



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월19일  
(11) 등록번호 10-2112710  
(24) 등록일자 2020년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
C01G 53/50 (2013.01)  
H01M 10/0525 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0167256  
(22) 출원일자 2018년12월21일  
심사청구일자 2018년12월21일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP11213999 A\*  
JOURNAL OF POWER SOURCES 374 (2018) 1-11  
KR101718668 B1  
KR1020150047053 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한국교통대학교 산학협력단  
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50  
(72) 발명자  
손중태  
대전광역시 서구 둔산로 201, 305동 507호(둔산동, 국화아파트)  
신미라  
전라북도 정읍시 샘골로 158, 207동 1205호(수성동, 부영2차아파트)  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 4 항

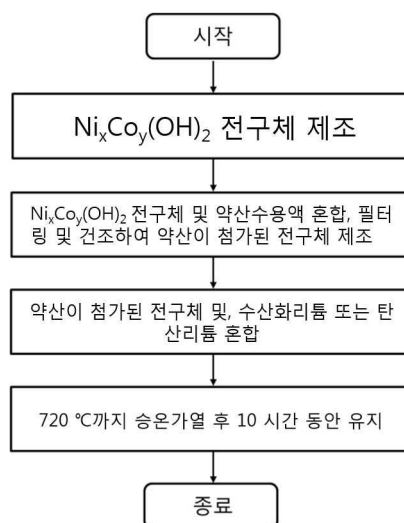
심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **약산을 사용한 잔류리튬의 제거방법, 이에 의해 제조된 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요약

본 발명은 약산을 사용한 잔류리튬의 제거방법, 이에 의해 제조된 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 (a)  $Ni_xCo_y(OH)_2$ 로 표현되는 전구체를 제조하는 단계(상기 x는 0.75 ~ 0.99, y는 0.08 ~ 0.15); (b) 증류수 및 약산을 혼합한 약산수용액 및 상기 제조된 전구체를 혼합, 필터링 및 건조하여 약산이 첨가된 전구체를 제조하는 단계; (c) 상기 약산이 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬과 혼합하는 단계; 및 (d) 상기 혼합물을 열처리 하는 단계;를 포함하는, 약산을 사용한 잔류리튬의 제거방법을 통하여, 잔류리튬이 제거된 양극활물질을 제조하고, 이를 이용하여 양극활물질 내에 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류  
*H01M 4/505* (2013.01)  
*H01M 4/525* (2013.01)  
*H01M 2220/00* (2013.01)

**배진주**

서울특별시 금천구 독산로24나길 13, A동 304호(시  
 흥동, 시흥아파트)

- (72) 발명자  
**신지용**  
 충청북도 옥천군 옥천읍 성암1길 30, 101동 509호  
 (현대아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 N0001595  
 부처명 중소벤처기업부  
 연구관리전문기관 한국산업기술진흥원  
 연구사업명 기업연계형 연구개발 인력양성사업  
 연구과제명 분산전원용 에너지저장 시스템  
 기 여 율 1/2  
 주관기관 한국교통대학교 산학협력단  
 연구기간 2015.06.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 C0636114  
 부처명 중소기업기술정보진흥원  
 연구관리전문기관 한국교통대학교 공학컨설팅센터  
 연구사업명 맞춤형 기술 파트너 지원사업  
 연구과제명 고성능 리튬이차전지 양극소재용 전구체 개발 및 성능 평가  
 기 여 율 1/2  
 주관기관 한국교통대학교 산학협력단  
 연구기간 2018.08.01 ~ 2019.04.30

---

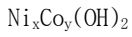
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(a) 하기 화학식 1로 표현되는 전구체를 제조하는 단계;

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 x는 0.92, y는 0.08)

(b) 증류수 및 약산을 혼합한 약산수용액, 및 상기 제조된 전구체를 혼합, 필터링 및 건조하여 약산이 첨가된 전구체를 수득하는 단계;

(c) 상기 약산이 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계; 및

(d) 상기 혼합물을 열처리 하는 단계;를 포함하는, 약산을 사용한 잔류리튬의 제거방법으로서,

상기 약산수용액은 붕산수용액이며;

상기 붕산수용액의 농도는 0.001 내지 1.0 M이며;

상기 (b) 단계에서, 상기 증류수 100 중량부에 대하여 0.001 내지 20 중량부의 상기 전구체를 혼합하며;

상기 (c) 단계에서, 약산이 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계에서 수산화알루미늄을 추가로 혼합하는 것이며,

상기 (d) 단계의 열처리는 600 내지 900 °C까지 승온가열 후 8 내지 12 시간 동안 유지시켜 수행되는 것을 특징으로 하는, 약산을 사용한 잔류리튬의 제거방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제1항에 따른 약산을 사용한 잔류리튬의 제거방법에 의해 잔류리튬이 제거된 양극활물질.

