

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2012년 11월 8일 (08.11.2012)



(10) 국제공개번호  
WO 2012/150837 A2

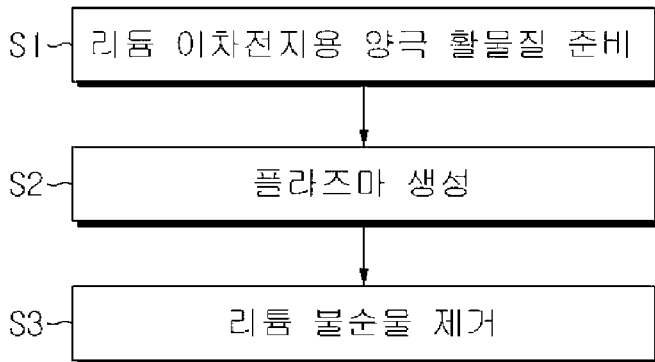
- (51) 국제특허분류:  
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003502
- (22) 국제출원일: 2012년 5월 3일 (03.05.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2011-0042034 2011년 5월 3일 (03.05.2011) KR  
10-2012-0043934 2012년 4월 26일 (26.04.2012) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울 영등포구 여의대로 128, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **강성중 (KANG, Sung-Joong)** [KR/KR]; 대전 유성구 엑스포로 448, 103 동 1305 호, 305-761 Daejeon (KR). **박홍규 (PARK, Hong-Kyu)** [KR/KR]; 대전 유성구 노은로 353, 301 동 1306 호, 305-358 Daejeon (KR). **진주홍 (JIN, Joo-Hong)** [KR/KR]; 대전 서구 청사로 148, 1013 호, 302-122 Daejeon (KR). **이대진 (LEE, Dae-Jin)** [KR/KR]; 충청남도 서산시 고북면 초록 1 길 62, 356-811 Chungcheongnam-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 서울 서초구 반포대로 63, 8 층, 137-872 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SURFACE PROCESSING METHOD FOR ANODE-ACTIVE-MATERIAL PARTICLES, AND ANODE-ACTIVE-MATERIAL PARTICLES FORMED THEREFROM

(54) 발명의 명칭 : 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법 및 이로부터 형성된 양극 활물질 입자

[Fig. 1]



S1 ... Prepare anode active material for lithium rechargeable battery

S2 ... Create plasma

S3 ... Remove lithium impurities

(57) Abstract: The surface processing method for anode-active-material particles according to the present invention comprises the steps of: (a) preparing an anode active material for a lithium rechargeable battery; (b) creating a plasma by using a gaseous material comprising at least one of a gas having fluorine (F) and a gas containing phosphorous (P) as at least part of a reaction gas; and (c) using the plasma to remove lithium impurities present on the surfaces of the particles constituting the anode active material. By reducing the amount of lithium impurities present on the surfaces of the anode-active-material particles, the present invention makes it possible to suppress secondary reactions with the electrolytic solution.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법은, (a) 리튬 이차전지용 양극 활물질을 준비하는 단계; (b) 반응 가스의 적어도 일부로서 플로린(F)을 갖는 기체 및 인(P)을 함유하는 기체 중 적어도 어느 하나를 포함하는 가스를 이용하여 플라즈마를 생성하는 단계; 및 (c) 상기 플라즈마를 이용하여 상기 양극 활물질을 이루는 입자의 표면에 존재하는 리튬 불순물을 제거하는 단계를 포함한다. 본 발명에 따르면, 양극 활물질 입자의 표면에 존재하는

리튬 불순물의 양이 감소됨으로써 전해액과의 부반응이 억제될 수 있다.

