



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월27일  
(11) 등록번호 10-1354481  
(24) 등록일자 2014년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)  
H01M 4/04 (2006.01) C01D 15/02 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-0040112  
(22) 출원일자 2012년04월18일  
심사청구일자 2012년04월18일  
(65) 공개번호 10-2013-0117475  
(43) 공개일자 2013년10월28일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2002177766 A\*  
KR1020110110701 A\*  
JP11317217 A  
JP2000273556 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한국기초과학지원연구원  
대전광역시 유성구 과학로 169-148 (어은동)  
(72) 발명자  
정용호  
서울특별시 광진구 자양로11길 45 (자양동)  
석동찬  
대전광역시 서구 만년로 45, 102동 403호(만년동, 초원아파트)  
정현영  
전라북도 군산시 서당길 11 (구암동, 구암현대1 차아파트) 109-1203  
(74) 대리인  
차상윤, 한상민, 남건필

전체 청구항 수 : 총 13 항

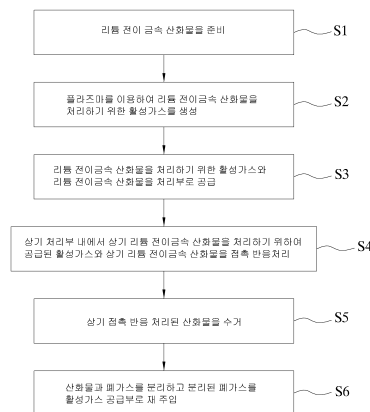
심사관 : 김민조

(54) 발명의 명칭 리튬 전이 금속 산화물의 불순물을 제거하는 방법

(57) 요약

본 발명은 리튬이차전지의 전극을 위한 리튬 전이금속 산화물의 불순물을 제거하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 리튬이차전지의 용량 감소 없이 리튬이차전지 전극의 불순물을 제거하여 리튬이차전지의 수명 특성과 고온 방치 특성을 향상시킬 수 있는 불순물 제거 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전이금속 산화물의 불순물의 제거 방법은 (a) 분말 또는 벌크 형태의 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계; (b) 리튬 전이금속 산화물을 처리하기 위한 활성가스를 생성 및 공급하는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 생성 및 공급된 활성가스를 이용하여, 상기 리튬 전이금속 산화물을 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 전이금속 산화물의 불순물을 제거하는 방법을 포함한다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 분말 또는 벌크 형태의 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계;
- (b) 리튬 전이금속 산화물을 처리하기 위한 활성가스를 생성시키는 단계로서, 상기 활성가스는 원료가스의 이온화 및 분자 해리과정을 통해 생성된 플라즈마로부터 별도로 분리된 가스인, 단계;
- (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 활성가스를 이용하여, 상기 리튬 전이금속 산화물을 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 전이 금속 산화물의 불순물을 제거하는 방법으로서,

상기 리튬 전이금속 산화물의 불순물은 LiOH,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  또는 LiO이고,

상기 원료가스는 메탄( $\text{CH}_4$ ), 아세틸렌( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), 하이드라진( $\text{N}_2\text{H}_2$ ), 삼불화질소( $\text{NF}_3$ ), 육불화황( $\text{SF}_6$ ), 사불화탄소( $\text{CF}_4$ ), 불소( $\text{F}_2$ ), 불화수소(HF), 사염화탄소( $\text{CCl}_4$ ), 이산화염소( $\text{ClO}_2$ ), 염소( $\text{Cl}_2$ ), 브롬화수소 (HBr), 및 브롬( $\text{Br}_2$ ) 중 적어도 어느 하나의 가스인,

리튬 전이금속 산화물의 불순물을 제거하는 방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 리튬 전이금속 산화물은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , 및  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  (M은 Co, Mn, Mg, Fe, Ni, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속,  $0 < x+y < 1$ )로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는,

리튬 전이 금속 산화물의 불순물을 제거하는 방법.

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

삭제

### 청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 (c) 단계에서의 처리가 상기 (b) 단계에서 생성된 활성 가스와 상기 리튬 전이금속 산화물의 접촉 반응인, 리튬 전이 금속 산화물의 불순물을 제거하는 방법.

### 청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 (c) 단계의 처리가 플러그 플로우 반응기(Plug Flow Reactor) 또는 완전혼합형 반응기에서 발생되는, 리튬 전이 금속 산화물의 불순물을 제거하는 방법.

### 청구항 8

리튬 전이금속 산화물 분말 공급부;

메탄( $\text{CH}_4$ ), 아세틸렌( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), 하이드라진( $\text{N}_2\text{H}_2$ ), 삼불화질소( $\text{NF}_3$ ), 육불화황( $\text{SF}_6$ ), 사불화탄소( $\text{CF}_4$ ), 불소( $\text{F}_2$ ), 불화수소( $\text{HF}$ ), 사염화탄소( $\text{CCl}_4$ ), 이산화염소( $\text{ClO}_2$ ), 염소( $\text{Cl}_2$ ), 브롬화수소( $\text{HBr}$ ), 및 브롬( $\text{Br}_2$ ) 중 적어도 어느 하나의 원료 가스로부터 플라즈마를 발생시키는 플라즈마 발생부;

상기 플라즈마 발생부로부터의 플라즈마를 이격적으로 공간 분리시켜 활성가스를 형성하는 활성가스 공급부;

상기 생성된 활성가스로 상기 리튬 전이금속 산화물 분말을 처리하여, 리튬전이금속 산화물 내의  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  또는  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 제거하는 분말 처리부를 포함하는,

리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치.

