



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0022439
(43) 공개일자 2020년03월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/04 (2006.01) B22F 9/20 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 53/04 (2013.01)
B22F 9/20 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7001753
- (22) 출원일자(국제) 2018년06월13일
심사청구일자 2020년02월21일
- (85) 번역문제출일자 2020년01월17일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2018/065607
- (87) 국제공개번호 WO 2018/234112
국제공개일자 2018년12월27일
- (30) 우선권주장
17177612.3 2017년06월23일
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
유미코아
벨기에, 브뤼셀 1000, 튀 드 마래 31
- (72) 발명자
올브리히 아르민
독일 38723 제젠 알테 도르프슈트라쎄 20
메제-마르크쉐펠 올리아네
독일 38642 고슬라르 테오도르-호이스-링 2
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

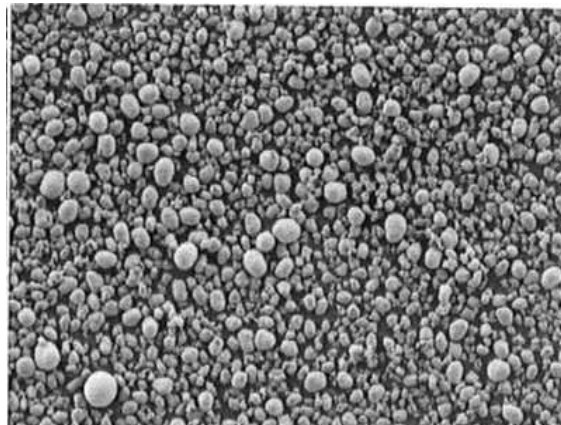
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 알루미늄으로 도핑된 베타-니켈 수산화물

(57) 요약

본 발명은 알루미늄 이온이 도핑된 β-니켈 수산화물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 알루미늄 이온은 상기 β-니켈 수산화물의 결정 격자에 균일하게 분포된다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 β-니켈 수산화물을 리튬-이온 전지 및 니켈-금속 수소화물 전지용 전극 재료의 제조를 위한 전구체 재료 및 레이저 니켈 촉매의 제조에서 전구체 재료로서 사용하는 것에 관한 것이다.

대표도 - 도3



30 μm

(52) CPC특허분류

C01G 53/42 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2002/60 (2013.01)

C01P 2004/32 (2013.01)

C01P 2004/50 (2013.01)

C01P 2006/11 (2013.01)

(72) 발명자

솔츠 페트라

독일 38667 바트 하르츠부르크 안 덴 울프스클리프
5

스테른베르크 미르야

독일 31157 사라슈테트 볼 덴 푸르헨 3

얀 마티아스

독일 38642 고슬라르 오일렌부르크 7

체르타니 휘디거

독일 38642 고슬라르 키르히호프슈트라쎄 34

폴만 더크

독일 38667 바트 하르츠부르크 슈타인캄프 7

트림플만 헨릭

독일 38871 달링어로드 암 브릭홀츠 2아

명세서

청구범위

청구항 1

Al 이온이 도핑된 β-니켈(II) 수산화물로서, 상기 Al 이온은 상기 β-니켈(II) 수산화물의 결정 격자에 균일하게 분포되며, 상기 β-니켈(II) 수산화물은, X-선 회절을 통해 측정된, 100 Å 이하의 일차 결정 크기를 갖는 구형으로 응집된 일차 결정으로 구성된 이차 입자를 포함하며, 상기 이차 입자는 2 내지 20 μm의 입자 크기를 갖는 β-니켈(II) 수산화물.

청구항 2

제1항에 있어서, Co 이온이 추가로 도핑된 β-니켈(II) 수산화물.

청구항 3

제1항에 있어서, 50 Å 미만의 결정 크기를 갖는 β-니켈(II) 수산화물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 β-니켈(II) 수산화물 전구체 입자는 0.8보다 큰 형상 계수를 갖는 β-니켈(II) 수산화물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 일차 결정은 0.8보다 큰 형상 계수를 갖는 β-니켈(II) 수산화물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 β-니켈(II) 수산화물에서 상기 Al 이온의 함유량이 1.5 내지 10 몰%인 β-니켈(II) 수산화물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM B 527에 따라 측정된, 1.8 g/cm³ 이상의 가공 밀도를 갖는 β-니켈(II) 수산화물.

청구항 8

침전을 이용하여 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 β-니켈(II) 수산화물을 제조하는 방법으로서, 알루미늄네이트가 Al 이온원으로 사용되는 β-니켈(II) 수산화물을 제조하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

- a) 물의 존재 하에서 Na₂SO₄, NaOH 및 NH₃로부터 형성된 용액의 제조 단계;
- b) Al 이온으로 도핑된 β-니켈(II) 수산화물의 형성으로 단계 a)로부터의 혼합물에 알루미늄네이트 및 니켈 화합물의 첨가 단계; 및
- c) 수득한 β-니켈(II) 수산화물의 분리 단계를 포함하는 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 상기 알루미늄네이트가 염기성 용액의 형태로 첨가되는 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서, 단계 b)에서 상기 니켈 화합물이 니켈/코발트 설페이트 용액이고, 이에 의해 단계 c)에서 제 2 항에 따른 Co 및 Al 이온이 도핑된 β-니켈(II) 수산화물이 수득되는 방법.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 수득된 β-니켈(II) 수산화물의 설페이트 함유량을 감소시키기 위해 수산화나트륨을 사용하는 추가적인 컨디셔닝 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

리튬-이온 축전지용 캐소드 재료로 사용되는 리튬 니켈 코발트 산화 알루미늄의 제조 또는 레이니 니켈의 제조를 위한 전구체로서 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 Al 이온이 도핑된 β-니켈(II) 수산화물의 용도.

청구항 14

리튬 니켈 코발트 산화 알루미늄을 제조하는 방법으로서,

- a) 제11항에 따른 Co 및 Al 이온이 도핑된 β-니켈(II) 수산화물의 제조 단계;
- b) β-니켈(II) 수산화물과 수산화리튬의 혼합 단계;
- c) 산소 함유 대기에서 700 내지 850 °C의 온도에서 단계 b)로부터의 혼합물을 처리하여 리튬 니켈 코발트 산화 알루미늄을 수득하는 단계를 포함하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알루미늄 이온으로 도핑된 β-니켈 수산화물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 알루미늄 이온은 β-니켈 수산화물의 결정 격자에 균일하게 분포되어 있다. 특히, 본 발명에 따른 니켈 수산화물은 미세한 결정 (fine crystallites)으로 구성된 입자의 구형 형태(spherical morphology)를 특징으로 하며, 이에 의해 높은 충전 밀도를 달성할 수 있다. 본 발명은 또한 리튬-이온 전지용 캐소드 재료의 제조를 위한 전구체 재료로서 β-니켈 수산화물의 사용 및 니켈-금속 수소화물 전지에서 캐소드 재료로서의 직접적인 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 수년간, 특히 전지에 대한 수요가 지속적으로 증가하는 상황에서, 니켈 수산화물 및 이의 제조 방법은 산업계의 관심을 끌고 있다. 외부 금속으로의 도핑을 통한 물리적 특성 및 조성 변화와 관련하여 다양한 형태의 니켈 수산화물을 상이한(재충전 가능한) 이차 전지(축전지라고도 함)의 캐소드 재료로 수십 년 동안 사용해왔다. 하기 부분 반응이 캐소드에서("캐소드"는 방전 공정에 관한 것) 일어난다: $Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$ (충전 또는 방전 중 역반응). 충전 공정 중에 내보내진 전자는 외부 회로를 통해 적절한 전자 수용체로 공급되어, 따라서 충전 과정 중에 환원되고 방전 과정 중에 재산화 된다.

[0003] 일 예로, 니켈-카드뮴 축전지의 카운터 전극(counter electrode)을 들 수 있으며, 이는 이러한 이차 전지 유형이 소형 장치에 대한 사용 뿐 아니라, 예를 들어, 비행기의 비상 전원 장치로서 수십년 동안 중요한 역할을 해왔기 때문이다. 상기 카운터 전극에서 반응은 다음과 같이 진행된다:



[0005] 이러한 직접 사용에서, 미세한 1 차 입자의 응집체의 넓은 입자 크기 분포에 의해 구별되고, 이들의 날카롭고, 불규칙한 형상 때문에 현미경에서 광학적으로 두드러져, 비교적 낮은 충전 밀도(일반적으로 $1.5g/cm^3$)만 달성될 수 있는 결과를 갖는 소위 보통의(일반적인 의미에서) 니켈 수산화물과, 이와 대조적으로, >math>1.8g/cm^3</math> 또는 심지어 >math>2.0g/cm^3</math>의 상당히 높은 충전 밀도를 가질 수 있는 미세한 1 차 입자의 대략적으로 구형인 응집체를 의식적으로 구별한다. 이러한 낮은 충전 밀도의 보통의 니켈 수산화물은 이러한 유형의 적용의 목적이 주어진

전지 부피에서 가능한 한 많은 저장 물질을 수용하는 것이기 때문에 전지 재료로서 사용하기에 불리하다는 것이 명백하다.