WO 2012/150837 A2

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

## 명세서

### 발명의 명칭: 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법 및 이로부터 형성된 양극 활물질 입자

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법 및 이로부터 형성된 양극 활물질 입자에 관한 것으로서, 구체적으로는 플라즈마 가스를 이용하여 리튬 이차전지용 양극 활물질 입자의 표면을 처리하는 방법 및 이로부터 형성된 양극 활물질 입자에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2011년 5월 3일에 출원된 한국특허출원 제10-2011-0042034호에 기초한 우선권 주장을 하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [3] 또한, 본 출원은 2012년 4월 26일에 출원된 한국특허출원 제10-2012-0043934호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

#### 배경기술

- [4] 리튬 이차전지에 사용되는 양극 활물질 입자의 표면에는 LiOH, LiCO<sub>3</sub> 등의 리튬 불순물이 존재한다. 이들 불순물은 과량으로 존재하는 경우 리튬 이차전지의 전극 제조 공정 중 전극 슬러리의 제조단계에서 경시변화에 영향을 줄 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 이차전지에 주입된 전해액과 반응함으로써 특히 각형/폴리머 리튬 이차전지에서 부풀어오르는 현상, 즉 스웰링(swelling) 현상을 발생시킬 수 있다.
- [5] 따라서, 리튬 이차전지용 양극 활물질 입자에 있어서 표면에 존재하는 리튬 불순물의 양을 최소화시키는 방법이 절실히 요구되고 있다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [6] 본 발명은 상술한 바와 같은 문제점을 고려하여 창안된 것으로서, 리튬 이차전지용 양극 활물질 입자의 표면에 존재하는 리튬 불순물을 제거함으로써 양극 활물질의 물성을 개선하는데 그 목적이 있다.

##### 과제 해결 수단

- [7] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법은, (a) 리튬 화합물로 이루어지는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 준비하는 단계; (b) 반응 가스의 적어도 일부로서 플루오린(F)을 갖는 기체 및 인(P)을 함유하는 기체 중 적어도 어느 하나를 포함하는 가스를 이용하여 플라즈마를 생성하는 단계; 및 (c) 상기 플라즈마를 이용하여 상기 양극 활물질을 이루는 입자의 표면에 존재하는 리튬 불순물을 제거하는 단계를 포함한다.
- [8] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 화합물은, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, LiFe

- $_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ) 또는  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$  (M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Ma 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나이고, x, y, z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자분율로서  $0 = x < 1$ ,  $0 = y < 1$ ,  $0 = z < 1$ 임) 중 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [9] 상기 반응 가스는, 상기 플로린기를 갖는 기체 및 인을 함유하는 기체 이외에 수소, 산소, 탄화수소 및 할로젠족 원소를 포함하는 화합물 중 적어도 어느 하나의 기체를 더 포함할 수 있다.
- [10] 상기 플로린기를 갖는 기체는,  $\text{SF}_6$  일 수 있다.
- [11] 상기 인을 함유하는 기체는,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  및  $\text{PF}_3$  중 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [12] 상기 탄화수소는,  $\text{CH}_4$  일 수 있다.
- [13] 상기 가스는, 상기 반응 가스 이외에 비활성 기체로 이루어지는 캐리어 가스를 더 포함할 수 있다.
- [14] 상기 캐리어 가스는, 질소, 아르곤, 헬륨 및 네온 중 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [15] 상기 반응 가스는  $\text{SF}_6$  및  $\text{CH}_4$  를 포함하고, 상기 캐리어 가스는  $\text{N}_2$  를 포함할 수 있다.
- [16] 상기 리튬 불순물은,  $\text{LiOH}$  및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [17] 상기 (b) 단계는, CCP (Capacitively-coupled plasma) 형 플라즈마 장치 또는 ICP (Inductively-coupled plasma) 형 플라즈마 장치, DC 플라즈마 장치 및 DBD (dielectric barrier discharge) 플라즈마 장치 중 어느 하나를 이용하여 수행될 수 있다.
- [18] 상기 (c) 단계는, 상기 리튬 불순물 중 적어도 일부를  $\text{LiF}$  로 개질시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [19] 상기 (c) 단계는, 상기 플라즈마의 가속화된 이온을 이용하여 상기 리튬 불순물 중 적어도 일부를 스퍼터링 (sputtering) 시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [20] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 양극 활물질은, 상술한 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법에 따라 제조된다.
- [21] 한편, 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 양극 활물질은, 리튬 화합물로 이루어지는 것으로서, 입자의 표면에 존재하는  $\text{LiOH}$  및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  을 포함하는 리튬 불순물의 양이 상기 입자의 중량 대비 0.3wt% 미만이다.

