



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월02일
 (11) 등록번호 10-1903362
 (24) 등록일자 2018년09월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *C01B 13/36* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7021135
 (22) 출원일자(국제) 2012년01월09일
 심사청구일자 2017년01월06일
 (85) 번역문제출일자 2013년08월09일
 (65) 공개번호 10-2014-0047577
 (43) 공개일자 2014년04월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2012/050219
 (87) 국제공개번호 WO 2012/095381
 국제공개일자 2012년07월19일
 (30) 우선권주장
 11150470.0 2011년01월10일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP10265225 A*
 JP2009531173 A*
 CN101857278 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
바스프 에스이
 독일 루트빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38
 (72) 발명자
클리펠스 우베
 독일 67063 루트비히샤펜 슈베들러슈트라세 116
슈뢰들레 지몬
 독일 86609 도나우비르트 알테스 슈트레슬레 10
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 전이 금속 수산화물의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 6 내지 12 μm 범위의 평균 입자 직경 (D50) 을 갖는 전이 금속 수산화물의 제조 방법으로서, 교반 용기에서 하나 이상의 전이 금속 염의 하나 이상의 용액과 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물의 하나 이상의 용액을 조합하여 전이 금속 수산화물의 수성 현탁액을 제조하고, 하나 이상의 추가의 구획에서 각 경우의 현탁액 부분에 그 현탁액 부분을 기준으로 50 내지 10 000 W/1 범위의 기계력을 연속적으로 도입한 후, 당해 부분을 교반 용기로 재순환시키는 것을 포함하는 제조 방법에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

6 내지 12 μm 범위의 평균 입자 직경 (D50) 을 갖는 전이 금속 수산화물의 제조 방법으로서, 교반 용기에서 하나 이상의 전이 금속 염의 하나 이상의 용액과 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물의 하나 이상의 용액을 조합하여 전이 금속 수산화물의 수성 현탁액을 제조하고, 하나 이상의 별도의 구획 (compartment) 에서 각 경우의 현탁액 부분에 그 현탁액 부분을 기준으로 50 내지 10 000 W/1 범위의 기계력을 연속적으로 도입한 후, 당해 부분을 교반 용기로 재순환시키는 것을 포함하는 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 전이 금속이 Cr, V, Mn, Ni, Fe, Co, Zn, 및 하나 이상의 전술한 것의 서로간의 혼합물 또는 그의 알칼리 금속, 알루미늄 또는 마그네슘과의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 전체 현탁액을 기준으로 2 내지 25 W/1 범위의 전체 평균 동력이 도입되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 전체 도입된 기계력의 20% 이상이 50 내지 10 000 W/1 의 동력 밀도로 도입되는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 별도의 구획(들)이 펌프, 부속품, 혼합 유닛, 습식 밀, 교반 탱크 및 균질화기로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 별도의 구획(들)이 펌핑 순환 시스템을 통해 교반 용기에 연결되어 있는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 70 내지 1000 g/l 범위의 현탁액의 평균 고체 함량이 이용되는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 전이 금속이 Ni, Mn, Co 및 임의적으로는 알칼리 금속, 알루미늄 및 마그네슘으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 금속의 혼합물로부터 선택되는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 침전된 전이 금속 수산화물을 모액으로부터 제거하고, 50 μm 초과 직경을 갖는 입자를 제거하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 30 μm 초과 직경을 갖는 전이 금속 수산화물의 입자를 제거하는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 평균 입자 직경이 6 내지 12 μm (D50) 인 전이 금속 수산화물의 제조 방법으로서, 교반 용기에서 하나 이상의 전이 금속 염의 하나 이상의 용액과 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물의 하나 이상의 용액을 조합하여 전이 금속 수산화물의 수성 현탁액을 제조하고, 하나 이상의 추가의 구획 (compartment) 에서 각 경우의 현탁액 부분에 그 현탁액 부분을 기준으로 50 내지 10 000 W/1 범위의 기계력을 연속적으로 도입한 후, 당해 부분을 교반 용기로 재순환시키는 것을 포함하는 제조 방법에 관한 것이다.
- [0002] 본 발명은 추가로 예컨대 본 발명에 따른 방법에 의해 제조될 수 있는 미립자 형태의 전이 금속 수산화물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 이차 전지, 축전지 또는 충전지는, 그에 의해 전기 에너지가 생성 후 저장되고 필요한 경우 사용 (소비) 될 수 있는 단지 몇몇 구현예이다. 상당히 양호해진 전력 밀도 덕분에, 최근 수제 이차 전지에서 출발하여 전하 수송이 리튬 이온에 의해 이루어지는 전지가 개발되고 있다.
- [0004] 전극 물질은 리튬 이온 전지의 특성에 있어 굉장히 중요하다. 리튬-함유 혼합 전이 금속 산화물, 예컨대 스피넬 및 혼합 산화물의 층상 구조, 특히 니켈, 망간 및 코발트의 리튬-함유 혼합 산화물이 특히 의미가 있다; 예컨대 EP 1 189 296 을 참조한다. 한편, 전극 물질의 화학양론비 뿐만 아니라 모폴로지 및 표면 특성 등의 다른 특성들도 중요하다.
- [0005] 상용하는 혼합 산화물은 일반적으로 2 단 공정을 이용하여 제조된다. 첫번째 단계에서, 전이 금속(들)의 난용성 염, 예컨대 카르보네이트 또는 히드록시드를 용액으로부터 침전시킴으로써 제조한다. 이 난용성 염은 또한 다수의 경우에 있어 전구체로서도 지칭된다. 두번째 단계에서, 전이 금속(들)의 침전된 염을 리튬 화합물, 예컨대 Li_2CO_3 , LiOH 또는 Li_2O 와 혼합하고, 고온에서, 예컨대 600 내지 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성한다.
- [0006] 기존의 리튬 이온 전지는 특히 에너지 밀도와 관련하여 여전히 개선의 여지가 있다. 이를 위해, 캐소드 물질은 높은 비용량을 가져야만 한다. 이는 또한 캐소드 물질이 20 μm 내지 200 μm 두께의 전극 층을 제공하기 위해 간단히 가공될 수 있을 때가 유리하며, 최대 에너지 밀도 (단위 체적 당) 를 달성하기 위해서는 높은 밀도를 가져야만 한다.
- [0007] WO 2009/024424 에는 3 단계로 이루어진 염기성 전이 금속 수산화물의 제조 방법이 개시되어 있다. 이들은 다음과 같은 특징을 가질 수 있다:
- [0008] a) 적어도 1 차 출발 용액 및 2 차 출발 용액을 제공함,
- [0009] b) 반응기에서 적어도 상기 1 차 출발 용액 및 상기 2 차 출발 용액을 합치고, 적어도 2 와트/리터의 특정 기계력 입력을 갖는 균질하게 혼합된 반응 구역을 생성하고, 과량의 알칼리를 세팅함으로써 과포화되고 pH 10 내지 12 를 갖는 모액 및 불용성 생성물을 포함하는 생성물 현탁액을 생성함,
- [0010] c) 정화 또는 여과 부재에 의해 현탁액 중의 150 g/l 이상의 고체 함량을 설정하도록 침전된 생성물로부터

모액을 일부 분리함.

[0011] 그러나, 비교적 대량의 기계 에너지를 큰 부피의 용액 또는 현탁액에 도입하는 것은 장비 면에서 곤란하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 최대의 체적 에너지 밀도를 갖는 전지를 제공하는 것이었다. 보다 특히, 따라서 본 발명의 목적은 최대의 체적 에너지 밀도를 갖는 전지를 제조하기에 적합한 전지용 출발 물질을 제공하는 것이었다. 본 발명의 추가의 목적은 적합한 출발 물질이 제조될 수 있는 방법을 제공하는 것이었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 따라서, 처음 한정되는 방법이 밝혀졌다.

[0014] 이후 기재하는 전이 금속 수산화물의 제조 방법은 또한 본 발명의 맥락에서 간략히 본 발명에 따른 방법으로서 지칭된다.

[0015] 본 발명에 따른 방법은 전이 금속 수산화물의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 맥락에서, "전이 금속 수산화물" 은 화학양론적으로 순수한 전이 금속 수산화물을 포함하는 것만이 아니라 특히, 전이 금속 이온 및 수산화물 이온 뿐만 아니라, 수산화물 이온 이외의 음이온, 예컨대 산화물 이온 및 카르보네이트 이온, 및/또는 전이 금속 양이온 이외의 양이온, 특히 알칼리 금속 이온도 또한 포함한다. 바람직한 알칼리 금속 이온은 칼륨 및 특히 나트륨 이온이다. 수산화물 이온 이외의 음이온 및 전이 금속 양이온 이외의 양이온의 몰 분율은 동일할 필요는 없다.

[0016] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속 수산화물은 음이온의 전체 개수를 기준으로 0.01 내지 55 몰%, 바람직하게는 0.5 내지 50 몰% 의 수산화물 이온 이외의 음이온을 가진다. 전이 금속 이외의 바람직한 음이온은 산화물이다.

