposoby kombinowane**, w których przez precypitację wytwarzany jest prekursor, np. węglan, tlenek, lub wodorotlenek metalu przejściowego, poddawany następnie przemianie w ilościach stechiometrycznych ze związkiem litu w produkt końcowy. Wymogi czystości dotyczące reagentów

w tym sposobie nie są aż tak wysokie, ponieważ rozpuszczalne zanieczyszczenia są wypłukiwane podczas filtracji i płukania precypitatu i tym samym w produkcie nie pozostają. Takie materiały sferyczne są opisane także dla klasy LNMS. Jednak uzyskane maksymalne gęstości proszków tych produktów są niewielkie.

5 [0013] Wang i wsp. (Journal of Power Sources, 274 (2015) 451-457) opisują na przykładzie screeningu parametrów, że przez strącanie wodorotlenków tej kompozycji $\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}(\text{OH})_2$ można uzyskiwać w obecności NH_3 gęstości stukowe w zakresie 0,7 - 1,5 g/cm³. Aglomeraty wtórne są zbudowane z pierwotnych krysztalów płytkowych, umieszczonych w ziarnie podobnie jak domek z kart. Ten układ prowadzi do tworzenia w ziarnie odpowiednich przestrzeni pustych, wyjaśniających niewielkie wartości gęstości stukowej. Do spiekania takich cząstek w gęste ziarna trzeba stosować wysokie temperatury, konsekwencją byłby
10 ponownie wzrost krystalitu i niepożądana segregacja NiO.

- Przelitowane tlenki metali przejściowych

[0014] Przy stosowaniu w ogniach akumulatorowych jest regularnie wymagane, aby przyłączeniu elektrody dodatnia i ujemna miały jednakowy stan naładowania. Jeżeli chciałoby się wykorzystywać materiał aktywny w postaci $\text{Li}[\text{Ni}^{(\text{II})}_{0,5}\text{Mn}^{(\text{IV})}_{1,5}]\text{O}_{4,0}$ i także fazy bogate w lit, wtedy elektroda przeciwna może być
15 wprowadzana w taki sam stan naładowania na przykład przez litowanie wstępne. W tym przypadku obie elektrody byłyby łączone w stanie częściowo naładowanym.

[0015] Jeżeli litowanie wstępne anody nie może być realizowane ze względu na uwarunkowania techniczne w prosty sposób, pomocne może być udostępnianie materiału do budowy ogni w postaci przelitowanej $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}^{(\text{II})}_{0,5}\text{Mn}^{(\text{IV})}_{1,5}]\text{O}_{4,0}$ ($0 < x < 1,5$). W tym przypadku litowanie wstępne elektrody ujemnej nie jest
20 konieczne i łączenie następuje w stanie całkowicie rozładowanym. Materiał przelitowany $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}^{(\text{II})}_{0,5}\text{Mn}^{(\text{IV})}_{1,5}]\text{O}_{4,0}$ może być także korzystnie stosowany jako dodatek w ogniach z materiałami anodowymi, jak na przykład krzemem, węglem amorficznym lub innymi materiałami porównywalnymi, podlegającymi dużej nieodwracalnej stracie początkowej. Tutaj można stosować nadmiar litu x materiału katody do kompensowania strat na anodzie. Po kompensacji dodatek pracuje jako materiał katody w ogniwie
25 jako plateau wysokonapięciowe.

[0016] Dlatego ma znaczenie udostępnianie materiałów mających dużą pojemność i wysoką obciążalność, i jednocześnie ich wytwarzanie tak, żeby miały duże gęstości stuków i stosowny rozkład kształtów i wielkości. Poza tym ważne jest udostępnienie procesu, w którym materiały o dużej gęstości mogą być przeprowadzane w prosty sposób w postać przelitowaną. Poza tym wszystkie etapy podczas wytwarzania powinny być
30 realizowane korzystnie pod względem kosztów i w sposób technicznie prosty.

[0017] Szczególnie wiele obiecującymi materiałami elektrod w akumulatorach jonów litu są **spinele przelitowane** typu $\text{Li}_2\text{M}_2\text{O}_4$. Ich chemiczne wytwarzanie bazuje na wytwarzaniu spinelu wyjściowego składu LiM_2O_4 . Jest on poddawany przemianie w następującej potem redukcji w obecności źródła litu. Ponieważ związki te podlegają w wyższych temperaturach przekształceniom strukturalnym, reagenty i warunki procesu należy dobierać tak, żeby nie przekroczyć temperatury krytycznej.
35

[0018] Amine i wsp. (J. Electrochem. Soc., Vol. 143 (1996) No.5, 1607-1613) wytwarzają drobnocząstkowy $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ przez syntezę zol-żel przez rozkład termiczny z odpowiednich octanów. Otrzymany produkt jest poddawany przemianie z roztworem jodku litu w acetonitrylu. Konieczny jest sześciokrotny nadmiar jodku litu. Spektrometrię produktu podaje się jako $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Potencjał roboczy tego materiału wynosi
40 około 3 V vs. Li/Li⁺. Uzyskuje się maksymalną pojemność 170 mAh/g; pojemność spada w przeciągu 30 cykli do 75% pojemności wyjściowej. Wadą tego sposobu są bardzo duże nadwyżki jodku litu i

konieczność stosowania toksycznych rozpuszczalników. Potrzebny czas reakcji 13 h jest długi, a rozpuszczalniki i nadwyżka jodku litu muszą być usuwane przy dużym nakładzie.

5 **[0019]** West i wsp. (Electrochimica Acta, Vol. 45 (2000) 3141-3149) przedstawiają $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ przez przemianę LiMn_2O_4 w stopie jodku litu. Reakcja trwa pięć godzin, temperatura wynosi 460°C . Ta temperatura jest nieco wyższa od temperatury topnienia jodku litu (446°C). Danych dotyczących wytwarzania i specyfikacji materiału wyjściowego LiMn_2O_4 brak. Nie ma opisu materiałów zawierających nikiel. W pierwszych dwóch cyklach wymienia się około 1 lit na mangan. Plateau 4,7 V nie ma. Brak danych dotyczących stabilności cykliów.

10 **[0020]** Peramunage i wsp. (J. Electrochem. Soc., Vol. 145 (1998) No. 4, 1131-1136) stosują jako związek wyjściowy $\text{Li}_{1,1}\text{Mn}_2\text{O}_4$, wytwarzany przez przemianę termiczną MnO_2 z LiOH . Do litowania wprowadza się osuszony wstępnie materiał do suchego heksanu. Przy energicznym mieszaniu powoli dodaje się ilości stechiometryczne roztworu 2.5 M butylolitu w heksanie. Następnie powstały $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ jest płukany heksanem i suszony. Elektrochemicznie wykorzystuje się 1,4 Li/Mn_2 , co, w odniesieniu do $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, odpowiada pojemności właściwej 198 mAh/g. Około 60% tej pojemności wyładowuje się na plateau przy 4 V vs. Li/Li^+ ,
15 następnie po 20% pojemności przy 2,8 V i 2,2 V vs. Li/Li^+ .

[0021] Park i wsp. (Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (2005) A163-A167) wytwarzają $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ podczas ultradźwiękowej pirolizy rozpyłowej z odnośnych azotanów metali. Autorzy wskazują, że $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ może być cyklizowany elektrochemicznie na plateau 3 V ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$). Chemiczne lub elektrochemiczne przeprowadzanie w $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ nie jest opisane.

20 **[0022]** Wszystkie opisane sposoby litowania wymagają dużego nakładu. Wymagają krytycznych środków reakcyjnych jak butylolit, toksycznych rozpuszczalników lub wysokich temperatur, dlatego nie są odpowiednie do przemiany na dużą skalę techniczną.

[0023] Istnieje więc potrzeba sposobów wytwarzania bazujących na licie-niklu-manganie cząstek tlenków metali przejściowych, zwłaszcza przelitowanych bazujących na licie-niklu-manganie cząstek tlenków metali przejściowych, przewyższających wady sposobów opisanych w stanie techniki. Otrzymane materiały powinny być zwłaszcza zbudowane z małych krystalitów, umożliwiając szybką kinetykę ładowania/wyładowywania; jednak małe krystality wymagają zwykle niskich temperatur przemiany, a odpowiednio do tego procesy nie prowadzą najczęściej do koniecznych gęstości ziarna. Przy tym jednak gęstość ziarna materiałów powinna być duża, żeby uzyskiwać wysokie stopnie naładowania w ogniwach.
25 Poza tym powierzchnia właściwa powinna być mała do wypierania reakcji ubocznych, co jednak w stanie techniki uzyskuje się tylko procesami wysokotemperaturowymi.

Zadanie wynalazku

35 **[0024]** Podstawą wynalazku jest zadanie udostępnienia bazujących na licie-niklu-manganie materiałów tlenków metali przejściowych o dużej aktywności elektrochemicznej i dużej pojemności, mających małą wielkość krystalitu przy dużej gęstości proszku, oraz prostego, oszczędzającego koszty i efektywnego sposobu ich wytwarzania.

Streszczenie wynalazku

40 **[0025]** Zadanie zostało rozwiązane przez udostępnienie sposobu wytwarzania bazujących na licie-niklu-manganie cząstek tlenków metali przejściowych według zastrzeżenia 1, udostępnienie sposobu wytwarzania przelitowanych, bazujących na licie-niklu-manganie cząstek tlenków metali przejściowych według zastrzeżeń 8 i 11, wytworzonych tymi sposobami materiałów według zastrzeżeń 12 i 13 oraz ich zastosowań jako

materiału na elektrody według zastrzeżenia 14. Korzystne lub szczególnie celowe przykłady wykonania wynalazku podano w zastrzeżeniach zależnych.

Krótki opis figur

[0026]

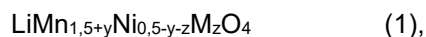
- 5 Fig. 1a, b: Przedstawienie otrzymanej morfologii cząstek w zależności od wprowadzenia reagentów (a: przegląd w charakterystyce wykresłej, b: przegląd morfologii).
- Fig. 2: Dyfraktogram rentgenowski wolnego od litu prekursora metalu przejściowego.
- Fig. 3: Dyfraktogram rentgenowski wytworzonych według wynalazku zawierających lit cząstek tlenków metali przejściowych po kalcynowaniu przez 3h w 350°C i po kalcynowaniu przez 10h w
- 10 700°C.
- Fig. 4: Sterowalność wielkości krystalitu przez wpływ temperatury kalcynowania.
- Fig. 5: Rozkład kształtów ziarna i rozkład kształtów krystalitu w wytworzonych według wynalazku cząstkach tlenków metali przejściowych.
- Fig. 6a, b: Przegląd morfologii cząstek przykładów wykonania w zależności od stężeń NH_3 i NH_4^+ w
- 15 ługu macierzystym po strąceniu prekursora metalu przejściowego (a: przegląd w charakterystyce wykresłej, b: przegląd morfologii).
- Fig. 7: Zdjęcia SEM cząstek otrzymanego w przykładzie 1 produktu przelitowanego.
- Fig. 8: Dyfraktogram rentgenowski otrzymanego w przykładzie 1 przelitowanego produktu o czystych fazach.
- 20 Fig. 9: Stabilność elektrochemiczna i zachowanie obciążeniowe wytworzonej z cząstkami tlenków metali przejściowych według wynalazku powleczonej taśmą elektrody.
- Fig. 10: Przebiegi potencjału stosowanego w postaci przelitowanej $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, pierwszy cykl pełny przy wykorzystaniu obu stopni potencjału.
- Fig. 11: Przebiegi potencjału stosowanego w postaci przelitowanej $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ pełnych cykli 5,
- 25 10 i 20.
- Fig. 12: Zachowanie cykli stosowanego w chemicznie przelitowanej postaci $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.
- Fig. 13: Pojemność właściwa przelitowanego materiału według wynalazku po przelitowaniu elektrochemicznym.
- Fig. 14: Przebiegi potencjału przy zastosowaniu przelitowanego materiału według wynalazku jako
- 30 dodatku do elektrody do kompozytu elektrody w półogniwie.
- Fig. 15: Zachowanie cykli kompozytu elektrody w półogniwie.
- Fig. 16: Kompensacja nieodwracalnych strat anody przez zastosowanie kompozytu elektrody w całym ogniwie.

Szczegółowy opis wynalazku

- 35 [0027] W wynalazku niespodziewanie odkryto, że wad stanu techniki można uniknąć przez udostępnienie sposobu, w którym w pierwszym etapie jest strącany wolny od litu prekursor metalu przejściowego z wodnego roztworu soli metalu przejściowego przez dodanie wodorotlenku metalu alkalicznego i NH_3 , przy czym wodorotlenek metalu alkalicznego stosuje się w mieszaninie reakcyjnej w stosunku do łącznej
- 40 zawartości jonów metalu przejściowego w ilości mniejszej niż stechiometryczna. Przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej NH_3 uzyskuje się mimo zastosowania niższych niż stechiometryczne ilości jonów wodorotlenku (jonów OH^-) pełne strącenie. Jest zwłaszcza konieczne, żeby otrzymane stężenie jonów amonu (jonów NH_4^+) w mieszaninie reakcyjnej wynosiło po ustawieniu równowagi chemicznej 0,05 mol/l lub

więcej. Przez to można otrzymać wolny od litu prekursor metalu przejściowego o morfologii cząstek sferycznej lub sferoidalnej i jednocześnie dużej gęstości stukowej, przy czym te właściwości cząstek pozostają utrzymane względnie nawet są ulepszone także w następnych etapach sposobu. Szczególnie korzystne do uzyskania optymalnej morfologii cząstek jest więc ustawienie opisanego poniżej stosunku jonów NH_4^+ do NH_3 w mieszaninie reakcyjnej po ustawieniu równowagi chemicznej reakcji strącania.

[0028] Wynalazek dotyczy więc sposobu wytwarzania cząstek tlenków metali przejściowych o wzorze ogólnym (1):



w którym M obejmuje jeden lub kilka pierwiastków Co, Mg, Fe i Zn,

y jest wartością od 0 do mniejszej niż 0,5,

z jest wartością od 0 do 0,1, a

(y+z) jest wartością mniejszą niż 0,5,

sposób obejmuje następujące etapy:

(a) przemiana wodnego roztworu soli manganu, soli niklu i opcjonalnie jednej lub kilku dalszych soli pierwiastków Co, Mg, Fe i Zn z wodnym roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego i NH_3 , w celu strącenia z mieszaniny reakcyjnej wolnego od litu prekursora metalu przejściowego, przy czym początkowy stosunek molowy jonów OH^- do jonów metalu ($\text{OH}^-: \text{M}^{2+}$) < 1,95 i przy czym stężenie jonów NH_4^+ w mieszaninie reakcyjnej po ustawieniu równowagi chemicznej wynosi 0,05 mol/l lub więcej,

(b) izolowanie i opcjonalnie suszenie strąconego wolnego od litu prekursora metalu przejściowego z mieszaniny reakcyjnej,

(c) przemiana wolnego od litu prekursora metalu przejściowego z wodnym roztworem rozkładalnego termicznie związku litu w celu otrzymania zawierającego lit prekursora metalu przejściowego, i

(d) kalcynowanie zawierającego lit prekursora metalu przejściowego w temperaturze 300°C-800°C.

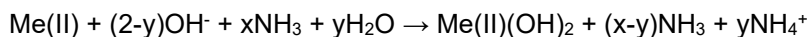
[0029] Zgodnie ze sposobem według przedłożonego wynalazku wytwarzanie materiałów zgodnych z wynalazkiem o dużej gęstości i dużej pojemności przebiega więc w kilku stopniach pośrednich (a) do (d) oraz ewentualnie (e). Przy tym w etapie (a) wytwarzany jest najpierw wolny od litu prekursor o dużej gęstości, izolowany następnie i ewentualnie suszony w etapie (b). Następnie wolny od litu prekursor jest przeprowadzany w etapie (c) przez przemianę z rozkładalnym termicznie zawierającym lit związkiem w zawierającego lit prekursora o dużej gęstości. Następnie otrzymuje się przez kalcynowanie zawierającego lit prekursora w etapie (d) cząstki tlenku metalu przejściowego według wynalazku.

[0030] Do wytwarzania przelitowanych cząstek tlenku metalu przejściowego cząstki tlenku metalu przejściowego, zwłaszcza otrzymane w etapie (d) zawierające lit cząstki tlenku metalu przejściowego, są poddawane przemianie w reakcji fazy stałej ze związkiem zawierającym lit w obecności środka redukującego.

Etap sposobu (a): Wytwarzanie wolnego od litu prekursora metalu przejściowego

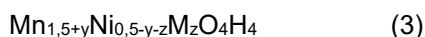
[0031] Etap sposobu (a) według wynalazku obejmuje zwłaszcza przemianę wodnego roztworu soli manganu, soli niklu i opcjonalnie dalszych opisanych poniżej soli z wodnym roztworem wodorotlenku metalu alkalicznego i NH_3 , w celu wytrącenia wolnego od litu prekursora metalu alkalicznego z mieszaniny reakcyjnej, przy czym stężenie jonów NH_4^+ w mieszaninie reakcyjnej po ustawieniu równowagi chemicznej wynosi 0,05 mol/l lub więcej.

[0032] Chemiczne pełne równanie reakcji strącania można przedstawić następująco:



[0033] Przy tym x i y należy dobrać tak, żeby uzyskiwały opisane w nim stężenia $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$.

