



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0077721  
(43) 공개일자 2022년06월09일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  <i>H01M 4/525</i> (2010.01) <i>C01G 53/00</i> (2006.01)  <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>H01M 4/36</i> (2006.01)  <i>H01M 4/505</i> (2010.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류  <i>H01M 4/525</i> (2013.01)  <i>C01G 53/50</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0166935                  (22) 출원일자 2020년12월02일                  심사청구일자 없음</p>	<p>(71) 출원인  <b>에스케이온 주식회사</b>                  서울특별시 중로구 중로 26 (서린동)</p> <p>(72) 발명자  <b>유영빈</b>                  대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 (원촌동)</p> <p><b>권희준</b>                  대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 (원촌동)                  (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인  <b>특허법인리체</b></p>
---	--

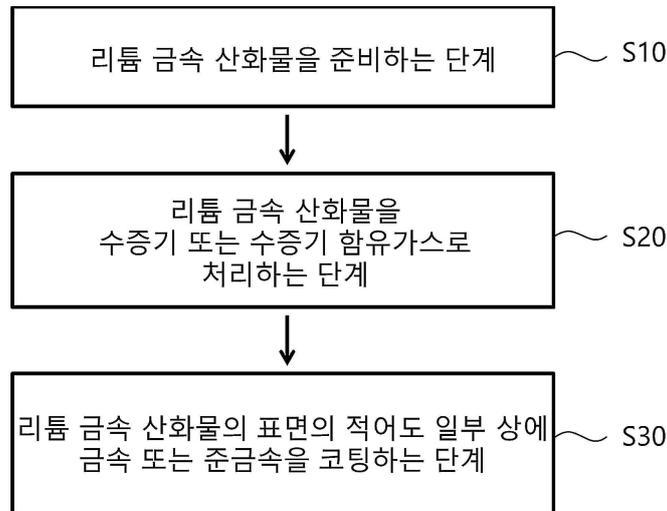
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 층상 구조를 포함하는 리튬 금속 산화물에 관한 것으로서, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 중 80몰% 이상의 함량으로 니켈을 포함하고, 고해상도 투과 전자 현미경에 의한 결정 구조 분석시, 표면으로부터 200 nm 미만의 두께의 영역에서만 큐빅 구조를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 4/366* (2022.01)

*H01M 4/505* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

*C01P 2006/12* (2013.01)

(72) 발명자

**이태경**

대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 (원촌동)

**최지훈**

대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 (원촌동)

**한국현**

대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 (원촌동)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

층상 구조를 포함하는 리튬 금속 산화물을 포함하며,

상기 리튬 금속 산화물은 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 중 80몰% 이상의 함량으로 니켈을 포함하고,

상기 리튬 금속 산화물은 고해상도 투과 전자 현미경에 의한 결정 구조 분석시, 표면으로부터 200 nm 미만의 두께의 영역에서만 큐빅 구조를 포함하는, 양극 활물질.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물의 비표면적은  $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$  이하인, 양극 활물질.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 표면 상에 존재하는 잔류 리튬의 총량은 6000 ppm 이하인, 양극 활물질.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 표면의 적어도 일부 상에 금속 또는 준금속 코팅층을 포함하는, 양극 활물질.

#### 청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 금속 또는 준금속 코팅층은 알루미늄, 지르코늄 및 붕소 중 적어도 하나를 포함하는, 양극 활물질.

#### 청구항 6

리튬 금속 산화물을 준비하는 단계; 및

상기 리튬 금속 산화물을 수세 처리 없이, 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계;를 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 층상 구조를 포함하고, 니켈을 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 중 니켈의 함량이 80몰% 이상인, 양극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 9

청구항 6에 있어서, 상기 수증기 함유 가스는 산소 가스, 질소 가스, 아르곤 가스 중 적어도 하나를 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

#### 청구항 10

청구항 6에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는  $100^\circ\text{C}$  이상에서 수행되고, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스는 수산화 라디칼을 함유하는, 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 11**

청구항 6에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는, 상기 리튬 금속 산화물의 품온을 높이는 단계; 및 상기 품온을 높인 리튬 금속 산화물에 물을 분무하는 단계;를 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 12**

청구항 11에 있어서, 상기 품온을 높인 리튬 금속 산화물은 100 내지 500℃의 품온을 갖는, 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 13**

청구항 6에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는, 상기 리튬 금속 산화물을 100℃ 이상의 내부 온도를 갖는 반응로 내에 로딩하는 단계; 및 상기 리튬 금속 산화물에 물을 분무하는 단계;를 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 14**

청구항 6에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는, 상기 리튬 금속 산화물을 교반하면서 수행되는, 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 15**

청구항 6에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는 산화제를 공급하는 것을 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 16**

청구항 15에 있어서, 상기 산화제는 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 과망가니즈산 칼륨(KMnO<sub>4</sub>) 및 과산화이중황산 나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 중 적어도 하나를 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 17**

청구항 6에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는 금속 또는 준금속 코팅 소스를 공급하는 것을 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 18**

청구항 17에 있어서, 상기 금속 또는 준금속 코팅 소스는 알루미늄산 나트륨(NaAlO<sub>2</sub>), 질산 지르코늄(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 붕산(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 중 적어도 하나를 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 19**

청구항 6에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계 이후, 상기 리튬 금속 산화물 표면의 적어도 일부 상에 금속 또는 준금속을 코팅하는 단계를 더 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 20**

청구항 1의 양극 활물질을 포함하는 양극;  
음극; 및  
상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는, 리튬 이차 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

### 배경 기술

- [0002] 이차 전지는 충전 및 방전이 반복 가능한 전지로서, 정보 통신 및 디스플레이 산업의 발전에 따라 휴대폰, 노트북 PC 등과 같은 휴대용 전자 기기의 동력원으로 널리 적용되고 있다.
- [0003] 이차 전지는, 예를 들면, 리튬 이차 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등이 있으며, 이중 리튬 이차 전지가 작동 전압 및 단위 중량당 에너지 밀도가 높고, 충전 속도 및 경량화에 유리하다는 점에서 활발히 개발되고 있다.
- [0004] 리튬 이차 전지는, 예를 들면, 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 전극 조립체, 및 상기 전극 조립체를 함침시키는 전해질을 포함할 수 있다. 또한, 상기 전극 조립체 및 상기 전해질을 수용하는 외장재를 더 포함할 수 있다.
- [0005] 리튬 이차 전지의 양극은, 예를 들면, 양극 활물질, 바인더, 필요에 따라, 도전제를 더 포함하는 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다.
- [0006] 상기 양극 활물질로는 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 물질이 채용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질로, 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 등의 금속 원소를 포함하는 리튬 금속 산화물이 채용될 수 있다.
- [0007] 특히, 최근에는 리튬 이차 전지의 고용량화를 위해, 리튬을 제외한 금속 원소 총량 대비 니켈 원소의 함량이 80 몰% 이상인, High-Ni계 금속 산화물(및 양극 활물질)에 대한 연구 및 개발이 활발하다.
- [0008] 그러나, High-Ni계 리튬 금속 산화물의 경우, 리튬 이온 및 니켈 이온의 양이온 혼합(cation mixing) 현상에 의해 그 표면 상에 상당량의 잔류 리튬(예를 들어, LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등의 리튬 불순물)을 포함하는 특징이 있다.
- [0009] 상기 잔류 리튬은 양극 슬러리의 겔(gel)화, 전지의 스웰링(swelling) 현상 등을 유발할 수 있어, High-Ni계 양극 활물질 제조 공정은 통상적으로 수세 공정을 수반한다.
- [0010] 예를 들면, 대한민국 등록특허공보 제10-0821523호는, NCA계 리튬 금속 산화물의 표면 상의 잔류 리튬을 제거하기 위해, 리튬 금속 산화물을 물로 워싱하고, 건조 및 열처리하는 수세 공정을 개시하고 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0821523호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

- [0012] 본 발명의 일 과제는 구조 안정성을 갖는 High-Ni계 양극 활물질, 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 일 과제는 수명 특성 및 고온 안정성이 향상된 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 양태는, 층상 구조를 포함하는 리튬 금속 산화물을 포함하며, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 중 80몰% 이상의 함량으로 니켈을 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물은 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; high-resolution transmission electron microscopy)에 의한 결정 구조 분석시, 표면으로부터 200 nm 미만의 두께의 영역에서만 큐빅 구조를 포함하는, 양극 활물질이다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물의 비표면적은 0.25 m<sup>2</sup>/g 이하일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 표면 상에 존재하는 잔류 리튬의 총량은, 6000 ppm 이하일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 표면 상에 금속 또는 준금속 코팅층을 포함할 수

있다.

- [0018] 일부 실시예에 있어서, 상기 금속 또는 준금속 코팅층은 알루미늄, 지르코늄 및 붕소 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 양태는, 리튬 금속 산화물을 준비하는 단계; 및 상기 리튬 금속 산화물을 수세 처리 없이, 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계;를 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법이다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 층상 구조를 포함하고, 니켈을 포함할 수 있다.
- [0021] 일부 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 중 니켈의 함량이 80몰% 이상일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수증기 함유 가스는 산소 가스, 질소 가스, 아르곤 가스 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는 100℃ 이상에서 수행되고, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스는 수산화 라디칼을 함유할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는, 상기 리튬 금속 산화물의 품온(material temperature)을 높이는 단계; 및 상기 품온을 높인 리튬 금속 산화물에 물을 분무하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0025] 일부 실시예에 있어서, 상기 품온을 높인 리튬 금속 산화물의 품온은 100 내지 500℃일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는, 상기 리튬 금속 산화물을 100℃ 이상의 내부 온도를 갖는 반응로 내에 로딩하는 단계; 및 상기 리튬 금속 산화물에 물을 분무하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는, 상기 리튬 금속 산화물을 교반하면서 수행될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는 산화제를 공급하는 것을 포함할 수 있다.
- [0029] 일부 실시예에 있어서, 상기 산화제는 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 과망가니즈산 칼륨(KMnO<sub>4</sub>) 및 과산화이중황산 나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계는 금속 또는 준금속 코팅 소스를 공급하는 것을 포함할 수 있다.
- [0031] 일부 실시예에 있어서, 상기 금속 또는 준금속 코팅 소스는 알루미늄산 나트륨(NaAlO<sub>2</sub>), 질산 지르코늄(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 붕산(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계 이후, 상기 리튬 금속 산화물 표면의 적어도 일부 상에 금속 또는 준금속을 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 양태는, 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는, 리튬 이차 전지이다.

**발명의 효과**

- [0034] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질(이하, 양극 활물질)의 제조 방법은, High-Ni계 리튬 금속 산화물 표면 상의 잔류 리튬(리튬 불순물)을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 양극 활물질의 제조 방법은, High-Ni계 리튬 금속 산화물 표면 상의 잔류를 제거함에 있어서, 내부 결정 구조의 붕괴, 예를 들면, 층상(layerd) 구조의 큐빅(cubic) 구조화를 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 양극 활물질은, High-Ni계 리튬 금속 산화물 표면 상의 잔류 리튬의 함량이 적고, 내부 결정 구조의 붕괴가 방지된 특징이 있다.

[0037] 본 발명의 리튬 이차 전지는, High-Ni계 우수한 수명 특성 및 고온 안정성을 갖는다.

**도면의 간단한 설명**

[0038] 도 1은 High-Ni계 리튬 금속 산화물의 수세 공정 전의 층상 구조, 및 수세 공정 후의 큐빅 구조를 나타내는 고해상도 투과 전자 현미경(HR TEM; High-Resolution Transmission Electron Microscopy)에 의해 측정된 FFT (Fourier Transform) 이미지이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조 방법을 나타내는 개략적인 흐름도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조 방법이 수행되는 수증기 처리 장치의 개략적인 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조 방법이 수행되는 리본 믹서 형태의 수증기 처리 장치의 개략적인 모식도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조 방법이 수행되는 원추형 믹서 형태의 수증기 반응로의 개략적인 모식도이다.

