



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월09일
(11) 등록번호 10-1306532
(24) 등록일자 2013년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2008-7005942
(22) 출원일자(국제) 2006년08월08일
심사청구일자 2011년04월20일
(85) 번역문제출일자 2008년03월11일
(65) 공개번호 10-2008-0043347
(43) 공개일자 2008년05월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/007816
(87) 국제공개번호 WO 2007/019986
국제공개일자 2007년02월22일
(30) 우선권주장
10 2005 038 158.8 2005년08월12일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
WO2004092073 A1
WO2004040677 A1
US20020053663 A1

(73) 특허권자
토다 고교 유럽 게엠베하
독일 40210 뒤셀도르프 마리엔스트라쎄 32
(72) 발명자
알브레흐트, 스벤
독일 38642 고슬라 분즐라우어 베크 5
크루프트, 미하엘
캐나다 엔0엔 1씨0 온타리오 브라이즈 그로브 올드레이크쇼어로드 2441
말쿠스, 슈테판
독일 38640 고슬라 배커슈트라쎄 3
(74) 대리인
박보현, 김성완, 장수길

전체 청구항 수 : 총 35 항

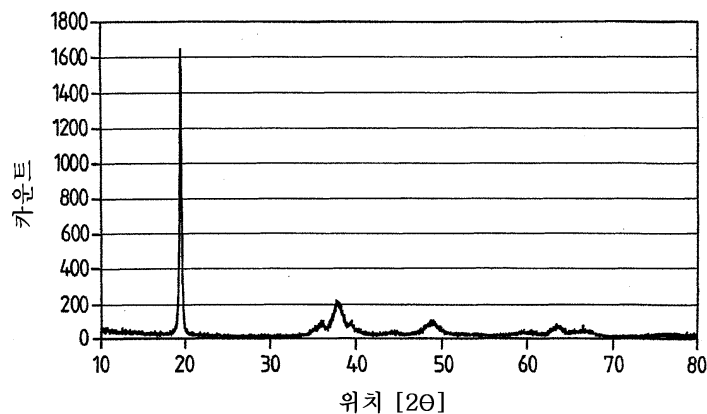
심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 무기 화합물

(57) 요약

본 발명은 $Ni_bM1_cM2_d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물에 관한 것이다(상기 식 중, M1은 Fe, Co, Mg, Zn, Cu 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 원소를 나타내고, M2는 Mn, Al, B, Ca, Cr 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터의 하나 이상의 원소를 나타내고, $b=0.8$, $c=0.5$, $d=0.5$ 이고, x 는 0.1과 0.8 사이의 수이고, y 는 1.2와 1.9 사이의 수이며, $x+y$ 의 합은 2임). 본 발명은 또한, 본 발명 화합물의 제조 방법, 및 2차 리튬 전지용 캐소드 물질을 제조하기 위한 전구체로서의 그의 용도에 관한 것이다.

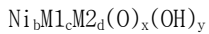
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식의 화합물.



식 중,

M1은 Fe, Co, Mg, Zn, Cu 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 나타내고,

M2는 Mn, Al, B, Ca, Cr 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 나타내고,

$$b \leq 0.8,$$

$$c \leq 0.5,$$

$$d \leq 0.5 \text{이고,}$$

x는 0.1과 0.8 사이의 수이고,

y는 1.2와 1.9 사이의 수이며, x+y는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

$$0.3 \leq b \leq 0.6,$$

$$0.1 \leq c \leq 0.4,$$

$$0.1 \leq d \leq 0.4 \text{인 화합물.}$$

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

x는 0.2와 0.7 사이의 수이고,

y는 1.3과 1.8 사이의 수이며, x+y는 2인 화합물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

x는 0.3과 0.6 사이의 수이고,

y는 1.4와 1.7 사이의 수인 화합물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 감마-옥시수산화물 구조를 전혀 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 알파-수산화물 구조를 전혀 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 나트륨 함량이 2,000 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 나트륨 함량이 1,000 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 따른 화합물을 포함하는 분말.

청구항 10

제9항에 있어서, ASTM B 527에 따라 측정한 탭 밀도가 1.7 g/cm^3 초과인 것을 특징으로 하는 분말.

청구항 11

제9항에 있어서, ASTM B 527에 따라 측정한 탭 밀도가 1.9 g/cm^3 초과인 것을 특징으로 하는 분말.

청구항 12

제9항에 있어서, ASTM B 822에 따라 측정한 평균 입자 크기가 2 내지 $30 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 분말.

청구항 13

제9항에 있어서, ASTM B 822에 따라 측정한 평균 입자 크기가 3 내지 $15 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 분말.

청구항 14

제9항에 있어서, 분말 입자들이 구형 형상인 것을 특징으로 하는 분말.

청구항 15

제9항에 있어서, 분말 입자들의 형상 계수가 0.7 초과인 것을 특징으로 하는 분말.

청구항 16

제9항에 있어서, 분말 입자들의 형상 계수가 0.9 초과인 것을 특징으로 하는 분말.

청구항 17

제9항에 있어서, 하기 수학적 식 1에 따라 정의된 입자 크기의 정규 분포 폭이 1.8 미만인 분말.

<수학적 식 1>

$$\frac{D90-D10}{D50}$$

식 중, D는 분말 입자들의 직경을 나타낸다.

청구항 18

제9항에 있어서, 하기 수학적 식 1에 따라 정의된 입자 크기의 정규 분포 폭이 1.2 미만인 분말.

<수학적 식 1>

$$\frac{D90-D10}{D50}$$

식 중, D는 분말 입자들의 직경을 나타낸다.

청구항 19

- 해당 금속 염 용액으로부터 구형 혼합 금속 수산화물을 공침시키는 단계,
- 현탁액 중에서 산화제를 사용하여 침전 생성물(혼합 금속 수산화물)을 부분 산화시키는 단계,
- 공침되고 부분 산화된 혼합 금속 수산화물을 현탁액으로부터 분리하는 단계, 및
- 부분 산화된 혼합 금속 수산화물을 세척하고 건조시키는 단계

를 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 화합물의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 화합물이 부분 산화된 혼합 금속 수산화물인 제조 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

제19항에 있어서, 산화제가 공기, 산소, 과산화수소, 퍼옥시이황산나트륨, 퍼옥시이황산칼륨 및/또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 산화제인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 23

제19항에 있어서, 부분 산화시 현탁액의 반응 온도가 25 내지 65℃인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 24

제19항에 있어서, 부분 산화시 현탁액의 반응 온도가 30 내지 60℃인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 25

제19항에 있어서, 현탁액의 pH가 7 내지 13인 제조 방법.

청구항 26

제19항에 있어서, 현탁액의 pH가 8 내지 12인 제조 방법.

청구항 27

제19항에 있어서, 공침된 혼합 수산화물의 부분 산화를 1 내지 10시간 지속하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 28

제19항에 있어서, 공침된 혼합 수산화물의 부분 산화를 2 내지 8시간 지속하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 29

제19항에 있어서, 공침된 혼합 수산화물의 부분 산화를 4 내지 6시간 지속하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 30

- 제1항 또는 제2항에 따른 화합물과 리튬 함유 성분을 혼합하는 단계, 및

- 상기 혼합물을 소성하고 체질하는 단계

를 포함하는 2차 전지의 양극용 활성 물질의 제조 방법.

청구항 31

제30항에 있어서,

- 상기 화합물의 분말을 제공하는 단계, 및

- 상기 분말을 화학식 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M1}_c\text{M2}_d(\text{O})_2$ (식 중, M1은 Fe, Co, Mg, Zn, Cu 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 나타내고/거나, M2는 Mn, Al, B, Ca, Cr 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 나타냄)의 화합물로 변환시키는 단계를 포함하며, 상기 변환 단계는 2차 입자들의 형상 및/또는 입자 크기 분포를 유지하면서 수행되는 것을 특징으로 하는, 2차 전지의 양극용 활성 물질의 제조 방법.

청구항 32

삭제

청구항 33

제30항에 있어서, 리튬 함유 성분이 탄산리튬, 수산화리튬, 질산리튬 및/또는 이들의 혼합물인 제조 방법.

청구항 34

제30항에 있어서, 소성 온도가 600℃ 초과인 제조 방법.

청구항 35

제30항에 있어서, 소성 온도가 700℃ 초과인 제조 방법.

청구항 36

- a. 해당 금속 염 용액으로부터 구형 혼합 금속 수산화물을 공침시키는 단계,
 - b. 공침된 혼합 금속 수산화물을 현탁액으로부터 분리하는 단계,
 - c. 혼합 금속 수산화물을 세척하는 단계, 및
 - d. 3시간 이상 동안 80℃를 초과하는 온도에서 산소 함유 대기 하에 혼합 금속 수산화물을 건조시키면서 동시에 부분 산화시키는 단계
- 를 포함하는, 제1항 또는 제2항에 따른 화합물의 제조 방법.

청구항 37

제1항 또는 제2항에 따른 화합물을 전구체로서 사용하여 제조된 리튬 2차 전지용 캐소드 물질.

명 세 서**기술분야**

[0001] 본 발명은 화학식 $\text{Ni}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{d}(\text{O})_x(\text{OH})_y$ 의 화합물, 그의 제조 방법 및 리튬 2차 전지용 캐소드 물질을 제조하기 위한 전구체로서의 그의 용도에 관한 것이다.

[0002] 휴대용 무선 전기 장비가 널리 사용되고 있다. 이러한 휴대용 전기 장비가 점점 더 소형화되어 가고 있기 때문에 그러한 용품의 에너지원으로 작용하는 보다 작고 보다 가벼우면서도 에너지밀도가 높은 2차 전지에 대한 필요가 최근 급속도로 높아지고 있다. 비수성 전해액을 갖는 리튬 2차 전지가 바람직한 특성들을 갖는다.

[0003] 이러한 유형의 2차 전지는 활성 물질이 가역적으로 리튬 이온을 봉입하고 방출할 수 있는 양극에 의해 구별된다.

[0004] 각각 리튬 및 하나 이상의 전이금속을 포함하는 복합 산화물이 그러한 2차 전지의 양극에 적합한 활성 물질로 알려져 있다. 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 가 있다. 하지만, 이러한 물질들은 여러 가지 문제점들을 갖고 있다. 여전히 현재 리튬 2차 전지에서 가장 흔하게 사용되고 있는 LiCoO_2 는 코발트 가격이 매우 높다는 문제점을 갖는다. 니켈은 코발트보다 실제로 더 저렴하지만, 니켈 함유량이 높은 활성 물질은 2차 전지에 사용되면 전지의 열 안정성 효과가 부적합하다는 문제점이 있다.