**청구항 8**

제7항에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 리튬이차전지는 원형, 파우치형 또는 각형 구조로서 로봇의 몸통뿐만 아니라, 팔, 다리에 직병렬로 연결된 것을 특징으로 하는 로봇용 리튬이차전지.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 약산을 사용한 잔류리튬의 제거방법, 이에 의해 제조된 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 약산이 첨가된 전구체를 갖는 양극활물질을 제조하고, 이를 이용하여 양극활물질 내에 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용하는 기술에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 일반적으로 전지는 1회용으로 사용하는 1차전지와 재충전하여 사용할 수 있는 2차전지로 나눌 수 있다. 최근 전자기기의 소형화 경향이 휴대전화, 노트북(PC), 휴대용 개인 정보 단말기(PDA)등으로 점점 다양해지면서, 2차전지 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 나아가 전기 자동차(EV)나 하이브리드 자동차(HEV)가 실용화되면서, 용량과 출력이 높고 안정성이 뛰어난 2차전지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 2차전지는 양극, 음극, 전해액 등으로 구성되어 있는데, 여러 소재의 비용 중에 양극의 비용이 차지하는 비율이 가장 높다. 리튬이온 2차전지의 양극재료는 일반적으로 충·방전 시에 높은 에너지밀도를 가지는 동시에 가역리튬이온의 층간 삽입, 탈리에 의해 구조가 파괴되지 않아야 하며, 전기전도도가 높고 전해질로 사용되는 유기용매에 대한 화학적 안정성이 높아야 한다. 나아가 제조비용이 낮고, 환경오염 문제가 최소가 되는 물질인 것이 바람직하다.

[0004] 이러한 리튬이온 이차전지의 양극활물질로서는 리튬이온의 삽입, 탈리가 가능한 층상화합물인 니켈산리튬(LiNiO<sub>2</sub>), 코발트산리튬(LiCoO<sub>2</sub>), 망간산리튬(LiMnO<sub>2</sub>)등이 있다. 이중 니켈산리튬(LiNiO<sub>2</sub>)은 전기용량이 높으나 충, 방전 시 사이클특성, 안정성 등에 문제가 있어서 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 또한, 코발트산리튬(LiCoO<sub>2</sub>)은 용량이 클 뿐만 아니라 사이클 수명과 용량률(rate capability) 특성이 우수하고 합성이 쉽다는 장점을 가지고 있지만, 코발트의 높은 가격, 인체에 대한 유해성 및 고온에서의 열적 불안정성 등의 단점을 가지고 있다.

[0005] 또한, 양극활물질은 전구체에 수산화리튬을 혼합하여 열처리하여 제조되는데, 이러한 열처리 과정 후, 양극활물질 제조 반응에 참여하지 못한 잔류 LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 존재하게 된다. 이러한 잔류 LiOH는 슬러리를 제조하는 과정에서 슬러리의 pH를 증가시켜 슬러리의 고화현상이 일어나 극판 제조시 문제점을 발생시키게 된다. 또한, 잔류 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 cell의 스웰링 현상을 증가시켜 사이클을 감소시킬 뿐만 아니라 배터리가 부푸는 원인이 된다.

[0006] 따라서, 본 발명자는 약산이 첨가된 전구체를 갖는 양극활물질을 제조할 수 있으면, 이를 이용하여 양극활물질 내에 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국 공개특허 공보 제10-2017-0124105호  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 한국 공개특허 공보 제10-2016-0091172호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 약산이 첨가된 전구체를 갖는 양극 활물질을 제조하고, 이를 이용하여 양극활물질 내에 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기 화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용하고자 하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은, (a) 하기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표현되는 1종 이상의 전구체를 제조하는 단계; (b) 증류수 및 약산을 혼합한 약산수용액, 및 상기 제조된 전구체를 혼합, 필터링 및 건조하여 약산이 첨가된 전구체를 수득하는 단계; (c) 상기 약산이 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계; 및 (d) 상기 혼합물을 열처리 하는 단계;를 포함하는, 약산을 사용한 잔류리튬의 제거방법을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0012] 상기 x는 0.75 ~ 0.99, y는 0.08 ~ 0.15이다.