도 6(A) 및 도 6(B)는 비교예 1의 양극 활물질에 대한 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; high-resolution transmission electron microscopy) 이미지이다. 도 6(A)는 비교예 1의 양극 활물질을 저배율로 측정된 이미지이며, 도 6(B)는 비교예 1의 양극 활물질 입자 표면을 고배율로 측정된 이미지이다.

도 7(A) 내지 7(D)는 비교예 2의 양극 활물질에 대한 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; high-resolution transmission electron microscopy) 이미지이다. 도 7(A)는 비교예 2의 양극 활물질을 저배율로 측정된 이미지이며, 도 7(B)는 비교예 2의 양극 활물질의 입자 표면을 고배율로 측정된 이미지이다. 도 7(C)는 비교예 2의 양극 활물질 입자 표면으로부터 약 200 nm 깊이 영역을 고배율로 측정된 이미지이다. 도 7(D)는 비교예 2의 양극 활물질 최외곽 1차 입자와 접하는 하부의 1차 입자를 고배율로 측정된 이미지이다.

도 8(A) 및 도 8(B)는 실시예1의 양극 활물질에 대한 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; high-resolution transmission electron microscopy) 이미지이다. 도 8(A)는 실시예 1의 양극 활물질을 저배율로 측정된 이미지이며, 도 8(B)는 실시예 1의 양극 활물질 입자 표면을 고배율로 측정된 이미지이다.

도 9는 본 발명의 예시적인 실시예에 따른 리튬 이차 전지를 나타낸 개략적인 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0039] 본 명세서에서 "리튬 금속 산화물"이란, 리튬(Li) 및 리튬 이외의 적어도 1종의 금속 원소를 포함하는 산화물을 의미할 수 있다.

[0040] 본 명세서에서 "A 또는 B"는, A 단독, B 단독, 및 A 및 B의 조합을 모두 포함하는 의미일 수 있다.

[0041] 본 명세서에서 리튬 금속 산화물의 "층상(layerd) 구조"는 Li층 및 Li 이외 적어도 1종의 금속 원소를 포함하는 산화물층이 연속적으로 교차되는 공간군 R-3m을 가지는 육사고각(hexagonal)-NaFeO<sub>2</sub> 구조로 정의할 수 있다.

[0042] 본 명세서에서 리튬 금속 산화물의 "큐빅(cubic) 구조"는 리튬의 삽입 및 탈리의 가역적인 반응을 유지 가능한 능면체상(rhombohedral phase)의 결정 구조 이외의 결정 구조를 통칭할 수 있다. 예를 들면, Ni계 양극 활물질에서는 NiO와 같은 구조를 의미할 수 있다.

[0043] 본 발명에서는 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; high-resolution transmission electron microscopy)에 의해 측정된 FFT(Fourier transform) 분석을 이용하여 리튬 금속 산화물의 일정 영역의 층상 구조 및 큐빅 구조를 분석하였다.

[0044] 최근 고용량 구현에 유리한 High-Ni계 리튬 금속 산화물, 예를 들면, 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 함량 대비 니켈(Ni)의 함량이 80몰% 이상인 리튬 금속 산화물에 대한 연구 및 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

[0045] 특히, High-Ni계 리튬 금속 산화물의 경우, 표면 상, 잔류 리튬(예를 들어, LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등의 리튬 불순물)을 다량 함유하는 문제가 있고, 이는 상술한 바와 같은 다양한 문제(양극 슬러리의 겔화, 이차 전지의 스웰링 현상 등)를 유발할 수 있어, 이에 대한 개선책이 요구되고 있다.

- [0046] 대한민국 등록특허공보 제10-0821523호는 NCA계 리튬 금속 산화물 제조 시, 리튬 금속 산화물을 물에 의해 세척하는 단계(이하, 수세 처리)를 개시하고 있다. 수세 처리란, 리튬 금속 산화물을 물에 침지시키거나, 리튬 금속 산화물에 물을 분사하는 것과 같이, 리튬 금속 산화물을 액상의 물로 직접적으로 처리하는 것을 의미할 수 있다.
- [0047] 그러나, 본 발명자들은, 상기 수세 처리 시, 리튬 금속 산화물 표면 상의 리튬 뿐만 아니라, 리튬 금속 산화물 내부 구조 중의 리튬이 탈리되어 양극 활물질의 리튬 총 함량이 감소되는 것을 발견하였다. 이 경우, 이차 전지의 용량 저하 및 고온 특성(수명 및 저장)의 불안정화를 유발할 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명자들은, 상기 수세 처리 시, 리튬 금속 산화물 내부의 층상 구조가 붕괴되는 것을 발견하였다. 예를 들면, 리튬 금속 산화물의 층상 구조가 큐빅 구조로 변화될 수 있다. 상기 큐빅 구조는 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 비가역적이기 때문에 이차 전지의 용량 저하를 유발할 수 있다.
- [0049] 따라서, 본 발명자들은 High-Ni계 리튬 금속 산화물 표면 상의 잔류 리튬을 효과적으로 제거하면서도, 내부 결정 구조의 붕괴 현상을 제어할 수 있는 방안에 대하여 지속적으로 연구하였고, 그 결과, 본 발명의 완성에 이르게 되었다.
- [0050] 이하, 본 발명에 대해 보다 상세히 설명한다.
- [0051] <리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법>
- [0052] 본 발명의 일 양태는, 리튬 금속 산화물을 준비하는 단계; 및 상기 리튬 금속 산화물을 수세 처리 없이, 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질(이하, 양극 활물질)의 제조 방법이다.
- [0053] 본 발명의 양극 활물질 제조 방법은 리튬 금속 산화물에 대한 수세 처리를 대체하여, 리튬 금속 산화물을 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계를 포함한다. 이에 따라, 리튬 금속 산화물 표면 상의 잔류 리튬을 효과적으로 제거하면서도, 리튬 금속 산화물 특정 영역에서만 결정 구조가 변화하도록 유도할 수 있다.
- [0054] 즉, 본 발명의 양극 활물질 제조 방법에 따른 경우, 리튬 금속 산화물 내부 결정 구조의 변화(예를 들면, 층상 구조의 큐빅 구조화)를 효과적으로 방지할 수 있고, 이차 전지의 수명 특성 및 고온 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0055] 도 2는 본 발명의 예시적인 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 설명하기 위한 개략적인 흐름도이다.
- [0056] 예를 들면, 본 발명의 양극 활물질 제조 방법은, 리튬 금속 산화물을 준비하는 단계(S10), 상기 리튬 금속 산화물을 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계(S20)를 포함할 수 있다. 또한, 도 2에 도시된 바와 같이, S20 단계 이후, 상기 리튬 금속 산화물의 표면의 적어도 일부 상에 금속 또는 준금속을 코팅하는 단계(S30)를 더 포함할 수도 있다.
- [0057] 이하, 리튬 금속 산화물을 준비하는 단계(S10)에 대해서 설명한다.
- [0058] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 층상 구조를 포함하는 것일 수 있다. 또한, 상기 리튬 금속 산화물은 니켈(Ni)을 포함할 수 있다.
- [0059] 일부 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 중 니켈의 함량이 80몰% 이상일 수 있다.
- [0060] 보다 구체적인 예를 들면, 상기 리튬 금속 산화물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.
- [0061] [화학식 1]
- [0062]  $Li_xNi_aCo_bM_cO_y$
- [0063] 화학식 1 중, M은 Al, Zr, Ti, B, Mg, Mn, Ba, Si, Y, W 및 Sr 중 적어도 하나이고,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $1.9 \leq y \leq 2.1$ ,  $0.8 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq c/(a+b) \leq 0.13$ ,  $0 \leq c \leq 0.11$ 일 수 있다.
- [0064] 일부 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 도핑 원소를 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 도핑 원소는 Al, Ti, Ba, Zr, Si, B, Mg, P, Sr, W, La 또는 이들의 합금 혹은 이들의 산화물을 포함할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

- [0065] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 1차 입자가 응집된 2차 입자의 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0066] 일 실시예에 있어서, 상기 1차 입자의 평균 입경( $D_{50}$ )은 0.5 내지 1.2  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 상기 2차 입자의 평균 입경( $D_{50}$ )은 9 내지 17  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0067] 예를 들면, 상기 평균 입경( $D_{50}$ )은 입경에 따른 체적 누적 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 예를 들면, 상기 평균 입경( $D_{50}$ )은 회절 입도 측정 장치(예를 들어, Microtrac MT 3000)를 이용하여 레이저 회절 법(laser diffraction method)에 의해 측정할 수 있다.
- [0068] 이하, 상기 리튬 금속 산화물을 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계(S20)에 대해서 설명한다.
- [0069] S20 단계는, 예를 들면, 상기 리튬 금속 산화물을 수세 처리 없이, 수증기 또는 수증기 함유 가스로 처리하는 단계일 수 있다.
- [0070] 즉, 일 실시예에 있어서, 본 발명의 양극 활물질 제조 방법은 종래의 수세 처리 공정을 포함하지 않을 수 있다.
- [0071] S20 단계에 의해, 예를 들면, 상기 리튬 금속 산화물 표면 상의 잔류 리튬(예를 들어, LiOH,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  등의 리튬 불순물)이 제거될 수 있다. 잔류 리튬이 제거된다는 것은, 리튬 금속 산화물 표면 상의 잔류 리튬 중 적어도 일부가 제거(예를 들어, 저감)되는 것을 포함하는 의미일 수 있다.
- [0072] 일 실시예에 있어서, 상기 수증기 함유 가스는 수증기와 함께, 산소( $\text{O}_2$ ) 가스, 질소( $\text{N}_2$ ) 가스, 아르곤(Ar) 가스 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 가스를 포함할 수 있다.
- [0073] 일 실시예에 있어서, S20 단계는 리튬 금속 산화물을 수증기 또는 수증기 함유 가스 분위기의 밀폐된 공간 내 일정 시간 방치하는 것일 수 있다.
- [0074] 일 실시예에 있어서, S20 단계는 수증기 또는 수증기 함유 가스가 통과하는 분위기(예를 들면, 반응로 내부로 투입된 수증기 또는 수증기 함유 가스가 반응로 내를 일정 시간 체류한 후, 반응로 외부로 배출되는 분위기)의 공간 등에 방치하는 것을 포함할 수 있다.
- [0075] 도 3은 본 발명의 예시적인 실시예에 따른 양극 활물질의 제조 방법이 수행될 수 있는, 수증기(또는 수증기 함유 가스) 처리 장치(10)의 개략적인 모식도이다.
- [0076] 일 실시예에 있어서, S20 단계는 도 3의 수증기 처리 장치(10)에서 수행될 수 있다.
- [0077] 도 3을 참조하면, 상기 수증기 처리 장치(10)는 수증기 공급 장치(20) 및 반응로(31)를 포함할 수 있다. 예를 들면, 수증기 공급 장치(20) 및 반응로(31)는 관 등에 의해 연결되어 있을 수 있다. 예를 들면, 반응로(31) 내에 상기 리튬 금속 산화물을 로딩하고, 수증기 공급 장치(20)를 이용하여 반응로(31) 내로 수증기를 투입할 수 있다. 반응로(31)에 투입된 수증기에 의해 리튬 금속 산화물에 대한 수증기 처리가 수행될 수 있다.
- [0078] 일부 실시예에서, 수증기 공급 장치(20)는 수분 공급원(21) 및 가열 장치(41)를 포함할 수 있다. 예를 들면, 수분 공급원(21)에서 제공되는 수분이 가열 장치(41)에 의해 수증기화되어 반응로(31)에 투입 될 수 있다.
- [0079] 수증기 공급 장치(20)는 당 기술 분야에 공지된 것들을 제한 없이 채용할 수 있다. 예를 들면, 수증기 공급 장치(20)는 가열에 의한 수증기 발생 장치, 초음파 진동에 의해 에어로졸 형태의 수증기를 발생시키는 장치 등일 수 있다.
- [0080] 예를 들면, 수분 공급원(21)은 물(예를 들어, 증류수)일 수 있고, 이는 수조(water bath)와 같은 수용 유닛에 구비되어 있을 수 있다.
- [0081] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물을 수증기 함유 가스로 처리하는 경우에는, 수증기 처리 장치(10)는 제1 가스 공급 장치(51)를 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 제1 가스 공급 장치(51) 및 수증기 공급 장치(20)는 관 등에 의해 연결되어 있을 수 있다.
- [0082] 일부 실시예에 있어서, 상기 수증기 처리 장치는 수분 공급원(21)을 거치지 않고, 반응로(31)에 직접 가스를 제공할 수 있는 제2 가스 공급 장치(52)를 포함할 수도 있다. 이 경우, 반응로(31) 내 수증기 함량을 보다 쉽게 조절할 수 있다.
- [0083] 일부 실시예에 있어서, 제1 가스 공급 장치(51) 및 제2 가스 공급 장치(52)는 원활한 가스 유량의 조절을 위해,

유량 제어기(MFC; mass flow controller, 미도시)를 포함할 수도 있다.