[0005] 언급한 물질들 중에는, 충전/방전 용량, 전기화학 주기 도중의 저항, 온도 신뢰성 및 비용 측면이 동시에 만족되는 리튬 2차 전지를 위한 활성 물질이 아직 존재하지 않는다.

배경 기술

[0006] JP 10-27611은 리튬 혼합 금속 산화물의 합성을 위한 전구체로서 적어도 이금속성인 혼합 수산화물을 사용하여 전기화학 특성을 개선시키는 것을 제안하였다. 니켈 및 코발트 원소 뿐 아니라, 특히 알루미늄 및 망간 원소가 혼합 금속 수산화물의 공침을 위한 제3 금속성 성분으로서 이러한 맥락 중에 언급되었다. 도핑 원소(니켈을 제

외한 금속성 성분)의 양은 전체 금속량의 10-30 몰%로 추천되었다. 이들 금속성 도핑 성분들의 양이 10 몰% 미만인 경우 이러한 활성 물질을 갖는 전지는 주기 안정성이 부적합한 반면, 30 몰% 초과량에서는 구형 입자 형상이 전구체 중에서 유지되기 어렵다.

[0007] US 2002/0053663 A1 및 US 2003/0059490 A1은 리튬, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 복합 산화물을 제안하였다. 이러한 맥락에서, 니켈, 코발트 및 망간의 공침된 혼합 수산화물은 나중의 혼합 산화물을 위한 출발 물질을 형성한다. 리튬 혼합 금속 산화물 중 코발트 및 망간 원소를 도핑함으로써 2차 전지의 전기화학적 충전/방전 특성과 고온 안정성이 모두 개선되는 것으로 설명되어 있다. 이러한 목적을 달성하기 위해서는, JP 10-27611에 언급된 화합물들에 비해 보다 높은 농도의 코발트와 망간이 요구된다. US 2002/0053663 A1에서 언급된 코발트와 망간의 상한은 각각의 경우에 있어서, 금속성 전이 원소들의 총량을 기준으로 33 몰%이다.

[0008] US 2002/0053663 A1에 따르면, 혼합 금속 산화물에 적합한 전구체를 제조하는 것은 현재까지 매우 어려운 일이다. 특히, 분말의 탭 밀도에 관한 요건들을 충족시키는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 혼합 금속 수산화물의 공침은 성공적이지 못했다. 혼합 금속 산화물의 경우, 높은 탭 밀도를 특징으로 하는 것이 매우 중요한데, 이는 높은 탭 밀도가 전지의 부피 에너지 밀도의 증가를 가능케 하기 때문이다. 이러한 맥락에서, 공침된 혼합 금속 수산화물의 탭 밀도는 리튬 혼합 금속 산화물의 결과적인 탭 밀도에 직접적인 영향을 미친다. US 2002/0053663 A1에서, 니켈, 코발트 및 망간을 포함하고 1.5 g/cm^3 이상의 높은 탭 밀도를 갖는 혼합 수산화물은 불활성 기체 대기 중에서 일어나는 혼합 수산화물의 침전 공정에 의해, 또는 생성 현탁액 중에 존재하는 환원제에 의해 성공적으로 합성된다. 침전 반응 동안의 격렬한 교반에 의해 Co(II) 및 망간(II) 원소의 부분 산화가 공기 봉입에 의해 일어나는데, 이로 인해 공침된 혼합 수산화물에 대한 탭 밀도가 감소하는 것으로 추정된다. US 2002/0053663 A1에서는 입자들 사이의 마모 작용을 일으킬 수 있도록 높은 교반 속도를 추천하였다. 마모와 입자 성장 사이의 상호 작용은 구형 입자의 생성을 보증한다고 할 수 있다. 그러므로, 의도적인 마모로 인해 2차 입자들의 평균 입자 크기가 제한된다는 것은 자명하다.

[0009] US 2003/0054251 A1은 리튬 2차 전지용 활성 물질로서의 니켈과 망간을 함유하는 혼합 산화물을 합성하기 위한 최적화된 공정 경로를 설명하고 있다. 이 발명의 주된 목적은 소위 건조 전구체를 얻기 위해, 실제 오븐 공정 전에, 즉 리튬 혼합 금속 산화물로의 변환 전에 300-500°C에서, 공침된 혼합 수산화물(예를 들어, Ni, Co, Mn 포함)을 열 처리하는 것이다. 리튬 성분은 그 후 상기 건조 전구체에 첨가되고, 혼합물은 소성에 의해 혼합 금속 산화물로 변환된다. 설명된 건조된 전구체가 비건조된 혼합 수산화물 대신에 사용된다면, US 2003/0054251 A1에 따르면, 비건조된 혼합 수산화물이 사용되는 물질의 경우보다 더 높은 생성물 일관성을 특징으로 하는 최종 생성물이 얻어진다. 물질로부터의 생성물의 일관성은, 각각의 경우에 각 물질을 갖는 20개의 전지를 제조하고, 이들 20개의 전지들에 대한 3번째 전기화학 주기와 300번째 전기화학 주기 사이의 용량 감소량의 차이를 평가함으로써 측정되었다.

[0010] 하지만, "전구체 건조"의 추가 열적 단계 및 더 저렴한 탄산리튬 대신에 수산화리튬을 사용하는 것은 공정을 복잡하고도 고비용으로 만든다.

[0011] WO 2004/092073 A1은 또한, 리튬 혼합 금속 산화물을 합성하기 위한 혼합 금속 전구체에 관한 것이다. US 2003/0054251 A1에서와 같이, 이러한 화합물 군을 합성하기 위한 이상적인 전구체가 본원에서 탐구된다. 이러한 맥락에서, 특히 US 2003/0054251 A1이 선행문헌으로 언급된다. US 2003/0054251에서 설명된 바와 같이, 전구체의 열 처리는 매우 복잡하고, 후속적인 LiOH 사용은 Li_2CO_3 에 비해 매우 고비용이기 때문에, 공침된 Ni-Co-Mn 수산화물을 산화시켜 Ni-Co-Mn 옥시수산화물을 제공하는 것이 본원에서 별법으로 제안된다.

[0012] 산화는 용존 공기, 차아염소산나트륨, 과산화수소 용액, 퍼옥소이황산칼륨 또는 브롬과 같은 산화제를 사용하여 수행한다.

[0013] 제공되는 실시예에 있어서, 놀랍게도 매우 복잡한 공정이 마찬가지로 사용된다. 니켈-코발트-망간 수산화물을 공침시킨 후, 먼저 여과를 수행하고, 그 후 정제된 혼합 금속 수산화물을 얻기 위해 필터 상에서 잔류물을 세척한다. 그 후, 금속 수산화물을 산화제를 함유하는 수용액 중에 다시 현탁시키고, 특정 온도에서 특정 시간 동안 산화시켜 니켈-코발트-망간 옥시수산화물을 얻는다. 그 후, 얻어진 생성물을 다시 여과하고 세척한다.

[0014] 첫 번째 세척은 혼합 수산화물을 후속적으로 산화하는 동안 베타-NiOOH 상 뿐 아니라 감마-NiOOH 상이 또한 추가적으로 형성될 위험이 있기 때문에 수행되는 것이라고 추정할 수 있다. 이 상은, Na^+ 등과 같은 외부 이온의 봉입을 촉진하는 층간 팽창 때문에 베타-NiOOH 상에 비해 부피가 상당히 팽창해 있다. 층간 팽창은 문헌 [J. Power Sources, 8 (1982), 229]로부터 이미 공지되어 있다. WO 2004/092073 A1에 제안되어 있는 바와 같이,

혼합 수산화물을 세척하고, 후속적으로 외부 이온의 농도가 낮은 수 상 중에 현탁시켜야만, 외부 이온들이 결정 격자 구조 내로 심각하게 혼입되는 것을 피할 수 있다. Na^+ 와 같은 외부 이온들은 혼합 금속 수산화물을 리튬 혼합 금속 산화물로 추가로 변환시키는 동안 다시 결정 격자 구조 밖으로 용해되어 나가지 않기 때문에, 최종 생성물 중에서 불순물이 된다. 특히, 얻어지는 리튬 층들 내로 혼입되는 경우, Na^+ 불순물은 리튬의 확산을 심각하게 방해할 수 있기 때문에 전지 중 물질의 거동을 심각하게 손상시킬 수 있다.

[0015] WO 2004/092073 A1의 실시예 1의 금속들의 평균 원자가는 2.97로 설명되어 있으며, Mn^{2+} 가 Ni^{2+} 보다 산화시키기가 훨씬 용이하다고 알려져 있기 때문에, Mn이 원자가 4로 부분 산화되었고, 그에 따라 비화학량론적 양의 감마-NiOOH를 국지적으로 형성시켰다고 추정된다.

[0016] US 2002/0053663 A1은 공침된 니켈-코발트-망간 수산화물을 개시하고 있으며, 높은 탭 밀도를 갖는 공침된 니켈-코발트-망간 수산화물을 합성할 수 있다는 점을 강조하고 있다. 상기 수산화물은 리튬 혼합 금속 산화물에 대한 전구체로서 작용하며, 이어서 리튬 2차 전지 중 활성 물질로서 사용된다. 결국, 리튬 혼합 금속 산화물의 탭 밀도는 매우 중요하며, 전구체의 탭 밀도에 의해 매우 지대한 영향을 받는다. 하지만, 탭 밀도와 더불어, 리튬 혼합 금속 산화물에 대한 전구체로서의 혼합 수산화물의 다른 중요한 파라미터들이 다루어지지 않았다.

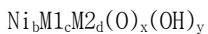
[0017] US 2003/0054251 A1은 명시적으로, 입자 형상 및 결정도가 탄산칼슘에 비해 Li 성분으로 보다 잘 조절될 수 있기 때문에 수산화리튬을 이러한 Li 성분으로 사용하는 것이 유리하다고 지적하고 있다.

[0018] WO 2004/092073 A1에서는, 상기 문제점으로부터 결론을 이끌어 냈으며, 선행기술에서 전구체로서 작용하는 혼합 수산화물을 리튬 혼합 금속 산화물을 합성하기 위한 전구체로 사용하기 전에 옥시 수산화물로 산화시켰다. 하지만, 이러한 맥락에서는, 실시예에 따르면 2번의 여과와 2번의 세척을 포함하는 매우 복잡한 합성 경로가 행해지게 된다.