### 발명의 효과

- [22] 본 발명의 일 측면에 따르면, 플라즈마에서 생성된 이온들은 양극 활물질 입자의 표면에 존재하는 리튬 불순물들과 반응하여 리튬 불순물들이 전해액과 부반응을 일으키지 않는 다른 물질로 개질되도록 함으로써 전해액과 부반응을 일으키는 것을 억제할 수 있다.
- [23] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 플라즈마에서 생성되어 가속화된 이온들은

리튬 불순물이나 개질된 리튬 불순물을 스퍼터링(sputtering)하여 양극 활물질 입자의 표면으로부터 탈락되도록 함으로써 전해액과 부반응을 일으키는 것을 억제할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [24] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술되는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [25] 도 1은 본 발명에 따른 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법을 나타내는 순서도이다.
- [26] 도 2는 플라즈마 장치에서 발생된 이온들이 양극 활물질 입자 표면에 존재하는 리튬 불순물을 타격하는 모습을 나타내는 개략적인 모식도이다.
- [27] 도 3a는 본 발명의 실시예 1에 따른 양극 활물질 입자의 표면에 대한 염산 적정 그래프(pH4 이상)이다.
- [28] 도 3b는 본 발명의 실시예 1에 따라 표면 처리된 양극 활물질 입자의 표면에 대한 염산 적정 그래프(pH5 이하)이다.
- [29] 도 4a는 플라즈마 처리 전의 양극 활물질 입자의 표면을 나타내는 사진이다.
- [30] 도 4b는 플라즈마 처리 후의 양극 활물질 입자의 표면을 나타내는 사진이다.
- [31] 도 5는 본 발명의 실시예 2에 따른 양극 활물질 입자의 표면에 대한 염산 적정 그래프(pH5 이상)이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [32] 이하, 첨부된 도면을 참조로 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [33] 도 1은 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법을 나타내는 순서도이다.
- [34] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법은 리튬 이차전지용 양극 활물질을 준비하는 단계(S1), 플라즈마를 생성하는 단계(S2) 및 리튬 불순물을 제거하는 단계(S3)를 포함한다.
- [35] 상기 S1 단계는 플라즈마 처리의 대상이 되는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 준비하는 단계이다. 상기 양극 활물질로는 리튬 이차전지에 사용되는 양극 활물질이라면 모두 사용이 가능하다. 상기 양극 활물질의 비제한적인 예로는

리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ),  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$  (M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Ma 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나이고, x, y, z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자분율로서  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ 임) 등을 들 수 있다.

- [36] 상기 S2 단계는 S1 단계에서 준비된 양극 활물질층을 이루는 입자의 표면을 처리하기 위한 플라즈마를 생성하는 단계이다. 상기 플라즈마의 생성에는 수소, 산소, 할로젠족 원소를 포함하는 화합물, 인(P)을 포함하는 화합물 및 탄화수소 중 적어도 어느 하나의 기체를 포함하는 반응 가스가 이용될 수 있으며, 추가적으로 질소, 아르곤, 헬륨 및 네온 등과 같은 비활성 기체 중 적어도 어느 하나를 포함하는 캐리어 가스가 더 혼합될 수도 있다.
- [37] 구체적으로, 상기 할로젠족 원소를 포함하는 화합물로는 예를 들어  $\text{SF}_6$  와 같이 플루오린(F)을 갖는 기체가 사용될 수 있으며, 상기 인을 포함하는 화합물로는 예를 들어  $\text{PH}_3$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  및  $\text{PF}_3$  등의 기체가 사용될 수 있다.
- [38] 상기 플라즈마의 생성에 이용되는 플라즈마 장치는 특별히 제한되는 것은 아니며, 본 발명에서는 예를 들어 CCP(Capacitively-coupled plasma)형 플라즈마 장치, ICP(Inductively-coupled plasma)형 플라즈마 장치, DC 플라즈마 장치 또는 DBD(dielectric barrier discharge) 플라즈마 장치 등이 이용될 수 있다.
- [39] 상기 S3 단계는 S1에서 준비된 양극 활물질층을 이루는 입자를 S2에서 생성된 플라즈마를 이용하여 표면 처리를 함으로써 양극 활물질 입자의 표면에 존재하는 리튬 불순물을 제거하는 단계이다.
- [40] 도 2에 도시된 바와 같이 상기 양극 활물질 입자의 표면에는  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCO}_3$  등의 리튬 불순물들이 존재하는데, 플라즈마에서 생성된 이온들을 리튬 불순물과 반응시킴으로써 이러한 리튬 불순물들을 예를 들어  $\text{LiF}$ 와 같이 전해액과 부반응을 일으키지 않는 다른 물질로 개질시키는 방식으로 리튬 불순물을 제거할 수 있다. 뿐만 아니라, 플라즈마에서 생성되어 가속화된 이온들을 이용하여 리튬 불순물이나 개질된 리튬 불순물을 스퍼터링(sputtering) 함으로써 양극 활물질 입자의 표면으로부터 제거할 수도 있다.
- [41] 본 발명에 따른 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법에 의해 제조된 양극 활물질층은 입자 표면에 존재하는 리튬 불순물의 양이 양극 활물질 입자의 총 중량 대비 0.3wt% 미만으로 존재하는 것이 바람직하다. 이는,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCO}_3$  등의 리튬 불순물은 전해액에 대해 높은 반응성을 가지므로 양극 활물질층의 입자 표면에 존재하는 리튬 불순물의 양이 0.3wt% 이상인 경우 과도한 스웰링 현상이 발생하는 등의 문제점이 있기 때문이다.
- [42] 다음은, 구체적인 실시 예를 들어 본 발명에 따른 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법을 설명하기로 한다.