[0013] [화학식 2]



[0015] 상기 x는 0.75 ~ 0.99, y는 0.08 ~ 0.12, z는 0.04 ~ 0.10이다.

[0016] [화학식 3]



[0018] 상기 x는 0.75 ~ 1.0, y는 0.08 ~ 0.12이다.

[0019] 상기 약산은 붕산, 탄산, 시트르산, 프로판산, 아세트산 및 아질산 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, 상기 약산수용액의 농도는 0.001 내지 1.0 M일 수 있다.

[0020] 상기 (b) 단계에서, 상기 증류수 100 중량부에 대하여 0.001 내지 20 중량부의 상기 전구체를 혼합할 수 있다.

[0021] 상기 약산이 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계에서 알루미늄, 바륨, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비등, 세슘, 프랑슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 라듐, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 악티늄, 타이타늄, 지르코늄, 세륨, 토륨, 프라세오디뮴, 프로탁티늄, 네오디뮴, 우라늄, 프로메튬, 넵투늄, 사마륨, 플루토늄, 유퀴뮴, 아메리슘, 가돌리늄, 퀴륨, 터븀, 버클륨, 디스프로슘, 칼리포늄, 홀름, 아인슈타인륨, 어븀, 페르뮴, 이터븀, 노벨륨, 루테튬, 로렌슘, 하프늄, 러더포등, 바나등, 나이오븀, 탄탈럼, 더브늄, 크로뮴, 몰리브덴, 텅스텐, 시보르기움, 망가니즈, 테크네튬, 레늄, 보륨, 철, 루테튬, 오스뮴, 하슘, 코발트, 로듐, 이리듐, 마이트너륨, 니켈, 팔라듐, 백금, 다름슈타튬, 구리, 은, 금, 윈트게늄, 아연, 카드뮴, 수은, 코페르니슘, 보론, 갈륨, 인듐, 탈륨, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 플레로븀, 비소, 안티모니, 비스무트, 텔루륨, 폴로늄, 리버모륨, 황, 인산 및 이들의 염 중에서 선택되는 1종 이상을 추가로 혼합할 수 있다.

[0022] 상기 (d) 단계의 열처리는 600 내지 900 °C까지 승온가열 후 5 내지 15 시간 동안 유지시켜 수행될 수 있다.

[0023] 상기 전구체는 상기 화학식 1로 표현되고; 상기 화학식 1에서 x는 0.92, y는 0.08이며; 상기 약산수용액은 붕산 수용액이며; 상기 붕산수용액의 농도는 0.001 내지 1.0 M이며; 상기 (b) 단계에서, 상기 증류수 100 중량부에 대하여 0.001 내지 20 중량부의 상기 전구체를 혼합하며; 상기 (c) 단계에서, 약산이 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계에서 수산화알루미늄을 추가로 혼합하는 것이며, 상기 (d) 단계의 열처리는 600 내지 900 °C까지 승온가열 후 8 내지 12 시간 동안 유지시켜 수행될 수 있다.

[0024] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 약산을 사용한 잔류리튬의 제거방법에 의해 잔류리튬이 제거된 양극활물질을 제

공한다.

[0025] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[0026] 상기 리튬이차전지는 원형, 파우치형 또는 각형 구조로서 로봇의 몸통뿐만 아니라, 팔, 다리에 직병렬로 연결된 것일 수 있다.