[0017] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속 수산화물은 전이 금속 양이온의 함량을 기준으로 0.01 내지 10 몰%, 바람직하게는 0.2 내지 6.0 몰% 의 전이 금속 양이온 이외의 양이온을 가진다. 바람직한 비-전이 금속 양이온은 Al³⁺ 이다.

[0018] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속 수산화물은 측정가능한 비율의 X 음이온 또는 카르보네이트가 없는 옥시히드록시드이다.

[0019] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속은 Cr, V, Mn, Ni, Fe, Co, Zn, Ti, Zr, 및 하나 이상의 전술한 것의 서로 간의 혼합물 또는 그의 알칼리 금속, 알루미늄 또는 마그네슘과의 혼합물, 바람직하게는 Ni, Mn, Co 및 임의적으로 알칼리 금속, 알루미늄 또는 마그네슘으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 금속의 혼합물로부터 선택된다.

[0020] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속 수산화물은 일반식 (I) 에 상응한다.



[0022] 식 중, 변수들은 이하와 같이 각각 정의된다:

[0023] M 은 Co 또는 Co 와 Zn, Cu, Ti, Zr, Al 및 Mg 로부터 선택된 하나 이상의 원소와의 조합이고,

[0024] X 는 할라이드, 예컨대 브로마이드, 바람직하게는 클로라이드, 보다 바람직하게는 플루오라이드, 및 또한 술페이트, 니트레이트 또는 카르복실레이트, 바람직하게는 C₁-C₇-카르복실레이트, 특히 벤조에이트 또는 아세테이트로부터 선택되고,

[0025] a 는 0.15 내지 0.8, 바람직하게는 0.18 내지 0.52 범위의 수이고,

[0026] b 는 0.1 내지 0.8, 바람직하게는 0.2 내지 0.7 범위의 수이고,

[0027] c 는 0.02 내지 0.5, 바람직하게는 0.05 내지 0.35 범위의 수이고,

[0028] 이때 a + b + c = 1.0 이고,

- [0029] $0 \leq w \leq 0.3$, 바람직하게는 $0.001 < w < 0.01$,
- [0030] $0 \leq x < 1$, 바람직하게는 $0.3 < x < 1$,
- [0031] $1 < y \leq 2$, 바람직하게는 $1 < y < 1.7$,
- [0032] $0 \leq t \leq 0.3$ 이다.
- [0033] 바람직한 구현예에서, X = 술페이트 및 $w = 0.005$ 이다.
- [0034] 본 발명에 따른 방법은 교반 용기에서, 예컨대 배치식으로 또는 바람직하게는 연속 교반 탱크에서 실시된다. 교반 탱크는 부가 장치, 내장품 및/또는 추가 부품을 가질 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 방법은 하나 이상의 전이 금속 염의 하나 이상의 수용액과 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물의 하나 이상의 수용액을 조합함으로써 실시된다.
- [0036] 본 발명의 맥락에서, 하나 이상의 전이 금속 염의 수용액은 또한 간략히 전이 금속 염(들)의 수용액으로서 지칭된다.
- [0037] 전이 금속 염(들)의 수용액은 하나 이상의 전이 금속 염, 바람직하게는 2 또는 3 개의 전이 금속 염, 특히 2 또는 3 개의 전이 금속의 염을 포함할 수 있다. 적합한 전이 금속 염은 특히 전이 금속(들)의 수용성 염, 즉 실온에서 측정시 증류수 중의 25 g/l 이상, 바람직하게는 50 g/l 이상의 용해도를 갖는 염이다. 바람직한 전이 금속 염, 특히 니켈, 코발트 및 망간의 염은 예를 들어 전이 금속의 카르복실산 염, 특히 아세테이트, 및 또한 술페이트, 니트레이트, 할라이드, 특히 브로마이드 또는 클로라이드이며, 상기 전이 금속(들)은 바람직하게는 +2 산화 상태로 존재한다. 이와 같은 용액은 바람직하게는 2 내지 7 의 범위, 보다 바람직하게는 2.5 내지 6 의 범위의 pH 를 가진다.
- [0038] 적합한 전이 금속은 예를 들어 첫번째 주기의 전이 금속 및 또한 지르코늄 및 몰리브덴이다. Cr, V, Ni, Mn, Co, Fe, Zn, Zr, Cr 및 Ti 가 바람직하다. 전술한 전이 금속 중 2 개 이상의 혼합물을 선택하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 전술한 전이 금속 중 3 개 이상 또는 2 개 이상과 마그네슘, 알루미늄 또는 칼슘의 혼합물이다.
- [0039] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속은 Cr, V, Ni, Mn, Co, Fe, Zn, Zr, Cr 및 Ti 및 전술한 전이 금속 중 하나 이상의 혼합물, 보다 바람직하게는 전술한 전이 금속 중 3 개 이상 또는 2 개 이상과 마그네슘, 알루미늄 또는 칼슘의 혼합물로부터 선택된다.
- [0040] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속은 Ni, Mn 및 Co 의 조합으로서 선택된다.
- [0041] 본 발명의 한 구현예에서, 물 뿐만 아니라, 하나 이상의 유기 용매, 예컨대 에탄올, 메탄올 또는 이소프로판올을 물을 기준으로 예컨대 15 부피% 이하 포함하는 전이 금속 염(들)의 수용액으로부터 진행되는 것이 가능하다. 본 발명의 또다른 구현예는 물을 기준으로 0.1 중량% 미만의 유기 용매를 포함하거나 또는 바람직하게는 유기 용매를 포함하지 않는 전이 금속 염(들)의 수용액으로부터 진행된다.
- [0042] 본 발명의 한 구현예에서, 사용된 전이 금속 염(들)의 수용액은 암모니아, 암모늄 염 또는 하나 이상의 유기 아민, 예컨대 메틸아민 또는 에틸렌디아민을 포함한다. 암모니아 또는 유기 아민은 별도로 첨가될 수 있거나 또는 수용액 중의 전이 금속 염의 복합 염의 해리에 의해 형성될 수 있다. 전이 금속 염(들)의 수용액은 바람직하게는 전이 금속 M 을 기준으로 10 몰% 미만의 암모니아 또는 유기 아민을 포함한다. 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 전이 금속 염(들)의 수용액은 측정가능한 비율의 암모니아 또는 유기 아민을 포함하지 않는다.
- [0043] 바람직한 암모늄 염은 예를 들어 암모늄 술페이트 암모늄 술페이트일 수 있다.
- [0044] 전이 금속 염(들)의 수용액은 예를 들어 용액 1 l 당 0.01 내지 5 몰, 바람직하게는 용액 1 l 당 1 내지 3 몰의 범위의 전이 금속(들)의 전체 농도를 가질 수 있다.
- [0045] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속 염(들)의 수용액 중의 전이 금속의 몰비는 캐소드 물질 또는 혼합 전이 금속 산화물 중에서의 원하는 화학양론비로 조절된다. 상이한 전이 금속 카르보네이트들의 용해도는 상이할 수 있다는 사실이 고려될 필요가 있을 수 있다.
- [0046] 전이 금속 염(들)의 수용액은, 전이 금속 염(들)의 카운터이온 뿐만 아니라, 하나 이상의 추가의 염을 포함할

수 있다. 이들은 바람직하게는 M 과 난용성 염을 형성하지 않는 염, 또는 예컨대 나트륨, 칼륨, 마그네슘 또는 칼슘의 탄산수소염일 수 있는데, 이는 pH 변경이 있을 경우 카르보네이트의 침전을 야기할 수 있다.