- [0084] 일부 실시예에 있어서, S20 단계는 리튬 금속 산화물을 반응로(31) 내에 로딩하는 단계; 제1 가스 공급 장치(51)에서 제공된 가스를 수분 공급원(21)에 통과시키는 단계; 및 상기 수분 공급원(21)을 통과한 가스를 반응로(31)에 투입하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0085] 예를 들면, 제1 가스 공급 장치(51)에서 제공된 가스가 수분 공급원(21)을 통과하면서 수분 함유 가스가 생성될 수 있다. 이후, 상기 수분 함유 가스가 반응로(31) 내에 투입되면 반응로의 고열에 의해 수증기 함유 가스가 생성될 수 있다.
- [0086] 일 실시예에 있어서, S20 단계는 100℃ 이상의 온도, 예를 들면, 100℃ 이상 800℃ 미만의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들면, 반응로(31)의 온도는 상기 온도 범위를 만족할 수 있다. 수증기의 제공이 어려운 온도, 예를 들어, 50℃ 정도의 경우, 이는 가습 처리로서, 리튬 금속 산화물 표면 상의 리튬 불순물을 제거하는 효과가 열릴 수 있다.
- [0087] 일부 실시예에서, S20 단계는, 100℃ 이상에서 수행되고, 상기 수증기 또는 수증기 함유 가스는 수산화 라디칼을 함유할 수 있다.
- [0088] 일 실시예에 있어서, S20 단계는 리튬 금속 산화물의 품온(material temperature)을 높이는 단계; 및 상기 품온을 높인 리튬 금속 산화물에 물을 분무하는 단계;를 포함할 수 있다. 예를 들면, 리튬 금속 산화물의 품온을 높인다는 것은, 리튬 금속 산화물 자체의 온도를 높이는 것을 의미할 수 있다. 예를 들면, 상기 품온을 높인 리튬 금속 산화물에 물을 분무(spray)하면, 분무된 액적(droplet)은 리튬 금속 산화물과 접촉 전에 순식간에 수증기로 변환될 수 있다. 이에 따라, 리튬 금속 산화물에 대한 수증기 처리가 수행될 수 있다.
- [0089] 상기 리튬 금속 산화물의 품온을 높이는 방법으로는, 당 기술 분야에 알려진 열처리 방법이 특별한 제한 없이 채택, 응용될 수 있다. 예를 들면, 후술하는 열처리 장치에 의해 리튬 금속 산화물의 품온을 높일 수 있다.
- [0090] 일부 실시예에서, 상기 품온을 높인 리튬 금속 산화물의 품온은, 100 내지 500℃, 보다 좋게는 100 내지 300℃ 일 수 있다.
- [0091] 일 실시예에 있어서, S20 단계는 리튬 금속 산화물을 100℃ 이상의 내부 온도를 갖는 반응로 내에 로딩하는 단계; 및 상기 리튬 금속 산화물에 물을 분무하는 단계;를 포함할 수 있다. 예를 들면, 반응로(31) 내에 리튬 금속 산화물을 로딩하고, 상기 온도 범위로 반응로 내부 온도를 설정한 후, 상기 리튬 금속 산화물에 물을 분무(spray)할 수 있다. 이 경우, 분무된 액적이 순식간에 수증기로 변환될 수 있다. 이에 따라, 리튬 금속 산화물에 대한 수증기 처리가 수행될 수 있다. 일부 실시예에서, 반응로(31) 내부 온도는 100℃ 이상 800℃ 미만, 보다 좋게는 100 내지 500℃ 일 수 있다.
- [0092] 반응로(31)로는 당 기술 분야에 알려진 열처리 장치가 제한 없이 채용될 수 있다. 예를 들면, 반응로(31)는 수증기 또는 수증기 함유 가스가 통과하는 구조(예를 들면, 반응로 내부로 투입된 수증기 또는 수증기 함유 가스가 반응로 내를 일정 시간 체류한 후, 반응로 외부로 배출되는 구조)의 반응기로서, 튜브 타입 소성로, 박스 타입 소성로, 로터리 킬른(RK), RHK, 유동층 반응기 등에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 또는, 반응로(31)는 밀폐된 공간에서 수증기 또는 수증기 함유 가스, 및 리튬 금속 산화물의 표면 반응이 구현 가능한 구조의 반응기로서, 오토 클레이브, 리본 믹서, 원주형 믹서 등에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0093] 일부 실시예에서, 반응로(31)는 수증기 공급 장치(20)를 내부에 포함할 수 있다. 예를 들면, 도 4에 도시된 바와 같이, 반응로(31)는 내부에 수분 공급원(22) 및 가열 장치(42)를 포함할 수 있다. 이 경우, 보다 공정을 간소화할 수 있다.
- [0094] 일 실시예에 있어서, S20 단계는, 반응로(31) 내 로딩된 리튬 금속 산화물을 교반하면서 수행될 수 있다. 이 경우, 리튬 금속 산화물의 표면 전체에 대해 수증기 처리가 효율적으로 이루어질 수 있다.
- [0095] 일부 실시예에서, 반응로(31)는 도 4에 도시된 바와 같이, 리본 믹서 형태의 구조를 가지며, 내부에 수분 공급원(22) 및 가열 장치(42)를 포함할 수 있다. 또한, 상기 반응로는 내부에 리본 형태의 블레이드를 포함할 수 있다.
- [0096] 예를 들면, 상기 리본 형태의 블레이드에 의해 반응로 내부에 로딩된 리튬 금속 산화물이 교반될 수 있다. 상기 리튬 금속 산화물은 교반되며, 상기 수분 공급원(22) 및 상기 가열 장치(42)에 의해 제공되는 수증기에 의해 수증기 처리될 수 있다. 이 경우, 보다 간소한 공정으로 본 발명의 양극 활물질 제조 방법을 구현할 수 있다. 또

한, 리튬 금속 산화물의 교반과 함께 수증기 처리가 수행되어, 리튬 금속 산화물의 전체 표면에 효율적인 수증기 처리가 이루어질 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 리튬 믹서 형태의 반응로를 채용하는 경우, 수증기 처리 장치(10)는 외부의 수증기 공급 장치(20)를 별도로 포함하지 않을 수도 있다.

- [0097] 일부 실시예에서, 반응로(31)는 도 5에 도시된 바와 같이, 원추형 믹서 형태의 구조를 가질 수 있다. 상기 원추형 믹서 형태의 반응로는 리튬 금속 산화물 투입구(101) 및 배출구(102), 및 수증기 투입구(103)를 포함할 수 있다. 또한, 상기 원추형 믹서 형태의 반응로는 반응로 내부 온도 조절을 위한 열매체(heating medium) 투입구(201) 및 배출구(202)를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 원추형 믹서 형태의 반응로는 내부에, 예를 들면, 임펠러(예를 들어, 헬리칼 리본 타입의 임펠러)를 포함할 수 있다.
- [0098] 예를 들면, 상기 임펠러에 의해 리튬 금속 산화물이 교반될 수 있다. 상기 리튬 금속 산화물은 교반되며, 상기 수증기 투입구로 투입된 수증기에 의해 수증기 처리될 수 있다. 이 경우, 리튬 금속 산화물의 교반과 함께 수증기 처리가 수행되어, 리튬 금속 산화물의 전체 표면에 효율적인 수증기 처리가 이루어질 수 있다.
- [0099] 일 실시예에 있어서, S20 단계에서 반응로(31) 내로 공급되는 수증기 또는 수증기 함유 가스의 총량은, 반응로(31)의 형태에 따라 상이하겠지만, 반응로(31) 내에 로딩된 리튬 금속 산화물 중량 대비 1 내지 10wt%일 수 있다. 이 경우, 리튬 금속 산화물의 내부 결정 구조의 변화를 방지하면서도, 리튬 금속 산화물 표면 상의 잔류 리튬을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0100] 일 실시예에 있어서, S20 단계는 1 내지 12시간 동안 수행될 수 있다. 이 경우, 리튬 금속 산화물의 내부 결정 구조의 변화를 방지하면서도, 리튬 금속 산화물 표면 상의 잔류 리튬을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0101] 일 실시예에 있어서, S20 단계는, 산화제를 공급하는 것을 포함할 수 있다. 이 경우, 리튬 금속 산화물 표면 상의 잔류 리튬을 보다 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0102] 일부 실시예에서, 상기 산화제는 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 과망가니즈산 칼륨(KMnO<sub>4</sub>), 과산화이중황산 나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 이 경우, 수증기 및 리튬 금속 산화물의 표면 반응성을 높여, 잔류 리튬 제거 효과를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0103] 일부 실시예에서, 상기 산화제는 수분 공급원(21)에 투입될 수 있다. 예를 들면, 수분 공급원(21)은 물(예를 들어, 증류수)일 수 있고, 상기 산화제는 증류수 총량 대비 0.1 내지 5wt%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 산화제가 5wt% 보다 높은 함량으로 증류수에 포함되는 경우, 리튬 금속 산화물의 내부 구조에 존재하는 리튬도 환원시킬 수 있다. 또한, 환원된 리튬이 수증기와 반응하여 폭발이 발생할 수도 있다.
- [0104] 일 실시예에 있어서, S20 단계 이후, 상기 리튬 금속 산화물 표면의 적어도 일부 상에 금속 또는 준금속을 코팅하는 단계(예를 들면, S30)를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 리튬 금속 산화물 내부 결정 구조의 안정화뿐만 아니라, 표면 안정화 효과 또한 확보할 수 있다. 예를 들면, 리튬 금속 산화물 및 전해액의 접촉으로 인한 전해액의 분해 및 산화를 방지할 수 있다. 이에, 이차 전지의 수명 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0105] 예를 들면, 상기 금속 또는 준금속을 코팅하는 단계는, 금속 또는 준금속 코팅 소스를 건식 코팅 또는 습식 코팅하는 것일 수 있다.
- [0106] 일부 실시예에 있어서, 상기 금속 코팅 소스는 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti) 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0107] 일부 실시예에 있어서, 상기 준금속 코팅 소스는 황(S), 보론(B) 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 준금속 원소를 포함할 수 있다.
- [0108] 일부 실시예에서, 상기 금속 코팅 소스는 알루미늄 산 나트륨(NaAlO<sub>2</sub>), 질산 지르코늄(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) 등을 포함할 수 있다. 또한, 상기 준금속 코팅 소스는 과산화이중황산나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), 붕산(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 등을 포함할 수 있다.
- [0109] 일부 실시예에서, S30 단계는 보론(B)을 코팅하는 것을 포함할 수 있다. 이 경우, 리튬 금속 산화물 표면의 적어도 일부 상에 리튬-보론-산소(Li-B-O) 코팅층이 형성될 수 있어, 전해질과의 부반응이 보다 효과적으로 방지될 수 있다. 또한, 리튬 이온의 이동 통로를 마련하여 이차 전지의 성능을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0110] 본 발명의 양극 활물질 제조 방법의 경우, S20 단계에서, 리튬 금속 산화물의 특정 영역(예를 들면, 표면으로부터 200 nm 미만의 두께의 영역)에서만 결정 구조의 변화(예를 들면, 층상 구조의 큐빅 구조화)가 진행될 수 있다. 또한, 이에 따라, S30 단계에서 금속 또는 준금속 코팅층이 보다 균일하게 형성될 수 있어, 이차 전지의 성

능 향상이 보다 현저할 수 있다.

