



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0019838
(43) 공개일자 2023년02월09일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 53/006 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
- (21) 출원번호 10-2022-7042083
- (22) 출원일자(국제) 2021년05월28일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년11월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2021/064322
- (87) 국제공개번호 WO 2021/244963
국제공개일자 2021년12월09일
- (30) 우선권주장
20178317.2 2020년06월04일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
바스프 에스이
독일 루드비히샤펜 67056, 칼-보쉬-슈트라세 38
- (72) 발명자
베르그너 벤야민 요하네스 헤르베르트
독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라세 38
바이어링 토르슈텐
독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라세 38
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 미립자 (옥시)히드록시드의 제조 방법

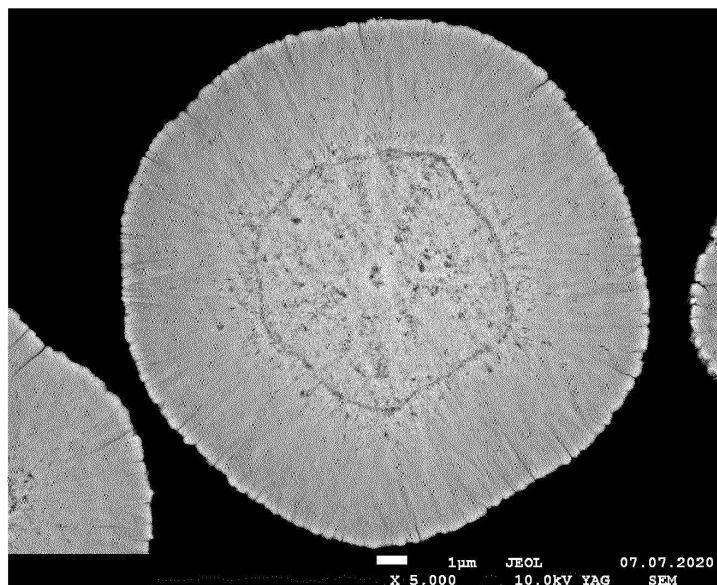
(57) 요약

TM 의 미립자 (옥시)히드록시드의 제조 방법으로서, TM 이 니켈을 포함하고, 방법은 하기 단계:

- (a) Ni, 및 Co 및 Mn 으로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속, 및 선택적으로, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb, 및 Ta 로부터 선택된 적어도 하나의 추가 금속의 수용성 염을 함유하는 수용액 (α), 및 알칼리 금속 히드록시드 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1

도 1: pCAM.3 의 SEM 사진



를 함유하는 수용액 (β) 및 선택적으로, 암모니아를 함유하는 수용액 (γ) 를 제공하는 단계,

(b) 교반 탱크 반응기 중에서 12.0 내지 13.0 범위의 pH 값에서 용액 (α) 및 용액 (β) 및, 적용가능한 경우, 용액 (γ) 를 조합하여, 니켈을 함유하는 히드록시드의 고체 입자를 생성하고, 상기 고체 입자는 슬러리화되는 단계,

(c) 상기 슬러리를 또 다른 교반 탱크 반응기로 옮기고, 이를 용액 (α) 및 용액 (β), 및 적용가능한 경우, 11.0 내지 12.7 범위의 pH 값 및 단계 (b) 에서보다 니켈의 용해도가 더 높은 조건에서 용액 (γ) 와 조합하는 단계

를 포함하며, 교반 속도는 단계 (c) 의 과정에서 감소되는 제조 방법,

명세서

청구범위

청구항 1

TM 의 미립자 (옥시)히드록시드의 제조 방법으로서, TM 이 니켈을 포함하고, 방법은 하기 단계:

(a) Ni, 및 Co 및 Mn 으로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속, 및 선택적으로, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb, 및 Ta 로부터 선택된 적어도 하나의 추가 금속의 수용성 염을 함유하는 수용액 (α), 및 알칼리 금속 히드록시드를 함유하는 수용액 (β) 및 선택적으로, 암모니아를 함유하는 수용액 (γ) 를 제공하는 단계,

(b) 교반 탱크 반응기 중에서 12.0 내지 13.0 범위의 pH 값에서 용액 (α) 및 용액 (β) 및, 적용가능한 경우, 용액 (γ) 를 조합하여, 니켈을 함유하는 히드록시드의 고체 입자를 생성하고, 상기 고체 입자는 슬러리화되는 단계,

(c) 단계 (b) 에서 수득된 슬러리의 적어도 분획을 또 다른 교반 탱크 반응기로 옮기고, 이를 용액 (α) 및 용액 (β), 및 적용가능한 경우, 용액 (γ) 와 11.0 내지 12.7 범위의 pH 값에서 그리고 니켈의 용해도가 단계 (b) 에서보다 더 높은 조건에서 조합하는 단계

를 포함하며, 교반 속도는 단계 (c) 의 과정에서 감소되는 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 미립자 혼합 전이 금속 전구체가 TM 의 히드록시드, 카보네이트, 옥시히드록시드 및 옥시드 로부터 선택되고, 여기서 TM 은 일반식 (I) 에 따른 금속의 조합인 제조 방법:



[식 중,

a 는 0.6 내지 0.95 의 범위이고,

b 는 0.025 내지 0.2 의 범위이고,

c 는 0 내지 0.2 의 범위이고,

d 는 0 내지 0.1 의 범위이고,

M 은 Mg, Al, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb 및 Ta 에서 선택되고,

a + b + c = 1 임].