[43] 실시예 1

[44] 실시예 1에서는  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  조성의 Ni/Mn/Co 3성분계 양극활물질 입자를 CCP형 플라즈마 장치를 이용하여 플라즈마 처리하였다.

[45]  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  조성의 양극 활물질은 Ni 함량이 높기 때문에 소용량을 구현할 수 있는 반면, 표면의 리튬 불순물들이 과량 존재하기 때문에 전해액과의 반응성이 높다. 따라서, 배터리 셀의 스웰링(swelling) 현상이 심화되는 문제점이 있으며, 이러한 현상은 고온에서 특히 두드러지게 나타난다. 양극 활물질 표면의 Li 불순물을 감소시킴으로써 이러한 현상을 방지하기 위해서  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$  조성의 양극 활물질 입자의 표면에 다음과 같은 조건 하에서 플라즈마 처리를 하였다.

[46] -  $\text{N}_2/\text{SF}_6/\text{CH}_4$  (100:10:1 몰비) 분위기

[47] - 대기압

[48] - 플라즈마를 유지시키기 위한 Power: 500W

[49] - 인가 주파수: 1kHz ~ 2.5GHz

[50] 플라즈마 처리 이후에 양극 활물질 표면에 남아 있는 표면 불순물의 양은 염산 적정에 의해 구할 수 있으며, 그 구체적인 방법에 대해서는 US2009/0226810A1에 상세히 설명되어 있으므로 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.

[51] 도 3a를 참조하여 pH4에 이르기 까지 염산 적정에 사용된 염산의 양을 비교해보면, 플라즈마 처리 이후에 사용된 염산의 양이 플라즈마 처리 이전에 사용된 염산의 양보다 더 적음을 알 수 있다. 이는, 플라즈마 처리 이전에 양극 활물질 표면에 다량으로 존재하였던 LiOH,  $\text{LiCO}_3$  등의 리튬 불순물의 양이 플라즈마 처리 이후에 감소하였음을 의미하는 것이다.

[52] 도 3b를 참조하면, 플라즈마 처리 이후에 pH5 이하에서의 염산 적정 곡선이 나타나 있는데, 이는 LiF의 염산 적정 곡선과 일치하는 경향을 보이는 것이다. 따라서, 플라즈마 처리에 의해 새롭게 생성된 물질이 LiF라는 사실을 알 수 있다. 한편, 도 4a 및 도 4b는 각각 플라즈마 처리 전과 후의 양극 활물질 입자의 표면을 나타내는 사진이다.

[53] 아래 표 1은 플라즈마 처리 전의 리튬 불순물의 양과 플라즈마 처리 후의 리튬 불순물의 양은 감소된 리튬 불순물의 양을 나타낸다.

