

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질 전구체의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 양극 활물질 전구체의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 반응기를 이용하여 양극 활물질 전구체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 전기 자동차(Battery Electric Vehicle, BEV) 시장의 확산으로 이차 전지의 수요가 증가하는 추세이다. 이차 전지는 일반적으로 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 포함하며, 상기 양극 및 음극은 예컨대 리튬 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질을 포함한다. 양극 활물질로는 대표적으로 리튬 전이금속산화물이 있으며, 예를 들어, 리튬 전이금속산화물은 리튬 전구체와 양극 활물질 전구체를 혼합하여 제조될 수 있다. 양극 활물질 전구체로서 니켈-코발트-망간(NCM)계 화합물이 널리 사용되고 있다.
- [3] 양극 활물질 전구체는 반응기 내에서의 핵 생성 단계 및 형성된 핵을 성장시키는 성장 단계가 수행됨으로써 제조될 수 있다. 본 명세서에서, 다른 설명이 없다면, 전구체 입자는 상기 양극 활물질 전구체를 지칭하는 것일 수 있다. 일반적으로는, 핵 생성 단계가 수행된 이후, 핵 생성 단계가 수행된 것과 동일한 반응기에서 핵 성장 단계가 수행된다. 이에 따라, 양극 활물질 전구체의 생산량은 반응기의 크기와 반응 시간에 영향을 받게 된다.
- [4] 그런데, 반응기의 크기가 커질수록, 핵 생성 및 성장 단계를 통해 얻어지는 전구체 입자의 평균 입경과 입도 분포를 공정적으로 제어하기 어렵다는 문제점이 있다. 또한, 핵 성장 단계 시에 지속적으로 새로운 핵이 생성될 수 있고, 핵 성장 단계 시에 생성된 핵이 충분히 성장하지 못하여, 결과적으로 전구체 입자의 평균 입경과 입도 분포에 문제를 야기할 수 있다. 이를 방지하기 위해, 종래에는 핵 생성 단계와 핵 성장 단계의 공정 조건을 제어하고자 하는 기술들이 개발되어 왔다. 그러나, 종래 기술들은 핵 생성 및 성장 단계를 동일한 반응기에서 진행했으며, 이 경우, 핵 생성 단계에서 핵 성장 단계로 넘어갈 때마다 공정 조건을 리셋해야 한다는 불편함이 있었다. 나아가, 핵 생성 및 성장이 동일한 반응기에서 진행되는 경우, 라인 편성 효율(Line of Balance, LOB)이 나빠져 양극 활물질 전구체의 생산량이 줄어드는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 균일한 입도 분포를 갖는 양극 활물질 전구체를 얻고, 양극 활물질 전구체의 생산량을 증대시키기 위한 제조 방법에 관한 것으로서, 핵 생성 단계 및 핵 성장 단계에서 서로 다른 반응기를 이용하여 양극 활물질 전구체의 생산량을 극대화할 수 있는 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명의 일 측면(aspect)에 따른 양극 활물질 전구체의 제조 방법은, 제1 반응기에서 상기 전구체의 핵을 형성하는 핵 생성 단계; 및 상기 핵 생성 단계에서 형성된 핵을 제2 반응기에서 성장시키는 핵 성장 단계를 포함할 수 있고, 상기 제2 반응기의 용량은 상기 제1 반응기의 용량보다 클 수 있다.
- [7] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제2 반응기의 용량은 상기 제1 반응기의 용량의 3.7배 내지 9.2배일 수 있다.
- [8] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제2 반응기의 용량은 33m³ 내지 55m³일 수 있다.
- [9] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 핵 생성 단계의 진행 시간은 상기 핵 성장 단계의 진행 시간보다 짧을 수 있다.
- [10] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 반응기는 복수의 제1 반응기를 포함할 수 있고, 상기 복수의 제1 반응기에서 상기 핵 생성 단계가 각각 수행될 수 있고, 상기 핵 성장 단계에서, 상기 복수의 제1 반응기 각각으로부터 형성된 핵이 상기 제2 반응기에서 함께 성장할 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 복수의 제1 반응기에서 수행되는 각각의 핵 생성 단계는 서로 동시에 수행될 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 복수의 제1 반응기에서 수행되는 각각의 핵 생성 단계는 서로 비동시에 수행될 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 핵 생성 단계는: 상기 제1 반응기에서 상기 전구체의 핵을 형성하는 제1 핵 생성 단계; 및 상기 제1 핵 생성 단계의 완료 이후에 상기 제1 반응기에서 상기 전구체의 핵을 더 형성하는 제2 핵 생성 단계를 포함할 수 있고, 상기 제2 핵 생성 단계의 적어도 일부는, 상기 제1 핵 생성 단계에서 형성된 핵을 성장시키는 핵 성장 단계 동안 수행될 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 핵 생성 단계는: 상기 제1 반응기에서 상기 전구체의 핵을 형성하는 제1 핵 생성 단계; 및 상기 제1 핵 생성 단계의 완료 이후에 상기 제1 반응기에서 상기 전구체의 핵을 더 형성하는 제2 핵 생성 단계를 포함할 수 있고, 상기 핵 성장 단계에서, 상기 제1 핵 생성 단계에서 형성된 핵 및 상기 제2 핵 생성 단계에서 형성된 핵이 동시에 성장할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 양극 활물질 전구체의 제조 방법은, 상기 핵 생성 단계에서 형성된 핵을 저장 탱크에 저장하는 저장 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 핵 성장 단계에서, 상기 저장 단계에서 저장된 핵이 상기 제2 반응기에서 성장할 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 저장 단계에서, 상기 핵은 40°C 내지 60°C 하에서 저장될 수 있다.
- [17] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 저장 단계에서, 상기 핵은 pH 9.1 내지 pH 13.7 하에서 저장될 수 있다.