- [0047] 본 발명의 또다른 구현예에서, 전이 금속 염(들)의 수용액은 어떠한 추가의 염도 포함하지 않는다.
- [0048] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속 염(들)의 수용액은 살충제, 착화제, 예컨대 암모니아, 킬레이트화제, 계면활성제, 환원제, 카르복실산 및 완충액으로부터 선택될 수 있는 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다. 본 발명의 또다른 구현예에서, 전이 금속 염(들)의 수용액은 어떠한 첨가제도 포함하지 않는다.
- [0049] 전이 금속 염(들)의 수용액 중에 존재할 수 있는 적합한 환원제의 예는 술파이트, 특히 아황산나트륨, 아황산수소나트륨, 아황산칼륨, 칼륨 바이술파이트, 아황산암모늄, 및 또한 히드라진 및 히드라진의 염, 예컨대 황산수소, 및 또한 수용성 유기 환원제, 예컨대 아스코르브산 또는 알데히드이다.
- [0050] 하나 이상의 알칼리 금속 수산화물의 수용액과의 조합은 예컨대 전이 금속 염(들)의 수용액에 알칼리 금속 수산화물의 용액을 첨가함으로써 이루어진다. 특히 바람직한 알칼리 금속 수산화물은 수산화나트륨 및 수산화칼륨이다.
- [0051] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속(들)의 아세테이트, 술페이트 또는 니트레이트의 수용액에 수산화나트륨 또는 수산화칼륨의 수용액을 첨가함으로써 침전이 일어난다.
- [0052] 알칼리 금속 수산화물의 수용액은 0.1 내지 3 mol/l, 바람직하게는 1 내지 2.5 mol/l 의 범위의 수산화물 농도를 가질 수 있다.
- [0053] 알칼리 금속 수산화물의 수용액은 하나 이상의 추가의 염, 예컨대 암모늄 염, 특히 수산화암모늄, 황산암모늄 또는 아황산암모늄을 포함할 수 있다. 한 구현예에서, NH₃:전이 금속의 몰비 0.01 내지 0.9, 보다 바람직하게는 0.08 내지 0.65 가 성립될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 한 구현예에서, 알칼리 금속 수산화물의 수용액은 암모니아 또는 하나 이상의 유기 아민, 예컨대 메틸아민을 포함할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 또다른 구현예에서, 하나 이상의 암모늄 염, 암모니아 또는 하나 이상의 유기 아민이 별도로 반응 혼합물이 첨가될 수 있다.
- [0056] 조합은 하나 이상의 단계로, 각 경우 연속적으로 또는 배치식으로 실행될 수 있다. 예를 들어, 알칼리 금속 수산화물의 용액을 하나 이상의 공급점을 통해 그리고 특정 공급점이 액위의 플러스 마이너스가 되도록 교반 용기 내에 공급될 수 있다. 보다 특히, 계량 첨가가 교반 탱크 내 교반기에 의해 발생된 소용돌이 내로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 공급점을 통해 그리고 특정 공급점이 액위의 플러스 마이너스가 되도록 교반 용기 내로 전이 금속 염(들)의 수용액을 계량하는 것이 가능하다. 보다 특히, 계량 첨가는 교반 탱크 내 교반기에 의해 발생된 소용돌이 내로 정확하게 이루어질 수 있다.
- [0057] 본 발명의 한 구현예에서, 상기 절차는, 알칼리 금속 수산화물의 수용액을 각각 별도의 공급점을 통해 각 하나의 전이 금속 염의 여러 수용액으로 교반 용기 내에 공급하는 것이다. 본 발명의 또다른 구현예에서, 알칼리 금속 수산화물의 수용액이 각각 별도의 공급점을 통해 염으로서 본 발명에 따른 방법의 성능에 요구되는 모든 전이 금속을 포함하는 수용액으로 교반 용기 내에 공급되도록 하여 조합이 행해진다. 후자의 절차는 상이한 전이 금속의 농도비의 불균일성이 보다 용이하게 회피될 수 있다는 이점을 가진다.
- [0058] 전이 금속 염(들)의 수용액과 알칼리 금속 수산화물의 하나 이상의 용액을 조합하면 전이 금속 수산화물이 침전되어 나오기 때문에 전이 금속 수산화물의 수성 현탁액이 생성된다. 본 발명의 맥락에서 모액으로도 일컬어지는 수성 연속 상은 수용성 염 및 임의로는 용액 중에 존재하는 추가의 첨가제를 포함한다. 가능한 수용성 염의 예로는 전이 금속의 카운터이온의 알칼리 금속 염, 예를 들어 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 황산나트륨, 황산칼륨, 질산나트륨, 질산칼륨, 나트륨 할라이드, 칼륨 할라이드, 그리고 상응하는 암모늄 염, 예컨대 암모늄 니트레이트, 암모늄 술페이트 및/또는 암모늄 할라이드를 포함한다. 모액은 가장 바람직하게는 염화나트륨, 염화칼륨 또는 염화암모늄을 포함한다. 모액은 추가적인 염, 임의의 사용된 첨가제 및 임의의 과량의 알칼리 금속 수산화물, 및 또한 전이 금속 염 형태의 미침전된 전이 금속을 추가로 포함할 수 있다.
- [0059] 모액의 pH 는 모액을 23 °C 로 냉각한 후 측정시 바람직하게는 9 내지 12.7 의 범위, 보다 바람직하게는 10.5 내지 12.2 의 범위이다.
- [0060] 혼합 전이 금속 산화물의 모폴로지 및 표면 특성은 소성 단계에서 뿐만 아니라 전구체의 제조 단계에서도 영향

을 받을 수 있다는 것이 밝혀졌다. 보다 많은 양의 기계력을 도입함으로써 모폴로지가 제어될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 그러나, 보다 많은 양의 기계 에너지를 보다 큰 체적에 도입하는 것은 장비 면에서 곤란하다.

이들 어려움을 극복하기 위해, 50 내지 10 000 W/l, 바람직하게는 200 내지 2500 W/l (리터 당 와트) 범위의 기계력을, 하나 이상의 추가의 구획에서 각 경우의 현탁액 부분에 그 현탁액 부분을 기준으로 연속적으로 도입한 후, 당해 부분을 교반 용기로 되돌린다.

- [0061] 본 발명의 한 구현예에서, 추가의 구획 내로 도입된 동력 밀도, 즉 단위 부피 당 동력은 교반 용기에서에 비해 약 50 내지 100 배 높다.
- [0062] 별도의 선택된 구획은 펌프, 부속품, 혼합 유닛, 습식 분쇄기, 균질화기 및 교반 탱크를 포함할 수 있으며, 추가의 구획으로서 선택된 교반 탱크는 처음에 서술한 교반 용기보다 훨씬 작은 부피를 갖는 것이 바람직하다.
- [0063] 특히 적합한 펌프의 예는 원심 펌프 및 원주 휠 펌프이다.
- [0064] 별도의 사용된 구획은 별도의 용기, 또는 교반 용기내의 부속품일 수 있다. 부속품은 실제 교반 용기의 부피 내에 있지만 구조 면에서 한계가 있고 전용 혼합 유닛을 갖는 플랜트 부품을 의미하는 것으로 이해된다. 예를 들어, 선택된 부속품은 교반 용기 및 반응 혼합물 내에 침지되어 있으며 추가의 교반기, 예컨대 프로펠러가 달린 교반기의 도움으로 혼합되는 파이프일 수 있다. 이것이 교반 용기 내 구획을 생성한다. 전체 부피에 대한 구획 부피의 비율은 0.01 내지 15 부피%, 바람직하게는 0.1 내지 10 부피% 이다. 한 변형예에서는, 동일 또는 상이한 크기로 된 이와 같은 구획이 여러 개 존재할 수 있다.
- [0065] "연속적으로 도입" 이란 형성된 현탁액의 수개의 작은 부피를 침전 수행 과정에서 비교적 짧은 간격으로 빼내거나, 또는 형성된 현탁액의 특정 서브스트림을 교반 용기로부터 끊임없이 빼내고, 기계 에너지를 도입한 후, 해당 부분을 교반 용기로 재순환시키는 것 (되돌리는 것) 을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0066] 기계 에너지는 교반 탱크에 예컨대 격렬한 교반에 의해 도입될 수 있다. 이러한 교반은 (대형) 교반 용기에서보다 훨씬 더 간단하다.
- [0067] 본 발명의 한 구현예에서, 기계 에너지는 적어도 일부가 초음파에 의해 도입될 수 있다.
- [0068] 작은 부피는 예를 들어 교반 탱크의 경우에는 처음에 서술한 교반 용기의 0.1 내지 10% 까지 달할 수 있지만, 또한 펌프 또는 습식 분쇄기의 경우에는 예를 들어 0.01 내지 0.099% 에 달할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 한 구현예에서, 별도의 용기가 교반 용기 상에 추가될 수 있는데; 예를 들어, 이는 펌핑 순환 시스템을 통해 교반 용기에 연결되어 있다. 본 발명의 또다른 구현예에서, 하나 이상의 펌프 순환 시스템을 통해 교반 용기에 연결된 2 개 이상의 별도의 용기가 교반 용기에 추가될 수 있다.
- [0070] "펌핑 순환 시스템" 은 바람직하게는 반응기로부터 반응기 내용물의 일부를 연속적으로 취출하고, 이를 별도의 용기에 공급하여, 별도의 용기를 통해 흐른 후, 반응기로 되돌리는 장치를 의미하는 것으로 이해된다. 상기 흐름은 펌프에 의해 유지된다. 특정 구현예에서, 별도의 용기에 존재하는 부재들은 별도의 펌프 유닛 없이 작용할 수 있도록 펌핑 작용을 지닐 수 있다.
- [0071] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따른 방법의 수행 과정에서, 전체 현탁액을 기준으로 2 내지 25 W/l, 바람직하게는 3 내지 17 W/l 범위의 평균 동력이 도입된다.
- [0072] 본 발명의 한 구현예에서, 20 내지 80% 의 기계력, 바람직하게는 30% 이상, 보다 바람직하게는 40% 이상이 추가의 구획에 도입된다.
- [0073] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따른 방법은 20 내지 90 °C, 바람직하게는 30 내지 80 °C, 보다 바람직하게는 35 내지 75 °C 범위의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도는 교반 용기 내에서 측정된다. 추가의 용기(들)에서의 온도는 교반 용기 내의 온도와 상이할 수 있다.
- [0074] 본 발명에 따른 방법은 공기 중에서, 불활성 기체 분위기 하에서, 예컨대 영족 기체 또는 질소 분위기 하에서, 또는 환원성 분위기 하에서 수행될 수 있다. 환원성 기체의 예로는 예컨대 CO 및 SO₂ 를 들 수 있다. 불활성 기체 분위기 하에서 작업하는 것이 바람직하다.
- [0075] 본 발명에 따른 방법은 임의의 압력에서 수행될 수 있으나, 단 그 압력은 수성 용액 또는 현탁액의 증기압 미만은 아니다. 적압한 예는 1 내지 10 bar 이며, 바람직한 것은 표준압이다.
- [0076] 본 발명의 한 구현예에서, 교반 용기 내에서 측정된 70 내지 1000 g/l 범위의 평균 고체 함량이 이용되며, 바람

직하계는 80 내지 500 g/l 이다.