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 단계 (b) 가 $rt \cdot 0.03$ 내지 $rt \cdot 0.10$ 범위의 지속시간을 갖고, rt 가 단계 (b) 및 (c) 가 수행되는 반응기의 평균 체류 시간인 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 의 시작에서의 교반 속도가 단계 (b) 의 종료에서보다 낮은 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (b) 에서의 교반 속도가 연속적으로 감소되는 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 에서의 교반 속도가 단계식으로 감소되는 제조 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 에서의 암모니아 농도가 단계 (b) 에서보다 높은 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 에서의 pH 값이 단계 (b) 와 비교하여 적어도 0.2 낮은 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 에서 사용된 용액 (a) 가 단계 (b) 에서 사용된 용액 (a) 와 비교하여 상이한 조성을 갖는 제조 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서, 단계 (c) 에서 사용된 용액 (a) 의 니켈 함량이 단계 (b) 에서 사용된 용액 (a) 의 니켈 함량에 비해 낮은 제조 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 용액 (a) 및 (β) 및 - 적용가능한 경우 - 용액 (γ) 의 첨가 속도가 단계 (c) 의 과정에서 강화되는 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 의 과정에서 교반 속도가 0.25 내지 0.75 의 인자만큼 강화되는 제조 방법.

청구항 13

Ni, 및 Co 및 Mn 으로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속, 및 선택적으로, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb, 및 Ta 로부터 선택된 적어도 하나의 추가의 금속을 포함하는 미립자 혼합 금속 (옥시)히드록시드로서, 여기서 셸 내의 이의 1 차 입자는 주로 방사 배향을 갖고, 2 차 입자는 0.3 내지 0.6 범위의 스펠 및 형태 인자의 생성물 및 7.5 미만의 2 차 입자 직경 대 코어 직경의 비를 갖는 미립자 혼합 금속 (옥시)히드록시드.

청구항 14

Ni, 및 Co 및 Mn 으로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속, 및 선택적으로, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb, 및 Ta 로부터 선택된 적어도 하나의 추가의 금속을 포함하는 미립자 혼합 금속 (옥시)히드록시드로서, 여기서 셸 내의 이의 1 차 입자는 주로 방사 배향을 갖고, 2 차 입자는 0.8 내지 1.4 범위의 스펠 및 형태 인자의 생성물 및 1.2 내지 1.6 범위의 2 차 입자 직경 대 코어 직경의 비를 갖는 미립자 혼합 금속 (옥시)히드록시드.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 TM 의 미립자 (옥시)히드록시드의 제조 방법으로서, TM 이 니켈을 포함하고, 방법은 하기 단계:
- [0002] (a) Ni, 및 Co 및 Mn 으로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속, 및 선택적으로, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb, 및 Ta 로부터 선택된 적어도 하나의 추가 금속의 수용성 염을 함유하는 수용액 (a), 및 알칼리 금속 히드록시드를 함유하는 수용액 (β) 및 선택적으로, 암모니아를 함유하는 수용액 (γ) 를 제공하는 단계,
- [0003] (b) 교반 탱크 반응기 중에서 12.0 내지 13.0 범위의 pH 값에서 용액 (a) 및 용액 (β) 및, 적용가능한 경우, 용액 (γ) 를 조합하여, 니켈을 함유하는 히드록시드의 고체 입자를 생성하고, 상기 고체 입자는 슬러리화되는 단계,
- [0004] (c) 단계 (b) 에서 수득된 슬러리의 적어도 분획을 또 다른 교반 탱크 반응기로 옮기고, 이를 용액 (a) 및 용액 (β), 및 적용가능한 경우, 용액 (γ) 와 11.0 내지 12.7 범위의 pH 값에서 그리고 니켈의 용해도가 단계

(b) 에서보다 더 높은 조건에서 조합하는 단계

[0005] 를 포함하며, 교반 속도는 단계 (c) 의 과정에서 감소되는 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0006] 리튬화 전이 금속 산화물이 리튬 이온 배터리용 전극 활물질로서 현재 사용되고 있다. 전하 밀도, 비에너지와 같은 특성 뿐만 아니라 리튬 이온 배터리의 수명 또는 적용가능성에 해로운 영향을 미칠 수도 있는 감소된 사이클 수명 및 용량 손실과 같은 다른 특성을 개선하기 위해 광범위한 연구와 개발 작업이 지난 몇 년간 수행되어 왔다. 제조 방법을 개선하기 위해 추가적인 노력이 이루어져 왔다.