[0034] Tak więc wolny od litu prekursor metalu przejściowego jest wytwarzany podczas strącania z wodnego roztworu soli manganu, soli niklu oraz opcjonalnie dalszych soli pierwiastków Co, Mg, Fe, Zn, oraz ewentualnie Al, V, Cr, Ti, Cu, Be, Ca, Sr, Ba i La. Tak przez ustawienie odpowiedniej stechiometrii reagentów można otrzymać wolne od litu prekursory metali przejściowych o wzorze ogólnym (3):



[0035] M jest wybrane zwłaszcza z jednego lub kilku pierwiastków Co, Mg, Fe i Zn, oraz poza tym opcjonalnie Al, V, Cr, Ti, Cu, Be, Ca, Sr, Ba i La, y jest wartością od 0 po mniejszą niż 0,5, z jest wartością od 0 do 0,1, a $(y+z)$ jest wartością mniejszą niż 0,5. W korzystnym przykładzie wykonania y wynosi od 0 do 0,2, szczególnie korzystnie od 0 do 0,1.

[0036] W korzystnym przykładzie wykonania stężenie NH_3 w mieszaninie reakcyjnej po ustawieniu równowagi chemicznej wynosi 0,01 do 1,0 mol/l. Zwłaszcza przez stosunek stężenia jonów NH_4^+ w mieszaninie reakcyjnej po ustawieniu równowagi chemicznej wynoszący 0,05 mol/l lub więcej w kombinacji ze stężeniem NH_3 od 0,01 do 1,0 mol/l można uzyskać korzystną sferyczną lub sferoidalną postać ziarna przy jednocześnie wysokiej gęstości stukowej.

[0037] Korzystnie po ustawieniu równowagi chemicznej stężenie jonów NH_4^+ w mieszaninie reakcyjnej wynosi od 0,07 do 0,25 mol/l, szczególnie korzystnie od 0,08 do 0,20 mol/l.

[0038] Korzystnie po ustawieniu równowagi chemicznej stężenie NH_3 w mieszaninie reakcyjnej wynosi od 0,05 do 0,75 mol/l, szczególnie korzystnie 0,07 do 0,5 mol/l, zwłaszcza 0,1 do 0,3 mol/l, przy czym szczególnie korzystne są w mieszaninie reakcyjnej kombinacje z wymienionymi wyżej stężeniami jonów NH_4^+ .

[0039] Alternatywnie otrzymane po ustawieniu równowagi chemicznej stężenie jonów NH_4^+ oraz stężenie NH_3 w mieszaninie reakcyjnej można zdefiniować także przez podanie wprowadzenia odnośnych reagentów. Przy tym wyżej opisane stężenie jonów NH_4^+ oraz stężenie NH_3 w mieszaninie reakcyjnej po ustawieniu równowagi chemicznej wynikają z początkowego stosunku molowego jonów OH^- do jonów metalu ($\text{OH}^- : \text{M}^{2+}$) oraz z początkowego stosunku molowego sobie ($[\text{OH}^- + \text{NH}_3] : \text{M}^{2+}$).

[0040] Początkowy stosunek molowy jonów OH^- do jonów metalu ($\text{OH}^- : \text{M}^{2+}$) jest $< 1,95$, korzystnie wynosi między 1,5 a 1,9. Do uzyskania pełnego strącenia mimo zastosowania jonów OH^- w ilości niższej od stechiometrycznej do mieszaniny reakcyjnej dodaje się NH_3 w takiej ilości, żeby stosunek molowy ($[\text{OH}^- + \text{NH}_3] : \text{M}^{2+}$) $>$ wynosił 2, korzystnie od 2,1 do 2,5. Wpływ początkowego stosunku molowego jonów OH^- do jonów metalu na morfologię wytworzonych sposobem według wynalazku cząstek metalu przejściowego przedstawiono na fig. 1 na podstawie przykładów wykonania. Strącenie wolnego od litu prekursora metalu przejściowego z mieszaniny reakcyjnej następuje przez dodanie wodorotlenku metalu alkalicznego. Wodorotlenek metalu alkalicznego jest wybrany zwłaszcza z wodorotlenku sodu (NaOH), wodorotlenku potasu (KOH), wodorotlenku litu (LiOH) lub ich mieszanin, przy czym korzystny jest wodorotlenek sodu.

[0041] Stosowane w etapie (a) sole nie mają szczególnych ograniczeń, jak długo sole te mają dobrą rozpuszczalność w wodzie. Korzystne są azotany i siarczany, szczególnie korzystne azotany, przy czym w rachubę wchodzi także mieszaniny azotanów, siarczanów, lub ewentualnie innych soli.

[0042] Przemiana w etapie (a) może następować w dowolnym naczyniu reakcyjnym względnie reaktorze. Tak więc prowadzenie reakcji może następować stacjonarnie, w sposób półciągły lub ciągły. Korzystne jest prowadzenie reakcji w reaktorze eksploatowanym w sposób ciągły, jak na przykład eksploatowanym w

sposób ciągły reaktorze mieszalnikowym. Prowadzenie w reaktorze eksploatowanym w sposób ciągły umożliwia szczególnie efektywne ustawienie stałych strumieni objętości do uzyskania pożądanej stechiometrii produktu. Prowadzenie w reaktorze eksploatowanym w sposób ciągły umożliwia zwłaszcza łatwe ustawienie parametrów reakcji, jak na przykład temperatury, prędkości obrotowej mieszania i czasu przebywania, do ewentualnego wpływania na przebieg reakcji strącania. Przez to można szczególnie efektywnie otrzymywać zdefiniowany chemicznie produkt o korzystnych właściwościach, jak morfologii cząstek i gęstości stukowej. Poza tym oznaczanie stężenia jonów NH_4^+ oraz NH_3 w mieszaninie reakcyjnej z ługu macierzystego może następować po oddzieleniu fazy stałej, a więc także podczas eksploatacji reaktora.

5 **[0043]** Temperatura reakcji, zwłaszcza przy prowadzeniu reakcji w reaktorze eksploatowanym w sposób ciągły lub półciągły, wynosi zazwyczaj 35-90°C, korzystnie 45 do 75°C i szczególnie korzystnie 55 do 65°C.

[0044] Zwłaszcza przy prowadzeniu reakcji w reaktorze eksploatowanym w sposób ciągły lub półciągły konieczne jest przed oznaczeniem stężenia jonów NH_4^+ i NH_3 w mieszaninie reakcyjnej odczekanie ustawienia równowagi chemicznej. Ustawienie równowagi chemicznej następuje zwykle w przeciągu 15 6 czasów przebywania, co odpowiada w zależności od wielkości i układu reaktora oraz wolumenu dodawania okresowi od 6 do 18 h, zwłaszcza 10 do 14h. Czas przebywania jest zdefiniowany okresem, przez który zdefiniowana objętość cieczy pozostaje, tj. „przebywa” w reaktorze. Kiedy reaktor ma objętość x litrów, czas przebywania odpowiada czasowi, w którym dodawano x litrów wszystkich roztworów wyjściowych, tj. w którym objętość reaktora została raz wymieniona przez dopływ roztworów reagentów, przy 20 czym ewentualne mieszania wsteczne nie są uwzględniane. Przy zwykłym ustawianiu równowagi w 6 czasach przebywania 6 h ustawiania równowagi odpowiada więc czasowi przebywania od 1 h do 18 h ustawiania równowagi 3 h.

[0045] Typowe prędkości mieszania wynoszą w zależności od rodzaju i wielkości zastosowanego reaktora i mieszadła między 200 a 1500 obr./min, zwłaszcza między 500 a 1000 obr./min.

25 **[0046]** Stężenia molowe zastosowanych reagentów są zwykle dobrane tak, że otrzymane zawartości fazy stałej wynoszą między 5 a 20% wag., korzystnie między 10 a 15% wag. w odniesieniu do ciężaru całkowitego mieszaniny reakcyjnej, przy czym maksymalna zawartość fazy stałej wynosząca około 20% wag. ograniczona jest przez stężenia nasyconych roztworów reagentów.

[0047] Reakcja strącania w etapie (a) odbywa się zwykle w atmosferze gazu ochronnego, jak na przykład w 30 atmosferze azotu lub atmosferze argonu. Przetwarzanie na powietrzu może prowadzić do nadtlwienia materiałów. Obecność tlenu może w reakcji strącania zakłócać zwłaszcza strukturę warstwową utworzonych cząstek. Przez to mogą powstawać wadliwie rozmieszczone struktury ze zmienionym dyfraktogramem, co jednak zwykle nie ma negatywnego wpływu na jakość produktu według wynalazku.

[0048] Otrzymane wolne od litu prekursorzy powstają zwykle jako dobrze izolowany, na przykład możliwy do 35 filtrowania, osad. Przy tym otrzymane wolne od litu prekursorzy charakteryzują się sferyczną lub sferoidalną strukturą wzrostu krystalitów pierwotnych. Prekursorzy mogą mieć zwłaszcza gęstości stukowe 2.0 g/cm³ lub większe. Decydujące dla dużej gęstości jest ograniczanie wytwarzania krystalitów płytkowych i korzystnie tworzenie trójwymiarowych krystalitów, gęsto upakowanych w ziarnie. Materiały według wynalazku charakteryzują się zwłaszcza budową krystalitów w dużej części z kanciastych kryształów trójwymiarowych, 40 o kształcie romboedrycznym lub podobnym. Strukturalnie strącone cząstki są zwykle wodorotlenkiem mieszanym o strukturze brucytu, jak pokazują próbki przetworzone w atmosferze azotu.

[0049] Wielkości cząstek wolnych od litu prekursorów mogą mieć wielkość między 1 μm a 40 μm . Kształt może mieć morfologię sferyczną lub sferoidalną, lub być kanciasty. Drogi dyfuzji od powierzchni do środka największych cząstek wynoszą typowo do 20 μm .

Etap sposobu (b): Izolowanie i opcjonalnie suszenie wolnego od litu prekursora metalu przejściowego

[0050] W etapie (b) sposobu według wynalazku następuje zwykle izolowanie oraz opcjonalnie suszenie strąconego w etapie (a) wolnego od litu prekursora metalu przejściowego z mieszaniny reakcyjnej. Izolowanie może następować zwykłymi technikami, jak na przykład filtracja, na przykład przez zastosowanie nuczy ssącej, lub odwirowywanie, przez co otrzymana faza stała jest oddzielana od ługu macierzystego.

Otrzymana faza stała jest zwykle płukana, na przykład wodą demineralizowaną, i następnie suszona. Suszenie może następować w zwykłym piecu, na przykład w piecu muflowym. Temperatury wynoszą najczęściej między 50 a 150°C, korzystnie między 80 a 130°C.

[0051] Typowo otrzymuje się osuszony proszek, mogący jednak zawierać także jeszcze wilgoć końcową.

[0052] W korzystnym przykładzie wykonania osuszanie w etapie (b) następuje w atmosferze nie-utleniającej, na przykład w atmosferze azotu lub atmosferze argonu.

Etap sposobu (c): Wytwarzanie zawierającego lit prekursora metalu przejściowego

[0053] Etap (c) sposobu według wynalazku obejmuje przemianę otrzymanego w etapie (b) wolnego od litu prekursora metalu przejściowego z wodnym roztworem rozkładalnego termicznie związku litu. Przez to można otrzymać zawierający lit prekursor metalu przejściowego.

[0054] W celu otrzymania cząstek tlenku metalu przejściowego o wspomnianym wyżej wzorze ogólnym (1) jest zwłaszcza ważne, żeby stosowany tutaj związek litu był rozkładalny termicznie, przy czym rozkładalny termicznie oznacza, że związek litu może być przeprowadzany w tlenek litu termicznie, bez otrzymywania dalszych stałych w temperaturze pokojowej produktów ubocznych. Takie rozkładalne termicznie związki litu obejmują zwłaszcza wodorotlenek litu (LiOH), węglan litu (LiCO_3) i azotan litu (LiNO_3). Ze względu na rozkładalność termiczną i dobrą rozpuszczalność w wodzie korzystny jest jako związek litu wodorotlenek litu.

[0055] Rodzaj przemiany nie jest szczególnie ograniczony. Zwykle otrzymywany w etapie (b) wolny od litu prekursor metalu przejściowego jest mieszany z wodnym roztworem wodorotlenku litu, a otrzymywana przez to zawiesina odparowywana do suchości. Przez to następuje impregnowanie wolnego od litu prekursora metalu przejściowego wodorotlenkiem litu. Następnie prekursor metalu przejściowego jest ewentualnie osuszany, przy czym jednak w otrzymanym produkcie może być zawarta wilgoć końcowa. Ilość roztworu wodorotlenku litu dobiera się zwykle tak, żeby stosunek atomowy Li do (Mn + Ni) wynosił około 0,5.

Etap sposobu (d): Wytwarzanie zawierających lit cząstek tlenku metalu przejściowego

[0056] Etap sposobu (d) według wynalazku obejmuje zwłaszcza kalcynowanie otrzymanego w etapie (c) zawierającego lit prekursora metalu przejściowego w temperaturze 300°C-800°C, korzystnie w temperaturze 500-750 °C. Kalcynowanie następuje w atmosferze zawierającej tlen, korzystnie w tlenie z powietrza, w celu umożliwienia przemiany wodorotlenków w tlenek. Ewentualnie kalcynowanie może następować także w atmosferze wzbogaconego tlenu lub czystego tlenu. Ewentualnie przed kalcynowaniem może następować osuszanie wstępne w temperaturach od 80°C do 200°C. Poza tym przed kalcynowaniem otrzymanego w etapie (c) zawierającego lit prekursora metalu przejściowego może następować homogenizowanie proszku, na przykład przy zastosowaniu młyna proszkowego.

[0057] Kalcynowanie w etapie (d) może następować w jednym, dwóch, lub kilku stopniach. Korzystnie kalcynowanie następuje w dwóch stopniach, przy czym najpierw kalcynuje się w temperaturze niższej, na

przykład od 300°C do 450°C, po czym następuje drugi stopień w wyższej temperaturze, na przykład od 450°C do 700°C. Kalcynowanie następuje zazwyczaj przez czas od 2 do 24 h, korzystnie od 4 do 12 h. W kalcynowaniu dwu- lub kilkustopniowym pierwszy stopień (kalcynowanie wstępne) odbywa się w niskiej temperaturze, na przykład przez od 2h do 4 h, a drugi lub kolejny etap (kalcynowanie końcowe) w wyższej temperaturze przez 4 do 20 h, na przykład przez 10 do 14 h.

[0058] Ze względu na długie drogi dyfuzji i dużą gęstość cząstek konieczne są zwykle do pełnej przemiany w reakcjach ciał stałych wysokie temperatury. Jednak niespodziewanie dla cząstek według wynalazku można było wykazać, że mimo dużej gęstości także przy dużych wielkościach ziarna cząstek już przy bardzo niskich temperaturach kalcynowania poniżej 800°C, zwłaszcza 700°C lub niższych po krótkim czasie może następować pełna przemiana w cząstki tlenków metali przejściowych według wynalazku.

[0059] Pełna przemiana zawierającego lit prekursora metalu przejściowego w produkt może następować na przykład już w 350°C w przeciągu 3 h. Przez kalcynowanie powstaje zwłaszcza korzystna według wynalazku struktura spinelowa. Kontrolowanego ustawienia wielkości krystalitu można dokonywać bezpośrednio w pierwszym stopniu kalcynowania lub osobno w drugim stopniu kalcynowania. Produkty według wynalazku są zwykle rentgenograficznie czyste fazowo. Obok swobodnej możliwości ustawiania wielkości krystalitu przez wybrane warunki kalcynowania, tj. temperaturę kalcynowania i czas kalcynowania przy jednocześnie dużej gęstości, sposób według wynalazku charakteryzuje się możliwością unikania wysokich temperatur, przez co korzystnie można uniknąć tworzenia się faz obcych NiO. Dlatego nie są potrzebne wysokie temperatury i długie czasy regeneracji jak w sposobach stanu techniki. Redukuje się zużycie energii i koszty produkcji w porównaniu ze sposobami wytwarzania opisanymi w stanie techniki.

[0060] Cząstki według wynalazku można opisać jako aglomeraty małych krystalitów pierwotnych w większe cząstki (wtórne). Specjalna struktura wzrostu otrzymanych krystalitów w cząstkach pozwala, mimo uzyskanej dużej gęstości ziarna i wielkości cząstek, szybką i pełną przemianę w korzystną strukturę spinelową już w bardzo niskich temperaturach i krótkich czasach reakcji, jak np. 3 h w 350 °C. W przeciwieństwie do płytkowych krystalitów pierwotnych, w wynalazku uzyskuje się strukturę wzrostu cząstek o dużej gęstości przez specjalną trójwymiarową, kanciastą postać krystalitów pierwotnych. Część krystalitów można opisać formami pokrewnymi romboedrom lub dytrygonalnym skalenodrom. Przez sposób według wynalazku może być w znacznej mierze zachowana uzyskana w reakcji strącania (etap (a)) opisana wcześniej korzystna morfologia cząstek. Decydujące dla uzyskanej w cząstkach według wynalazku dużej gęstości stukowej jest ograniczanie tworzenia się krystalitów płytkowych i tworzenie korzystnie trójwymiarowych krystalitów, gęsto upakowanych w ziarnie.