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 리튬 전이금속 산화물은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , 및  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  (M은 Co, Mn, Mg, Fe, Ni, Al 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속,  $0 < x+y < 1$ )로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는,

리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치.

#### 청구항 11

삭제

#### 청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 분말처리부가 플러그 플로우 반응기(Plug Flow Reactor)형 또는 완전혼합형 반응기 형인,

리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치.

#### 청구항 13

제 8항에 있어서,

상기 분말 처리부에 의해 처리된 리튬 전이 금속 산화물을 회수하는 장치를 추가로 포함하는,

리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치.

#### 청구항 14

제 8항에 있어서,

상기 활성가스 공급부와 상기 리튬 전이금속 산화물 분말 공급부는 별도의 장치로 분리되어 있고,

상기 활성가스 공급부로부터 생성된 활성가스와 상기 리튬 전이금속 산화물 분말 공급부로부터의 리튬 전이금속 산화물 분말이 상기 분말 처리부로 공급되며,

상기 각각의 공급 유량은 조절 가능하고,

상기 공급 유량의 조절로, 상기 리튬 전이금속 산화물의 처리 정도를 조절하는,

리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치.

#### 청구항 15

제 8항에 있어서,

상기 활성가스 공급부와 상기 분말 처리부 사이의 라인에, 또는 분말 처리부에 추가 화학물질을 삽입할 수 있는 주입구를 추가로 포함하는,

리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치.

#### 청구항 16

제 8항에 있어서,

상기 활성가스 공급부와 상기 분말 처리부 사이의 라인에, 상기 활성가스의 온도를 조절하기 위한, 온도 조절장치를 추가로 포함하는,

리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치.

#### 청구항 17

제 8항에 있어서,

상기 분말 처리부에는 처리될 분말의 분산을 증진하기 위한 분말 비산 장치를 추가로 포함하는,

리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치.

#### 청구항 18

제 13항에 있어서,

상기 리튬 전이 금속 산화물을 회수하는 장치는, 가스와 처리 분말의 분리 장치를 포함하며,

상기 분리 장치로부터 분리된 가스는 원료가스로서 활성가스 공급부로 다시 공급되는,

리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치.

### 명세서

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지의 전극을 위한 리튬 전이금속 산화물의 불순물을 제거하는 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 리튬이차전지의 용량 감소 없이 리튬이차전지 전극의 불순물을 제거하여 리튬이차전지의 수명 특성과 고온 방전 특성을 향상시킬 수 있는 불순물 제거 방법에 관한 것이다. 더욱 특이적으로 본 발명은 반응성이 매우 높은 활성가스를 이용하여 리튬 산화물의 불순물 제거 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 이차 전지(secondary cell)는 외부의 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 바꾸어 저장해 두었다가 필요할 때에 전기를 만들어 내는 소자를 말한다. 일반적으로 사용되는 이차전지로는 납 축전지, 니켈 카드뮴(NiCd) 이차전지, 니켈 수소(NiH) 이차전지, 리튬(Li) 이차전지, 리튬 이온 폴리머(Li-ion polymer) 이차전지 등을 들 수 있다.

[0003] 그 중에서도 리튬이차전지는 리튬의 산화 환원 반응 원리를 바탕으로 전기를 저장하는 소자이다. 리튬이차전지는 종래에 사용되던 니켈 수소 이차전지보다 두 배 이상의 에너지 밀도를 가지고 있으며, 다른 이차전지와 비교하여 작고 가볍기 때문에 소형화에 유리하며 사용 시간도 길다는 장점이 있다. 또한, 다른 이차전지보다 훨씬 적은 자기 방전 및 메모리 효과를 가지고 있고 우수한 충방전 사이클을 가지는 장점이 있다. 이러한 장점, 특히 잦은 충방전을 반복하여도 방전용량이 감소하는 메모리 효과가 월등하게 적은 장점 덕분에 리튬이차전지는 휴대폰, 노트북, 디지털 카메라 등의 소형 전자기기용 전원뿐만 아니라, 하이브리드 자동차, 플러그인 자동차, 전기 자동차의 중대형 전지, 태양광 에너지 저장용 대형 전지 등으로 널리 사용되고 있다.

[0004] 이러한 리튬이차전지의 양극으로 현재 사용되고 있는 물질로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  등의 층상계 소재,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의

스핀넬계 소재,  $\text{LiFePO}_4$  등의 올리빈계 소재,  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  등의 실리케이트계 소재가 있다.