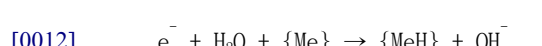
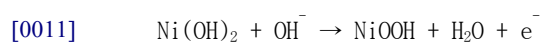
[0006] 지난 세기의 80년대 동안, 소위 구형 니켈 수산화물은 Cd가 없는 애노드 재료의 일부로서 개발되거나 또는 상기 개발에 의해 야기되었으며, 이는 본질적으로 구형 입자 형태의 상기 니켈 수산화물에 의해 구별된다. Cd가 없는 애노드는 전형적으로 유형 AB2 또는 AB5의 수소 저장 합금으로 구성되며 원자화 공정을 통해 구형 입자 형태로 얻을 수 있다. 이러한 방식으로, 전지의 애노드 측에서(방전 공정과 다시 관련하여) 높은 충전 밀도를 달성할 수 있다. 이에 따라, 특정 전지 부피에 많은 전기 에너지가 저장될 수 있다. 이 장점을 사용할 수 있게 되면서 카운터 전극(counter electrode)을 위한 구형 니켈 수산화물의 개발에 지속적으로 동기가 부여되었다.

[0007] 전술한 보통 유형의 니켈 수산화물은 일반적으로 코발트만 도핑된 반면, 수년에 걸쳐, 추가적인 도핑 금속을 통한 전기화학적 특성에의 긍정적인 영향을 서술하는 모든 일련의 특허 문헌 및 과학 간행물이 나타났으며, 이는 또한 3가 원자가 상태에서도 발생한다.

[0008] 제어된 방식으로 침전을 수행하는 조건 하에서의 침전 결정화에 의해서만 구형 니켈 수산화물을 달성할 수 있고, 이는 매우 낮은 용해도의 생성물을 갖는 니켈 수산화물의 용해도를 증가시킴으로써 달성할 수 있음이 통상의 기술자에게 공지되어 있다. 이는 일반적으로 액체 암모니아의 첨가를 통해 발생하며, 니켈과 착물을 형성하는 경향이 매우 높기 때문에 가용성 니켈 암민 착물의 형성에 의해 원하는 효과를 나타낸다. 액체 암모니아의 니켈과의 착물 형성 경향은 특히 구형 니켈 수산화물의 가장 중요한 도핑 원소들인 Co 및 Zn에 대해 현저하게 낮지만, 여전히 특정 pH 영역 내에서 제어된 침전을 허용하기에 충분하다. 공침법(co-precipitation)을 통해 상기 니켈 수산화물에 3가 Al³⁺ 양이온을 구성하려는 시도는 일반적으로 매우 미세한 수산화 알루미늄 입자의 개별 침전을 유발하며, 이는 우선 첫째로는, 원하지 않는 종자(seeds)로서 전체적으로 제어된 침전 결정화에 부정적인 영향을 미치며, 또한 다른 경우에, 상기 니켈 수산화물에서 알루미늄의 균일한 분포를 허용하지 않는다. 이러한 간섭은 무엇보다도 수산화 알루미늄이 상당히 작은 용해도를 가지며 상기 Al³⁺ 이온이 암모니아와의 착물 형성에 어떠한 경향도 갖지 않는다는 사실에 기인할 수 있다. Al 도핑이 니켈-금속 수소화물 전지에서 니켈 수산화물에 긍정적인 영향을 미친다고 가정하면(충분한 구형도(sphericity) 및 충전 밀도를 가정), 따라서, 침전 공정에서 알루미늄 설페이트 용액 또는 다른 간단한 알루미늄 염 용액 형태의 알루미늄의 통상적인 혼입에 대한 대안적인 합성 방법이 필요하다.

[0009] 결정 격자에 대한 안정화 효과는, 무엇보다도, 코발트를 사용한 니켈(II) 수산화물의 도핑에 기인한다. 이러한 안정화 효과는 일반적으로 Co²⁺ 이온의 산화를 통해 전지를 충전하는 동안 소위 형성 사이클(forming cycles)에서 Co³⁺ 이온이 생성되고, Ni³⁺ 이온과 달리, 방전하는 동안 가역적으로 환원되는 결과로 발생한다고 가정된다. 현재 Al³⁺ 이온은 코발트의 역할을 수행할 수 있다. 이는 코발트가 매우 고가의 재료로서, 현재 매우 저렴한 알루미늄으로 적어도 부분적으로 대체될 수 있기 때문에 상당한 경제적 이점을 초래할 것이다.

[0010] 전지에서 캐소드 재료로서 니켈 수산화물의 사용은 오랫동안 알려져 왔다. 예를 들어, 이미 언급한 바와 같이, 니켈(II) 수산화물로 만든 양극 및 수소저장합금(예를 들어, 타입 AB2 또는 타입 AB5)으로 만든 음극을 갖는 니켈-금속 수소화물 축전지가 널리 응용되고 있다. 하기 식은 충전 반응을 보여준다; 방전하는 동안, 역 과정이 일어난다.



[0013] 니켈 수산화물 전극에서 이 1-전자 단계(one-electron step)의 최대 가능 사용을 달성하기 위해, 전자가 방해받지 않는 방식으로 방전될 수 있어야 할 뿐만 아니라, 충전하는 동안, 니켈 수산화물의 내부에서 활성 물질(active material)의 표면으로 양성자도 이동해야 하며, 여기서 전지의 기초적 전해질(basic electrolytes)에 의해 픽업된다. 방전하는 동안, 역 과정은 방해받지 않고 실행될 수 있어야 한다.

[0014] 상기 니켈(II) 수산화물이 알루미늄 또는 코발트와 같은 외부 이온으로 도핑 되면 축전지의 물리적 및 전기화학적 특성이 개선될 수 있다는 것은 일찍 인식되었다. 이는 도핑되지 않은 니켈(II) 수산화물의 긍정적인 특성(높은 구형도 및 충전 밀도와 같은)이 상기 외부 이온의 존재에도 불구하고 유지되는 도핑된 니켈(II) 수산화물을 제공해야 한다는 어려움을 야기하였다. 특히, 높은 비율의 외부 이온을 사용하는 경우, 상기 니켈(II) 수산화물

의 결정 격자 구조가 β -형에서 α -형으로 변화하는 문제가 발생하며, 이는 밀도가 낮기 때문에 축전지에 사용하기에 부적합하다.

[0015] 니켈 기반의 충전식 전지(Rechargeable batteries)는 니켈(II) 수산화물과 니켈(III) 옥시수산화물 사이의 가역적 산화환원 공정을 사용한다. 상기 니켈(III) 옥시수산화물은 주위 전해질로부터 하나의 양성자를 흡수하고, 충전 공정 동안 옥시수산화물로 사전에 산화된 활성 물질과 접촉하는 수집기 전극(collector electrode)으로부터 하나의 전자를 흡수함으로써 방전하는 동안 니켈(II) 수산화물로 환원된다. 이 고전적인 1-전자 단계(Ni^{2+} 의 Ni^{3+} 로의 가역적 산화)는 결합 구조에 의해 생성된 γ -상(Ni^{4+} 로의 부분 산화)의 부분적 형성에 의해 중첩되며, 이는 상기 축전지의 충전 용량에 부정적인 영향을 준다.

[0016] 이와 관련하여, 사용된 물질의 양성자 전도성은 특히 니켈-금속 수소화물 전지의 방전 특성의 최적화를 위해 가능한 조정 나사로서 주목받게 되었다. 양성자 전도성은 전해질이 침투할 수 있는 기공 구조 뿐만 아니라 미세 결정으로부터의 물질 구조로 인한 복수의 결정립계(grain boundaries) 및 결합에 의해서 촉진된다. 양성자 전도성은 축전지의 초기 충전/방전 용량을 특징하며, 이는 무엇보다도 니켈 수산화물 물질의 구조를 구성하는 일차 결정의 크기에 의해 결정된다. 일차 결정 크기가 작을수록 초기 충전/방전 용량이 더 높다. 예를 들어, Gille 등의 논문, " 충전식 전지용 캐소드 재료-준비, 구조-특성 관계 및 성능"(Solid State Ionics, 148권; 269-282 페이지)에서 동등한 내용이 발견된다.

