

WO2013048048 A2 - CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

Bibliographic data

Publication

WO2013048048 A2 [2013-04-04]

Application

PCT/KR2012/007457 [2012-09-18]

Classifications

CPC

C01G53/50; C01P2002/85; C01P2004/03; C01P2004/61; C01P2004/80; C01P2006/40; H01M10/052; H01M10/0525; H01M2004/021; H01M2220/30; H01M4/0402; H01M4/0471; H01M4/131; H01M4/1391; H01M4/364; H01M4/366; H01M4/382; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/58; H01M4/62; Y02E60/10

Priorities

KR20110097058 [2011-09-26]

Inventors

송준호; 김영준; 김점수; 조우석; 김재현; 김진화; JUN HO SONG; YOUNG JUN KIM; JEOM-SOO KIM; WOO SUK CHO; JAE-HUN KIM; JIN HWA KIM; SONG JUN HO; KIM YOUNG JUN; KIM JEOM-SOO; CHO WOO SUK; KIM JAE-HUN; KIM JIN HWA

Assignees

전자부품연구원; KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE; KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY; Electro-Components Institute

Titles

[EN]

CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

[FR]

MATÉRIAU ACTIF DE CATHODE POUR UNE PILE SECONDAIRE AU LITHIUM, PROCÉDÉ DE FABRICATION CORRESPONDANT ET PILE SECONDAIRE AU LITHIUM COMPRENANT CE MATÉRIAU ACTIF DE CATHODE

[KO]

리튬 이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬이차전지

Abstract

KO	FR	EN
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] $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-z}\text{M}_z\text{O}_2$ 상기 화학식 1에서, $1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0.5 \leq 1-x-y-z$, 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.	La présente invention a pour objet un matériau actif de cathode pour pile secondaire au lithium, son procédé de production et une pile secondaire au lithium le comprenant ledit matériau actif de cathode. Le matériau actif de cathode pour une pile secondaire au lithium comprend un noyau d'oxyde d'un complexe métallique de lithium représenté par la formule chimique 1 suivante et une couche de revêtement déposée sur la partie externe du noyau d'oxyde d'un complexe métallique de lithium et comprenant une composé de fluor. (formule chimique (1): $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-z}\text{M}_z\text{O}_2$, et dans la formule chimique 1, $1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0.5 \leq 1-x-y-z$, et M représente au moins un métal sélectionné dans le groupe constitué par Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti et Zr.	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]: $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-z}\text{M}_z\text{O}_2$, 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.

Claims

[KO]	[MT]
1. [화학식 1] $Li_w i_x CoyMn_{1-x-y-z} M_z O_2$ 상기 화학식 1에서, $1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M은 Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속이다.	1. [Formula 1] $Li_w i_x CoyMn_{1-x-y-z} M_z O_2$ In Formula 1, $1.2 \leq w \leq 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M is Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In At least one metal selected from the group consisting of, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti, and Zr.
2. 【청구항 2】 제 1항에 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, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₅, ReF₅, SF₅ 및 WF₅으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.	2. [Claim 2] The method of claim 1, The fluorine compounds are 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, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₅, ReF₅, At least one selected from the group consisting of SF₅ and WF₅, the positive electrode active material for lithium secondary batteries.
3. 【청구항 3】 제 1항에 있어서, 상기 코팅층의 함량은 상기 리튬 금속 복합산화물 코어 총 중량에 대하여 0.2 중량 %내지 1.5중량 %인 양극 활물질.	3. [Claim 3] The method of claim 1, The amount of the coating layer is a positive electrode active material of 0.2% to 1.5% by weight relative to the total weight of the lithium metal composite oxide core.
4. 【청구항 4】 제 1항에 있어서, 상기 코팅층의 두께는 5nm 내지 20nm인 리튬 이차전지용 양극 활물질.	4. [Claim 4] The method of claim 1, The coating layer has a thickness of 5nm to 20nm positive electrode active material for a lithium secondary battery.
5. 【청구항 5】 제 1항에 있어서, 상기 코팅층은 Zr%, SnO₂ 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질	5. [Claim 5] The method of claim 1, The coating layer further comprises Zr%, SnO₂ or a mixture thereof, the cathode active material for lithium secondary battery