[0007] 리튬 이온 배터리를 위한 캐소드 물질을 제조하기 위한 전형적인 방법에서, 먼저 소위 전구체가 전이 금속을 카보네이트, 옥시드 또는 바람직하게는 염기성일 수도 있거나 또는 염기성이 아닐 수도 있는 히드록시드, 예를 들어 옥시히드록시드로서 공침시킴으로써 형성된다. 다음으로, 전구체는 LiOH, Li₂O 또는 Li₂CO₃ 와 같은, 그러나 이에 한정되지 않는, 리튬 소스와 혼합되고 고온에서 하소 (소성) 된다. 리튬 염(들) 은 수화물(들)로서 또는 탈수된 형태로 사용될 수 있다. 하소 - 또는 소성 - 종종 또한 전구체의 열 처리 (thermal treatment) 또는 가열 처리 (heat treatment) 로서 지칭됨 - 은 통상적으로 600 내지 1,000°C 의 범위의 온도에서 수행된다. 열 처리 동안, 고상 반응이 일어나고, 전극 활물질이 형성된다. 열 처리는 오븐 또는 킬른 (kiln) 의 가열 구역에서 수행된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 높은 에너지 밀도를 전달하는 전형적인 부류의 양극 활물질은 비-리튬 금속의 함량을 기준으로 예를 들어 적어도 80 몰% 의 높은 양의 Ni (Ni-풍부) 를 함유한다. 그러나, 에너지 밀도는 여전히 개선이 필요하다.

[0009] 대체로, 전구체의 특성은 입자 크기 분포, 각각의 전이 금속의 함량 등과 같은 특정 정도로 각각의 전극 활물질의 특성으로 해석된다. 따라서, 전구체의 특성을 조종함으로써 전극 활물질의 특성에 영향을 주는 것이 가능하다.

과제의 해결 수단

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 높은 에너지 밀도 및 이의 단순한 제조 공정을 갖는 전극 활물질에 대한 전구체를 제공하는 것이다.

[0011] 그에 따라, 이후 또한 본 발명의 방법 또는 본 발명에 따른 방법으로 언급되는, 처음에 정의된 방법이 발견되었다. 본 발명의 방법은 TM 의 미립자 (옥시)히드록시드의 제조 방법이다. 그 후, 상기 미립자 (옥시)히드록시드는 전극 활물질을 위한 전구체로서 작용하며, 따라서, 이는 또한 전구체로서 지칭될 수 있다.

[0012] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 산출된 전구체는 1 차 입자의 응집체인 2 차 입자로 구성된다.

[0013] 본 발명의 하나의 구현예에서, 산출된 전구체의 비표면적 (BET) 은, 예를 들어, DIN-ISO 9277:2003-05 에 따른, 질소 흡착에 의해 결정되는, 2 내지 10 m²/g 의 범위에 있다.

[0014] 전구체는 TM 의 (옥시)히드록시드이고, 여기서 TM 은 Ni, 및 Co 및 Mn 으로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속, 및 선택적으로, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb, 및 Ta 로부터 선택된 적어도 하나의 추가 금속을 포함한다.

[0015] 본 발명의 하나의 구현예에서, TM 은 하기 일반식 (I) 에 따른 금속의 조합이다:



[0017] [식 중,

[0018] a 는 0.6 내지 0.95, 바람직하게는 0.8 내지 0.95 의 범위이고,

[0019] b 는 0.025 내지 0.2, 바람직하게는 0.025 내지 0.15 의 범위이고,

[0020] c 는 0 내지 0.2, 바람직하게는 0 내지 0.15 의 범위이고,

- [0021] d 는 0 내지 0.1, 바람직하게는 0 내지 0.05 의 범위이고,
- [0022] M 은 Mg, Al, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb 및 Ta 에서 선택되고,
- [0023] a + b + c = 1 임].
- [0024] TM 은 미량의 추가 금속 이온, 예를 들어 미량의 혼한 금속 예컨대 소듐, 칼슘 또는 아연을, 불순물로서 함유할 수 있으나, 그러한 미량은 본 발명의 설명에서 고려되지 않을 것이다. 이러한 맥락에서 미량은 TM 의 총 금속 함량에 대해 0.05 mol-% 이하의 양을 의미할 것이다.
- [0025] 본 발명의 방법은 다음의 단계 (a) 및 (b) 및 (c) 를 포함하며, 이하 또한 각각 단계 (a) 및 단계 (b) 및 단계 (c) 로 지칭되거나 또는 간단히 각각 (a) 또는 (b) 또는 (c) 로 지칭된다: 본 발명의 방법은 하기에서 더 상세히 기재될 것이다.
- [0026] 단계 (a) 는 Ni, 및 Co 및 Mn 으로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속, 및 선택적으로, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb, 및 Ta 로부터 선택된 적어도 하나의 추가 금속의 수용성 염을 함유하는 수용액 (α), 및 알칼리 금속 히드록시드를 함유하는 수용액 (β), 및 선택적으로, 암모니아를 함유하는 수용액 (γ) 를 제공하는 것을 포함한다.
- [0027] 코발트 및 니켈 또는 망간의 또는 니켈 및 코발트 및 망간 외의 금속의 수용성 염이라는 용어는 25°C 의 증류수 중 용해도가 25 g/l 이상을 나타내는 염을 말하며, 염의 양은 결정 수와 아쿠오 착물 (aquo complex) 에서 유래하는 물의 생략하에 결정된다. 니켈 및 코발트 및 망간의 수용성 염은 바람직하게는, Ni²⁺ 및 Co²⁺ 및 Mn²⁺ 의 각각의 수용성 염일 수도 있다. 니켈 및 코발트의 수용성 염의 예로는 황산염, 질산염, 아세테이트 및 할로겐화물, 특히 염화물이 있다. 질산염 및 황산염이 바람직하며, 이중에서 황산염이 더 바람직하다.
- [0028] 상기 수용액 (α) 는 바람직하게는 Ni 및 전구체의 TM 으로서 의도된 상대 농도의 추가 금속(들) 을 함유한다.
- [0029] 용액 (α) 는 pH 값이 2 내지 5 의 범위일 수도 있다. 더 높은 pH 값이 요망되는 구현예에서, 암모니아가 용액 (α) 에 첨가될 수도 있다. 그러나, 용액 (α) 에 암모니아를 첨가하지 않는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 하나의 용액 (α) 가 제공된다.
- [0031] 본 발명의 또다른 구현예에서, 적어도 2 개의 상이한 용액 (α), 예를 들어, 상이한 상대적인 양의 금속의 수용성 염이 제공되는 용액 (α1) 및 용액 (α2) 이 제공된다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 용액 (α1) 및 용액 (α2) 이 제공되며, 여기서 니켈의 상대적인 양은 예를 들어 Mn 또는 Co 를 희생시키면서, 용액 (α1) 에서 보다 용액 (α2) 에서 더 높다.
- [0032] 단계 (a) 에서, 또한 알칼리 금속 히드록시드의 수용액이 제공되며, 이하 또한 용액 (β) 라고도 한다. 알칼리 금속 히드록시드의 예는 리튬 히드록시드이며, 수산화 칼륨 그리고 수산화 나트륨과 수산화 칼륨의 조합이 바람직하고, 수산화 나트륨이 더 더욱 바람직하다.
- [0033] 용액 (β) 는 의도적으로 또는 용액 또는 각각의 알칼리 금속 히드록시드의 에이징에 의해 첨가된, 알칼리 금속 히드록시드의 각각의 양을 지칭하는 일부 양의 탄산염, 예를 들어 0.1 내지 2 중량% 를 함유할 수 있다.
- [0034] 용액 (β) 는 0.1 내지 12 mol/l, 바람직하게는 6 내지 10 mol/l 의 범위의 히드록시드의 농도를 가질 수도 있다.
- [0035] 용액 (β) 의 pH 값은 바람직하게는 13 이상, 예를 들어 14.5 이다.
- [0036] 본 발명의 방법에서, 암모니아를 사용하되, 용액 (γ) 로서 또는 용액 (β) 에는 별도로 공급하지만 용액 (α) 에 공급하지 않는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명의 하나의 구현예에서, 하기 단계 (b) 및 (c) 는 10 내지 85°C 범위의 온도에서, 바람직하게는 20 내지 60°C 범위의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 단계 (b) 및 (c) 는 동일한 온도에서 수행된다.
- [0038] 본 발명의 방법의 맥락에서, pH 값은 23°C 에서 각각의 용액 또는 슬러리의 pH 값을 지칭한다.
- [0039] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 (b) 및 (c) 는 동일한 압력, 예를 들어 주변 압력에서 수행된다.
- [0040] 단계 (b) 및 (c) 를 적어도 2 개의 교반 탱크 반응기, 예를 들어 2 개 또는 3 개의 교반 탱크 반응기의 캐스케이드로 수행하는 것이 바람직하다.