## [54] 표 1

	플라즈마 처리 전	플라즈마 처리 후
LiOH(wt%)	0.233	0.196
$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (wt%)	0.296	0.103
총 합(wt%)	0.529	0.299

\* wt%: 양극 활물질 입자의 중량에 대한 리튬 불순물의 중량

[55] 표 1에 나타나듯이 플라즈마 처리 이후에 양극 활물질 입자의 표면에 존재한 불순물의 양은 플라즈마 처리 이전에 존재하였던 불순물의 양 대비 약 44%

감소하였다.

[56] 실시예 2

[57] 실시예 2에서는  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  조성의 Ni/Mn/Co 3성분계 양극활물질 입자를 CCP형 플라즈마 장치를 이용하여 플라즈마 처리하였다.

[58] 양극 활물질 표면의 리튬 불순물을 감소시킴으로써 배터리 셀의 스웰링(swelling) 현상이 심화되는 문제점을 방지하기 위해서  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  조성의 양극 활물질 입자의 표면에 실시예 1과 동일한 조건 하에서 플라즈마 처리를 하였다.

[59] 도 5를 참조하여 염산 적정에 사용된 염산의 양을 비교해 보면, 플라즈마 처리 이후에 사용된 염산의 양이 플라즈마 처리 이전에 사용된 염산의 양보다 더 적음을 알 수 있다. 이는, 앞서 설명한 실시예 1에서와 마찬가지로 플라즈마 처리 이전에 양극 활물질 표면에 다량으로 존재하였던  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiCO}_3$  등의 리튬 불순물의 양이 플라즈마 처리 이후에 감소하였음을 의미하는 것이다.

[60] 아래 표 2는 플라즈마 처리 전의 리튬 불순물의 양과 플라즈마 처리 후의 리튬 불순물의 양은 감소된 리튬 불순물의 양을 나타낸다.

[61] 표 2

	플라즈마 처리 전	플라즈마 처리 후
LiOH(wt%)	0.119	0.087
$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (wt%)	0.125	0.069
총 합(wt%)	0.244	0.156

\* wt%: 양극 활물질 입자의 중량에 대한 리튬 불순물의 중량

[62] 표 2에 나타나듯이 플라즈마 처리 이후에 양극 활물질 입자의 표면에 존재한 불순물의 양은 플라즈마 처리 이전에 존재하였던 불순물의 양 대비 약 36% 감소하였다.

[63] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법에 의하면 양극 활물질 입자의 표면에 존재하는 리튬 불순물의 양을 줄일 수 있으며, 이로써 양극 활물질이 적용된 배터리 셀의 스웰링 현상을 감소시키는 효과를 얻을 수 있다.

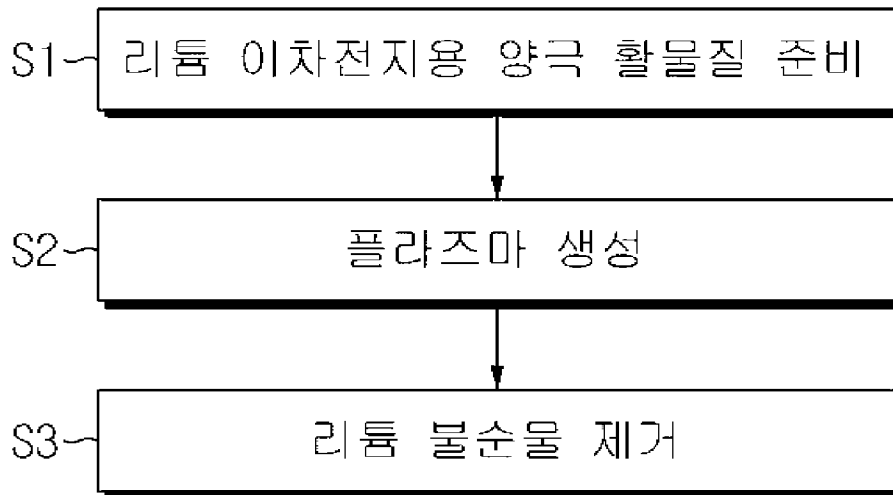
[64] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