발명의 상세한 설명

[0019] 그러므로, 본 발명의 목적은 감마-옥시수산화물 구조 및/또는 알파-수산화물 구조를 전혀 함유하지 않고, 높은 탭 밀도를 특징으로 하고, 나트륨 함량이 낮으며, 고품질의 리튬 혼합 금속 화합물의 합성을 가능케 하는, 리튬 2차 전지용 캐소드 물질을 제조하기 위한 전구체로서의 혼합 금속 화합물을 제공하는 것이다. 본 발명의 목적은 또한, 부분 산화된 혼합 금속 수산화물을 제조하기 위한 경제적인 방법을 제공하는 것이다.

[0020] 이러한 목적은 하기 화학식의 화합물에 의해 달성된다.



[0022] 식 중,

[0023] M1은 Fe, Co, Mg, Zn, Cu 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 나타내고,

[0024] M2는 Mn, Al, B, Ca, Cr 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 나타내고,

[0025] $b \leq 0.8$,

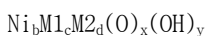
[0026] $c \leq 0.5$,

[0027] $d \leq 0.5$ 이고,

[0028] x는 0.1과 0.8 사이의 수이고,

[0029] y는 1.2와 1.9 사이의 수이며, x+y는 2이다.

[0030] 유리한 화합물은 하기 화학식의 화합물이다.



[0032] 식 중,

[0033] $0.3 \leq b \leq 0.6$,

[0034] $0.1 \leq c \leq 0.4$,

- [0035] $0.1 \leq d \leq 0.4$ 이고/거나 x 는 0.2와 0.7 사이의 수이고,
 [0036] y 는 1.3과 1.8 사이의 수이며, $x+y$ 는 2이다. b , c 및 d 의 합은 바람직하게는 1이다.
 [0037] 특히 바람직한 화합물은 하기 화학식의 화합물이다.
 [0038] $Ni_bM1_cM2_d(O)_x(OH)_y$

[0039] 식 중, x 는 0.3과 0.6 사이의 수이고, y 는 1.4와 1.7 사이의 수이다.

[0040] 본 발명의 일부인 화합물들이 하기 표 1 내지 17에 열거되어 있다. 개별 화합물들은 표의 번호와 그 뒤의 변수 $M1$, $M2$, b 및 c 의 조합 번호(표 1에 표시됨)로 지정된다. 예를 들어, 화합물 14.022는 표 14에 설명된 화합물이고, 여기서 정의된 변수 x 는 표 1의 번호 022에 제시된 변수 $M1$, $M2$, b 및 c 의 조합과 조합된다. 표 1 내지 17에서, 화합물들은 화학식 $Ni_bM1_cM2_d(O)_x(OH)_y$ 를 갖고, 식 중 y 는 $2-x$ 이고, d 는 $1-b-c$ 이다.

[0041] 표 1:

No.	M1	M2	b	c
001	Co	Mn	0.333	0.05
002	Co	Mn	0.375	0.05
003	Co	Mn	0.475	0.05
004	Co	Mn	0.5	0.05
005	Co	Mn	0.55	0.05
006	Co	Mn	0.65	0.05
007	Co	Mn	0.7	0.05
008	Co	Mn	0.75	0.05
009	Co	Mn	0.77	0.05
010	Co	Mn	0.333	0.13
011	Co	Mn	0.375	0.13
012	Co	Mn	0.475	0.13
013	Co	Mn	0.5	0.13
014	Co	Mn	0.55	0.13
015	Co	Mn	0.65	0.13
016	Co	Mn	0.7	0.13
017	Co	Mn	0.75	0.13
018	Co	Mn	0.77	0.13
019	Co	Mn	0.333	0.15
020	Co	Mn	0.375	0.15
021	Co	Mn	0.475	0.15
022	Co	Mn	0.5	0.15
023	Co	Mn	0.55	0.15
024	Co	Mn	0.65	0.15
025	Co	Mn	0.7	0.15
026	Co	Mn	0.75	0.15
027	Co	Mn	0.77	0.15
028	Co	Mn	0.333	0.20
029	Co	Mn	0.375	0.20
030	Co	Mn	0.475	0.20

[0042]

031	Co	Mn	0.5	0.20
032	Co	Mn	0.55	0.20
033	Co	Mn	0.65	0.20
034	Co	Mn	0.7	0.20
035	Co	Mn	0.75	0.20
036	Co	Mn	0.77	0.20
037	Co	Mn	0.333	0.25
038	Co	Mn	0.375	0.25
039	Co	Mn	0.475	0.25
040	Co	Mn	0.5	0.25
041	Co	Mn	0.55	0.25
042	Co	Mn	0.65	0.25
043	Co	Mn	0.7	0.25
044	Co	Mn	0.75	0.25
045	Co	Mn	0.77	0.23
046	Co	Mn	0.333	0.333
047	Co	Mn	0.375	0.333
048	Co	Mn	0.475	0.333
049	Co	Mn	0.5	0.333
050	Co	Mn	0.55	0.333
051	Co	Mn	0.65	0.333
052	Co	Mn	0.7	0.10
053	Co	Mn	0.75	0.10
054	Co	Mn	0.77	0.10
055	Co	Cr	0.333	0.05
056	Co	Cr	0.375	0.05
057	Co	Cr	0.475	0.05
058	Co	Cr	0.5	0.05
059	Co	Cr	0.55	0.05
060	Co	Cr	0.65	0.05
061	Co	Cr	0.7	0.05
062	Co	Cr	0.75	0.05

[0043]

063	Co	Cr	0.77	0.05
064	Co	Cr	0.333	0.13
065	Co	Cr	0.375	0.13
066	Co	Cr	0.475	0.13
067	Co	Cr	0.5	0.13
068	Co	Cr	0.55	0.13
069	Co	Cr	0.65	0.13
070	Co	Cr	0.7	0.13
071	Co	Cr	0.75	0.13
072	Co	Cr	0.77	0.13
073	Co	Cr	0.333	0.15
074	Co	Cr	0.375	0.15
075	Co	Cr	0.475	0.15
076	Co	Cr	0.5	0.15
077	Co	Cr	0.55	0.15
078	Co	Cr	0.65	0.15
079	Co	Cr	0.7	0.15
080	Co	Cr	0.75	0.15
081	Co	Cr	0.77	0.15
082	Co	Cr	0.333	0.20
083	Co	Cr	0.375	0.20
084	Co	Cr	0.475	0.20
085	Co	Cr	0.5	0.20
086	Co	Cr	0.55	0.20
087	Co	Cr	0.65	0.20
088	Co	Cr	0.7	0.20
089	Co	Cr	0.75	0.20
090	Co	Cr	0.77	0.20
091	Co	Cr	0.333	0.25
092	Co	Cr	0.375	0.25
093	Co	Cr	0.475	0.25
094	Co	Cr	0.5	0.25

[0044]

095	Co	Cr	0.55	0.25
096	Co	Cr	0.65	0.25
097	Co	Cr	0.7	0.25
098	Co	Cr	0.75	0.25
099	Co	Cr	0.77	0.23
100	Co	Cr	0.333	0.333
101	Co	Cr	0.375	0.333
102	Co	Cr	0.475	0.333
103	Co	Cr	0.5	0.333
104	Co	Cr	0.55	0.333
105	Co	Cr	0.65	0.333
106	Co	Cr	0.7	0.10
107	Co	Cr	0.75	0.10
108	Co	Cr	0.77	0.10
109	Mg	Mn	0.333	0.05
110	Mg	Mn	0.375	0.05
111	Mg	Mn	0.475	0.05
112	Mg	Mn	0.5	0.05
113	Mg	Mn	0.55	0.05
114	Mg	Mn	0.65	0.05
115	Mg	Mn	0.7	0.05
116	Mg	Mn	0.75	0.05
117	Mg	Mn	0.77	0.05
118	Mg	Mn	0.333	0.13
119	Mg	Mn	0.375	0.13
120	Mg	Mn	0.475	0.13
121	Mg	Mn	0.5	0.13
122	Mg	Mn	0.55	0.13
123	Mg	Mn	0.65	0.13
124	Mg	Mn	0.7	0.13
125	Mg	Mn	0.75	0.13
126	Mg	Mn	0.77	0.13

[0045]

127	Mg	Mn	0.333	0.15
128	Mg	Mn	0.375	0.15
129	Mg	Mn	0.475	0.15
130	Mg	Mn	0.5	0.15
131	Mg	Mn	0.55	0.15
132	Mg	Mn	0.65	0.15
133	Mg	Mn	0.7	0.15
134	Mg	Mn	0.75	0.15
135	Mg	Mn	0.77	0.15
136	Mg	Mn	0.333	0.20
137	Mg	Mn	0.375	0.20
138	Mg	Mn	0.475	0.20
139	Mg	Mn	0.5	0.20
140	Mg	Mn	0.55	0.20
141	Mg	Mn	0.65	0.20
142	Mg	Mn	0.7	0.20
143	Mg	Mn	0.75	0.20
144	Mg	Mn	0.77	0.20
145	Mg	Mn	0.333	0.25
146	Mg	Mn	0.375	0.25
147	Mg	Mn	0.475	0.25
148	Mg	Mn	0.5	0.25
149	Mg	Mn	0.55	0.25
150	Mg	Mn	0.65	0.25
151	Mg	Mn	0.7	0.25
152	Mg	Mn	0.75	0.25
153	Mg	Mn	0.77	0.23
154	Mg	Mn	0.333	0.333
155	Mg	Mn	0.375	0.333
156	Mg	Mn	0.475	0.333
157	Mg	Mn	0.5	0.333
158	Mg	Mn	0.55	0.333

[0046]

159	Mg	Mn	0.65	0.333
160	Mg	Mn	0.7	0.10
161	Mg	Mn	0.75	0.10
162	Mg	Mn	0.77	0.10
163	Mg	Cr	0.333	0.05
164	Mg	Cr	0.375	0.05
165	Mg	Cr	0.475	0.05
166	Mg	Cr	0.5	0.05
167	Mg	Cr	0.55	0.05
168	Mg	Cr	0.65	0.05
169	Mg	Cr	0.7	0.05
170	Mg	Cr	0.75	0.05
171	Mg	Cr	0.77	0.05
172	Mg	Cr	0.333	0.13
173	Mg	Cr	0.375	0.13
174	Mg	Cr	0.475	0.13
175	Mg	Cr	0.5	0.13
176	Mg	Cr	0.55	0.13
177	Mg	Cr	0.65	0.13
178	Mg	Cr	0.7	0.13
179	Mg	Cr	0.75	0.13
180	Mg	Cr	0.77	0.13
181	Mg	Cr	0.333	0.15
182	Mg	Cr	0.375	0.15
183	Mg	Cr	0.475	0.15
184	Mg	Cr	0.5	0.15
185	Mg	Cr	0.55	0.15
186	Mg	Cr	0.65	0.15
187	Mg	Cr	0.7	0.15
188	Mg	Cr	0.75	0.15
189	Mg	Cr	0.77	0.15
190	Mg	Cr	0.333	0.20

