

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 4월 4일 (04.04.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/048048 A2

- (51) 국제특허분류: 미분류
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/007457
- (22) 국제출원일: 2012년 9월 19일 (19.09.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2011-0097058 2011년 9월 26일 (26.09.2011) KR
- (71) 출원인: 전자부품연구원 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) [KR/KR]; 463-816 경기도 성남시 분당구 야탑동 68번지, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 송준호 (SONG, Jun Ho); 463-727 경기도 성남시 분당구 수내 2동 파크대림아파트 106동 101호, Gyeonggi-do (KR). 김영준 (KIM, Young Jun); 446-913 경기도 용인시 기흥구 보정동 죽전자이 2차아파트 428호, Gyeonggi-do (KR). 김점수 (KIM, Jeom-Soo); 445-984 경기도 화성시 반월동 860 신영통현대 3차아파트 310동 104호, Gyeonggi-do (KR). 조우석 (CHO, Woo Suk); 463-400 경기도 성남시 분당구 삼평동 717 이지더원아파트 214동 1202호, Gyeonggi-do (KR). 김

재현 (KIM, Jae-Hun); 448-520 경기도 용인시 수지구 상현 1동 서원마을현대홈타운아파트 201동 203호, Gyeonggi-do (KR). 김진화 (KIM, Jin Hwa); 463-816 경기도 성남시 분당구 야탑동 146-3 탑하이빌 103호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-080 서울시 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩, 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, BN, 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, PA, 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.

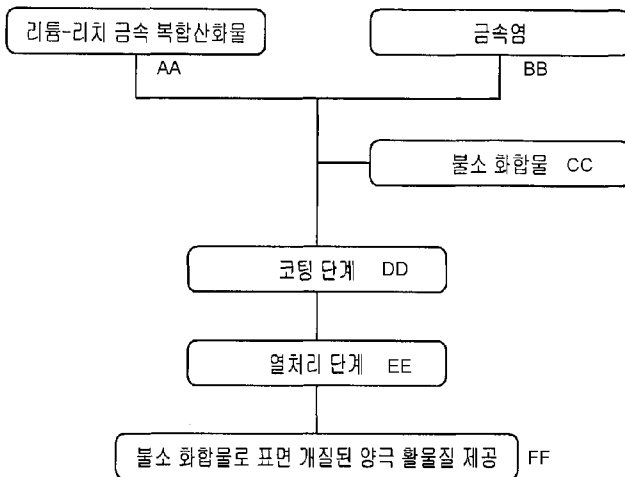
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬이차전지

【도 1】



- AA ... Lithium-rich metal complex oxide
- BB ... Metal salt
- CC ... Fluorine compound
- DD ... Coating step
- EE ... Heat treating step
- FF ... Providing a cathode active material surface modified with a fluorine compound

(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material for a lithium secondary battery, to a method for manufacturing same, and to a lithium secondary battery including same. The cathode active material for a lithium secondary battery includes: a lithium metal complex oxide core represented by the following chemical formula 1; and a coating layer disposed on the outer portion of the lithium metal complex oxide core and including a fluorine compound. [Chemical formula 1]: $Li_wNi_xCo_yMn_{1-x-y-z}M_zO_2$, wherein, in chemical formula 1, $1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0.5 \leq 1-x-y-z$, and M is at least one metal selected from the group consisting of Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti and Zr.

(57) 요약서: 리튬 이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어; 및 상기 리튬 금속 복합산화물 코어의 외각에 위치하고 불소 화합물을 함유하는 코팅층을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다. [화학식 1] $Li_wNi_xCo_yMn_{1-x-y-z}M_zO_2$ 상기 화학식 1에서, $1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0.5 \leq 1-x-y-z$, M 은 Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti 및 Zr 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속이다.

WO 2013/048048 A2



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).

공개:

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

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬이차전지

【기술분야】

<1> 리튬 이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

【배경기술】

<2> 휴대용의 소형 전기 전자기기의 보급이 확산됨에 따라 니켈수소전지나 리튬 이차전지와 같은 신형 이차전지 개발이 활발하게 진행되고 있다. 이 중 리튬 이차전지는 흑연 등의 카본을 음극 활물질로 사용하고, 리튬이 포함되어 있는 금속 산화물을 양극 활물질로 사용하며, 비수 용매를 전해액으로 사용하는 전지이다. 리튬은 매우 이온화 경향이 큰 금속이기 때문에, 고전압 발현이 가능하여 에너지 밀도가 높은 전지 개발이 이루어지고 있다.

<3> 리튬 이차전지에 사용되는 양극 활물질로는 리튬을 함유하고 있는 리튬 전이금속산화물이 주로 사용되고 있으며, 코발트계, 니켈계 및 코발트, 니켈, 망간이 공존하는 삼성분계 등의 층상계 리튬 전이금속산화물이 90% 이상 사용되고 있다.

<4> 그러나 종래 양극 활물질로 많이 사용되고 있는 층상계 리튬 전이금속산화물은 사용할 수 있는 가역용량이 200mAhg^{-1} 이하이기 때문에 에너지밀도에 있어서 한계가 있었다. 따라서, 양극의 가역용량의 제한으로 인한 리튬 이차전지의 문제점을 해결하는 수단으로서 일반 층상계 리튬 전이금속산화물 대신, 리튬을 과량으로 포함하는 리튬-리치 층상계 산화물(Lithium-rich layered oxide: OLO)에 대한 연구가 진행되고 있다.