- [0005] 위와 같은 소재들 중에서도  $\text{LiNiO}_2$ 는  $\text{LiCoO}_2$ 에 비해 낮은 가격과 높은 용량을 얻을 수 있는 반면, 리튬 금속산화물에 포함된  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  등의 불순물로 인해 낮은 수명 특성과 고온 방치 특성을 가지고 있다는 단점이 있다. 이는 결과적으로 리튬이차전지의 성능을 저하시키기 때문에 리튬이차전지의 상용화를 어렵게 만드는 주요한 원인이 되어 왔다.
- [0006] 이에 근래에는 리튬 전이금속 산화물의 불순물을 제거하기 위한 여러 가지 방법이 소개되고 있다. 예를 들면, 리튬 전이금속 산화물 합성 시 물, 알코올 등으로 습식 처리 후 건조시키는 방법,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}$  등을 표면에 코팅해주는 방법 등이 소개되고 있다. 그러나, 상기와 같은 방법들은 가격이 비싸고 리튬이온의 탈리로 인한 충방전 횟수 감소와 활물질 구조에 영향을 줄 수 있다는 문제점이 있었다.
- [0007] 또한, 이를 극복하기 위한 종래의 특허로서, 등록번호 10-0821523이 있다. 이는 리튬금속산화물을 물로 워싱하고 건조 및 열처리하는 방법을 포함한다. 그러나, 워싱에 의한 불순물 제거 방법은 리튬금속산화물의 본 특성에 손상을 주는 등 문제점을 야기한다.
- [0008] 플라즈마를 이용하여 불순물을 제거하는 방법도 있다. 플라즈마를 발생시켜, 상기 플라즈마로 분말 또는 벌크 형태의 리튬 전이금속 산화물을 처리하는 방법이다. 이러한 방법은 플라즈마와 분말간의 직접적인 접촉에 따른 플라즈마에 의한 원치 않는 처리 분말의 손상을 초래할 수 있는 단점이 있다. 또한, 플라즈마-분말 접촉을 위한 특별한 반응기의 설계를 요구하였다. 그리고 공정상 발생할 수 있는 분말의 역류에 의한 플라즈마 발생원에 대한 일시적 또는 영구적 손상을 초래할 수 있다. 예를 들어, 플라즈마 가스 분출구의 막힘, 또는 주요 플라즈마 발생 영역에 잔류물 축적에 따른 플라즈마 방전 악화 등이 그 예이다.
- [0009] 본 발명자는 상기에 제기된 문제점을 극복할 수 있는 아래에 기재된, 리튬 전이금속 산화물에 잔류하는 불순물을 제거하는 방법 또는 장치를 개발하기에 이르렀다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 리튬 전이금속 산화물에 잔류하는 불순물을 제거하여 리튬이차전지의 수명 특성과 고온 방치 특성을 향상시킬 수 있는 방법을 제공함을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 일 측면으로서, (a) 분말 또는 벌크 형태의 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계; (b) 리튬 전이금속 산화물을 처리하기 위한 활성가스를 생성시키는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 생성된 활성가스를 이용하여, 상기 리튬 전이금속 산화물을 처리하는, 바람직하게는 접촉 반응하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 상기 리튬 전이금속 산화물을 처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 전이금속 산화물의 불순물을 제거하는 방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명은, 상기와 같은 방법에 따른 리튬 전이금속 산화물의 불순물을 제거하기 위한 방법을 위한, 리튬 전이금속 산화물의 불순물 제거 장치를 제공한다. 상기 리튬 전이금속 산화물의 불순물 제거 장치는 리튬 전이금속 분말 공급부; 활성가스 공급부로서, 플라즈마를 이용하여 생성시킨 활성가스를 제공하는, 활성가스 공급부; 및 상기 생성된 활성가스로 상기 리튬 전이금속 분말을 처리하는 분말 처리부를 포함한다.
- [0013] 상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬이차전지 양극의 역할, 즉 리튬이차전지의 충전시에는 리튬 이온을 탈리시키고 리튬이차전지의 방전시에는 리튬 이온을 유입시키는 역할을 수행할 수 있는 물질인 것이 바람직하다. 이러한 의미에서, 본 발명의 리튬 전이금속 산화물은 종래에 리튬이차전지의 양극 소재로서 사용되고 있는 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 전이금속 산화물(10)은,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ , 또는  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  (M은 Co, Mn, Mg, Fe, Ni, Al) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 금속,

$0 < x + y < 1$ )일 수 있다.