[0061] Przez sposób według wynalazku można więc wytwarzać sferyczne lub sferoidalne cząstki tlenków metali przejściowych o dużej gęstości stukowej i których wielkości krystalitów pierwotnych można ustawiać jednocześnie swobodnie w zakresie od niewielu dziesiątek nanometrów aż po skalę mikrometryczną przez warunki kalcynowania, zwłaszcza przez dobór temperatury kalcynowania. W ten sposób można ustawiać, niezależnie od gęstości stukowej, zarówno bardzo małe, jak też duże wielkości krystalitu. Przy tym produkty według wynalazku uzyskują większe gęstości stukowe niż cząstki opisane w stanie techniki. W wynalazku pokazano zwłaszcza, że już wolny od litu prekursor ma po reakcji strącania dużą gęstość stukową, zwiększaną jeszcze korzystnie przez przemianę w produkt zawierający lit po kalcynowaniu.

[0062] W kolejnym aspekcie wynalazek dotyczy więc cząstek tlenku metalu przejściowego o wzorze ogólnym (1), otrzymywanych opisanym wcześniej sposobem:



[0063] M jest wybrane z jednego lub kilku pierwiastków Co, Mg, Fe i Zn, oraz opcjonalnie poza tym Al, V, Cr, Ti, Cu, Be, Ca, Sr, Ba i La. y jest wartością od 0 po mniejszą niż 0,5, z jest wartością od 0 do 0,1, a (y+z) jest wartością mniejszą niż 0,5. W korzystnym przykładzie wykonania y jest wartością od 0 do 0,2, szczególnie korzystnie wartością od 0 do 0,1.

5 [0064] Cząstki według wynalazku mają średnią wielkość od 1 do 40 μm , korzystnie od 2 do 30 μm .

[0065] Średnia wielkość krystalitu pierwotnego cząstek według wynalazku wynosi od 20 do 1000 nm, korzystnie od 20 do 200 nm.

[0066] Stosunek wielkości cząstek i wielkości krystalitu pierwotnego wynosi zwykle zwłaszcza między 1000:1 a 20:1, korzystnie między 100:1 a 40:1.

10 [0067] Niespodziewanie stwierdzono, że sposobem według wynalazku można, jak opisano wcześniej, otrzymywać cząstki tlenków metali przejściowych o dużej gęstości stukowej, zwłaszcza o gęstości stukowej od 2,0 g/cm^3 do 2,8 g/cm^3 , na przykład 2,1 g/cm^3 , 2,2 g/cm^3 , 2,3 g/cm^3 lub wyższej. Zwykle gęstość stukowa cząstek według wynalazku wynosi od 2,1 do 2,8 g/cm^3 , zwłaszcza od 2,2 do 2,7 g/cm^3 .

15 [0068] Stosunek największej średnicy do najmniejszej średnicy cząstki wynosi 1,8 lub mniej, zwłaszcza 1,4 lub mniej, korzystnie 1,2 lub mniej, szczególnie korzystnie 1,1 lub mniej.

Etap sposobu (e): Wytwarzanie przelitowanych cząstek tlenków metali przejściowych

[0069] W kolejnym aspekcie wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania przelitowanych cząstek tlenków metali przejściowych. Przy tym stosuje się zwłaszcza jako materiał wyjściowy otrzymane w etapie (d) wyżej opisanego sposobu cząstki tlenków metali przejściowych. Wytwarzanie przelitowanych cząstek tlenków metali przejściowych może następować drogą chemiczną jak też elektrochemiczną, przy czym korzystne jest przelitowanie chemiczne.

- przelitowanie chemiczne (e1)

25 [0070] Wynalazek dotyczy więc poza tym sposobu obejmującego zmieszanie otrzymanych w etapie (d) wcześniej opisanego sposobu cząstek tlenków metali przejściowych ze związkami zawierającym lit i środkiem redukującym oraz przemianę tej mieszaniny w reakcji fazy stałej w temperaturze od 120°C do 400°C. Przemiana odbywa się zwykle w atmosferze gazu ochronnego, jak na przykład atmosferze azotu lub argonu.

30 [0071] W szczególnie korzystnym przykładzie wykonania przemiana następuje z jodkiem litu. Przy tym jodek zawarty w jodku litu służy jako środek redukujący, tak że można zrezygnować z dodania dalszego środka redukującego. W tym przykładzie wykonania przemiana odbywa się korzystnie poniżej temperatury topnienia jodku litu wynoszącej 446°C, tak że następuje reakcja fazy stałej. Korzystnie ta temperatura wynosi między 150°C a 400°C, szczególnie korzystnie między 180°C a 300°C.

35 [0072] Niespodziewanie odkryto, że przy zastosowaniu cząstek tlenków metali przejściowych według wynalazku może następować szybka i pełna przemiana w produkt przelitowany w temperaturach, w których, zgodnie z położeniem temperatur topnienia, występuje jeszcze czysta mieszanina proszkowa. Przemiana następuje więc przez niskotemperaturową reakcję ciał stałych. Reakcja według wynalazku rozpoczyna się już w temperaturach poniżej 150°C i przebiega całkowicie w temperaturach poniżej 300°C, na przykład 180-200°C, w krótkim czasie reakcji. Efekt szybkiej przemiany już w temperaturach poniżej temperatury topnienia substratów reakcji, zwłaszcza poniżej temperatury topnienia jodku litu wynoszącej 446°C, był zwłaszcza 40 dlatego nieoczekiwany, że substraty reakcji występują jako fizyczna mieszanina czystych faz stałych i nie można się było spodziewać zwilżania. Poza tym cząstki tlenków metali przejściowych według wynalazku

występują w postaci cząstek o dużej gęstości, w których częściowo są długie drogi dyfuzji. Można więc było raczej oczekiwać, że przemiana w produkt przelitowany nastąpi, jeżeli w ogóle, dopiero po przekroczeniu temperatury topnienia substratów reakcji, jak np. jodku litu. Zamiast tego można było uzyskać pełną przemianę w produkt przelitowany w przeciagu krótkiego czasu reakcji także w przypadku substratów reakcji występujących jako mieszanina niehomogeniczna i przy średnicach cząstek tlenków metali przejściowych według wynalazku $> 30 \mu\text{m}$.

[0073] Kolejną zaletą sposobu według wynalazku wytwarzania produktu przelitowanego jest przy stosowaniu stechiometrycznych ilości jodku litu pełna przemiana bez występowania produktów ubocznych. Ewentualne zanieczyszczenia mogące wystąpić przez niepełną przemianę lub nadmiar jodku litu w mieszaninie reagentów mogą być usunięte z otrzymanego produktu przez płukanie odpowiednim rozpuszczalnikiem, na przykład n-heksanem.

[0074] Istotną zaletą tej reakcji polega poza tym na tym, że powstający jod jest odzyskiwany w całości i czysty. Może on być korzystnie przez reakcję z litem, na przykład w postaci metalicznej, ponownie przeprowadzany w jodek litu i znowu doprowadzany do procesu. Nie powstaje więc jako wymagający usunięcia produkt odpadowy, lecz może być zwracany do procesu, tak więc jod służy tylko jako medium transportujące lit.

[0075] Alternatywnie przemiana cząstek tlenków metali przejściowych może następować także ze związkiem zawierającym lit, na przykład węglanem litu lub wodorotlenkiem litu, i środkiem redukującym, wybranym na przykład z kwasu oksalowego, kwasu mrówkowego, formaldehydu i ich pochodnych i soli.

[0076] Przelitowanie chemiczne, jak opisano wcześniej, może następować w jednym, dwóch, lub kilku osobnych stopniach. Korzystnie materiał otrzymany po pierwszym stopniu przelitowania chemicznego jest poddawany ponownemu przelitowaniu (stopień 2). Przez przeprowadzenie przelitowania w dwóch lub kilku stopniach udział litu w cząstkach tlenków metali przejściowych można korzystnie jeszcze bardziej zwiększyć.

- przelitowanie elektrochemiczne (e2)

[0077] Alternatywnie do przelitowania chemicznego przelitowanie może następować także elektrochemicznie. Tutaj otrzymane w etapie (d) opisanego wcześniej sposobu cząstki tlenków metali przejściowych są przeprowadzane w materiał przelitowany w elektrolicie, stosowanym typowo w akumulatorach litowo-jonowych. Elektrolit obejmuje wszystkie stosowane konwencjonalnie w ogniach elektrochemicznych, zwłaszcza akumulatorach litowo-jonowych elektrolity, jak na przykład EC:DMC (węglan etylenu : węglan dimetylu, zwykle w stosunku wagowym 1:1). Poza tym elektrolit zawiera odpowiedni związek przewodzący, zwłaszcza sól litu, jak na przykład heksafluorofosforan litu (LiPF_6), przy czym nie jest to żadnym ograniczeniem.

[0078] Przemiana elektrochemiczna odbywa się typowo przy potencjale zwykle od 1,4 V do 4,0 V, korzystnie od 1,5 V do 3,0 V, szczególnie korzystnie od 1,8 do 2,5 V, przy czym cząstki tlenków metali przejściowych przeprowadzane są elektrochemicznie w materiał przelitowany. Przy tym konieczne do przelitowania jony litu są udostępniane przez przeciwelektrodę i/lub elektrodę reakcyjną. Wtedy przemiana w materiał przelitowany odbywa się zwykle, w zależności od pożądanej zawartości dodatkowego litu (wartość x we wzorze ogólnym (2), jak opisano poniżej), przez przemianę przy stałym przepływie do uzyskania koniecznego potencjału granicznego, na przykład 1,5 V vs. Li/Li^+ , jak opisano wcześniej. Przy tym przelitowanie może być korzystnie wspierane przez następujące potem potencjostatyczne litowanie dodatkowe po uzyskaniu potencjału granicznego. W razie potrzeby przemianę w materiał przelitowany może także poprzedzać aktywowanie

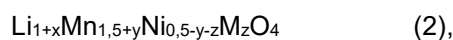
przez częściowe lub pełne delitowanie materiału. Proces ten może następować również drogą elektrochemiczną.

- *Przelitowane cząstki tlenku metalu przejściowego*

5 [0079] Opisana morfologia cząstek tlenków metali przejściowych pozostaje zachowana także w cząstkach przelitowanych, mających tym samym również morfologię sferyczną lub sferoidalną przy dużej gęstości stukowej, jak opisano wcześniej dla cząstek tlenków metali przejściowych, przy czym gęstość stukowa może się jeszcze zwiększyć. Poza tym cząstki przelitowane charakteryzują się dużą aktywnością elektrochemiczną.

10 [0080] Tak więc wynalazek dotyczy poza tym przelitowanych cząstek tlenków metali przejściowych o wzorze ogólnym (2), wytwarzanych sposobem według wynalazku.

[0081] Opisanym wcześniej sposobem otrzymuje się cząstki tlenków metali przejściowych o wzorze ogólnym (2):



15 w którym x jest wartością $0 < x < 1,5$,

M jest wybrane z jednego lub kilku pierwiastków Co, Mg, Fe i Zn, oraz opcjonalnie poza tym Al, V, Cr, Ti, Cu, Be, Ca, Sr, Ba i La, y jest wartością od 0 po mniejszą niż 0,5, z jest wartością od 0 do 0,1, a (y+z) jest wartością mniejszą niż 0,5. W korzystnym przykładzie wykonania y jest wartością od 0 do 0,2, szczególnie korzystnie wartością od 0 do 0,1.

20 [0082] Przelitowane cząstki według wynalazku mają średnią wielkość cząstek od 1 do 40 μm , korzystnie od 2 do 30 μm .

[0083] Średnia wielkość krystalitu pierwotnego przelitowanych cząstek według wynalazku wynosi 20 do 1000 nm, korzystnie od 20 do 200 nm.

25 [0084] Stosunek wielkości cząstek do wielkości krystalitu pierwotnego wynosi zwykle między 1000:1 a 20:1, zwłaszcza między 100:1 a 40:1.

[0085] Niespodziewanie stwierdzono, że przez sposób według wynalazku, jak opisano powyżej, istnieje możliwość uzyskiwania przelitowanych cząstek tlenków metali przejściowych o dużej gęstości stukowej wynoszącej od 2,2 g/cm^3 do 3,0 g/cm^3 , na przykład 2,3 g/cm^3 , 2,4 g/cm^3 lub więcej. Zazwyczaj gęstość stukowa cząstek według wynalazku wynosi od 2,3 do 3,0 g/cm^3 , zwłaszcza od 2,4 do 2,8 g/cm^3 .

30 [0086] Cząstki mają sferyczną lub sferoidalną postać ziarna, przy czym stosunek największej średnicy do najmniejszej średnicy cząstki wynosi 1,8 lub mniej, zwłaszcza 1,4 lub mniej, korzystnie 1,2 lub mniej, szczególnie korzystnie 1,1 lub mniej.

Zastosowanie (przelitowanych) cząstek tlenków metali przejściowych według wynalazku

35 [0087] Zarówno cząstki tlenków metali przejściowych według wynalazku o wzorze ogólnym (1), jak też ich przelitowana postać o wzorze ogólnym (2) są odpowiednie z powodu wysokiej aktywności elektrochemicznej w szczególnym stopniu jako materiał na elektrody, na przykład jako materiał katody, zwłaszcza w akumulatorach litowych, jak na przykład akumulatorach litowo-jonowych.

40 [0088] Poza tym przelitowane cząstki tlenków metali przejściowych są odpowiednie w szczególnym stopniu jako materiał magazynujący w akumulatorach litowych lub jako dodatek w materiałach katodowych lub materiałach anodowych. Przez to zwłaszcza przy zastosowaniu elektrod o dużej pojemności można kompensować nieodwracalne straty początkowe. Przy zastosowaniu przelitowanych cząstek jako materiału katodowego można uzyskać zwłaszcza dużą pojemność i dużą stabilność cykli.

Przykłady

Sposoby pomiarów

Oznaczanie gęstości nasypowej i gęstości stukowej

5 [0089] Oznaczanie gęstości stukowej (synonimicznie: gęstości ubitej) następowało przy zastosowaniu wolumetru do pomiaru proszku ubijanego (STAV 2003, J. Engelsmann AG) według wskazań producenta. W tym celu próbką sproszkowaną napełniono cylinder miarowy i oznaczono jej masę ważeniem. Z ilorazu masy i objętości przed rozpoczęciem zagęszczania oznaczono najpierw gęstość nasypową. Następnie napełniony cylinder zamontowano w wolumetrze do materiału ubijanego (STAV 2003, J. Engelsmann AG), w którym był on ubijamy w stałych warunkach 1500 razy. Iloraz masy próbki i objętości próbki zastosowano po 1500 przebiegów stukowych jako gęstość stukową. Zastosowano cylinder miarowy 100 ml, objętość nasypowa wyniosła 100 ml.

Oznaczanie wielkości krystalitu pierwotnego

15 [0090] Średnicę krystalitów pierwotnych cząstek oznaczono sposobem Pawleya na podstawie szerokości odbitych dyfraktogramu rentgenowskiego.

Oznaczanie wielkości cząstek i rozkładu wielkości cząstek

20 [0091] Wielkość cząstek i rozkład wielkości cząstek (D10, D50, D90) oznaczono pomiarem ugięcia laserowego. Wszystkie dane dotyczące wielkości odnoszą się, o ile nie podano inaczej, do średnicy cząstek. Wartość D50 podaje średnią wielkość cząstek. D50 oznacza, że 50% cząstek jest mniejszych niż podana wartość. Odpowiednio D10 i D90 oznacza, że 10 względnie 90% cząstek jest mniejszych niż podana wartość.

Oznaczanie morfologii cząstek

[0092] Morfologię cząstek oznaczono na podstawie zdjęć rentgenowskich mikroskopem elektronowym. Przy tym cząstki rzutowano na płaszczyznę i w rzutowaniu oznaczono najmniejszą i największą średnicę cząstek.

Przykład 1

25 a) Wytwarzanie wolnego od litu prekursora metalu przejściowego (prekursor)

[0093] Wytwarzanie odbywało się w eksploatowanym w sposób ciągły reaktorze do mieszania. Do tego do napełnionego wodą demineralizowaną reaktora wprowadzono równolegle trzy różne roztwory (sól metalu, ług, NH_3) o stałym strumieniu objętości, gdzie je intensywnie przemieszano. Sól metalu i ług reagowały tworząc nierozpuszczalny osad. Równolegle do dodawania z przestrzeni reaktora odprowadzano przez przelew odpowiednią objętość utworzonej zawiesiny. Po 6 czasach przebywania w reaktorze ustawiła się stacjonarna równowaga, rozpoczęto pobór próbki. Warunki reakcji były takie, jak podano w **Tabeli 1**.

[0094] Zawiesinę zebrano i następnie przefiltrowano na nuczyci ssącej. Fazę stałą oddzielono przy tym od ługu macierzystego i następnie wypłukano demineralizowaną wodą bez soli obojętnej. Ług macierzysty zbadano chemicznie i oznaczono stężenia NH_4^+ , NH_3 i OH^- . Ustalono stężenia podano w **Tabeli 2**.

35 [0095] Następnie fazę stałą osuszono w temperaturze 100°C . Osuszony proszek zbadano pod kątem gęstości stukowej, morfologii i składu chemicznego, jak podano w **Tabeli 3**.

[0096] Fig. 2 pokazuje dyfraktogram rentgenowski wolnego od litu prekursora według wynalazku o składzie Ni:Mn = 1:3 po przetworzeniu w atmosferze azotu i osuszeniu w 120°C . Powstała struktura brucytu, grupa przestrzenna P-3m1, parametry sieci $a = 3,2715 \text{ \AA}$, $c = 4,7239 \text{ \AA}$, wielkość krystalitu $L_{\text{VollB}} = 110 \text{ nm}$.