[0047]

191	Mg	Cr	0.375	0.20
192	Mg	Cr	0.475	0.20
193	Mg	Cr	0.5	0.20
194	Mg	Cr	0.55	0.20
195	Mg	Cr	0.65	0.20
196	Mg	Cr	0.7	0.20
197	Mg	Cr	0.75	0.20
198	Mg	Cr	0.77	0.20
199	Mg	Cr	0.333	0.25
200	Mg	Cr	0.375	0.25
201	Mg	Cr	0.475	0.25
202	Mg	Cr	0.5	0.25
203	Mg	Cr	0.55	0.25
204	Mg	Cr	0.65	0.25
205	Mg	Cr	0.7	0.25
206	Mg	Cr	0.75	0.25
207	Mg	Cr	0.77	0.23
208	Mg	Cr	0.333	0.333
209	Mg	Cr	0.375	0.333
210	Mg	Cr	0.475	0.333
211	Mg	Cr	0.5	0.333
212	Mg	Cr	0.55	0.333
213	Mg	Cr	0.65	0.333
214	Mg	Cr	0.7	0.10
215	Mg	Cr	0.75	0.10
216	Mg	Cr	0.77	0.10
217	Zn	Mn	0.333	0.05
218	Zn	Mn	0.375	0.05
219	Zn	Mn	0.475	0.05
220	Zn	Mn	0.5	0.05
221	Zn	Mn	0.55	0.05
222	Zn	Mn	0.65	0.05

[0048]

223	Zn	Mn	0.7	0.05
224	Zn	Mn	0.75	0.05
225	Zn	Mn	0.77	0.05
226	Zn	Mn	0.333	0.13
227	Zn	Mn	0.375	0.13
228	Zn	Mn	0.475	0.13
229	Zn	Mn	0.5	0.13
230	Zn	Mn	0.55	0.13
231	Zn	Mn	0.65	0.13
232	Zn	Mn	0.7	0.13
233	Zn	Mn	0.75	0.13
234	Zn	Mn	0.77	0.13
235	Zn	Mn	0.333	0.15
236	Zn	Mn	0.375	0.15
237	Zn	Mn	0.475	0.15
238	Zn	Mn	0.5	0.15
239	Zn	Mn	0.55	0.15
240	Zn	Mn	0.65	0.15
241	Zn	Mn	0.7	0.15
242	Zn	Mn	0.75	0.15
243	Zn	Mn	0.77	0.15
244	Zn	Mn	0.333	0.20
245	Zn	Mn	0.375	0.20
246	Zn	Mn	0.475	0.20
247	Zn	Mn	0.5	0.20
248	Zn	Mn	0.55	0.20
249	Zn	Mn	0.65	0.20
250	Zn	Mn	0.7	0.20
251	Zn	Mn	0.75	0.20
252	Zn	Mn	0.77	0.20
253	Zn	Mn	0.333	0.25
254	Zn	Mn	0.375	0.25

[0049]

255	Zn	Mn	0.475	0.25
256	Zn	Mn	0.5	0.25
257	Zn	Mn	0.55	0.25
258	Zn	Mn	0.65	0.25
259	Zn	Mn	0.7	0.25
260	Zn	Mn	0.75	0.25
261	Zn	Mn	0.77	0.23
262	Zn	Mn	0.333	0.333
263	Zn	Mn	0.375	0.333
264	Zn	Mn	0.475	0.333
265	Zn	Mn	0.5	0.333
266	Zn	Mn	0.55	0.333
267	Zn	Mn	0.65	0.333
268	Zn	Mn	0.7	0.10
269	Zn	Mn	0.75	0.10
270	Zn	Mn	0.77	0.10
271	Zn	Cr	0.333	0.05
272	Zn	Cr	0.375	0.05
273	Zn	Cr	0.475	0.05
274	Zn	Cr	0.5	0.05
275	Zn	Cr	0.55	0.05
276	Zn	Cr	0.65	0.05
277	Zn	Cr	0.7	0.05
278	Zn	Cr	0.75	0.05
279	Zn	Cr	0.77	0.05
280	Zn	Cr	0.333	0.13
281	Zn	Cr	0.375	0.13
282	Zn	Cr	0.475	0.13
283	Zn	Cr	0.5	0.13
284	Zn	Cr	0.55	0.13
285	Zn	Cr	0.65	0.13
286	Zn	Cr	0.7	0.13

[0050]

287	Zn	Cr	0.75	0.13
288	Zn	Cr	0.77	0.13
289	Zn	Cr	0.333	0.15
290	Zn	Cr	0.375	0.15
291	Zn	Cr	0.475	0.15
292	Zn	Cr	0.5	0.15
293	Zn	Cr	0.55	0.15
294	Zn	Cr	0.65	0.15
295	Zn	Cr	0.7	0.15
296	Zn	Cr	0.75	0.15
297	Zn	Cr	0.77	0.15
298	Zn	Cr	0.333	0.20
299	Zn	Cr	0.375	0.20
300	Zn	Cr	0.475	0.20
301	Zn	Cr	0.5	0.20
302	Zn	Cr	0.55	0.20
303	Zn	Cr	0.65	0.20
304	Zn	Cr	0.7	0.20
305	Zn	Cr	0.75	0.20
306	Zn	Cr	0.77	0.20
307	Zn	Cr	0.333	0.25
308	Zn	Cr	0.375	0.25
309	Zn	Cr	0.475	0.25
310	Zn	Cr	0.5	0.25
311	Zn	Cr	0.55	0.25
312	Zn	Cr	0.65	0.25
313	Zn	Cr	0.7	0.25
314	Zn	Cr	0.75	0.25
315	Zn	Cr	0.77	0.23
316	Zn	Cr	0.333	0.333
317	Zn	Cr	0.375	0.333
318	Zn	Cr	0.475	0.333

[0051]

319	Zn	Cr	0.5	0.333
320	Zn	Cr	0.55	0.333
321	Zn	Cr	0.65	0.333
322	Zn	Cr	0.7	0.10
323	Zn	Cr	0.75	0.10
324	Zn	Cr	0.77	0.10
325	Cu	Mn	0.333	0.05
326	Cu	Mn	0.375	0.05
327	Cu	Mn	0.475	0.05
328	Cu	Mn	0.5	0.05
329	Cu	Mn	0.55	0.05
330	Cu	Mn	0.65	0.05
331	Cu	Mn	0.7	0.05
332	Cu	Mn	0.75	0.05
333	Cu	Mn	0.77	0.05
334	Cu	Mn	0.333	0.13
335	Cu	Mn	0.375	0.13
336	Cu	Mn	0.475	0.13
337	Cu	Mn	0.5	0.13
338	Cu	Mn	0.55	0.13
339	Cu	Mn	0.65	0.13
340	Cu	Mn	0.7	0.13
341	Cu	Mn	0.75	0.13
342	Cu	Mn	0.77	0.13
343	Cu	Mn	0.333	0.15
344	Cu	Mn	0.375	0.15
345	Cu	Mn	0.475	0.15
346	Cu	Mn	0.5	0.15
347	Cu	Mn	0.55	0.15
348	Cu	Mn	0.65	0.15
349	Cu	Mn	0.7	0.15
350	Cu	Mn	0.75	0.15

[0052]

351	Cu	Mn	0.77	0.15
352	Cu	Mn	0.333	0.20
353	Cu	Mn	0.375	0.20
354	Cu	Mn	0.475	0.20
355	Cu	Mn	0.5	0.20
356	Cu	Mn	0.55	0.20
357	Cu	Mn	0.65	0.20
358	Cu	Mn	0.7	0.20
359	Cu	Mn	0.75	0.20
360	Cu	Mn	0.77	0.20
361	Cu	Mn	0.333	0.25
362	Cu	Mn	0.375	0.25
363	Cu	Mn	0.475	0.25
364	Cu	Mn	0.5	0.25
365	Cu	Mn	0.55	0.25
366	Cu	Mn	0.65	0.25
367	Cu	Mn	0.7	0.25
368	Cu	Mn	0.75	0.25
369	Cu	Mn	0.77	0.23
370	Cu	Mn	0.333	0.333
371	Cu	Mn	0.375	0.333
372	Cu	Mn	0.475	0.333
373	Cu	Mn	0.5	0.333
374	Cu	Mn	0.55	0.333
375	Cu	Mn	0.65	0.333
376	Cu	Mn	0.7	0.10
377	Cu	Mn	0.75	0.10
378	Cu	Mn	0.77	0.10
379	Cu	Cr	0.333	0.05
380	Cu	Cr	0.375	0.05
381	Cu	Cr	0.475	0.05
382	Cu	Cr	0.5	0.05

[0053]

383	Cu	Cr	0.55	0.05
384	Cu	Cr	0.65	0.05
385	Cu	Cr	0.7	0.05
386	Cu	Cr	0.75	0.05
387	Cu	Cr	0.77	0.05
388	Cu	Cr	0.333	0.13
389	Cu	Cr	0.375	0.13
390	Cu	Cr	0.475	0.13
391	Cu	Cr	0.5	0.13
392	Cu	Cr	0.55	0.13
393	Cu	Cr	0.65	0.13
394	Cu	Cr	0.7	0.13
395	Cu	Cr	0.75	0.13
396	Cu	Cr	0.77	0.13
397	Cu	Cr	0.333	0.15
398	Cu	Cr	0.375	0.15
399	Cu	Cr	0.475	0.15
400	Cu	Cr	0.5	0.15
401	Cu	Cr	0.55	0.15
402	Cu	Cr	0.65	0.15
403	Cu	Cr	0.7	0.15
404	Cu	Cr	0.75	0.15
405	Cu	Cr	0.77	0.15
406	Cu	Cr	0.333	0.20
407	Cu	Cr	0.375	0.20
408	Cu	Cr	0.475	0.20
409	Cu	Cr	0.5	0.20
410	Cu	Cr	0.55	0.20
411	Cu	Cr	0.65	0.20
412	Cu	Cr	0.7	0.20
413	Cu	Cr	0.75	0.20
414	Cu	Cr	0.77	0.20

[0054]

415	Cu	Cr	0.333	0.25
416	Cu	Cr	0.375	0.25
417	Cu	Cr	0.475	0.25
418	Cu	Cr	0.5	0.25
419	Cu	Cr	0.55	0.25
420	Cu	Cr	0.65	0.25
421	Cu	Cr	0.7	0.25
422	Cu	Cr	0.75	0.25
423	Cu	Cr	0.77	0.23
424	Cu	Cr	0.333	0.333
425	Cu	Cr	0.375	0.333
426	Cu	Cr	0.475	0.333
427	Cu	Cr	0.5	0.333
428	Cu	Cr	0.55	0.333
429	Cu	Cr	0.65	0.333
430	Cu	Cr	0.7	0.10
431	Cu	Cr	0.75	0.10
432	Cu	Cr	0.77	0.10