[0017] WO2012/095381은 6 내지 12 μm (D50)의 평균 직경을 갖는 전이 금속 수산화물의 제조 방법에 관한 것으로, 하나 이상의 전이 금속 염의 하나 이상의 용액과 하나 이상의 알칼리-금속 수산화물의 하나 이상의 용액을 교반 용기에서 조합하여 전이 금속 수산화물의 수성 현탁액을 제조하고, 하나 이상의 추가 구획(compartment)에서, 상기 현탁액의 각 부분에 그 현탁액 부분을 기준으로 50 내지 10000 W/1 범위의 기계적 힘을 연속적으로 도입한 후, 당해 부분을 교반 용기로 재순환시키는 것에 특징이 있다.

[0018] WO2016/104488은 일차 입자의 응집에 의해 형성되는 이차 입자를 포함하고 식: $\text{Li}[\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}_d)_{1-x}]\text{O}_2$ 를 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활성 물질을 나타내며, 여기서 $0 \leq x \leq 0.1$, $0.7 < a < 1$, $0 < b < 0.2$, $0 \leq c < 0.2$, $0 < d < 0.1$, $a+b+c+d=1$, 및 M은 도펀트이며 바람직하게는 Al이고; 결정 크기 α / 결정 크기 β 비율(α/β)이 1.60 내지 2.40이며, 상기 결정 크기 α 는 $2\theta=18.7 \pm 1^\circ$ 의 피크(peak) 영역 내에 있고 상기 결정 크기 β 는 $2\theta=44.4 \pm 1^\circ$ 의 피크 영역 내에 있으며, 각각 Cu-K α 방사선을 사용한 분말 X-선 회절 측정에 의해 측정된다. 결정은 이방성(구형이 아님)으로 성장하고, 400 내지 1200 Å의 결정 크기 α , 및 200 내지 600 Å의 결정 크기 β 를 갖는다.

발명의 내용

[0019] 본 발명의 목적은 리튬 이온 전지의 활성 물질로 사용되는 리튬-니켈 산화 알루미늄의 제조를 위한 전구체 재료로 사용하기에 적합한 개선된 β -니켈(II) 수산화물 분말을 제공하는 것이다. 이들은 높은 구형도 뿐만 아니라, 높은 충전 방전 용량을 특징으로 한다. 또 다른 용도는 수소화 공정용 레이니(Raney) 니켈 촉매의 제조에 있다.

[0020] 놀랍게도, 본 발명의 목적은 알루미늄 이온(Al 이온)으로 균일하게 도핑되고, X-선 회절을 통해 측정된, 100 Å 이하의 결정 크기를 갖는 구형으로 응집된 일차 결정으로부터 형성되며, 여기서 이차 입자는 2 내지 20 μm 의 입자 크기를 갖는 β -니켈(II) 수산화물의 제공에 의해 달성되는 것으로 밝혀졌다. 상기 β -니켈(II) 수산화물은 또한 Co 이온으로 도핑 될 수 있으며, 이 경우 니켈/코발트 수산화물이라고 할 수 있다. 이에 상응하여, 본 발명의 첫 번째 주제는 Al 이온(및 선택적으로 Co 이온)으로 도핑된 β -니켈(II) 수산화물이며, 상기 Al 이온은 상기 β -니켈(II) 수산화물의 결정 격자에 균일하게 분포되고, 상기 β -니켈(II) 수산화물은 100 Å 이하의 결정 크기를 갖는 구형으로 응집된 일차 결정을 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 일차 결정의 결정 크기는 싱글 라인 방법(single line method)에 따라 Cu K α 방사선($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)으로 X-선 회절의 101 리플렉스(reflex)($38.5^\circ 2\theta$)의 라인 프로파일 분석(line profile analysis)으로부터 측정된다. 본 발명에 따르면, 상기 Al 이온은 상기 β -니켈(II) 수산화물의 결정 격자에 균일하게 분포된다. 본 발명의 맥락에서 균일한 분포는 개별 입자의 조성, Al 이온의 함량과 관련하여, 시료의 평균값과 15 몰% 이하, 바람직하게는 10 몰% 이하, 특히 바람직하게는 5 몰% 이하만큼 다르다는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 본 발명의 맥락에서 균일은 또한 원자적으로 분산된 분포로 이해되며, 이는 X-선 회절에서 상기 β -니켈(II) 수산화물의 상만 관찰되고 별개의 상은 관찰되지 않는 것으로 표현된다. 본 발명에 따른 분말의 특히 바람직한 일 실시양태에서, 전자 프로브 X-선 미세분석 EP-MA(electron probe X-ray microanalysis EP-MA)를 통해 측정될 수 있는 것과 같은 도메인 형성이

측정될 수 없었다.

[0021] 유리하게, 상기 일차 결정은 70 Å 미만, 특히 바람직하게는 50 Å 미만, 구체적으로 30 Å 미만의 결정 크기를 갖는다. 청구된 범위의 결정 크기를 갖는 일차 결정은 높은 구형도를 갖는 구형으로 응집된 입자로 통일될 수 있으며, 결과적으로 우수한 충전 밀도를 갖는 분말의 생성으로 이어진다. 바람직한 일 실시양태에서, 상기 일차 결정으로부터 형성된 상기 β-니켈(II) 수산화물 입자는 구형이다. 본 발명의 맥락에서, 구형은 본질적으로 공-형상인 입자로 이해되며, 엄격히 공 형상이 아닌 입자도 또한 포함되는데, 가장 큰 반축과 가장 짧은 반축은 최대 10% 차이가 난다. 또한, 대표적인 시료에서 상기 입자의 95 중량% 이상이 본질적으로 공 형상 형태를 갖는 경우, 시료의 입자 전체가 "본질적으로 공 형상"인 것으로 이해된다. 상기 입자의 형태는, 예를 들어, 광 현미경(LM) 또는 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 측정될 수 있다.

[0022] 바람직한 일 실시양태에서, 상기 β-니켈(II) 수산화물 입자의 형상 계수(form factor)는 0.8 이상, 바람직하게는 0.9 이상, 특히 바람직하게는 0.95 이상이다. 상기 형상 계수는 입자 원주(U), 입자 표면(A) 및 각각의 크기로부터 유도되는 직경의 결정의 평가에 의해 결정된다. 언급된 직경은 하기에 의한 결과이다.

[0023]
$$d_u = U/\pi \qquad d_A = (4A/\pi)^{1/2}$$

[0024] 상기 입자의 형상 계수 f는 하기 식에 따라 입자 원주(U) 및 입자 표면(A)로부터 유도된다.

[0025]
$$f = \left(\frac{d_A}{d_U} \right)^2 = \left(\frac{4\pi A}{U^2} \right)$$

[0026] 이상적인 구형 입자의 경우, d_A 및 d_U는 동일한 크기이며 형상 계수가 1이 될 것이다. 상기 형상 계수는 일반적으로 물질의 SEM 이미지를 사용하여 결정될 수 있다. 추가적으로 바람직한 일 실시양태에서, 상기 일차 결정의 형상 계수는 0.8 이상이며, 바람직하게는 0.9 이상이며 특히 바람직하게는 0.95 이상이다.

[0027] 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물은 Al 이온으로의 도핑을 포함한다. 바람직한 일 실시양태에서, 상기 β-니켈(II) 수산화물에서 Al 이온의 함량은 1.5 내지 10 몰%, 바람직하게는 2 내지 7 몰%, 및 특히 바람직하게는 3 내지 5 몰%이다. Co 함량은 5 내지 20 몰%, 바람직하게는 10 내지 20 몰% 일 수 있다. 충전지 제조를 위한 니켈 수산화물의 추가적인 특성은 탭 밀도(tap density)이다. 이는, 무엇보다도, 결정립(grain) 분포에 의존하고, 특히 구형도가 증가함에 따라 증가하며, 이는, 예를 들어, 상기 언급된 형상 계수에 의해 특징 지워질 수 있다. 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물은 바람직하게는 ASTM B 527에 따라 측정된 1.8 g/cm³ 이상, 바람직하게는 2.0 g/cm³ 이상 및 특히 바람직하게는 2.1 g/cm³ 이상의 탭 밀도를 갖는다. 청구된 범위의 탭 밀도를 사용하여, 높은 부피-특정 정전용량(volume-specific capacitance, C_v)에 의해 구별되는 축전지가 제조될 수 있으며, 상기 부피-특정 정전용량은 질량-특정 정전용량(mass-specific capacitance, C_m) 및 탭 밀도의 곱으로부터 형성된다.