- [18] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 저장 단계는 48 시간 이하로 수행될 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 핵 생성 단계는 상기 제1 반응기에 초기 반응물을 공급하는 것을 포함할 수 있고, 상기 초기 반응물은 상기 초기 반응물의 액위가 상기 제1 반응기의 높이의 20% 내지 30%이도록 공급될 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 핵 성장 단계는 상기 제2 반응기에 초기 반응물을 공급하는 것을 포함할 수 있고, 상기 초기 반응물은 상기 초기 반응물의 액위가 상기 제2 반응기의 높이의 20% 내지 30%이도록 공급될 수 있다.

발명의 효과

- [21] 본 발명에 따르면, 핵 생성 단계와 핵 성장 단계에서 서로 다른 반응기를 사용함으로써, 라인 편성 효율 및 핵 생산량을 증가시킬 수 있다. 또한, 핵 생성 단계와 핵 성장 단계의 사이에 저장 단계를 도입함으로써, 라인 편성 효율을 극대화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 반응기를 예시적으로 나타내는 모식도이다.
- [23] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 전구체의 제조 방법을 나타내는 공정흐름도이다.
- [24] 도 3은 도 2의 핵 생성 단계의 수행 이후 핵 성장 단계가 수행될 때의 제1 반응기 및 제2 반응기를 나타내는 모식도이다.
- [25] 도 4는 도 2의 핵 생성 단계의 수행 이후 저장 단계를 거쳐 핵 성장 단계가 수행될 때의 제1 반응기, 저장 탱크, 및 제2 반응기를 나타내는 모식도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [26] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 상세한 설명을 생략한다.
- [27] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 반응기를 예시적으로 나타내는 모식도이다. 도 1의 반응기(10)는 핵 생성 단계 및 핵 성장 단계에서 이용될 수 있다. 핵 생성 단계 및 핵 성장 단계에서의 반응기는 그 크기가 다를 수 있지만, 전체적인 구성 및 형태는 서로 유사할 수 있다. 본 명세서에서, 핵 생성 단계에서의 반응기(10)는 제1 반응기로 지칭될 수 있고, 핵 성장 단계에서의 반응기(10)는 제2 반응기로 지칭될 수 있다.
- [28] 도 1을 참조하면, 반응기(10)는 반응 용기(11)를 포함한다. 반응 용기(11)는 반응물들이 공급되어 핵 생성 및 성장 단계가 수행되는 용기이다. 본 명세서에서, 반응기(10)의 용량은, 반응 용기(11)의 용량으로 정의될 수 있다.
- [29] 반응기(10)는 반응 용기(11)의 상부에서 하부로 연장되는 믹싱 샤프트(12) 및 임펠러(13)를 포함할 수 있다. 임펠러(13)는 서로 레벨이 다른 2단 이상의 임펠러(13)일 수 있고, 예를 들어, 도 1에 도시된 바와 같이, 3단의 임펠러(13)가 믹싱 샤프트(12)에 장착될 수 있다. 메인 모터(14) 및 감속기(15)가 믹싱 샤프트(12)에 동

력을 제공함으로써, 반응 용기(11) 내에서 임펠러(13)가 회전할 수 있다. 2단 이상의 임펠러(13)가 회전함으로써, 반응 용기(11) 내의 슬러리가 반응 용기(11)의 전 영역, 즉, 하부 영역부터 상부 영역에 걸쳐 고르게 교반될 수 있다. 예를 들어, 최하단 임펠러(13b)는, 다른 상부 임펠러(13a)보다 넓은 폭을 가질 수 있다. 이를 통해, 반응 용기(11)의 하부에 미반응 용액이 남는 문제가 방지될 수 있으며, 균일한 품질의 전구체 생산이 가능할 수 있다. 임펠러(13)의 형태에는 제한이 없으며, 슬러리의 효과적인 교반을 위한 최적의 형태로 설계될 수 있다. 예를 들어, 각각의 임펠러(13)는 4개의 날을 가질 수 있다.

- [30] 칠러(16)가 감속기(15)의 부하를 감소시키기 위해 제공될 수 있다. 칠러(16)는 반응 용기(11)와 메인 모터(14)의 사이에 제공될 수 있고, 칠러(16)를 통해 냉각수가 순환되면서, 감속기의 부하가 감소될 수 있다. 온도 센서(미도시)를 통해 칠러(16)에서의 온도가 모니터링될 수 있다. 예를 들어, 칠러(16)는 복수 개(예를 들어, 2개)의 자켓 형태일 수 있다.
- [31] 공급 배관(17)이 반응 용기(11)의 상부 영역에서 하부 영역까지 연장될 수 있다. 공급 배관(17)을 통해 불활성 기체(예를 들어, 질소 가스)가 핵 생성 및 성장 단계의 용액 내에 제공될 수 있고, 용액 내의 용존 산소가 제거될 수 있다.
- [32] 반응물을 투입하며 반응이 진행됨에 따라, 반응 용기(11) 내 용액의 액위(h)가 증가하게 된다. 이로 인한 임펠러(13)의 부하를 감소시키기 위해, 반응기(10) 상부에 플랜지 커플링(미도시)이 더 제공될 수 있다.
- [33] 예를 들어, 제1 반응기의 용량은 6m^3 내지 9m^3 일 수 있다. 본 명세서에서, "A 내지 B"와 같은 표현은, "A 이상, B 이하"를 의미하는 것으로 사용된다. 제1 반응기는 3단 임펠러(13)를 포함할 수 있고, 최하단 임펠러(13b)의 폭은 920mm 내지 1,300mm로, 다른 상부 임펠러(13a)보다 1.05배 내지 1.3배 클 수 있다. 최하단 임펠러(13b)는 반응 용기(11) 내부의 바닥면으로부터 130mm 내지 198mm만큼 이격될 수 있다. 3단 임펠러(13) 간의 거리는 700mm 내지 1,050mm만큼 이격될 수 있다.
- [34] 예를 들어, 제2 반응기의 용량은 33m^3 내지 55m^3 일 수 있다. 제2 반응기는 3단 임펠러(13)를 포함할 수 있고, 최하단 임펠러(13b)의 폭은 1,580mm 내지 2,633mm로, 다른 상부 임펠러(13a)보다 1.05배 내지 1.3배 클 수 있다. 최하단 임펠러(13b)는 반응 용기(11) 내부의 바닥면으로부터 188mm 내지 1,313mm만큼 이격될 수 있다. 3단 임펠러(13) 간의 거리는 1,300mm 내지 2,167mm만큼 이격될 수 있다.
- [35] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 전구체의 제조 방법을 나타내는 공정흐름도이다. 도 3은 도 2의 핵 생성 단계의 수행 이후 핵 성장 단계가 수행될 때의 제1 반응기 및 제2 반응기를 나타내는 모식도이다. 도 4는 도 2의 핵 생성 단계의 수행 이후 저장 단계를 거쳐 핵 성장 단계가 수행될 때의 제1 반응기, 저장 탱크, 및 제2 반응기를 나타내는 모식도이다. 이하에서는, 도 2 내지 도 4를 참