[0055]

[0056] 표 2:

[0057] 표 2는 432개의 화학식 $Ni_bM_1cM_2d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.13$ 이며, 변수 M_1 , M_2 , b 및 c 의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0058] 표 3:

[0059] 표 3는 432개의 화학식 $Ni_bM_1cM_2d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.15$ 이며, 변수 M_1 , M_2 , b 및 c 의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0060] 표 4:

[0061] 표 4는 432개의 화학식 $Ni_bM_1cM_2d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.17$ 이며, 변수 M_1 , M_2 , b 및 c 의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0062] 표 5:

[0063] 표 5는 432개의 화학식 $Ni_bM_1cM_2d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.21$ 이며, 변수 M_1 , M_2 , b 및 c 의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0064] 표 6:

[0065] 표 6은 432개의 화학식 $Ni_bM_1cM_2d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.22$ 이며, 변수 M_1 , M_2 , b 및 c 의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0066] 표 7:

[0067] 표 7은 432개의 화학식 $Ni_bM_1cM_2d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.23$ 이며, 변수 M_1 , M_2 , b 및 c 의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0068] 표 8:

[0069] 표 8은 432개의 화학식 $Ni_bM_1cM_2d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.26$ 이며, 변수 M_1 , M_2 , b 및 c 의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0070] 표 9:

[0071] 표 9는 432개의 화학식 $Ni_bM_1cM_2d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.28$

이며, 변수 M1, M2, b 및 c의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0072] 표 10:

[0073] 표 10은 432개의 화학식 $Ni_bM1_cM2_d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.30$ 이며, 변수 M1, M2, b 및 c의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0074] 표 11:

[0075] 표 11은 432개의 화학식 $Ni_bM1_cM2_d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.37$ 이며, 변수 M1, M2, b 및 c의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0076] 표 12:

[0077] 표 12는 432개의 화학식 $Ni_bM1_cM2_d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.4$ 이며, 변수 M1, M2, b 및 c의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0078] 표 13:

[0079] 표 13은 432개의 화학식 $Ni_bM1_cM2_d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.42$ 이며, 변수 M1, M2, b 및 c의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0080] 표 14:

[0081] 표 14는 432개의 화학식 $Ni_bM1_cM2_d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.48$ 이며, 변수 M1, M2, b 및 c의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0082] 표 15:

[0083] 표 15는 432개의 화학식 $Ni_bM1_cM2_d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.5$ 이며, 변수 M1, M2, b 및 c의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0084] 표 16:

[0085] 표 16은 432개의 화학식 $Ni_bM1_cM2_d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.6$ 이며, 변수 M1, M2, b 및 c의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0086] 표 17:

[0087] 표 17은 432개의 화학식 $Ni_bM1_cM2_d(O)_x(OH)_y$ 의 화합물들로 이루어져 있으며, 여기서 $y=2-x$, $d=1-b-c$ 이고, $x=0.69$ 이며, 변수 M1, M2, b 및 c의 값은 표 1에 열거되어 있다.

[0088] 본 발명에 따른 화합물들은 부분 산화된 혼합 금속 수산화물이며, 전구체(들)로도 지칭된다.

[0089] 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물에 표시된 변수 x 및 y는 혼합 금속 수산화물의 모든 금속성 성분들에 대한 평균 산화도를 분명하게 정의한다. 평균 산화도가 2.1 내지 2.8인 부분 산화된 혼합 금속 수산화물이 리튬 2차 전지 중에서 매우 양호한 주기 안정성, 개선된 충전/방전 특성을 갖고 높은 탭 밀도와 특히 우수한 체질 특성을 갖는 화학식 $Li_aNi_bM1_cM2_d(O)_2$ 의 최종 생성물로 특히 쉽게 가공될 수 있다는 것이 이제 밝혀졌다 (상기 식 중, M1은 Fe, Co, Mg, Zn, Cu 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 나타내고/거나 M2는 Mn, Al, B, Ca, Cr로 이루어진 군의 하나 이상의 원소를 나타내고, a는 $0.95 \leq a \leq 1.15$, 특히 $0.98 \leq a \leq 1.10$ 이고, b, c 및 d는 상기 정의된 바와 같음). 이러한 화학식 $Li_aNi_bM1_cM2_d(O)_2$ 의 화합물들은 하기에서 최종 생성물로도 지칭된다.

[0090] 평균 산화도는 또한 리튬 2차 전지를 위한 전구체의 품질을 평가하기 위한 척도이다. 따라서, 제조 공정 동안 이 파라미터를 정확하게 조정하는 것이 필요하다.

[0091] 놀랍게도, 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물의 평균 산화도는 추가의 우수한 가공성과 최종적으로는 우수한 최종 생성물의 품질을 보장하기 위하여 특정 수준 미만이어서는 안 된다는 것이 발견되었다. 또한, 평균 산화도가 너무 높은 전구체에서는 감마-옥시수산화물과 같은 2차 상이 증가되어 나타날 수 있기 때문에, 평균 산화도가 너무 높아서는 안 된다는 것이 발견되었다. 바람직한 베타 상과 더불어 감마 상이 존재한

다는 것은 전구체의 불균질성을 의미하며, 결국에는 그로부터 얻어질 수 있는 최종 생성물의 균질도에도 영향을 준다. 베타 상에 비해, 감마 상의 존재는 결정 격자의 층간 확장으로 인해 이온성 불순물이 원치 않게 포함되는 것을 더욱 촉진한다.

[0092] 바람직하게는, 평균 산화도는 2.2 내지 2.7이고, 특히 바람직하게는 2.3 내지 2.6이다.

[0093] 모든 금속성 성분들에 대한 평균 산화도의 측정은 루프(Rupp) 이산화망간 측정법에 기초한다.

[0094] 언급한 방법을 이용하여 측정된 산화도는 본 발명의 화합물의 실험식을 정하는 기초가 된다.

[0095] 지수 x 와 산화도 α 사이에는 하기의 정량적인 관계가 존재한다.

$$\alpha = x + 2$$

[0097] 이는 예를 들어, 모든 금속에 대해 평균 산화 수준이 +2.5인 경우, $(2.5-2)=0.5$ 의 값이 가수 x 가 되고, 이는 예를 들어 $\text{NiCoMn}(\text{O})_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$ 와 같은 실험식을 도출한다는 것을 의미한다.

[0098] 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물은 특히, 감마-옥시수산화물 구조를 전혀 함유하지 않는다는 점을 특징으로 한다. 도 1은 예시적으로, 실시예 1에 따라 제조되고 감마 상이 전혀 탐지되지 않은 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물의 x선 회절 스펙트럼(XDS)을 보여준다.

[0099] 본 발명에 따른 바람직한 부분 산화된 혼합 금속 수산화물은 알파 상을 전혀 함유하지 않는다.

[0100] 바람직한 베타 상과 더불어 알파 상이 존재한다는 것은 전구체의 불균질성을 의미하며, 결국에는 그로부터 얻어질 수 있는 최종 생성물의 균질도에도 영향을 준다.

[0101] 나아가, 산화도가 증가함에 따라, 예를 들어 산화된 혼합 금속 수산화물에서 산화도가 예를 들어 3.0에 이르는 경우, 생성물 중 예를 들어 나트륨과 같은 이온성 불순물이 증가하며, 이는 감마-옥시수산화물로의 상 변환에서 결정 격자 중 층들 사이의 거리가 멀어지면 바람직하지 않은 외부 이온들이 혼입될 수 있기 때문이라는 것이 발견되었다. 감마 상은 층간 확장으로 인한 상당한 부피 팽창을 야기하며, 그로 인해 외부 이온들의 봉입을 촉진한다.

[0102] 또한, 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물은 나트륨 함량이 낮다는 점에서 특징적이다. 바람직하게는, 2,000 ppm 미만, 특히 바람직하게는 1,000 ppm 미만, 특히 500 ppm 미만의 나트륨을 함유한다.

[0103] 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물은 바람직하게는 분말 형태이며, 2차 입자들의 평균 입자 크기는 ASTM B 822에 따라 측정하였을 때, 바람직하게는 2 내지 30 μm , 특히 바람직하게는 3 내지 15 μm 이다. 2차 입자는 1차 입자들로 구성된 입자를 의미하는 것으로 이해된다.

[0104] 본 발명에 따른 혼합 금속 수산화물의 특별한 특징은 높은 탭 밀도이며, 이는 최종 생성물, 예를 들어 리튬 혼합 금속 산화물의 탭 밀도에 직접적인 영향을 미친다. 높은 탭 밀도는 전지 중 높은 부피 에너지 밀도를 달성하기 위해 필요하다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물 분말은 ASTM B527에 따라 측정하였을 때, 1.7 g/cm^3 초과, 특히 바람직하게는 1.9 g/cm^3 초과의 탭 밀도를 갖는다.

[0105] 본 발명에 따른 미세분말 혼합 금속 수산화물은 구형과 규칙적인(비구형) 입자 형상 모두로 제조될 수 있다.

[0106] 본 발명에 따른 바람직한 분말은 특히, 분말 입자들의 구형이 특징적이며, 그 형상 계수는 0.7 초과, 특히 바람직하게는 0.9 초과이다.

[0107] 2차 입자의 형상 계수는 US 5476530의 제7 및 8 컬럼 및 도 5에 언급된 방법에 의해 측정될 수 있다. 이 방법은 입자들의 구형성의 척도인 입자의 형상 계수를 측정한다. 입자의 형상 계수는 물질의 SEM 사진으로부터 결정될 수 있다.

[0108] 형상 계수는 입자의 원주와 면적 및 특정 파라미터로부터 도출되는 직경 측정값을 평가함으로써 결정된다. 언급한 직경은 하기 수학적식으로부터 얻어진다.

$$d_v = U/\pi \quad d_A = (4A/\pi)^{1/2}$$

$$d_v = U/\pi$$

$$d_A = (4A/\pi)^{1/2}$$

[0110] 입자의 형상 계수 f 는 하기 수학식에 따라, 입자 원주 U 와 입자 면적 A 로부터 도출된다.

$$f = \left(\frac{d_A}{d_v} \right) = \left(\frac{4\pi A}{U^2} \right)$$

[0111]

[0112] 이상적인 구형 입자의 경우, d_A 및 d_v 는 동일하고, 정확하게 1의 형상 계수가 얻어질 것이다.