- [0077] 본 발명의 한 구현예에서, 2 내지 18 시간, 바람직하게는 4 내지 14 시간 범위의 교반 용기 내의 평균 체류 시간이 이용된다.
- [0078] 본 발명의 한 구현예에서, 0.01 내지 0.5 초, 바람직하게는 0.2 초 범위내의 추가의 용기 내의 평균 체류 시간이 이용된다.
- [0079] 본 발명의 한 구현예에서, 추가의 용기 내의 평균 체류 시간은 교반 용기 내의 평균 체류 시간의 일천분의 1 이하이지만, 일만분의 1 이상에 해당한다.
- [0080] 본 발명에 따른 방법은 정상 (steady) 상태 또는 비-정상 상태로 수행될 수 있으며, 소위 정상 작업 방식인 정상 상태가 바람직하다.
- [0081] 본 발명에 따라 제조된 전이 금속 수산화물은 매우 양호한 모폴로지를 갖는 것이 얻어진다. 예를 들어, 이것은 6 내지 12 μm , 바람직하게는 7 내지 10 μm 범위의 평균 입자 직경 (D50) 을 가진다. 본 발명의 맥락에서 평균 입자 직경 (D50) 은, 예컨대 광 산란에 의해 측정될 수 있는 바와 같은, 체적-기준 입자 직경의 중위값을 지칭한다.
- [0082] 본 발명의 한 구현예에서, 침전된 전이 금속 수산화물은 모액으로부터 분리된다. 용어 "모액" 은 상기에 설명되어 있다.
- [0083] 분리가 연속적으로 수행되는 경우, 형성된 현탁액의 대표적 부분, 즉 예컨대 각 경우의 분취량, 또는 비대표적 부분이 각 경우의 반응 용기로부터 취해질 수 있다. 예를 들어, 반응 용기로부터의 제거 과정에서 모액 또는 전이 금속 수산화물을 따로따로 제거할 수 있다. 또한, 바람직하게는 반응 용기로부터의 취출 과정에서 특정 입자 크기를 갖는 전이 금속 수산화물을 취출할 수 있다. 후자의 두 구현예는 일반적으로 비-정상 작업 방식에서의 반응 수행을 유도한다.
- [0084] 상기 분리는 예를 들어 여과, 원심분리, 경사분리, 분무 건조 또는 침전에 의해, 또는 전술한 작업 중 2 개 이상의 조합에 의해 실시될 수 있다. 장비의 예로는 필터 프레스, 벨트 필터, 하이드로사이클론, 경사판 청정기, 또는 전술한 장비들의 조합이 있다.
- [0085] 제거는 - 특히 여과에 의해 분리가 수행되는 경우 - 하나 이상의 세정 단계가 뒤따를 수 있다. 예를 들어, 순수로 또는 알칼리 금속 카르보네이트 또는 알칼리 금속 수산화물의 수용액으로, 특히 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 또는 암모니아의 수용액으로 세정할 수 있다. 물이 바람직하다.
- [0086] 승압 또는 승온, 예를 들어 30 내지 50 $^{\circ}\text{C}$ 를 이용해 세정 단계(들)이 실시될 수 있다. 또다른 변형예에서, 세정 단계(들)은 실온에서 수행된다.
- [0087] 세정 단계의 효율은 분석적 측정에 의해 확인할 수 있다. 예를 들어 세정수 중의 전이 금속(들) M 의 함량을 분석할 수 있다.
- [0088] 알칼리 금속 카르보네이트의 수용액 대신 물을 이용한 세정이 실시되는 경우, 세정수에 대한 전도성 시험에 의해서, 수용성 물질, 예컨대 수용성 염이 여전히 세정되어 나올 수 있는지 여부를 확인할 수 있다.
- [0089] 분리 이후 하나 이상의 건조 단계가 이어질 수 있다. 건조 단계(들)은 실온 또는 승온에서 실시될 수 있다. 예를 들어 30 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 건조할 수 있다.
- [0090] 건조 단계(들)은 표준압에서 또는 감압 하에서, 예를 들어 10 mbar 내지 500 mbar 범위의 압력에서 수행될 수 있다.
- [0091] 본 발명의 한 구현예에서, 건조는 공기 중에서 수행된다.
- [0092] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 전구체는 건조 단계(들) 이후라도 물리적으로 결합된 물을 여전히 포함한다.
- [0093] 본 발명의 한 구현예에서, 분리 이후 하나 이상의 세정 단계 및 임의적으로 하나 이상의 건조 단계가 이어진다.
- [0094] 물 함량 및 혼합 전이 금속 산화물의 전구체의 입자 직경은 모액과의 분리 후에, 바람직하게는 건조 후에 측정된다.
- [0095] 본 발명의 한 구현예에서, 20 μm 초과 직경을 갖는 전이 금속 수산화물의 입자들은 예컨대 체질에 의해 분리

된다. 체질이 요구되는 경우, 체질은 바람직하게는 건조 후에 수행된다. 32 μm 초과, 보다 바람직하게는 50 μm 초과와 직경을 갖는 전이 금속 수산화물의 입자들을 분리하는 것이 바람직하다.

- [0096] 본 발명에 따른 방법은 간략히 전구체로도 불리는 미립자 형태의 전이 금속 수산화물을 제공한다. 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 전구체는 리튬 이온 전지의 캐소드용 전극 물질의 제조에 매우 양호한 적합성을 지닌다.
- [0097] 본 발명은 추가로 Cr, V, Mn, Ni, Fe, Co, Zn, Ti 및 Zr 의 수산화물로부터 선택된 전이 금속 수산화물을 하나 이상 포함하는 미립자 형태의 전이 금속 수산화물로서, 그 입자는 본질적으로 구형이며, 50 μm 초과와 직경을 갖는 입자 비율은 0.1 중량% 미만이고, 평균 직경 (D50) 은 6 내지 12 μm 범위이고, 충전 밀도 (tamped density) 는 적어도 $(1.95 + 0.03 \cdot (D50)/\mu\text{m})$ kg/l 인 전이 금속 수산화물에 관한 것이다. 이와 같은 미립자 형태의 전이 금속 수산화물은 또한 본 발명의 맥락에서 간략히 본 발명의 전이 금속 수산화물로서 지칭된다.
- [0098] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속은 Cr, V, Mn, Ni, Fe, Co, Zn, Ti, Zr, 및 하나 이상의 전술한 것의 서로 간의 혼합물 또는 그의 알칼리 금속, 알루미늄 또는 마그네슘과의 혼합물로부터, 바람직하게는 Ni, Mn, Co 및 임의적으로 알칼리 금속, 알루미늄 및 마그네슘으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 금속의 혼합물로부터 선택된다.
- [0099] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속 수산화물은 일반식 (I) 에 상응한다:
- [0100]
$$\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_x(\text{OH})_y\text{X}_w(\text{CO}_3)_t \quad (\text{I})$$
- [0101] 식 중, 변수는 각각 다음과 같이 정의된다:
- [0102] M 은 Co 또는 Co 와 하나 이상의 Zn, Cu, Ti, Zr, Al 및 Mg 로부터 선택된 원소의 조합이고,
- [0103] X 는 할라이드, 예컨대 브로마이드, 바람직하게는 클로라이드, 보다 바람직하게는 플루오라이드, 및 또한 술페이트, 니트레이트 또는 카르복실레이트, 바람직하게는 C₁-C₇-카르복실레이트, 특히 벤조에이트 또는 아세테이트로부터 선택되고,
- [0104] a 는 0.15 내지 0.8, 바람직하게는 0.18 내지 0.52 범위의 수이고,
- [0105] b 는 0.1 내지 0.8, 바람직하게는 0.2 내지 0.7 범위의 수이고,
- [0106] c 는 0.02 내지 0.5, 바람직하게는 0.05 내지 0.35 범위의 수이고,
- [0107] 이때 a + b + c = 1.0 이고,
- [0108] $0 \leq w \leq 0.3$, 바람직하게는 $0.001 < w < 0.01$
- [0109] $0 \leq x < 1$, 바람직하게는 $0.3 < x < 1$,
- [0110] $1 < y \leq 2$, 바람직하게는 $1 < y < 1.7$,
- [0111] $0 \leq t \leq 0.3$ 이다.
- [0112] 바람직한 구현예에서, X = 술페이트 및 w = 0.005 이다.
- [0113] 본 발명의 전이 금속 수산화물의 입자는 본질적으로 구형이다. 이것은 전이 금속 수산화물의 입자가 본질적으로 불 모양인 것을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0114] 본 발명의 전이 금속 수산화물은 바람직하게는 구체적으로 양이온 형태의, 특히 +2 산화 상태의 양이온 형태의 2 개 이상의 상이한 전이 금속을 포함한다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 전이 금속 수산화물은 구체적으로는 양이온 형태의, 특히 +2 산화 상태의 양이온 형태의, Ni, Mn, Co, 및 임의적으로 알칼리 금속, 알루미늄 및 마그네슘으로부터 선택된 하나 이상의 추가의 금속의 혼합물을 포함한다.
- [0115] "본질적으로 구형" 에는 예를 들어 또한 엄격히 구형은 아닌 입자, 예컨대 가장 긴 반축 (semiaxis) 과 가장 짧은 반축이 10% 이하 차이가 나는 타원체인 입자도 포함된다. 전이 금속 수산화물의 모폴로지는 현미경에 의해 예를 들어 광 현미경 (LMI) 또는 주사 전자 현미경 (SEM) 에 의해 측정할 수 있다.
- [0116] "본질적으로 구형" 에는 또한 대표 시료 중의 입자의 95% (중량 평균) 이상이 본질적으로 구 형상을 갖는 엄격