조하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 전구체의 제조 방법을 설명한다.

[36] **핵 생성 단계(S10)**

[37] 제1 반응기에서 핵 생성 단계(S10)가 수행될 수 있다. 핵 생성 단계(S10)를 통해, 양극 활물질 전구체의 핵이 형성될 수 있다. 구체적으로, 제1 반응기 내로 전이금속 화합물 용액, 질소 함유 화합물 용액, 및 염기성 화합물 용액을 투입하고 교반하면, 전이금속 화합물 용액 중의 전이금속들이 공침되면서 전이금속 수산화물 형태의 전구체 입자 핵이 형성될 수 있다. 이 때, 교반 속도(예를 들어, 믹싱 샤프트의 회전 속도)는 10rpm 내지 300rpm 일 수 있다. 교반 속도가 10rpm보다 작은 경우, 반응물들이 잘 섞이지 못하여, 핵 생성이 원활하게 진행되지 않는다. 교반 속도가 300rpm보다 큰 경우, 임펠러와 용액의 마찰이 증가해 불필요한 미립자가 다수 생성될 수 있고, 결과적으로 일정한 품질의 전구체 입자를 수득하기 어렵다. 교반 시, 칠러에 8°C 이하의 냉각수를 제공함으로써, 감속기의 부하를 감소시킬 수 있다.

[38] 핵 생성 단계(S10)의 진행 시에, 핵 생성 반응을 위한 초기 반응물이 제1 반응기 내로 공급될 수 있다. 예를 들어, 초기 반응물은 순수(Deionized water), 질소 함유 화합물 용액, 및 염기성 화합물 용액을 포함할 수 있다. 초기 반응물은 제1 반응기의 높이의 20% 내지 30%의 액위를 가지도록 공급될 수 있다. 초기 반응물의 액위가 20%보다 낮으면, 이후에 투입되는 반응물과 임펠러의 마찰이 지속적으로 일어나 의도하지 않은 미립자가 다수 형성되며, 최종 제품에서 상기 미립자로 인한 입도 차이가 발생하여, 결과적으로 최종 제품의 품질이 낮아진다. 초기 반응물의 액위가 30%보다 높으면, 이후에 투입되는 반응물의 투입 가능한 양이 줄어들어, 생산량이 감소한다. 예를 들어, 3단 임펠러를 포함하는 반응기를 제1 반응기로서 사용하는 경우, 초기 반응물은 하단 및 중단의 임펠러가 잠길만큼 공급될 수 있다.

[39] 핵 생성 단계(S10)가 진행되는 동안, 용액의 온도는 40°C 내지 60°C 내에서 유지될 수 있다. 용액의 온도가 40°C보다 낮으면, 반응물 간의 반응이 감소하여 핵 생성 효율이 감소하게 된다. 용액의 온도가 60°C보다 높으면, 형성되는 핵이 조대하고 불균일하게 뭉치고, 이로 인해 최종적으로 양극 활물질의 용량 및 효율이 감소한다.

[40] 전이금속 화합물 용액은 니켈, 코발트 및 망간의 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 전이금속 화합물 용액은 니켈코발트망간계 화합물을 포함할 수 있다.

[41] 전이금속 함유 원료 물질은 전이금속의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 산화물, 수화물, 수산화물 및 옥시수산화물의 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 전이금속 함유 원료 물질은 전이금속의 수화물을 포함할 수 있으며, 전이금속의 수화물은 보관 및 사용이 용이하다는 장점이 있다.