## 청구범위

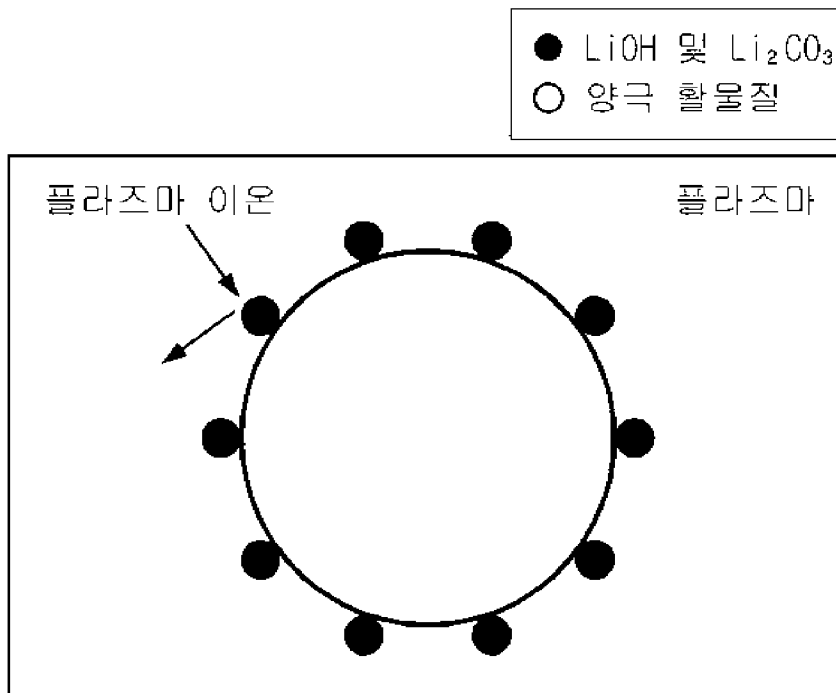
- [청구항 1] (a) 리튬 화합물로 이루어지는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 준비하는 단계;  
 (b) 반응 가스의 적어도 일부로서 플로린기(F)를 갖는 기체 및 인(P)을 함유하는 기체 중 적어도 어느 하나를 포함하는 가스를 이용하여 플라즈마를 생성하는 단계; 및  
 (c) 상기 플라즈마를 이용하여 상기 양극 활물질을 이루는 입자의 표면에 존재하는 리튬 불순물을 제거하는 단계를 포함하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
 상기 리튬 화합물은,  
 $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ) 또는  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$  (M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Ma 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나이고, x, y, z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자분율로서  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z < 1$ ) 중 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
 상기 반응 가스는,  
 상기 플로린기를 갖는 기체 및 인을 함유하는 기체 이외에 수소, 산소, 탄화수소, 할로젠족 원소를 포함하는 화합물 중 적어도 어느 하나의 기체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
 상기 플로린기를 갖는 기체는,  
 $\text{SF}_6$  인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
 상기 인을 함유하는 기체는,  
 $\text{PH}_3$ ,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  및  $\text{PF}_3$  중 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 6] 제3항에 있어서,  
 상기 탄화수소는,  
 $\text{CH}_4$  인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
 상기 가스는,  
 상기 반응 가스 이외에 비활성 기체로 이루어지는 캐리어 가스를

- 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,  
상기 캐리어 가스는,  
질소, 아르곤, 헬륨 및 네온 중 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,  
상기 반응 가스는 SF<sub>6</sub> 및 CH<sub>4</sub> 를 포함하고,  
상기 캐리어 가스는 N<sub>2</sub> 를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 불순물은,  
LiOH 및 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,  
상기 (b)단계는,  
CCP(Capacitively-coupled plasma)형 플라즈마 장치 또는 ICP(Inductively-coupled plasma)형 플라즈마 장치, DC 플라즈마 장치 및 DBD(dielectric barrier discharge) 플라즈마 장치 중 어느 하나를 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,  
상기 (c)단계는,  
상기 리튬 불순물 중 적어도 일부를 LiF 로 개질시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,  
상기 (c)단계는,  
상기 플라즈마의 가속화된 이온을 이용하여 상기 리튬 불순물 중 적어도 일부를 스퍼터링(sputtering)시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법.
- [청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질 입자의 표면 처리 방법에 따라 제조되는 양극 활물질.
- [청구항 15] 리튬 화합물로 이루어지는 양극 활물질로서,  
입자의 표면에 존재하는 LiOH 및 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 을 포함하는 리튬 불순물의 양이 상기 입자의 중량 대비 0.3wt% 미만인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