[0028] 축전지의 정전용량을 특징하는 추가적인 중요한 매개 변수는 사용되는 재료의 비표면(specific surface)이다. 바람직한 일 실시양태에서, 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물은 브라운-에멧-텔러(BET) 방법에 따라 측정된 5 내지 25 m² /g, 바람직하게는 6 내지 20 m² /g, 특히 바람직하게는 7 내지 15 m² /g의 비표면을 갖는다. 실제 비표면은 원하는 용도에 따라 선택된다. 청구된 영역에서 BET 표면에 의해, 전해질과 활성 물질 사이에 큰 경계면이 형성될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 영역에서 BET 표면은 상기 β-니켈(II) 수산화물을 리튬 니켈 코발트 산화 알루미늄(LNCAO)의 제조에 특히 적합하게 만든다. 특정 이론과 결부되지 않고, 특정 BET 표면으로 인해 입자 내 리튬의 확산이 촉진되는 것으로 가정된다.

[0029] 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물은 이차 입자로 조립되는 구형으로 응집된 일차 결정으로 구성되는 것에 의해 구별된다. 상기 이차 입자는 바람직하게는 ASTM B822에 따라 측정된 2 내지 20 μm 범위의 입자 크기를 갖는다. 특히 바람직하게는, 마스터 사이저(Master Sizer) 장치를 사용한 레이저 회절에 의해 결정되는 입자 크기 분포의 D50 값이 3 내지 14 μm, 바람직하게는 4 내지 10 μm 및 특히 바람직하게는 4.5 내지 7 μm이다.

[0030] 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물의 물리적 및 전기 화학적 특성을 추가로 개선하고 개별 요구사항에 맞게 적응하기 위해, 상기 β-니켈(II) 수산화물은 Al 이온 외에 추가적인 도핑 물질을 가질 수 있다. 이러한 추가적인 도핑 물질은 바람직하게는 이온 형태로 β-니켈(II) 수산화물에 존재한다. 특히 바람직하게는, 이들은 Cr, V, Mn, Fe, Co, Zn, Ti, Mg, Zr 및/또는 이들의 혼합물의 이온이다. Co, Zn 및 Mn의 이온이 특히 바람직하다.

상기 β-니켈(II) 수산화물에서의 추가적인 도핑 물질의 농도는 분말의 총 중량에 대해 0.1 내지 30 몰%, 바람직하게는 5 내지 20 몰%, 특히 바람직하게는 10 내지 20 몰%이다.

- [0031] 이미 언급한 바와 같이, 상기 β-니켈(II) 수산화물의 결정 격자에 Al 이온의 균일한 분포를 달성하는 방법이 필요하다.
- [0032] 놀랍게도, 알루미늄을 알루미늄 설페이트와 같은 양이온성 염이 아니라 알루미늄네이트의 형태로 반응에 첨가하면 상기 Al 이온이 상기 결정 격자에 균일하게 혼입되는 것으로 밝혀졌다.
- [0033] 따라서, 본 발명의 추가적인 주제는 침전을 통해 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물을 제조하는 방법으로서, 알루미늄네이트가 Al 이온원으로 사용되는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 본 발명의 맥락에서, 알루미늄네이트는 알루미늄이 리간드로서 수산화 이온을 갖는 복합 음이온 $[Al(OH)_4]^-$ 를 형성하는 염인 것으로 이해된다. 상기 알루미늄네이트는 바람직하게는 나트륨 테트라히드록시알루미늄네이트($NaAl(OH)_4$)이다.
- [0035] 바람직한 일 실시양태에서, 본 발명에 따른 Al 이온으로 균일하게 도핑된 구형 니켈 수산화물의 제조방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0036] a) 물의 존재 하에서 Na_2SO_4 , NaOH 및 NH_3 로부터 형성된 용액의 제조 단계
- [0037] b) Al 이온으로 도핑된 β-니켈(II) 수산화물의 형성으로 단계 a)로부터의 혼합물에 알루미늄네이트 및 니켈 화합물의 첨가 단계
- [0038] c) 수득한(도핑된)β-니켈(II) 수산화물의 분리 단계
- [0039] 특히 바람직한 일 실시양태에서, 상기 알루미늄네이트는 염기성 용액, 예를 들어 수산화나트륨에 용해된 형태로 첨가된다. 다른 바람직한 실시양태에서, 단계 b)에서 상기 니켈 화합물은 상기 니켈/코발트 설페이트 용액이고, 이에 의해 단계 c)에서 상기 β-니켈(II) 수산화물은 Co 및 Al 이온으로 도핑되어 수득된다.
- [0040] 상기 방법을 바람직하게는 교반 반응기에서 수행하며, 바람직하게는 연속 작동 모드에서 처리한다. 특히 바람직한 일 실시양태에서, 상기 방법은 통합 배플 플레이트 증점제(baffle plate thickener)를 갖는 교반 반응기에서 수행되며, 이를 통해 입자 현탁액에서 고체 농도를 증가시키기 위하여 상기 연속 작동 동안 모액을 연속적으로 배출할 수 있다. 이러한 반응기는 US2011/0300470에 더 상세히 설명되어 있다. 증가된 고체 농도는 입자 충돌 및 입자 상호간 마모의 매우 강한 증가에 영향을 미치며, 이에 의해 단편이 둥글게 되고 니켈 수산화물 분말의 충전 밀도가 상용하여 증가될 수 있다. 400 g/L 이상의 고체 함량으로, 본 발명에 따른 2.2 g/cm³ 또는 심지어 2.4 g/cm³의 탭 밀도를 갖는 Al로 균일하게 도핑된 니켈 또는 니켈/코발트 수산화물을 얻을 수 있다고 경험에 의해 추정된다.
- [0041] 본 발명에 따른 방법에서, 설페이트 이온은 일반적으로 모액에 더 높은 농도로 존재하기 때문에 공정으로 인해 생성물에 존재할 수 있다. 분말의 용도에 따라, 상기 분말 내 설페이트 이온의 함량을 제한하는 것이 유리할 수 있다. 따라서, 바람직한 일 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법은 추가적인 단계, 즉 수득한 수산화물의 PSD, 탭 밀도, BET 표면적, 반폭 101 반사 FWHM 및 결정 크기 같은 특성을 변화시키지 않고 수득한 β-니켈(II) 수산화물의 설페이트 함량을 최소화하기 위해 수산화 나트륨을 사용하는 추가적인 컨디셔닝(conditioning) 단계를 포함한다. 이는 예를 들어, 수산화 나트륨 용액과 같은 염기성 환경에서 상기 생성물을 가온함으로써 달성할 수 있으며, 온도는 예를 들어 65 °C 또는 85 °C 일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 추가적인 주제는 본 발명에 따른 방법을 통해 수득할 수 있는 Al 이온으로 도핑된 β-니켈(II) 수산화물이다.
- [0043] 본 발명에 따른 방법을 통해 수득할 수 있는 β-니켈(II) 수산화물은 각각 상기 분말의 총 중량에 대해 9000 내지 15000 ppm, 바람직하게는 10000 내지 12000 ppm범위에서 설페이트 함량에 의해 일차 침전 후 구별될 수 있다.
- [0044] 적용 유형에 따라, 설페이트 함량을 감소시키는 것이 바람직할 수 있다. 이는 예를 들어, 수산화 나트륨에 의한 컨디셔닝에 의해 달성할 수 있으며, 이에 의해 상기 설페이트 함량을 <5000 ppm으로 감소시킬 수 있으며, 이는 니켈-금속 수소화물 전지에서 활성 물질로서 직접 사용되거나 대안적으로, 도핑 또는 혼합물(admixture)에

따라, 리튬-이온 전지용 전구체 재료로 사용되는 구형 니켈 수산화물의 통상적인 값에 상응한다.