- [42] 전이금속 화합물 용액은 니켈 함유 원료 물질, 코발트 함유 원료 물질 및 망간 함유 원료 물질을 물에 용해시켜 제조할 수 있다. 니켈 함유 원료 물질은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 지방산 니켈염, 니켈 할로겐화물 및 이들의 조합의 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 코발트 함유 원료 물질은 CoSO_4 , $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 및 이들의 조합의 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 망간 함유 원료 물질은, Mn_2O_3 , MnO_2 , 및 Mn_3O_4 등의 망간산화물, MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간 및 지방산 망간염 등의 망간염, 옥시 수산화물, 염화 망간, 및 이들의 조합의 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 니켈 함유 원료 물질로는 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를, 코발트 함유 원료 물질로는 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를, 망간 함유 원료 물질로는 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용할 수 있다.
- [43] 양극 활물질 전구체가 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 코발트(Co) 이외에 다른 금속 원소(M)를 더 포함하는 경우, 전이금속 화합물 용액 제조 시 상기 금속 원소(M) 함유 원료 물질이 선택적으로 더 첨가될 수 있다. 상기 금속 원소(M)는 W, Y, Ba, Ca, Mo, Cr, Al, Zr, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 상기 금속 원소(M) 함유 원료 물질은 금속 원소(M)의 아세트산염, 탄산염, 질산염, 황산염, 할라이트, 황화물, 수산화물, 옥시수산화물 및 산화물의 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [44] 질소 함유 화합물 용액은 암모늄 양이온 착물 형성제를 포함할 수 있다. 암모늄 양이온 착물 형성제는 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 및 NH_4CO_3 의 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 질소 함유 화합물 용액은 암모늄 양이온 착물 형성제를 용매에 용해시켜 제조될 수 있다. 이때, 용매로는 물, 또는 물과 유기용매(예컨대, 알코올 등)의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [45] 염기성 수용액은 알칼리 금속의 수화물, 알칼리 금속의 수산화물, 알칼리 토금속의 수화물 및 알칼리 토금속의 수산화물의 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예컨대, 염기성 수용액은 NaOH , KOH , 및 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 군에서 선택되는 적어도 하나를 용매에 용해시켜 제조될 수 있다.
- [46] **핵 성장 단계(S20)**
- [47] 형성된 핵을 성장시키는 핵 성장 단계(S20)가 수행될 수 있다. 핵 성장 단계(S20)를 통해, 양극 활물질 전구체가 목표하는 크기에 도달할 수 있다. 구체적으로, 제2 반응기 내로 전이금속 화합물 용액, 질소 화합물 용액, 및 염기성 화합물 용액을 투입하고 교반하면, 전구체 입자 핵이 성장할 수 있다. 이때, 교반 속도(예를 들어, 믹싱 샤프트의 회전 속도)는 10rpm 내지 150rpm 일 수 있다. 교반 속

도가 10rpm보다 작은 경우, 반응물들이 잘 섞이지 못하여, 핵 성장이 원활하게 진행되지 않는다. 교반 속도가 150rpm보다 큰 경우, 임펠러와 용액의 마찰이 증가해 불필요한 미립자가 새롭게 생성될 수 있고, 결과적으로 일정한 품질의 전구체 입자를 수득하기 어렵다. 교반 시, 칠리에 8°C 이하의 냉각수를 제공함으로써, 감속기의 부하를 감소시킬 수 있다.

- [48] 핵 성장 단계(S20)를 핵 생성 단계(S10)와는 다른 반응기에서 분리하여 수행함으로써, 동일한 반응기에서 핵 생성 및 성장을 수행하는 경우보다 라인 편성 효율이 증가할 수 있다.
- [49] 핵 성장 단계(S20)의 진행 시에, 핵 성장 반응을 위한 초기 반응물이 제2 반응기 내로 공급될 수 있다. 예를 들어, 초기 반응물은 순수(Deionized water), 질소 함유 화합물 용액, 및 염기성 화합물 용액을 포함할 수 있다. 초기 반응물은 제1 반응기의 높이의 20% 내지 30%의 액위를 가지도록 공급될 수 있다. 초기 반응물의 액위가 20%보다 낮으면, 이후에 투입되는 반응물과 임펠러의 마찰이 지속적으로 일어나 의도하지 않은 미립자가 다수 형성되며, 최종 제품에서 상기 미립자로 인한 입도 차이가 발생하여, 결과적으로 최종 제품의 품질이 낮아진다. 초기 반응물의 액위가 30%보다 높으면, 이후에 투입되는 반응물의 투입 가능한 양이 줄어들어, 생산량이 감소한다. 예를 들어, 3단 임펠러를 포함하는 반응기를 제2 반응기로서 사용하는 경우, 초기 반응물은 하단 및 중단의 임펠러가 잠길만큼 공급될 수 있다.
- [50] 핵 성장 단계(S20)가 진행되는 동안, 용액의 온도는 40°C 내지 60°C 내에서 유지될 수 있다. 용액의 온도가 40°C보다 낮으면, 반응물 간의 반응이 감소하여 핵 성장 효율이 감소하게 된다. 용액의 온도가 60°C보다 높으면, 성장하는 핵이 조대하고 불균일하게 뭉치고, 이로 인해 최종적으로 양극 활물질의 용량 및 효율이 감소한다.
- [51] 일 예로, 핵 성장 단계(S20)는, 핵 생성 단계(S10)에서 형성된 후 제1 반응기에서 제2 반응기로 바로 이송된 핵에 대하여 수행될 수 있다. 또는, 다른 예로, 핵 성장 단계(S20)는, 핵 생성 단계(S10)에서 형성된 후 제1 반응기에서 저장 탱크로 이송되어 후술하는 저장 단계(S40)를 수행한 이후에, 제2 반응기로 이송된 핵에 대하여 수행될 수 있다.
- [52] 수세 및 건조 단계(S30)
- [53] 핵 성장 단계(S20)가 종료되면, 제2 반응기 내의 용액을 이송한 후, 수세 및 건조 단계(S30)가 수행될 수 있다. 수세 및 건조 단계(S30)를 통해, 용액 내에 불필요한 반응 부산물들 및 수분을 제거하여, 최종적으로 양극 활물질 전구체를 수득할 수 있다.
- [54] 저장 단계(S40)
- [55] 핵 생성 단계(S10)에서 형성된 핵은 제1 반응기로부터 저장 탱크로 반응액 형태로 이송되어, 저장될 수 있다(저장 단계(S40)). 최종적으로, 전구체 입자의 평균 입경과 입도 분포를 균일하게 제어하기 위해, 저장 단계(S40)에서는 의도하지 않

은 핵 생성 및/또는 핵 성장의 억제가 요구된다. 핵 생성 및 핵 성장의 억제를 위해, 저장 단계(S40)에서의 저장 온도, 내부 pH, 및/또는 저장 시간이 제어될 수 있다. 일 예로, 저장 단계에서 핵은 40°C 내지 60°C 하에서 저장될 수 있다. 일 예로, 저장 단계에서 핵은 pH 9.1 내지 pH 13.7 하에서 저장될 수 있다. 일 예로, 저장 단계는 48 시간 이하로 수행될 수 있다. 저장 단계가 상기 수치 범위를 만족시킴으로써, 의도하지 않은 핵 생성 및/또는 핵 성장이 억제될 수 있고, 결과적으로 전구체 입자의 평균 입경 및 입도 분포가 용이하게 제어될 수 있다. 도 4에서는 저장 탱크의 용량이 제1 반응기의 용량과 유사한 수준으로 도시되었으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 다양한 용량의 저장 탱크가 이용될 수 있다.

