



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년09월03일
(11) 등록번호 10-0856589
(24) 등록일자 2008년08월28일

(51) Int. Cl.

C01G 53/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7000099

(22) 출원일자 2004년01월05일

심사청구일자 2007년05월15일

번역문제출일자 2004년01월05일

(65) 공개번호 10-2004-0017274

(43) 공개일자 2004년02월26일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/006947

국제출원일자 2002년06월24일

(87) 국제공개번호 WO 2003/004418

국제공개일자 2003년01월16일

(30) 우선권주장

10132895.8 2001년07월06일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

EP 0856899 A

US 5498403 A

EP 1103526 A

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이영완

(54) 수산화니켈 및 그의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명은 착화제의 존재하에 니켈 염 용액으로부터의 알칼리성 침전에 의해 수산화니켈을 제조하는 방법에 관한 것이다. 침전은 동일한 모액중 적어도 2개의 상이한 위치에서 일어나며 침전 반응속도는 상이한 위치에서 상이하고, 모액은 침전된 1차 결정의 응집전에 혼합된다.

(72) 발명자

스틀러, 빅토르

독일 38667 바트 하르츠부르크 암 빌트파르크 17

에르프, 미하엘

독일 38259 잘츠기터 기테르토르 55

알브레흐트, 스벤

독일 38640 고슬라 스토벤 2

길레, 게르하르트

독일 38640 고슬라 암 스틀렌 3

마이코브스케, 게르트

독일 38640 고슬라 블라이헤베크 39

뉘롭프, 프랑크

독일 38642 고슬라 로렌츠-비겐-벡 5

뉘몰, 요세프

독일 38642 고슬라 루돌프-니켈-벡 3

얀, 마티아스

독일 38642 고슬라 에울렌부르크 7

특허청구의 범위

청구항 1

침전을 동일한 모액중 적어도 2개의 상이한 위치에서 상이한 침전 반응속도(kinetics)로 수행하고 모액을 침전된 1차 결정의 응집전에 혼합하는 것을 특징으로 하는, 착화제의 존재하의 니켈 염 용액으로부터 알칼리성 침전에 의한 수산화니켈의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상이한 침전 반응속도를 상이한 니켈 이온 농도, 상이한 알칼리 금속 수산화물 농도, 착화제의 상이한 농도, 상이한 온도, 모액과의 상이한 혼합 속도 및(또는) 니켈 이외의 금속 이온의 상이한 농도에 의해 생성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 니켈-암민 착물 용액들 $[Ni(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}]^{2+}$ 을 알칼리 모액중으로 도입하고, 상이한 평균 착화도 n을 갖는 용액들을 상이한 위치에서 도입하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상이한 착화도 n을 상이한 온도 및(또는) 용액의 상이한 Ni/NH_3 비에 의해 생성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 니켈 염 용액 및 알칼리성 용액을 각각의 상이한 위치에서 도입하고, 알칼리성 용액들의 알칼리 금속 수산화물 농도가 상이한 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 니켈 염 용액 및 알칼리성 용액을 동심으로 도입하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 니켈 이외의 금속 이온으로서 Ni의 이온 반경과 크게 상이한 이온 반경을 가지며 B, Al, In, Tl, Sc, Y, La, 란타노이드 및 Bi로 이루어진 군으로부터 선택되는 3가 이온을, Ni를 기준으로 0.1 내지 3 중량%의 양으로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 유입점중 적어도 하나에 흐름관을 제공하여 국소적으로 모액의 스크리닝된 부분과의 혼합만이 초기에 일어나도록 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 적어도 하나의 유입점에서 증가된 난류의 존재하에 도입을 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, Co, Zn, Mg, Ca, Sr 및(또는) Ba와 같은 2가 도핑제를 0.3 내지 7 중량%의 양으로 수산화니켈중에 도입시켜 전극중 수산화니켈 재료의 사용 특성을 최적화하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

1차 결정이 적어도 이정점(bimodal) 입자 크기 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 수산화니켈.

청구항 12

제11항에 있어서, 수산화니켈이 제2 충전/방전 사이클에서 니켈의 1-전자 단계(electron step)를 기준으로 107 % 이상의 용량을 갖는 것을 특징으로 하는 수산화니켈.

청구항 13

제12항에 있어서, 제2 충전/방전 사이클에서 용량이 108% 이상인 것을 특징으로 하는 수산화니켈.

청구항 14

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 수산화니켈이 제30 충전/방전 사이클에서 니켈의 1-전자 단계를 기준으로 95% 이상의 용량을 갖는 것을 특징으로 하는 수산화니켈.

청구항 15

제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 수산화니켈을 포함하는, 재충전형 전지(rechargeable battery)에서의 활성 조성물.