### 발명의 효과

[0027] 본 발명에 따르면, 약산이 첨가된 전구체를 갖는 양극활물질을 제조하고, 이를 이용하여 양극활물질 내에 잔류 리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질의 제조방법의 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2로부터 제조된 양극활물질의 초기 충·방전 특성 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2로부터 제조된 양극활물질의 사이클 특성(0.1C) 분석 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0030] 종래 리튬이차전지용 양극활물질은 전구체에 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합한 후 열처리함으로써 제조되었는데, 이러한 열처리 과정 후에 양극활물질 제조 반응에 참여하지 못한 잔류 수산화리튬 및 탄산리튬이 존재하게 되었다. 상기 잔류 수산화리튬의 경우 슬러리를 제조하는 과정에서 슬러리의 pH를 증가시켜 슬러리의 고화현상을 발생시킴으로써 극판 제조가 어려운 문제를 발생시키고, 상기 잔류 탄산리튬의 경우 전지의 스웰링 현상을 증가시켜 사이클 성능을 저하시킬뿐만 아니라 전지가 부푸는 원인으로 작용하였다. 본 발명에서는 양극활물질 제조 과정에서 전구체에 약산수용액을 혼합함으로써, 양극활물질 내에 상기한 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지를 제공하고자 한다.

[0031] 본 발명은, (a) 하기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표현되는 1종 이상의 전구체를 제조하는 단계; (b) 증류수 및 약산을 혼합한 약산수용액, 및 상기 제조된 전구체를 혼합, 필터링 및 건조하여 약산이 첨가된 전구체를 수득하는 단계; (c) 상기 약산이 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계; 및 (d) 상기 혼합물을 열처리 하는 단계;를 포함하는, 약산을 사용한 잔류리튬의 제거방법을 제공한다.

[0032] [화학식 1]

[0033]  $Ni_xCo_y(OH)_2$

[0034] 상기 x는 0.75 ~ 0.99, y는 0.08 ~ 0.15이다.

[0035] [화학식 2]

[0036]  $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$

[0037] 상기 x는 0.75 ~ 0.99, y는 0.08 ~ 0.12, z는 0.04 ~ 0.10이다.

[0038] [화학식 3]

[0039]  $Ni_xMn_y(OH)_2$

[0040] 상기 x는 0.75 ~ 1.0, y는 0.08 ~ 0.12 이다.

[0041] 구체적인 예로, 상기 화학식 1, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표현되는 전구체는 니켈(Ni) 및 코발트(Co) 또는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn), 또는 니켈(Ni) 및 망간(Mn)에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하고, 이러한 금속수용액에 대하여 탄산나트륨을 침전제로, 암모니아수를 킬레이트제로 사용하여 전구체를

침전시킴으로써 제조될 수 있으며, 이후 침전된 전구체를 여과 및 세척한 후 건조하는 단계를 추가로 수행할 수 있다.