<5> 리튬-리치 층상계 산화물을 포함하는 양극 활물질은, 기존 층상계 리튬 전이금속산화물에 Li_2MnO_3 상이 복합화되어 있는 고용체 구조를 가지며, 4.6V 로 초기 충전하면, Li_2MnO_3 에서 산소가 탈리되고, 리튬이 추출됨으로써 200mAhg^{-1} 이상의 고용량을 발현할 수 있다.

<6> 따라서, 리튬-리치 층상계 산화물이 전기 화학적으로 활성화되기 위해서는 초기 고전압으로 충전하는 과정이 필수적이거나, 고전압 충전 과정에서 리튬-리치계 복합 금속산화물이 전해액과 반응하게 되면, 열화 현상이 발생하고, 고온 및 고전압에서의 망간(Mn) 용출 문제가 보다 심각해져, 전지 성능 및 수명특성이 저하되는

문제점이 발생하였다.

<7> 따라서, 본원에서는 상기 종래 문제점을 해결하기 위하여, 리튬-리치계 복합 금속산화물을 표면 개질하여, 수명 특성이 우수한 양극 활물질 및 그를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 하였다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<8> 본 발명의 일 구현예는 양극 활물질과 전해액의 부반응을 억제함으로써, 충방전시 열화 현상 및 망간의 용출을 억제하는 양극 활물질을 제공한다.

<9> 본 발명의 다른 구현예는 상기 양극 활물질을 제조하는 신규한 제조방법을 제공한다.

<10> 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 양극 활물질을 이용한 이차전지로서, 사이클 특성이 우수하며, 220mAhg^{-1} 이상의 방전 용량을 가지는 리튬 이차전지를 제공한다.

【기술적 해결방법】

<11> 본 발명의 일 구현예는, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어; 및 상기 리튬 금속 복합산화물 코어의 외각에 위치하고 불소 화합물을 함유하는 코팅층을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

<12> [화학식 1]

<13> $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-z}\text{M}_z\text{O}_2$

<14> 상기 화학식 1에서, $1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0.5 \leq 1-x-y-z$, M은 Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속이다.

<15> 상기 불소 화합물은 CsF, KF, LiF, NaF, RbF, TiF, AgF, AgF_2 , BaF_2 , CaF_2 , CuF_2 , CdF_2 , FeF_2 , HgF_2 , Hg_2F_2 , MnF_2 , MgF_2 , NiF_2 , PbF_2 , SnF_2 , SrF_2 , XeF_2 , ZnF_2 , AlF_3 , BF_3 , BiF_3 , CeF_3 , CrF_3 , DyF_3 , EuF_3 , GaF_3 , GdF_3 , FeF_3 , HoF_3 , InF_3 , LaF_3 , LuF_3 , MnF_3 , NdF_3 , VOF_3 , PrF_3 , SbF_3 , ScF_3 , SmF_3 , TbF_3 , TiF_3 , TmF_3 , YF_3 , YbF_3 , TlF_3 , CeF_3 , GeF_3 , HfF_3 , SiF_3 , SnF_3 , TiF_4 , VF_4 , ZrF_4 , NbF_5 , SbF_5 , TaF_5 , BiF_5 , MoF_5 , ReF_5 , SF_5 및 WF_5 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

<16> 상기 코팅층의 함량은 상기 리튬 금속 복합산화물 코어 총 중량에 대하여 약 0.2 내지 약 1.5 중량% 일 수 있다.

- <17> 상기 코팅층의 두께는 약 5 내지 약 20nm 일 수 있다.
- <18> 상기 코팅층은 ZrO_2 , SnO_2 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- <19> 상기 리튬 금속 복합산화물 코어의 평균 입경(D50)은 약 10 내지 약 20 μm 일 수 있다.
- <20> 상기 화학식 1에서, w는 약 1.3 내지 약 1.5일 수 있다.
상기 리튬 금속 복합산화물 코어는 $Li_{1.3}Ni_{0.2}Co_{0.1}Mn_{0.7}O_2$, $Li_{1.3}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$, $Li_{1.3}Ni_{0.25}Co_{0.05}Mn_{0.7}O_2$ 및 $Li_{1.3}Ni_{0.2}Co_{0.1}Al_{0.05}Mn_{0.65}O_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 일 수 있다.
- <21> 본 발명의 다른 구현예는, a) 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어를 제공하는 단계;
- <22> [화학식 1]
- <23> $Li_wNi_xCo_yMn_{1-x-y-z}M_zO_2$
- <24> ($1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0.5 \leq 1-x-y-z$, M은 Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속)
- <25> b) 불소 화합물이 포함된 용액을 제공하는 단계; c) 상기 단계 a)의 리튬 금속 복합산화물 코어에 b) 단계의 불소 화합물을 코팅하는 단계; 및 d) 상기 단계 c)의 코팅된 리튬 금속 복합산화물을 열처리하는 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <26> 상기 단계 c)에서, 상기 불소 화합물이 포함된 용액을 리튬 금속 복합산화물에 코팅한 뒤, 약 120 내지 약 150 $^{\circ}C$ 의 온도에서 용액을 증발시킬 수 있다.
- <27> 상기 단계 d)의 열처리는 약 380 내지 약 460 $^{\circ}C$ 의 온도에서 약 1 내지 약 10시간 동안 실시될 수 있다.
- <28> 상기 단계 b)에서, 리튬 금속 복합산화물 코어를 약 5 내지 약 20nm의 두께로 코팅할 수 있다.
- <29> 상기 단계 b)에서, 불소 화합물이 포함된 용액에는 ZrO_2 , SnO_2 또는 이들의 혼합물이 더 포함될 수 있다.
- <30> 본 발명의 다른 구현예는, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 존재하는 세퍼레이터; 및 비수성 전해질을 포함하고, 방전 용량이 220mAhg $^{-1}$ 이상인 리튬 이차전지를 제공한다.