- [0111] 일 실시예에 있어서, S20 단계는, 금속 또는 준금속 코팅 소스를 공급하는 것을 포함할 수 있다. 이 경우, 리튬 금속 산화물 상의 잔류 리튬의 제거와 함께, 금속 또는 준금속을 포함하는 코팅층이 형성될 수 있다. 따라서, 보다 공정을 간소화할 수 있는 이점이 있다.
- [0112] 일부 실시예에 있어서, 상기 금속 코팅 소스는 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti) 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 상기 준금속 코팅 소스는 황(S), 보론(B) 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 준금속 원소를 포함할 수 있다.
- [0113] 일부 실시예에서, 상기 금속 코팅 소스는 알루미늄산 나트륨( $\text{NaAlO}_2$ ), 질산 지르코늄( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ) 등을 포함할 수 있고, 상기 준금속 코팅 소스는 과산화이중황산나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 붕산( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 등을 포함할 수 있다.
- [0114] **<리튬 이차 전지용 양극 활물질>**
- [0115] 본 발명의 다른 양태에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은, 층상 구조를 포함하는 리튬 금속 산화물을 포함하며, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 중 80몰% 이상의 함량으로 니켈을 포함할 수 있다.
- [0116] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은, 종래의 수세 처리한 리튬 금속 산화물과 달리 특정 영역에서만 큐빅 구조를 포함할 수 있다. 이에 따라, 수명 특성 및 고온 안정성이 보다 우수한 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0117] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; high-resolution transmission electron microscopy)에 의한 결정 구조 분석시, 표면으로부터 200 nm 미만의 두께의 영역에서만 큐빅 구조를 포함할 수 있다.
- [0118] 일부 실시예에서, 상기 리튬 금속 산화물은 HT-TEM에 의한 결정 구조 분석시, 표면으로부터 150 nm 이하, 보다 좋게는 100 nm 이하, 더 좋게는 50 nm 이하, 보다 더 좋게는 25 nm 이하의 두께의 영역에서만 큐빅 구조를 포함할 수 있다. 이 경우, 수명 특성 및 고온 안정성이 보다 더 향상된 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0119] 상기 리튬 금속 산화물에 대해서는, 앞서 설명한 리튬 금속 산화물에 대한 설명이 그대로 적용될 수 있는 바, 그 구체적 설명을 생략한다.
- [0120] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물의 비표면적은  $0.25 \text{ m}^2/\text{g}$  이하일 수 있다. 이 경우, 리튬 금속 산화물 및 전해액 사이의 부반응이 억제될 수 있다. 또한, 고온 안정성이 보다 향상된 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0121] 상기 리튬 금속 산화물의 비표면적은, 예를 들면, BET 측정기(예를 들어, Micrometrics사, ASAP2420)를 이용하여 가스 흡탈착법에 따라 측정될 수 있다. 예를 들면, 후술하는 제조에 1의 방법에 의해 합성된 리튬 금속 산화물은 그 자체로서 비표면적이 작기 때문에, 별도의 수세 처리 없이도 리튬 금속 산화물 표면 상의 잔류 리튬을 낮출 수 있는 이점이 있다.
- [0122] 일부 실시예에서, 상기 리튬 금속 산화물의 비표면적은  $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$  이상일 수 있다. 이 경우, 원활한 리튬 이온의 이동성을 확보할 수 있다.
- [0123] 일 실시예에 있어서, 상기 잔류 리튬은 수산화 리튬(LiOH), 탄산 리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 등을 포함할 수 있다.
- [0124] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 표면 상에 존재하는 잔류 리튬의 총량은 6000 ppm 이하, 좋게는 4500 ppm 이하, 보다 좋게는 3000 ppm 이하, 보다 더 좋게는 2500 ppm 이하일 수 있다. 예를 들면, 잔류 리튬의 총량은 수산화 리튬 및 탄산 리튬의 총량일 수 있다. 예를 들면, 상기 잔류 리튬의 총량은 수세 처리 없이 측정된 잔류 리튬의 총량을 의미할 수 있다.
- [0125] 일부 실시예에서, 상기 리튬 금속 산화물 표면 상에 존재하는 잔류 리튬의 총량은 1000 ppm 이상일 수 있다.
- [0126] 일부 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 표면 상에 존재하는 LiOH의 양은, 수세 처리 없이, 500 내지 3000 ppm일 수 있다.
- [0127] 일부 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 표면 상에 존재하는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 양은, 수세 처리 없이, 500 내지 3000 ppm일 수 있다.

- [0128] 상기 리튬 금속 산화물은 표면 상에 금속 또는 준금속 코팅층을 포함할 수 있다. 이 경우, 리튬 금속 산화물 내부 결정 구조의 안정화뿐만 아니라, 표면 안정화 효과 또한 확보할 수 있다. 예를 들면, 리튬 금속 산화물 및 전해액의 접촉으로 인한 전해액의 분해 및 산화를 방지할 수 있다. 이에, 이차 전지의 수명 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0129] 일부 실시예에서, 상기 금속 코팅층은 알루미늄(Al), 지르코늄(Zr), 티타늄(Ti) 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다.
- [0130] 일부 실시예에서, 상기 준금속 코팅층은 황(S), 보론(B) 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 준금속 원소를 포함할 수 있다.
- [0131] 일부 실시예에서, 상기 금속 또는 준금속 코팅층은, 알루미늄, 지르코늄 및 붕소 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0132] 일부 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 표면의 적어도 일부 상에 리튬-보론-산소(Li-B-O) 코팅층을 포함할 수 있다. 이 경우, 리튬 금속 산화물 및 전해질의 부반응이 보다 효과적으로 방지될 수 있다. 또한, 리튬 이온의 이동 통로를 마련하여 이차 전지의 성능을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0133] <리튬 이차 전지>
- [0134] 본 발명의 또 다른 양태는, 상술한 리튬 이차 전지용 양극 활물질(이하, 양극 활물질)을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.
- [0135] 본 발명의 리튬 이차 전지는 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극을 채용함으로써, 수명 특성 및 고온 안정성이 보다 우수한 특성을 갖는다.
- [0136] 도 9는 예시적인 실시예에 따른 본 발명의 리튬 이차 전지를 나타내는 개략적인 단면도이다.
- [0137] 도 9를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 양극(500), 음극(530) 및 분리막(540)을 포함할 수 있다.
- [0138] 양극(500)은 양극 집전체(505) 및 양극 집전체(505) 상의 양극 활물질층(510)을 포함할 수 있다.
- [0139] 상기 양극 활물질층(510)은 상술한 리튬 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질, 필요에 따라 양극 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.
- [0140] 상기 양극(500)은, 예를 들면, 상술한 리튬 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질, 양극 바인더, 도전재, 용매 등을 혼합 및 교반하여 양극슬러리를 제조한 후, 상기 양극 슬러리를 양극 집전체(505) 상에 도포, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0141] 양극 집전체(505)는, 예를 들면, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 보다 좋게는, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함할 수 있다.
- [0142] 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 서로 간, 양극 활물질 및 양극 집전체 간 잘 부착되도록 하는 역할을 할 수 있다. 상기 양극 바인더는, 예를 들면, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등의 유기계 바인더; 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더;를 포함할 수 있으며, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수도 있다. 보다 좋게는, 양극 바인더는 PVDF 계열 바인더일 수 있다.
- [0143] 상기 도전재는 양극 활물질 입자들 사이의 전자 이동을 촉진하는 역할을 할 수 있다. 상기 도전재는, 예를 들면, 흑연, 카본 블랙, 그래핀, 탄소 나노 튜브 등의 탄소계열 도전재; 주석, 산화주석, 산화티타늄, LaSrCoO<sub>3</sub>, LaSrMnO<sub>3</sub> 등의 페로브스카이트(perovskite) 물질 등을 포함하는 금속 계열 도전재;를 포함할 수 있다.
- [0144] 음극(530)은 음극 집전체(525) 및 음극 집전체(525) 상의 음극 활물질층(520)을 포함할 수 있다.
- [0145] 상기 음극 활물질층(520)은 음극 활물질, 필요에 따라, 음극 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.
- [0146] 상기 음극(530)은, 예를 들면, 음극 활물질, 음극 바인더, 도전재, 용매 등을 혼합 및 교반하여 음극 슬러리를 제조한 후, 상기 음극 슬러리를 음극 집전체(525) 상에 도포, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

- [0147] 음극 집전체(525)는, 예를 들면, 금, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 보다 좋게는, 구리 또는 구리 합금을 포함할 수 있다.
- [0148] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는 물질일 수 있다. 상기 음극 활물질은, 예를 들면, 결정질 탄소, 비정질 탄소, 탄소 복합체, 탄소 섬유 등의 탄소계 물질; Si, SiO<sub>x</sub>(0 < x < 2), Si/C, SiO/C, Si-Metal 등의 Si계 물질; 리튬 합금; 등을 포함할 수 있다. 상기 비정질 탄소는, 예를 들면, 하드카본, 코크스, 1500℃ 이하에서 소성한 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead; MCMB), 메조페이스피치계 탄소섬유(mesophase pitch-based carbon fiber; MPCF) 등일 수 있다. 상기 결정질 탄소는, 예를 들면, 천연흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MPCF 등일 수 있다. 상기 리튬 합금은, 예를 들면, 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨, 인듐 등의 금속 원소를 포함할 수 있다.
- [0149] 상기 음극 바인더 및 도전제는, 상술한 양극 바인더 및 도전제와 실질적으로 동일하거나 유사한 물질일 수 있다. 상기 음극바인더는, 예를 들면, 탄소계 활물질과의 정합성을 위해 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더일 수 있으며, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수 있다.
- [0150] 양극(500) 및 음극(530) 사이 분리막(540)이 개재될 수 있다.
- [0151] 분리막(540)은 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은, 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 포함할 수 있다. 또는, 분리막(540)은 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 형성된 부직포를 포함할 수도 있다.
- [0152] 양극(500), 음극(530) 및 분리막(540)을 포함하여 전극 셀이 형성될 수 있다. 또한, 복수의 전극 셀들이 적층되어, 전극 조립체(550)가 형성될 수 있다. 예를 들면, 분리막(540)의 권취(winding), 적층(lamination), 접음(folding) 등에 의해 전극 조립체(550)가 형성될 수 있다.
- [0153] 상기 전극 조립체가 외장 케이스(560) 내에 전해질과 함께 수용되어 리튬 이차 전지를 형성할 수 있다. 상기 전해질은 리튬 염일 수 있고, 유기 용매와 함께 비수 전해액 상태로 포함될 수 있다 외장 케이스 내에 포함될 수 있다.
- [0154] 상기 리튬염은, 예를 들면, Li<sup>+</sup>X<sup>-</sup>로 표현될 수 있다. 또한, 상기 리튬염의 음이온(X<sup>-</sup>)은, 예를 들면, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>4</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>2</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>PF<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>P<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>-</sup>, (SF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> 및 (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> 등일 수 있다.
- [0155] 상기 유기 용매는, 예를 들면, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설포옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로퓨란 등일 수 있다.
- [0156] 리튬 이차 전지는, 예를 들면, 원통형, 각형, 파우치형 또는 코인형 등으로 제조될 수 있다.
- [0157] 이하, 본 발명의 예시적인 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 예시적인 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0158] **[제조예 1] 저BET 리튬 금속 산화물의 제조**
- [0159] 질소 가스(N<sub>2</sub>)로 24시간 동안 버블링하여 내부 용존 산소를 제거한 증류수를 이용하여, NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>를 각각 83:11:6의 몰비로 혼합한 혼합 용액을 제조하였다.
- [0160] 상기 혼합 용액을 50℃의 회분식 반응기(batch reactor)에 투입하고 NaOH와 NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O를 침전제 및 킬레이팅제로 활용하여, 300시간 동안 공침 반응을 진행하여, 평균 입경(D<sub>50</sub>) 10 내지 20 μm이고, BET이 3 m<sup>2</sup>/g 미만인 NiCoMn 복합 수산화물을 형성하였다.