명세서

- <1> 본 발명은 수산화니켈의 제조 방법 및 재충전형 전지(rechargeable battery)에서 활성 조성물로서 사용하기 위한 신규한 수산화니켈에 관한 것이다.
- <2> 수산화니켈이 침전 용액 중 고전단력의 동시적 발생과 함께 암모니아의 존재하에 알칼리 금속 수산화물을 사용하여 니켈 염 용액으로부터 침전에 의해 제조될 수 있다는 것이 공지되어 있다. 이를 통해 직경이 5 내지 15 μm 인 대략 구형인 수산화니켈 입자가 생성된다. 구형 수산화니켈 입자는 미세결정 크기가 100Å의 정도인 1차 결정, 및 그로부터 적층에 의해 형성되는, 수 100 nm 정도의 크기를 가지며 그에 따라 응집되어 구형 3차 입자를 형성하는 2차 입자로 이루어진다.
- <3> 1차 결정의 크기 및 결함 구조는 반응물이 합쳐지는 곳에서의 침전 조건, 즉 국소 과포화 및 핵생성 주파수에 따라 직접적으로 달라지는 반면, 3차 입자의 크기 및 형상은 본질적으로 반응기중 정상 상태 흐름 조건에 의해 결정되고 1차 결정 크기에 따라 어느 정도 결정된다.
- <4> Ni 기재의 재충전형 전지는 수산화니켈(II)과 옥시수산화니켈(III) 사이의 가역 산화환원 공정을 활용한다. 옥시수산화니켈은 주위 전해질로부터 양성자를 흡수하고, 활성 조성물과 접촉하여 앞서 충전시 옥시히드록시드로 산화된 수산화니켈을 형성하는 출력 전극으로부터 전자를 흡수함으로써 방전시 환원된다.
- <5> 활성 조성물의 방전 특성을 제한하는 특성은 재료의 양성자 전도성이다. 이는 미세 결정으로 이루어지는 재료로 인한 많은 그레인(grain) 경계 및 결함에 의해 그리고 전해질이 침투할 수 있는 기공 구조에 의해 생성된다.
- <6> 상기 전형적인 1-전자 단계(electron step)(Ni^{2+} 의 Ni^{3+} 로의 가역 산화, β 상 사이클링)상에, 결함 구조에 의해 생성되며 1.67 전자 단계를 허용하는 γ 상(Ni^{4+} 로의 부분 산화를 갖는 α - γ 사이클링)의 부분 형성이 중첩함으로써, 실제 니켈 이용율, 즉 니켈 원자당 1-전자 단계가 100%를 초과할 수 있다.
- <7> 1차 미세결정 크기가 작을 수록, 초기 충전/방전 용량은 커진다. 대조적으로, 큰 1차 결정은 충전/방전 용량의 우수한 장기간 안정성("사이클링 안정성")을 생성한다.
- <8> 수산화니켈 분말의 추가 중요한 특성은 3차 입자 크기와 상관되는 �ップ 밀도(tapped density)이다. 따라서, 3차 입자 크기는 1차 결정 크기에 따라 달라지는데, 이는 작은 1차 입자 크기에서 응집물을 심지어 비교적 작은 치수에서도, 즉 1차 또는 2차 입자의 추가 부착을 위한 그의 표면상에 너무 적은 고착 기회에서도 명확히 "평탄한" 것처럼 보이기 때문이다. 더욱이, 응집물 성장은 표면상의 복합 형성으로 인해 높은 암모니아 함량에 의해 영향을 받을 수 있다.
- <9> 목표된 방식으로 침전 반응을 위한 반응물을 합치는 것에 영향을 주는 많은 가능한 방식이 존재하고, 예를 들어 니켈 염 용액을 알칼리성 암모니아 함유 용액중으로 도입하는 경우 초기 과포화도 또는 핵생성을 목적하는 1차 결정 크기가 얻어지도록 pH를 9 내지 14의 범위로 선택함으로써 설정될 수 있다. 니켈-암민 착물, 예를 들어 헥스암민니켈 착물이 침전 반응기에 공급되는 경우, 용액의 초기 과포화도는 복수개의 단계에서 헥스암민 착물을 헥사쿠오 착물로 전환시키는 필요성에 의해 감소되고, 알칼리성 용액은 적절한 과포화도를 달성하기 위해 높은 pH를 가질 수 있다. 또한, 입자 형성은 침전 반응기에서 선택되는 온도를 통해 조절될 수 있고, 높은 온

도는 큰 1차 결정을 생성한다.