히 구형은 아닌 입자의 시료도 포함된다.

- [0117] 본 발명의 전이 금속 수산화물의 입자 직경 (D50) 은 2 에서 25 μm 까지의 범위, 바람직하게는 7 에서 16 까지, 보다 바람직하게는 12 μm 까지의 범위이다. 본 발명의 맥락에서 입자 직경 (D50) 은 예컨대 광 산란에 의해 측정될 수 있는 바와 같은 평균 입자 직경 (중량 평균) 을 지칭한다.
- [0118] 본 발명의 전이 금속 수산화물에서, 50 μm 초과 직경을 갖는 입자의 비율은 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.001 내지 0.05 중량% 이다.
- [0119] 바람직하게는, 본 발명의 전이 금속 수산화물에서, 32 μm 초과 직경을 갖는 입자의 비율은 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.001 내지 0.05 중량% 이다.
- [0120] 보다 바람직하게는, 본 발명의 전이 금속 수산화물에서, 20 μm 초과 직경을 갖는 입자의 비율은 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.001 내지 0.05 중량% 이다.
- [0121] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명의 전이 금속 수산화물의 입자는 체적 또는 중량 평균으로서 측정시 50 μm , 바람직하게는 32 μm , 보다 바람직하게는 20 μm 의 최대 직경 (D99) 을 가진다.
- [0122] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명의 전이 금속 수산화물은 단지 적은 비율의 미세 분진, 예컨대 2 중량% 미만의 1 μm 미만의 직경을 갖는 입자를 가진다.
- [0123] 본 발명의 전이 금속 수산화물의 충전 밀도는 $(1.95 + 0.03 \cdot (D50)/\mu\text{m})$ kg/l 이상이다.
- [0124] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명의 전이 금속 수산화물의 충전 밀도는 $(2.30 + 0.03 \cdot (D50)/\mu\text{m})$ kg/l 이하이다.
- [0125] 충전 밀도는 예를 들어 본질적으로 DIN 53194 또는 DIN ISO 787-11 에 따르지만, 유리하게는 1250 이하의 충격 및 보다 작은 실린더를 이용해 측정될 수 있다.
- [0126] 본 발명의 한 구현예에서, 전이 금속 양이온은 도메인 형성 없이 본 발명의 전이 금속 수산화물의 입자 내부에 분포된다. 상이한 도메인들은 예를 들어 전극 탐침 X 선 마이크로분석에 의해 검출될 수 있다.
- [0127] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명의 전이 금속 수산화물의 시료는 균질한 조성을 가진다. 이것은 개개의 입자들의 조성이 특정 전이 금속의 함량을 기준으로 시료의 평균에서 15 몰% 이하로 벗어나는 것을 의미하는 것으로 의도된다.
- [0128] 본 발명의 전이 금속 수산화물은 리튬 이온 전지의 전극의 제조에 사용될 수 있는 혼합 전이 금속 산화물로의 양호한 가공성을 가진다. 본 발명은 추가로 혼합 전이 금속 산화물의 제조를 위한 본 발명의 전이 금속 수산화물의 용도를 제공한다. 본 발명은 추가로 본 발명의 전이 금속 수산화물을 이용한 혼합 전이 금속 산화물의 제조 방법을 제공한다.
- [0129] 혼합 전이 금속 산화물의 제조 절차는 600 내지 1000 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서 하나 이상의 본 발명의 전이 금속 수산화물과 하나 이상의 리튬 화합물의 혼합물을 열적으로 처리하는 것일 수 있다.
- [0130] 적합한 리튬 화합물은 예를 들어 유기금속성이며, 바람직하게는 무기 리튬 화합물이다. 특히 바람직한 무기 리튬 화합물은 LiOH, Li_2CO_3 , Li_2O 및 LiNO_3 및 상응하는 수화물, 예컨대 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 로부터 선택된다. 혼합 절차는 예컨대 슬리드 믹서로 본 발명의 전이 금속 수산화물을 리튬 화합물과 혼합하는 것일 수 있다.
- [0131] 본 발명의 한 구현예에서, 혼합 전이 금속 산화물의 화학양론비는 본 발명의 전이 금속 수산화물과 리튬 화합물의 혼합물 중에서, 특히 전이 금속의 함계에 대한 리튬이 몰비가 0.9 에서 1.6 까지, 바람직하게는 1 에서 1.25 까지, 보다 바람직하게는 1.1 까지의 범위가 되도록 설정된다. 또다른 구현예에서, 상기 화학양론비는 전이 금속의 함계에 대한 리튬의 몰비가 약 0.5 가 되도록 설정되며; 예를 들어 이는 0.4 내지 0.6 범위일 수 있다.
- [0132] 한 구현예에서, 상기 화학양론비는 전이 금속의 함계에 대한 리튬의 몰비가 약 1.4 가 되도록 조절되며; 예를 들어 이는 1.28 내지 1.52 범위내 일 수 있다.
- [0133] 본 발명에 따라 제조된 혼합 전이 금속 산화물은 예컨대 양호한 자유 유동성으로 인해 매우 양호한 가공성을 지니며, 본 발명에 따라 제조된 혼합 전이 금속 산화물을 이용하여 전기화학 셀을 제조하는 경우 양호한 순환 안정성을 발휘한다.
- [0134] 본 발명의 전극의 제조 절차는 우선 혼합 전이 금속 산화물을 전극 물질로 가공하는 것일 수 있다.