- [0045] 본 발명의 추가적인 주제는 본 발명에 따른 Al 이온으로 균일하게 도핑된 β -니켈(II) 수산화물을 리튬-이온 전지에서 활성 물질로 사용되는 리튬-니켈 산화 알루미늄 또는 리튬-니켈 코발트 산화 알루미늄의 제조를 위한 전구체 재료로서 사용하는 것이다.
- [0046] 리튬-이온 축전지는 리튬 이온이 전해질뿐만 아니라 음극 및 양극에도 포함되는 축전지 그룹을 서술한다. 리튬-이온 축전지는 높은 비에너지에 의해 구별된다.
- [0047] 놀랍게도, 본 발명에 따른 β -니켈(II) 수산화물은 리튬 니켈 코발트 산화 알루미늄 (LNCAO)의 제조에 특히 적합하며, 이는 다음으로 리튬-이온 축전지용 캐소드 재료로서 사용됨이 발견되었다. 통상적인 LNCAO 분말은 종종 도핑된 알루미늄 모두가 구형 입자로 발견되는 것은 아니라는 단점을 갖는다. 이는 물에 상기 LNCAO 분말을 3분 현탁 후 상당량의 침출된 Al-함유 이온의 검출(정식 도핑의 최대 30%)에 의해 결정될 수 있다.
- [0048] 놀랍게도, 본 발명에 따른 β -니켈(II) 수산화물을 사용할 때, 이러한 침출이 관찰되지 않는 것을 발견되었다. 특정 이론에 결부되지 않고, 상기 β -니켈(II) 수산화물의 결정 격자에서 상기 Al 이온의 균일한 구조는 상기 알루미늄 종의 이러한 "침출"을 방해한다고 추정된다.
- [0049] 구형 니켈 수산화물 또는 니켈/코발트 수산화물을 먼저 집중적으로 기계적으로 수산화 알루미늄, 및 수산화리튬 또는 수산화리튬 수화물과 혼합한 다음 열처리를 하는 경우, 이 복합 산화물의 합성은 일반적으로 성공한다. 리튬 이온이 문제없이 형성되는 복합 산화물 상으로 확산되는 반면, 이 공정은 본질적으로 부동한 알루미늄 이온의 경우 훨씬 더 어렵다. 결과적으로, 이 열적 공정은 두 단계 또는 비록 매우 긴 단계이지만 한 단계로 수행되어야 한다. 예를 들어, 1차 오븐 런(run) 후, 2차 오븐 런에서 화합물 내 작은 국지적 변화를 상쇄시키기 위해, 냉각된 물질을 탈응집시키고 균일화해야 한다. 이 정교한 2 단계 절차 후에도, 만족스럽게 알루미늄의 균일한 분포를 달성하는 것은 때때로 성공하지 못한다. 종종, 소량의 분리된 산화 알루미늄 상 또는 리튬 알루미늄이이트가 물질 내에 남아있으며, 이에 의해 리튬의 중요한 균일한 균형이 보장되지 않아서, 이는 다음으로 전지 성능에 부정적인 영향을 줄 수 있다.
- [0050] 전기화학적 시험 셀에서 이러한 물질의 더 나쁜 성능을 직접 측정하는 것 외에도, 흔히 장기간의 시험 런에서만 관찰할 수 있는 경우, 별도의 Al 화합물의 존재를 측정할 수 있다. 이는 이러한 별개의 Al 화합물이 물을 사용할 때 침출되기 때문이며, 용해된 알루미늄 부분은 산과의 전위차 적정, 특히 원래 탄산염 및 탄산수소염의 동시 측정을 위해 개발된 소위 와더(Warder) 적정의 추가 개발에서 전위차 적정을 통해 측정될 수 있다. Al 이온으로 균일하게 도핑된 니켈/코발트 수산화물에서 생성된 LNCAO에서, 이 방법에 따라 침출된 알루미늄이 검출되지 않는다.
- [0051] CN10250978은 나노 크기 물질의 제조에 일반적으로 사용되는 마이크로에멀전 방법을 개시하고 있음이 여기서 언급되어야 한다. 여기서 10-50 nm의 구형 도핑된 나노 스케일 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 Ni-Cd 또는 MH/Ni 전지에 사용하기 위해 제조된다. 그러나, 이 방법으로는 이차 입자를 형성할 수 없어서, 나노 입자를 LNCAO 분말의 제조에 쓸모 없게 만든다. 실제로, 최신의 높은 Ni 캐소드는 작은 일차 결정을 포함하고, 다음의 필요조건들을 갖는 상대적으로 조밀한 이차 입자로 설명될 수 있는 형태를 갖는다: 높은 충전 밀도 및 용이한 가공, 및 전극 슬러리 제조시 높은 고체 함량을 갖게 하고, 충전된 전지의 안전을 보장하기 위해 전해질 및 캐소드 사이의 반응 표면의 면적을 감소시키고, 마지막으로 리튬화 단계(lithiation step) 이후 상기 LNCAO 분말의 표면 상에 존재하는 가용성 염기 함량(LiOH and Li_2CO_3)을 줄이기 위한 상대적으로 큰 표면적. 일반적인 형태는 작은 결정으로 구성된 약 2-20 μm 크기의 구형 조밀 이차 입자이다.
- [0052] 놀랍게도, 본 발명에 따른 Al 이온으로 도핑된 니켈 수산화물 또는 니켈/코발트 수산화물을 사용하는 경우, 1-단계 오븐 공정으로 충분하며, 또한 오븐 런 시간이 상당히 단축될 수 있음이 추가로 발견되었다. 이는 상당한 경제적 이점 및 에너지 절약을 가져오므로 환경을 보호한다.
- [0053] 당연히, 전구체 재료에 이미 균일하게 분포된 알루미늄은 또한 크든 작든 입자 크기와 무관하게 각각의 개별 입자에서 LNCAO에 균일하게 분포된다. 고전적인 방법에서, 더 큰 입자는 사실은 알루미늄으로 충분히 도핑 되지 않고, 반면에 작은 입자는 너무 많이 흡수되는 경우가 종종 있다.
- [0054] 따라서, 바람직한 일 실시양태에서, 본 발명에 따른 β -니켈(II) 수산화물은 리튬 니켈 코발트 산화 알루미늄 (LNCAO) 기반의 캐소드 재료의 제조를 위한 전구체 재료로서 사용된다.
- [0055] 본 발명의 다른 목적은 본 발명에 따른 β -니켈(II) 수산화물을 수산화리튬과 반응시켜 얻을 수 있는 리튬 니켈

코발트 산화 알루미늄이다. 이미 언급한 바와 같이, 본 발명에 따른 LNCAO는 알루미늄 중의 낮은 사용률에 의해 구별된다.

[0056] 본 발명의 추가적인 주제는 본 발명에 따른 리튬 니켈 코발트 산화 알루미늄의 제조 방법이며, 다음 단계를 포함한다:

[0057] a) 본 발명에 따른 Co 및 Al 이온으로 도핑된 β-니켈(II) 수산화물의 제조 단계,

[0058] b) β-니켈(II) 수산화물과 수산화리튬의 혼합 단계, 및

[0059] c) 산성 대기에서 700 내지 850 °C의 온도에서 단계 b)로부터의 혼합물을 처리하여 리튬 니켈 코발트 산화 알루미늄을 수득하는 단계.

[0060] 바람직한 일 실시양태에서, 상기 처리의 지속 기간은 16 시간 미만, 바람직하게는 12 시간 미만, 특히 바람직하게는 8 시간 미만이다. 특히 바람직하게는, 상기 지속 기간은 2 내지 16 시간이다. 소성으로도 불리는 이러한 열 처리는 상이한 적절한 오븐에서 배치식으로 또는 바람직하게는 연속식 처리로 수행될 수 있으며, 특히 바람직한 조립체는 세라믹 서틀 또는 트레이를 사용하는 연속적으로 작동되는 롤러 난로(roller hearth furnace)이다.

[0061] 니켈-금속 수소화물 축전지(NiMH)는 니켈(II) 수산화물로 제조된 하나의 양극 및 금속 수소화물로 제조된 하나의 음극을 갖는다. 이들은 니켈-카드뮴 축전지와 비교하여 독성 카드뮴의 결여 및 더 높은 에너지 밀도에 의해 구별된다. 따라서, 본 발명의 추가적인 주제는 본 발명에 따른 니켈(II) 수산화물을 니켈-금속 수소화물 축전지에서 캐소드 재료로서 사용하는 것이다. 본 발명에 따른 니켈 수산화물은 놀랍게도 매우 작은 결정 크기에 의해 구별되며, 따라서, 니켈-금속 수소화물 전지에서 높은 질량 사용률로 이끌 것이다. 상기 니켈(II) 수산화물의 최적의 대량 사용으로 인해, 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물을 포함하는 니켈-금속 수소화물 축전지는 개선된 충전 밀도 및 더 긴 작동 수명을 갖는다. 따라서, 본 발명의 추가적인 주제는 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물을 포함하는 니켈-금속 수소화물 축전지이다.

[0062] 본 발명에 따른 방법을 사용하여 수득한 본 발명에 따른 니켈 수산화물의 경우, 전지 재료의 주체 영역 이외의 다른 적용 가능성도 생각해 볼 수 있다. 놀랍게도, 수소 스트림(stream) 내 적당한 온도 하에서 구형 형태를 유지하면서 구형 니켈 수산화물을 금속 니켈로 환원할 수 있고, 이에 의해 >100m² /g 의 큰 비표면이 발생된다는 것이 발견되었다.