6. 【청구항 6】 제 1항에 있어서 , 상기 리튬 금속 복합산화물 코어의 평균 입경 (D50)이 10 ㎍ 내지 20㎍인 양극 활물질.	6. [Claim 6] The method of claim 1, The positive electrode active material having an average particle diameter (D50) of the lithium metal composite oxide core of 10 GPa to 20 GPa.
7. 【청구항 7】 제 1항에 있어서 , 상기 화학식 1의 w는 1.3 내지 1.5인 , 리튬 이차전지용 양극 활물질.	7. [Claim 7] The method of claim 1, W in the formula (1) is 1.3 to 1.5, a cathode active material for a litop secondary battery.
8. 【청구항 8】 제 1항에 있어서 , 상기 리튬 금속 복합산화물 코어는 $Li^{\wedge}NiCoo\ too^{\wedge}$, $LiL3Nio.25Mno.75O2$, $Li1.3Nio.25Coo.05Mno.7O2$ 및 $LiuNio.sCo Alo.osMno.s^{\wedge}$로 이루어진 군에서 선택되는 하나 인 , 리튬 이차전지용 양극 활물질.	8. [Claim 8] The method of claim 1, The lithium metal composite oxide core is one selected from the group consisting of $Li^{\wedge}NiCoo\ too^{\wedge}$, $LiL3Nio.25Mno.75O2$, $Li1.3Nio.25Coo.05Mno.7O2$, and $LiuNio.sCo Alo.osMno.s^{\wedge}$ Cathode active material for battery.
9. 【청구항 9】 a) 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어 를 제공하는 단계; [화학식 1] $Li_wNixCoyMni-x-y-zM_zO_2$ (상기 화학식 1에서 , $1.2 < w < 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M은 Al— Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, , In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti 및 Zr으로 이 루어진 군으로부터 선택되 는 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 열처리 하는 단계를 포함 하는 , 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.	9. [Claim 9] a) providing a lithium metal composite oxide core represented by Formula 1 below; [Formula 1] $Li_wNixCoyMni-x-y-zM_zO_2$ (In Formula 1, $1.2 < w < 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M is Al — Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na,, In, At least one 'metal' selected from the group consisting of Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti, and Zr) b) providing a solution containing a fluorine compound; c) coating the lithium metal composite oxide core of step a) with a solution containing the fluorine compound of step b); And d) heat-treating the coated lithium metal composite oxide of step c), Method for producing a cathode active material for a lithium secondary battery.
10. 【청구항 10】 제 9항에 있어서, 상기 단계 c)는 상기 불소 화합물이 포함된 용액을 리튬 금속 복합산화물에 코팅한 뒤 , $120^{\circ}C$ 내지 $150^{\circ}C$의 온 도에서 용액을 증발시키는 단계를 포함하는 , 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.	10. [Claim 10] The method of claim 9, The step c) is to coat the solution containing the fluorine compound on the lithium metal composite oxide, the step of evaporating the solution at a temperature of $120^{\circ}C$ to $150^{\circ}C$, manufacturing method of a cathode active material for a top secondary battery .

11. 【청구항 11】 제 19항에 있어서 , 상기 단계 d)에서 , 상기 열처리는 비활성 분위기에서 380℃ 내지 460℃의 온 도에서 1 시간 내지 10 시간 동안 실시되는 , 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.	11. [Claim 11] According to that 19, In step d), the heat treatment is a temperature of 380 ° C to 460 ° C in an inert atmosphere 1 to 10 hours, the manufacturing method of the positive electrode active material for a lithium secondary battery.
12. 【청구항 12】 제 9항에 있어서, 상기 단계 b)는 리튬 금속 복합산화물 코어를 5nm 내지 20nm의 두께로 코팅 하는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활 물질의 제조방법.	12. [Claim 12] The method of claim 9, Wherein step b) is to coat a lithium metal composite oxide core to a thickness of 5nm to 20nm, the manufacturing method of the positive electrode active material for a lithium secondary battery.
13. 【청구항 13】 제 9항에 있어서 , 상기 단계 b)에서 , 상기 불소 화합물이 포함된 용액은 Zr , SnO₂ 또는 이들 의 혼합물을 추가로 포함하는 , 리튬 이 차전지용 양극 활물질의 제조방법.	13. [Claim 13] The method of claim 9, In step b), the solution containing the fluorine compound further comprises Zr, SnO₂ or a mixture thereof, the method of manufacturing a positive electrode active material for a lithium secondary battery.
14. 【청구항 14】 제 1항 내지 제 8항 중 어느하나의 항에 따른 양극 활물질 을 포함하는 양극; 리튬 이온의 삽입 /탈리가가능한 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과상기 음극사이에 존재하는 세퍼레이터; 및 비수성 전해질을 포함하고 , 방전 용량이 220mAhg⁻¹ 이상인 리튬 이차전지.	14. [Claim 14] A positive electrode comprising a positive electrode active material according to any one of claims 1 to 8; A negative electrode including a negative electrode active material capable of insertion / desorption of lithium ions; A separator existing between the anode and the cathode; And Including non-aqueous electrolyte, Lithium secondary battery with a discharge capacity of 220mAhg⁻¹ or more.