- [0161] 상기 NiCoMn 복합 수산화물을 80℃에서 12시간 건조 후, 110℃에서 12시간 재건조하였다. 수산화 리튬을 상기 NiCoMn 복합 수산화물 및 LiOH의 몰비가 1:1.01이 되도록 투입하고, 5분 동안 균일하게 교반, 혼합하였다.
- [0162] 제조된 혼합물을 소성로에 투입하고 2℃/min의 속도로 710℃까지 승온하고, 710℃에서 10시간 동안 유지시켰다. 승온 및 온도를 유지하는 동안 연속적으로 산소 가스를 통과시켰다.
- [0163] 소성이 종료된 후, 실온까지 자연 냉각을 진행하고, 분쇄, 분급을 거쳐 평균 입경(D<sub>50</sub>)이 약 11 μm이며, BET이 0.21 m<sup>2</sup>/g인, 제조예 1의 리튬 금속 산화물(LiNi<sub>0.83</sub>Co<sub>0.11</sub>Mn<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>)을 수득하였다.
- [0164] **[제조예 2] 연속식 반응 전구체를 이용한 리튬 금속 산화물의 제조**
- [0165] 질소 가스(N<sub>2</sub>)로 24시간 동안 버블링하여 내부 용존 산소를 제거한 증류수를 이용하여, NiSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub>를 각각 83:11:6의 몰비로 혼합한 혼합 용액을 제조하였다.
- [0166] 상기 혼합 용액을 50℃의 연속식 반응기(CSTR; Continuous stirred-tank reactor)에 투입하고 NaOH와 NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O를 침전제 및 킬레이팅제로 활용하여 30시간 동안 공침 반응을 진행하여, 평균 입경(D<sub>50</sub>) 10 내지 20 μm이며, BET이 10 m<sup>2</sup>/g 이상인 NiCoMn 복합 수산화물을 형성하였다.
- [0167] 상기 NiCoMn 복합 수산화물을 80℃에서 12시간 건조 후, 110℃에서 12시간 재건조하였다. 수산화 리튬을 상기 NiCoMn 복합 수산화물 및 LiOH의 몰비가 1:0.8이 되도록 투입하고, 5분 동안 균일하게 교반, 혼합하였다.
- [0168] 제조된 혼합물을 소성로에 투입하고 2℃/min의 속도로 780℃까지 승온하고, 780℃에서 10시간 동안 유지시켰다. 승온 및 온도를 유지하는 동안 연속적으로 10 mL/min의 유속으로 산소 가스를 통과시켰다.
- [0169] 제조된 1차 소성물(Li<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.88</sub>Co<sub>0.11</sub>Mn<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>)에 Li 몰비를 Ni, Co 및 Mn의 총 몰비와 1:1 화학적 정량비를 맞추기 위해, 추가적으로 Li 0.2 몰비를 투입하고, 균일하게 교반, 혼합하였다.
- [0170] 제조된 혼합물을 소성로에 투입하고 2℃/min의 속도로 710℃까지 승온하고, 710℃에서 10시간 동안 유지시켰다. 승온 및 온도를 유지하는 동안 연속적으로 10 mL/min의 유속으로 산소 가스를 통과시켰다.
- [0171] 소성이 종료된 후, 실온까지 자연 냉각을 진행하고, 분쇄, 분급을 거쳐 평균 입경(D<sub>50</sub>)이 약 13 μm이며, BET이 0.5 m<sup>2</sup>/g인, 제조예 2의 리튬 금속 산화물(LiNi<sub>0.83</sub>Co<sub>0.11</sub>Mn<sub>0.06</sub>O<sub>2</sub>)을 수득하였다.
- [0172] **<양극 활물질의 제조>**
- [0173] **[실시예 1]**
- [0174] 리튬 금속 산화물에 대한 수증기 함유 가스 처리를 도 3에 도시된 수증기 처리 장치(10)를 이용하여 실시하였다.
- [0175] 제조예 1의 리튬 금속 산화물을 반응로(31, 튜브 타입 소성로) 내의 플레이트 상에 로딩하였다. 상기 소성로의 내부 온도를 300℃로 설정하였다.
- [0176] 가스 공급 장치(51)을 이용하여, 산소 가스를 100 mL/min의 유속으로 수분 공급원(21, 수조에 구비된 증류수)를 통과시키며, 상기 소성로 내로 투입하였다.
- [0177] 상기 산소 가스는 수조를 통과하며 수분 함유 가스로 전환되고, 상기 수분 함유 가스가 소성로 내로 투입되며 수증기 함유 가스로 전환되어, 소성로 내 로딩된 리튬 금속 산화물에 대한 수증기 처리가 이루어졌다.
- [0178] 상기 수증기 처리를 6시간 동안 처리한 후, 80℃에서 1시간 동안 건조하여, 수증기 처리가 완료된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0179] 상기 양극 활물질에 대해 실험예 1 및 2의 평가를 실시하였다.
- [0180] **[실시예 2]**
- [0181] 도 4의 리본 믹서 형태의 반응로에서 수증기 처리가 실시되었다.
- [0182] 상기 반응로는 내부에 리본 형태의 블레이드, 수분 공급원(22) 및 가열 장치(42)가 구비되어 있다. 이에 따라,

도 3의 수증기 처리 장치와 달리, 별도의 외부 수증기 공급 장치를 구비하지 않을 수 있다.

- [0183] 상기 블레이드가 충분히 잠길 정도로 제조예 1의 리튬 금속 산화물을 반응로 내에 로딩하였다. 이후, 상기 블레이드를 이용하여 로딩된 리튬 금속 산화물을 교반하면서 수증기 처리가 수행되었다.
- [0184] 수분 공급원(22)은 증류수로서 반응로 상부에 구비된 수용 유닛 내 준비되었다. 이때, 상기 증류수는 반응로 내 로딩된 리튬 금속 산화물 총 중량 대비 5중량부의 양으로 준비되었다. 상기 증류수가 가열 장치(42)에 의해 수증기화 되며, 리튬 금속 산화물에 대한 수증기 처리가 수행되었다. 반응로 내부 온도는 가열 장치(42)에 의해 275℃로 유지되었다.
- [0185] 상기 수증기 처리를 6시간 동안 진행한 후, 동일 온도에서 6시간 동안 진공 건조하여, 수증기 처리가 완료된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0186] 상기 양극 활물질에 대해 하기 실험예 1 및 2의 평가를 실시하였다.
- [0187] **[실시예 3]**
- [0188] 제조예 2의 리튬 금속 산화물을 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일하게 실시하여 수증기 처리된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0189] 상기 양극 활물질에 대해 하기 실험예 1 및 2의 평가를 실시하였다.
- [0190] **[실시예 4]**
- [0191] 도 5의 원추형 믹서 형태의 반응로에서 수증기 처리가 실시되었다.
- [0192] 상기 반응로는 리튬 금속 산화물 투입구(101) 및 배출구(102), 수증기 투입구(103), 및 반응로 내부 온도 조절을 위한 열매체 투입구(201) 및 배출구(202)가 구비되어 있다. 또한, 상기 반응로 내부에는 헬리칼 리본 타입의 임펠러가 구비되어 있어, 리튬 금속 산화물을 교반하며 수증기 처리가 수행될 수 있다. 상기 반응로 내부 벽은 텅스텐 카바이드(WC) 코팅을 하여 산화제를 반응로 내부에 투입하더라도, 산화제에 의해 반응로가 부식되는 것을 방지하였다.
- [0193] 상기 임펠러가 충분히 잠길 정도로 제조예 2의 리튬 금속 산화물을 반응로 내에 로딩하고, 교반을 진행하며 반응로 내부 온도를 275℃로 유지하였다.
- [0194] 수분 공급원(증류수)에 1wt% 함량의 과산화 수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 투입하였다. 가열 장치를 이용하여 과산화 수소가 함유된 증류수를 수증기화시켜, 상기 반응로 내부로 투입하였다. 상기 반응로 내부로 투입된 과산화 수소가 함유된 수증기에 의해 리튬 금속 산화물에 대한 수증기 처리가 수행되었다.
- [0195] 상기 수증기 처리를 10시간 동안 수행하고, 하온, 진공 건조를 6시간 동안 수행하여, 수증기 처리된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0196] 상기 양극 활물질에 대해 하기 실험예 1 및 2의 평가를 실시하였다.
- [0197] **[실시예 5]**
- [0198] 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 대신 과산화이중황산나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)을 투입한 것을 제외하고 실시예 4와 동일하게 실시하여, 수증기 처리된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0199] 상기 양극 활물질에 대해 하기 실험예 1 및 2의 평가를 실시하였다.
- [0200] **[비교예 1]**
- [0201] 제조예 1의 리튬 금속 산화물에 대하여 별도의 수세 처리 없이, 하기 실험예 1 및 2의 평가를 실시하였다.
- [0202] **[비교예 2]**
- [0203] 제조예 1의 리튬 금속 산화물 50 g을 50 ml의 증류수(pH: 7)에 넣고, 교반하여 pH 값이 변하지 않을 때까지 수세 및 여과하였다.
- [0204] 이후, 상기 리튬 금속 산화물을 130℃에서 12시간 동안 건조하여, 수세 처리가 완료된 양극 활물질의 제조하였다.

- [0205] 상기 양극 활물질에 대하여 하기 실험예 1 및 2의 평가를 실시하였다.
- [0206] **[비교예 3]**
- [0207] 제조예 1의 리튬 금속 산화물 20 g에 대하여 20℃의 온도 및 21%의 상대 습도의 공기를 80 ft/min의 속도로 유동시켜, 6시간 동안 반응시켰다.
- [0208] 이후, 상기 리튬 금속 산화물을 130℃에서 1시간 동안 건조하여 가습 처리된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0209] 상기 양극 활물질에 대하여 하기 실험예 1 및 2의 평가를 실시하였다.
- [0210] **[비교예 4]**
- [0211] 제조예 2의 리튬 금속 산화물에 대하여, 별도의 수세 처리 없이 하기 실험예 1 및 2의 평가를 실시하였다.
- [0212] **[비교예 5]**
- [0213] 제조예 2의 리튬 금속 산화물 50 g을 50 ml의 증류수(pH: 7)에 넣고, 교반하여 pH값이 변하지 않을 때까지 수세 및 여과하였다.
- [0214] 이후, 상기 리튬 금속 산화물을 130℃에서 12시간 동안 건조하여, 수세 처리된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0215] 상기 양극 활물질에 대해 하기 실험예 1 및 2의 평가를 실시하였다.
- [0216] **<금속 또는 준금속 코팅된 양극 활물질 및 리튬 이차 전지의 제조>**
- [0217] **[실시예 6]**
- [0218] **1. 붕소 코팅된 양극 활물질의 제조**
- [0219] 실시예 1의 양극 활물질 50 g 및 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 800 ppm을 건식 고속 혼합기에 투입하고 5분 동안 균일하게 혼합하였다.
- [0220] 수득한 혼합물을 소성로에 넣은 후, 소성로 온도를 2℃/min의 속도로 275℃까지 승온하고, 275℃에서 10시간 동안 정치하였다. 승온 및 정치하는 동안 10 mL/min의 유속으로 산소를 통과시켰다.
- [0221] 소성이 종료된 후, 실온까지 자연 냉각을 진행하고 분쇄, 분급을 거쳐 붕소가 코팅된 양극 활물질을 제조하였다
- [0222] **2. 이차 전지의 제조**
- [0223] 상기 붕소가 코팅된 양극 활물질, 카본 블랙 및 PVDF를 92:5:3의 중량비로 혼합해 양극 슬러리를 제조하였다.
- [0224] 제조된 양극 슬러리를 15 μm 두께의 알루미늄 박에 균일하게 도포하고, 130℃에서 진공 건조하여 양극을 제조하였다.
- [0225] 상기 양극, 상대 전극으로서 리튬 호일, 및 상기 양극 및 상기 리튬 호일 사이에 분리막으로서 다공성 폴리에틸렌(두께: 21 μm)을 개재하여 전극 조립체를 형성하였다.
- [0226] 상기 전극 조립체, 및 에틸렌카보네이트 및 에틸메틸카보네이트가 3:7의 부피비로 혼합된 용매에 LiPF<sub>6</sub>가 1.0M 농도로 녹아있는 액체 전해액을 사용하여, 통상적으로 알려져 있는 제조공정에 따라 코인 하프 셀 형태의 이차 전지를 제조하였다.
- [0227] 상기 이차 전지에 대해 하기 실험예 3 내지 5의 평가를 실시하였다.
- [0228] **[실시예 7]**
- [0229] 실시예 2에서 제조된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일하게 붕소 코팅을 진행한 후, 이차 전지를 제조하였다.
- [0230] 상기 이차 전지에 대해 하기 실험예 3 내지 5의 평가를 실시하였다.
- [0231] **[실시예 8]**
- [0232] 실시예 3에서 제조된 양극 활물질을 반응로에서 배출하지 않고, 상기 반응로에 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 800 ppm를 추가로 투입하고 교반하였다.
- [0233] 상기 반응로의 온도를 275℃로 승온하여 10시간 동안 반응시켜, 붕소 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