- [0041] 단계 (b) 는 교반 탱크 반응기 중에서 12.0 내지 13.0 범위의 pH 값에서 용액 (α) 및 용액 (β) 및, 적용가능한 경우, 용액 (γ) 를 조합하여, 니켈을 함유하는 히드록시드의 고체 입자를 생성하고, 상기 고체 입자는 슬러리화되는 것을 포함한다. 이에 따라, 슬러리가 얻어진다.
- [0042] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 (b) 는 rt.0.03 내지 rt.1.0, 바람직하게는 rt.0.03 내지 rt.0.2 또는 rt.0.8 내지 rt.1.0 범위의 지속시간을 가지며, 여기서 rt 는 단계 (b) 내지 (e) 의 평균 반응 시간 또는 단계 (b) 및 (c) 가 수행되는 반응기 시스템의 평균 체류 시간이다.
- [0043] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 (b) 의 과정에서, 교반은 0.1 W/kg 내지 7 W/kg, 바람직하게는 0.5 W/kg 내지 5 W/kg 범위의 중간 소산 속도를 제공하는 속도로 수행된다. 예를 들어, 3.2 리터의 부피를 갖는 교반 탱크 반응기의 경우, 전형적인 교반 속도는 400 rpm 내지 1000 rpm (분당 회전수) 의 범위이다.
- [0044] 단계 (b) 에서, 슬러리가 얻어진다.
- [0045] 단계 (c) 는 단계 (b) 에서 수득된 슬러리의 적어도 분획을 또 다른 교반 탱크 반응기로 옮기고, 이를 용액 (α) 및 용액 (β), 및 적용가능한 경우, 용액 (γ) 와 11.0 내지 12.7 범위의 pH 값에서 그리고 니켈의 용해도가 단계 (b) 에서보다 더 높은 조건에서 조합하는 것을 포함한다.
- [0046] 단계 (b) 에서 수득된 슬러리의 적어도 분획의 전달은 슬러리의 고체의 적어도 일부 및 연속 상의 적어도 일부, 따라서 모액이 또 다른 교반 탱크 반응기로 전달되는 것을 의미한다. 연속 상에 대한 고체의 비는 단계 (b) 에서 수득한 것과 동일할 수 있거나 동일하지 않을 수 있다.
- [0047] 단계 (c) 의 특별한 구현예에서, 단계 (b) 동안 생성된 전체 슬러리는 또다른 교반 탱크 반응기로 전달된다. 또다른 구현예에서, 분획이 전달되고, 예를 들어 단계 (b) 에서 수득된 슬러리의 10 내지 50 vol-% 가 전달된다.
- [0048] 본 맥락에서, 용어 "니켈의 용해도" 는 Ni²⁺ 염의 용해도를 의미한다. 본 발명에 있어서, 단계 (c) 에서 니켈의 용해도는 0.01 ppm 내지 500 ppm, 바람직하게는 1 내지 300 ppm 일 수 있다. 용해도는 용액 중 니켈 이온의 농도를 결정하기 위해, 여과에 의해 고체상으로부터 액체를 분리하고, 이어서 ICP-OES 분석, 유도 결합 플라즈마 - 광학 방출 분광분석법에 의해 측정될 수 있다.
- [0049] 단계 (c) 의 맥락에서, 니켈의 용해도는 예를 들어, pH 값을 감소시킴으로써 또는 착화제, 예를 들어 암모니아의 농도를 증가시킴으로써 향상될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 (c) 에서 니켈의 용해도는 단계 (b) 에 비해, 10 내지 50,000, 바람직하게는 100 내지 8,000 배 증가된다.
- [0051] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 (c) 에서의 pH 값은 단계 (b) 에서보다 적어도 0.2, 예를 들어 0.3 내지 0.7 만큼 더 낮다. 예를 들어, 단계 (b) 동안의 pH 값이 정확히 12.0 이면, 단계 (c) 에서의 pH 값은 9.0 내지 11.8 의 범위에 있도록 선택된다. pH 값의 변화는, 예를 들어 용액 (β) 의 첨가 속도를 감소시키거나 용액 (α) 의 첨가 속도를 증가시키거나, 암모니아의 양을 감소시키거나, 전술한 측정들 중 적어도 2 개의 조합에 의해 달성될 수 있다. 낮은 농도의 알칼리 금속 히드록시드의 용액을 도입함으로써 용액 (β) 을 개질하는 것도 가능하다.
- [0052] 본 발명의 또다른 구현예에서, 단계 (c) 에서 착화제, 예를 들어 암모니아의 농도는 단계 (b) 에서보다 높다. 더 높은 농도의 착화제는 추가적인 착화제, 또는 더 많은 암모니아를 첨가함으로써 달성될 수 있다. 단계 (c) 에서 용액 (γ) 를 첨가하되 단계 (b) 에서는 첨가하지 않음으로써, 또는 단계 (c) 에서 단계 (b) 에서보다 더 높은 농축 용액 (γ) 를 첨가함으로써, 또는 단계 (c) 에서 단계 (b) 에서보다 시간 단위 당 더 많은 용액 (γ) 를 첨가함으로써, 더 많은 암모니아의 첨가가 수행될 수 있다. 단계 (c) 에서 시간 단위 당 용액 (γ) 를 단계 (b) 에서 보다 더 많이 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 하나의 구현예에 있어서, 슬러리 중의 암모니아 농도는 단계 (b) 에서보다 높다.
- [0054] 단계 (c) 의 과정에서는 교반 속도가 감소되며, 예를 들어 단계 (c) 의 과정에서는 교반 속도가 0.25 내지 0.75, 바람직하게는 0.25 내지 0.5 의 배수로 떨어진다.
- [0055] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 (c) 에서의 교반 속도는 연속적으로, 예를 들어 선형적으로 감소된다.