- <10> 결합 밀도 및 그레인 경계 밀도가 수산화니켈의 단기간 및 장기간 용량 및 가공성(전극 도포(pasting))에 대해 갖는 경쟁 효과는 구형 수산화니켈의 성능을 결정하고 현재 달성되는 수준으로 최종적으로 제한한다. 따라서, 지금까지 구형 수산화니켈의 최적 성능은 미시적 및 중시적(mesoscopic) 구조에 대한 절충에 의해 달성되어 왔다. 실제로 가능한한 작어야 하는 미세결정 크기 및 가능한한 커야 하는 결합 밀도는, 공정에 따라 충분히 양호한 응집 거동이 양호한 템 밀도를 생성하고 장기간 거동이 충분히 종종 재충전될 수 있는 전지의 요건에 충분하도록 설정된다. 마지막으로, 질량 기준 용량 C_m 에 템 밀도 ρ_t 을 곱하여 공식적으로 얻어진 부피 기준 용량 C_v 는 매우 폭넓은 범위의 사이를 수에 대해 가능한한 커야 한다.
- <11> 본 발명의 목적은 앞서 필요한 절충의 한계를 해결하는 것이다. 본 발명의 또다른 목적은 큰 부피 기준 용량을 갖고 장시간 안정한 수산화니켈을 제공하는 것이다.
- <12> 수산화니켈 1차 결정이 상이한 치수를 갖도록 수산화니켈 1차 결정의 침전이 상이한 침전 반응속도(kinetics)에서 본질적으로 동시에 수행되고, 2차 및(또는) 3차 입자가 넓은 크기 분포를 갖는 1차 결정으로 이루어지도록 이를 1차 결정을 함유하는 혼탁액을 1차 결정의 응집전에 혼합하는 경우, 상기 목적이 달성될 수 있다는 것이 본 발명에 따라 드디어 밝혀졌다. 상이한 침전 반응속도는 바람직하게는 침전 반응기에서 상이한 위치에서 발생된다.
- <13> 따라서, 본 발명은 침전을 동일한 모액중 적어도 2개의 상이한 위치에서 상이한 침전 반응속도로 수행하고 모액을 침전된 1차 결정의 응집전에 혼합하는 것을 특징으로 하는, 착화제의 존재하의 니켈 염 용액으로부터 알칼리성 침전에 의한 구형 수산화니켈의 제조 방법을 제공한다.
- <14> 본 발명에 따라, 1차 결정의 응집은 모액을 함유하는 교반 용기에서 일어난다. 모액은 바람직하게는 0.2 내지 2 mol/l의 알칼리 금속염, 바람직하게는 알칼리 금속 염화물 및(또는) 알칼리 금속 황산염의 중성 염 함량을 가지며, 바람직하게는 0.2 내지 1 mol/l의 암모니아 및 0.08 내지 2 mol/l, 바람직하게는 0.08 내지 0.15 mol/l의 알칼리 금속 수산화물, 바람직하게는 수산화나트륨을 함유한다.
- <15> 본 발명에 따라, 그 후, 상이한 침전 조건이 상이한 물리적으로 분리된 유입점에서 발생되는 방식으로 니켈 염 용액은 복수개의 물리적으로 분리된 유입구를 통해 모액중으로 도입된다.
- <16> 본 발명에 따른 제1 실시 양태에 따라, 상이한 니켈 염 농도를 갖는 니켈 염 용액들은 물리적으로 분리된 유입점들에서 도입된다.
- <17> 본 발명의 또다른 실시 양태에 따라, 상이한 온도를 갖는 니켈 염 용액들이 물리적으로 분리된 유입점들에서 도입된다.
- <18> 본 발명의 또다른 실시 양태에 따라, 상이한 속도에서 모액과 혼합되는 니켈 염 용액들은 물리적으로 분리된 유입점들에서 도입된다.
- <19> 본 발명의 또다른 실시 양태에 따라, 상이한 pH 값을 갖는 알칼리 용액들이 물리적으로 분리된 유입점들에서 동시에 도입된다.
- <20> 본 발명의 또다른 실시 양태에 따라, 니켈의 이온 반경과 상이한 이온 반경을 가지며 결정 성장 억제제로서 작용하는, 니켈 이외의 3가 금속 이온의 상이한 농도를 갖는 니켈 염 용액이 물리적으로 분리된 유입점에서 도입된다. 니켈 이외의 적합한 금속 이온은 B, Al, In, Tl, Sc, Y, La, 란타노이드 및(또는) Bi이다.
- <21> 본 발명의 특히 바람직한 실시 양태에서, 니켈에 대한 암모니아의 상이한 농도비를 갖는 니켈-암민 착물 용액은 물리적으로 분리된 유입점에서 도입된다. 바람직하게는, 한 유입점에서 니켈에 대한 암모니아의 비가 4 이상, 바람직하게는 5 이상이고, 제2 유입점에서 2 이하, 바람직하게는 1 이하, 특히 바람직하게는 약 0이다. 제3 및 추가 유입점에서, 니켈에 대한 암모니아의 비는 상기 언급한 한계치 사이에 놓여있다.
- <22> 상기 언급한 모든 조치는 물리적으로 분리된 유입점에서 상이한 침전 반응속도 및 그에 따른 상이한 크기의 1차 결정을 생성한다. 상이한 침전 반응속도를 생성하는데 있어 효과는 각각의 유입점에서 침전 반응속도의 차이를 강화하기 위해 바람직하게는 상이한 농도, 상이한 온도, 상이한 혼합 속도, 상이한 pH 값을 및 상이한 착화도중에서 선택되는 복수개의 조치를 조합함으로써 강화된다.
- <23> 따라서, 가장 높은 암모니아/니켈 비를 갖는 용액은 특히 바람직하게는 가장 낮은 암모니아/니켈 비를 갖는 용액으로서, 본 발명에 따른 제1 실시 양태에서, 니켈에 대한 암모니아의 상이한 농도비를 갖는 니켈-암민 착물 용액은 물리적으로 분리된 유입점에서 도입된다. 바람직하게는, 한 유입점에서 니켈에 대한 암모니아의 비가 4 이상, 바람직하게는 5 이상이고, 제2 유입점에서 2 이하, 바람직하게는 1 이하, 특히 바람직하게는 약 0이다. 제3 및 추가 유입점에서, 니켈에 대한 암모니아의 비는 상기 언급한 한계치 사이에 놓여있다.