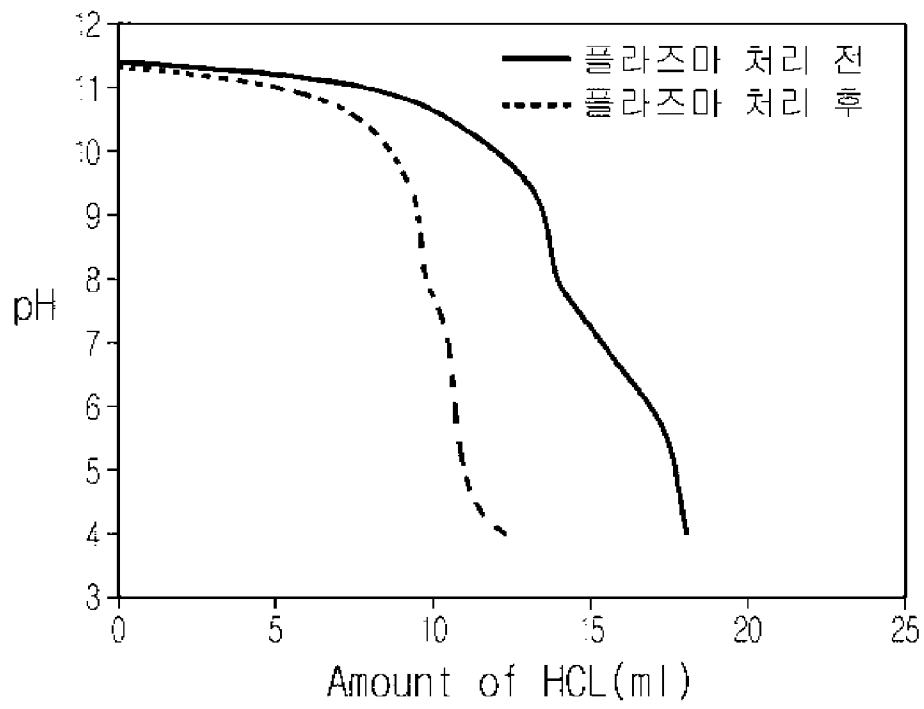
[Fig. 1]



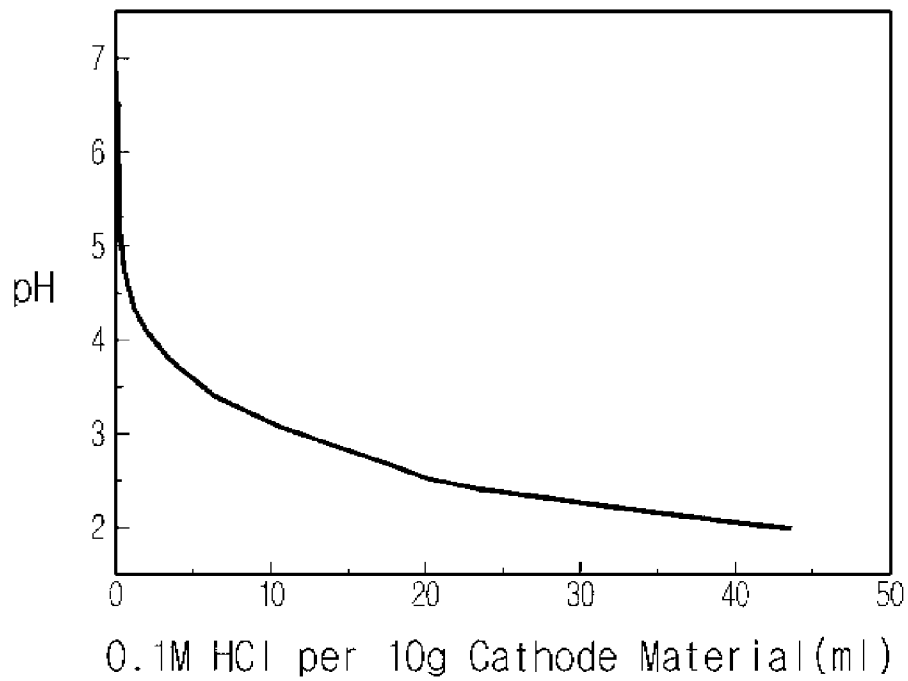
[Fig. 2]