Description

[KO]	[MT]
【명세서】	【Specification】
【발명의 명 칭】	[Name of invention]
리튬 이차전지용 양극 활물질 그외 제조방법 및 그를 포함하는 리튬이차전 지	A method of manufacturing a cathode active material for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery comprising the same
【기술분야】	Technical Field
<1> 리튬 이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬 이차전 지에 관한 것이다.	<1> The present invention relates to a positive electrode active material for a lithium secondary battery, a manufacturing method thereof, and a lithium secondary battery including the same.
【배경기술】	Background Art
<2> 휴대용의 소형 전기 전자기기의 보급이 확산됨에 따라 니켈수소전지나 리튬 이차전지와 같은 신형 이차전지 개발이 활발하게 진행되고 있다. 이 중 리튬 이차 전지는 흑연 등의 카본을 음극 활물질로 사용하고, 리튬이 포함되어 있는 금속 산 화물을 양극 활물질로 사용하며, 비 수 용매를 전해액으로 사용하는 전지 이다. 리튬 은 매우 이온화 경향이 큰 금속이기 때문에, 고전압 발현이 가능 하여 에너지 밀도 가 높은 전지 개발이 이루어지고 있다.	<2> With the proliferation of small portable electronic devices, new secondary batteries such as nickel-metal hydride batteries and lithium secondary batteries have been actively developed. Among these, the lithium secondary battery is a battery that uses carbon such as abyss as a negative electrode active material, uses a metal oxide containing lithium as a positive electrode active material, and uses a nonaqueous solvent as an electrolyte. Lithium is a metal with a high tendency to ionize, and thus development of a battery with high energy density and development of high voltage is possible.
<3> 리튬 이차전지에 사용되는 양극 활물질로는 리튬을 함유하고 있는 리튬 전 이금속산화물이 주로 사용되고 있으며, 코발트계, 니 켈계 및 코발트, 니 켈, 망간이 공존하는 삼성분계 등의 층상계 리튬 전이금속산화물이 90% 이상 사용되고 있다.	<3> A lithium active metal oxide containing a litop is mainly used as a cathode active material used in a lithium secondary battery, and a layered lithium such as a cobalt-based, nickel-based, and a ternary lithium in which cobalt, nickel, and manganese coexist. More than 90% of transition metal oxides are used.

<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.	However, the layered reboom transition metal oxide, which is widely used as a positive electrode active material, has a limit in energy density because the reversible capacity that can be used is 200mAhg^{-1} or less. Therefore, as a means to solve the problem of the lithium secondary battery due to the limitation of the reversible capacity of the positive electrode, instead of the general layer-based lithium transition metal oxide, lithium-rich layered oxide (Lithium-rich layered oxide: OLO) is being studied.
<5> 리튬-리치 층상계 산화물을 포함하는 양극 활물질은, 기존 층상계 리튬 전이금속산화물에 U_2MnO_3 상이 복합화되어 있는 고온체 구조를 가지며, 4.6V 로 초기 충전하면, Li_2MnO_3 에서 산소가 탈리되고, 리튬이 추출됨으로써 200mAhg^{-1} 이상의 고용량을 발현할 수 있다.	<5> the lithium-containing cathode active material for the CVD oxide-rich layer is has a solid solution structure in which U_2 is different from MnO_3 complexed to an existing layer-phase lithium metal oxide former, when the initial charge to 4.6V, in the Li_2MnO_3 Oxygen is desorbed and lithium is extracted to produce a high capacity of 200mAhg^{-1} or more.
<6> 따라서, 리튬-리치 층상계 산화물이 전기 화학적으로 활성화되기 위해서는 초기 고전압으로 충전하는 과정이 필수적이나, 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.	Therefore, in order for the lithium-rich layered oxide to be electrochemically activated, it is essential to charge the battery at an initial high voltage. However, when the lithium-rich composite metal oxide reacts with the electrolyte during the high voltage charging process, degradation occurs. Problem of elution of manganese (Mn) at high temperature and high pressure, A problem occurred.
<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.	Therefore, in order to solve the above-mentioned conventional problems, the present invention is to provide a cathode active material and a lithium secondary battery including the same by surface-modifying a lithium-rich composite metal oxide, and having excellent life characteristics.
【발명의 상세한 설명】	[Detailed Description of the Invention]
【기술적 과제】	[Technical problem]
<8> 본 발명의 일 구현예는 양극 활물질과 전해액의 부반응을 억제함으로써, 충방전시 열화 현상 및 망간의 용출을 억제하는 양극 활물질을 제공한다.	An embodiment of the present invention provides a cathode active material that suppresses deterioration phenomenon and elution of manganese during layer discharge by suppressing side reaction of the cathode active material and the electrolyte.
<> 본 발명의 다른 구현예는 상기 양극 활물질을 제조하는 신규한 제조방법을 제공한다.	<> Another embodiment of the present invention provides a novel method for producing the positive electrode active material.