- [0056] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 (c) 에서의 교반 속도는 단계 방식으로, 예를 들어 1 단계 또는 2 내지 10 단계로 감소된다.
- [0057] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 (c) 의 시작시 교반 속도는 단계 (b) 와 동일하거나 그 보다 낮다. 본 맥락에서, "단계 (b) 에서보다 낮은" 은 단계 (b) 의 종료시 교반 속도를 지칭한다.
- [0058] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 (b) 에서 사용된 용액 (a) 은 단계 (c) 에서 사용된 용액 (a) 와 비교하여 상이한 조성을 가지며, 예를 들어, 단계 (c) 에서 사용된 용액 (a) 의 니켈 함량은 단계 (b) 에서 사용된 용액 (a) 의 니켈 함량에 비해 낮다. 다른 구현예에서, 단계 (b) 에서 사용된 용액 (a) 는 단계 (c) 에서 사용된 용액 (a) 와 동일한 조성을 갖는다.
- [0059] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 (b) 및 (c) 는 불활성 가스, 예를 들어 아르곤과 같은 희가스 또는 N₂ 하에 수행된다.
- [0060] 본 발명의 하나의 구현예에서, TM 에 대해 전체적으로 약간 과량의 히드록시드, 예를 들어 0.1 내지 10 mole-% 가 적용된다.
- [0061] 본 발명의 하나의 구현예에서, 단계 (b) 및 (c) 중 적어도 하나 동안, 모액은, 예를 들어 정화기에 의해, 바람직하게는 단계 (c) 에서 슬러리로부터 회수된다. 다른 구현예에서, 단계 (b) 및 (c) 중 어느 하나 동안 모액은 제거되지 않는다.
- [0062] 본 발명의 하나의 구현예에서, 시간 당 리터로의 용액 (a) 및 (β) 의 첨가 속도는 단계 (c) 의 과정에서 예를 들어 1.5 내지 20, 바람직하게는 3 내지 10 의 배수만큼 증가된다.
- [0063] 본 발명의 하나의 구현예에서, 동적 광 산란에 의해 측정된 입자의 평균 직경 (D50) 은 고체 함량 (g/L) 의 3 계급근으로 선형으로 성장한다.
- [0064] 본 발명의 방법을 수행함으로써, 높은 에너지 밀도를 가진 전극 활물질에 대한 전구체가 얻어진다.
- [0065] 본 발명의 추가의 양상은 미립자 혼합된 금속 (옥시)히드록시드 (이하, 본 발명의 전구체라고도 함) 에 관한 것이다. 본 발명의 전구체는 높은 에너지 밀도, 예를 들어 600 내지 950 W·h/kg, 바람직하게는 800 내지 950 W·h/kg 를 갖는 전극 활물질을 리튬의 공급원으로 전환함으로써 제조하는 데 유용하다. 본 발명의 전구체는 본 발명의 공정에 따라 제조될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 전구체는 미립자 물질이다. 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 전구체는 3 내지 20 μm, 바람직하게는 5 내지 16 μm 의 범위의 평균 입자 직경 D50 을 갖는다. 평균 입자 직경은 예를 들어, 광 산란 또는 레이저 (LASER) 회절 또는 전기 음향 분광법에 의해 결정될 수도 있다. 입자는 1차 입자로부터의 응집체로 구성되며, 상기 입자 직경은 2차 입자 직경을 지칭한다.
- [0067] 본 발명의 전구체의 2 차 입자는 코어-셸 입자로 간주될 수 있으며, 코어 내의 1 차 입자는 주로 랜덤하게 배향되고 셸 내의 1 차 입자는 주로 방사상으로 배향된다. 코어 및 셸 내의 금속의 조성은 바람직하게는 동일하다.
- [0068] 본 발명의 하나의 구현예에서, 특히 배치 공정에 따라 제조될 때, 본 발명의 전구체는 Ni, 및 Co 및 Mn 으로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속, 및 선택적으로, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb, 및 Ta 로부터 선택된 적어도 하나의 추가의 금속을 포함하고, 여기서 셸 내의 이의 1 차 입자는 주로 방사 배향을 갖고, 2 차 입자는 0.3 내지 0.6 범위의 스펠 및 형태 인자의 생성물 및 7.5 미만의 2 차 입자 직경 대 코어 직경의 비를 갖는다.
- [0069] 본 발명의 또다른 구현예에서, 특히 연속 공정에 따라 제조될 때, 본 발명의 전구체는 Ni, 및 Co 및 Mn 으로부터 선택된 적어도 하나의 전이 금속, 및 선택적으로, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb, 및 Ta 로부터 선택된 적어도 하나의 추가의 금속을 포함하고, 여기서 셸 내의 이의 1 차 입자는 주로 방사 배향을 갖고, 입자는 0.8 내지 1.4 범위의 스펠 및 형태 인자의 생성물 및 1.2 내지 1.6 범위의 2 차 입자 직경 대 코어 직경의 비를 갖는다.
- [0070] 형태 인자는 탑 뷰 (top view) SEM 이미지로부터 결정된 둘레 및 면적으로부터 계산된다: 형태 인자 = $(4\pi \cdot \text{면적}) / (\text{둘레})^2$. 스펠은 [(D90) - (D10)] 을 (D50) 으로 나눈 것으로 정의되며, 입자 직경 분포의 폭의 측정값이다.