40 b) Wytwarzanie cząstek tlenków metali przejściowych litowo-niklowo-manganowych (Produkt I)

[0097] Wytwarzanie nastąpiło przez zmieszanie otrzymanego w a) prekursora z roztworem wodorotlenku litu i odparowanie zawiesiny aż do osuszenia. Ilość roztworu wodorotlenku litu dobrano tak, że stosunek

atomowy Li: (Mn+Ni) wynosił = 0.5. Następnie suchą mieszaninę prekursora i LiOH, o ile nie podano inaczej, kalcynowano wstępnie przez 3 h w 300°C, a następnie ostatecznie w 700°C przez 12 h.

[0098] Otrzymane cząstki metali przejściowych zbadano pod kątem gęstości stukowej, morfologii i składu chemicznego, jak podano w **Tabeli 3**.

5 c) Wytwarzanie przelutowanych cząstek tlenków metali przejściowych (Produkt 2)

[0099] 5 g otrzymanych w b) zawierających lit cząstek tlenków metali przejściowych zmieszano z 6 g LiJ i umieszczono w rurce szklanej z frytą denną. Przez frytę denną próbkę płukano suchym argonem. Zastosowano stechiometryczne ilości LiJ, tak że nastąpiła pełna przemiana. Reakcję przeprowadzano przy wyłączeniu wilgoci, ponieważ LiJ jest higroskopijny. Unikano dostępu tlenu. Naczynie i doprowadzenie gazu ogrzano kąpielą olejową do temperatur między 150°C a 200°C. Powstający podczas przemiany gazowy jod elementarny I₂ był wypierany przez płukanie argonem. Jod został wykrystalizowany jako faza stała w urządzeniu chłodzącym i tak odzyskany w postaci o wysokiej czystości. Typowe czasy reakcji wynosiły między 30 minutami a 2 godzinami. Powstający produkt był wolny od produktów ubocznych.

Przykłady od 2 do 4

15 [0100] Wytwarzanie wolnego od litu prekursora metali przejściowych oraz cząstek tlenków metali przejściowych litowo-niklowo-manganowych odbywało się jak opisano w przykładzie 1, przy czym warunki reakcji dobrano tak, jak opisano w **Tabeli 1**. Ustalone z ługu macierzystego stężenia NaOH, NH₄⁺ i NH₃ podano w **Tabeli 2**. Otrzymane cząstki metali przejściowych zbadano pod kątem gęstości stukowej, morfologii i składu chemicznego, jak podano w **Tabeli 3**.

20 **Przykłady porównawcze 1 i 2**

[0101] Wytwarzanie wolnego od litu prekursora metali przejściowych oraz cząstek tlenków metali przejściowych litowo-niklowo-manganowych odbywało się jak opisano w przykładzie 1, przy czym warunki reakcji dobrano jak opisano w **Tabeli 1**. Ustalone z ługu macierzystego stężenia NH₄⁺, NH₃ i OH⁻ podano w **Tabeli 2**. Otrzymane cząstki metali przejściowych zbadano pod kątem gęstości stukowej, morfologii i składu chemicznego jak podano w **Tabeli 3**.

Tabela 1a: Dodawanie reagentów

	Ni(NO ₃) ₂ /Mn(NO ₃) ₂ (0,25/0,75[mol/mol])		NaOH		NH ₃	
	strumień objętości [ml/h]	łącznie stężenie metali [mol/l]	strumień objętości [ml/h]	łącznie stężenie metali [mol/l]	strumień objętości [ml/h]	łącznie stężenie metali [mol/l]
Przykład 1	186,7	4,228	452,8	3,001	35,5	7,91
Przykład 2	121,7	4,451	288,3	3,630	40,0	4,69
Przykład 3	230,5	3,802	388,2	3,729	56,4	9,44
Przykład 4	220,8	3,652	386,3	3,747	68,0	7,91
Przykład porównawczy 1	110,2	4,451	533,8	1,908	31,0	9,1
Przykład porównawczy 2	165,3	4,451	478,7	3,024	31,0	9,1

Tabela 1a (kontynuacja)

	Wprowadzanie reagentów [mol/h]			Stosunki dodawania [stosunek molowy]		
	M(II)	OH ⁻	NH ₃	OH : M	NH ₃ : M	NH ₃ : OH
Przykład 1	0,79	1,36	0,28	1,72	0,36	0,26
Przykład 2	0,54	1,05	0,19	1,94	0,35	0,33
Przykład 3	0,88	1,45	0,53	1,65	0,61	0,42
Przykład 4	0,81	1,45	0,54	1,80	0,67	0,46
Przykład porównawczy 1	0,49	1,02	0,28	2,08	0,58	0,56
Przykład porównawczy 2	0,74	1,45	0,28	1,97	0,38	0,26

Tabela 1b: Parametry reakcji

	Temperatura [°C]	Prędkość obrotowa mieszadła [obr./min]	Czas przebywania [h]	Czas do pobrania próbki [h]	Zawartość fazy stałej [% wag.]
Przykład 1	60	900	2	12	10,5
Przykład 2	49	900	3	18	10,8
Przykład 3	60	900	2	12	11,7
Przykład 4	65	900	2	12	10,9
Przykład porównawczy 1	60	900	2	12	6,5
Przykład porównawczy 2	60	900	2	12	9,8

5 Tabela 2: Stężenie NH₄⁺ i NH₃ w filtracie

	c NH ₃ [mol/l]	c NH ₄ ⁺ [mol/l]	c OH ⁻ [mol/l]
Przykład 1	0,137	0,158	-
Przykład 2	0,355	0,049	-
Przykład 3	0,500	0,184	-
Przykład 4	0,017	0,124	-
Przykład porównawczy 1	0,364	-	0,075
Przykład porównawczy 2	0,294	0,021	-

Tabela 3a: Skład chemiczny wolnego od litu prekursora metali przejściowych (prekursor)

	Li [% wag.]	Mn [% wag.]	Ni [% wag.]	Na [% wag.]
Przykład 1	0	49,46	17,41	< 0.02
Przykład 2	0	49,05	17,54	< 0.02
Przykład 3	0	48,42	17,73	< 0.02
Przykład 4	0	49,52	15,87	< 0.02
Przykład porównawczy 1	Nie oznaczono z powodu niewielkiej gęstości stukowej i braku sferyczności			
Przykład porównawczy 2	Nie oznaczono z powodu niewielkiej gęstości stukowej i braku sferyczności			

Tabela 3b: Skład chemiczny zawierających lit cząstek tlenków metali przejściowych (Produkt I)

	Li [% wag.]	Mn [% wag.]	Ni [% wag.]	Na [% wag.]
Przykład 1	3,84	44,32	15,78	< 0.02
Przykład 2	3,87	46,41	16,92	< 0.02
Przykład 3	4,04	47,31	16,86	< 0.02
Przykład 4	4,02	49,42	15,48	< 0.02

5 Tabela 3c: Skład chemiczny zawierających lit cząstek tlenków metali przejściowych (Produkt II)

	Li [% wag.]	Mn [% wag.]	Ni [% wag.]	Na [% wag.]
Przykład 1	7,69	45,09	15,81	< 0.02
Przykład 2	n.b.	n.b.	n.b.	< 0.02
Przykład 3	n.b.	n.b.	n.b.	< 0.02
Przykład 4	n.b.	n.b.	n.b.	< 0.02

n.b. = nie oznaczono

Tabela 4: Morfologia cząstek

	Wykonanie	D10 [µm]	D50 [µm]	D90 [µm]	Morfologia	Gęstość stukowa [g/cm ³]
Przykład 1	Prekursor I	7,7	15,2	27,8	sferyczne	2,03
	Produkt I	n.b.	n.b.	n.b.	sferyczne	2,45
	Produkt II	n.b.	n.b.	n.b.	sferyczne	2,46
Przykład 2	Prekursor I	6,4	13,0	26,4	sferyczne	2,07
Przykład 3	Prekursor I	7,6	14,5	25,4	sferyczne	2,00
	Produkt I	7,4	14,4	26,5	sferyczne	2,28
Przykład 4	Prekursor I	n.b.	n.b.	n.b.	sferyczne	2,01

	Wykonanie	D10 [μm]	D50 [μm]	D90 [μm]	Morfologia	Gęstość [g/cm ³]	stukowa
	Produkt I	8,6	22,2	42,7	sferyczne	2,51	
Przykład porównawczy 1	Prekursor I	0,6	6,0	44,1	nieregularne	1,3	
Przykład porównawczy 2	Prekursor I	6,0	11,1	18,9	częściowo aglomerowane	1,34	
n.b. = nie oznaczono							

[0102] Przegląd otrzymanych morfologii cząstek w zależności od oznaczonych przy strącaniu stężeń NH₃ i NH₄⁺ w ługu macierzystym przedstawiono na fig. 6.

[0103] Pokazano, że przy ustawianiu stężenia NH₄⁺ w ługu amacierzystym w reakcji strącania 0,05 mol/l można otrzymać cząstki mające morfologię sferyczną przy jednocześnie dużej gęstości stukowej. W przeciwieństwie do tego w przykładzie porównawczym 1, w którym NaOH zastosowano nadstechiometrycznie, a więc jony OH⁻ pozostają w ługu macierzystym, otrzymano nieregularnie ukształtowane cząstki o niewielkiej gęstości stukowej. W przykładzie porównawczym 2, w którym stężenie NH₄⁺ było niższe niż 0,05 mol/l, otrzymano częściowo aglomerowane, nie-sferyczne cząstki o niewielkiej gęstości stukowej.

Przykład 5:

[0104] Wytworzony według przykładu 1 tlenek metalu przejściowego poddano przemianie z różnymi ilościami LiJ. Zawartość litu (1+x) w Li_{1+x}M₂O₄ można było bardzo dobrze ustawiać sposobem opisanym w przykładzie 1 przez zastosowaną ilość jodku litu. Produkty po przemianie z LiJ pokazywały jeszcze na dyfraktogramie rentgenowskim we wzorze refleksowym grzbiety, widoczne zwłaszcza w refleksie głównym przy 18° = 2 teta.

[0105] Struktury kryształów oznaczano dyfrakcją promieni rentgenowskich i pokazano w tabeli 5. Zdjęcia mikroskopowe cząstek otrzymanego w przykładzie 1 produktu przelitowanego o gęstości stukowej 2,46 pokazano na fig. 7. Odnośny dyfraktogram czystego fazowo Li₂Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ o grupie przestrzennej 141/amd pokazano na fig. 8.

Skład ICP	Fazy	Grupa przestrzenna	Symetria	Parametry siatki [Å]		Objętość ogniwa [Å ³]	Wielkość krystalitu [nm]
				a	c		
Li _{1,74} Ni _{0,50} Mn _{1,50} O ₄	L2MNS	141/amd	tetragonalna	5,7529	8,6376	285,88	102
	LMNS	Fd-3m	sześcienna	8,1754		546,62	95
Li _{1,98} Ni _{0,49} Mn _{1,51} O ₄	L2MNS	141/amd	tetragonalna	5,7469	8,6345	285,17	110
Li _{2,01} Ni _{0,49} Mn _{1,51} O ₄	L2MNS	141/amd	tetragonalna	5,7484	8,6399	285,50	99
Li _{2,03} Ni _{0,50} Mn _{1,50} O ₄	L2MNS	141/amd	tetragonalna	5,7466	8,6496	285,34	95

[0106] Tak więc pokazano, że korzystna morfologia sferyczna cząstek według wynalazku jest zachowana także po przelitowaniu.

Przykład 6: Wpływ temperatury kalcynowania na wielkość kryształitu

[0107] Sposobem opisanym w przykładzie 1 wytworzono cząstki tlenków metalu przejściowego i kalcynowano, jak opisano niżej, w różnych temperaturach i okresach. Wpływ temperatury kalcynowania na wielkość kryształitu cząstek oznaczono przez dyfrakcję promieni rentgenowskich.

5 [0108] Fig. 2 pokazuje dyfraktogram rentgenowski cząstek tlenku metalu przejściowego po kalcynowaniu przez 3h w 350°C. Przez ocenę dyfraktogramu metodą Pawleya wynika z szerokości refleksu wielkość kryształitu pierwotnego spineli wynosząca $L \text{ Vol IB} = 15 - 20 \text{ nm}$. Dyfraktogram rentgenowski pokazuje czysty fazowo LNMS.

10 [0109] Fig. 3 pokazuje dyfraktogram próbki według wynalazku, kalcynowanej przez 3h w 350°C i próbki kalcynowanej w 700°C przez 10 h. W porównaniu z próbką poddaną przemianie w niższej temperaturze refleksowe szerokości połówkowe po kalcynowaniu w wyższej temperaturze są węższe, co pokazuje wzrost kryształów. Wielkość kryształitu dostarczona metodą Pawleya ma wartości 100 - 200 nm.

[0110] Sterowalność wielkości kryształitu przez wpływ temperatury kalcynowania pokazano na fig. 4. Fig. 5 pokazuje, że specjalna budowa ziarna nie jest zmieniana przez przemianę termiczną.

15 **Przykład 7: Charakteryzowanie zachowania elektrochemicznego cząstek tlenków metali przejściowych według wynalazku (Produkt 1)**

[0111] Cząstki tlenków metali przejściowych litowo-niklowo-manganowych kompozycji $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ wytworzono jak opisano w przykładzie 1 i oznaczono ich zachowanie elektrochemiczne.

20 [0112] Zachowanie elektrochemiczne cząstek zbadano w oparciu o elektrody, powleczone na urządzeniach technicznych i mające także typowe technicznie obciążenia 15 mg/cm^2 i wyższe. Cyklizowanie następowało w geometrii półogniwa w ogniwach guzikowych firmy MTI względem litu metalicznego. Jako separator zastosowano warstwę włókna szklanego GFA firmy Whatman, jako elektrolit EC:DMC (1:1) z 1 M LiPF_6 jako solą przewodzącą. Cyklizowanie odbywało się między różnymi granicami potencjałów z napięciem wyłączenia ładowania 4.9 V i napięciami wyłączenia wyładowywania 3,5 V, 2,4 V, 1,9 V i 1,5 V vs. Li/Li^+ .
25 Ładowanie następowało dla wszystkich prób przy 0,5 C. Dla zakresu roboczego 3,5 - 4,9 V vs. Li/Li^+ pokazano test obciążenia ze wskaźnikami wyładowania od C/2 do 5 C, przy czym wskaźnik C odnosi się do teoretycznej pojemności ładowania $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, patrz fig. 9. Obciążalność i stabilność cykli materiałów według wynalazku są wyśmienite także przy dużych obciążeniach elektrod, jak tutaj pokazano dla 15 mg/cm^2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

30 [0113] Ten zakres roboczy odpowiada stopniowi roboczemu 4,7 V materiału. W zakresie roboczym 4,9-3,5 V wykorzystuje się około 120 mAh/g. Obciążalność jest bardzo wysoka także przy 5 C.

Przykład 8: Charakterystyka zachowania elektrochemicznego przelitowanych cząstek tlenków metali przejściowych według wynalazku (Produkt 2)

35 [0114] Przelitowane cząstki tlenków metali przejściowych litowo-niklowo-manganowych kompozycji $\text{Li}_{1.6}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ wytworzono jak opisano w przykładzie 1 i oznaczono ich zachowanie elektrochemiczne.

[0115] Zachowanie elektrochemiczne otrzymanego materiału pokazano na fig. od 10 do 12. Ilustracje pokazują, że pojemność właściwa materiałów według wynalazku wyraźnie przekracza pojemność stosowanych komercyjnie bogatych w lit tlenków warstwowych. Przebiegi potencjału pokazują stabilne zachowanie i dużą stabilność cykli przy niskiej histerezie między przebiegiem ładowania i wyładowania, co pozwala wnioskować o szybkiej kinetyce. W tej postaci przelitowany materiał może być wbudowywany bezpośrednio względem nienaładowanej anody.

40

Przykład 9: Charakterystyka zachowania elektrochemicznego wytworzonych elektrochemicznie przelitowanych cząstek tlenków metali przejściowych (Produkt 2)

[0116] Cząstki tlenków metali przejściowych litowo-niklowo-manganowe wytworzono jak opisano w przykładzie 1 i następnie przeprowadzono elektrochemicznie w produkt przelitowany. Do tego cząstki tlenków metali przejściowych przeprowadzono przy potencjałach 2,4 V, 1,9 V i 1,5 V vs. Li/Li⁺ w elektrolicie jako elektrodę w materiał bogaty w lit i oznaczono zachowanie elektrochemiczne otrzymanego materiału przelitowanego (figura 13). Z otrzymanych wartości pojemności właściwej 200 mAh/g (przy 2,4 V), 270 mAh/g (przy 1,9 V) oraz 320 mAh/g (przy 1,5 V) można oznaczyć skład odnośnych przelitowanych produktów Li_{2,18}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄, Li_{1,84}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ oraz Li_{1,36}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄.

[0117] Jeżeli cyklizuje się otrzymany materiał w zakresie roboczym 4,9-2,4 V vs. Li/Li⁺, wykorzystuje się już więcej niż 200 mAh/g odwracalnie przy dużej stabilności. Przekracza to już wyraźnie pojemność właściwą stosowanego komercyjnie tlenku warstwowego NCA wynoszącą 180 mAh/g. Cyklizowanie w zakresie roboczym 4,9 - 1,9 V vs. Li/Li⁺ pozwala na wykorzystanie wartości maksymalnych pojemności właściwej 270 mAh/g. Przekracza już ona wysokie wartości pojemności bogatych w lit tlenków warstwowych. Przy dalszym cyklizowaniu w zakresie roboczym 4,9 - 1,5 V vs. Li/Li⁺ można uzyskać nawet do 320 mAh/g. Tak więc materiał według wynalazku może być stosowany jako materiał katodowy o dużej pojemności w ogniwach pełnych, zarówno w postaci przelitowanej, jak też nie-przelitowanej.