액보다 낮은 니켈 농도를 갖는다.

- <24> 또한, 침전 반응속도에서의 차이는 높은 암모니아/니켈 비를 갖는 용액보다 높은 온도에서 가장 낮은 암모니아/니켈 비를 갖는 용액을 도입함으로써 증가된다.
- <25> 또한, 물리적으로 분리된 유입점에서 침전 반응속도의 차이는 높은 암모니아/니켈 비를 갖는 용액이 모액과 혼합되는 것보다 더 급속히 가장 낮은 암모니아/니켈 비를 갖는 용액을 모액과 혼합함으로써 증가될 수 있다.
- <26> 또한, 침전 반응속도의 차이는 높은 암모니아/니켈 비를 갖는 유입점에서보다 가장 낮은 암모니아/니켈 비를 갖는 용액에 대한 유입점에서 높은 pH를 발생시킴으로써 증가될 수 있다.
- <27> 본 발명에 따라, 모액중으로의 도입은 교반 용기 자체, 또는 모액이 펌핑에 의해 순환되고 루프 라인에서 연속하여 배열된 복수개의 유입구가 제공되어 있는 외부 루프 라인에서 수행될 수 있다.
- <28> 본 발명의 방법은 바람직하게는 25 내지 125 g/l의 수산화니켈을 함유하는 모액 혼탁액이 교반 용기에서 유지되면서 연속식으로 수행된다. 이는 적합한 필터, 사이클론 또는 원심분리기에 의해 혼탁액으로부터 모액을 적절히 제거함으로써 수행될 수 있다. 예를 들어, 분별증류는 직경이 5 내지 20 μm 인 수산화니켈 입자가 생성물로서 얻어지고, 작은 수산화니켈 입자를 함유하는 분획이 교반 용기로 복귀되고 수산화니켈이 제거된 모액을 주성분으로 하는 제3 분획이 공정으로부터 배출되도록 수행된다.
- <29> 또한, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 수산화니켈을 제공한다. 동일 모액중 적어도 2개의 상이한 위치에서 상이한 침전 반응속도로 수행되는 알칼리성 침전에 의한 수산화니켈의 제조는 상이한 크기를 갖는 1차 결정을 형성시킨다. 따라서, 본 발명의 수산화니켈은 다정점(multimodal), 즉 적어도 이정점(bimodal)인 1차 입자의 입자 크기 분포를 갖는다. 일반적으로 입자 크기 분포의 양식(modality)은 알칼리성 침전이 수행되는 상이한 침전 반응속도를 갖는 위치의 수에 상응한다.
- <30> 재충전형 전지에서 활성 조성물로서 사용되는 경우, 수산화니켈은 높은 부피 용량 및 높은 사이클링 안정성을 나타낸다. 개방 시험 전지에서, 제2 충전/방전 사이클에서 니켈의 1-전자 단계를 기준으로 107% 이상, 바람직하게는 108% 이상의 용량이 달성된다.
- <31> 개방 시험 전지에서 용량을 결정하기 위해, 하기 과정이 사용된다: 전극 대조물을 제조하기 위해, 등근 디스크를 중공 편치(직경: 35 mm)에 의해 니켈 스폰지로부터 스템핑하고, 좁은 스트립(약 4 mm 폭)을 니켈 시트(순도: 99.0%)로부터 절단하고 이를 스트립을 점 용접 장치를 사용하여 니켈 발포 디스크상으로 접선으로 용접한다.
- <32> 음 전극용 페이스트를 제조하기 위해, 금속 수소화물 분말 100.0 g, Ni 분말 3.0 g, 카르복시메틸셀룰로스 용액 16.0 g(5 중량% 농도), 탈이온수 5.0 g 및 텐플론(Teflon) 용액(Dyneon(등록상표) TF 5032 PTFE; 60 중량% 농도) 5.2 g을 사용한다. 텐플론 용액을 제외한 페이스트의 성분이 먼저 혼합되고, 그 후 텐플론 용액이 가해지고 페이스트가 다시 혼합된다. 페이스트는 스파틀라에 의해 2개의 니켈 발포 전극에 도포하고, 전극을 건조하고, 15×10^4 N의 압력으로 압착시킨다.
- <33> 2개의 음 전극의 니켈 스트립을 함께 용접하여 Ni 스폰지 및 니켈 스트립을 서로 위에 직접 배치한다.
- <34> 비코팅된 수산화니켈을 사용하는 경우 양 전극을 제조하기 위해, 수산화니켈 20.0 g, 하급 산화코발트 2.0 g, 카르복시메틸셀룰로스 용액 4.0 g(5 중량% 농도), 탈이온수 2.2 g 및 텐플론 용액(Dyneon(등록상표) TF 5032 PTFE; 60 중량% 농도) 1.1 g을 사용한다. 코팅된 수산화니켈을 사용하는 경우, 수산화니켈 22.0 g이 하급 산화코발트의 첨가없이 사용되고, 페이스트의 다른 성분은 동일하게 남는다.
- <35> 텐플론 용액을 제외한 페이스트의 성분이 혼합되고, 그 후 텐플론 용액이 가해지고 페이스트가 다시 혼합된다. 페이스트는 스파틀라에 의해 니켈 스폰지 전극에 도포되고, 전극이 건조되고, 15×10^4 N의 압력으로 압착되고, 격리판으로서 폴리프로필렌 부직물로 랩핑하고 격리판은 가장자리에 용접된다. 전극은 적층되어 패킷(중간에 양 전극 및 위아래에 2개의 음 전극)을 형성하고, 이 전극 패킷은 마찬가지로 격리판으로서 폴리프로필렌 부직물로 랩핑되고 가장자리에 용접된다.
- <36> 전극 패킷은 측정 전지에서 5개의 실리콘 고무 디스크와 함께 설치된다(실리콘 고무 디스크는 스페이서로서 기능하고 폐쇄 측정 전지의 압력을 전극 표면상으로 전달하기 위한 것임). 측정 전지는 2 Nm의 토크로 죄이는 볼트에 의해 고정되는 두께에 의해 폐쇄되어 있다. 전해질로서, 5 m1의 알칼리 금속 수산화물 용액(7.2 M KOH 및 1.0 M LiOH)이 측정 전지에 배치된다.