- [0234] 상기 붕소 코팅된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일하게 실시하여 이차 전지를 제조하였다.
- [0235] 상기 이차 전지에 대해 하기 실험예 3 내지 5의 평가를 실시하였다.
- [0236] **[실시예 9]**
- [0237] 실시예 3에서 제조된 양극 활물질 50 g 및  $H_3BO_3$  800 ppm을 건식 고속 혼합기에 투입하고 5분 동안 균일하게 혼합하였다.
- [0238] 수득한 혼합물을 소성로에 넣은 후, 소성로 온도를  $2^\circ C/min$ 의 속도로  $275^\circ C$ 까지 승온하고,  $275^\circ C$ 에서 5시간 동안 정치하였다. 승온 및 정치하는 동안 100 mL/min의 유속으로 산소를 통과시켰다.
- [0239] 소성이 종료된 후, 실온까지 자연 냉각을 진행하고 분쇄, 분급을 거쳐 붕소가 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0240] 상기 붕소 코팅된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일하게 실시하여 이차 전지를 제조하였다.
- [0241] 상기 이차 전지에 대해 하기 실험예 3 내지 5의 평가를 실시하였다.
- [0242] **[실시예 10]**
- [0243] 실시예 4에서 제조된 양극 활물질을 반응로에서 배출하지 않고, 상기 반응로에  $H_3BO_3$  800 ppm를 추가로 투입하고 교반하였다.
- [0244] 상기 반응로의 온도를  $275^\circ C$ 로 승온하여 10시간 동안 반응시켜, 붕소 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0245] 상기 붕소 코팅된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일하게 실시하여 이차 전지를 제조하였다.
- [0246] 상기 이차 전지에 대해 하기 실험예 3 내지 5의 평가를 실시하였다.
- [0247] **[실시예 11]**
- [0248] 실시예 5에서 제조된 양극 활물질을 반응로에서 배출하지 않고, 상기 반응로에  $H_3BO_3$  800 ppm를 추가로 투입하고 교반하였다.
- [0249] 상기 반응로의 온도를  $275^\circ C$ 로 승온하여 10시간 동안 반응시켜, 붕소 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0250] 상기 붕소 코팅된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일하게 실시하여 이차 전지를 제조하였다.
- [0251] 상기 이차 전지에 대해 하기 실험예 3 내지 5의 평가를 실시하였다.
- [0252] **[실시예 12]**
- [0253] **1. 수중기 처리 및 알루미늄 코팅된 양극 활물질의 제조**
- [0254] 과산화수소( $H_2O_2$ ) 대신 알루미늄 나트륨( $NaAlO_2$ ) 2000 ppm을 투입한 것을 제외하고 실시예 4와 동일하게 실시하여, 수중기 처리 및 알루미늄 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0255] **2. 이차 전지의 제조**
- [0256] 제조된 양극 활물질을 반응로에서 배출하지 않고, 상기 반응로에  $H_3BO_3$  800 ppm를 추가로 투입하고 교반하였다.
- [0257] 상기 반응로의 온도를  $275^\circ C$ 로 승온하여 10시간 동안 반응시켜, 붕소 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.
- [0258] 상기 붕소 코팅된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일하게 실시하여 이차 전지를 제조하였다.
- [0259] 상기 이차 전지에 대해 하기 실험예 3 내지 5의 평가를 실시하였다.
- [0260] **[비교예 6]**

- [0261] 비교예 2에서 제조된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일하게 붕소 코팅을 진행한 후, 이차 전지를 제조하였다.
- [0262] 상기 이차 전지에 대해 하기 실험예 3 내지 5의 평가를 실시하였다.
- [0263] **[비교예 7]**
- [0264] 비교예 3에서 제조된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일하게 붕소 코팅을 진행한 후, 이차 전지를 제조하였다.
- [0265] 상기 이차 전지에 대해 하기 실험예 3 내지 5의 평가를 실시하였다.
- [0266] **[비교예 8]**
- [0267] 비교예 4에서 제조된 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 실시예 6과 동일하게 붕소 코팅을 진행한 후, 이차 전지를 제조하였다.
- [0268] 상기 이차 전지에 대해 하기 실험예 3 내지 5의 평가를 실시하였다.
- [0269] **[실험예 1] 결정 구조의 변화 관찰**
- [0270] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 양극 활물질에 대해, 내부 결정 구조의 변화(예를 들어, 층상 구조의 큐빅 구조화) 여부를 관찰하였다.
- [0271] 실시예들 및 비교예들의 양극 활물질 입자 샘플을 취한 후, 각 양극 활물질 입자 샘플의 단면을 고해상도 투과 전자 현미경(HR-TEM; high-resolution transmission electron microscopy)을 이용하여 분석하였다.
- [0272] 상기 분석을 통해, 실시예들 및 비교예들의 양극 활물질 입자 샘플의 표면으로부터 50 nm의 두께의 영역에서만 큐빅 구조가 관찰되는지 여부를 확인하였다.
- [0273] 양극 활물질 입자 샘플의 표면으로부터 50 nm의 두께의 영역에서만 큐빅 구조가 관찰되는 경우, 표면으로부터 25 nm의 두께의 영역에서만 큐빅 구조가 관찰되는지 여부를 추가적으로 확인하였다.
- [0274] 하기 평가 기준에 따라 평가하여, 표 1에 그 결과를 기재하였다.
- [0275] 표면에 큐빅 구조가 생기지 않는 경우: △
- [0276] 표면으로부터 25 nm의 두께의 영역에서만 큐빅 구조가 관찰됨: ◎
- [0277] 표면으로부터 50 nm의 두께 영역에서만 큐빅 구조가 관찰됨: ○
- [0278] 이외의 영역에서도 큐빅 구조가 관찰됨: ×
- [0279] **[실험예 2] 표면 잔류 리튬 함량의 측정**
- [0280] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 양극 활물질 각각에 대해 표면 잔류 리튬 함량을 측정하였다.
- [0281] 실시예들 및 비교예들 각각의 양극 활물질 2.5 g 및 탈이온수 100 g을 250 mL 플라스크에 투입한 후, 100 rpm의 속도로 10분간 교반하였다.
- [0282] 수득한 분산액을 감압 플라스크로 필터링하여 100 g을 분취하였다.
- [0283] 분취한 분산액을 자동 측정기(Auto titrator)에 투입하고, Warder Method를 참고하여, 0.1 N HCl로 자동 적정하여 상기 분산액 내 LiOH 및 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 값을 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.
- [0284] **[실험예 3] 초기 충전 용량 및 초기 방전 용량 측정**
- [0285] 실시예 6 내지 12 및 비교예 4 내지 6의 이차 전지 각각에 대해, 0.1C CC/CV 충전(4.3V, 0.05C CUT-OFF) 및 0.1C CC 방전(3.0V CUT-OFF)을 1회 수행하여, 초기 충전 용량 및 방전 용량을 측정하였다.
- [0286] 측정된 초기 충전 용량 및 방전 용량을 표 2에 기재하였다.
- [0287] **[실험예 4] 용량 유지율 측정**
- [0288] 실시예 6 내지 12 및 비교예 4 내지 6의 이차 전지 각각에 대해, 0.5C CC/CV 충전(4.3V, 0.05C, CUT-OFF) 및 1.0C CC 방전(3.0V, CUT-OFF)을 200회 반복하였다.

[0289] 200회에서 측정된 방전 용량을 1회에서 측정된 방전 용량으로 나눈 값의 백분율로 용량 유지율을 산출하였다.  
 [0290] 산출된 용량 유지율을 표 2에 기재하였다.

[0291] **[실험예 5] 고온 저장 가스 측정**

[0292] 초기 방전 용량 측정이 끝난 실시예 6 내지 12 및 비교예 4 내지 6의이차 전지 각각을, 상온에서 재차 완전 충전(0.5C CC/CV 충전, 4.3V, 0.05C CUT-OFF)하였다.

[0293] 충전이 완료된 후, 이차 전지를 해체하여, 양극 집전체만 수거하였다상기 양극 집전체를 파우치에 수납하고 전해액을 주입한 후, 실링하였다. 이때, 가스 발생량 측정 오차를 줄이기 위해 10개의 양극 집전체를 파우치에 수납하였다.

[0294] 상기 양극 집전체가 수납된 파우치를 60℃에서 4주간 저장한 다음, 가스 발생량을 측정하였다. 가스 발생량은 아르키메데스 원리를 이용하여, 수조 밖에서 쟈 파우치 무게와 물이 담긴 수조 안에서 재 파우치 무게의 차이를 이용해 산출하였다.

[0295] 산출된 가스 발생량을 하기 표 2에 기재하였다.

**표 1**

	리튬 금속 산화물	LiOH 함량 (ppm)	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 함량 (ppm)	총 잔류 리튬 (ppm)	결정구조 변화평가
실시예1	제조예1	1400	1490	2890	◎
실시예2	제조예1	1230	1150	2380	◎
실시예3	제조예2	2680	2820	5500	-
실시예4	제조예2	1980	2200	4180	-
실시예5	제조예2	2450	2110	4260	-
비교예1	제조예1	2020	1870	3890	△
비교예2	제조예1	1200	1100	2300	×
비교예3	제조예1	3400	3020	6420	-
비교예4	제조예2	3660	5760	9420	△
비교예5	제조예2	2100	1250	3350	×

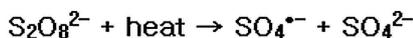
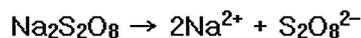
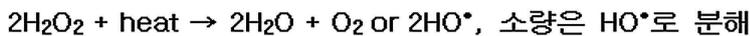
**표 2**

	양극 활물질	초기 충전 용량 (mAh/g)	초기 방전 용량 (mAh/g)	효율 (%)	상온 200 cycle 용량 유지율 (%)	고온 저장 가스 발생량 (ml)
실시예6	실시예1	241.0	212.3	88.0	75.0	17
실시예7	실시예2	240.8	211.9	88.0	75.5	17
실시예8	실시예3	237.5	213.5	89.9	78.3	21
실시예9	실시예3	237.5	213.3	89.8	77.3	22
실시예10	실시예4	237.0	213.0	89.9	76.3	23
실시예11	실시예5	237.3	213.8	90.1	80.2	18
실시예12	실시예12	237.7	214.7	90.3	81.0	19
비교예6	비교예2	241.5	212.0	87.7	68.0	43
비교예7	비교예3	238.0	208.5	87.6	70.0	40
비교예8	비교예4	237.0	209.7	88.5	65.5	40

[0298] 상기 표 1에서 확인할 수 있듯이, 별도의 수세 처리가 수행되지 않은 비교예 1의 양극 활물질은 총 잔류 리튬이 3890 ppm 높게 나타났다. 반면, 수증기 처리를 한 실시예 1의 양극 활물질은 2890 ppm으로 나타났다. 상온에서 가습 처리한 비교예 3은 잔류 리튬이 오히려 6420 ppm으로 증가하였다. 공기에 함유된 미량의 CO<sub>2</sub>와 리튬 금속

산화물 표면에 흡착된 수분이 반응하여 잔류 리튬이 증가한 것으로 보인다.