Przykład 10: Zastosowanie przelitowanego materiału według wynalazku Li_{1,6}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ jako dodatku w katodach do zastosowania w ogniwach pełnych

[0118] Chcąc wykorzystać cząstki tlenków metali przejściowych według wynalazku (Produkt 1) elektrochemicznie tylko na plateau wysokonapięciowym, wtedy można korzystnie zastosować materiał przelitowany (Produkt 2) także jako dodatek w celu kompensowania nieodwracalnej straty początkowej zastosowanej anody. Ograniczając wykorzystanie materiału w ogniwach wysokoenergetycznych tylko do zakresu wysokonapięciowego, wykorzystuje się tylko część możliwej pojemności właściwej, co na płaszczyźnie ogniwa odpowiada mniejszej gęstości energii. Natomiast na płaszczyźnie modułu można korzystnie stosować wysoki potencjał: przez wysoki potencjał ogniwa trzeba w module łączyć mniej ogniw pojedynczych, chcąc uzyskać pożądane napięcie całkowite. Przez to odzyskuje się gęstość energii na płaszczyźnie systemu. Ten wariant jest szczególnie pomocny przy stosowaniu anod o dużej pojemności. Mają one z zasady dużą nieodwracalną stratę początkową.

[0119] W ogniwie pełnym gospodarka litem katody i anody jest wzajemnie sprzężona. Kiedy lit po jednej stronie, w zasadzie po stronie anody, zostaje nieodwracalnie utracony, wtedy litu nie ma już do dyspozycji do elektrochemicznego procesu redoks. Tak więc materiał aktywny na elektrodzie dodatkowo nie jest już całkowicie relitowany, może być wykorzystywany tylko częściowo. Oznacza to zwiększone zapotrzebowanie na materiał i koszty katody i zmniejszoną pojemność ogniwa. Kiedy uda się skompensować nieodwracalną stratę ładowania na anodzie, wtedy materiał katody można w pełni wykorzystać.

[0120] Chcąc wykorzystywać tylko plateau 4,7 V materiału według wynalazku, można stosować jako dodatek przelitowany Li_{1+x}[Ni_{0,5}Mn_{1,5}]O₄. W pierwszym procesie ładowania wykorzystuje się x litu dodatku na plateau 3 V i 1 lit na plateau 4,7 V. Jeżeli zrówna się wartość ładowania z x z nieodwracalną stratą ładowania na anodzie, wtedy w dalszym przebiegu można wykorzystać pełne plateau wysokonapięciowe. Ma to zwłaszcza znaczenie dla materiałów anody jak krzem oraz jego kompozyty oraz dla węgla amorficznych: ich wartości pojemności właściwej są wyższe od wartości typowych grafitów, ale mają jednocześnie dużą nieodwracalną pojemność początkową.

[0121] Zastosowanie przelitowanego proszku według wynalazku przedstawiono na ilustracjach 14 i 15. Kompozycja kompozytu elektrod wynosiła 90% wag. masy aktywnej oraz 4% spoiwa i 6% dodatku przewodzącego. Do kompensacji nieodwracalnych strat na elektrodzie ujemnej do $\text{Li}_{1,0}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]\text{O}_4$ (Produkt 1 z przykładu 1) domieszano przelitowany $\text{Li}_{1,6}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]\text{O}_4$ (Produkt 2 z przykładu 1), mogący elektrochemicznie wnieść dodatkowo 0,6 litu na jednostkę wzoru. Stosunek składników masy aktywnej dobrano tak, że udostępniony na katodzie nieodwracalny przyczynek ładowania na powierzchnię dokładnie odpowiada nieodwracalnej stracie na anodzie.

[0122] Fig. 14 pokazuje przebiegi potencjału w geometrii półogniwa. Mieszaninę materiału aktywnego z produktu 1 i przelitowanego produktu 2 ustawiono na nieodwracalną wartość ładowania w pierwszym cyklu 35 mAh/g. Ta wartość ładowania kompensuje dokładnie nieodwracalną stratę zastosowanej anody. Do ustawienia wartości potrzebna była mieszanina 78% wt $\text{Li}_{1,0}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]\text{O}_4$ i 22% wt $\text{Li}_{1,6}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]\text{O}_4$. Odwracalna przemiana ładowania kompozytu elektrod wynosi 130 mAh/g. Pierwszy cykl: 35 mAh/g nieodwracalnej straty przez celowe zastosowanie materiału przelitowanego w kompozycie elektrod. Fig. 15 pokazuje zachowanie cykli kompozytu elektrod w geometrii półogniwa.

[0123] Opisana elektroda kompozytu LMNO była cyklizowana względem grafitu w budowie pełnego ogniwa. Przez kompensację nieodwracalnej straty ładowania anody grafitowej przez katodę kompozytową można także w budowie pełnego ogniwa wykorzystać pełne plateau wysokonapięciowe 130 mAh/g LMNO.

Dane ogniwa:

[0124]

Katoda: 15 mg cm^{-2} kompozytu, 160 mAh g^{-1} pierwsze ładowanie, 130 mAh g^{-1} w cyklach następnym

Anoda: 9 mg cm^{-2} grafit, 310 mAh g^{-1}

Równowaga: 16% nadwyżka w pierwszym cyklu

Elektrolit: EC:DMC (1:1% wt) + 1M LiPF_6

[0125] W zależności od zastosowanego materiału (katoda, anoda) i wymaganej wartości ładowania warunki należy dostosować indywidualnie.

[0126] Fig. 16 pokazuje, że przez kompensację nieodwracalnych strat anody przez zastosowanie kompozytu elektrodowego także w ogniwie pełnym można uzyskać 130 mAh/g LMNO, co odpowiada odwracalnej pojemności z pomiarów półogniw.

25

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania cząstek tlenków metali przejściowych o wzorze ogólnym (1):

$\text{LiMn}_{1,5+y}\text{Ni}_{0,5-y-z}\text{M}_z\text{O}_4$ (1),

w którym M obejmuje jeden lub kilka pierwiastków Co, Mg, Fe i Zn,

y jest wartością od 0 po mniejszą niż 0,5,

z jest wartością od 0 do 0,1, a

(y+z) jest wartością mniejszą niż 0,5,

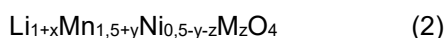
sposób obejmujący etapy:

(a) przemiana wodnego roztworu soli manganu, soli niklu i opcjonalnie jednej lub kilku soli dalszych soli pierwiastków Co, Mg, Fe i Zn z wodnym roztworem wodorotlenku metalu

alkalicznego i NH_3 , do strącenia wolnego od litu prekursora metalu przejściowego z mieszaniny reakcyjnej, przy czym początkowy stosunek molowy jonów OH^- do jonów metalu ($\text{OH}^-: \text{M}^{2+}$) $< 1,95$ i przy czym stężenie jonów NH_4^+ w mieszaninie reakcyjnej wynosi po ustawieniu równowagi chemicznej $0,05 \text{ mol/l}$ lub więcej,

- 5 (b) izolowanie i opcjonalnie suszenie strąconego wolnego od litu prekursora metali przejściowych z mieszaniny reakcyjnej,
- (c) przemiana wolnego od litu prekursora metali przejściowych z roztworem wodnym rozkładalnego termicznie związku litu w celu uzyskania zawierającego lit prekursora metalu przejściowego, i
- 10 (d) kalcynowanie zawierającego lit prekursora metalu przejściowego w temperaturze 300°C - 800°C .

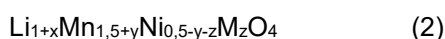
2. Sposób według zastrzeżenia 1, w którym w etapie (a) stężenie NH_3 w mieszaninie reakcyjnej po ustawieniu równowagi chemicznej wynosi od $0,01$ do $1,0 \text{ mol/l}$.
3. Sposób według zastrzeżenia 1 albo 2, w którym w etapie (a) stężenie jonów NH_4^+ w mieszaninie reakcyjnej po ustawieniu równowagi chemicznej wynosi od $0,07$ do $0,25 \text{ mol/l}$, a stężenie NH_3 w mieszaninie reakcyjnej wynosi od $0,05$ do $0,75 \text{ mol/l}$.
- 15 4. Sposób według jednego z poprzednich zastrzeżeń, w którym wodorotlenek metalu alkalicznego w etapie (a) jest wodorotlenkiem sodu.
5. Sposób według jednego z poprzednich zastrzeżeń, w którym sole w etapie (a) wybrane są z azotanów i siarczanów.
- 20 6. Sposób według jednego z poprzednich zastrzeżeń, w którym przemiana w etapie (a) następuje w reaktorze eksploatowanym w sposób ciągły.
7. Sposób według jednego z poprzednich zastrzeżeń, w którym kalcynowanie w etapie (d) następuje w pierwszym stopniu w temperaturze od 350°C do 450°C , a w drugim stopniu w temperaturze od 450°C do 700°C .
- 25 8. Sposób według jednego z poprzednich zastrzeżeń, obejmujący poza tym etap (e1) mieszania otrzymanych w etapie (d) cząstek tlenku metalu przejściowego ze związkiem zawierającym lit i środkiem redukującym i przemianę mieszaniny w reakcji fazy stałej w temperaturze od 120°C do 400°C , do otrzymania cząstek tlenku metalu przejściowego o wzorze ogólnym (2),



w którym x jest wartością $0 < x < 1,5$,

a M , y i z są zdefiniowane jak w zastrzeżeniu 1.

9. Sposób według zastrzeżenia 8, w którym przemiana w etapie (e1) następuje z jodkiem litu.
10. Sposób według zastrzeżenia 8 albo 9, w którym przemiana w etapie (e1) następuje w temperaturze od 180°C do 300°C .
- 35 11. Sposób według jednego z zastrzeżeń 1 do 7, obejmujący poza tym etap (e2) – elektrochemiczną przemianę otrzymanych w etapie (d) cząstek tlenków metali przejściowych z zawierającą lit przeciwelektrodą i/lub zawierającą lit elektrodą reakcyjną w elektrolicie przy potencjale od $1,4$ do $4,0 \text{ V}$, do otrzymania cząstek tlenków metali przejściowych o wzorze ogólnym (2)

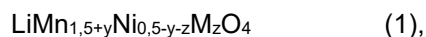


w którym x jest wartością $0 < x < 1,5$,

a M , y i z są zdefiniowane jak w zastrzeżeniu 1.

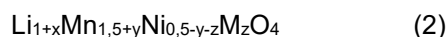
40

12. Cząstki tlenków metali przejściowych o wzorze ogólnym (1), otrzymywane sposobem zdefiniowanym w jednym z zastrzeżeń 1 do 7



- 5 w którym M, y i z są zdefiniowane jak w zastrzeżeniu 1,
cząstki mają średnią wielkość od 1 do 40 μm ,
średnia wielkość krystalitu pierwotnego cząstek wynosi od 20 do 1000 nm,
gęstość stukowa wynosi od 2.0 do 2.8 g/cm^3 , i
10 cząstki mają sferyczną lub sferoidalną postać ziarna, przy czym stosunek największej
średnicy do najmniejszej średnicy cząstki wynosi 1,8 lub mniej.

13. Cząstki tlenków metali przejściowych o wzorze ogólnym (2), otrzymywane sposobem zdefiniowanym w jednym z zastrzeżeń 8 do 11,



- 15 w którym M, y i z są zdefiniowane jak w zastrzeżeniu 1, i
x jest wartością $0 < x < 1,5$,
cząstki mają średnią wielkość od 1 do 40 μm ,
średnia wielkość krystalitu pierwotnego cząstek wynosi 20 do 1000 nm,
gęstość stukowa wynosi od 2.2 do 3.0 g/cm^3 , i
20 cząstki mają sferyczną lub sferoidalną postać ziarna, przy czym stosunek największej
średnicy do najmniejszej średnicy cząstki wynosi 1,8 lub mniej.

14. Zastosowanie cząstek tlenków metali przejściowych określonych w zastrzeżeniach 12 albo 13 jako materiału elektrod.

15. Zastosowanie cząstek tlenków metali przejściowych określonych w zastrzeżeniu 13 jako materiału akumulacyjnego w akumulatorach litowych lub jako dodatku w materiałach anodowych.