- <37> 측정을 위해, 양 전극(수산화니켈 전극)은 작동 전극으로서 접속되고, 음 전극(금속 수소화물 전극)은 상대 전극으로서 접속된다. 표준 측정 프로그램으로서, 전지는 50회 사이클에 걸쳐 15시간 동안 0.1 C의 전류로 충전되어 1.5배 과충전을 생성하고 동일한 전류로 1.0 V로 방전된다.
- <38> 높은 사이클링 안정성은 수산화니켈이 심지어 제30 충전/방전 사이클에서도 니켈의 1-전자 단계를 기준으로 여전히 95% 이상, 바람직하게는 98% 이상의 용량을 갖는다는 사실로 입증된다.
- <39> 이 특성으로 인해, 수산화니켈이 예를 들어 재충전형 전지에서 활성 조성물로서 사용될 수 있다.
- <40> 본 발명은 그의 보편성을 제한하지 않으면서 하기 도면을 참고하여 더욱 상세히 기재된다.
- <41> 도 1은 물리적으로 분리된 유입점에서 상이한 침전 반응속도가 상이한 농도를 갖는 니켈 염 용액 또는 상이한 착화도를 갖는 니켈 염 용액의 도입에 의해 달성되는 본 발명의 제1 실시 양태를 나타낸다.
- <42> 도 2는 상이한 침전 반응속도가 물리적으로 분리된 유입점에서 상이한 속도에서 일어나는 모액과 니켈 염 용액의 혼합에 의해 달성되는 본 발명의 한 실시 양태를 나타낸다.
- <43> 도 2a는 도 2의 상세도 A의 사시도를 나타낸다.
- <44> 도 3은 상이한 pH가 물리적으로 분리된 유입점에서 발생되는 본 발명의 한 실시 양태를 나타낸다.
- <45> 도 4는 루프 반응기를 사용한 본 발명의 한 실시 양태를 나타낸다.
- <46> 도 1은 모액이 존재하고 항온기(2) 및 교반기(3)가 제공되어 있는 용기(1)를 나타낸다. 라인(4)을 통해 공급된 니켈 염 용액은 서브스트림(41, 42 및 43)로 분리되고, 용기(1)중으로 도입된다. 암모니아 용액은 라인(51)을 통해 모액중으로 도입되고, 알칼리 금속 수산화물 용액은 라인(9)을 통해 도입된다. 수산화니켈 입자를 함유하는 모액 혼탁액은 라인(8)을 통해 넘쳐 흐른다.
- <47> 유입점(I, II 및 III)에서 상이한 침전 반응속도를 달성하기 위해, 상이한 농도 및(또는) 상이한 암민 착화도를 갖는 니켈 염 용액은 공급 라인(71, 72 및 73)을 통해 도입된다. 이를 달성하는 한 방식은 밸브(62)를 닫힌 상태로 유지하고, 니켈 염 용액의 서브스트림(41 및 42)을 라인(6)을 통해 상이한 양의 묽은 용액(52 및 53)과 혼합하는 것이다. 또한, 밸브(61)는 닫힌 상태로 유지되고 밸브(62)는 개방 상태로 유지될 수 있고, 니켈 염 용액은 상이한 양의 암모니아 용액과 혼합될 수 있다.
- <48> 도 2는 도 1과 유사한 실시 양태를 나타내고, 동일한 참조 번호는 유사한 부재를 나타낸다. 니켈 염 서브스트림은 중공 교반기(라인(73))를 통해 도입되고, 특히 모액과의 신속한 혼합은 유입점(III)의 영역에서 일어난다. 라인(71)을 통해 도입된 니켈 염 서브스트림(41)은, 교반기(3)의 축에 접선이며 모액이 화살표(82)(도 2a)로 나타낸 바와 같이 흐르는 흐름관(81)에 유입되어 서브스트림(41)이 핵생성 단계시 흐름관(81)을 통해 흐르는 모액과만 혼합된다. 따라서, 상이한 혼합 속도 및 그에 따른 상이한 침전 반응속도는 유입점(I 및 III)에서 생성된다. 또한, 서브스트림(41, 42 및 43)은 상이한 양의 암모니아 용액(52 및 53)과의 혼합의 결과로서 상이한 암민 착화도를 가질 수 있다.
- <49> 도 3은 도 2와 유사한 실시 양태를 나타낸다. 본원에서, 니켈 염 서브스트림(41, 42 및 43)에 대한 유입점(I, II 및 III)에서의 상이한 침전 반응속도는, 니켈 염 용액을 위한 유입 라인에 동심으로 도입되는 상이한 pH 값을 갖는 알칼리 금속 수산화물 용액에 의해 유입점(II 및 III)에서 발생되는 상이한 pH에 의해 생성된다. 이는 알칼리 금속 수산화물 라인(9)을 서브스트림(91, 92 및 93)으로 분리함으로써, 적절한 경우 묽은 용액(100)에 의해, 바람직하게는 재순환된 모액으로서 회석함으로써 달성된다.
- <50> 도 4는 펌프(111) 및 열 교환기(112)를 갖는 외부 루프(110)와 제트 반응기로서 배치된 루프 반응기가 사용되는 본 발명에 따른 생성물의 제조를 위한 추가 실시 양태를 나타낸다. 루프(110)는 상이한 암민 착화도를 갖는 알칼리 금속 수산화물 용액(9), 암모니아 용액(6) 및 니켈 염 용액(71, 72 및 73)을 위한 공급 라인을 가져서, 상이한 침전 반응속도가 유입점(I, II 및 III)에서 생성된다. 응집은 1차 입자 혼탁액이 노즐(113)을 통해 주입되어 국소적으로 높은 수력학적 전단을 발생시키는 원통형 용기(1)에서 일어난다.
- <51> 모액 용기(1)의 헤드(114)는 고체 밀도를 조정하고 과량의 암모니아를 제거하기 위한 임의의 증발 과정을 위해 설계되어 있다.
- <52> 본 발명은 하기 실시예 및 비교예에 의해 예시된다:

실시예

<53> <(본 발명에 따른) 실시예 1>

<54> NiSO₄ 105.4 g/ℓ 및 NaCl 35 g/ℓ 을 함유하는 니켈 염 용액 1 ℓ/h을 3개의 서브스트림, 즉 니켈 서브스트림 (41) 150 mL/h, 니켈 서브스트림(42) 250 mL/h 및 니켈 서브스트림(43) 600 mL/h으로 60℃의 일정 온도 및 800 회전/분(rpm)의 교반기 속도에서 이용가능한 용량이 20 ℓ인 도 1에 나타낸 교반 반응기중으로 라인(4)를 통해 공급하였다. 암모니아 농도가 200 g/ℓ인 암모니아 수용액 80 mL/h을 라인(6)을 통해 반응기 시스템에 공급하고, 서브스트림으로 분리하여 암모니아 스트림(53)이 30 mL/h이고, 암모니아 서브스트림(52)이 40 mL/h이고, 암모니아 서브스트림(51)이 10 mL/h이도록 하였다. 반응기에 라인(9)을 통해 중성 염을 함유하며 NaCl 20 g/ℓ와 함께 NaOH 35 g/ℓ의 NaOH 농도를 갖는 수산화나트륨 수용액 2 L/h을 공급하였다. 실험의 전체 시간 동안, 반응기중 고체 함량을 증가시키기 위해 투명한 모액 2 L/h을 반응기로부터 반응기 혼탁액중으로 매달려 있는 PP 멤브레인 필터 호스를 통해 펌핑하였다. 반응기가 정상 상태에 도달한 후, 배출되는 증점된 혼탁액을 실험실 흡인 필터를 통해 12시간에 걸쳐 연속적으로 여과하고, 필터케이크를 후속적으로 먼저 물 1 ℓ, 0.5 g NaOH/ℓ을 함유하는 세척수 1.5 ℓ로 세척하고, 다시 물 1.5 ℓ로 세척하였다. 건조 오븐에서 60℃에서 24시간 동안 건조시켜 입자 크기 분포의 d_{50} 이 11.8 μm 이고 평균 미세결정 크기가 80Å인 자유 유동 암녹색 수산화니켈 765 g을 수득하였다. 개방 시험 전지에서, 이 수산화니켈은 제2 사이클에서 니켈의 1-전자 단계(OES)를 기준으로 109%의 용량 및 제50 사이클에서 99%의 용량을 가졌다.