【유리한 효과】

<31> 상기 리튬 금속 복합산화물 코어를 불소 화합물로 코팅한 양극 활물질은 리튬 금속 복합산화물과 전해액 간의 부반응을 억제하고, 망간 용출 및 열화 현상을 억제할 수 있다.

<32> 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 따르면, 리튬 금속 복합산화물 코어 표면에 불소 화합물이 균일하게 코팅될 수 있다.

<33> 또한 상기 제조방법에 의하여 제조된 리튬 이차전지용 양극 활물질을 이용하는 리튬 이차전지는 220mAhg^{-1} 이상의 방전 용량을 구현하는 동시에 우수한 수명 특성을 가진다.

【도면의 간단한 설명】

<34> 도 1은 불소 화합물로 표면 개질된 코팅된 양극 활물질의 제조방법의 흐름도이다.

<35> 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질의 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)사진 및 에너지 분산 분광 분석(EDS; energy dispersive spectroscopy) 결과를 나타낸 것이다.

<36> 도 3은 본 발명의 일 비교예에 따른 양극 활물질의 SEM 사진 및 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.

<37> 도 4는 양극 활물질의 충방전 실험 결과를 나타낸 것이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

<38> 리튬 이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

<39> 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

<40> 본 발명의 일 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어; 및 상기 리튬 금속 복합산화물 코어의 외각에 위치하고 불소 화합물을 함유하는 코팅층을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

<41> [화학식 1]

<42> $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-z}\text{M}_z\text{O}_2$

<43> 상기 화학식 1에서, $1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0.5 \leq 1-x-y-z$, M은 Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속이다.

- <44> 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어는 약 1.2 몰 이상 약 1.5몰 이하의 리튬을 포함하는 리튬-리치 층상계 금속 복합산화물로, 리튬 금속 복합산화물과 Li_2MnO_3 가 고용체로 형성된 구조를 가진다. 상기 리튬 금속 복합산화물을 양극 활물질로 사용하여, 약 4.5 내지 5.0 V에서 전지를 충전하는 경우, Li_2MnO_3 가 전기 화학적으로 활성화되어, 220mAhg^{-1} 이상의 방전 용량을 구현할 수 있다. 이때, 상기 리튬 금속 복합산화물은 양극 전위를 기준으로 4.6V 이상의 고전압에서 충전시 약 4.6 내지 약 5V의 부근에서 평탄준위구간을 가지면서 산소를 발생시킨다. 이 때, 충전방법은 특별히 제한하지 아니하며, 본 기술분야에서 공지된 방법을 이용하여도 무방하다.
- <45> 상기 리튬 금속 복합산화물 코어는 니켈, 코발트, 망간을 포함할 수 있으며, 니켈, 코발트 및 망간의 몰비는 목적에 따라 적절히 조절될 수 있다. 망간은 리튬을 제외한 금속에 대해 0.5몰 이상으로 포함될 수 있으며, 리튬 금속 복합산화물의 구조적 안정성을 향상시키며, 상기 망간 중 일부는 수명 특성을 연장시키기 위하여 다른 원소로 치환될 수도 있다. 치환될 수 있는 금속으로는 전이금속 또는 희토류 금속 등이 있으며, 예를 들면, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속일 수 있다.
- <46> 상기 리튬 금속 복합산화물 코어는, a) 수용액을 포함하는 공침 반응기에 니켈 원료, 코발트 원료, 망간 원료를 원하는 당량비로 첨가하여 금속 복합 수용액을 제조하는 단계; b) 상기 금속 복합 수용액에 암모니아수 및 수산화나트륨을 첨가하여 제조된 용액의 pH를 10 내지 12로 유지하면서 교반하여, 망간 이온의 분포도를 조절하는 단계; c) 상기 용액을 소정의 온도에서 소정의 시간 동안 시효처리 (aging)시켜 금속 복합산화물 전구체를 얻는 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 전구체의 제조방법에 의하여 제조될 수 있다.
- <47> 상기 니켈 원료로는 예를 들면, 황산니켈염, 질산니켈염, 염산니켈염, 초산니켈염 등을 사용할 수 있으며, 코발트 원료로는 예를 들면, 황산코발트염, 질산코발트염, 염산코발트염, 초산코발트염 등을 사용할 수 있으며, 망간 원료로는 예를 들면, 황산망간염, 질산망간염, 염산망간염, 초산망간염 등을 사용할 수 있다.
- <48> 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체의 제조방법에서, 상기 전구체 입자 내의 망간 이온의 분포도를 조절하기 위한 방법으로 공침 반응기의 형태, 공침 반응기의 직경 및 깊의 비율, 교반속도(rpm), 반응액의 pH 등의 여러 변수를 조절할 수 있다.