25

Fig. 1a

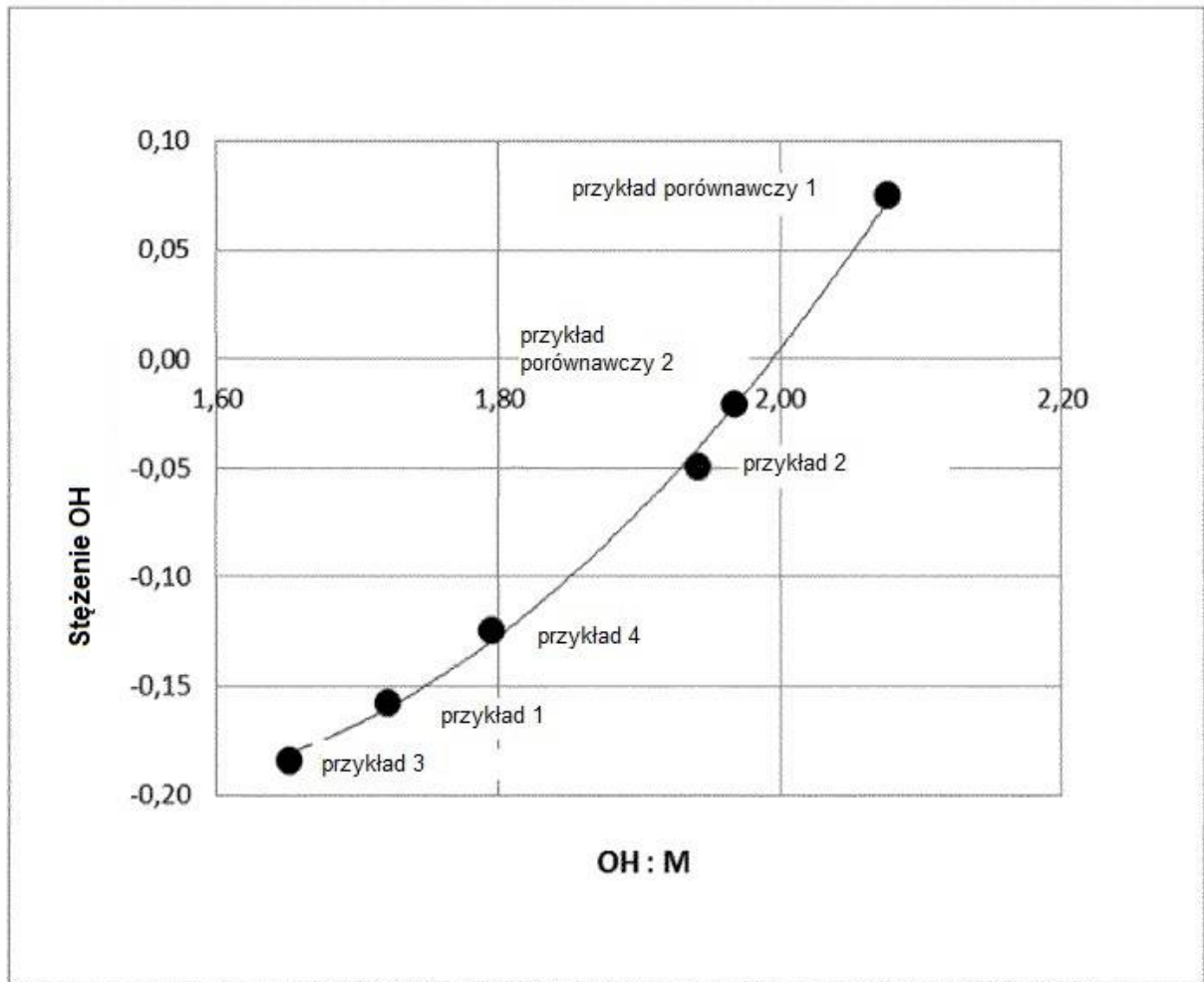


Fig. 1b

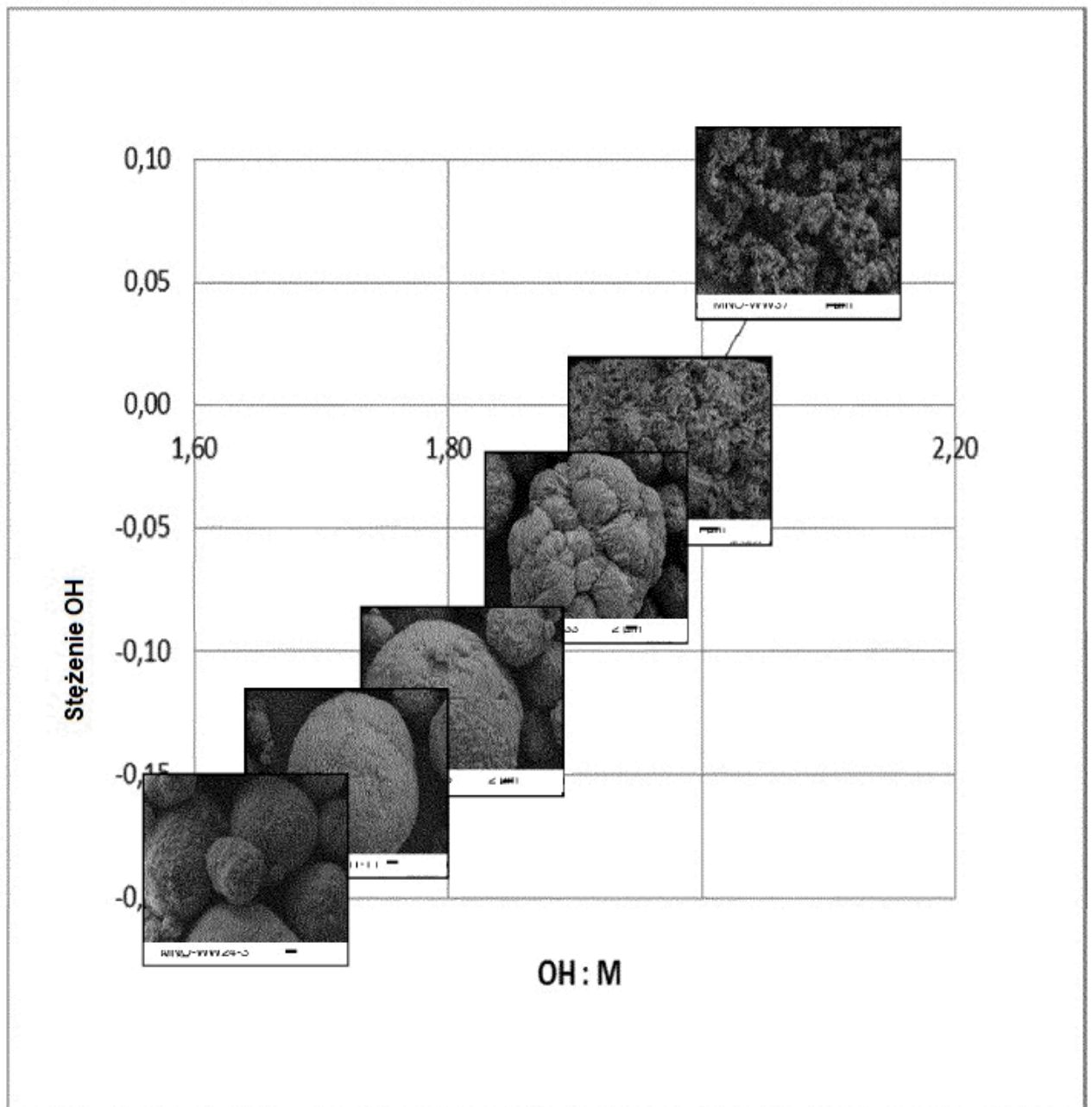


Fig. 2

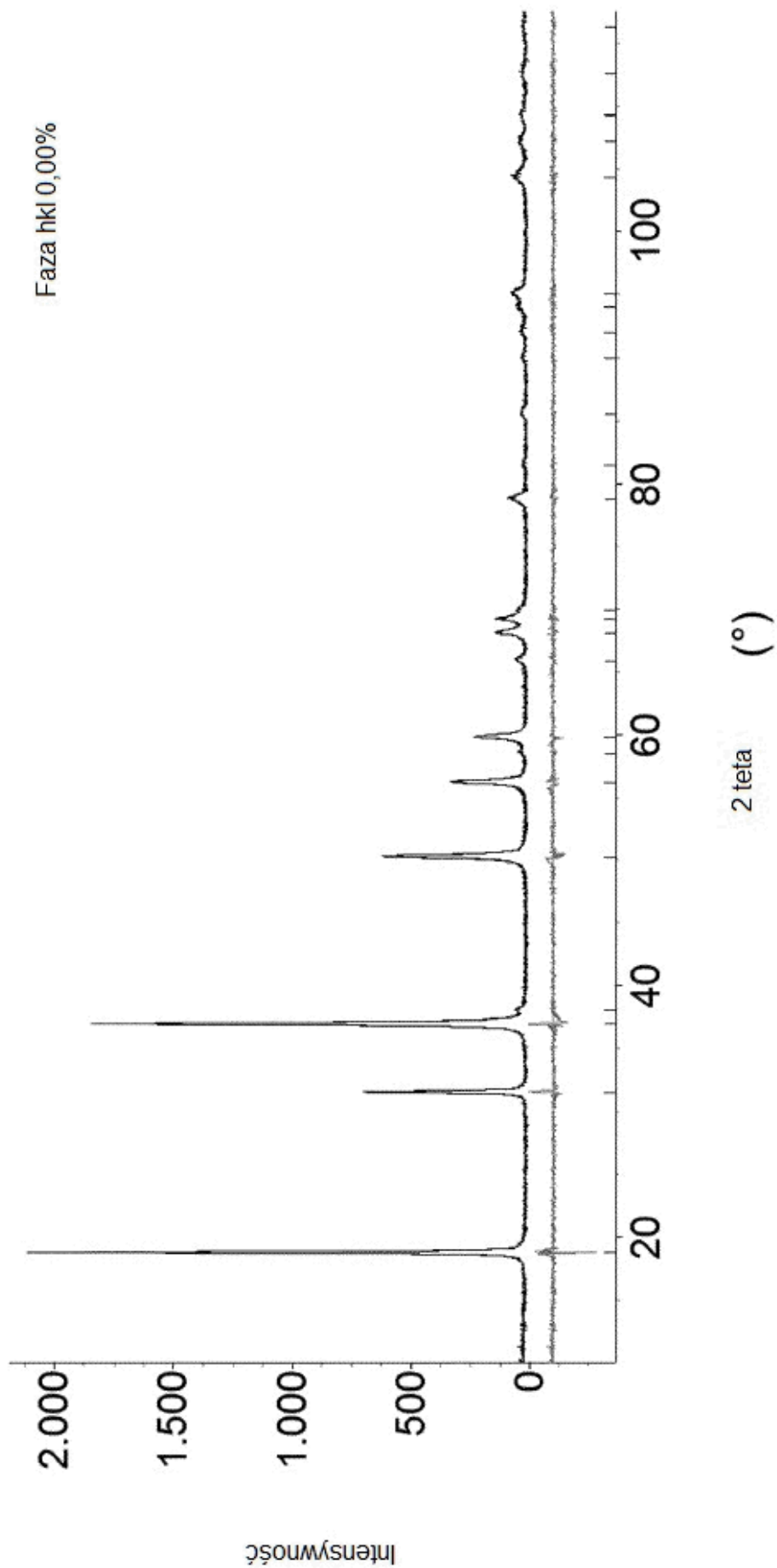


Fig. 3

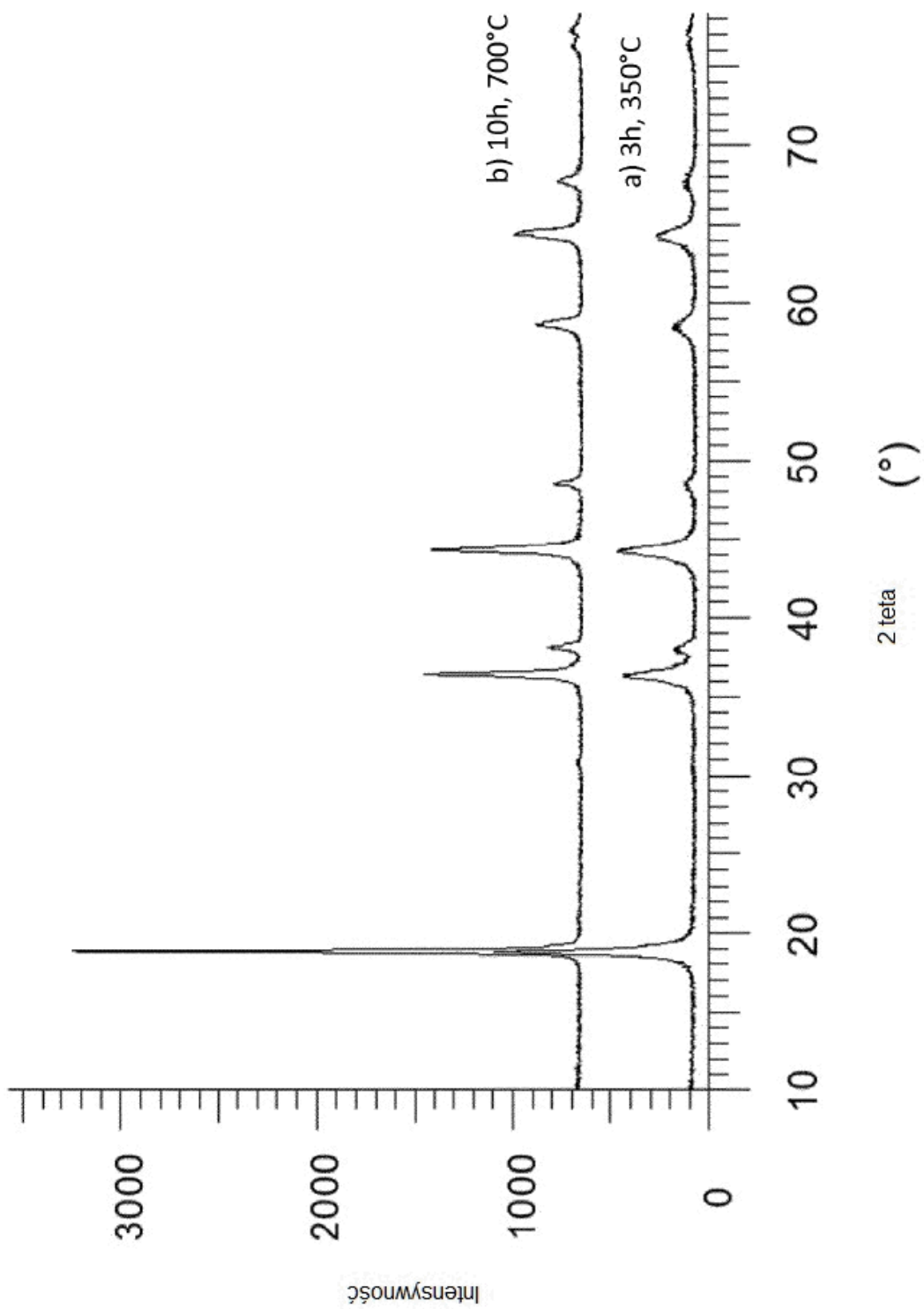


Fig. 4

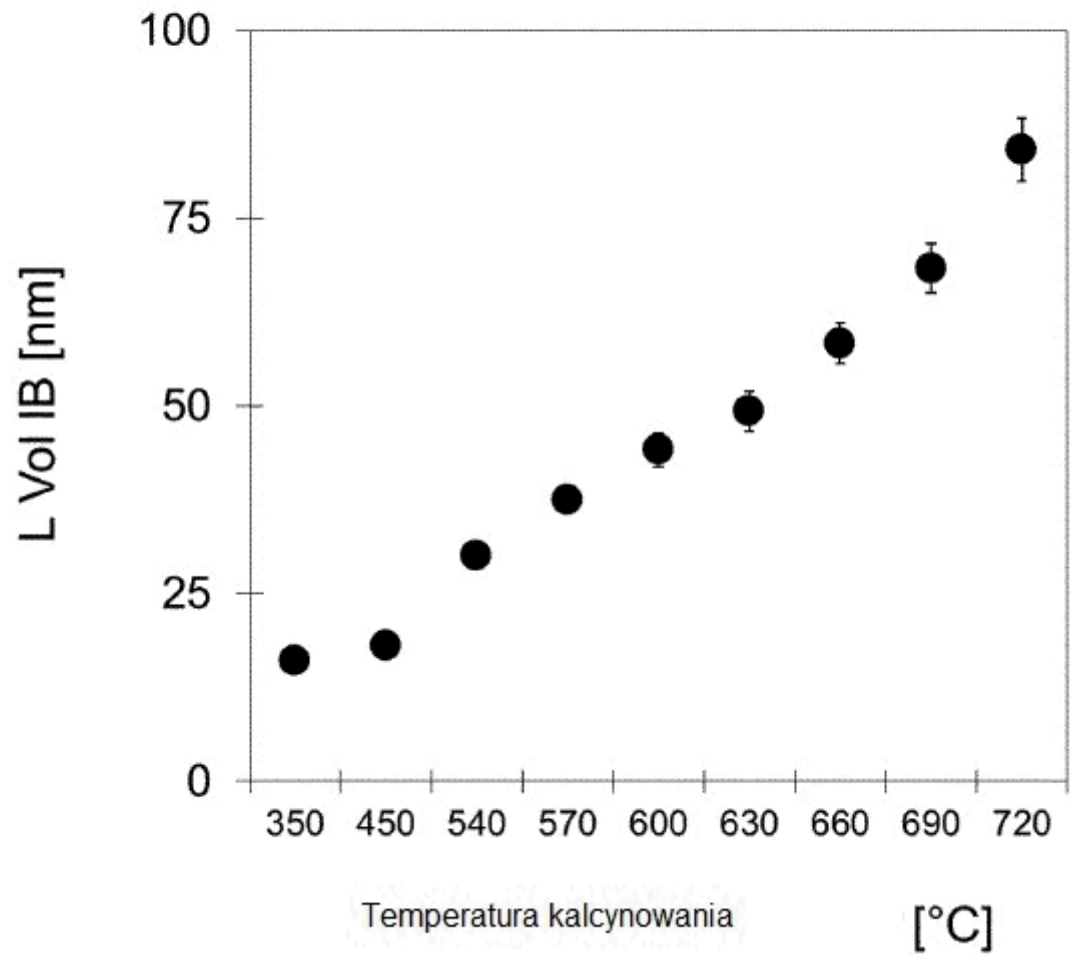
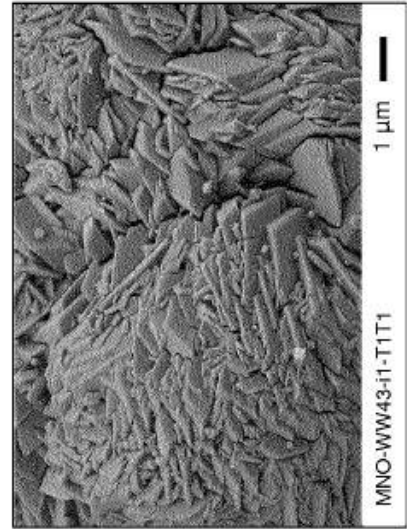
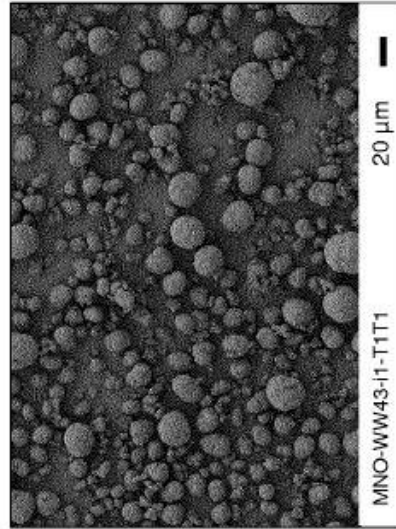
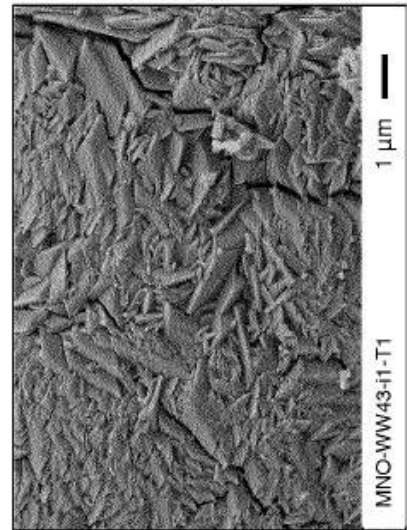
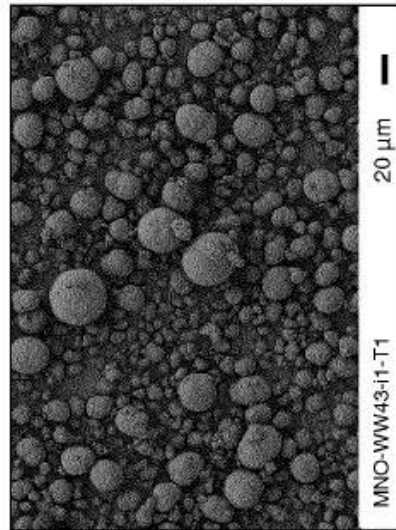


Fig. 5

Produkt: 10 h w 700°C Struktura spinelowa



Produkt: 3 h w 350°C Struktura spinelowa



Prekursor: po strącaniu struktura brucytu lub pokrewna struktura nieuporządkowana

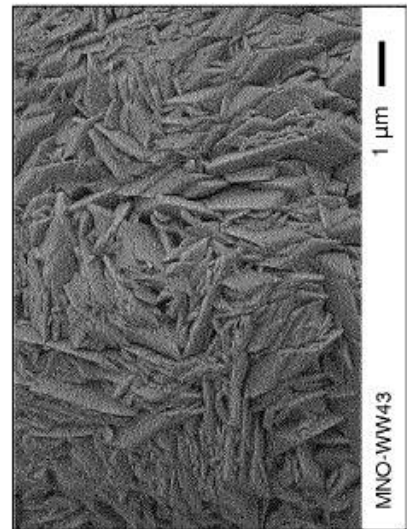
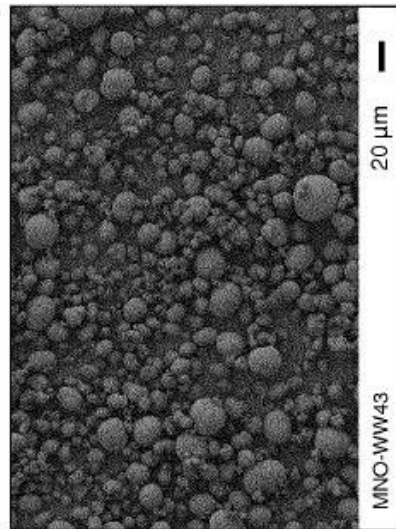