<55> <실시예(비교예) 2>

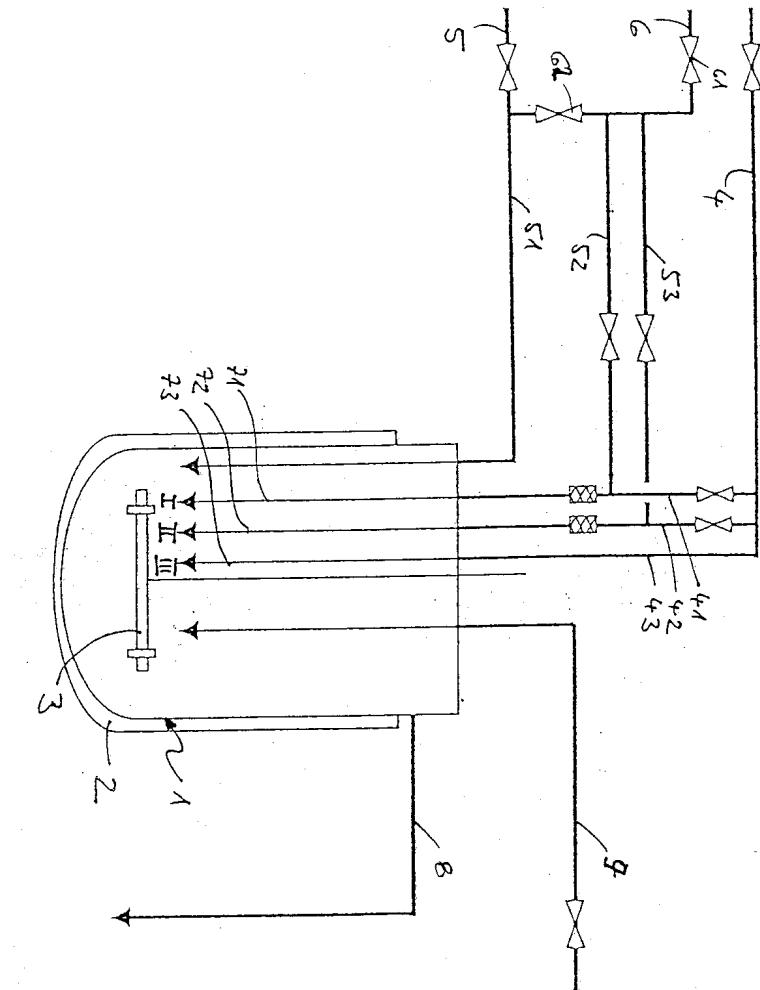
<56> 모든 니켈 용액이 라인(43)을 통해 반응기중으로 직접 흐르게 하고 반응기중으로의 도입전에 암모니아 용액과 니켈 용액의 혼합이 방지되도록 공급 시스템에서 밸브를 스위칭시킨 것을 제외하고는 본 발명에 따른 실시예 1을 반복하였다. 모든 다른 반응 조건은 본 발명에 따른 실시예 1에 상응하였고, 정상 상태에 도달한 후, 생성물을 12시간에 걸쳐 다시 수집하고 유사하게 마무리 작업하였다. 이를 통해 입자 크기 분포의 d_{50} 이 10.2 μm 이고, 평균 미세결정 크기가 58Å이고, 개방 시험 전지에서, 제3 사이클에서 OES를 기준으로 105%의 용량 및 제50 사이클에서 84%의 용량을 갖는 자유 유동 수산화니켈 771 g이 얻어졌다.