- <49> 상기 리튬 이차전지용 전구체의 제조방법 중, 단계 b)에서, 상기 용액을 약 1000 내지 약 3000rpm로 교반할 수 있다. 만약, 공침 전구체 제조시 교반 속도를 1000rpm 미만으로 설정하는 경우, 균일한 교반이 일어나지 않아 특히 내부의 조성 균일도가 현저히 낮아지는 문제점이 있으며, 3000rpm 초과하여 설정하는 경우, 생성된 구형의 전구체가 파괴되는 문제점이 있다.
- <50> 상기 리튬 이차전지용 전구체의 제조방법 중, 단계 c)에서, 상기 용액을 약 10℃ 내지 약 60℃ 에서 4 내지 20시간동안 시효처리할 수 있으며, 예를 들면, 약 30℃ 에서 약 10 시간동안 시효처리하는 것이 바람직하다. 만약, 공침 전구체 제조시 온도를 60℃ 이상으로 하는 경우, 투입되는 암모니아수의 지속적인 휘발로 인한 pH 제어의 문제점이 있으며, 시간을 20시간 이상으로 하는 경우 생산성이 낮아짐과 동시에 구형의 입자의 과다 성장 및 이로 인한 구형 깨짐 현상이 발생하는 문제점이 있다.
- <51> 상기 리튬 금속 복합산화물 코어를 코팅하는 불소 화합물은 CsF, KF, LiF, NaF, RbF, TiF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂, CuF₂, CdF₂, FeF₂, HgF₂, Hg₂F₂, MnF₂, MgF₂, NiF₂, PbF₂, SnF₂, SrF₂, XeF₂, ZnF₂, AlF₃, BF₃, BiF₃, CeF₃, CrF₃, DyF₃, EuF₃, GaF₃, GdF₃, FeF₃, HoF₃, InF₃, LaF₃, LuF₃, MnF₃, NdF₃, VOF₃, PrF₃, SbF₃, ScF₃, SmF₃, TbF₃, TiF₃, TmF₃, YF₃, YbF₃, TlF₃, CeF₃, GeF₃, HfF₃, SiF₃, SnF₃, TiF₄, VF₄, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₅, ReF₅, SF₅ 및 WF₅으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 예를 들면 AlF₃, BF₃, ZrF₄ 등 일 수 있다.
- <52> 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 불소 화합물은 상기 리튬 금속 복합산화물의 표면에 약 5 내지 약 20nm의 두께로 코팅될 수 있으며, 상기 코팅층은, 금속염을 포함하는 용액과 플루오르계 화합물을 포함하는 용액을 혼합하여 제조한 불소 화합물 수용액에 리튬 금속 복합산화물을 침지하거나 또는 상기 불소 화합물 수용액을 리튬 금속 복합산화물에 스프레이 건조하는 방법으로 제조될 수 있으며, 그 밖에 공지된 코팅 방법을 사용할 수도 있다. 코팅층의 두께가 약 5 내지 약 20nm인 경우, 양극 활물질의 도전성을 낮추지 않으면서, 망간 용출을 억제하는 효과를 얻을 수 있다 코팅층의 두께가 5nm 이하가 되면 표면상의 코팅층원 분포도가 상대적으로 낮아져서 망간 용출의 억제효과를 볼 수 없으며, 반대로 코팅층이 20nm 이상 이 되면 리튬이온의 통과가 어렵게 되어 출력특성에 제한을 받게될 뿐만 아니라 첫 충전에서의 전기화학적 활성화에도 제한을 받게 된다.
- <53> 상기 코팅층의 함량은 상기 리튬 금속 복합산화물 코어 총 중량에 대하여 약

0.2 내지 약 1.5 중량%일 수 있다.

- <54> 상기 코팅층은 ZrO_2 , SnO_2 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- <55> 상기 리튬 금속 복합산화물 코어의 평균입경(D50)은 약 10 내지 약 $20\mu m$ 일 수 있다. 양극 활물질의 평균입경이 상기 수치 범위 내인 경우, 입도 분포가 균일하고, 구형화도가 높으며, 내부 치밀도가 높은 양극 활물질을 제조할 수 있으며, 이는 리튬 이차전지 제조시 높은 방전 용량을 구현할 수 있다.
- <56> 상기 화학식 1에서 w 는 1.3 내지 1.5 일 수 있으며, 상기 리튬 금속 복합산화물 코어는 $Li_{1.3}Ni_{0.2}Co_{0.1}Mn_{0.7}O_2$, $Li_{1.3}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$, $Li_{1.3}Ni_{0.25}Co_{0.05}Mn_{0.7}O_2$ 및 $Li_{1.3}Ni_{0.2}Co_{0.1}Al_{0.05}Mn_{0.65}O_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다. 이와 같이, 리튬이 약 1.2 몰, 예를 들면 약 1.3 몰 이상인 경우, 고용량 양극 활물질을 제공할 수 있다.
- <57> 본 발명의 또 다른 구현에는, 리튬 금속 복합산화물 코어 및 불소 화합물 코팅층을 포함하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- <58> 상기 양극 활물질의 구체적인 제조방법은 a) 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어를 제공하는 단계;
- <59> [화학식 1]
- <60> $Li_wNi_xCo_yMn_{1-x-y-z}M_2O_2$
- <61> (상기 화학식 1에서, $1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0.5 \leq 1-x-y-z$, M은 Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속)
- <62> b) 불소 화합물이 포함된 용액을 제공하는 단계; c) 상기 단계 a)의 리튬 금속 복합산화물 코어를 b) 단계의 불소 화합물을 포함하는 용액으로 코팅하는 단계; 및 d) 상기 단계 c)의 코팅된 리튬 금속 복합산화물을 열처리하는 단계를 포함한다.
- <63> 상기 단계 c)에서, 상기 불소 화합물이 포함된 용액을 리튬 금속 복합산화물에 코팅한 뒤, 약 120 내지 약 $150^\circ C$ 의 온도에서 용액을 증발시킬 수 있다.
- <64> 상기 단계 d)의 열처리는 약 380 내지 약 $460^\circ C$ 의 온도에서 약 1 내지 약 10 시간 동안 실시될 수 있다.
- <65> 상기 단계 b)에서, 리튬 금속 복합산화물 코어를 약 5 내지 약 20nm의 두께로 코팅할 수 있다. 코팅층의 두께가 약 5 내지 약 20nm인 경우, 양극 활물질의 도전성을 낮추지 않으면서, 망간 용출을 억제하는 효과를 얻을 수 있다 코팅층의 두께가 약 5nm 이하가 되면 표면상의 코팅층원 분포도가 상대적으로 낮아져서 망간