- [0071] 바람직하게는, 2 차 입자의 코어는 본 발명의 방법의 단계 (b) 에서 생성된 입자에 대응하고, 셸은 단계 (c) 에서 생성된 입자에 대응한다.
- [0072] 본 발명의 하나의 구현예에서, 본 발명의 전구체는 일반식 $TM(O)_x(OH)_y$ (여기서, x 및 y 는 평균 값이고, x 는 0 내지 1.5 이고, y 는 0 내지 2 의 범위이며, $x + y$ 의 합은 적어도 1 및 최대 2.5 임) 에 대응한다.
- [0073] 본 발명의 하나의 구현예에서, TM 은 하기 일반식 (I) 에 따른 금속의 조합이다:
- [0074] $(Ni_aCo_bMn_c)_{1-d}M_d$ (I)
- [0075] [식 중,
- [0076] a 는 0.6 내지 0.95, 바람직하게는 0.8 내지 0.95 의 범위이고,
- [0077] b 는 0.025 내지 0.2, 바람직하게는 0.025 내지 0.15 의 범위이고,
- [0078] c 는 0 내지 0.2, 바람직하게는 0 내지 0.15 의 범위이고,
- [0079] d 는 0 내지 0.1, 바람직하게는 0 내지 0.05 의 범위이고,
- [0080] M 은 Mg, Al, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb 및 Ta 에서 선택되고,
- [0081] $a + b + c = 1$ 임].
- [0082] TM 은 미량의 추가 금속 이온, 예를 들어 미량의 혼한 금속 예컨대 소듐, 칼슘 또는 아연을, 불순물로서 함유할 수 있으나, 그러한 미량은 본 발명의 설명에서 고려되지 않을 것이다. 이러한 맥락에서 미량은 TM 의 총 금속 함량에 대해 0.05 mol-% 이하의 양을 의미할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0083] 본 발명은 작업 실시예에 의해 추가로 설명된다.
- [0084] 개론
- [0085] 용액의 백분율은 달리 명백히 언급되지 않는 한 중량% 를 말한다.
- [0086] 모든 pH 값은 23°C 에서 교반 탱크 반응기 외부에서 측정하였다.
- [0087] rpm: 분당 회전수
- [0088] 평균 직경 (D50) 및 (d50) 은 상호교환적으로 사용될 수 있다. 평균 직경은 체적 기준의 평균 입자 직경을 의미한다.
- [0089] 모든 실험은 3.2 리터 부피의, 연속 교반 탱크 반응기에서 정화장치 시스템이 교반 탱크 반응기의 상부에 부착되고 2 단계 교차 블레이드 교반기를 구비한 교반기로 수행하였다. 단계 (c) 동안, 분취량을 취하고 동적 광 산란 (DLS) 에 의해 이들을 특징화함으로써 입자 크기 분포를 모니터링하였다.
- [0090] I. 전구체의 제조
- [0091] 단계 (a.1)
- [0092] 하기 수성 용액을 제조하였다:
- [0093] (α .1) : $NiSO_4$, $CoSO_4$ 및 $MnSO_4$ 의 수용액, Ni:Co:Mn 의 몰비 = 87.0 : 5.0 : 8.0, 전체 전이 금속 농도: 1.65 mol/kg
- [0094] (β .1): 25 중량% NaOH 수용액
- [0095] (γ .1): 25% 암모니아 (NH_3) 용액
- [0096] 단계 (b.1):
- [0097] 2.4 l 부피의 교반 탱크 반응기에 55°C 에서 2 l 탈이온수를 충전하였다. 반응기는 슬러리가 연속적으로 수집되도록 상부에 있는 수집 용기로 오버플로를 가졌다. 반응기에 용액 (α .1), (β .1) 및 (γ .1) 을 모액의 pH 가 12.2 가 되도록 연속적으로 공급하였으며, 반응기 내의 Ni, Co 및 Mn 의 합에 대한 NH_3 몰비는 0.15 이었

다. f_i 로도 지칭되는 (여기서 i 는 대응하는 용액 번호를 나타냄) 용액의 개별 유량을 체류 시간 $rt = V/(f_a+f_\beta+f_\gamma) = 5h$ 를 충족하도록 조정되었다. 샘플을 취하고 동적 광 산란 (DLS) 에 의해 이들을 특징화함으로써 반응기 내의 입자 크기 분포를 모니터링한다. 15 시간 동안 반응기를 작동시킨 후, 입자 크기 분포는 더 이상 변하지 않았다. 이어서, 수집 용기를 비우고 3 개의 시드 슬러리 분획 s_1 , s_2 및 s_3 을 각각 5 시간 동안 수집하였다. 모든 시드 슬러리 분획은 120 g/l 의 고체 함량을 가지며 이들은 하기에 열거된 특성을 특징으로 한다. 고체 함량은 현탁액 리터 당 g 고체로 정의된다. 스펠은 $(d90-d10)/d50$ 으로 정의된다.

[0098] 표 1: 단계 (b.1) 로부터의 입자의 특징화

분획	d50	스팬
s_1	4.4	1.8
s_2	4.6	1.6
s_3	4.1	1.7

[0099]

I.1 비교 전구체 C-pCAM.1 의 제조 절차, 단계 C-(c.1)

[0100]

[0101]

3.2 l 의 부피를 갖는 교반된 반응기에 61 g 의 황산암모늄을 함유하는 1.6 l 의 탈이온수를 충전하고, 질소 분위기 하에서 55°C 로 가열하였다. 이어서, 용액 (β .1) 을 pH 값을 11.8 로 설정하고 교반기를 500 rpm 으로 설정하는 방식으로 첨가하였다. 이어서, 슬러리 s_1 320 ml 를 첨가하였다. 반응기에 용액 (α .1), (β .1) 및 (γ .1) 을 모액의 pH 값이 11.8 이 되도록 연속적으로 공급하였으며, 반응기 내의 Ni, Co 및 Mn 의 함에 대한 NH_3 몰비는 0.55 이었다. 반응기의 상부에 부착된 정화장치에 의해 고체로부터 모액을 분리하고 반응기로부터 제거하였다. f_i 로도 지칭되는 (여기서 i 는 대응하는 용액 번호를 나타냄) 용액의 개별 유량을 체류 시간 $rt = V/(f_a+f_\beta+f_\gamma) = 5h$ 를 충족하도록 조정되었다. 교반기 속도는 단계 C-(c.1) 동안 일정하게 유지하였다. 입자가 약 13-14 μm 의 입자 크기에 도달할 때까지 성장시키고, 이어서 여과하고, 탈이온수로 세척하고, 건조시키고 30 μm 의 메쉬 크기를 사용하여 체질하여 C-pCAM.1 을 얻었다

[0102]

I.2 비교 전구체 C-pCAM.2 의 제조 절차, 단계 C-(c.2)

[0103]