<57> <실시예(비교예) 3>

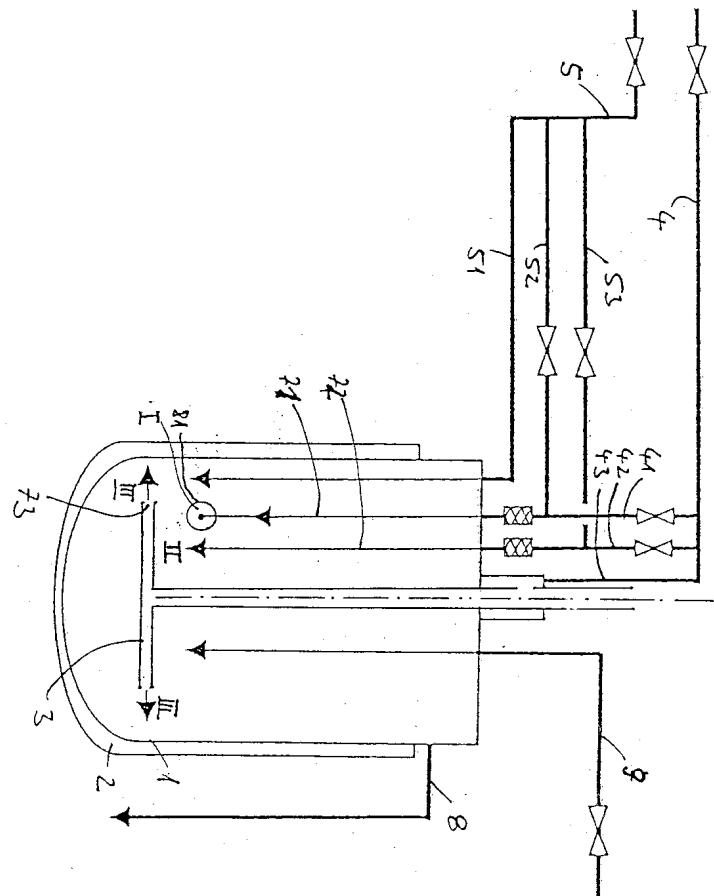
<58> 모든 니켈 용액이 라인(42)을 통해 직접 흐르게 하고 모든 암모니아 용액이 라인(53)을 통해 흐르게 하여 반응기중으로의 도입전에 전체 니켈 스트림을 전체 암모니아 용액과 혼합시키도록 공급 시스템에서 밸브를 스위칭시킨 차이를 제외하고는 본 발명에 따른 실시예 1을 반복하였다. 모든 다른 반응 조건은 본 발명에 따른 실시예 1에 상응하였고, 정상 상태에 도달한 후, 생성물을 12시간에 걸쳐 다시 수집하고 유사하게 마무리 작업하였다. 이를 통해 입자 크기 분포의 d_{50} 이 13.6 μm 이고, 평균 미세결정 크기가 158Å이고, 개방 시험 전지에서, 제3 사이클에서 OES를 기준으로 76%의 용량 및 제10 사이클에서 81%의 용량을 갖는 자유 유동 수산화니켈 762 g이 얻어졌다.

도면

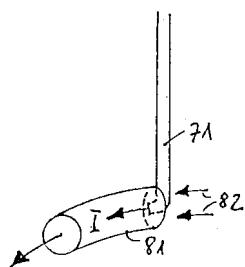
도면1



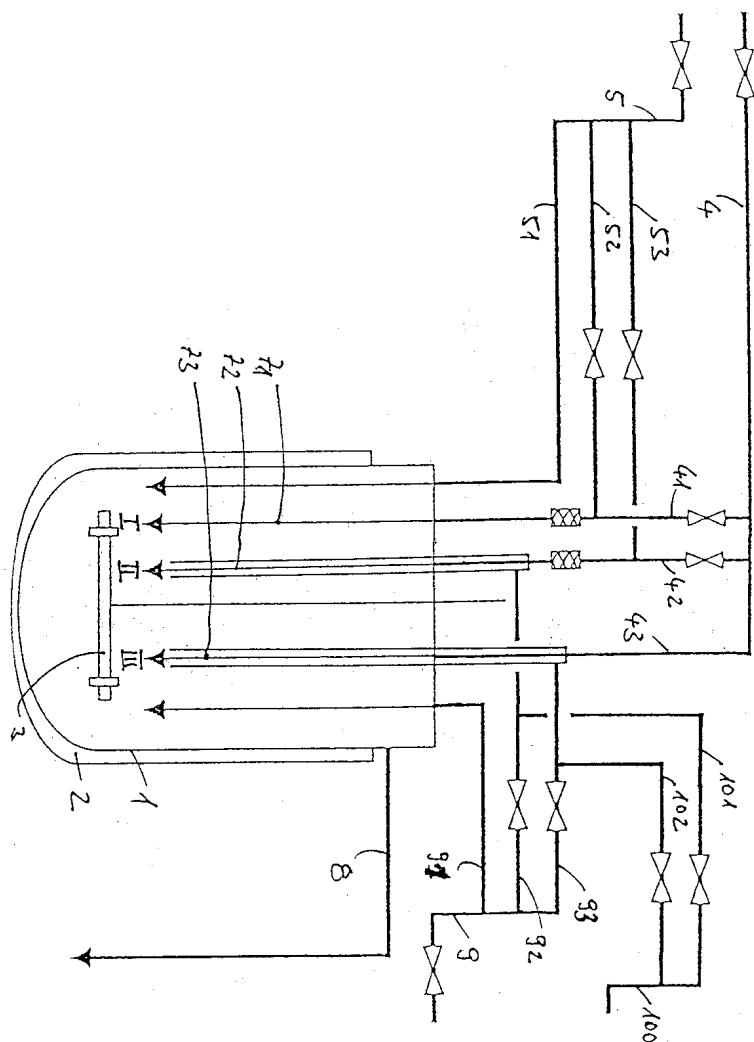
도면2



도면2a



도면3



도면4