- [0042] 상기 약산은 붕산, 탄산, 시트르산, 프로판산, 아세트산 및 아질산 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 바람직하게는, 상기 약산수용액은 붕산 및 증류수가 혼합된 붕산수용액이고, 상기 붕산 수용액의 농도는 0.001 내지 1.0 M, 바람직하게는 0.1 내지 0.9 M, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 0.5 M일 수 있다. 상기 붕산수용액의 농도가 0.001 M 미만인 경우에는 잔류리튬의 제거효과가 미비할 수 있으며, 1.0 M 초과인 경우에는 오히려 붕산 수용액에 의한 부반응이 일어나는 문제가 발생할 수 있다.
- [0044] 상기 (b) 단계에서, 상기 증류수 100 중량부에 대하여 0.001 내지 20 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 중량부의 상기 전구체를 혼합할 수 있다. 상기 증류수 100 중량부에 대하여 전구체가 0.001 내지 20 중량부 범위를 벗어날 경우에는 잔류리튬 제거효과가 미비할 수 있다.
- [0045] 상기 (c) 단계에서, 상기 약산이 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계에서 알루미늄, 바륨, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프랑슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 라듐, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 악티늄, 타이타늄, 지르코늄, 세륨, 토륨, 프라세오디뮴, 프로탁티늄, 네오디뮴, 우라늄, 프로메튬, 넵투늄, 사마륨, 플루토늄, यू로퓴, 아메리슘, 가돌리늄, 퀴륨, 터븀, 버클륨, 디스프로슘, 칼리포늄, 홀름, 아인슈타인늄, 어븀, 페르뮴, 이터븀, 노벨륨, 루테튬, 로렌슘, 하프늄, 러더포듐, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 텅스텐, 크로뮴, 몰리브덴, 텅스텐, 시보르기움, 망가니즈, 테크네튬, 레늄, 보륨, 철, 루테튬, 오스뮴, 하슘, 코발트, 로듐, 이리듐, 마이트너륨, 니켈, 팔라듐, 백금, 다름슈타튬, 구리, 은, 금, 힌트게늄, 아연, 카드뮴, 수은, 코페르니슘, 보론, 갈륨, 인듐, 탈륨, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 플레로븀, 비소, 안티모니, 비스무트, 텔루륨, 폴로늄, 리버모륨, 황, 인산 및 이들의 염 중에서 선택되는 1종 이상을 추가로 혼합(도핑)할 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 수산화알루미늄을 혼합(도핑)할 수 있다. 위와 같은 금속을 혼합(도핑)할 경우, 전이금속 층내로 부분적으로 도핑된 이온이 유사한 이온 반경으로 인해 리튬층 내로 확산되고, 그 결과 이들 확산된 이온이 국부적인 붕괴를 막고 이온 확산을 향상시킬 수 있다.
- [0046] 상기 (d) 단계의 열처리온도는 600 내지 900 °C, 바람직하게는 650 내지 800 °C, 더욱 바람직하게는 680 내지 730 °C까지 승온가열 후 5 내지 15 시간, 바람직하게는 7 내지 13 시간, 더욱 바람직하게는 8 내지 12 시간 동안 유지시켜 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도가 600 °C 미만일 경우에는 잔류리튬 제거효과가 미비할 수 있으며, 900 °C 초과일 경우에는 오히려 양극활물질의 구조안정성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0047] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 양극활물질의 제조방법에 있어서, 다양한 물비로 조성된 전구체에 대하여 약산수용액의 종류와 농도, 증류수에 대한 전구체의 중량비, 열처리 온도 및 시간을 변화시켜 양극활물질을 제조하고, 상기 제조된 양극활물질의 코팅된 양극을 리튬 이차전지에 적용하여, 300 회 충·방전을 실시한 후 상기 양극에 코팅된 상기 양극활물질의 유실 여부를 확인하였다.
- [0048] 그 결과, 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 300 회 충·방전 실시 후에도 상기 양극에 코팅된 양극활물질의 유실이 전혀 관찰되지 않았다.
- [0049] 다만 아래 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 300 회 충·방전을 실시한 후에 상기 양극에 코팅된 양극활물질의 유실이 현저하게 나타남을 확인하였다.
- [0050] (i) 전구체는 상기 화학식 1로 표현되고, (ii) 화학식 1에서 x는 0.92, y는 0.08이며, (iii) 약산수용액은 붕산 수용액이며, (iv) 붕산수용액의 농도는 0.001 내지 1.0 M이며, (v) 증류수 100 중량부에 대하여 0.001 내지 20 중량부의 전구체를 혼합하며, (vi) (c) 단계에서, 약산이 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계에서 수산화알루미늄을 추가로 혼합하는 것이며, (vii) (d) 단계의 열처리온도는 600 내지 900 °C까지 승온가열 후 8 내지 12 시간 동안 유지시켜 수행하는 것.
- [0051] 또한 본 발명은, 본 발명에 따른 약산을 사용한 잔류리튬의 제거방법에 의해 잔류리튬이 제거된 양극활물질을 제공한다.
- [0052] 또한 본 발명은, 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [0053] 한편, 리튬이차전지를 로봇용으로 적용할 경우에는, 통상적으로 로봇의 몸통에만 채용하는 것이 일반적이었다. 그러나 본 발명에 따른 상기 리튬이차전지는 원형, 파우치형 또는 각형 구조로서 로봇의 몸통뿐만 아니라, 팔,



다리에 직병렬로 연결된 것을 특징으로 하는 로봇용 리튬이차전지일 수 있다.

[0054] 이하에서는 본 발명에 따른 제조에 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0055] 실시예 1: 붕산이 첨가된 전구체를 갖는 양극활물질의 제조

[0056] 니켈(Ni) 및 코발트(Co)에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하고, 이러한 금속수용액에 대하여 탄산나트륨을 침전제로, 암모니아수를 킬레이트제로 사용하여 전구체를 침전시켰다. 이후 침전된 전구체를 여과 및 세척한 후 건조하여  $Ni_{0.92}Co_{0.08}(OH)_2$ 로 표현되는 전구체를 제조하였다. 이후 증류수 및 붕산을 혼합하여 제조된 0.4 M의 붕산수용액에 상기 제조된 전구체를 상온에서 1 시간 동안 혼합 및 교반한 용액을 필터링하고 건조시켜, 붕산이 첨가된 전구체를 수득하였으며, 이때, 상기 증류수 100 중량부 대비 0.001 내지 20 중량부의 전구체를 혼합하였다.