용출의 억제효과를 볼 수 없으며, 반대로 코팅층이 약 20nm 이상이 되면 리튬이온의 통과가 어렵게 되어 출력특성에 제한을 받게될 뿐만 아니라 첫 충전에서의 전기 화학적 활성화에도 제한을 받게 된다.

<66> 상기 단계 b)에서, 불소 화합물이 포함된 용액에는 ZrO_2 , SnO_2 또는 이들의 혼합물이 더 포함될 수 있다.

<67> 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어; 및 상기 리튬 금속 복합산화물 코어 위에 불소 화합물을 함유하는 코팅층을 포함하는 양극 활물질을 포함하는 양극; 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 존재하는 세퍼레이터; 및 비수성 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로서, 방전 용량이 $220mAhg^{-1}$ 이상인 리튬 이차전지를 제공한다.

<68> 상기 리튬 이차전지의 형태는 코인, 버튼, 시트, 원통형, 각형 등 어느 것이라도 좋다. 상기 리튬 이차전지들은 공지된 방법으로 제조될 수 있으며, 이러한 제조방법에 대한 구체적인 설명은 생략하기로 한다. 또한, 양극 극판의 제작 및 리튬 이차전지의 구성에 대해 간단하게 설명하지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

<69> 상기 양극은 상기 화학식 2로 표시되는 양극 활물질을 도전재, 바인더와 기타 첨가제, 예를 들면 필러, 분산제, 이온 도전재, 압력 증강제 등의 1종 이상의 첨가제와 함께 적절한 유기용매에 용해시킨 후, 슬러리 또는 페이스트(paste)로 제조하여, 이를 전류 집전체 위에 도포, 건조, 프레스함으로써 제조될 수 있다.

<70> 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 화학식 2로 표시되는 양극 활물질 층을 포함하며, 상기 양극 활물질 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 양극 활물질과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr의 산화물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

<71> 상기 바인더는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<72> 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용

가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

<73> 상기 양극의 전류 집전체로는 동, 니켈, 스테인레스강철, 알루미늄 등의 박, 시트 혹은 탄소섬유 등이 사용될 수 있다.

<74> 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함한다.

<75> 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션 할 수 있는 흑연 등의 카본물질 또는 전이금속의 복합 산화물 등의 1종 혹은 2종 이상을 사용할 수 있다. 그 외, 실리콘, 주석 등도 음극재료로서 사용할 수 있다.

<76> 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.

<77> 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<78> 상기 도전재의 예로는, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

<79> 상기 음극 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

<80> 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

<81> 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사

용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤 (mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

<82> 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

<83> 이러한 용매에 용해하는 리튬염으로는 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiBOB (Lithium Bis(oxalato)borate), 저급 지방족 카르본산 리튬, 클로로보란 리튬(chloro borane Lithium), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 등의 이미드(imide)류 등을 들 수 있다. 이것들은 사용하는 전해액 등에 각각 단독으로 또는 본 발명의 효과를 손상시키지 않은 범위에서 임의로 조합시키고 사용할 수 있다. 이 중에서, 특별히 LiPF_6 을 포함시키는 것이 보다 바람직하다. 또, 전해액을 불연성으로 하기 위해 사염화탄소, 삼불화 염화 에틸렌(ethylene), 혹은 인이 포함된인산염 등을 전해액에 포함시킬 수 있다.

<84> 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다.

【발명의 실시를 위한 형태】

<85> 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명의 일

실시에일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<86>

<87>

실시예 1

<88>

리튬 금속 복합산화물 코어의 제조

<89>

황산니켈염, 황산코발트염, 황산망간염을 0.20 : 0.10 : 0.70의 몰비로, 물이 들어 있는 공침 반응기에 10mL/min의 속도로 첨가하여, 1M의 금속 복합 수용액을 제조하였다. 상기 공침 반응기는 원통형 구조를 가지는 것으로, 상기 공침 반응기의 직경 및 깊이를 적절히 조절하여 사용하였으며, 상기 금속 복합 수용액이 담긴 공침 반응기에 1M의 암모니아수를 5mL/min의 속도로 투입시키면서, pH 제어를 통해 pH가 11이 되도록 유지하면서 수산화나트륨을 첨가하였다. 상기 금속 복합 수용액을 1000 rpm으로 교반하고, 10 시간 시효시켜, 구형 전구체를 제조하였다. 상기 제조된 전구체를 30℃ 이상의 초순수로 pH가 8이하가 될 때까지 수세한 후에 80℃에서 12시간 건조하였다. 건조된 공침전구체에 대하여 1.3 당량비의 탄산리튬을 첨가하여 혼합하였다. 이를 900℃에서 10시간 공기 중에서 열처리하여, $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 을 제조하였다.