[0063] 고전적으로 수소화 공정을 위한 레이니 니켈 촉매는 일반적으로 Ni/Al 합금을 제련하고 분쇄한 다음 수산화나트륨을 사용하여 알루미늄을 침출시킴으로써 생성되는 것으로 알려져 있다. 경험에 따르면 특정 잔류량의 알루미늄이 촉매 활성에 중요하다; 따라서, 완벽한 침출이 최상의 결과를 제공하지는 않는다. 이를 염두에 두고, Al 이온으로 도핑된 니켈 수산화물은 수소에 의해 환원될 수 있으며, 금속 니켈이 발생하고 염기성 알루미늄은 수산화 알루미늄으로서 입자 내에 남는다. 따라서, 이렇게 제조된 물질은, 그러므로, 레이니 촉매로서 사용될 수 있다. 따라서, 상기 알루미늄은 상기 입자 내에 완전히 유지되거나 산을 사용하여 원하는 정도로 규정된 방식으로 침출될 수 있다.

[0064] 따라서, 추가적인 주제는 레이니 니켈의 제조를 위한 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물의 사용이다.

도면의 간단한 설명

[0065] 도 1은 생성된 분말의 X-선 회절을 도시한다. β-니켈(II) 수산화물 상만 보인다. 별도의 코발트 또는 알루미늄 상은 발생하지 않는다.

도 2는 생성된 수산화물의 광-현미경 이미지를 도시한다.

도 3은 생성된 수산화물의 SEM 이미지를 도시한다.

도 4는 생성된 분말의 X-선 회절을 도시한다. β-니켈(II) 수산화물 상만 보인다. 별도의 코발트 또는 알루미늄 상은 발생하지 않는다.

도 5는 생성된 수산화물의 광-현미경 이미지를 도시한다.

도 6은 생성된 수산화물의 SEM 이미지를 도시한다.

도 7은 물질의 광-현미경 이미지를 도시한다. 보여지는 바와 같이, 입자는 날카롭고 정사각형이며 물질은 축전

지에 사용하기에 명백히 적합하지 않다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0066] 하기 실시예를 참조하여 본 발명을 나타내며, 이들은 본 발명의 개념을 제한하는 것으로 이해되지 않아야 한다.
- [0067] 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물의 제조:
- [0068] 실시예 1(본 발명에 따른):
- [0069] 17L 교반-탱크 반응기에 먼저 물 안에 Na₂SO₄, NaOH 및 NH₃로부터 형성된 수용액(모액)을 넣고, 상기 모액 내 Na₂SO₄의 농도는 130 g/L, NaOH의 농도는 5 g/L 및 NH₃의 농도는 8 g/L였다. 다음으로, 상기 용액을 45 °C로 가온하고, 780 회전/분(rpm)으로 디스크 교반기로 교반하면서, 199.2 g/L NaOH 및 15.2 g/L NaAl(OH)₄를 함유하는 658 g/h(0.55 L/h) 수산화나트륨액, 84.4 g/L Ni 및 16 g/L Co를 함유하는 948 g/h(0.772 L/h) 니켈/코발트 설페이트 용액뿐만 아니라 226 g/L NH₃를 함유하는 65 g/h(0.071 L/h) 수성 액체 암모니아 용액도 중량 측정 도징 시스템(gravimetric dosing systems)을 통해 상기 반응기에 연속적으로 첨가하였다. 92 g/L의 고체 함량을 갖는 생성된 현탁액을 주기적으로 일정한 레벨 조절 방식으로 침지 랜스(immersion lance)를 통해 상기 반응기의 균일하게 혼합된 구역으로부터 펌핑하였다. 상기 반응기에서의 평균 체류 시간은 12 시간이었다. 6 회 체류 후, 상기 반응기의 정지 상태를 달성하였다. 배출 현탁액으로부터 5 L을 수집하고, 흡입 필터를 통해 여과하고, 필터 케이크(filter cake)를 2 L의 온수를 사용하여 세척하였다. 건조 오븐에서 80 °C에서 건조시킨 후, 알루미늄 및 코발트 이온으로 도핑된 원하는 β-니켈(II) 수산화물 436 g을 수득하였다. 생성물은 하기 속성을 갖는다.
- [0070] 조성: 80 mol% Ni, 15 mol% Co, 5 mol% Al; 입자 크기 분포: D10: 2.6 μm; D50: 6.3 μm; D90: 10.5 μm; D100: 16.6 μm; 탭 밀도: 1.97 g/cm³; BET 표면: 22.1 m²/g; 반폭 101 반사 FWHM: 1.41° θ; 결정 크기 45 Å; 불순물: Na: 23 ppm; SO₄: 11400 ppm.
- [0071] 도 1은 생성된 분말의 X-선 회절을 도시한다. β-니켈(II) 수산화물 상만 보인다. 별도의 코발트 또는 알루미늄 상은 발생하지 않는다.
- [0072] 도 2는 생성된 수산화물의 광-현미경 이미지를 도시한다.
- [0073] 도 3은 생성된 수산화물의 SEM 이미지를 도시한다.
- [0074] 실시예 2(본 발명에 따른):
- [0075] 실시예 1과 유사하게, 상기 반응기에 먼저 모액을 넣고, Na₂SO₄의 농도는 130 g/L, NaOH의 농도는 4 g/L 및 NH₃의 농도는 정지 상태에서 8 g/L 및 상기 고체 함량은 92 g/L였다. 실시예 1에서 서술한 바와 같이, 추가적인 성분을 첨가하고, 단지 이제 상기 반응기를 50 °C까지 가온하고 교반 속도는 분당 880 회전(rpm)이었다. 실시예 1과 유사하게 처리된 후, 464 g의 원하는 생성물을 단리하였다. 상기 생성물은 하기 속성을 갖는다:
- [0076] 조성: 80 mol% Ni, 15 mol% Co, 5 mol% Al; 입자 크기 분포: D10: 3.5 μm; D50: 7.4 μm; D90: 12.3 μm; D100: 19.3 μm; 탭 밀도: 2.01 g/cm³; BET 표면: 20.1 m²/g; 반폭 101 반사 FWHM: 1.37° θ; 결정 크기 45 Å; 불순물: Na: 23 ppm; SO₄: 12750 ppm.
- [0077] 도 4는 생성된 분말의 X-선 회절을 도시한다. β-니켈(II) 수산화물 상만 보인다. 별도의 코발트 또는 알루미늄 상은 발생하지 않는다.
- [0078] 도 5는 생성된 수산화물의 광-현미경 이미지를 도시한다.
- [0079] 도 6은 생성된 수산화물의 SEM 이미지를 도시한다.
- [0080] 실시예 3(비교 예):
- [0081] 반응기는 실시예 2와 동일한 정지 농도 및 동일한 조건 하에서 작동하였다. 실시예 2와 달리, 알루미늄은 니켈/코발트 설페이트 용액에 용해된 Al₂(SO₄)₃형태로 첨가하였다. 정상 상태에 도달한 후, 실시예 2에서 서술한 바와 같이 시료를 제거하고 처리하였다. 회수한 물질의 탭 밀도는 1.19 g/cm³ 이고, 이는 본 발명에 따른 방법에 따라 생성된 니켈(II) 수산화물의 탭 밀도 보다 실질적으로 낮다.
- [0082] 도 7은 물질의 광-현미경 이미지를 도시한다. 보여지는 바와 같이, 입자는 날카롭고 정사각형이며 물질은 축전

지에 사용하기에 명백히 적합하지 않다.

[0083] 실시예 4:(본 발명에 따른)

[0084] 실시예 1로부터의 현탁액의 고체 함량을 모액을 따라내어 먼저 92 g/L에서 430 g/L로 증가시켰다. 이어서, 남은 모액의 NaOH 농도를 고체 NaOH를 첨가하여 5 g/L에서 13 g/L로 증가시켰다. 그 후, 현탁액을 교반하면서 85 °C의 온도에서 6 시간 동안 유지시켰다. 실시예 1에 서술한 바와 같이, 여과 및 후속 건조하는 세척에 의한 현탁액의 처리 후, 생성물은 7250 ppm의 설페이트 함량을 갖는다. 따라서, 상기 설페이트 함량을 4150 ppm 감소시켰다.