[56] 저장 단계(S40)는 선택적으로 수행될 수 있다. 일 예로, 저장 단계(S40)가 수행되지 않을 수 있고, 이 경우, 도 3에 도시된 바와 같이, 제1 반응기에서 형성된 핵이 제2 반응기로 바로 이송될 수 있다. 다른 예로, 저장 단계(S40)가 수행될 수 있고, 이 경우, 도 4에 도시된 바와 같이, 제1 반응기에서 형성된 핵이 저장 탱크로 이송되고, 저장 단계(S40)를 거쳐 저장 탱크에서 제2 반응기로 이송될 수 있다.

[57] 제1 반응기의 용량은 V1으로, 제2 반응기의 용량은 V2로 정의된다. 이 때, V2는 V1보다 클 수 있다. 예를 들어, V1은 6m³ 내지 9m³일 수 있고, V2는 33m³ 내지 55m³일 수 있다. 일반적으로, 큰 반응기에서는 반응기 내의 전 영역에서 반응물 간의 반응을 제어하기가 어렵기 때문에, 전구체 입자를 원하는 크기와 분포로 생산하기가 어렵다는 문제점이 있다. 그러나, 본 발명에서는, 공정의 제어가 어려운 핵 생성 단계(S10)에서의 제1 반응기는 작은 용량으로 설정하되, 제2 반응기의 용량을 크게 설정함으로써, 하나의 제2 반응기만으로도, 다량의 핵을 성장시킬 수 있다. 즉, 핵 생성 단계(S10)에서는 작은 용량의 반응기를 이용해 공정 조건을 용이하게 제어하면서, 핵 성장 단계(S20)에서는 큰 용량의 반응기를 이용해 생산량이 증대될 수 있다.

[58] 예를 들어, V2는 V1의 3.7배 내지 9.2배일 수 있다. V2가 V1의 3.7배 미만인 경우, 제2 반응기의 용량이 충분하지 않아 생산량 증가의 효과가 미미하거나, 또는 제1 반응기의 용량이 커서 핵 생성 단계(S10)에서의 공정 조건 제어가 어려울 수 있다. V2가 V1의 9.2배 초과인 경우, 제2 반응기가 지나치게 커서 핵 성장 단계(S20)에서의 공정 조건 제어가 어렵거나, 또는 제1 반응기의 용량이 지나치게 작아서 핵 생성 단계(S10)의 진행 속도 및 생성량이 감소할 수 있다.

[59] V2를 V1보다 크게 설정함에 따라, 1회의 핵 성장 단계(S20)를 수행하기 위해, 복수 회의 핵 생성 단계(S10)가 수행될 수 있다. 즉, 1회의 핵 성장 단계(S20)와 복수 회의 핵 생성 단계(10)를 대응시킴으로써 라인 편성 효율이 증대될 수 있다. 또한, 1회의 핵 생성 단계(S10)가 진행되는 시간(예: 24시간)은 1회의 핵 성장 단계(S20)가 진행되는 시간(예: 48시간)보다 짧을 수 있다. 이 때, 저장 단계(S40)를 적절히 도입함으로써, 핵 생성 단계(S10) 및 핵 성장 단계(S20)에서의 반응기의 용량 및 개수 차이, 및/또는 반응 시간의 차이에도 불구하고, 라인 편성 효율이 극대

화될 수 있다. 이하에서, 본 발명의 개념에 따라 라인 편성 효율이 증가되는 케이스들을 예시적으로 설명한다.

- [60] 일 예로, 1회의 핵 성장 단계(S20)를 수행하기 위해, 복수의 제1 반응기에서 핵 생성 단계(S10)가 수행될 수 있다. 즉, 복수의 제1 반응기 각각으로부터 형성된 핵이 하나의 제2 반응기에서 함께 성장할 수 있다. 이 때, 복수의 제1 반응기에서 수행되는 각각의 핵 생성 단계(S10)는 서로 동시에 수행될 수 있다. 이 경우, 형성된 핵은 저장 단계(S40)를 생략하고 제2 반응기로 이송될 수 있다. 또는, 핵 성장 단계(S20)의 수행이 준비되기 전이라면, 생성된 핵은 저장 단계(S40)를 거친 이후에 제2 반응기로 이송될 수도 있다.
- [61] 또는, 다른 예로, 복수의 제1 반응기 각각으로부터 형성된 핵이 하나의 제2 반응기에서 함께 성장할 수 있다. 이 때, 복수의 제1 반응기에서 수행되는 각각의 핵 생성 단계(S10)는 서로 비동시에 수행될 수 있다. 이 경우, 먼저 형성된 핵은 저장 탱크를 통해 저장될 수 있고, 모든 제1 반응기에서 핵 생성이 완료된 이후, 제2 반응기로 이송될 수 있다. 즉, 복수의 제1 반응기에서 서로 다른 타이밍에 핵이 생성되더라도, 상기 핵들은 저장 단계(S40)를 활용하여 동일한 핵 성장 단계(S20)에서 성장할 수 있다. 그 결과, 핵 생성 단계(S10) 및 핵 성장 단계(S20)에서의 라인 편성 효율이 증가할 수 있다.
- [62] 또는, 또 다른 예로, 제1 반응기에서 제1 핵 생성 단계(S10)가 수행될 수 있다. 상기 제1 핵 생성 단계(S10)의 완료 이후, 상기 제1 반응기에서는 새로운 핵을 형성하기 위한 제2 핵 생성 단계(S10)가 수행될 수 있고, 제2 반응기에서는 상기 제1 핵 생성 단계(S10)를 통해 형성된 핵에 대한 핵 성장 단계(S20)가 수행될 수 있다. 상기 제2 핵 생성 단계(S10)의 적어도 일부 단계는, 상기 핵 성장 단계(S20)의 수행 중에 수행될 수 있다. 즉, 핵 성장 단계(S20)가 제2 반응기에서 수행되는 것과 별도로, 제1 반응기에서는 복수 회의 핵 생성 단계(S10)가 계속하여 수행될 수 있다. 나아가, 핵 생성 단계(S10)의 진행 시간이 비교적 짧다는 점을 고려하면, 동일한 시간 동안 핵 생성 단계(S10)는 핵 성장 단계(S20)보다 더 많은 횟수로 수행될 수 있다. 이를 통해, V1과 V2의 차이에도 불구하고 핵 생성량과 핵 성장량 간의 차이가 최소화될 수 있고, 라인 편성 효율이 극대화될 수 있다.
- [63] 또는, 또 다른 예로, 제1 반응기에서 제1 핵 생성 단계(S10)가 수행될 수 있다. 상기 제1 핵 생성 단계(S10)의 완료 이후, 상기 제1 반응기에서는 새로운 핵을 형성하기 위한 제2 핵 생성 단계(S10)가 수행될 수 있고, 제1 핵 생성 단계(S10)에서 형성된 핵은 저장 탱크에 저장될 수 있다. 제2 핵 생성 단계(S10)의 완료 이후, 제2 반응기에서 상기 제1 핵 생성 단계(S10) 및 제2 핵 생성 단계(S10)를 통해 형성된 핵을 동시에 성장시키는 핵 성장 단계(S20)가 수행될 수 있다. 즉, 저장 단계(S40)를 이용하여, 하나의 제1 반응기에서 복수 회에 걸쳐 형성된 핵을, 1회의 핵 성장 단계(S20)를 통해 성장시킬 수 있다. 이를 통해, 라인 편성 효율이 극대화될 수 있다.