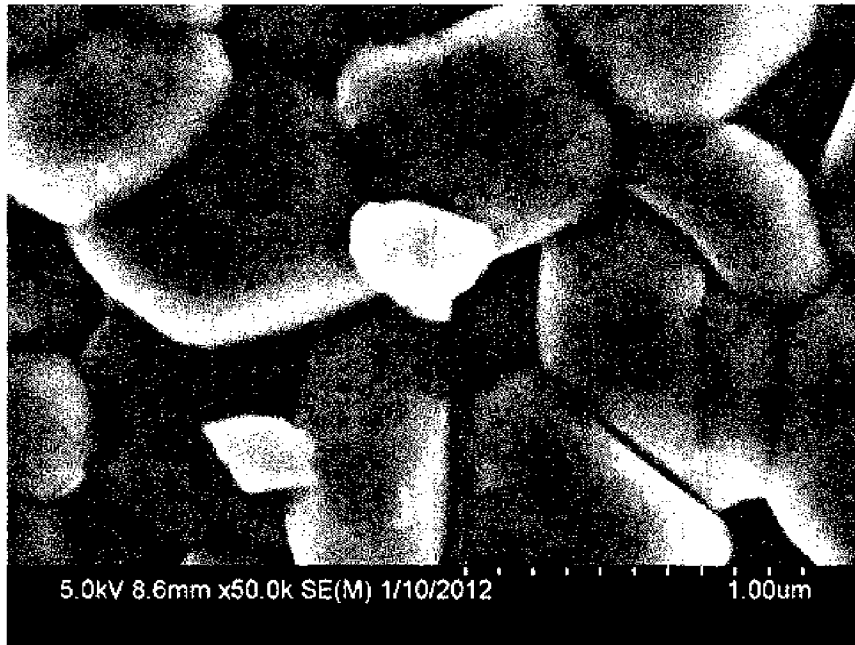
[Fig. 3a]



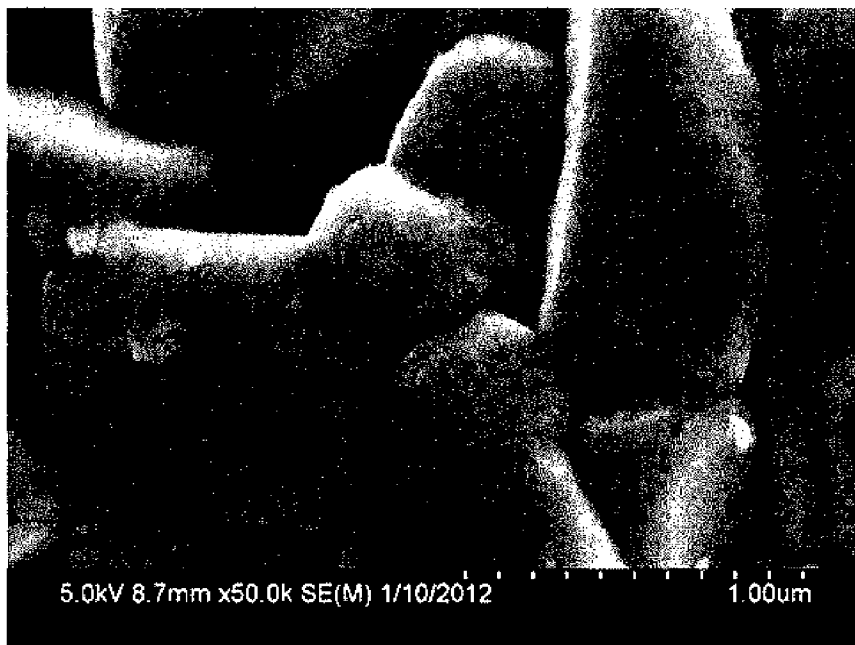
[Fig. 3b]



[Fig. 4a]



[Fig. 4b]



[Fig. 5]