- [0135] 전극 물질은, 혼합 전이 금속 산화물 이외에, 추가로 전기 전도성 다형체의 탄소, 예를 들어 카본 블랙, 그라파이트, 그래핀, 탄소 나노튜브 또는 활성탄 형태의 탄소를 포함한다.
- [0136] 전극 물질은 추가로 하나 이상의 결합제, 예를 들어 중합체성 결합제를 포함할 수 있다.
- [0137] 적합한 결합제는 바람직하게는 유기 (공)중합체로부터 선택된다. 적합한 (공)중합체, 즉 단독중합체 또는 공중합체는 예컨대 음이온성, 촉매적 또는 자유-라디칼 (공)중합에 의해 수득될 수 있는 (공)중합체, 특히 폴리에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리부타디엔, 폴리스티렌, 및 에틸렌, 프로필렌, 스티렌, (메트)아크릴로니트릴 및 1,3-부타디엔으로부터 선택된 2 개 이상의 공단량체들의 공중합체로부터 선택될 수 있다. 폴리프로필렌이 또한 적합하다. 폴리이소프렌 및 폴리아크릴레이트가 추가로 적합하다. 폴리아크릴로니트릴이 특히 바람직하다.
- [0138] 폴리아크릴로니트릴은 본 발명의 맥락에서 폴리아크릴로니트릴 단독중합체 뿐만 아니라 아크릴로니트릴과 1,3-부타디엔 또는 스티렌과의 공중합체도 의미하는 것으로 이해된다.
- [0139] 본 발명의 맥락에서, 폴리에틸렌은 호모폴리에틸렌 뿐만 아니라 50 몰% 이상의 공중합된 형태의 에틸렌 및 50 몰% 이하의 하나 이상의 추가의 공단량체, 예컨대 α -올레핀, 예컨대 프로필렌, 부틸렌 (1-부텐), 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센, 1-펜텐, 및 또한 이소부텐, 비닐방향족, 예컨대 스티렌, 및 또한 (메트)아크릴산, 비닐아세테이트, 비닐 프로피오네이트, (메트)아크릴산의 C₁-C₁₀-알킬 에스테르, 특히 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 및 또한 말레산, 말레산 무수물 및 이타콘산 무수물을 포함하는 에틸렌의 공중합체도 의미하는 것으로 이해된다. 폴리에틸렌은 HDPE 또는 LDPE 일 수 있다.
- [0140] 본 발명의 맥락에서, 폴리프로필렌은 호모폴리프로필렌 뿐만 아니라 50 몰% 이상의 공중합된 형태의 프로필렌 및 50% 이하의 하나 이상의 추가의 공단량체, 예컨대 에틸렌 및 α -올레핀, 예컨대 부틸렌, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센, 1-도데센 및 1-펜텐을 포함하는 프로필렌의 공중합체도 의미하는 것으로 이해된다. 폴리프로필렌은 바람직하게는 이소택틱성 또는 본질적으로 이소택틱성인 폴리프로필렌이다.
- [0141] 본 발명의 맥락에서, 폴리스티렌은 스티렌의 단독중합체 뿐만 아니라 아크릴로니트릴, 1,3-부타디엔, (메트)아크릴산, (메트)아크릴산의 C₁-C₁₀-알킬 에스테르, 디비닐벤젠, 특히 1,3-디비닐벤젠, 1,2-디페닐에틸렌 및 α -메틸스티렌과의 공중합체도 의미하는 것으로 이해된다.
- [0142] 또다른 바람직한 결합제는 폴리부타디엔이다.
- [0143] 다른 적합한 결합제는 폴리에틸렌 옥시드 (PEO), 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리이미드 및 폴리비닐알코올로부터 선택된다.
- [0144] 본 발명의 한 구현예에서, 결합제는 50 000 에서 1 000 000 g/mol 까지, 바람직하게는 500 000 g/mol 까지의 범위의 평균 분자량 M_w 를 갖는 (공)중합체로부터 선택된다.
- [0145] 결합제는 가교 또는 미가교 (공)중합체일 수 있다.
- [0146] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 결합제는 할로겐화 (공)중합체, 특히 불화 (공)중합체로부터 선택된다. 할로겐화 및 불화 (공)중합체는 공중합된 형태의 각각 분자 1 개 당 1 개 이상의 할로겐 원자 및 1 개 이상의 불소 원자, 바람직하게는 각각 분자 1 개 당 2 개 이상의 할로겐 원자 및 2 개 이상의 불소 원자를 갖는 하나 이상의 (공)단량체를 포함하는 (공)중합체를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0147] 그 예는 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (PVdF-HFP), 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체 및 에틸렌-클로로플루오로에틸렌 공중합체이다.
- [0148] 적합한 결합제는 특히 폴리비닐 알코올 및 할로겐화 (공)중합체, 예컨대 폴리비닐 클로라이드 또는 폴리비닐리덴 클로라이드, 특히 불화 (공)중합체, 예컨대 폴리비닐 플루오라이드 및 특히 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리테트라플루오로에틸렌이다.
- [0149] 전기 전도성 탄소질 물질은 예컨대 그라파이트, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 또는 전술한 물질 중 2 종

이상의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 전기 전도성 탄소질 물질은 또한 간략히 탄소 (B) 라고 칭할 수 있다.

- [0150] 본 발명의 한 구현예에서, 전기 전도성 탄소질 물질은 카본 블랙이다. 카본 블랙은 예컨대 램프 블랙, 펄스 블랙, 플레이 블랙, 썬덜 블랙, 아세틸렌 블랙 및 인더스트리얼 블랙으로부터 선택될 수 있다. 카본 블랙은 불순물, 예컨대 탄화수소, 특히 방향족 탄화수소, 또는 산소-함유 화합물 또는 산소-함유 기, 예컨대 OH 기를 포함할 수 있다. 또한, 카본 블랙에는 황- 또는 철-함유 불순물이 존재할 수 있다.
- [0151] 한 변형예에서, 전기 전도성 탄소질 물질은 부분 산화 카본 블랙이다.
- [0152] 본 발명의 한 구현예에서, 전기 전도성 탄소질 물질은 탄소 나노튜브를 포함한다. 탄소 나노튜브 (간략히 CNT), 예컨대 단층 탄소 나노튜브 (SW CNT) 및 바람직하게는 다층 탄소 나노튜브 (MW CNT) 가 자체 공지되어 있다. 그의 제조 방법 및 일부 특성들은 예컨대 A. Jess et al. 에 의한 *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, 78, 94 - 100 에 기재되어 있다.
- [0153] 본 발명의 한 구현예에서, 탄소 나노튜브는 0.4 내지 50 nm, 바람직하게는 1 내지 25 nm 범위의 직경을 가진다.
- [0154] 본 발명의 한 구현예에서, 탄소 나노튜브는 10 nm 내지 1 mm, 바람직하게는 100 nm 내지 500 nm 범위의 길이를 가진다.
- [0155] 탄소 나노튜브는 자체 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 휘발성 탄소질 화합물, 예컨대 메탄 또는 일산화탄소, 아세틸렌 또는 에틸렌, 또는 휘발성 탄소질 화합물의 혼합물, 예컨대 합성 가스는 하나 이상의 환원제, 예컨대 수소 및/또는 추가의 기체, 예컨대 질소의 존재 하에서 분해될 수 있다. 또다른 적합한 기체 혼합물은 일산화탄소와 에틸렌의 혼합물이다. 적합한 분해 온도는 예컨대 400 내지 1000 °C, 바람직하게는 500 내지 800 °C 범위 내에 있다. 적합한 분해 압력 조건은 예컨대 표준압에서 100 bar 까지, 바람직하게는 10 bar 까지의 범위이다.
- [0156] 단층 또는 다층 탄소 나노튜브는 예컨대 분해 촉매의 존재 또는 부재 하에서, 광 아크 (arc) 에서의 탄소질 화합물의 분해에 의해 수득될 수 있다.
- [0157] 한 구현예에서, 휘발성 또는 비휘발성 탄소질 화합물의 분해는 분해 촉매, 예컨대 Fe, Co 또는 바람직하게는 Ni 의 존재 하에서 수행된다.
- [0158] 그래핀은 본 발명의 맥락에서 거의 이상적으로 또는 이상적으로 2 차원 육각형인 개개의 그래파이트 층에 준하는 구조의 탄소 결정을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0159] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명의 개질된 혼합 전이 금속 산화물 및 전기 전도성 탄소질 물질의 중량비는 200:1 내지 5:1, 바람직하게는 100:1 내지 10:1 범위이다.
- [0160] 본 발명의 추가의 양태는 상기와 같이 제조한 하나 이상의 혼합 전이 금속 산화물, 하나 이상의 전기 전도성 탄소질 물질 및 하나 이상의 결합체를 포함하는 전극이다.
- [0161] 혼합 전이 금속 산화물 및 전기 전도성 탄소질 물질은 상기에서 기재하였다.
- [0162] 본 발명은 추가로 하나 이상의 본 발명의 전극을 이용하여 제조한 전기화학 셀을 제공한다. 본 발명은 추가로 하나 이상의 본 발명의 전극을 포함하는 전기화학 셀을 제공한다.
- [0163] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명에 따라 제조된 전극 물질은 하기를 포함한다:
- [0164] 60 내지 98 중량%, 바람직하게는 70 내지 96 중량% 의, 혼합 전이 금속 산화물,
- [0165] 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 2 내지 15 중량% 의, 결합체,
- [0166] 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2 내지 20 중량% 의, 전기 전도성 탄소질 물질.
- [0167] 본 발명의 전극의 기하학적 구조는 넓은 범위 내에서 선택될 수 있다. 본 발명의 전극은 얇은 필름으로, 예컨대 10 μm 내지 250 μm, 바람직하게는 20 내지 130 μm 범위의 두께를 갖는 필름으로 구성할 수 있다.
- [0168] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명의 전극은 호일, 예컨대 금속박, 특히 알루미늄박, 또는 중합체 필름, 예컨대 폴리에스테르 필름 (미처리 또는 실리코닐화될 수 있음) 을 포함한다.
- [0169] 본 발명은 추가로 전기화학 셀에서의 본 발명의 전극 물질 또는 본 발명의 전극의 용도를 제공한다. 본 발

명은 추가로 본 발명의 전극 물질 또는 본 발명의 전극을 이용한 전기화학 셀의 제조 방법을 제공한다. 본 발명은 추가로 하나 이상의 본 발명의 전극 물질 또는 하나 이상의 본 발명의 전극을 포함하는 전기화학 셀을 제공한다.