- [64] 이하에서는, 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예에서의 전구체 입자 간의 입도, 비표면적, 및 밀도의 분석 결과에 관하여 설명한다. 실시예 1 내지 실시예 4에서는, 본 발명의 개념에 따라, 핵 생성 단계(S10) 및 핵 성장 단계(S20)가 별도의 반응기에서 진행되었다. 비교예에서는, 핵 생성 및 핵 성장이 동일한 반응기에서 진행되었다. 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예의 공정 조건은 아래와 같다.
- [65] [실시예 1]
- [66] 6m³ 용량의 제1 반응기에서 핵 생성 단계(S10)가 진행되었다. 핵 생성 단계(S10)의 초기 반응물로서 순수, 25% NaOH 용액, 및 9% NH₄OH 용액이 공급되었다. 이하에서, 용액(예를 들어, NaOH 용액 또는 NH₄OH 용액)의 농도를 나타내는 '%'는 '질량%'를 의미한다. 순수는 1,713.6kg 내지 2,570.4kg의 수치 범위를, 25% NaOH 용액은 12.8kg 내지 19.2kg의 수치 범위를, 9% NH₄OH 용액은 73.6kg 내지 110.4kg의 수치 범위를 만족하도록 공급되었으며, 상기 수치 범위 내에서 초기 반응물의 총량이 제1 반응기의 높이의 25%의 액위를 가지도록 공급되었다.
- [67] 이후, 2.4M NCM 용액, 25% NaOH 용액, 및 9% NH₄OH 용액이 제1 반응기에 투입되었고, 2.4M NCM 용액의 유량은 634.4kg/hr 내지 951.6kg/hr, 25% NaOH 용액의 유량은 360.0kg/hr 내지 540.0kg/hr, 및 9% NH₄OH 용액의 유량은 44.8kg/hr 내지 67.2kg/hr로 제어되었다. 형성되는 핵의 평균 입도 D₅₀을 목표 값인 3.1μm에 근접시키기 위해, 상기 용액들은 24시간 동안 투입되었다. 핵 생성 단계(S10)가 수행되는 동안, 제1 반응기 내의 용액의 온도는 40°C 내지 60°C로 유지되었다. 제1 반응기 내의 용액은, 핵 생성 단계(S10)의 초기에 10.1 내지 15.1의 pH 값을 가지고, 후기에는 9.1 내지 13.7의 pH 값을 가지도록, 25% NaOH 용액의 투입 유량을 공급 유량의 2% 이내의 범위에서 제어하였다. 여기서, 용액의 pH 값은, 공정 온도(즉, 40°C 내지 60°C)가 아닌, 25°C를 기준으로 측정된 값이다. 용액 내의 용존 산소를 제거하기 위해, 공급 배관을 통해 질소 가스가 150Nm³/hr으로 투입되었다. 제1 반응기에서 믹싱 샤프트의 회전 속도는, 반응물 간의 반응이 시작될 때 222rpm으로 설정되었고, 이후 단계적으로 감소시켜 반응 종료 시에는 175rpm까지 낮추었다.
- [68] 핵 생성 단계(S10)에서 형성된 핵은 저장 탱크로 이송된 후, 다시 제2 반응기로 이송되어, 핵 성장 단계(S20)가 진행되었다. 핵 성장 단계(S20)의 초기 반응물로서 순수, 25% NaOH 용액, 및 9% NH₄OH 용액이 공급되었다. 순수는 11,720kg 내지 17,580kg의 수치 범위를, 25% NaOH 용액은 3,866.4kg 내지 5,799.6kg의 수치 범위를, 9% NH₄OH 용액은 343.2kg 내지 514.8kg의 수치 범위를 만족하도록 공급되었으며, 상기 수치 범위 내에서 초기 반응물의 총량이 제2 반응기의 높이의 25%의 액위를 가지도록 공급되었다.
- [69] 이후, 2.4M NCM 용액, 25% NaOH 용액, 및 9% NH₄OH 용액이 제2 반응기에 투입되었고, 2.4M NCM 용액의 유량은 2,725.6kg/hr 내지 4,088.4kg/hr, 25% NaOH 용액의 유량은 1,536kg/hr 내지 2,304kg/hr, 및 9% NH₄OH 용액의 유량은