[0057] 다음으로, 상기 수득한 붕산이 첨가된 전구체 100 중량부에 대하여 수산화리튬 및 수산화알루미늄을 3 중량부 혼합하고 720 °C까지 승온가열하여 10 시간 동안 유지한 후 자연냉각하여  $Li(Ni_{0.875}Co_{0.08}Al_{0.045})O_2$ 로 표현되는 양극활물질을 제조하였다(도 1 참조).

[0058] 비교예 1: 종래 통상의 방법에 따른 양극활물질의 제조

[0059] 니켈(Ni) 및 코발트(Co)에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하고, 이러한 금속수용액에 대하여 탄산나트륨을 침전제로, 암모니아수를 킬레이트제로 사용하여 전구체를 침전시켰다. 이후 침전된 전구체를 여과 및 세척한 후 건조하여  $Ni_{0.92}Co_{0.08}(OH)_2$ 로 표현되는 전구체를 제조하였다.

[0060] 다음으로, 상기 제조된 전구체에 100 중량부에 대하여 수산화리튬 및 수산화알루미늄을 3 중량부 혼합하고 720 °C까지 승온가열하여 10 시간 동안 유지한 후 자연냉각하여  $Li(Ni_{0.875}Co_{0.08}Al_{0.045})O_2$ 로 표현되는 양극활물질을 제조하였다.

[0061] 비교예 2: 붕산으로 세척된 양극활물질의 제조

[0062] 한국 등록특허 공보 제10-1718668호의 실시예 1을 참조하여, 붕산으로 세척된 양극활물질을 제조하였다.

[0063] 상기 비교예 1로부터 제조된 양극활물질 및, 증류수 및 붕산을 혼합하여 제조된 0.032 M의 붕산수용액을 상온에서 1 시간 동안 혼합 및 교반한 용액을 필터링한 후 600 °C까지 승온가열하여 5 시간 동안 유지한 후 자연냉각하여 붕산으로 세척된 양극활물질을 제조하였다.

[0064] 도 2는 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2로부터 제조된 양극활물질의 초기 충·방전 특성 그래프이다.

[0065] 도 2를 참조하면, 붕산이 첨가된 전구체를 갖는 실시예 1은 종래 통상의 방법에 따라 제조된 양극활물질인 비교예 1 및 이를 붕산으로 세척한 비교예 2에 비하여 충·방전 용량이 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0066] 특히, 비교예 2의 경우 양극활물질에 이미 존재하는 잔류리튬화합물(LiOH,  $Li_2CO_3$ )을 붕산수용액을 이용하여 물리적으로 세척하여 잔류리튬화합물을 제거하는 반면, 실시예 1은 전구체를 이용하여 양극활물질을 얻기 위해 열처리하는 과정에 앞서 전구체에 붕산을 첨가하여 열처리를 진행함으로써, 비교예 2의 세척법과는 확연한 차이가 존재한다. 또한 이러한 첨가의 목적으로는 산을 첨가함으로써 전구체의 pH를 낮추면서 열처리 온도를 높일 수 있음에 있고, 뿐만 아니라,  $B^{3+}$  이온을 첨가하여  $Ni^{2+}$  이온이 리튬이온의 자리를 치환하기 어려워지게 하여 구조적으로 안정한 물질을 얻을 수 있고 마찬가지로 열처리 온도도 증가시킬 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 잔류리튬화합물이 덜 생성되어 충·방전 용량이 향상된 것으로 판단된다.