- [0299] 도 6(A) 및 도 6(B)를 참조하면, 비교예 1의 양극 활물질의 경우, 별도의 수세 처리가 수행되지 않아, 층상 구조만이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0300] 도 7(A) 내지 도 7(C)를 참조하면, 비교예 2의 양극 활물질의 경우, 표면으로부터 200 nm 미만의 두께 영역뿐만 아니라, 이외의 영역(예를 들어, 200 nm 지점 및 내부)에서도 큐빅 구조가 관측되는 것을 확인할 수 있다. 특히, 도 7(D)를 참조하면, 비교예 2의 양극 활물질의 경우, 양극 활물질을 이루는 1차 입자들 중, 최외곽의 1차 입자와 접하는 하부의 1차 입자(즉, 양극 활물질 내부에 존재하는 1차 입자)에서도 큐빅 구조화가 관찰되었다. 반면, 도 8(B)를 참조하면, 실시예 1의 양극 활물질의 경우, 표면으로부터 25 nm의 두께 영역에서만 큐빅 구조가 관측되는 것을 확인할 수 있다(도 8(B)의 노란색 라인 사이의 영역 참조). 비교예 3의 양극 활물질의 경우, 오히려 잔류 리튬이 증가하였기 때문에, 결정 구조의 변화 여부를 확인하지 않았다.
- [0301] 상기 표 2를 참조하면, 수증기 처리한 실시예들의 이차 전지의 경우, 효율 및 용량 유지율 면에서 비교예들의 이차 전지에 비해 우수한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 수세 처리한 비교예 6 및 8의 이차 전지의 경우, 양극 활물질 표면의 Li 손실로 인해 용량 유지율이 감소되는 것이 확인되었다. 비교예 7의 이차 전지의 경우, 가습 처리하여 잔류 리튬이 높은 상태에서 보론 코팅을 진행하였기 때문에, 표면에 생긴 잔류 리튬이 Li 이동을 방해하여 초기 충전 용량, 초기 방전 용량 및 효율에서 열위한 값을 나타냈다.
- [0302] 제조예 1은 BET이 낮은 복합 수산화물을 이용하여, 최종적으로 낮은 BET을 갖는 리튬 금속 산화물을 제공할 수 있다. 이에 따라, 제조예 1에 따른 리튬 금속 산화물은 표면 잔류 리튬이 보다 낮을 수 있다. 반면, 제조예 2에 따른 리튬 금속 산화물은 상대적으로 입자 분포가 넓어, 크기가 작은 소입경도 존재하며, 상대적으로 높은 BET을 갖게 된다. 이에 따라, 제조예 2에 따른 리튬 금속 산화물은 제조예 1에 따른 리튬 금속 산화물에 비해 총 잔류 리튬이 보다 높을 수 있다.
- [0303] 보다 상세하게, 제조예 2에 따른 비교예 4의 양극 활물질은, 총 잔류 리튬이 9420 ppm으로 높게 측정되었다. 이외, 제조예 2에 따른 리튬 금속 산화물을 기초로 한 실시예들 및 비교예들의 양극 활물질의 경우, 제조예 1에 따른 리튬 금속 산화물을 기초로 한 실시예들 및 비교예들에 비해 총 잔류 리튬에서 보다 높은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0304] 실시예 4 및 5를 참조하면, 수증기 처리시, 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 또는 과산화이중황산나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)과 같은 산화제를 투입하는 경우, 잔류 리튬 저감 효과가 보다 우수한 것을 확인할 수 있다. 보다 상세하게, 하기의 반응식과 같이, 산화제가 열분해되어, 잔류 리튬 제거에 보다 효과적인 수산화 라디칼(HO<sup>\*2\*</sup>) 또는 산소(O<sub>2</sub>)가 발생할 수 있다. 이에 따라, 산화제를 추가 처리하는 경우, 수증기만 단독으로 처리하는 경우보다 잔류 리튬 저감 효과가 보다 향상될 수 있다.



- [0305]
- [0306] 비교예 5의 양극 활물질의 경우, 수세 처리한 것으로서 총 잔류 리튬 양이 적게 나타났다. 그러나, 비교예 5의 양극 활물질은 표면으로부터 200 nm 미만의 두께 영역뿐만 아니라, 이외의 영역(예를 들어, 200 nm 지점 및 내부)에서도 큐빅 구조가 관측되었다. 또한, 비교예 5의 양극 활물질의 경우, 양극 활물질을 이루는 1차 입자들 중, 최외곽의 1차 입자와 접하는 하부의 1차 입자에서도 큐빅 구조화가 관찰되었다.
- [0307] 비교예 8의 이차 전지의 경우, 수세에 의한 양극 활물질 표면의 Li 손실의 영향으로 용량 유지율이 낮게 나타났다. 또한, 비교예 8의 이차 전지의 경우, 가스 발생량에 영향을 주는 인자라고 알려진 잔류 리튬의 총량이 낮게 나타났지만, 고온 저장 가스 발생량에서 오히려 높은 값을 나타냈다. 이는 수세에 의해 양극 활물질 표면 구조의 큐빅 구조화에 의한 것으로 생각된다.
- [0308] 반면, 수증기 처리한 실시예들의 이차 전지의 경우, 수세 처리에 의한 양극 활물질 표면의 Li 손실 및 큐빅 구조화를 최소화 하여, 상대적으로 높은 용량 유지율 및 낮은 고온 저장 가스 발생량을 나타냈다.

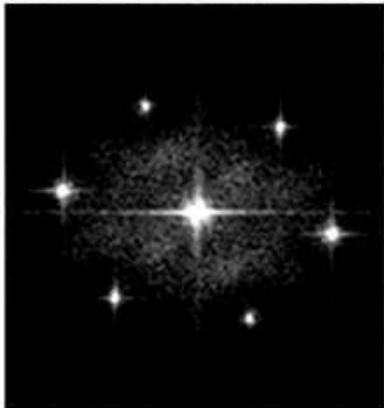
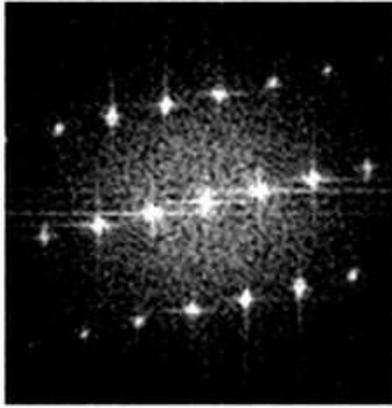
- [0309] 실시예 8은 양극 활물질에 대한 수증기 처리 후, 양극 활물질의 배출 없이 동일 반응로 내에서 보론 코팅을 진행한 것이며, 실시예 9는 양극 활물질 배출 후 별도의 RHK 장비를 이용하여 보론 코팅을 진행한 것이다. 실시예 8 및 9에서 확인할 수 있듯이 용량 유지율 및 가스 발생량이 동일 수준으로 측정된 것을 확인할 수 있다. 이로부터, 실시예에 따른 리튬 미서 형태의 반응로를 이용하는 경우, 양극 활물질에 대한 코팅을 보다 간소하게 수행할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0310] 산화제를 추가 투입한 후, 보론 코팅을 진행한 실시예 10 및 실시예 11는 수증기 단독으로 후 처리한 실시예 8과 비교하여 용량 유지율 및 가스 발생량 측면에서 소폭 우수한 값을 나타냈다.
- [0311] 실시예 11 및 실시예 12의 이차 전지의 경우, 용량 유지율 및 고온 저장 가스 발생량 측면에서 보다 우수한 값을 나타냈다. 이는 수증기에 함유된 황(S) 또는 알루미늄(Al)과 양극 활물질 표면의 리튬이 반응하여 비정질의  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$  등의 표면 보호층(passivation layer)층을 추가로 형성한 것에 기인한 것으로 생각된다.

### 부호의 설명

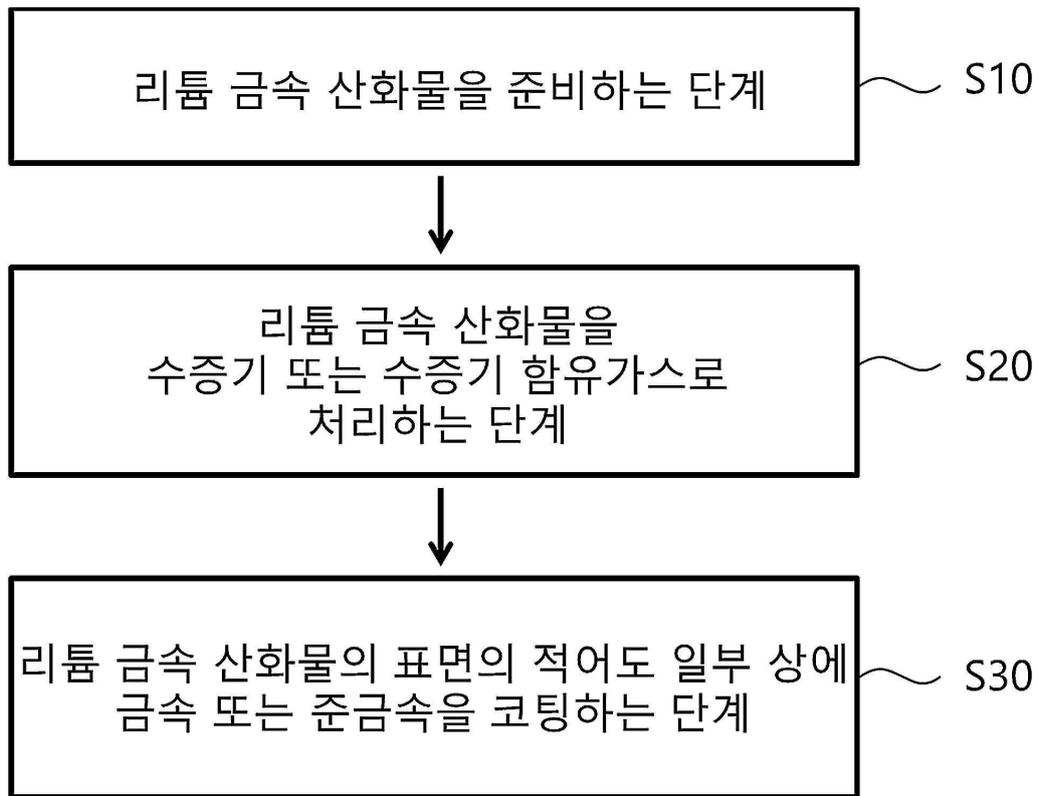
- [0312] 10: 수증기 처리 장치 20: 수증기 공급 장치  
 21, 22: 수분 공급원 31: 반응로  
 41, 42: 가열 장치 51: 제1 가스 공급 장치  
 52: 제2 가스 공급 장치 101: 리튬 금속 산화물 투입구  
 102: 리튬 금속 산화물 배출구 103: 수증기 투입구  
 201: 열매체 투입구 202: 열매체 배출구  
 500: 양극 505: 양극 집전체  
 510: 양극 활물질층 520: 음극 활물질층  
 525: 음극 집전체 530: 음극  
 540: 분리막 550: 전극 조립체  
 560: 케이스