<90>

<91>

리튬 금속 복합산화물 코어의 코팅

<92>

알루미늄염을 포함하는 수용액에 NH_4F (Aldrich)를 포함하는 수용액을 용해시킨 후, 10 분 이상 교반하여 균일한 혼합용액을 제조하였다. 얻어진 혼합용액을 상기 제조된 $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 에 스프레이 코팅한 뒤, 비활성 분위기 하에서, 400℃로 5시간 동안 열처리하였다. 상기 제조방법에 의하여 얻은 양극 활물질에 코팅된 코팅층은 두께가 10nm이었으며, 코팅층의 함량은 리튬 금속복합 산화물의 총량에 대하여 0.5중량%이었다

<93>

<94>

리튬 이차전지의 제조

<95>

상기 제조된 양극 활물질의 평균입자 크기 입경이 $25\mu\text{m}$ 가 되도록 분급하고, 상기 양극 활물질 90 중량%, 도전재로 아세틸렌 블랙 5 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 5 중량%를 메틸피롤리돈(NMP, N-Methyl-2-pyrrolidone)에 용해시켜, 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄 포일(foil)에 도포하여 건조 후 프레스로 압밀화시킨 뒤, 진공에서 120℃로 16시간 건조해 직경 16mm의 원판으로 전극을 제조하였다. 상대극으로는 직경 16mm로 펀칭(punching)한 리튬 금속박을 사용하고, 분리막으로는 PP 필름을 사용하였다. 전해액으로는 1M의

LiPF₆의 에틸렌 카보네이트(EC)/디메틸에테르(DME) 1:1 v/v의 혼합 용액을 사용하였다. 전해액을 분리막에 함침시킨 후, 이 분리막을 작용극과 상대극 사이에 끼운 후 케이스(모델명 CR2032, SUS사)를 사용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

<96>

<97>

실시예 2

<98>

코팅층의 함량을 리튬 금속복합 산화물의 총량에 대하여 1.0중량%인 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여, 양극 활물질 및 그를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

<99>

<100>

비교예 1

<101>

리튬 금속 복합산화물을, 알루미늄염을 포함하는 수용액에 NH₄F(Aldrich)를 포함하는 수용액을 용해시킨 후, 10 분 이상 교반하여 균일한 혼합용액으로 코팅하는 단계를 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여, Li_{1.3}Ni_{0.2}Co_{0.1}Mn_{0.7}O₂을 제조하였으며, 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

<102>

<103>

비교예 2

<104>

코팅된 리튬 금속 복합산화물을 350℃로 열처리 하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여, 양극 활물질 및 그를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

<105>

<106>

비교예 3

<107>

코팅된 리튬 금속 복합산화물을 400℃로 열처리 하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여, 양극 활물질 및 그를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

<108>

<109>

비교예 4

<110>

코팅된 리튬 금속 복합산화물을 350℃로 열처리 하는 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일한 방법을 사용하여, 양극 활물질 및 그를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

<111>

<112>

비교예 5

<113>

코팅된 리튬 금속 복합산화물을 400℃로 열처리 하는 것을 제외하고, 상기

실시에 2와과 동일한 방법을 사용하여, 양극 활물질 및 그를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

<114>

<115> 실시예 1 및 실시예 2와 비교예 1 내지 5의 실험 조건, 코팅층에 함유된 불소 화합물의 종류 및 코어 총량에 대한 코팅층의 함량(중량%)을 하기 표 1에 나타내었다.

<116> **【표 1】**

	불소 화합물	코팅층의 함량 (중량%)	코팅 후 열처리 온도 (°C)
실시예 1	AlF ₃	0.5	400°C
실시예 2	AlF ₃	1.0	400°C
비교예 1	N	0.0	N
비교예 2	AlF ₃	0.5	350°C
비교예 3	AlF ₃	0.5	450°C
비교예 4	AlF ₃	1.0	350°C
비교예 5	AlF ₃	1.0	450°C

<117>

<118> **실험예**

<119> SEM 촬영 및 EDS 분석

<120> JSM-7000F(Jeol사) 이용하여 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 공침 전구체의 SEM 사진을 촬영하고, 양극 활물질의 표면에 분포하는 금속(Mn, Co, Ni, Al, F)의 분산도를 측정하기 위하여, EDS(Energy dispersive spectroscopy, Oxford) 분석을 실시하여, 그 결과를 도 2 및 도 3에 도시하였다.

<121> 도 2 및 도 3에 도시된 양극 활물질은 리튬 금속복합 산화물을 코어로 포함하고, 표면에는 불소 화합물을 함유하는 코팅층을 가진다. 도 2와 도 3을 비교할 때, 실시예 1에서 제조된 양극 활물질은 비교예 1에서 제조된 양극 활물질에 비하여 Al 및 F의 원소의 분포도가 더욱 균일한 것을 알 수 있다. 이로부터 실시예 1의 제조방법에 의하는 경우에, 불소 화합물을 포함하는 코팅층이 더욱 균일하게 코팅될 수 있음을 알 수 있다.