Fig. 6a, b

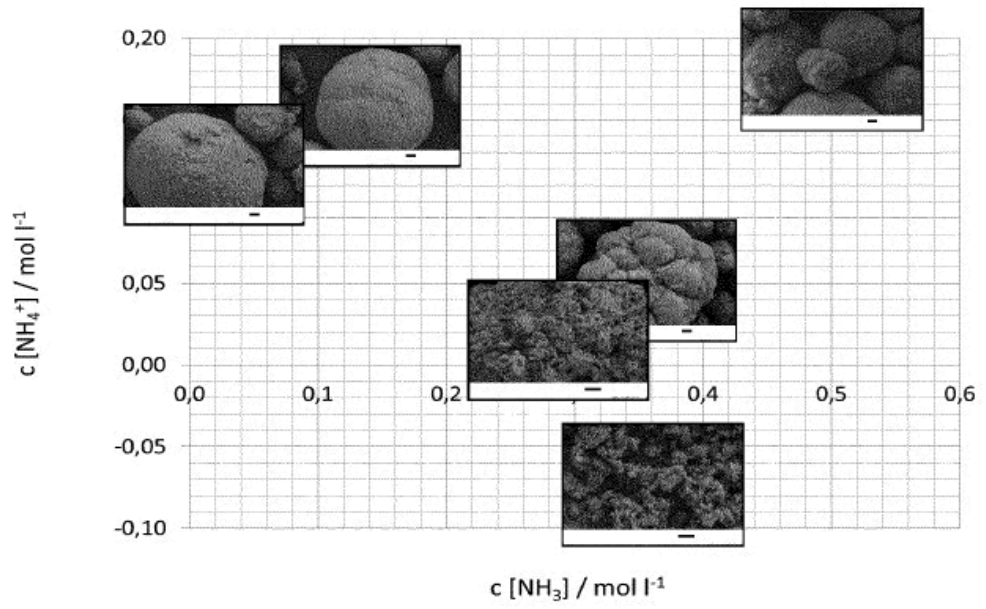
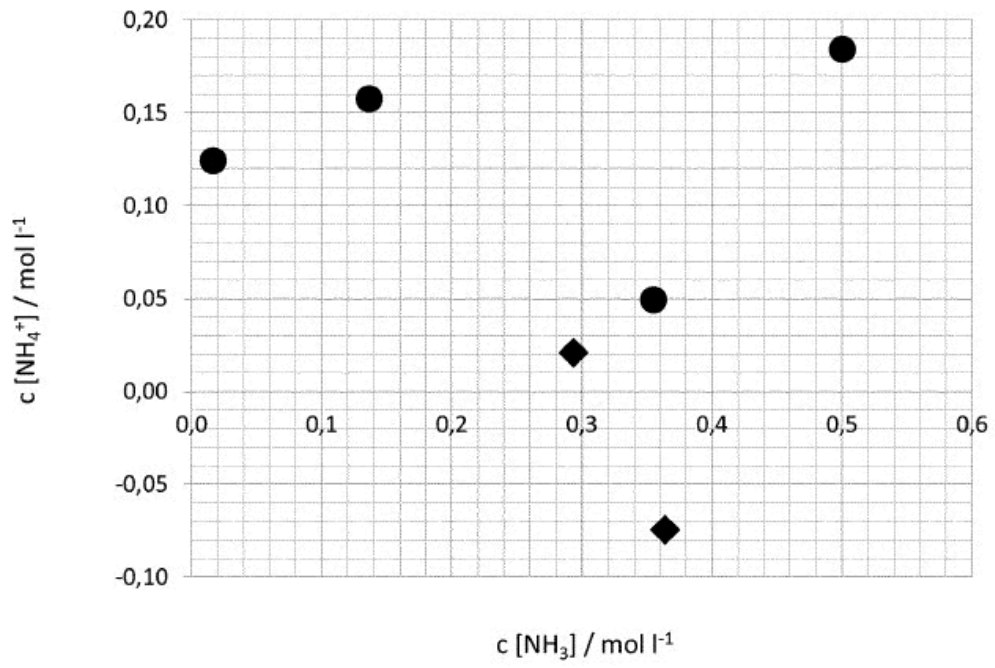


Fig. 7

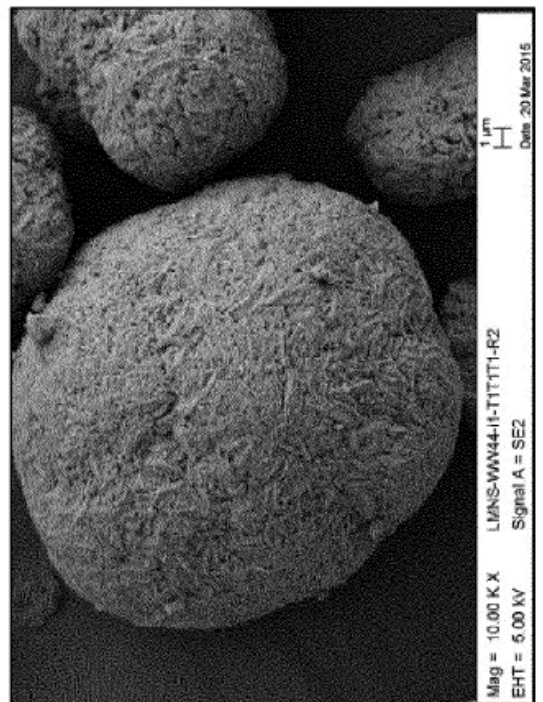
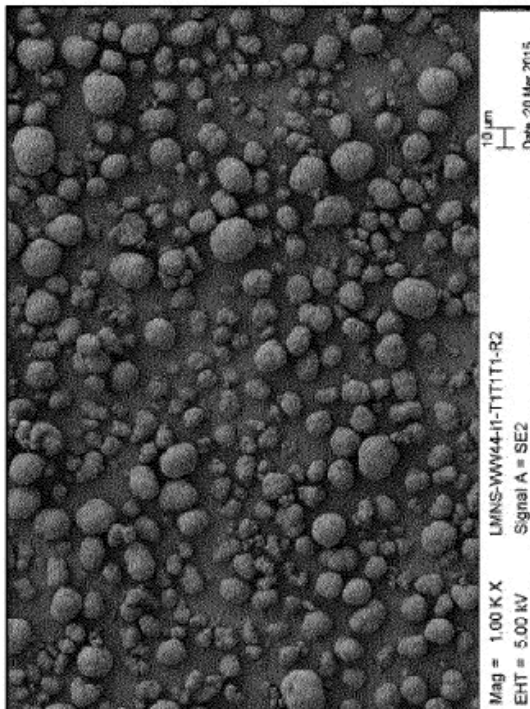
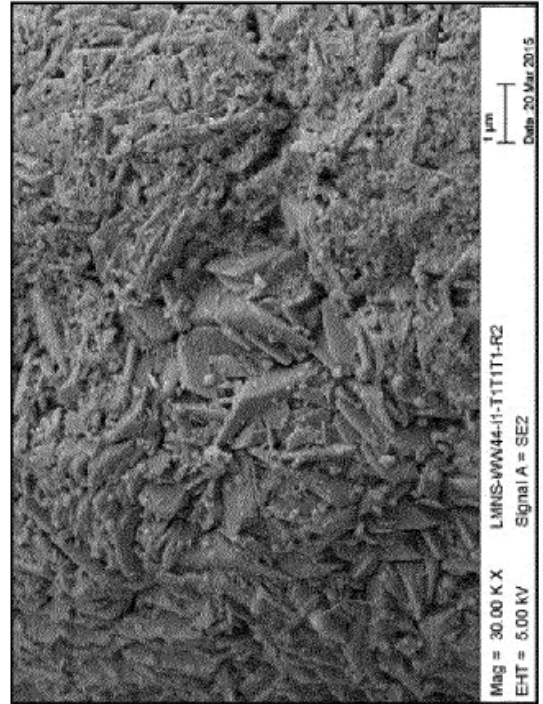
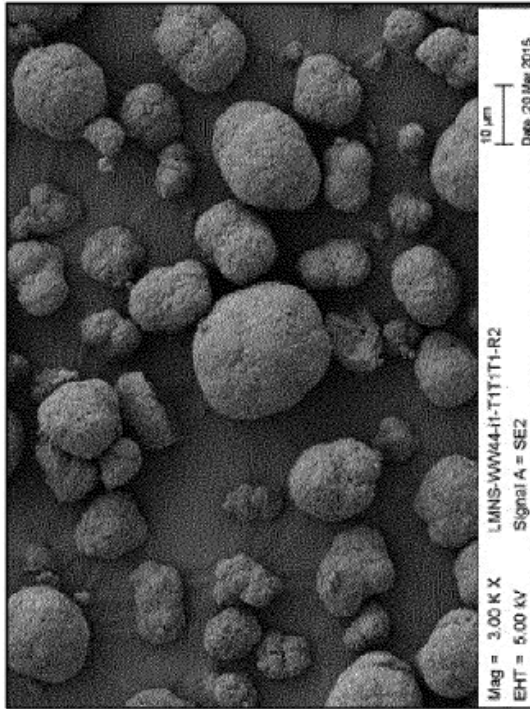