- [0014] 본 발명에서 리튬 전이금속 산화물은 분말 형태 또는 벌크 형태로 준비될 수 있다. 여기서, 벌크 형태의 리튬 전이금속 산화물은 분말 형태의 리튬 전이금속 산화물을 바인더와 함께 혼합시켜 양극 집전체에 도포하고 이를 일정 시간 동안 건조하는 방식으로 제조되는 전극을 의미할 수 있다.
- [0015] 상기 리튬 전이금속 산화물의 불순물은 바람직하게는  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  또는  $\text{LiO}$ 이다.
- [0016] 활성가스를 생성하기 위한 플라즈마는 물리학에서 일반적으로 사용되는 의미, 즉 기체 상태의 물질에 에너지를 인가하여 생성된 이온과 자유 전자를 포함하는 입자들의 집합체를 의미할 수 있다. 본 발명에서 활성가스 생성에 이용되는 플라즈마의 종류는 특별하게 제한되지 아니한다. 이를 테면, 본 발명의 플라즈마를 생성하기 위한 가스는 대기압에서 발생시킬 수 있는 모든 종류의 가스일 수 있다. 목적에 따라 가스형태 또는 에어로졸 형태일 수 있다. 바람직하게는 메탄( $\text{CH}_4$ ), 아세틸렌( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) 등의 탄화수소가스, 수소화합물 및 수소( $\text{H}_2$ ), 삼불화질소( $\text{NF}_3$ ), 육불화황( $\text{SF}_6$ ) 등의 불소화합물 및 불소( $\text{F}_2$ ), 사염화탄소( $\text{CCl}_4$ ), 및 이산화염소( $\text{ClO}_2$ ) 등의 염소화합물 및 염소( $\text{Cl}_2$ ), 브롬화수소 ( $\text{HBr}$ ), 브롬( $\text{Br}_2$ ), 불화수소( $\text{HF}$ ) 등의 브롬화합물 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0017]
- [0018] 나아가, 본 발명의 플라즈마는 상술된 여러 종류의 플라즈마와 보조 가스(플라즈마의 전자 밀도 분포를 균일하게 유지시킬 수 있도록 도와주는 가스)를 혼합한 플라즈마일 수 있다.
- [0019] 또한, 플라즈마를 생성시키는 방법 역시 특별하게 제한되지 아니한다. 따라서, 플라즈마를 생성시키기 위하여 일반적으로 사용되는 장치들이 본 발명에서도 이용될 수 있다. 이를 테면, 대기압 상태에서 플라즈마를 생성시키는 DBD(dielectric barrier discharge) 형의 플라즈마 장치, 라디오 주파수를 이용하여 플라즈마를 생성시키는 CCP(capacitively coupled plasma) 형의 플라즈마 장치, TCP(transformer coupled plasma)/ICP(inductively coupled plasma) 형의 플라즈마 장치, 마이크로 웨이브를 이용하여 플라즈마를 생성시키는 ECR(electron cyclotron resonance) 형의 플라즈마 장치, SWP(surface wave plasma) 형의 플라즈마 장치 등이 본 발명에서 이용될 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명에서 이용되는 플라즈마는 저온 플라즈마를 의미할 수도 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 따라서, 공지의 여러 가지 플라즈마 토치(torch)를 이용해서 생성되는 고온 플라즈마 역시 본 발명에서 이용되는 플라즈마의 범주에 포함되는 것으로 이해하여야 한다.
- [0021] 상기 리튬 전이금속 산화물의 불순물을 제거를 위해 공급하게 될 활성가스의 생성을 위한 원료가스로는 바람직하게는 메탄( $\text{CH}_4$ ), 아세틸렌( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), 하이드라진( $\text{N}_2\text{H}_2$ ), 수소( $\text{H}_2$ ), 삼불화질소( $\text{NF}_3$ ), 육불화황( $\text{SF}_6$ ), 사불화탄소( $\text{CF}_4$ ), 불소( $\text{F}_2$ ), 불화수소( $\text{HF}$ ), 사염화탄소( $\text{CCl}_4$ ), 이산화염소( $\text{ClO}_2$ ), 염소( $\text{Cl}_2$ ), 브롬화수소 ( $\text{HBr}$ ), 및 브롬( $\text{Br}_2$ ) 중 적어도 어느 하나의 가스를 포함한다.
- [0022] 바람직하게는, 상기 (c) 단계의 처리는 플러그 플로우 반응기(Plug Flow Reactor) 또는 완전혼합형 반응기에서 발생된다.
- [0023] 본 발명은, 상기와 같은 방법에 따른 리튬 전이 금속 산화물의 불순물을 제거하기 위한 방법을 위한, 리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치를 제공한다. 상기 리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치는 리튬 전이금속 분말 공급부; 활성가스 공급부로서, 플라즈마를 이용하여 생성시킨 활성가스를 제공하는, 활성가스 공급부; 및 상기 생성된 활성가스로 상기 리튬 전이금속 분말을 처리하는 분말 처리부를 포함한다.
- [0024] 상기 분말 처리부에 의해 처리된 리튬 전이 금속 산화물을 회수하는 장치를 추가로 포함한다.
- [0025] 상기 활성가스 공급부와 상기 리튬 전이금속 분말 공급부는 별도의 장치로 분리되어 있고, 상기 활성가스 공급부로부터 공급된 활성가스와 상기 리튬 전이금속 분말 공급부로부터의 리튬 전이금속 분말이 상기 분말 처리부로 공급되며, 상기 각각의 공급 유량은 조절 가능하고, 상기 공급 유량의 조절로, 상기 리튬 전이금속 산화물의 처리 정도를 조절한다.
- [0026] 상기 활성가스 공급부와 상기 분말 처리부 사이의 라인에, 또는 분말 처리부에 추가 화학물질을 삽입할 수 있는 주입구를 추가로 포함한다.

- [0027] 상기 활성가스 공급부와 상기 분말 처리부 사이의 라인에, 상기 생성된 활성가스의 온도를 조절하기 위한, 온도 조절장치를 추가로 포함한다.
- [0028] 상기 분말 처리부에는 처리될 분말의 분산을 증진하기 위한 분말 비산 장치를 추가로 포함한다.
- [0029] 상기 분말 회수 장치는, 가스와 처리 분말의 분리 장치를 포함하며, 상기 분리된 가스는 활성가스 생성의 원료 가스로 활성가스 공급부로 재공급 될 수도 있다.