[0170] 본 발명의 전기화학 셀 내 본 발명의 전극은 정의상 캐소드로서 작용한다. 본 발명의 전기화학 셀은, 본 발명의 맥락에서 애노드로서 정의되고 예를 들어 탄소 애노드, 특히 그래파이트 애노드, 리튬 애노드, 규소 애노드 또는 리튬 티타네이트 애노드일 수 있는, 카운터전극을 포함한다.

[0171] 본 발명의 전기화학 셀은 예컨대 전지 또는 축전지일 수 있다.

[0172] 본 발명의 전기화학 셀은 애노드 및 본 발명의 전극 뿐만 아니라, 추가의 구성요소, 예컨대 전도성 염, 비수성 용매, 세퍼레이터, 아웃풋 전도체, 예컨대 금속 또는 합금으로 이루어진 것, 및 또한 케이블 커넥션 및 하우징을 포함할 수 있다.

[0173] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명의 전기 셀은 실온에서 액체 또는 고체일 수 있는 하나 이상의 비수성 용매, 바람직하게는 중합체, 고리형 및 비고리형 에테르, 고리형 또는 비고리형 아세탈 및 고리형 및 비고리형 유기 카르보네이트로부터 선택되는 것을 포함한다.

[0174] 적합한 중합체의 예는 특히 폴리알킬렌 글리콜, 바람직하게는 폴리-C₁-C₄-알킬렌 글리콜 및 특히 폴리에틸렌 글리콜이다. 이들 폴리에틸렌 글리콜은 공중합된 형태의 하나 이상의 C₁-C₄-알킬렌 글리콜을 20 몰% 이하 포함할 수 있다. 폴리알킬렌 글리콜은 바람직하게는 메틸 또는 에틸에 의해 이중-캡핑된 폴리알킬렌 글리콜이다.

[0175] 적합한 폴리알킬렌 글리콜, 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량 M_w 는 400 g/mol 이상일 수 있다.

[0176] 적합한 폴리알킬렌 글리콜, 특히 적합한 폴리에틸렌 글리콜의 분자량 M_w 는 5 000 000 g/mol 이하, 바람직하게는 2 000 000 g/mol 이하일 수 있다.

[0177] 적합한 비고리형 에테르의 예는 예컨대 디소프로필 에테르, 디-n-부틸 에테르, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄이며, 1,2-디메톡시에탄이 바람직하다.

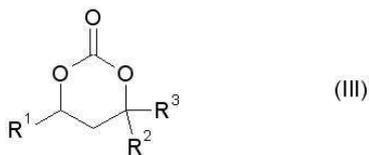
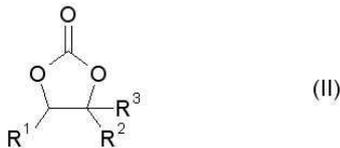
[0178] 적합한 고리형 에테르의 예는 테트라히드로푸란 및 1,4-디옥산이다.

[0179] 적합한 비고리형 아세탈의 예는 예컨대 디메톡시메탄, 디에톡시메탄, 1,1-디메톡시에탄 및 1,1-디에톡시에탄이다.

[0180] 적합한 고리형 아세탈의 예는 1,3-디옥산, 특히 1,3-디옥솔란이다.

[0181] 적합한 비고리형 유기 카르보네이트의 예는 디메틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트 및 디에틸 카르보네이트이다.

[0182] 적합한 고리형 유기 카르보네이트의 예는 일반식 (II) 및 (III) 의 화합물이다:



[0183]

[0184] (식 중, R¹, R² 및 R³ 은 동일 또는 상이할 수 있으며 수소 및 C₁-C₄-알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸 및 tert-부틸이며, 여기서 R² 및 R³ 은 바람직하게는 둘 모두 tert-부틸은 아니다).

- [0185] 특히 바람직한 구현예에서, R^1 은 메틸이고, R^2 및 R^3 은 각각 수소이거나, 또는 R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 수소이다.
- [0186] 또다른 바람직한 고리형 유기 카르보네이트는 식 (IV) 의 비닐렌 카르보네이트이다.



- [0187]
- [0188] 용매(들)은 바람직하게는 예컨대 무수 상태로 알려져 있는 것, 즉 칼 피셔 적정에 의해 측정가능한 1 ppm 내지 0.1 중량% 범위의 물 함량을 갖는 것이 사용된다.
- [0189] 본 발명의 전기화학 셀은 추가로 하나 이상의 전도성 염을 포함한다. 적합한 전도성 염은 특히 리튬 염이다. 적합한 리튬 염의 예는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiC(C_nF_{2n+1}SO_2)_3$, 리튬 이미드, 예컨대 $LiN(C_nF_{2n+1}SO_2)_2$ (여기서 n 은 1 내지 20 범위의 정수임), $LiN(SO_2F)_2$, Li_2SiF_6 , $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, 및 일반식 $(C_nF_{2n+1}SO_2)_tYLi$ (여기서 t 는 이하와 같이 정의됨):
- [0190] Y 가 산소 및 황으로부터 선택되는 경우, t = 1
- [0191] Y 가 질소 및 인으로부터 선택되는 경우, t = 2, 및
- [0192] Y 가 탄소 및 규소로부터 선택되는 경우, t = 3) 이다.
- [0193] 바람직한 전도성 염은 $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$ 로부터 선택되며, 특히 $LiPF_6$ 및 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 가 바람직하다.
- [0194] 본 발명의 한 구현예에서, 본 발명의 전기화학 셀은 전극을 기계적으로 분리시키는 하나 이상의 세퍼레이터를 포함한다. 적합한 세퍼레이터는 금속 리튬에 대하여 미반응성인 중합체 필름, 특히 다공성 중합체 필름이다. 특히 적합한 세퍼레이터용 물질은 폴리올레핀, 특히 필름 형태의 다공성 폴리에틸렌 및 필름 형태의 다공성 폴리프로필렌이다.
- [0195] 폴리올레핀으로 제조된 세퍼레이터, 특히 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌으로 제조된 세퍼레이터는 35 내지 45% 범위의 다공도를 가질 수 있다. 적합한 세공 직경은 예컨대 30 내지 500 nm 범위이다.
- [0196] 본 발명의 또다른 구현예에서, 무기 입자로 충전된 PET 부직포로부터의 세퍼레이터를 선택할 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 40 내지 55% 범위의 다공도를 가질 수 있다. 적합한 세공 직경은 예컨대 80 내지 750 nm 범위이다.
- [0197] 본 발명의 전기화학 셀은 추가로 임의의 원하는 형상, 예컨대 직육면체 또는 원통형 시트 형태를 가질 수 있는 하우징을 포함한다. 한 변형예에서, 사용된 하우징은 파우치로서 정밀 고안된 금속박이다.
- [0198] 본 발명의 전기화학 셀은 높은 전압을 전달하며 높은 에너지 밀도 및 양호한 안정성 면에서 주목할 만하다.
- [0199] 본 발명의 전기화학 셀은 예컨대 직렬 연결 또는 병렬 연결로 서로 조합될 수 있다. 직렬 연결이 바람직하다.
- [0200] 본 발명은 추가로 장치, 특히 이동 장치에서의 본 발명의 전기화학 셀의 용도를 제공한다. 이동 장치의 예는 차량, 예컨대 자동차, 자전거, 항공기, 또는 수상 운송장치, 예컨대 보트 또는 배이다. 기타 이동 장치의 예는 수동으로 움직이는 것, 예컨대 컴퓨터, 특히 랩탑, 전화기 또는 동력 공구, 예컨대 건축분야에서의 것, 특히 드릴, 배터리-구동 드릴 또는 배터리-구동 타카 (tacker) 이다.
- [0201] 유닛 내에서의 본 발명의 전기화학 셀의 사용은 재충전 이전보다 긴 실행 시간이라는 이점을 제공한다. 보다 낮은 에너지 밀도를 갖는 전기화학 셀에 의해 동등한 실행 시간을 달성하는 것이 요구된 경우라면, 보다 큰 중량이 전기화학 셀에 대해 수용되어야 한다.
- [0202] 본 발명을 작업 실시예에 의해 설명한다.
- [0203] 실시예 및 비교 시험은 총 용량 6 l 의 반응기 시스템에서 실시하였으며, 상기 반응기 시스템은 용량 5.7 l 의 교반 탱크, 및 조립체를 포함하여 용량 0.3 l 를 갖는, 펌핑 순환 시스템 내 용량 (내부 펌프 체적) 0.04 l 의

원심 펌프 형태의 조립체를 포함하였다.