<10> 본 발명의 또 다른 구현에는 상기 양극 활물질을 이용한 이차전지로서, 사이클 특성이 우수하며, 220mAhg⁻¹ 이상의 방전 용량을 가지는 리튬 이차전지를 제공한다.	Another embodiment of the present invention provides a secondary battery using the cathode active material, and has excellent cycle characteristics and a lithium secondary battery having a discharge capacity of 220 mAhg⁻¹ or more.
【기술적 해결방법】	Technical Solution
<ii> 본 발명의 일 구현에는, 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.	<ii> One embodiment of the present invention, lithium metal composite oxide core represented by the following formula (1); And a coating layer located at an outer surface of the lithium metal composite oxide core and containing a fluorine compound.
<12> [화학식 1]	<12> [Formula 1]
<i3> $Li_w Ni_x Co_y Mn_{1-x-y-z} M_z O_2$	<i3> $Li_w Ni_x Co_y Mn_{1-x-y-z} M_z O_2$
<14> 상기 화학식 1에서, $1.2 < w < 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M은 M,	<14> In Formula 1, $1.2 < w < 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M is M,
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.	At least one metal selected from the group consisting of Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti and Zr.
<15> 상기 불소 화합물은 CsF, KF, LiF, NaF, RbF, TlF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂,	<15> The fluorine compound is CsF, KF, LiF, NaF, RbF, TlF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂,
CuF₂, CdF₂, FeF₂, HgF₂, Hg₂F₂, MnF₂, MgF₂, NiF₂, PbF₂, SnF₂, SrF₂, XeF₂,	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,	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)	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,	CeF₃, GeF₃, HfF₃, SiF₃, SnF₃, TiF₄, VF₄, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₅, ReF₅,
SF₅ 및 WF₅으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.	At least one selected from the group consisting of SF₅ and WF₅.
<16> 상기 코팅층의 함량은 상기 리튬 금속 복합산화물 코어 총 중량에 대하여 약	The content of the coating layer is about the total weight of the lithium metal composite oxide core.

0.2 내지 약 1.5 중량 % 일 수 있다. <17> 상기 코팅층의 두께는 약 5내지 약 20nm 일 수 있다.	From 0.2 to about 1.5% by weight. The thickness of the coating layer may be about 5 to about 20 nm.
<18> 상기 코팅층은 $Zr\frac{3}{4}$, SnO_2 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.	The coating layer may further include $Zr\frac{3}{4}$, SnO_2 or a mixture thereof.
<19> 상기 리튬 금속 복합산화물 코어의 평균 입경 (D50) 은 약 10 내지 약 20 일 수 있다.	The average particle diameter (D50) of the lithium metal composite oxide core may be about 10 to about 20.
<2> 상기 화학식 1에서, w는 약 1.3 내지 약 1.5일 수 있다.	<2> In Formula 1, w may be about 1.3 to about 1.5.
상기 리튬 금속 복합산화물 코어는 $Li_{1.3}Ni_{0.2}Co_{0.1}Mn_{0.7}O_2$, $Li_{1.3}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$,	The lithium metal composite oxide core is $Li_{1.3}Ni_{0.2}Co_{0.1}Mn_{0.7}O_2$, $Li_{1.3}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$,
$Li_{1.3}Ni_{0.25}Co_{0.05}Mn_{0.7}O_2$ 및 $Li_{1+w}Ni_xCo_yMn_{1-x-y-z}O_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 일 수 있다.	$Li_{1.3}Ni_{0.25}Co_{0.05}Mn_{0.7}O_2$ and $Li_{1+w}Ni_xCo_yMn_{1-x-y-z}O_2$.
<2i> 본 발명의 다른 구현에는, a) 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어를 제공하는 단계;	<2i> Another embodiment of the present invention, a) providing a lithium metal complex oxide core represented by the formula (1);
<22> [화학식 1]	<22> [Formula 1]
<23> $Li_wNi_xCo_yMn_{1-x-y-z}M_2O_2$	<23> $Li_wNi_xCo_yMn_{1-x-y-z}M_2O_2$
<24> ($1.2 < w < 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M은 Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr,	<24> ($1.2 < w < 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M is 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)	At least one metal selected from the group consisting of Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti and Zr)
<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 이차전지 용량 극대화 물질의 제조방법을 제공한다.	B) providing a solution containing a fluorine compound; c) coating the fluorine compound of step b) on the lithium metal composite oxide core of step a); And d) heat-treating the coated lithium metal composite oxide of step c).
<26> 상기 단계 C)에서, 상기 불소 화합물이 포함된 용액을 리튬 금속 복합산화물에 코팅한 뒤, 약 120 내지 약 150°C의 온도에서 용액을 증발시킬 수 있다.	In step C), after the solution containing the fluorine compound is coated on the lithium metal composite oxide, the solution may be evaporated at a temperature of about 120 to about 150°C.
<27> 상기 단계 d)의 열처리는 약 380 내지 약 460°C의 온도에서 약 1 내지 약	The heat treatment of step d) is about 1 to about 380 at a temperature of about 380 to about 460 °C.