239.2kg/hr 내지 358.8kg/hr로 제어되었다. 형성되는 핵의 평균 입도 D_{50} 을 목표 값인 $10.2\mu\text{m}$ 에 근접시키기 위해, 상기 용액들은 48시간 동안 투입되었다. 핵 성장 단계(S20)가 수행되는 동안, 제2 반응기 내의 용액의 온도는 40°C 내지 60°C 으로 유지되었다. 제2 반응기 내의 용액이 9.1 내지 13.7의 pH 값을 가지도록, 25% NaOH 용액의 투입 유량을 공급 유량의 2% 이내의 범위에서, 9% NH_4OH 용액의 투입 유량을 공급 유량의 16% 범위에서 제어하였고, 2.4M NCM 용액은 유지되도록 제어하였다. 이 때, 용액의 pH 값은, 공정 온도(즉, 40°C 내지 60°C)가 아닌, 25°C 를 기준으로 측정된 값이다. 용액 내의 용존 산소를 제거하기 위해, 공급 배관을 통해 질소 가스가 $600\text{Nm}^3/\text{hr}$ 으로 투입되었다. 제2 반응기에서 믹싱 샤프트의 회전 속도는, 반응물 간의 반응이 시작될 때 86rpm으로 설정되었고, 이후 단계적으로 감소시켜 반응 종료 시에는 27rpm까지 낮추었다.

[70] 상기 핵 생성 단계(S10) 및 핵 성장 단계(S20)를 통해 형성된 전구체 입자에 대해, 수세 및 건조 단계(S30)가 수행되었다. 구체적으로, 4.8MPa 내지 7.2MPa의 조건의 필터프레스에 순수를 3차에 걸쳐, 각각 10분 내지 15분 공급함으로써, 공침액 중에 남아있는 Na를 수세하였다. 이후 air blowing을 3차에 걸쳐, 각각 10 내지 15분 실시함으로써, NCM 전구체 내의 수분 함량을 감소시켰다.

[71] [실시예 2]

[72] 실시예 1과 달리, 핵 생성 단계(S10)를 용량이 9m^3 인 제1 반응기에서 수행하였다. 제1 반응기의 용량이 변경됨에 따라, 초기 반응물의 공급량이 실시예 1과 다르게 변경되었고, 구체적으로, 순수는 2,570.4kg 내지 3,855.6kg의 수치 범위를, 25% NaOH 용액은 20kg 내지 30kg의 수치 범위를, 9% NH_4OH 용액은 110.4kg 내지 165.6kg의 수치 범위를 만족하도록 공급되었다. 또한, 투입되는 반응물의 유량도 변경되었고, 구체적으로, 2.4M NCM 용액의 유량은 951.6kg/hr 내지 $1,427.4\text{kg/hr}$, 25% NaOH 용액의 유량은 540kg/hr 내지 810kg/hr , 및 9% NH_4OH 용액의 유량은 67.2kg/hr 내지 100.8kg/hr 의 수치 범위를 만족하도록 투입되었다. 이외의 공정 조건은 실시예 1과 동일하게 제어되었다.

[73] [실시예 3]

[74] 실시예 1과 달리, 핵 성장 단계(S20)를 용량이 55m^3 인 제2 반응기에서 수행하였다. 제2 반응기의 용량이 변경됨에 따라, 초기 반응물의 공급량이 실시예 1과 다르게 변경되었고, 구체적으로, 순수는 19,531kg 내지 29,297kg의 수치 범위를, 25% NaOH 용액은 6,443.4kg 내지 9,665kg의 수치 범위를, 9% NH_4OH 용액은 572kg 내지 858kg의 수치 범위를 만족하도록 공급되었다. 또한, 투입되는 반응물의 유량도 변경되었고, 구체적으로, 2.4M NCM 용액의 유량은 $4,542.6\text{kg/hr}$ 내지 $6,813.8\text{kg/hr}$, 25% NaOH 용액의 유량은 $2,559\text{kg/hr}$ 내지 $3,838.6\text{kg/hr}$, 및 9% NH_4OH 용액의 유량은 398.6kg/hr 내지 598kg/hr 의 수치 범위를 만족하도록 투입되었다. 이외의 공정 조건은 실시예 1과 동일하게 제어되었다.

[75] [실시예 4]

[76] 실시예 4에서는, 실시예 2와 같이, 핵 생성 단계(S10)를 용량이 9m^3 인 제1 반응기에서 수행하였다. 이에 따라, 초기 반응물의 공급량 및 투입되는 반응물의 유량을 실시예 2의 핵 생성 단계(S10)와 동일한 기준으로 설정하였다. 또한, 실시예 4에서는, 실시예 3과 같이, 핵 성장 단계(S20)를 용량이 55m^3 인 제2 반응기에서 수행하였다. 이에 따라, 초기 반응물의 공급량 및 투입되는 반응물의 유량을 실시예 3의 핵 성장 단계(S20)와 동일한 기준으로 설정하였다. 이외의 공정 조건은 실시예 1과 동일하게 제어되었다.

[77] [비교예]

[78] 비교예에서는, 11m^3 용량의 단일 반응기에서 핵 생성 및 핵 성장이 진행되었다. 핵 생성의 경우, 반응기의 용량과 관련한 조건을 제외하고, 실시예 1의 핵 생성 단계(S10)와 동일한 조건으로 수행되었다. 핵 성장의 경우, 반응기의 용량과 관련한 조건 이외에도, 실시예 1과 달리, 초기 반응물을 공급하는 공정이 생략되었고, 2.4M NCM 용액의 유량이 908kg/hr 내지 $1,363.2\text{kg/hr}$, 25% NaOH 용액의 유량이 512kg/hr 내지 768kg/hr , 및 9% NH_4OH 용액의 유량이 79.8kg/hr 내지 120kg/hr 의 수치 범위를 만족하도록 반응물이 투입되었다.