- [0204] 조립체는 현탁액에 45 W 이하의 기계적 일을 전달할 수 있다. 조립체는 액체를 운반하고 1200 l/h 이하의 체적 유동을 유지할 수 있다. 교반 탱크에서, 30 W 의 기계적 교반기 출력이 측정되었다. 교반 탱크 내 평균 체류 시간은 10 시간이었다.
- [0205] 현탁액은 평균 18 초 (평균 체류 시간의 1/2000) 마다 조립체 내 기계적 응력에 노출된 것이 체적 유동 및 총 용량으로부터 산출되었다. 조립체 내 동력 입력은 1125 W/1 인 것으로 산출되었다. 조립체 내 현탁액의 체류 시간은 평균 120 ms (밀리초) 였다. 전체 시스템을 기준으로 한 기계력 입력은 12.5 W/1 이었다.
- [0206] 반응기 시스템에는 경사진 블레이드 교반기 및 배플이 구비되었다. 교반기 출력은 각 속도 및 토크로부터의 토크 측정치에 의해 전기 모터를 이용해 측정되었다. 또한, 반응기 시스템은 계량 펌프를 갖는 수개의 계량 유닛, 및 또한 반응 혼합물이 빼내어지는 오버플로우를 포함하였다.
- [0207] 이하의 용액이 사용되었다:
- [0208] 용액 A: 용액 1 kg 당 0.55 몰의 각각의 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간을 황산염으로서 포함함, 수중에 상응하는 수화물 복합체를 용해시킴으로써 제조.
- [0209] 용액 B: 용액 1 kg 당 4.4 몰의 NaOH 및 용액 1 kg 당 1.3 몰의 NH₃ 를 포함함. 물로 희석함으로써 50% NaOH 및 25% 암모니아 용액으로부터 제조.
- [0210] 용액 C: 용액 1 kg 당 4.4 몰의 NaOH 를 포함함.
- [0211] 계량 펌프를 이용하여 계량 첨가를 실시하였다.
- [0212] 1. 본 발명의 실시예 1
- [0213] 반응기 시스템을 40 l (STP)/h 의 질소 (표준 리터) 로 퍼징하였다. 그 후, 용액 A 와 B 를 반응기 시스템의 교반 탱크의 교반기 블레이드에 근접한 난류 구역에 일정 질량 유동 (각각 301 g/h 및 200 g/h) 으로 계량 펌프를 이용하여 계량해 넣었다. 조절 장치를 사용하여 용액 C 의 첨가에 의해 pH 를 11.3 에서 일정하게 유지시켰다. 현탁액이 형성되었다. 현탁액의 온도는 45 °C 로 조정되었다. pH 는 용액 C 의 첨가에 의해 11.3 로 조정되었다 (23 °C 에서 측정). 반응기 시스템 내 현탁액의 평균 체류 시간은 15 시간이었다. 3 일 후, 정상 상태가 획득되었다.
- [0214] 교반기 출력은 40 W 이고, 조립체 내 도입된 동력은 45 W 이었다. 조립체 내 유동 속도는 1200 l/h 이었다.
- [0215] 33:34:33 의 Ni:Co:Mn 몰비를 갖는 전이 금속 수산화물의 현탁액이 수득되었다. 오버플로우로부터 수득된 전이 금속 수산화물 현탁액을 흡입 여과기를 통해 여과하였고; 여과케이크를 물, 3 중량% 의 NaOH 및 다시 물로 세정하고, 12 시간 동안 105 °C 에서 건조하였다. 이렇게 수득가능한 본 발명의 전이 금속 수산화물 TM.1 (21.2% Ni; 22.1% Co; 20.3% Mn; 식 Ni_{0.33}Co_{0.34}Mn_{0.33}(OH)_{1.17}O_{0.83}(SO₄)_{0.003}) 을 체질하고 (메쉬 크기 50 μm), 충전 밀도를 측정하였다.
- [0216] 전극 물질 내 충전 밀도를 측정하기 위해, 전이 금속 수산화물 TM.1 의 일부를 리튬 카르보네이트와 혼합하고 900 °C 에서 열 처리하였다. 이를 위해, 41.18 g 의 리튬 카르보네이트 (99.6% Li₂CO₃, 체질됨, 100% < 50 μm) 를 90.35 g 의 전이 금속 수산화물 TM.1 과 볼 밀에서 혼합하고, 그 혼합물을 도가니로 옮기고, 머플 퍼니스에서 소성하였다 (107 분 동안 350 °C 로 가열, 4 시간 동안 유지, 107 분 동안 675 °C 로 가열, 4 시간 동안 유지, 75 분 동안 900 °C 로 가열, 6 시간 동안 유지; 그 후 퍼니스 내에서 실온으로 냉각). 생성된 물질을 < 32 μm 로 체질하고, 충전 밀도를 측정하였다.
- [0217] 2. 비교 실시예 C-2
- [0218] 조립체 및 펌핑 순환 시스템을 밀폐시킨 것 이외에는, 절차는 1. 에 기재된 바와 같았다.
- [0219] 33:34:33 의 Ni:Co:Mn 몰비를 갖는 전이 금속 수산화물의 현탁액이 수득되었다. 오버플로우로부터 수득된 전이 금속 수산화물 현탁액을 흡입 여과기를 통해 여과하였고; 여과케이크를 물, 3 중량% 의 NaOH 및 다시 물로 세정하고, 12 시간 동안 105 °C 에서 건조하였다. 이렇게 수득가능한 전이 금속 수산화물 C-TM.2 (22.2% Ni; 22.2% Co; 20.0% Mn) 를 체질하고 (메쉬 크기 50 μm), 충전 밀도를 측정하였다.
- [0220] 전극 물질 (캐소드 물질) 내 충전 밀도를 측정하기 위해, 전이 금속 수산화물 C-TM.2 의 일부를 리튬 카르보네

이트와 혼합하고 900 °C 에서 열 처리하였다. 이를 위해, 41.26 g 의 리튬 카르보네이트 (99.4% Li₂CO₃, 체질됨, 100% < 50 μm) 를 89.23 g 의 전이 금속 수산화물 C-TM.2 와 볼 밀에서 혼합하고, 그 혼합물을 도가니로 옮기고, 소성하였다 (107 분 동안 350 °C 로 가열, 4 시간 동안 유지, 107 분 동안 675 °C 로 가열, 4 시간 동안 유지, 75 분 동안 900 °C 로 가열, 6 시간 동안 유지; 그 후 퍼니스 내에서 실온으로 냉각). 생성된 물질을 < 32 μm 로 체질하고, 충전 밀도를 측정하였다.

[0221] 3. 비교 실시예 C-3

[0222] 용량 0.015 l 의 보다 작은 조립체를 선택한 것 이외에는, 절차는 1. 에 기재된 바와 같았다. 조립체 내 유동 속도는 300 l/h 이었다. 그 결과, 단지 8 W/53 W, 즉 15% 의 기계력만이, 즉 보다 높은 동력 밀도로 구획에 도입되었다.

[0223] 33:34:33 의 Ni:Co:Mn 몰비를 갖는 전이 금속 수산화물의 현탁액이 수득되었다. 오버플로우로부터 수득된 전이 금속 수산화물 현탁액을 흡입 여과기를 통해 여과하였고; 여과케이크를 물, 3 중량% 의 NaOH 및 다시 물로 세정하고, 12 시간 동안 105 °C 에서 건조하였다. 이렇게 수득가능한 전이 금속 수산화물 C-TM.3 (21.6% Ni; 22.1% Co; 19.8% Mn; 식 Ni_{0.33}Co_{0.34}Mn_{0.33}(OH)_{1.14}O_{0.86}(SO₄)_{0.003}) 을 체질하고 (메쉬 크기 50 μm), 충전 밀도를 측정하였다.

[0224] 전극 물질 (캐소드 물질) 내 충전 밀도를 측정하기 위해, 전이 금속 수산화물 C-TM.3 의 일부를 리튬 카르보네이트와 혼합하고 900 °C 에서 열 처리하였다. 이를 위해, 41.26 g 의 리튬 카르보네이트 (99.4% Li₂CO₃, 체질됨, 100% < 50 μm) 를 90.64 g 의 전이 금속 수산화물 C-TM.3 과 볼 밀에서 혼합하고, 그 혼합물을 도가니로 옮기고, 소성하였다 (107 분 동안 350 °C 로 가열, 4 시간 동안 유지, 107 분 동안 675 °C 로 가열, 4 시간 동안 유지, 75 분 동안 900 °C 로 가열, 6 시간 동안 유지; 그 후 퍼니스 내에서 실온으로 냉각). 생성된 물질을 < 32 μm 로 체질하고, 충전 밀도를 측정하였다.

표 1

[0225]

예	교반 탱크 교반기 출력 (W)	조립체 출 력 (W)	조립체 동력 밀 도 (W/l)	수산화물의 TD (kg/l)	수산화물의 (D50) (μm)	혼합 산화물 의 TD (kg/l)	혼합 산화물 의 (D50) (μm)
TM.1	40	45	1071	2.26	7.5	2.34	7.7
C-TM.2	39	--	--	2.02	6.9	2.14	7.6
C-TM.3	45	8	544	2.05	7.2	2.01	8.2

TD: 충전 밀도, Engelsmann, Ludwigshafen 으로부터의 STAV II 탭핑 용적계로 측정, 2000 탭