[0113] 도 2는 예시적으로, 실시예 1에 따라 제조된 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물 분말의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 보여준다.

[0114] 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물 분말은 하기 수학식에 따라 정의되는 입자 크기의 정규 분포 폭이 1.8 미만, 특히 바람직하게는 1.2 미만이다.

$$\frac{D_{90}-D_{10}}{D_{50}}$$

[0115]

[0116] 식 중, D 는 분말 입자의 직경을 나타낸다.

[0117] 본 발명은 나아가, 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물을 제조하기 위한 효율적이고 경제적인 방법에 관한 것이다.

[0118] 그러므로, 본 발명은

[0119] - 해당하는 금속 염 용액들로부터 구형 혼합 금속 수산화물을 공침시키는 단계,

[0120] - 산화제를 이용하여 침전 생성물(혼합 금속 수산화물)을 부분 산화시키는 단계,

[0121] - 현탁액으로부터 공침되고 부분 산화된 혼합 금속 수산화물을 분리시키는 단계, 및

[0122] - 부분 산화된 혼합 금속 수산화물을 세척하고 건조시키는 단계를 포함하는, 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물의 제조 방법을 제공한다.

[0123] 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물은 구형 및 비구형 입자 형상 모두로 제조할 수 있으며, 구형의 제조는 암모니아 또는 암모늄 염의 존재 하에 수행된다.

[0124] 혼합 수산화물은 알칼리 수산화물 용액을 첨가하여 pH를 8 내지 14, 특히 바람직하게는 9 내지 13으로 조정함으로써 수성 금속 염 용액으로부터의 침전에 의해 제조한다. 본 방법은 불연속적으로 또는 연속적으로 수행할 수 있다. 연속 공정에서는, 금속 염 용액과 알칼리 수산화물 용액을 침전 반응기에 동시에 첨가하고, 생성 현탁액을 연속적으로 제거한다. 적합한 금속 염은 수용성 금속 염, 예를 들어 황화물, 니트레이트, 할라이드, 예를 들어 클로라이드 또는 플루오라이드이다. 침전을 수행하는데 사용되는 알칼리 금속 염 용액은 알칼리 금속의 수산화물, 바람직하게는 수산화나트륨 뿐 아니라 수산화암모늄이다.

[0125] 부분 산화된 혼합 금속 수산화물의 높은 탭 밀도를 얻을 수 있기 위해서는, 침전 공정 도중에 금속의 산화를 피해야 한다. 그러므로, 산화는 추가의 반응기에서 침전 후에 수행된다.

[0126] 증가된 산화도를 갖는 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물을 상업적인 규모로 제조하기 위해서, 본 발명은 기존의 제조 공정 내로 단순하고 용이하게 혼입시키는 데 있어서 특히 적합한 공정을 제공한다. 이 공정에서, 공침된 혼합 금속 수산화물의 부분 산화는 여전히 생성 현탁액 중에서 수행될 수 있다. 본 공정은 공침된 혼합 금속 수산화물을 갖는 생성 현탁액을 침전 반응기로부터 이어지는 교반 탱크로 옮김으로써 실현된다. 유입 튜브를 통해 산화제를 이 탱크 내로 공급한다. 공기, 산소, 과산화수소, 퍼옥시황산나트륨, 퍼옥시황산칼륨 및/또는 이들의 혼합물이 특히 적합한 산화제이다.

[0127] 부분 산화 도중의 현탁액의 반응 온도는 바람직하게는 25 내지 65°C, 특히 바람직하게는 30 내지 60°C이다.

[0128] 혼합 금속 수산화물의 부분 산화 도중의 현탁액의 pH는 바람직하게는 7 내지 13, 특히 바람직하게는 8 내지 12이다.

[0129] 마찬가지로, 반응 탱크 중 생성 현탁액의 체류 시간이 부분 산화 도중에 중요한 역할을 수행한다. 1 내지 10시간, 바람직하게는 2 내지 8시간, 특히 바람직하게는 4 내지 6시간의 체류 시간이 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물을 가능케 한다는 것이 이제 발견되었다.

[0130] 산화 단계 후, 부분 산화된 혼합 금속 수산화물은 연속적으로 제거된다. 하지만, 생성물을 일부분씩 제거하는

것 또한 가능하다. 그 후, 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물은 흡입 필터 상에서 세척되고, 건조 캐비닛 중에서 건조된다.

[0131] 또한, 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물의 제조는 현탁액으로부터 공침된 혼합 금속 수산화물을 분리시키고, 이들을 세척하고, 산소 함유 대기, 예를 들어 공기 하에서 건조시킴으로써 다른 공정을 통해 수행될 수 있다.

[0132] 그러므로, 본 발명은

[0133] - 해당하는 금속 염 용액들로부터 구형 혼합 금속 수산화물을 공침시키는 단계,

[0134] - 현탁액으로부터 공침된 혼합 금속 수산화물을 분리시키는 단계,

[0135] - 혼합 금속 수산화물을 세척하는 단계, 및

[0136] - 3시간 이상 동안 80℃ 초과 온도에서 산소 함유 대기 하에 혼합 금속 수산화물을 건조시키고 동시에 부분 산화시키는 단계를 포함하는 추가의 공정을 제공한다.

[0137] 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물은 최종 생성물로도 지칭되고, 2차 전지 중 양극용 활성 물질로서 사용되는 화학식 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{d}(\text{O})_2$ 을 갖는 최종 생성물의 제조에 특히 적합하다. 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물은 그로부터 얻을 수 있는 최종 생성물, 즉 리튬 혼합 금속 산화물을 단순한 합성 경로를 통해 제조할 수 있도록 고안되었다.

[0138] 본 발명은 나아가,

[0139] - 본 발명에 따른 화합물과 리튬 함유 성분을 혼합하는 단계;

[0140] - 상기 혼합물을 소성하고 체질하는 단계를 포함하는, 2차 전지용 활성 물질을 제조하는 방법을 제공한다.

[0141] 본 방법에서, 전구체의 화학 반응은 입자 형상 및/또는 입자 크기 분포가 유지된 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_1\text{cM}_2\text{d}(\text{O})_2$ 화합물을 제공한다 (상기 식 중, M_1 은 Fe, Co, Mg, Zn, Cu 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고/거나, M_2 는 Mn, Al, B, Ca, Cr 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소임).

[0142] 최종 생성물은 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물과 리튬 함유 성분을 혼합하고 나서 혼합물을 소성하고 체질함으로써 제조될 수 있다. 적합한 리튬 함유 성분으로는 특히, 수산화리튬, 탄산리튬, 질산리튬 및/또는 이들의 혼합물이 있다. 소성은 600℃ 초과, 바람직하게는 700℃ 초과 온도에서 수행될 수 있다.

[0143] 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물로부터 얻어질 수 있는 최종 생성물은 특히, 매우 우수한 체질 특성을 특징으로 한다. 최종 생성물의 체질 수율은 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 특히 바람직하게는 98% 초과이다.

[0144] 본 발명에 따른 부분 산화된 혼합 금속 수산화물은 바람직하게는, 당업자에게 공지된 물질들과 함께 리튬 2차 전지 중 캐소드 활성 물질을 위한 전구체로서 사용된다.

[0145] 본 발명은 하기 실시예를 이용하여 보다 상세하게 설명된다.

[0146] 하기 실시예에 서술되는 평균 산화도는 루프 방법에 의해 측정되었다. 이 방법은 이산화망간 측정법에 기초한다. 여기서, 원자가가 보다 높은 금속 이온(이 경우, 원자가는 +3 또는 +4)은 요오다이드에 의해 금속(II) 이온으로 환원되고, 요오다이드는 원소형 요오드로 산화된다. 형성된 요오드는 티오황산나트륨 표준 용액에 대해 적정함으로써 측정된다. 당량점은 녹말 용액으로 표시된다.

[0147] 분석 저울 상에서 0.2 g의 시험 물질을 중량측정하여 간유리 접합부를 갖는 500 ml 삼각 플라스크 내로 투입하였다. 50 ml의 요오드화칼륨 용액 및 25 ml의 묽은 황산을 50 ml의 눈금 실린더를 이용하여 첨가하였다. 그 후, 삼각 플라스크를 유리 마개로 폐쇄하였다.

[0148] 삼각 플라스크를 가끔 흔들어주면서 시험 물질을 실온에서 용해시켰다. 용해 시간은 30 내지 60분이었다.

[0149] 샘플을 완전히 용해시키고 나서, 약 5 방울의 녹말 용액을 첨가하면서, 색상이 갈색/청색에서 연녹색으로 감지될 정도로 변화할 때까지 티오황산나트륨 표준 용액에 대해 적정을 수행하였다.

[0150] 임의의 간섭 반응을 확인하기 위해서는, 분석 작업 중에 평행하게 블랭크 샘플을 시험할 필요가 있다. 티오황산나트륨 표준 용액의 소모량은 평가에 포함되어야 한다.

[0151] 화합물의 모든 금속에 대한 평균 산화도는 하기 수식식을 통해 계산될 수 있다:

$$\bar{a} = 2 + \frac{(V(Na_2S_2O_3, \text{샘플}) - V(Na_2S_2O_3, \text{블랭크})) \cdot \text{적정값}(Na_2S_2O_3) \cdot c(Na_2S_2O_3) \cdot M(\text{샘플})}{m(\text{샘플})}$$

[0152]

실시예

[0153] 실시예 1:

[0154] $NiSO_4$, $CoSO_4$ 및 $MnSO_4$ 가 각각 0.7 몰인 용액을 침전 반응기에 연속적으로 공급하였다. 금속 함유 용액들 뿐 아니라, 2.5 몰의 $NaOH$ 용액 및 12.5 % 세기의 NH_3 용액을 반응기 내로 동시에 연속적으로 공급하였다. 정작동상에서 암모니아 농도가 30 g/l가 되고 유리 수산화나트륨 용액 농도가 1.4 g/l가 되도록 이들 스트림들을 계량하였다. 이러한 조건 하에서, pH는 12.4가 되었다. 높은 pH는 금속성 성분들이 금속 함유 용액으로부터 수산화물로서 확실히 침전될 수 있게 해 준다. 다양한 공급 용액들을 첨가하여 40 g/l의 반응기 내 고형물 농도를 얻었다. 외부 열 공급 수단에 의해 반응기 내 온도를 50℃로 조절하였다. 반응기 내 고형물의 평균 체류 시간은 6시간이었다.

[0155] 생성 현탁액을 반응기로부터 연속적으로 수거하고, 먼저 흡입 필터 상에 공급하여 세척하였다. 세척은 부착 불순물들로부터 고형물을 분리시키기 위해 필요하다.