### 발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따르면, 리튬 전이금속 산화물에 잔류하는 불순물을 제거하여 리튬이차전지의 수명특성과 고온 방전 특성을 향상시키는 효과를 갖는다.
- [0031] 활성가스 공급부와 분말 처리부가 물리적으로 분리되어 있어 플라즈마의 하전입자와 처리될 리튬 산화물 분말간의 직접적인 접촉이 없으므로 처리가스 생성부에서 원치 않는 처리 분말의 손상을 없앨 수 있다.
- [0032] 통상의 반응기에 활성가스의 공급라인 및 분말 공급라인 등의 공급 라인을 형성하기만 하면 쉽게 목적하는 장치의 설비를 할 수 있는 것으로, 장치의 구조 설계를 간소화하였다.

### 도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 방법을 설명하는 블록 다이어그램이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 장치의 구조를 개략적으로 설명하는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 방법에 따라 불순물 제거율을 얻기 위한 warder titration 도면을 예시한다.
- 도 4 내지 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬전이금속 산화물의 불순물 제거율을 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭하며, 길이 및 면적, 두께 등과 그 형태는 편의를 위하여 과장되어 표현될 수도 있다.
- [0035] 이하에서는, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전이금속 산화물의 불순물을 제거하는 방법을 예시하는 순서도이다.
- [0037] 먼저, 도 1을 참조하면, 분말 형태의 리튬 전이금속 산화물을 준비한다(S1). 상기 리튬 전이금속 산화물은 불순물을 함유하고 있다. 상기 리튬 전이금속 산화물 분말을 리튬 전이금속 분말 공급부(110)에 두었다. 상기 리튬 전이금속 분말 공급부로부터 처리부(130)로 일정 공급 속도로 공급될 것이다.
- [0038] 활성가스 공급부(120)에서는 플라즈마를 발생시켜 분말처리에 필요한 활성가스를 생성한다(S2). 아래에 소개될 활성가스 공급부(120)에서 상기 분말처리에 필요한 활성가스가 발생된다. 상기 발생된, 활성가스는 일정 공급 속도로 처리부(130)에 공급될 것이다. 추가로 활성가스 공급부를 병렬로 더 포함할 수 있다. 상기 추가로 더 포함된 활성가스 공급부에서 다른 종류의 원료가스가 플라즈마로 처리되어 생성된 활성가스가 처리부(130)에 공급

될 수 있다.