도면

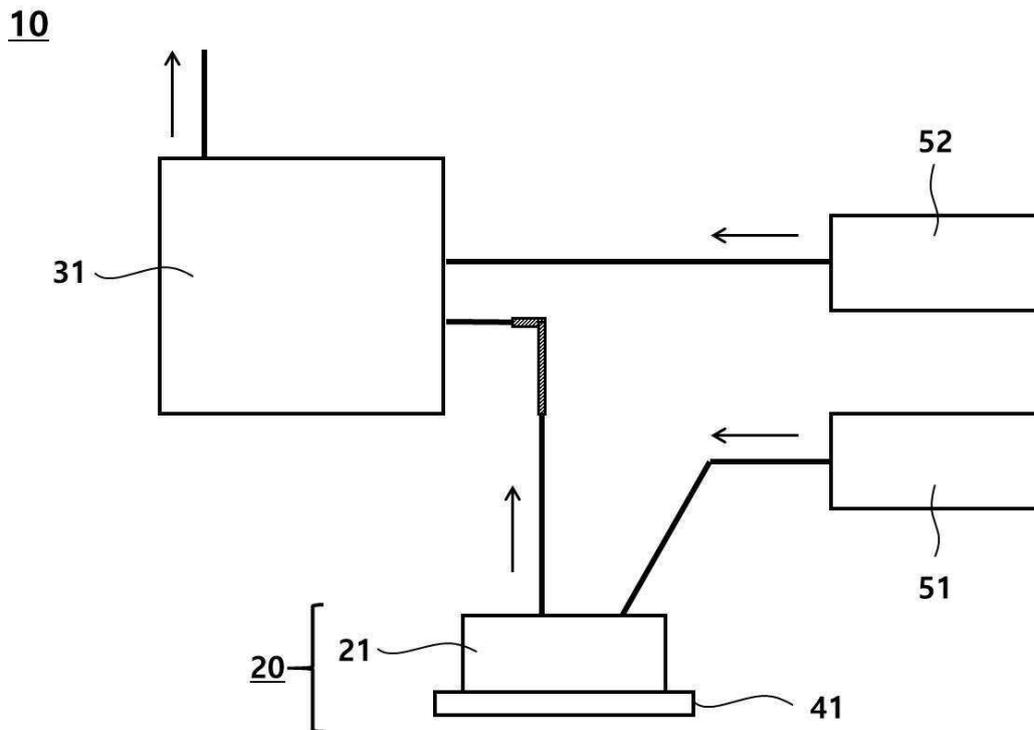
도면1



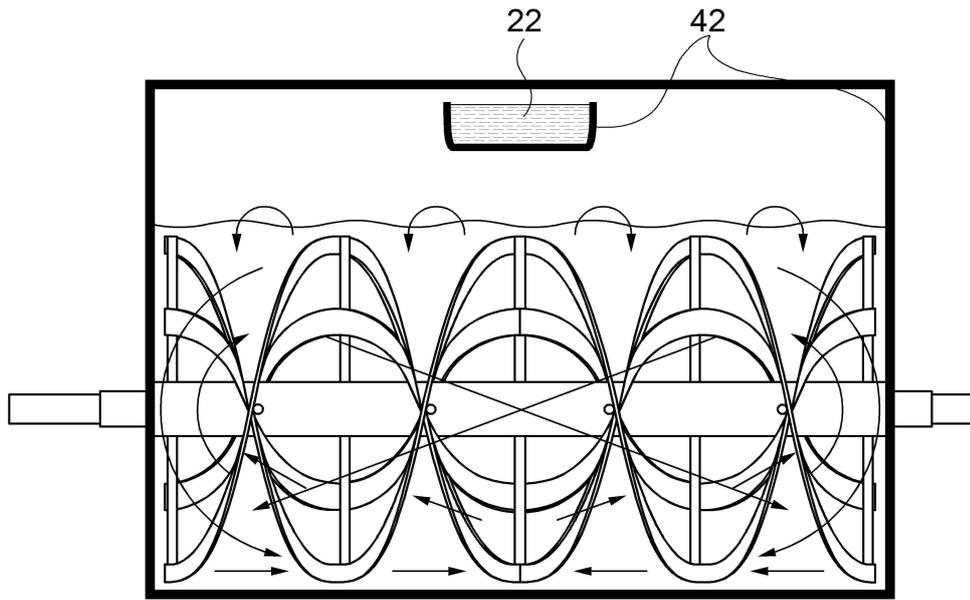
도면2



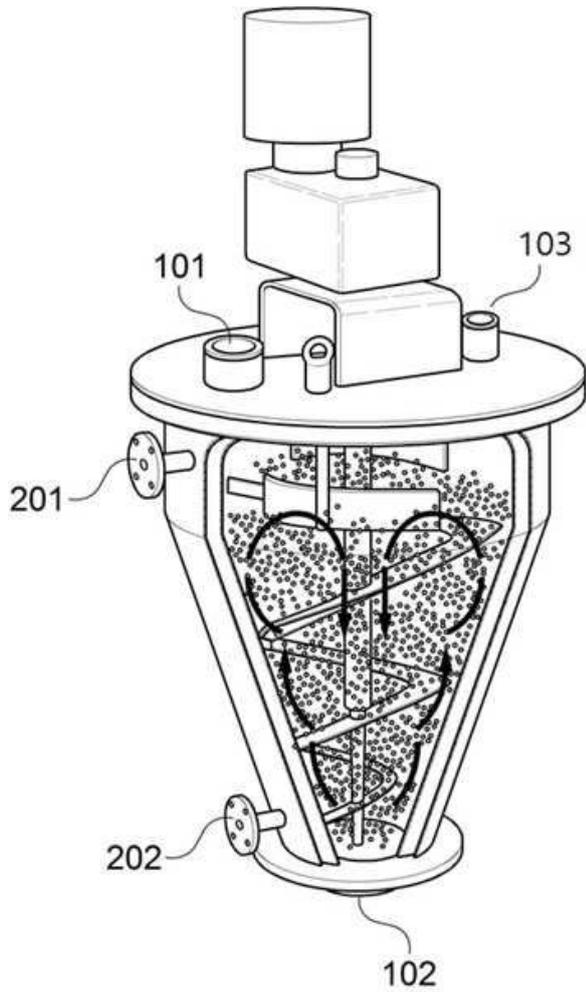
도면3



도면4

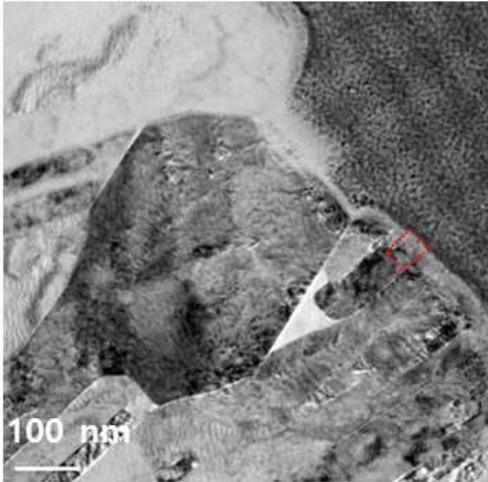


도면5

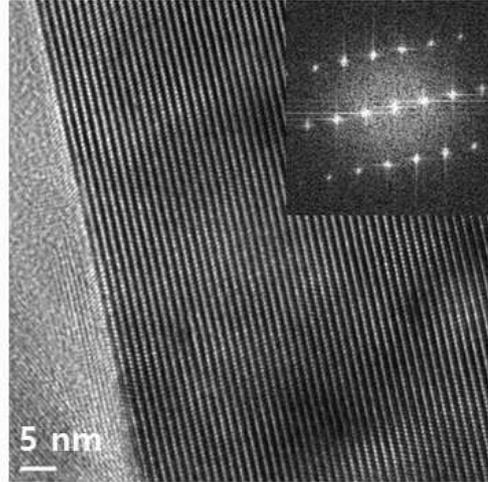


도면6

(A)

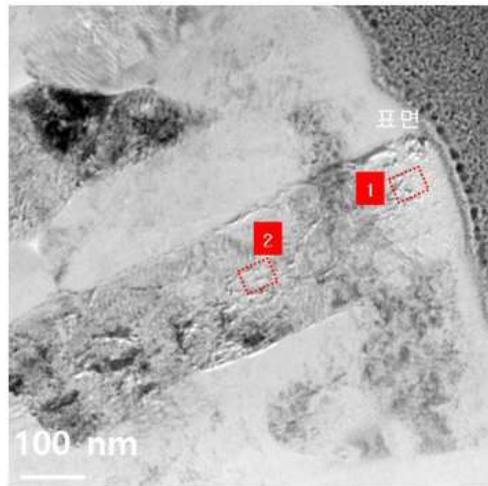


(B)

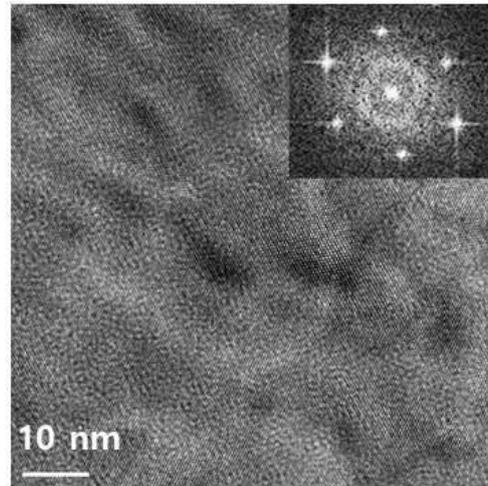


도면7

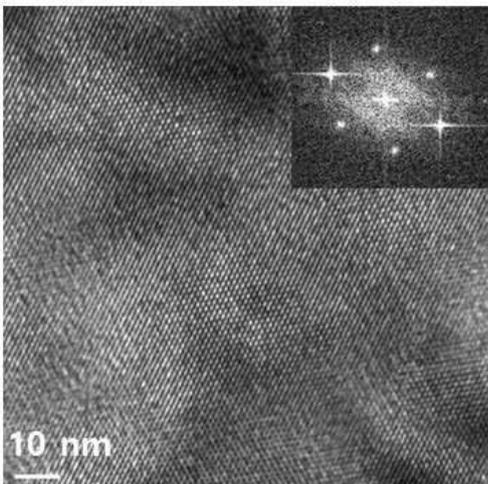
(A)



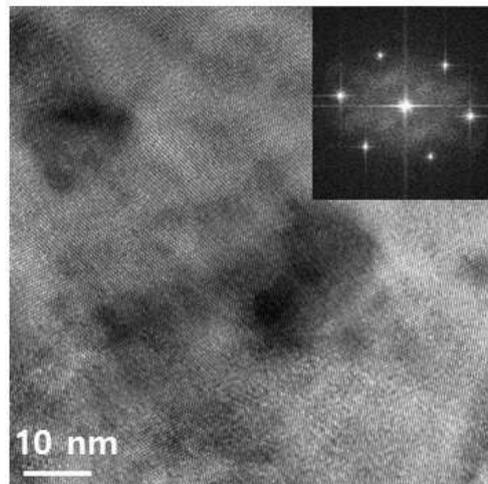
(B)



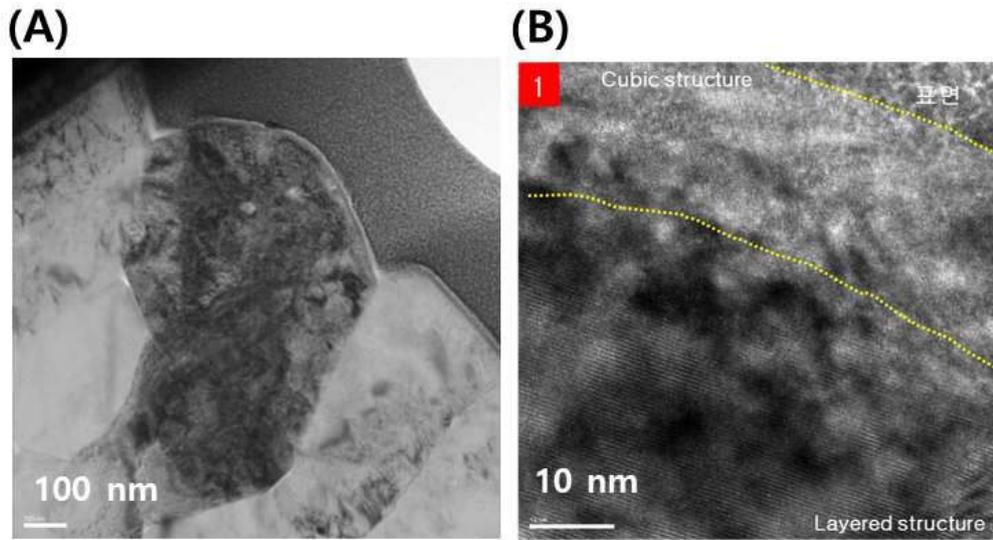
(C)



(D)



도면8



도면9