<122>

<123> 전지 용량 평가

<124> 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지를 25°C 환경 하에서, 25mA/g의 정전류로 4.6 V가 되기까지 충전을 행한 뒤, 4.6V의 정전압

으로 2.5mA/g가 되기까지 충전을 행한 후, 25mA/g의 정전류로 2.0V가 되기까지 방전을 행했을 때의 전지 용량을 구하였다.

<125>

<126>

사이클 특성 평가

<127>

실시에 1, 실시에 2 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지를 30회 충방전 반복하였다. 구체적으로, 실시에 1, 실시에 2 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지를, 60°C 환경 하에서, 25mA/g의 정전류로 전압값이 4.6V가 되기까지 충전을 행하며, 그 후, 4.6V의 정전압으로 전류값이 5mA/g가 되기까지 충전을 행한 뒤, 25mA/g의 정전류로 전압값이 2.0V가 되기까지 방전을 한다. 이를 1 사이클로 하여, 이 사이클을 30사이클 반복하고, 용량 유지율을 평가하였다. 용량 유지율은 하기 식으로 산출하였다.

<128>

$$\text{용량 유지율 (\%)} = 30 \text{ 사이클의 용량} / 1 \text{ 사이클의 용량} \times 100$$

<129>

상기 실험을 통하여, 실시에 1, 실시에 2 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지에 대한 방전 용량 및 30 사이클 용량 유지율을 하기 표에 나타내었다.

<130>

【표 2】

	25°C에서 초기 방전용량 (mAhg ⁻¹)	60°C에서, 30 사이클 용량 유지율(%)
실시에 1	234	90.4
실시에 2	226	90.2
비교예 1	240	81.7
비교예 2	231	85.8
비교예 3	238	84.1
비교예 4	215	86.4
비교예 5	224	85.4

<131>

상기 표 2에서 알 수 있듯이, 실시에 1 및 2의 경우 초기 방전 용량이 220mAhg⁻¹ 이상으로 높았으며, 30 사이클 후에도 용량 유지율은 모두 90% 이상으로 상당히 높았다. 그에 반해, 코팅층을 포함하지 않는 비교예 1의 양극 활물질은 초기 방전 용량이 240mAhg⁻¹으로 높았으나, 30 사이클 후의 용량은 초기 방전 용량은 81.7%로 매우 낮음을 확인하였다. 이로부터 불소 화합물로 코팅된 리튬-리치계 금속 복합산화물을 포함하는 양극 활물질은 수명 특성이 개선됨을 알 수 있다. 도 5는 실시에 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 에서 제조된 양극 활물질의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

<132> 상기 표 2에 나타나 바와 같이, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 양극 활물질은 비교예 2 내지 5에서 제조된 양극 활물질에 비하여, 사이클 특성이 우수하였다. 실시예 1 및 실시예 2의 경우 용량 유지율이 90%이상인 반면, 비교예 2 내지 비교예 5는 용량 유지율이 약 81 내지 85%에 불과하였다. 이는 본원의 제조방법에 의하는 경우, 불소 화합물이 리튬 금속 복합산화물 코어에 균일하게 분포되기 때문인 것으로, 코팅층이 코어에 균일하게 피복되면 리튬-리치 층상계 금속 복합산화물과 전해액 간의 부반응이 방지되어 사이클 특성이 향상된다.

<133> 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사위에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어; 및
 상기 리튬 금속 복합산화물 코어의 외각에 위치하고 불소 화합물을 함유하는
 코팅층을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0.5 \leq 1-x-y-z$, M은 Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 금속이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 불소 화합물은 CsF, KF, LiF, NaF, RbF, TiF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂, CuF₂, CdF₂, FeF₂, HgF₂, Hg₂F₂, MnF₂, MgF₂, NiF₂, PbF₂, SnF₂, SrF₂, XeF₂, ZnF₂, AlF₃, BF₃, BiF₃, CeF₃, CrF₃, DyF₃, EuF₃, GaF₃, GdF₃, FeF₃, HoF₃, InF₃, LaF₃, LuF₃, MnF₃, NdF₃, VOF₃, PrF₃, SbF₃, ScF₃, SmF₃, TbF₃, TiF₃, TmF₃, YF₃, YbF₃, TlF₃, CeF₃, GeF₃, HfF₃, SiF₃, SnF₃, TiF₄, VF₄, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₅, ReF₅, SF₅ 및 WF₅으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 함량은 상기 리튬 금속 복합산화물 코어 총 중량에 대하여 0.2 중량% 내지 1.5 중량%인 양극 활물질.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 5nm 내지 20nm인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 ZrO₂, SnO₂ 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 6】

제1항에 있어서,
 상기 리튬 금속 복합산화물 코어의 평균 입경(D50)이 $10\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 양극 활물질.