3.2 l 의 부피를 갖는 교반된 반응기에 61 g 의 황산암모늄을 함유하는 1.6 l 의 탈이온수를 충전하고, 질소 분위기 하에서 55°C 로 가열하였다. 이어서, 용액 (β .1) 을 pH 값을 12.05 로 설정하고 교반기를 1000 rpm 으로 설정하는 방식으로 첨가하였다. 이어서, 슬러리 s_2 320 ml 를 첨가하였다. 반응기에 용액 (α .1), (β .1) 및 (γ .1) 을 모액의 pH 값이 12.05 이 되도록 연속적으로 공급하였으며, 반응기 내의 Ni, Co 및 Mn 의 함에 대한 NH_3 몰비는 0.55 이었다. 반응기의 상부에 부착된 정화장치에 의해 고체로부터 모액을 연속적으로 분리하고 반응기로부터 제거하였다. f_i 로도 지칭되는 (여기서 i 는 대응하는 용액 번호를 나타냄) 용액의 개별 유량을 체류 시간 $rt = V/(f_a+f_\beta+f_\gamma) = 5h$ 를 충족하도록 조정되었다. 교반기 속도는 단계 C-(c.2) 동안 일정하게 유지하였다. 입자가 약 13-14 μm 의 입자 크기에 도달할 때까지 성장시키고, 이어서 여과 i 에 의해 수집하고, 탈이온수로 세척하고, 공기 하에 건조시키고 30 μm 의 메쉬 크기를 사용하여 체질하여 C-pCAM.2 을 얻었다

[0104]

I.3 본 발명의 전구체 pCAM.3 의 제조 절차, 단계 (c.3)

[0105]

3.2 l 의 부피를 갖는 교반된 반응기에 61 g 의 황산암모늄을 함유하는 1.6 l 의 탈이온수를 충전하고, 질소 분위기 하에서 55°C 로 가열하였다. 이어서, 용액 (β .1) 을 pH 값을 12.05 로 설정하고 교반기를 1000 rpm 으로 설정하는 방식으로 첨가하였다. 이어서, 슬러리 s_3 320 ml 를 첨가하였다. 반응기에 용액 (α .1), (β .1) 및 (γ .1) 을 모액의 pH 값이 12.05 이 되도록 연속적으로 공급하였으며, 반응기 내의 Ni, Co 및 Mn 의 함에 대한 NH_3 몰비는 0.55 이었다. 반응기의 상부에 부착된 정화장치에 의해 고체로부터 모액을 연속적으로 분리하고 반응기로부터 제거하였다. f_i 로도 지칭되는 (여기서 i 는 대응하는 용액 번호를 나타냄) 용액의 개별 유량을 체류 시간 $rt = V/(f_a+f_\beta+f_\gamma) = 5h$ 를 충족하도록 조정되었다. 교반기 속도는 먼저 1000

rpm 에서 유지한 다음, 입자가 12 μm 에 도달했을 때 650 rpm 으로 감소시켰고, 입자가 12 μm 에 도달했을 때 최종적으로 500 rpm 으로 감소시켰다. 입자가 약 13-14 μm 의 입자 크기에 도달할 때까지 성장시키고, 이어서 여과하고, 탈이온수로 세척하고, 건조시키고 30 μm 의 메쉬 크기를 사용하여 체질하여 본 발명의 pCAM.3 을 얻었다

[0106] 표 2: 본 발명의 전구체 및 비교 전구체의 형태학

pCAM	d50 [μm]	스팬	형태 인자	스팬/형태 인자	입자비*
C-pCAM.1	13.9	0.64	0.77	0.83	3.2
C-pCAM.2	13.3	0.47	0.92	0.51	2.9
pCAM.3	14.0	0.39	0.95	0.41	3.4

[0107] *입자비: d50 (pCAM) / d50(단계 b)

[0108] 표 3: 해당 합성 단계에서 적용된 조건 하에서의 Ni 의 용해도

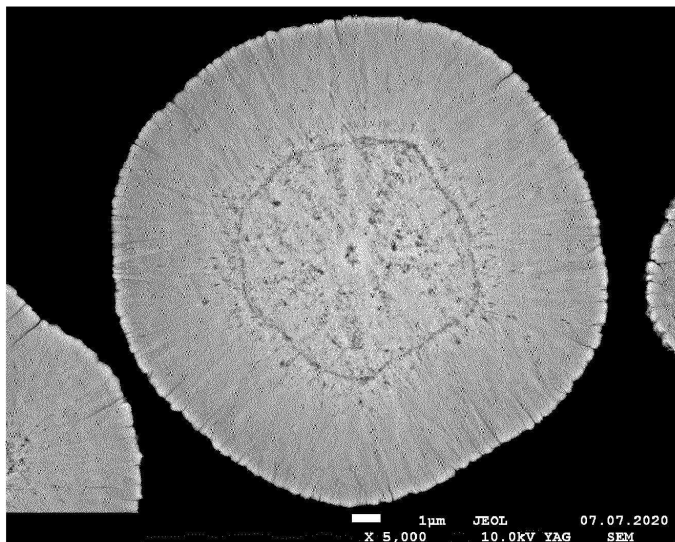
단계	Ni ²⁺ 의 용해도 [ppm]
(b.1)	0.1
(c.1)	610
(c.2)	320
(c.3)	320

[0109] 역상의 Ni²⁺ 용해도를 여과 후 ICP-OES 로 측정하였다.

도면

도면1

도 1: pCAM.3 의 SEM 사진



도면2

도 2: pCAM.3의 SEM 사진