[0085] 실시예 5:(본 발명에 따른)

[0086] 실시예 1로부터의 현탁액의 고체 함량을 먼저 모액을 따라내어 92 g/L에서 430 g/L로 증가시켰다. 이어서, 남은 모액에서의 NaOH 농도를 고체 NaOH를 첨가함으로써 5 g/L에서 30 g/L로 증가시켰다. 그 후, 현탁액을 교반하면서 85 °C의 온도에서 6 시간 동안 유지시켰다. 실시예 1에 서술한 바와 같이, 여과 및 후속 건조하는 세척에 의한 현탁액의 처리 후, 생성물은 5250 ppm의 설페이트 함량을 갖는다. 따라서, 상기 설페이트 함량을 6150 ppm 감소시켰다.

[0087] 실시예 6 내지 9(본 발명에 따른)

[0088] 실시예 1 및 2로부터 얻은 것과 같은 현탁액을, 실시예 1 및 2에서 서술한 바와 같이 여과하고 물로 세척하였다. 잔류 수분 및 설페이트 함량을 측정할 후, 필터 케이크를 충분한 물을 사용하여 다시 슬러리화하여 200 g/L의 고체 함량을 갖는 현탁액을 수득하였다. 이어서 표 1에 입력한 농도에 도달할 때까지 Na₂SO₄, NaOH를 첨가하였다. 생성된 현탁액을 85 °C에서 6 시간 동안 교반 한 다음 여과, 세척 및 건조로 처리하였다. 이러한 추가적인 단계는 수득한 결정 크기 45 Å에 영향을 미치지 않는다. 이어서, 설페이트 함량을 측정하고 12012 ppm 인 최초 침전의 함량과 비교하였다.

표 1

[0089]	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9
Na ₂ SO ₄ (g/L)	2	2	120	120
NaOH(g/L)	30	50	30	50
최종 설페이트 함량(ppm)	2821	2520	8548	7497
차이(ppm)	9191	9492	3464	4515

[0090] 실시예 4 내지 9 의, PSD, 탭 밀도, BET 표면적, 반쪽 101 반사 FWHM 및 결정 크기와 같은, 다른 특성들은 실시예 1 또는 2와 동일하다.

[0091] 리튬 니켈 코발트 산화 알루미늄(LNCAO)의 제조:

[0092] 실시예 10(본 발명에 따른)

[0093] 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물을 수산화리튬과 혼합하고 4000 L/h 산소를 첨가하면서 30 분 내에 180 °C로 가열하였다. 온도를 480 분 내에 420 °C로 상승시킨 다음 120 분 내에 730 °C로 상승시켰다. 온도를 730 °C에서 330 분 동안 유지시켰다. 다음으로 오븐을 360 분 내에 실온으로 냉각시켰다. 초미분쇄기(micronizer)로 탈응집시킨 담금질한 LNCAO 물질은 하기 특성을 갖는다:

[0094] 입자 크기 분포: D50: 6.5 μm; 탭 밀도: 2.14 g/cm³, 이는 사용된 β-니켈(II) 수산화물과 비교하여 0.18 g/cm³의 추가를 의미함; 25 °C에서의 pH-값: 12.16; 워더 적정: 0.734% LiOH, 1.638% Li₂CO₃, Al 침출 없음.

[0095] 실시예 11 (본 발명에 따른)

[0096] 본 발명에 따른 β-니켈(II) 수산화물을 수산화리튬과 혼합하고 4000 L/h 산소를 첨가하면서 30 분 내에 180 °C로 가열하였다. 온도를 320 분 내에 420 °C로 상승시킨 다음 120 분 내에 730 °C로 상승시켰다. 온도를 730 °C에서 220 분 동안 유지시켰다. 다음으로, 오븐을 360 분 내에 실온으로 냉각시켰다. 초미분쇄기로 탈응집시킨 담금질한 LNCAO 물질은 하기 특성을 갖는다:

[0097] 입자 크기 분포: D50: 6.5 μm; 탭 밀도: 2.20 g/cm³, 이는 사용된 β-니켈(II) 수산화물과 비교하여 0.24

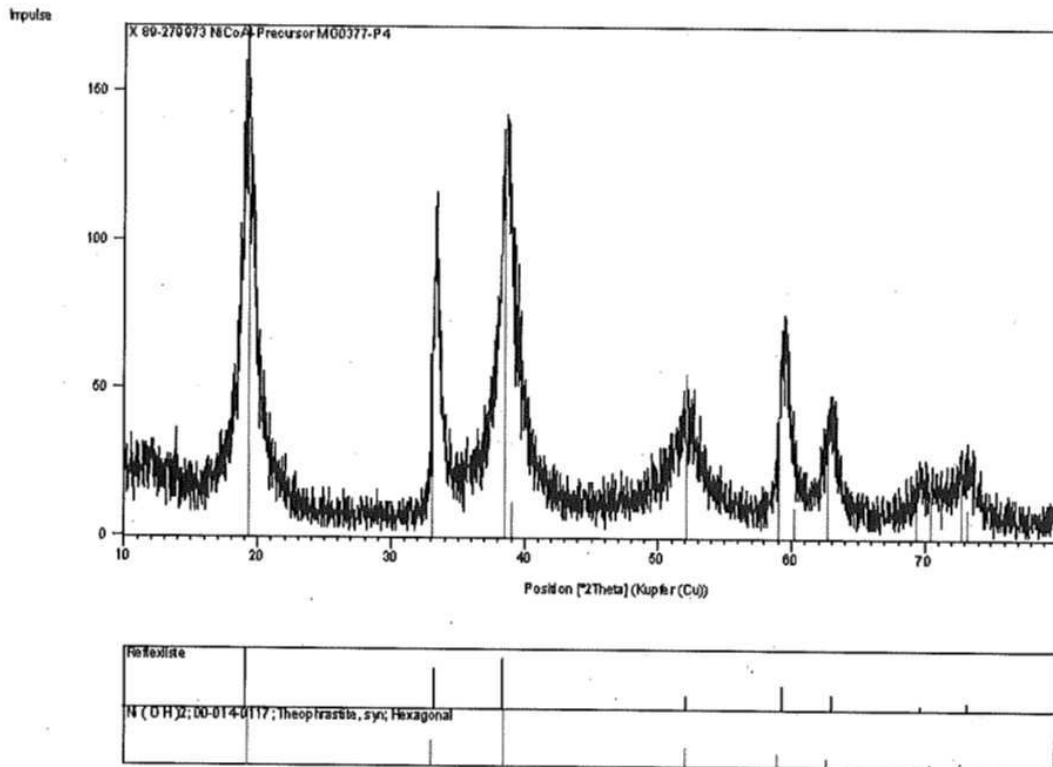
g/cm³의 증가를 의미함; 25 °C에서의 pH-값: 12.15; 와더 적정: 0.807% LiOH, 1.772% Li₂CO₃, Al 침출 없음.

[0098]

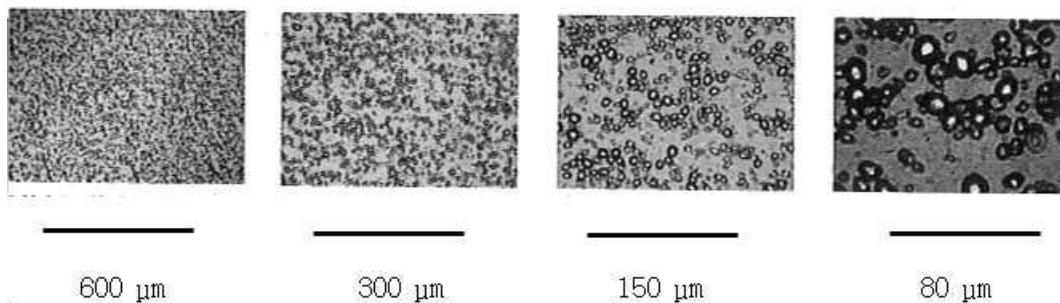
실시에 10 및 11의 비교에서 나타나는 바와 같이, 와더 적정 동안 본 발명에 따른 LNCAO로부터 알루미늄이 용해되지 않는다. 실시예 10에서의 16시간에 비해, 실시예 11에서의 온도 처리는 11.5 시간으로 짧아지며, 이는 생성물 특성에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 28%의 시간 절약에 해당한다. 반대로, 더 짧은 온도 처리를 사용하여 탭 밀도가 실제로 증가된다. 달성된 결과에 기초하여, 생성물 특성에 부정적인 영향을 미치지 않으면서 추가적인 시간 절약이 예상된다. 따라서, 담금질 시간을, 예를 들어 9 시간, 바람직하게는 8 시간 및 특히 바람직하게는 6.4 시간으로 더욱 단축시킬 수 있으며, 이는 16 시간의 표준 담금질 시간에 비해 40%, 50% 및 심지어 60%의 시간 절약에 해당한다.