10시간 동안 실시될 수 있다. -	It may be carried out for 10 hours. -
<28> 상기 단계 b)에서, 리튬 금속 복합산화물 코어를 약 5 내지 약 20nm의 두께로 코팅할 수 있다.	In step b), the lithium metal composite oxide core may be coated with a thickness of about 5 nm to about 20 nm.
<29> 상기 단계 b)에서, 불소 화합물이 포함된 용액에는 ZrO_2 , SnO_2 또는 이들의 혼합물이 더 포함될 수 있다.	In step b), the solution containing the fluorine compound may further include ZrO_2 , SnO_2 or a mixture thereof.
<30> 본 발명의 다른 구현에는, 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 $SSOmAhg^{-1}$ 이상인 리튬 이차전지를 제공한다. 【유리한 효과】	Another embodiment of the present invention, a positive electrode including the positive electrode active material; A negative electrode including a negative electrode active material capable of insertion / desorption of lithium ions; A separator existing between the anode and the cathode; And it provides a lithium secondary battery comprising a non-aqueous electrolyte, the discharge capacity is $SSOmAhg^{-1}$ or more. Advantageous Effects
<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.	The positive electrode active material coated with the lithium metal composite oxide core with a fluorine compound can suppress side reactions between the lithium metal composite oxide and the electrolyte, and suppress the elution and deterioration of manganese.
<32> 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 따르면, 리튬 금속 복합산화물 코어 표면에 불소 화합물이 균일하게 코팅될 수 있다.	According to the method of manufacturing a cathode active material for a lithium secondary battery, a fluorine compound may be uniformly coated on the surface of the lithium metal composite oxide core.
<33> 또한 상기 제조방법에 의하여 제조된 리튬 이차전지용 양극 활물질을 이용하는 리튬 이차전지는 $220mAhg^{-1}$ 이상의 방전 용량을 구현하는 동시에 우수한 수명 특성을 가진다.	In addition, a lithium secondary battery using the cathode active material for a lithium secondary battery manufactured by the manufacturing method has an excellent lifespan characteristic while achieving a discharge capacity of $220mAhg^{-1}$ or more.
【도면의 간단한 설명】	【Brief Description of Drawings】
<34> 도 1은 불소 화합물로 표면 개질된 코팅된 양극 활물질의 제조방법의 흐름도이다.	1 is a flowchart of a method of preparing a coated cathode active material surface-modified with a fluorine compound.
<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.	FIG. 2 illustrates scanning electron microscope (SEM) photographs and energy dispersive spectroscopy (EDS) results of the cathode active material according to the exemplary embodiment of the present invention.
<36> 도 3은 본 발명의 일 비교예에 따른 양극 활물질의 SEM사진 및 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다.	Figure 3 shows the SEM photograph and EDS analysis results of the positive electrode active material according to a comparative example of the present invention.

<37> 도 4는 양극 활물질의 층방전 실험 결과를 나타낸 것이다.	4 shows the results of the layer discharge experiment of the positive electrode active material.
【발명의 실시를 위한 최선의 형태】	[Best form for implementation of the invention]
<38> 리튬 이차전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.	Provided are a cathode active material for a lithium secondary battery, a manufacturing method thereof, and a lithium secondary battery including the same.
<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.	Hereinafter, embodiments of the present invention will be described in detail. However, this is presented as an example, whereby the present invention is not limited and the present invention is defined only by the scope of the claims to be described later.
<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.	One embodiment of the present invention is a lithium metal composite oxide core represented by the formula (1); And a coating layer located at an outer surface of the lithium metal composite oxide core and containing a fluorine compound.
<41> [화학식 1]	<41> [Formula 1]
<42> $Li_wNi_xCo_yMn_{1-x-y-z}M_zO_2$	<42> $Li_wNi_xCo_yMn_{1-x-y-z}M_zO_2$
<43> 상기 화학식 1에서, $1.2 < w < 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M은 Al,	In Formula 1, $1.2 < w < 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M is Al,
Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, kg, 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	At least one metal selected from the group consisting of Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, kg, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti and Zr. The lithium metal composite oxide core represented by Formula 1 is about 1.2 moles or more and about
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. 이 때, 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. —	A lithium-rich layered metal composite oxide containing 1.5 mol or less of lithium, and has a structure in which a lithium metal composite oxide and Li_2MnO_3 are formed of a solid solution. Using the lithium-metal composite oxide as a cathode active material, when the layer charge the battery in about 4.5 to 5.0 V, Li_2MnO_3 is activated electrochemically, may implement a $220mAhg^{-1}$ or more discharge capacity. At this time, the lithium metal composite oxide generates oxygen while having a flat level section in the vicinity of about 4.6 to about 5V during layer charging at a high voltage of 4.6V or higher based on the anode potential. At this time, the layer deposition method is not particularly limited and may be a method known in the art. —