Fig. 8

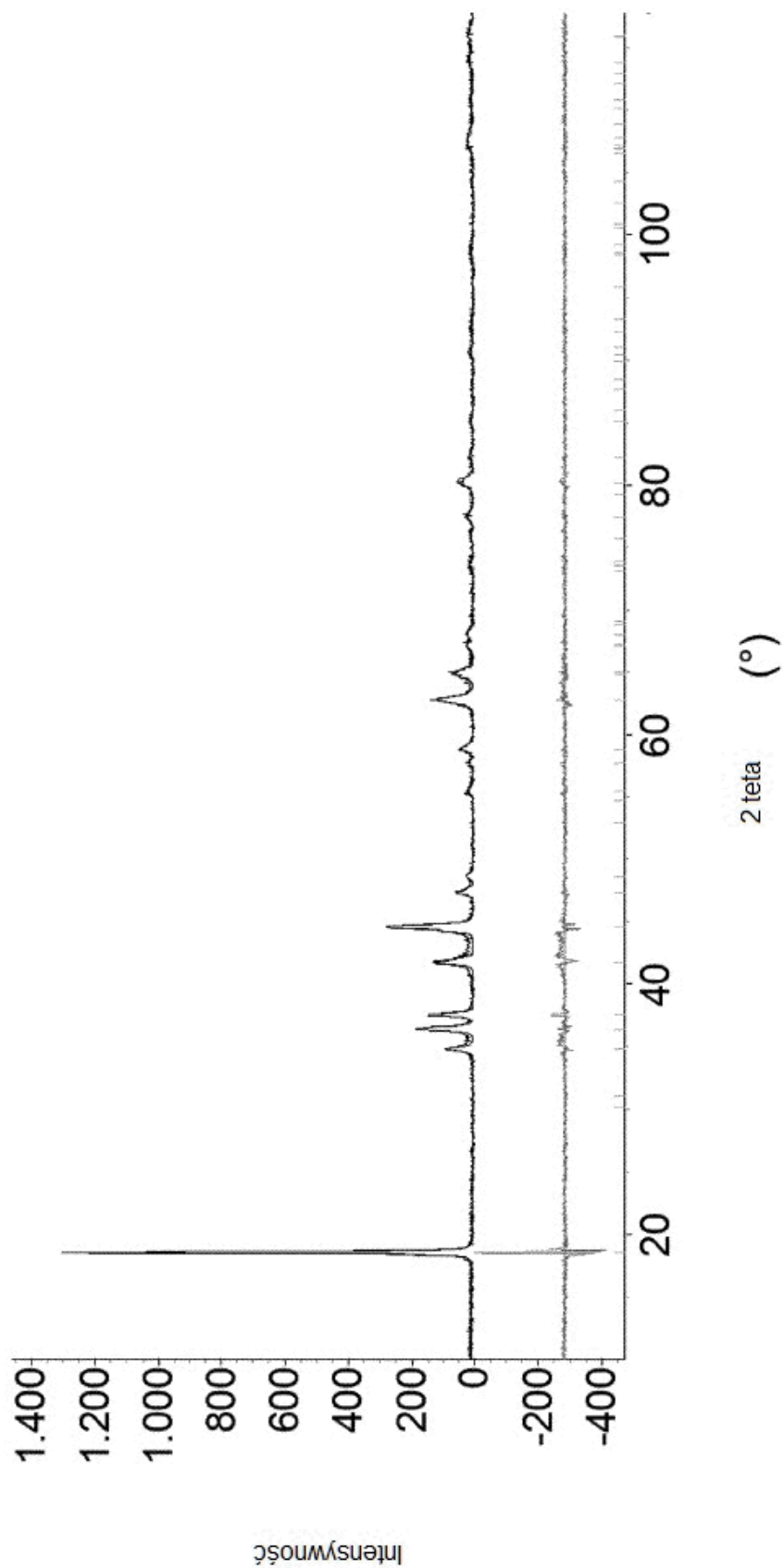


Fig. 9

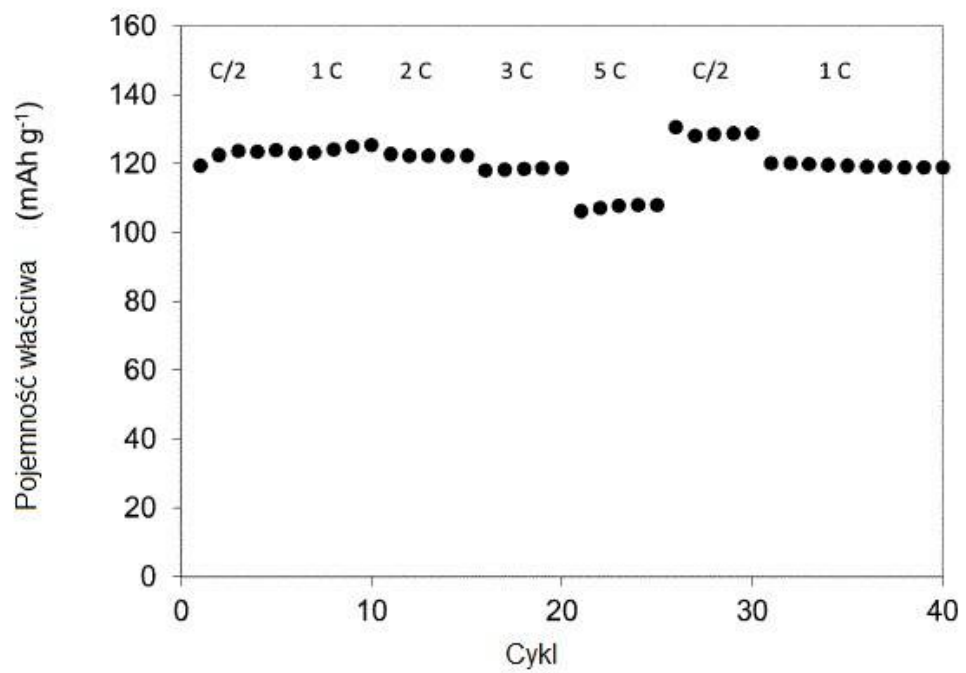


Fig. 10

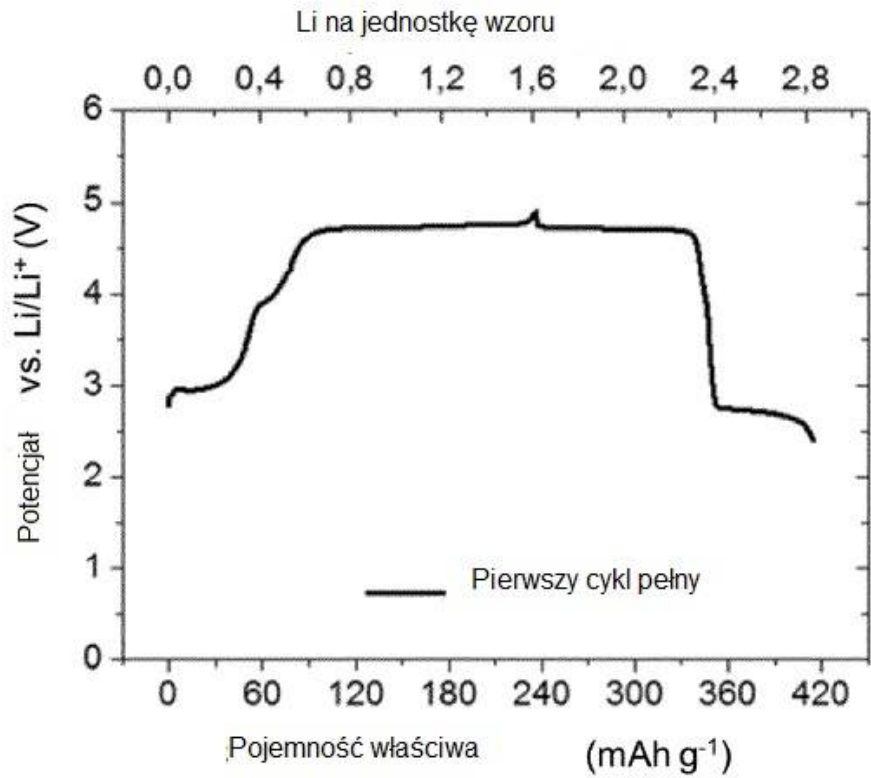


Fig. 11

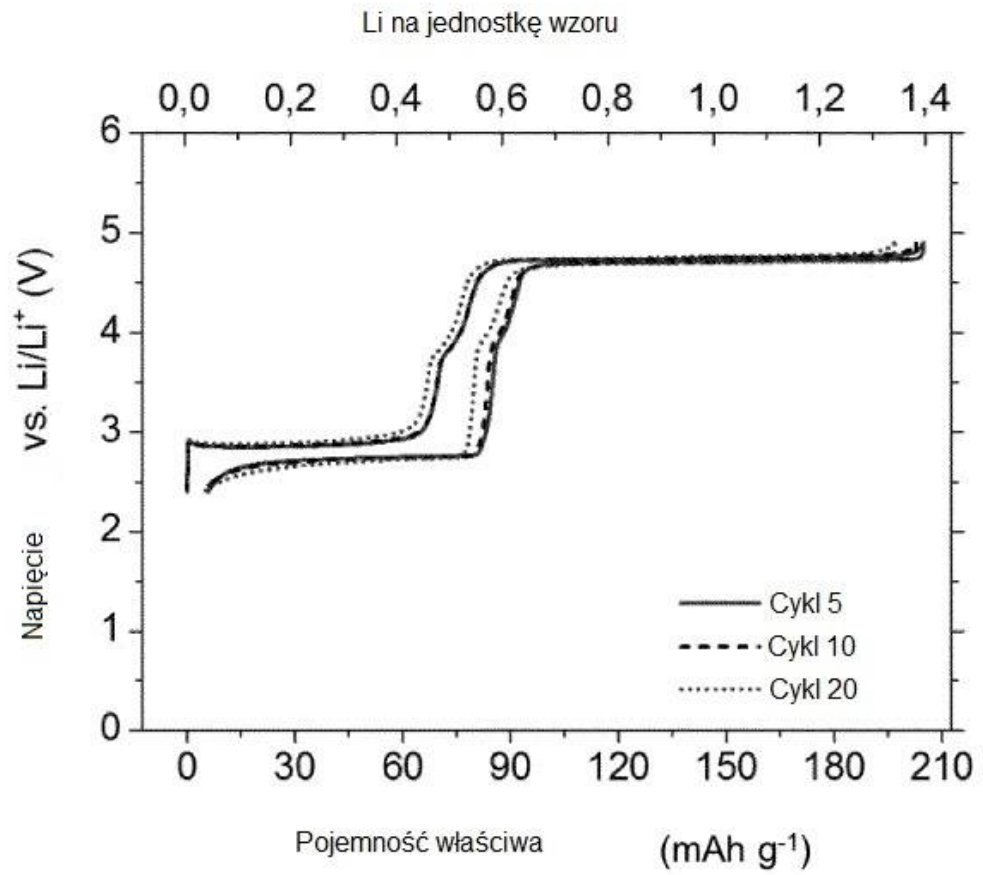


Fig. 12

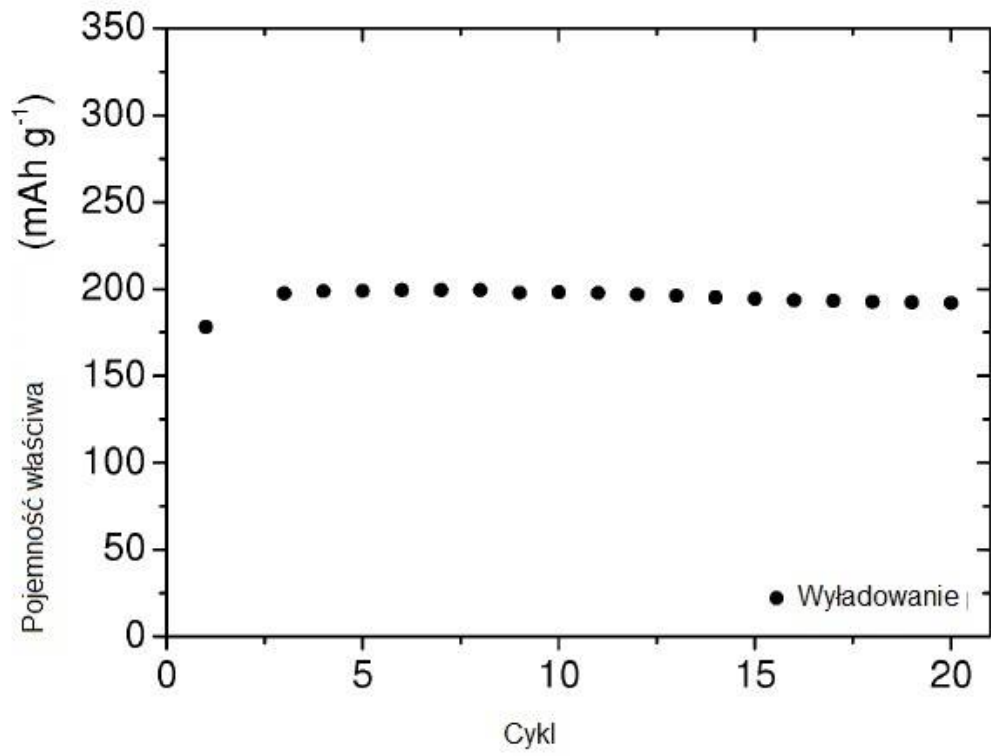


Fig. 13

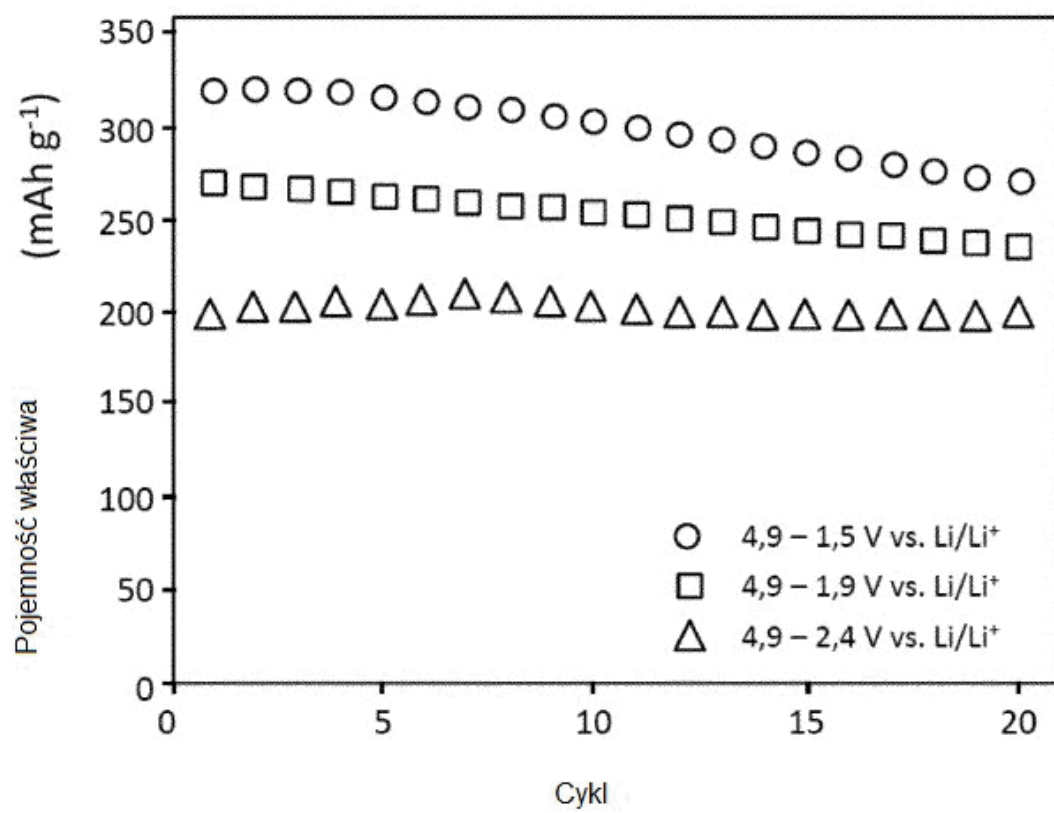


Fig. 14

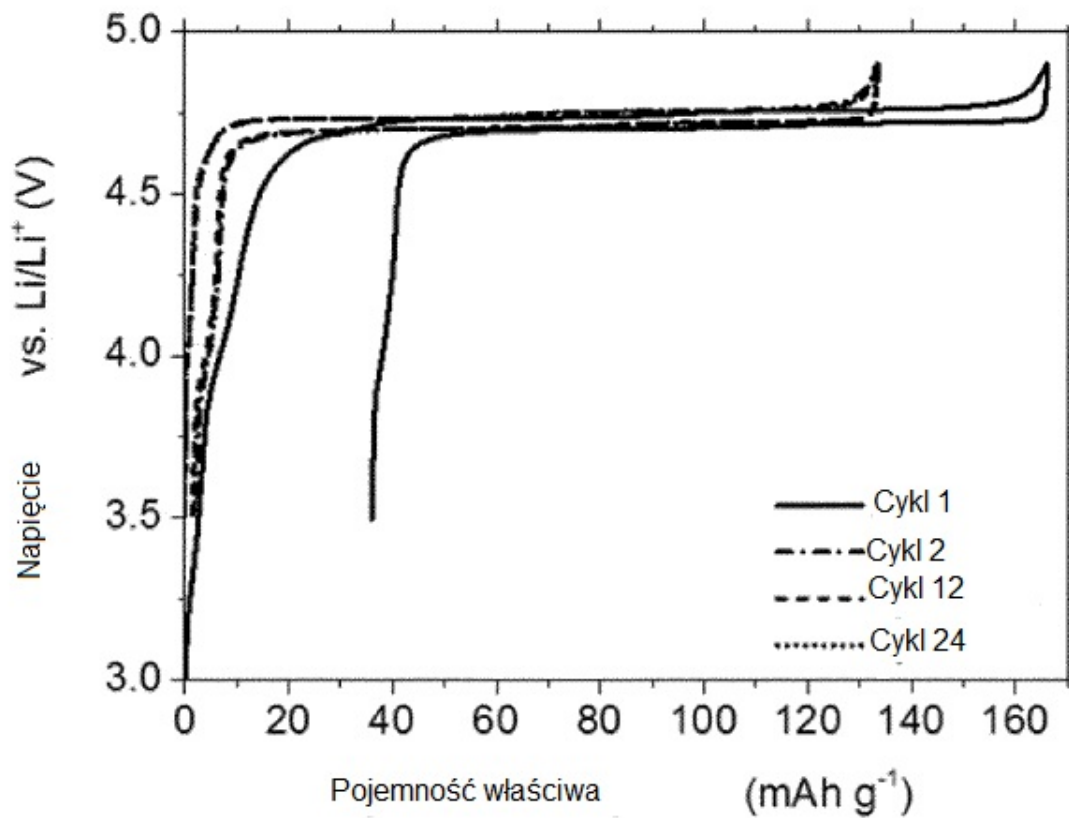


Fig. 15

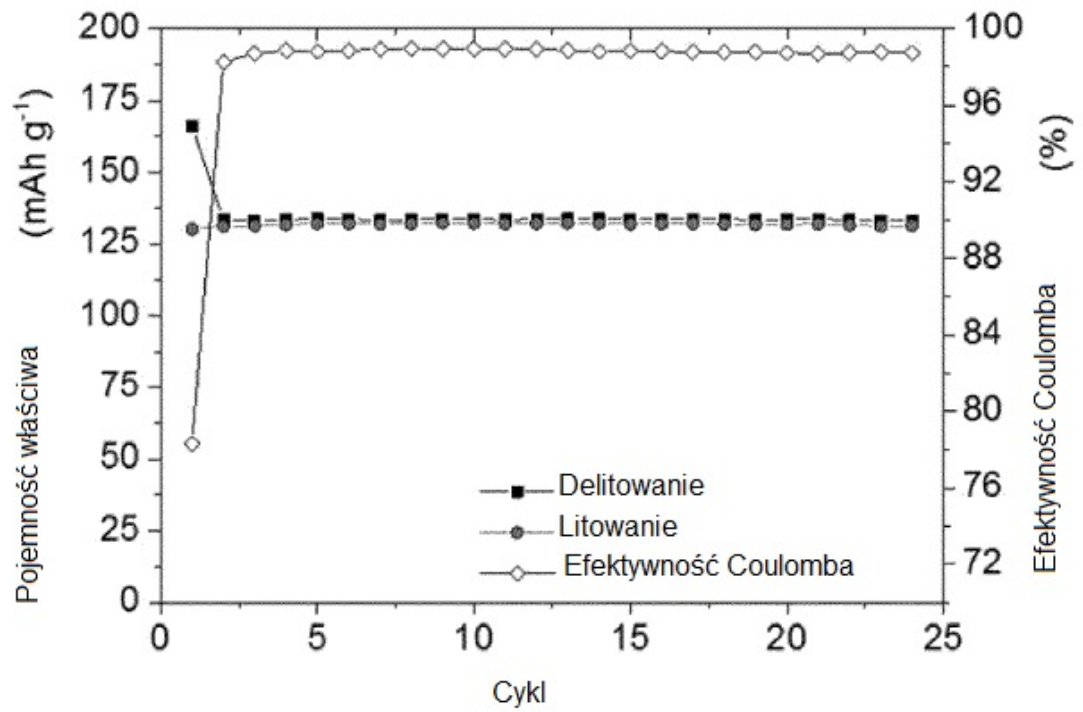
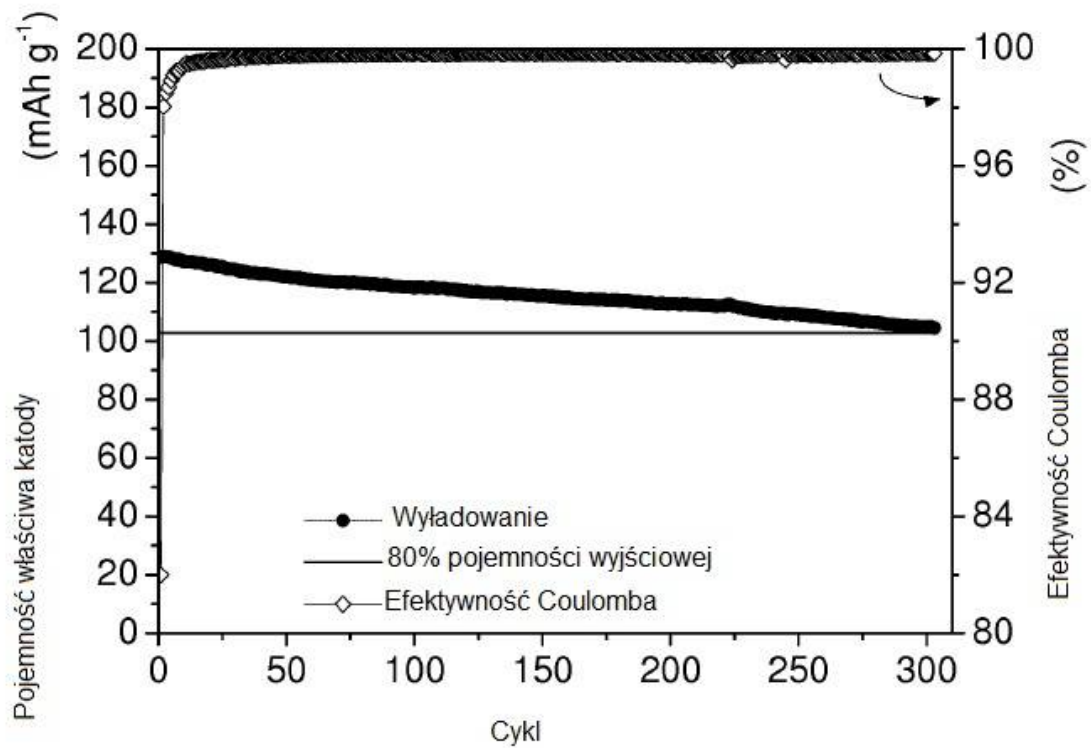


Fig. 16



Odnosiniki cytowane w opisie

5 Poniższa lista odnośników cytowanych przez zgłaszającego ma na celu wyłącznie pomoc dla czytającego i nie stanowi części dokumentu patentu europejskiego. Pomimo, że dołożono największej staranności przy jej tworzeniu, nie można wykluczyć błędów lub przeoczeń i EUP nie ponosi żadnej odpowiedzialności w tym względzie.

Dokumenty patentowe cytowane w opisie

- **WANG et al.** *Journal of Power Sources*, 2015, vol. 274, 451-457 [0013]
- **AMINE et al.** *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143 (5), 1607-1613 [0018]
- **WEST et al.** *Electrochimica Acta*, 2000, vol. 45, 3141-3149 [0019]
- **PERAMUNAGE et al.** *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145 (4), 1131-1136 [0020]
- **PARK et al.** *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, vol. 8, A163-A167 [0021]

10