【청구항 7】

제1항에 있어서,
 상기 화학식 1의 w 는 1.3 내지 1.5인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 8】

제1항에 있어서,
 상기 리튬 금속 복합산화물 코어는 $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ 및 $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

【청구항 9】

a) 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어를 제공하는 단계;

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0.5 \leq 1-x-y-z$, M은 Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 '금속')

b) 불소 화합물이 포함된 용액을 제공하는 단계;

c) 상기 단계 a)의 리튬 금속 복합산화물 코어를 b) 단계의 불소 화합물을 포함하는 용액으로 코팅하는 단계; 및

d) 상기 단계 c)의 코팅된 리튬 금속 복합산화물을 열처리하는 단계를 포함하는,

리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

【청구항 10】

제9항에 있어서,

상기 단계 c)는 상기 불소 화합물이 포함된 용액을 리튬 금속 복합산화물에 코팅한 뒤, 120°C 내지 150°C 의 온도에서 용액을 증발시키는 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

【청구항 11】

제9항에 있어서,

상기 단계 d)에서, 상기 열처리는 비활성 분위기에서 380°C 내지 460°C 의 온

도에서 1 시간 내지 10 시간 동안 실시되는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 12】

제9항에 있어서,
상기 단계 b)는 리튬 금속 복합산화물 코어를 5nm 내지 20nm의 두께로 코팅하는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

【청구항 13】

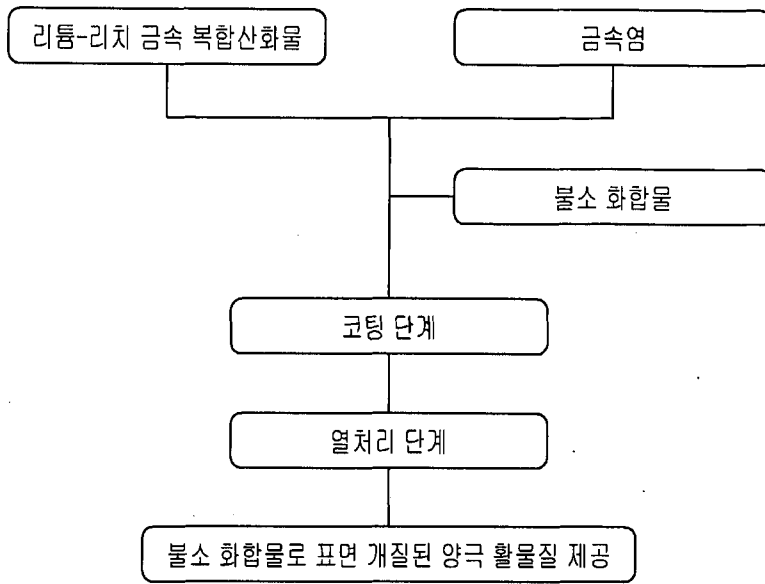
제9항에 있어서,
상기 단계 b)에서, 상기 불소 화합물이 포함된 용액은 ZrO_2 , SnO_2 또는 이들의 혼합물을 추가로 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

【청구항 14】

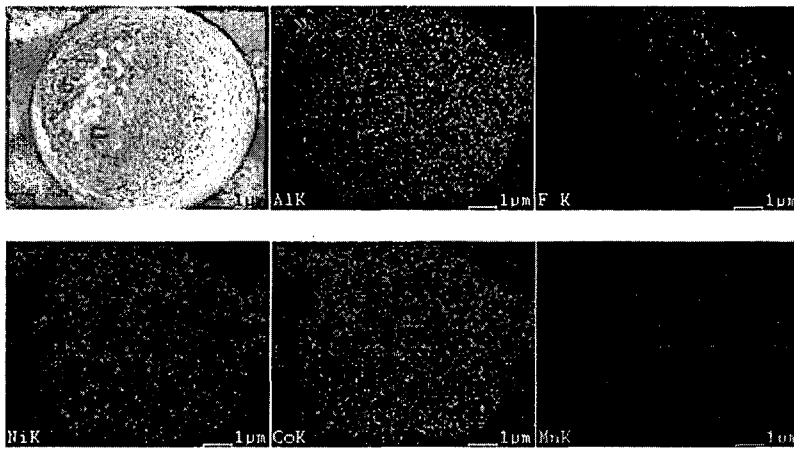
제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극;
리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극;
상기 양극과 상기 음극 사이에 존재하는 세퍼레이터; 및
비수성 전해질을 포함하고,
방전 용량이 $220mAhg^{-1}$ 이상인 리튬 이차전지.

【도면】

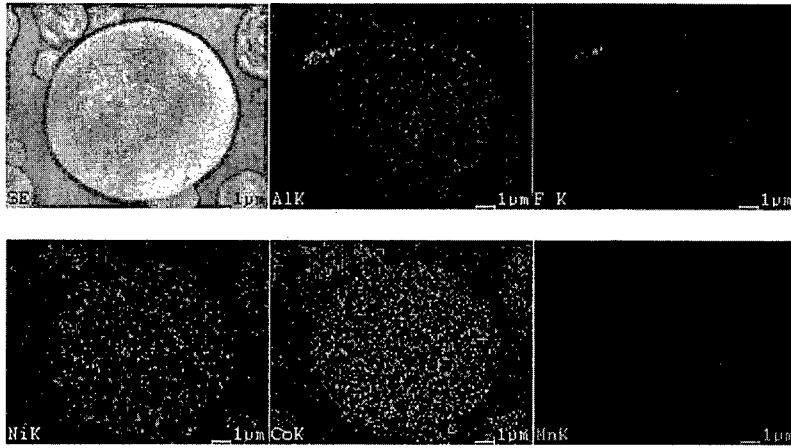
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