<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 희 토류 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.	The lithium metal composite oxide core may include nickel, cobalt, and manganese, and the molar ratio of nickel, cobalt, and manganese may be appropriately adjusted according to the purpose. Manganese may be included in an amount of 0.5 mole or more with respect to metals other than lithium, and improves the structural stability of the lithium metal composite oxide. Some of the manganese may be substituted with other elements to extend the life characteristics. Examples of the metal that may be substituted include transition metals and rare earth metals. For example, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, It may be at least one metal selected from the group consisting of Nb, Si, Ti and Zr.
<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.	The lithium metal composite oxide core may include a) preparing a metal composite aqueous solution by adding a nickel raw material, a cobalt raw material and a manganese raw material to a coprecipitation reactor including an aqueous solution in a desired equivalent ratio; b) controlling the distribution of manganese ions by stirring while maintaining the pH of the solution prepared by adding ammonia water and sodium hydroxide to the metal composite aqueous solution at 10 to 12; c) aging the solution at a predetermined temperature for a predetermined time to obtain a metal composite oxide precursor, which may be prepared by a method for manufacturing a lithium secondary battery precursor.
<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.	As the nickel raw material, for example, nickel sulfate salt, nickel nitrate salt, nickel hydrochloride salt, nickel acetate salt and the like can be used. For the cobalt raw material, for example, cobalt sulfate salt, cobalt nitrate salt, hydrochloric acid, cobalt salt, cobalt acetate salt, etc. can be used, and manganese sulfate, manganese nitrate salt, manganese hydrochloride, manganese acetate etc. can be used as a manganese raw material.
<48> 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체의 제조 방법에서, 상기 전구체 입자 내의 망간 이온의 분포도를 조절하기 위한 방법으로 공침 반응기의 형태, 공침 반응기의 직경 및 깊이의 비율, 교반속도 (rpm), 반응액의 pH 등의 여러 변수를 조절할 수 있다. <49> 상기 리튬 이차전지용 전구체의 제조방법 중, 단계 b)에서, 상기 용액을 약	In the manufacturing method of the positive electrode active material precursor for the lithium secondary battery, a method of controlling the distribution of manganese ions in the precursor particles, the shape of the coprecipitation reactor, the ratio of the diameter and depth of the coprecipitation reactor, the stirring speed (rpm), Various parameters such as pH of the reaction solution can be adjusted. In the method of manufacturing the precursor for a lithium secondary battery, in step b), the solution is about

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.	It can be stirred at 1000 to about 3000 rpm. If the agitation rate is set to less than 100 rpm when the coprecipitation precursor is prepared, uniform agitation does not occur. In particular, there is a problem in that the uniformity of the composition is significantly lowered. There is a problem.
<50> 상기 리튬 이차전지용 전구체의 제조방법 중, 단계 c)에세 상기 용액을 약	<50> The method of manufacturing a precursor for a lithium secondary battery, step c) in about the solution
10 °C 내지 약 60 °C 에서 4 내지 20시간동안 시효처리할 수 있으며, 예를 들면, 약 30 °C 에서 약 10 시간동안 시효처리하는 것이 바람직하다. 만약, 공침 전구체 제조시 온도를 6C C 이상으로 하는 경우, 투입되는 암모니아수의 지속적인 휘발로인한 H 제어의 문제점이 있으며, 시간을 20시간 이상으로 하는 경우 생산성이 낮아짐과 동시에 구형의 입자의 과다 성장 및 이로인한 구형 깨짐 현상이 발생하는 문제점이 있다.	It may be aged for 4 to 20 hours at 10 ° C. to about 60 ° C., for example at about 30 ° C. for about 10 hours. If the temperature of the coprecipitation precursor is more than 6C C, there is a problem of H control due to the continuous volatilization of the ammonia water introduced, and if the time is 20 hours or more, the productivity decreases and the overgrowth of spherical particles and There is a problem that the spherical cracking phenomenon occurs.
<5i> '상기 리튬 금속 복합산화물 코어를 코팅하는 불소화합물은 CsF, KF, LiF—	<5i> 'a fluorine compound coating the lithium-metal composite oxide cores are CsF, KF, LiF eu
NaF, RbF, TiF, AgF, AgF ₂ , BaF ₂ , CaF ₂ , CuF ₂ , CdF ₂ , FeF ₂) HgF ₂ , Hg ₂ F ₂ , MnF ₂ , MgF ₂ ,	NaF, RbF, TiF, AgF, AgF ₂ , BaF ₂ , CaF ₂ , CuF ₂ , CdF ₂ , FeF ₂) HgF ₂ , Hg ₂ F 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 >	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)	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 , TIF ₃) CeF ₃ , GeF ₃ > HfF ₃) SiF ₃ , SnF ₃ , TiF ₄ , VF ₄ , ZrF ₄) NbF ₅ >	TiF ₃ , TmF ₃ YF ₃) YbF ₃ , TIF 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 있으며, 예를 들면 AlF ₃ , BF ₃ , ZrF ₄ 등 일 수 있다.	SbF ₅ , TaF ₅) BiF ₅ , MoF ₅) ReF ₅ > SF ₅ and WF ₅ may be one or more selected from the group consisting of, for example, AlF ₃ , BF ₃ , ZrF ₄ , and the like.