- [0039] 상기 생성된 활성가스와 리튬 전이 금속 산화물을 처리부(130)로 공급한다(S3).
- [0040] 상기 처리부(130)에서 상기 리튬전이금속 산화물과 상기 생성 공급된 활성가스를 접촉 반응시켜, 상기 리튬 전이금속 산화물의 불순물을 제거한다(S4). 상기 불순물 제거된 산화물을 수거한다(S5). 처리 후 활성을 잃은 폐가스를 분리 수거하여 수거된 폐가스를 원료가스로서 활성가스 공급부로 재 공급한다(S6).
- [0041] 도 2는 본 발명의 리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치의 개략도이다. 본 발명의 리튬 전이 금속 산화물의 불순물 제거 장치는 리튬 전이금속 산화물 분말 공급부(110); 활성가스 공급부(120)로서, 플라즈마 발생원에 플라즈마를 발생시켜, 소정의 원료가스를 플라즈마 처리하여, 생성된 활성가스를 제공하는, 활성가스 공급부(120); 및 상기 공급된 활성가스로 상기 리튬 전이금속 분말을 처리하는 분말 처리부(130)를 포함한다.
- [0042] 상기 활성가스 공급부(120)에서는 플라즈마를 발생시키고 발생된 플라즈마로 소정의 원료가스, 예컨대 SF<sub>6</sub>과 N<sub>2</sub>의 혼합 가스 또는 SF<sub>6</sub>, CH<sub>4</sub> 및 N<sub>2</sub>의 혼합 가스가 처리되어 분말처리에 필요한 활성가스가 생성되며, 상기 생성된 가스는 상기 처리부(130)로 공급된다.
- [0043] 리튬 전이금속 산화물 분말 공급부(110)는 처리부(130)로 공급된다.
- [0044] 상기 처리부(130)는 예시적으로 플러그 플로우 반응기 형태를 취하고 있다. 상기 처리부에서 상기 공급된 활성가스와 상기 리튬 전이금속 분말이 접촉 반응을 한다. 상기 접촉 반응을 통해 리튬 전이금속 내 불순물이 제거된다.
- [0045] 위와 같은 방법으로 생성 및 공급된 활성가스를 이용하여 리튬 전이금속 산화물을 처리한다. 이러한 처리 과정은 리튬 전이금속 산화물의 표면에 잔류하는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiOH, LiO 등의 불순물이, 공급된 활성가스와 화학적으로 반응하여 휘발성 화합물(volatile compound)로 변화되어 제거되거나, 활성가스 내에 존재하는 다양한 종류의 이온과 물리적으로 반응하여 제거되는, 이른바 리튬 전이금속 산화물의 표면 처리 과정을 의미할 수 있다.
- [0046] 이렇게 불순물이 제거된 리튬 전이금속 산화물은 회수장치(140)로 보내진다.
- [0047] 회수 장치(140)에서 회수된 산화물은 분리부(150)를 통해 가스와 산화물이 분리되고, 상기 분리된 가스는 상기 활성가스 공급부로 회수되어 원료가스로 다시 사용된다.
- [0048] 리튬 전이금속 산화물의 플라즈마 처리를 과도하게 하는 경우에는 리튬 전이금속 산화물의 결정 구조가 변할 수 있기 때문에, 리튬 전이금속 산화물의 표면에 잔류하는 불순물을 제거하는 정도는 적절하게 조절될 필요가 있다. 이를 위해 도 2에는 도시되지 않았지만, 상기 활성가스 공급부와 상기 리튬 전이금속 분말 공급부는 별도의 장치로 분리되어 있고, 상기 활성가스 공급부로부터의 공급된 활성가스와 상기 리튬 전이금속 분말 공급부로부터의 리튬 전이금속 분말이 상기 분말 처리부로 공급되며, 상기 각각의 공급 유량은 조절 가능하고, 상기 공급 유량의 조절로, 상기 리튬 전이금속 산화물의 처리 정도를 조절한다. 상기 활성가스 공급부와 상기 분말 처리부 사이의 라인에, 또는 분말 처리부에 추가 화학물질을 삽입할 수 있는 주입구를 추가로 포함한다. 상기 활성가스 공급부와 상기 분말 처리부 사이의 라인에, 상기 플라즈마 처리된 가스의 온도를 조절하기 위한, 온도 조절장치를 추가로 포함한다. 상기 분말 처리부에는 처리될 분말의 분산을 증진하기 위한 분말 비산 장치를 추가로 포함한다. 상기 분말 회수 장치는, 가스와 처리 분말의 분리 장치를 포함하며, 상기 분리된 가스는 다시 활성가스 공급부로 공급된다. 리튬 전이금속 산화물을 플라즈마 처리하는 시간, 온도 및 압력을 조절함으로써 리튬 전이금속 산화물의 불순물이 제거되는 정도를 조절할 수 있다. 예를 들어, 실험을 통해 얻어진 데이터 등을 이용하여 리튬 전이금속 산화물의 결정 구조를 유지하면서 수명 특성과 고온 방치 특성을 향상시킬 수 있는 최적 처리 시간, 온도 및 압력을 도출하여, 이들 최적 조건에서 리튬 전이금속 산화물을 처리함으로써 리튬 전이금속 산화물의 불순물이 제거되는 정도를 조절할 수 있다.
- [0049] 이렇게 활성가스로 처리된 리튬 전이금속 산화물은 리튬이차전지의 전극(바람직하게는 양극)으로 사용될 수 있다. 여기서, 분말 형태로 처리된 리튬 전이금속 산화물은 소정의 공정을 더 거쳐서 리튬이차전지의 전극으로 사용될 수 있는데, 예를 들면, 분말 형태의 리튬 전이금속 산화물은 바인더와 함께 혼합된 상태에서 양극 집전체(미도시)에 도포되어 일정 시간 동안 건조되는 과정을 거쳐서 리튬이차전지의 전극으로 제조되어 사용될 수 있다.

- [0050] 본 발명의 방법에 따라 리튬 전이금속 산화물의 불순물의 제거 달성의 입증은 아래 실험을 통해 확인하였다.
- [0051] 분말 상태의 리튬전이금속 산화물을 준비하였다. 본 실험에서는  $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 와  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 1:1.03의 비율로 완전하게 섞은 후 480℃ 4시간, 740℃ 15 시간 동안 열처리하였다. 얻어진 분말을 체에 걸러 평균 입자 크기가 13 인 리튬 전이금속 산화물( $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ )을 얻었다. 당업자는 이러한 특이적 리튬 전이금속 산화물에 본 발명이 한정되어야 하는 것은 아님은 이해할 것이다. 리튬 전이금속 산화물 형성시 불순물을 발생할 수 있는, 특히 공기 중의  $\text{CO}_2$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 와 반응하여 발생할 수 있는  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  또는  $\text{LiO}$ 와 같은 Li기재 불순물을 발생할 수 있는 리튬 전이금속 산화물이다.
- [0052] 상기 준비된 리튬전이금속 산화물을 본 발명에 따라 처리하였다. 활성가스 공급부에 주입하는 원료가스의 종류, 흐름 속도를 달리하며 처리하였다. 본 발명에서는 분말처리를 위하여 사용하는 소정의 원료가스로서  $\text{SF}_6$ ,  $\text{CH}_4$  및 이의 혼합 가스 각각을  $\text{N}_2$ 와 혼합하여 사용하였다.
- [0053] 이렇게 처리된 리튬 전이금속 산화물 분말과, 처리되지 않은 리튬 전이금속 산화물 분말의 불순물을 아래와 같이 추출하였다.
- [0054] 상기 각각의 리튬 전이금속 산화물 분말(10g)을 증류수(200cc)에 넣고, 5분간 교반하여 불순물을 용해시켰다. 이를 상기 리튬 전이금속 산화물의 분말 크기보다 작은 체로 걸러서, 불순물이 함유된 용액을 수집하였다. 상기 수집된 용액에는 수용성 리튬전이금속 산화물의 불순물이 포함되어 있다.
- [0055] 비어커를 준비하였고, 처리된 분말로부터 얻어진 불순물 용액과 처리되지 않은 분말로부터 얻어진 불순물 용액을 비어커에 담았다. 상기 두 비어커를 동시에  $\text{HCl}$ (0.1M)을 가지고 Warder Titration을 수행하였다. 용액의 pH에 대한  $\text{HCl}$ 의 적정 용량의 플롯을 하였다. 도 3이 참고된다.
- [0056]  $\text{LiOH}$  및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 적정 구간 A와  $\text{LiHCO}_3$  적정 구간 B를 보여준다. 두 번째 변곡점에 해당하는 pH와 투입된  $\text{HCl}$ 의 양을 잇는 직사각형의 면적의 차이로 불순물 제거율을 구하였다.