[0067] 도 3은 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2로부터 제조된 양극활물질의 사이클 특성(0.1C) 분석 그래프



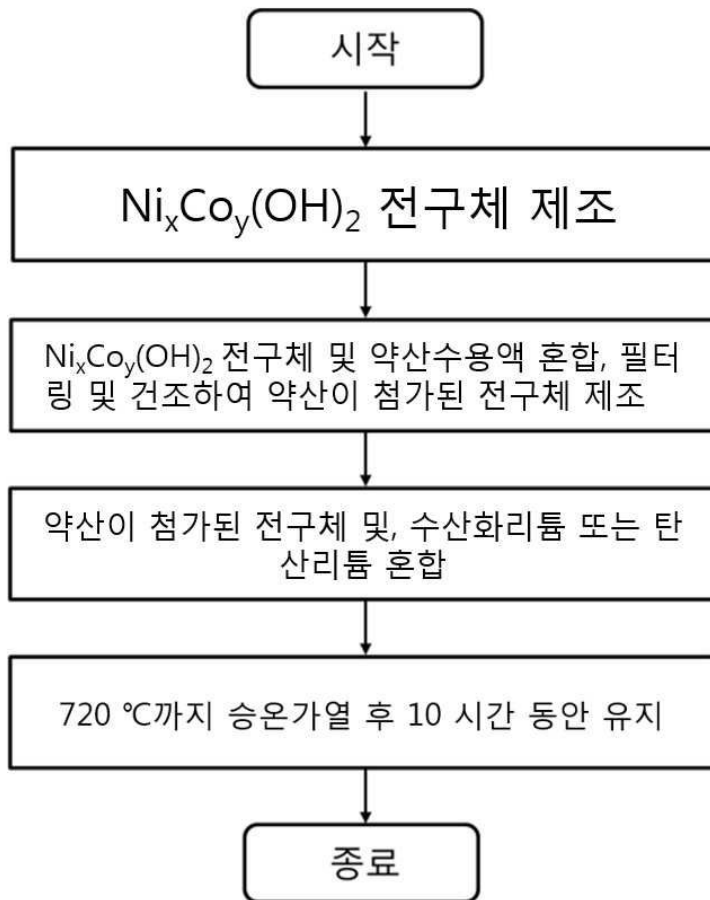
이다.

[0068] 도 3을 참조하면, 붕산이 첨가된 전구체를 갖는 실시예 1은 종래 통상의 방법에 따라 제조된 양극활물질인 비교예 1 및 이를 붕산으로 세척한 비교예 2에 비하여 50 사이클 동안 높은 방전용량을 나타냄을 확인할 수 있다.

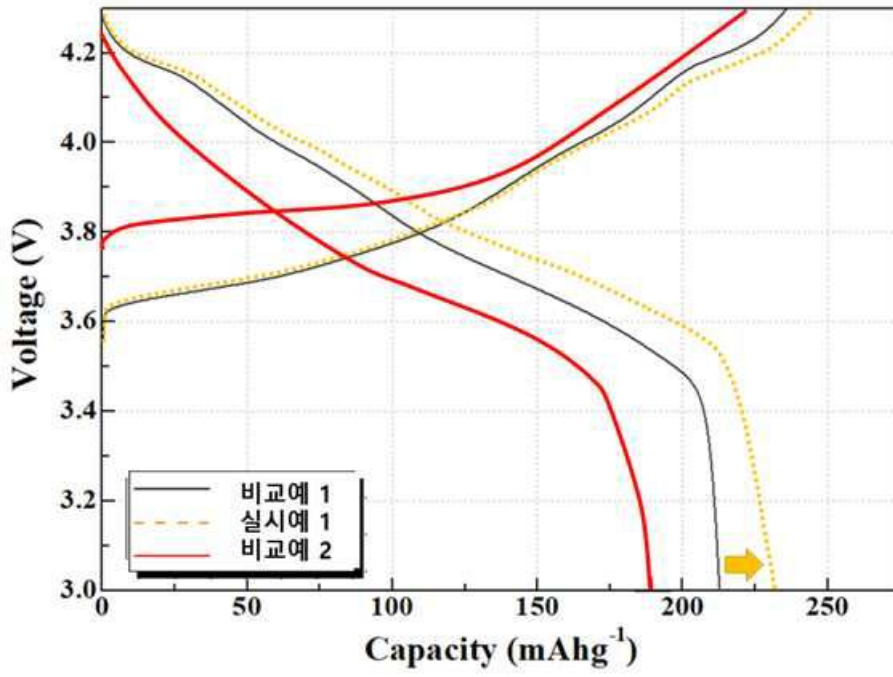
[0069] 그러므로 본 발명에 따르면, 약산이 첨가된 전구체를 갖는 양극활물질을 제조할 수 있으며, 이를 이용하여 양극활물질 내에 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용할 수 있다.

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