[0156] 수산화물을 세척한 후, 고형물을 24시간 동안 건조시키고, 이에 평행하게 산화시키는 과정을 100℃에서 산소 함유 대기 하에 순환 공기 건조 캐비닛 내에서 수행하였다.

[0157] 합성된 화합물에서, 니켈, 코발트 및 망간 금속의 몰 비는 $Ni:Co:Mn=1:1:1$ 이었다. 이러한 방식으로 제조된 고형물은 실험에 의해 측정된, 모든 금속에 대한 평균 산화 수준이 2.7이었다. 물질의 탭 밀도는 1.74 g/cm^3 로 측정되었다.

[0158] 도 2의 SEM 사진은 이러한 방식으로 제조된 물질의 입자들의 특별한 구형성 및 현저한 소형도(compactness)를 보여준다. 물질에 대해 측정된 형상 계수는 0.85이었다. 전구체를 최종 생성물로 추가로 변환시키기 위해서, 전구체를 먼저 공업 등급 탄산리튬(케메탈(Chemetal))과 기계적으로 혼합하였다. 이 경우에 있어서, 리튬 화합물 대 전구체의 몰 비는 1.05:1.00이었다.

[0159] 그 후, 기계적인 혼합물을 30시간 동안 산소 함유 대기 하에 890 °C에서 소성하였다.

[0160] 소성 후, 물질을 체질하였다.

[0161] 체질 효율은 97.5%이었다.

[0162] 물질의 2.5%는 50 μm 체를 통해 체질될 수 없었다. 체질 후, 물질을 4 시간 동안 산소 함유 대기 하에 890℃에서 두 번째로 소성시켰다.

[0163] 그 후, 99.6%의 체질 효율로 체질이 수행되었다.

[0164] 여기서 최종 생성물의 탭 밀도는 2.0 g/cm^3 이었다.

[0165] 최종 생성물의 SEM 사진인 도 3 및 4로부터, 전구체의 최종 생성물로의 변환이 전구체의 2차 입자들의 구형 형상을 유지하면서 이루어졌다는 것을 알 수 있다.

[0166] 비교예 1:

[0167] $NiSO_4$, $CoSO_4$ 및 $MnSO_4$ 가 각각 0.7 몰인 용액을 침전 반응기에 연속적으로 공급하였다. 금속 함유 용액들 뿐 아니라, 2.5 몰의 $NaOH$ 용액 및 12.5 % 세기의 NH_3 용액을 반응기 내로 동시에 연속적으로 공급하였다. 정작동상에서 암모니아 농도가 8.3 g/l가 되고 유리 수산화나트륨 용액 농도가 0.5 g/l가 되도록 이들 스트림들을 계량하였다. 이러한 조건 하에서, pH가 12.0이 되었다. 높은 pH는 금속성 성분들이 금속 함유 용액으로부터 수산화물로서 확실히 침전될 수 있게 해 준다. 다양한 공급 용액들을 첨가하여 80 g/l의 반응기 내 고형물 농도를 얻었다. 외부 열 공급 수단에 의해 반응기 내 온도를 45℃로 조절하였다. 반응기 내 고형물의 평균 체류 시간은 12시간이었다.

[0168] 생성 현탁액을 반응기로부터 연속적으로 수거하고, 먼저 여과 및 세척을 위해 공급하였다. 세척은 부착 불순물

들로부터 고형물을 분리시키기 위해 필요하다.

[0169] 수산화물을 세척한 후, 고형물을 70℃에서 건조시켰다.

[0170] 합성된 화합물에서, 니켈, 코발트 및 망간 금속의 몰 비는 Ni:Co:Mn=1:1:1이었다. 이러한 방식으로 제조된 혼합 히드록시드는 실험에 의해 측정된, 모든 금속에 대한 평균 산화 수준이 2.07이었다.

[0171] 제조된 화합물에 대한 x선 회절 스펙트럼은 도 5에 나타나 있다.

[0172] 전구체를 최종 생성물로 추가로 변환시키기 위해서, 전구체를 먼저 공업 등급 탄산리튬(케메탈)과 기계적으로 혼합하였다. 이 경우에 있어서, 리튬 화합물 대 혼합 금속 화합물의 몰 비는 1.07:1.00이었다.

[0173] 그 후, 기계적인 혼합물을 30시간 동안 산소 함유 대기 하에서 860 °C에서 소성하였다.

[0174] 소성 후, 물질을 체질하였다. 체질 효율은 64%이었다.

[0175] 최종 생성물의 SEM 사진인 도 6 및 7로부터, 전구체가 최종 생성물로 변환되는 동안, 1차 입자들의 비규칙적인 성장으로 인해 전구체의 구형 입자 형상이 소실되었다는 것을 알 수 있다.

[0176] 캐소드 활성 물질로서 실시예 1에 따라 제조된 물질을 포함하는 반쪽 전지와 비교예 1에 따라 제조된 물질을 포함하는 반쪽 전지의 전기화학 성능 데이터 비교를 도 8에 나타내었다. 상기 도면으로부터, 실시예 1로부터의 물질로 제조된 반쪽 전지가 비교예 1로부터의 물질로 제조된 반쪽 전지에 비해 우수한 성능 데이터를 보인다는 것을 알 수 있다.

[0177] 실시예 2:

[0178] NiSO_4 , CoSO_4 및 MnSO_4 가 각각 0.7 몰인 용액을 침전 반응기에 연속적으로 공급하였다. 2.5 몰의 NaOH 용액 및 12.5 % 세기의 NH_3 용액을 반응기 내로 동시에 연속적으로 공급하였다. 정작동상에서 암모니아 농도가 8 g/l가 되고 유리 수산화나트륨 용액 농도가 0.5 g/l가 되도록 이들 스트림들을 계량하였다. 이러한 조건 하에서, pH가 12.0가 되었다. 높은 pH는 금속성 성분들이 금속 함유 용액으로부터 수산화물로서 확실히 침전될 수 있게 해 준다. 다양한 공급 용액들을 첨가하여 50 g/l의 반응기 내 고형물 농도를 얻었다. 외부 열 공급 수단에 의해 반응기 내 온도를 50℃로 조절하였다. 반응기 내 고형물의 평균 체류 시간은 5시간이었다.

[0179] 생성 현탁액을 침전 반응기로부터 제2 반응기로 연속적으로 공급하였으며, 상기 제2 반응기 내에서 pH 조절 수단 및 2.5 몰의 NaOH 용액 계량첨가에 의해 pH를 12.0으로 조절하고, 온도를 외부 열 공급 수단에 의해 50℃로 조절하였다. 평균 체류 시간은 10시간으로 조정되었다. 0.5 L/분의 부피 유동으로 공기를 상기 제2 반응기 내로 도입시켰다. 이 절차 동안, 제2 반응기 내에서 현탁액의 색상은 제1 반응기에서의 연갈색으로부터 암갈색 내지 흑색으로 변하였다. 현탁액을 제2 반응기로부터 연속적으로 수거하고, 흡입 필터 상으로 먼저 공급하여 세척하였다. 세척은 부차 불순물들로부터 고형물을 분리시키기 위해 필요하다. 생성물을 세척한 후, 고형물을 100℃의 진공 건조 캐비닛에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0180] 합성된 화합물에서, 니켈, 코발트 및 망간 금속의 몰 비는 Ni:Co:Mn=1:1:1이었다. 이러한 방식으로 제조된 고형물은 실험에 의해 측정된, 모든 금속에 대한 평균 산화 수준이 2.39이었다. 생성물의 나트륨 함량은 70 ppm이었다. 도 9의 XDA 스펙트럼에서, β 구조로 지정될 수 있는 피크들만이 탐지되었다. XDA 스펙트럼에서 추가의 상들은 발견되지 않았다.

[0181] 비교예 2:

[0182] NiSO_4 , CoSO_4 및 MnSO_4 가 각각 0.7 몰인 용액을 침전 반응기에 연속적으로 공급하였다. 2.5 몰의 NaOH 용액 및 12.5 % 세기의 NH_3 용액을 반응기 내로 동시에 연속적으로 공급하였다. 정작동상에서 암모니아 농도가 8 g/l가 되고 유리 수산화나트륨 용액 농도가 0.5 g/l가 되도록 이들 스트림들을 계량하였다. 이러한 조건 하에서, pH는 12.0가 되었다. 높은 pH는 금속성 성분들이 금속 함유 용액으로부터 수산화물로서 확실히 침전될 수 있게 해 준다. 다양한 공급 용액들을 첨가하여 50 g/l의 반응기 내 고형물 농도를 얻었다. 외부 열 공급 수단에 의해 반응기 내 온도를 50℃로 조절하였다. 반응기 내 고형물의 평균 체류 시간은 5시간이었다.

[0183] 생성 현탁액을 침전 반응기로부터 제2 반응기로 연속적으로 공급하였으며, 상기 제2 반응기 내에서 pH 조절 수단 및 2.5 몰의 NaOH 용액 계량첨가에 의해 pH를 12.5로 조절하고, 온도를 외부 열 공급 수단에 의해 70℃로 조절하였다. 평균 체류 시간은 15시간으로 조정되었다. 0.5 L/분의 부피 유동으로 공기를 상기 제2 반응기 내로

도입시켰다. 이 절차 동안, 제2 반응기 내에서 현탁액의 색상은 제1 반응기에서의 연갈색으로부터 암갈색 내지 흑색으로 변화였다. 현탁액을 제2 반응기로부터 연속적으로 수거하고, 흡입 필터 상으로 먼저 공급하여 세척하였다. 세척은 부착 불순물들로부터 고형물을 분리시키기 위해 필요하다. 생성물을 세척한 후, 고형물을 100℃의 진공 건조 캐비닛에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0184] 합성된 화합물에서, 니켈, 코발트 및 망간 금속의 몰 비는 Ni:Co:Mn=1:1:1이었다. 이러한 방식으로 제조된 고형물은 실험에 의해 측정된, 모든 금속에 대한 평균 산화 수준이 2.83이었다. 생성물의 나트륨 함량은 3,000 ppm이었다. 도 10의 XDA 스펙트럼에서, 베타 구조로 지정될 수 있는 피크들 뿐 아니라, 감마 상의 함유물이 탐지되었다.

[0185] 현탁액 중 혼합 금속 화합물의 부분 산화의 추가예들을 하기에 나타내었다.