도면

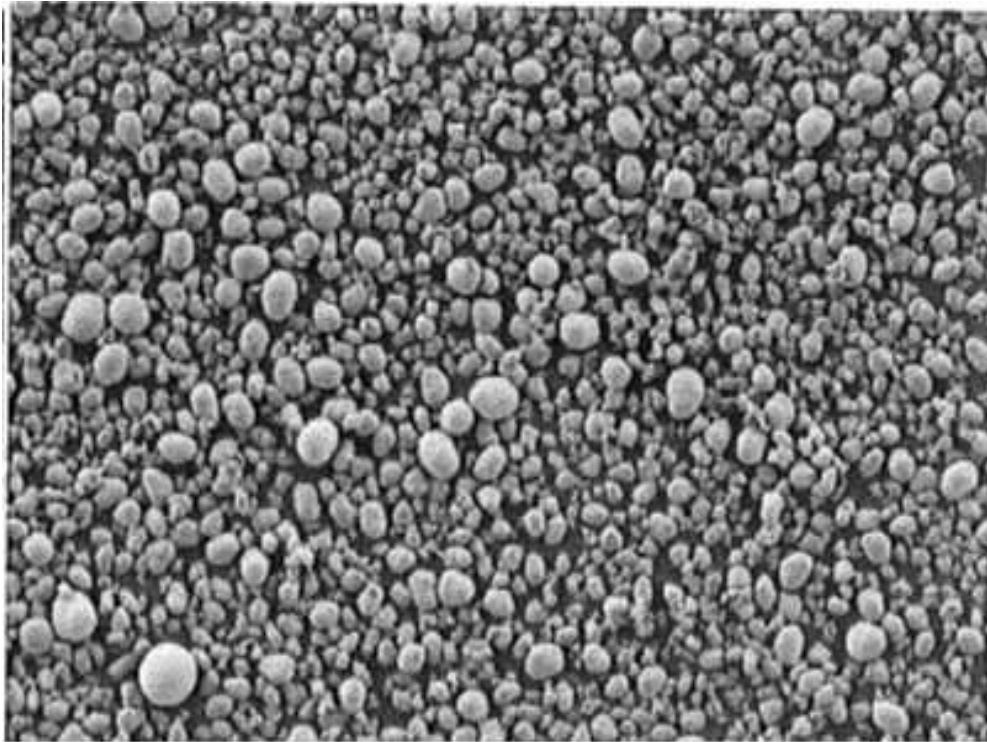
도면1



도면2

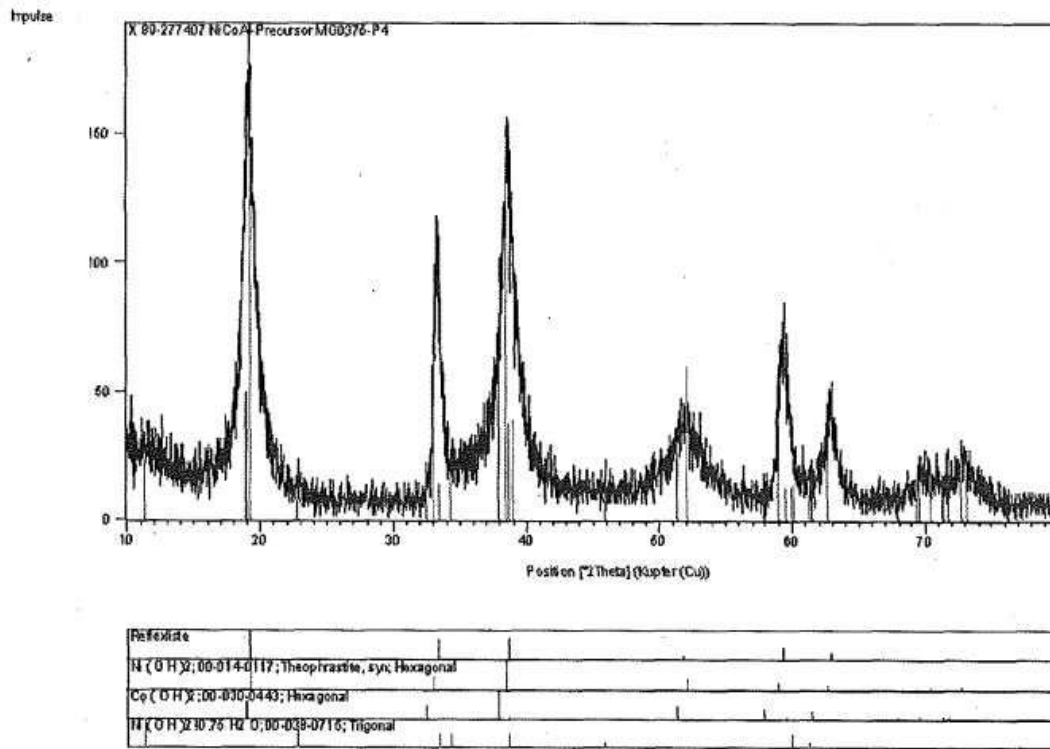


도면3

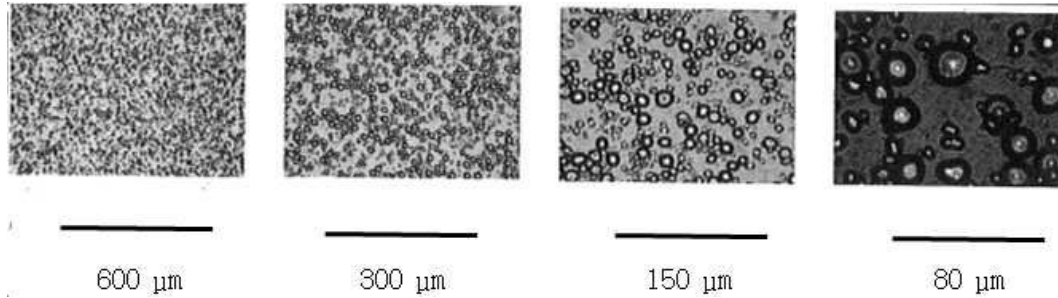


30 μm

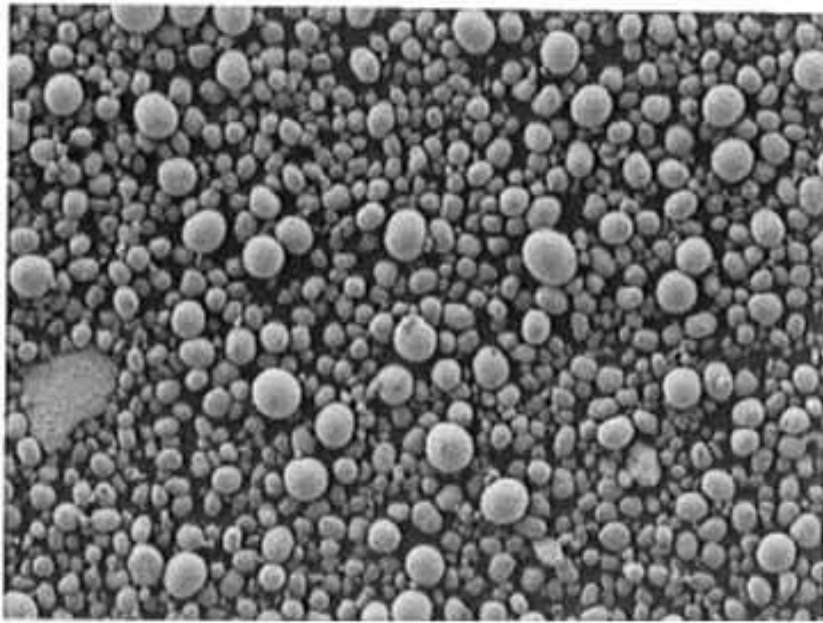
도면4



도면5

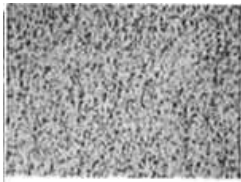


도면6

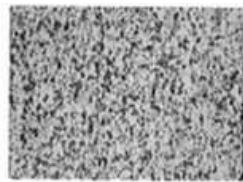


30 μm

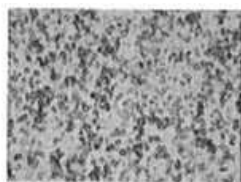
도면7



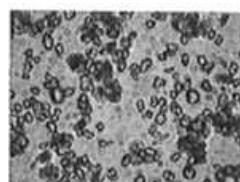
600 μm



300 μm



150 μm



80 μm