표 1

	제 1 실험	제 2 실험
레퍼런스	17.5	18.18
1.5kg/hr	7.9 (55%)	6.92 (62%)
2.5kg/hr	10 (43%)	8.77 (52%)
3.5kg/hr	11.4 (35%)	10.77 (41%)
5kg/hr	13.7 (22%)	10.97 (40%)

- [0058] 상기 표의 데이터는 상기 Warder Titration의 결과 값을 보여준다. 제 1 실험은 활성가스 공급부에서 처리되는 원료가스가  $\text{SF}_6$ ,  $\text{N}_2$  및  $\text{CH}_4$ 의 혼합 가스의 결과이다. 제 2 실험은  $\text{SF}_6$ ,  $\text{N}_2$  및  $\text{H}_2$ 의 혼합 가스의 결과이다. 각각의 가스를 별도의 투입 채널을 통해 투입시켰다. 제 1 실험은  $\text{CH}_4$  및 제 2 실험은  $\text{H}_2$ 의 흐름 속도에 따른 제거율이다. 상기 레퍼런스 값은 본 발명의 방법에 따른 불순물 처리를 받지 않은 산화물에 대한 적정 값이다. 이의 그래프는 도 4에서 확인되는 바와 같다.
- [0059] 제 1 실험 및 제 2 실험 모두 불순물 제거 효과가 있음을 보여준다. 특히 제 2 실험에 따른 결과가 공급 속도를 높이는 경우에도 처리율의 저하가 보이지 않았고, 제 1 실험에 비해 우수한 효과를 보여주었다.

표 2

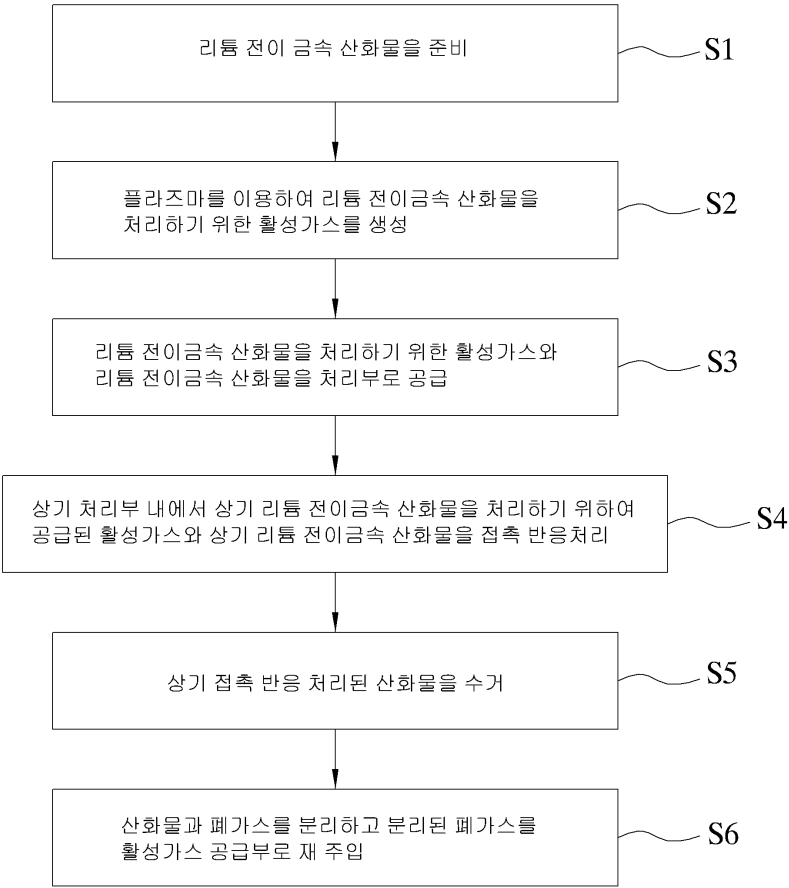
	제 3 실험
레퍼런스	18.18
5kg/hr 251pm	10.97 (40%)
5kg/hr 501pm	11.5 (37%)