[79] 위와 같은 공정 조건이 적용된 실시예 1 내지 실시예 4 및 비교예에서의 전구체 입자 간의 입도, 비표면적, 및 밀도는 아래의 표 1과 같다.

[80] [표 1]

항목		단위	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예
입도 분석	$D_{\min}$	μm	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	D_{10}		7.7	7.7	7.8	7.7	7.6
	D_{50}		10	9.8	10.1	10	10.1
	D_{90}		12.7	12.2	12.3	12.3	12.6
	$D_{\max}$		17.2	16	16.2	16.5	16.4
	Span		0.5	0.47	0.52	0.51	0.53
비표면적	BET	m^2/g	9.5	9.4	9.7	9.6	9.6
밀도	Tap Density	g/cm^3	2	2.02	2.08	2.05	2.1

[81] 표 1을 참조하면, D_{50} 은 입자의 평균 입경을 나타내는 것으로, 실시예 1 내지 실시예 4는 모두 약 10의 D_{50} 값을 가지며, 이는 비교예의 D_{50} 인 10.1에 근사하다. 또한, D_{50} 외에도, $D_{\min}$, D_{10} , D_{90} 및 $D_{\max}$ 값에 대해, 실시예들은 비교예와 근사한 값을 가진다. 이에 따라, 하기의 식 1로 정의되고, 입자 크기의 균일도를 나타내는 스펜(Span) 값도 실시예들과 비교예가 서로 근사한 값을 가진다.

[82] [식 1]

- [83] 스펠(Span) = (입자의 입경 D_{90} - 입자의 입경 D_{10}) / 입자의 평균 입경 D_{50}
- [84] 나아가, 전구체의 비표면적 및 밀도 값에 관해서도, 실시예들은 비교예와 근사한 값을 가짐을 확인할 수 있다.
- [85] 본 명세서에서는 본 발명이 일부 실시예들과 관련하여 설명되었지만, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 기술자가 이해할 수 있는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있다는 점을 알아야 할 것이다. 또한, 그러한 변형 및 변경은 본 명세서에 첨부된 특허청구의 범위 내에 속하는 것으로 생각되어야 한다.

청구범위

- [청구항 1] 양극 활물질 전구체의 제조 방법으로서,
제1 반응기에서 상기 전구체의 핵을 형성하는 핵 생성 단계; 및
상기 핵 생성 단계에서 형성된 핵을 제2 반응기에서 성장시키는 핵 성장 단계를 포함하되,
상기 제2 반응기의 용량은 상기 제1 반응기의 용량보다 큰, 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제2 반응기의 용량은 상기 제1 반응기의 용량의 3.7배 내지 9.2배인, 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제2 반응기의 용량은 33m³ 내지 55m³인, 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 핵 생성 단계의 진행 시간은 상기 핵 성장 단계의 진행 시간보다 짧은, 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제1 반응기는 복수의 제1 반응기를 포함하고, 상기 복수의 제1 반응기에서 상기 핵 생성 단계가 각각 수행되고,
상기 핵 성장 단계에서, 상기 복수의 제1 반응기 각각으로부터 형성된 핵이 상기 제2 반응기에서 함께 성장하는, 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 복수의 제1 반응기에서 수행되는 각각의 핵 생성 단계는 서로 동시에 수행되는, 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 복수의 제1 반응기에서 수행되는 각각의 핵 생성 단계는 서로 비동시에 수행되는, 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 핵 생성 단계는:
상기 제1 반응기에서 상기 전구체의 핵을 형성하는 제1 핵 생성 단계; 및
상기 제1 핵 생성 단계의 완료 이후에 상기 제1 반응기에서 상기 전구체의 핵을 더 형성하는 제2 핵 생성 단계를 포함하고,
상기 제2 핵 생성 단계의 적어도 일부는, 상기 제1 핵 생성 단계에서 형성된 핵을 성장시키는 핵 성장 단계 동안 수행되는, 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 핵 생성 단계는:

상기 제1 반응기에서 상기 전구체의 핵을 형성하는 제1 핵 생성 단계; 및
상기 제1 핵 생성 단계의 완료 이후에 상기 제1 반응기에서 상기 전구체의
핵을 더 형성하는 제2 핵 생성 단계를 포함하고,
상기 핵 성장 단계에서, 상기 제1 핵 생성 단계에서 형성된 핵 및 상기 핵
제2 생성 단계에서 형성된 핵이 동시에 성장하는, 양극 활물질 전구체의
제조 방법.

- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 핵 생성 단계에서 형성된 핵을 저장 탱크에 저장하는 저장 단계를 더
포함하되,
상기 핵 성장 단계에서, 상기 저장 단계에서 저장된 핵이 상기 제2 반응기
에서 성장하는, 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 저장 단계에서, 상기 핵은 40°C 내지 60°C 하에서 저장되는, 양극 활
물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 저장 단계에서, 상기 핵은 pH 9.1 내지 pH 13.7 하에서 저장되는, 양
극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 저장 단계는 48 시간 이하로 수행되는, 양극 활물질 전구체의 제조
방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 핵 생성 단계는 상기 제1 반응기에 초기 반응물을 공급하는 것을 포
함하고,
상기 초기 반응물은 상기 초기 반응물의 액위가 상기 제1 반응기의 높이
의 20% 내지 30%이도록 공급되는, 양극 활물질 전구체의 제조 방법.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 핵 성장 단계는 상기 제2 반응기에 초기 반응물을 공급하는 것을 포
함하되,
상기 초기 반응물은 상기 초기 반응물의 액위가 상기 제2 반응기의 높이
의 20% 내지 30%이도록 공급되는, 양극 활물질 전구체의 제조 방법.