<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 본포도가 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.	In one embodiment of the present invention, the fluorine compound may be coated on the surface of the lithium metal complex oxide with a thickness of about 5 to about 20 nm, the coating layer, a solution containing a metal salt and fluorine It can be prepared by immersing a lithium metal composite oxide in an aqueous solution of a fluorine compound prepared by mixing a solution containing a system compound or spray-drying the aqueous solution of the fluorine compound to a lithium metal composite oxide, and other well-known coating You can also use the method. When the thickness of the coating layer is about 5 to about 20 nm, it is possible to obtain an effect of suppressing elution of manganese without lowering the conductivity of the positive electrode active material. When the thickness of the coating layer is 5 nm or less, the distribution of the left side of the coating layer on the surface becomes relatively low. On the contrary, when the coating layer is more than 20 nm, it is difficult to pass lithium ions, thereby limiting the output characteristics and limiting the electrochemical activation of the first layer.
<53> 상기 코팅층의 함량은 상기 리튬 금속 복합산화물 코어 총 중량에 대하여 약 0.2 내지 약 1.5중량 %일 수 있다.	The content of the coating layer is about the total weight of the lithium metal composite oxide core. 0.2 to about 1.5 weight %.
<54> 상기 코팅층은 ZrO_2, SnO_2 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.	The coating layer may further include ZrO_2, SnO_2, or a mixture thereof.
<55> 상기 리튬 금속 복합산화물 코어의 평균입경 (D50)은 약 10 내지 약 20㎍ 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.	The average particle diameter (D50) of the lithium metal composite oxide core may be about 10 to about 20 μm. When the average particle diameter of the positive electrode active material is within the above numerical range, a positive electrode active material having a uniform particle size distribution, a high sphericity, and a high internal density may be manufactured, which may implement a high discharge capacity in manufacturing a lithium secondary battery.
<56> 상기 화학식 1에서 w는 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	In Formula 1, w may be 1.3 to 1.5, and the lithium metal composite oxide core may be $Li_{1.3}Ni_{0.2}Co_{0.1}Mn_{0.7}O_2$, $Li_{1.3}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$, $Li_{1.3}Ni_{0.25}Co_{0.05}Mn_{0.7}O_2$ And
$Li_{1-x}Ni_xCo_{1-y}Al_yO_2$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.	$Li_{1-x}Ni_xCo_{1-y}Al_yO_2$ It may be one selected from the group consisting of s^+. As such, when lithium is about 1.2 moles, for example, about 1.3 moles or more, it is possible to provide a high capacity positive electrode active material.