5kg/hr 75lpm	10.54 (42%)
--------------	-------------

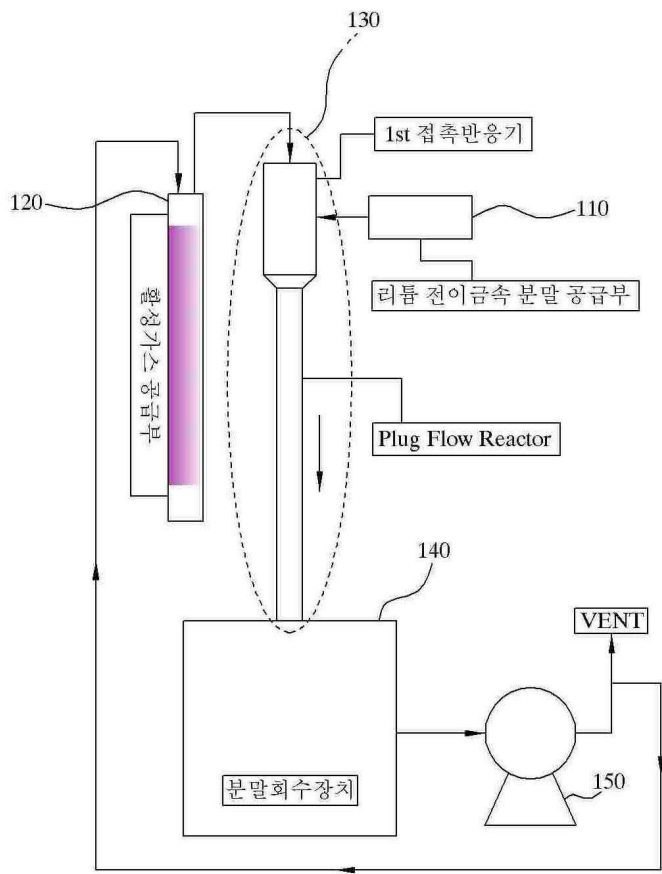
- [0061] 이에 제 3 실험으로 제 2 실험의 대상 혼합 가스인 SF<sub>6</sub>, N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>의 혼합 가스를 사용하여 동일한 혼합 가스 양에 대한 다양한 N<sub>2</sub> 공급 속도(1pm)에 따른 결과를 얻었다. 도 5에 상기 데이터를 플롯팅하였다. N<sub>2</sub> 공급 속도(1pm)의 변화에도 제거 효율은 변함없이 유지됨을 보여주었다.
- [0062] 상기 실험을 통해, 본 발명에 따른 방법에 의해, 리튬전이금속 산화물의 불순물이 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0063] 본 발명은 상술한 바와 같이 바람직한 실시예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형과 변경이 가능하다. 그러한 변형예 및 변경예는 본 발명과 첨부된 특허청구범위의 범위 내에 속하는 것으로 보아야 한다.

도면

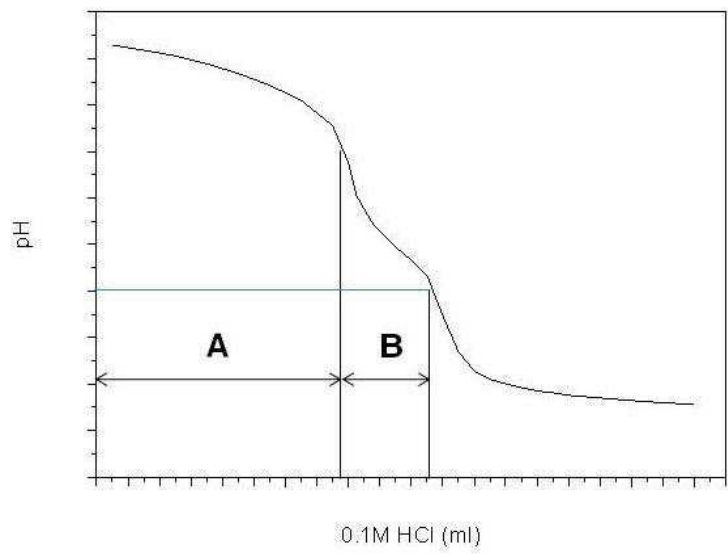
도면1



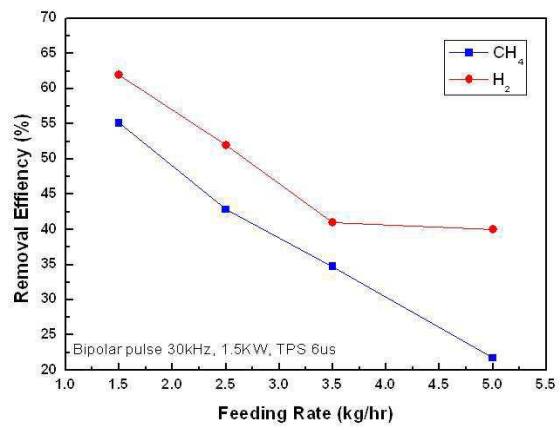
도면2



도면3



도면4



도면5