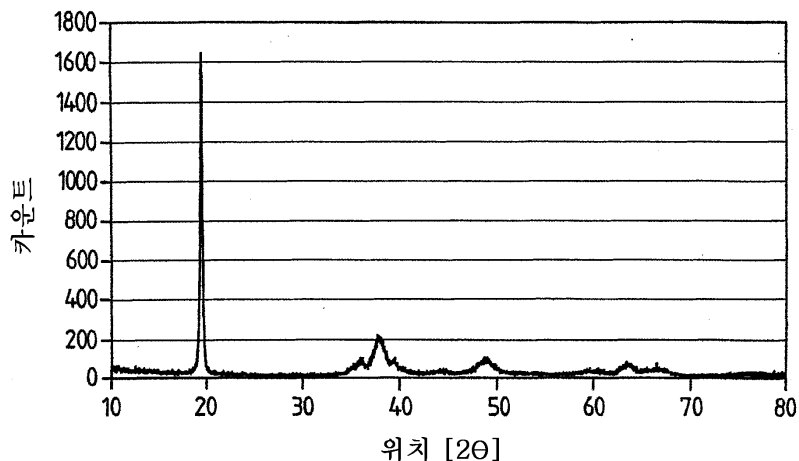
[0186] [표 18]

pH -	온도 °C	체류 시간 h	산화제	산화도 -
11.5	50	8	공기	2.33
12.0	50	8	공기	2.37
12.0	60	8	공기	2.61
12.5	60	8	공기	2.69
12.5	60	5	공기	2.43
12.8	60	8	공기	2.67
12.5	60	5	산소	2.47
12	50	2	H ₂ O ₂	2.36
12	60	2	H ₂ O ₂	2.54

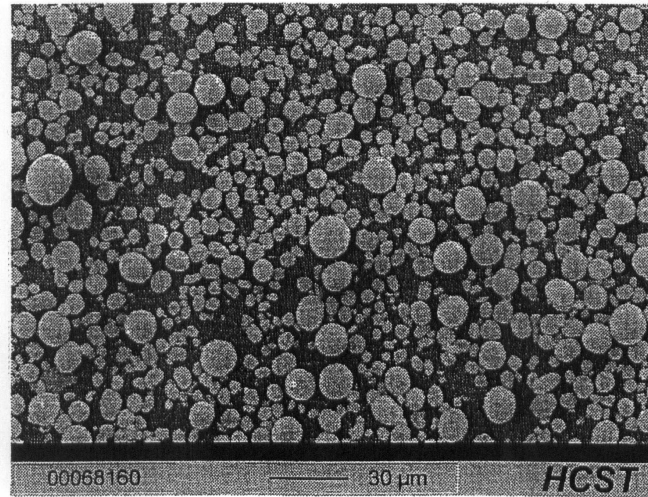
[0187]

도면

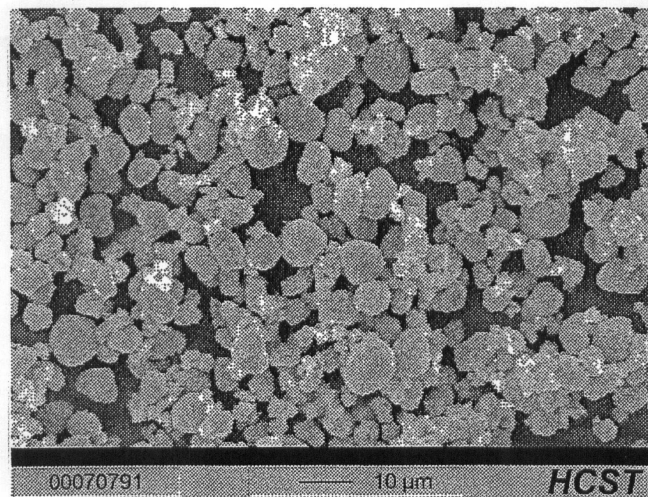
도면1



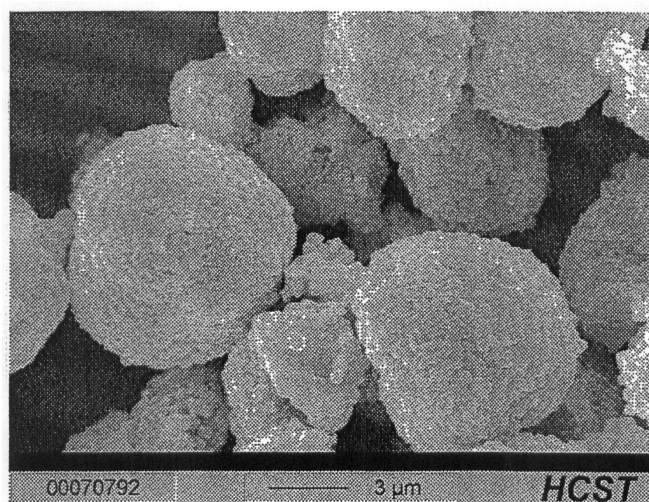
도면2



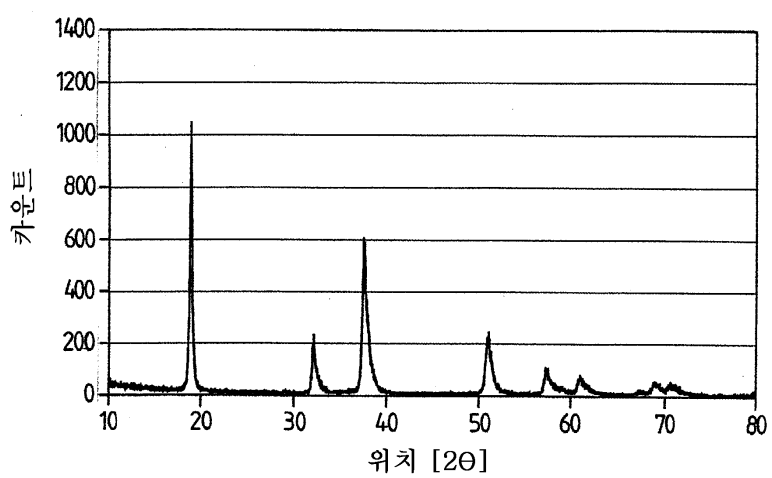
도면3



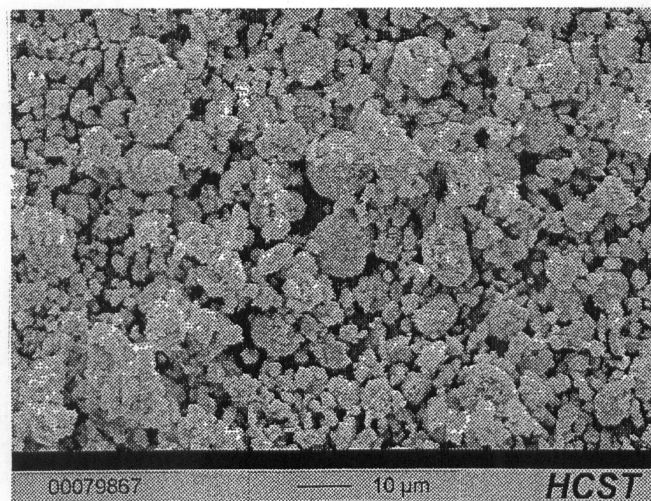
도면4



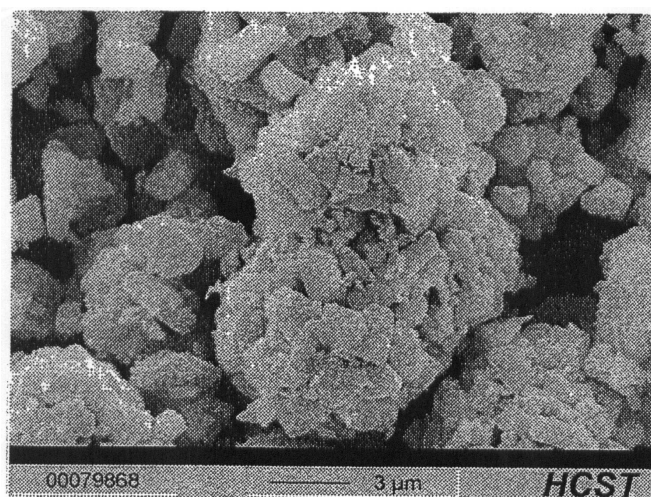
도면5



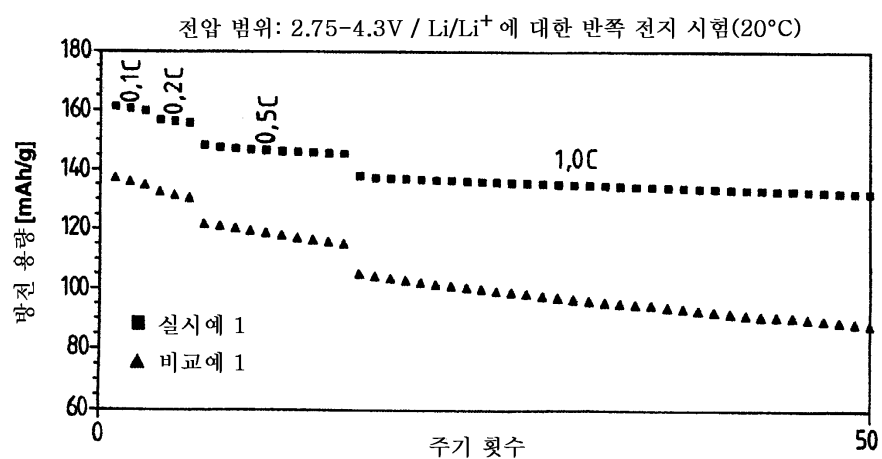
도면6



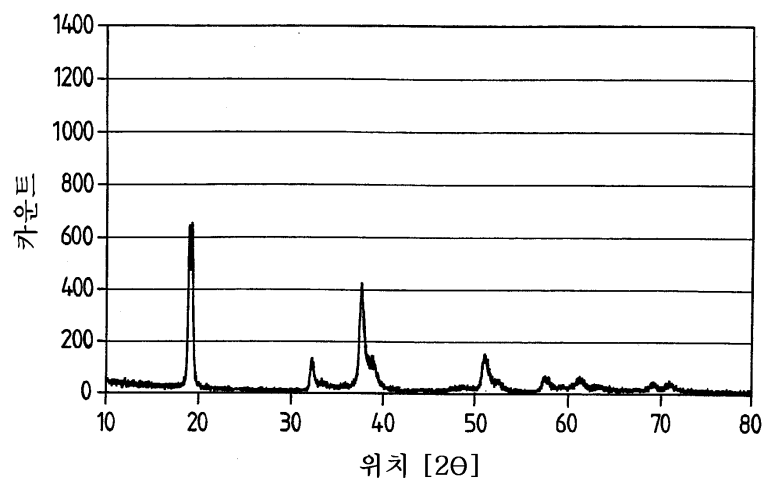
도면7



도면8



도면9



도면10