<57> 본 발명의 또 다른 구현에는, 리튬 금속 복합산화물 코어 및 불소 화합물 코팅층을 포함하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.	Another embodiment of the present invention provides a method of manufacturing a cathode active material including a lithium metal composite oxide core and a bloso compound coating layer.
<58> 상기 양극 활물질의 구체적인 제조방법은 a) 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 복합산화물 코어를 제공하는 단계;	A specific method of manufacturing the positive electrode active material may include the steps of: a) providing a lithium metal composite oxide core represented by Formula 1 below;
<59> [화학식 1]	<59> [Formula 1]
<60> $L i_w N i_x C o_y M n_{1-x-y-z} M_z O_2$	<60> $L i_w N i_x C o_y M n_{1-x-y-z} M_z O_2$
<6i> (상기 화학식 1에서, $1.2 < w < 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M은 Al,	<6i> (In Formula 1, $1.2 < w < 1.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0.5 < 1-x-y-z$, M is 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)	At least one metal selected from the group consisting of Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, Ti and Zr)
<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.	B) providing a solution containing a fluorine compound; c) coating the lithium metal composite oxide core of step a) with a solution containing the fluorine compound of step b); And d) heat-treating the coated lithium metal composite oxide of step c).
<63> 상기 단계 c)에서, 상기 불소 화합물이 포함된 용액을 리튬 금속 복합산화물에 코팅한 뒤, 약 120 내지 약 150°C의 온도에서 용액을 증발시킬 수 있다.	In step c), after the solution containing the fluorine compound is coated on the lithium metal composite oxide, the solution may be evaporated at a temperature of about 120 to about 150 ° C.
<64> 상기 단계 d)의 열처리는 약 380 내지 약 460°C의 온도에서 약 1 내지 약	The heat treatment of step d) is about 1 to about 380 at a temperature of about 380 to about 460 ° C.
10 시간동안 실시될 수 있다.	It may be carried out for 10 hours.

<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 코팅층 원 분포도가 상대적으로 낮아져서 망간 용출의 억제효과를 볼 수 없으며, 반대로 코팅층이 약 20nm 이상이 되면 리튬이온의 통과가 어렵게 되어 출력특성에 제한을 받게 될 뿐만 아니라 첫 충전에서의 전기 화학적 활성화에도 제한을 받게 된다.	In step b), the lithium metal composite oxide core may be coated with a thickness of about 5 nm to about 20 nm. When the thickness of the coating layer is about 5 to about 20 nm, it is possible to obtain an effect of suppressing elution of manganese without lowering the conductivity of the positive electrode active material. When the thickness of the coating layer is about 5 nm or less, the left distribution of the coating layer on the surface is relatively low, and manganese is reduced. On the contrary, when the coating layer is about 20 nm or more, it is difficult to pass through the gap ions, thereby limiting the output characteristics and limiting the electrochemical activation of the first layer.
<66> 상기 단계 b)에서, 불소 화합물이 포함된 용액에는 ZrF_4, SnO_2 또는 이들의 혼합물이 더 포함될 수 있다.	In step b), the solution containing the fluorine compound may further include ZrF_4, SnO_2 or a mixture thereof.
<67> 본 발명의 또 다른 구현에는 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.	Another embodiment of the present invention is a positive electrode including a positive electrode active material including a lithium metal composite oxide core represented by Formula 1; and a coating layer containing a fluorine compound on the lithium metal composite oxide core; A negative electrode including a negative electrode active material capable of inserting / detaching lithium ion; A separator present between the anode and the cathode; And a lithium secondary battery comprising a non-aqueous electrolyte, it provides a lithium secondary battery having a discharge capacity of $220mAhg^{-1}$ or more.
<68> 상기 리튬 이차전지의 형태는 코인, 버룬, 시트, 원통형, 각형 등 어느 것이 라도 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.	The lithium secondary battery may be in the form of a coin, a burr, a sheet, a cylinder, a square, or the like. The lithium secondary batteries may be manufactured by a known method, and a detailed description thereof will be omitted. In addition, although the manufacture of a positive electrode plate and the structure of a lithium secondary battery are demonstrated easily, it is not limited to these.
<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.	The positive electrode is dissolved in a suitable organic solvent together with at least one additive such as a conductive material, a binder and other additives such as a filler, a dispersant, an ion conductive material, and a pressure enhancer. After the preparation, it may be prepared by slurry or paste, which is then coated, dried and pressed on a current collector.

<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.	The positive electrode may include a current collector and a positive electrode active material layer represented by Chemical Formula 2, and may have a coating layer on the surface of the positive electrode active material, or may be used in combination with a compound having the positive electrode active material and the coating layer. It may be. The coating layer may be an oxide of Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr or a mixture thereof as the coating element compound.
<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, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.	The binder may include polyvinyl alcohol, carboxymethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, diacetyl salose, polyvinyl chloride, carboxylated polyvinyl chloride, polyvinyl fluoride, and ethylene oxide. Polymer, polyvinylpyrrolidone, polyurethane, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyethylene, polypropylene, styrene-butadiene rubber, acrylated styrene-butadiene rubber, epoxy resin, nylon, etc. can be used. However, it is not limited thereto.
<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.	The conductive material is used to impart conductivity to the electrode, and any battery can be used as long as it is an electron conductive material without causing chemical change in the battery. Examples thereof include natural alum, artificial graphite, carbon black acetylene black, ketjen black, carbon fiber, metal powder such as copper, nickel, aluminum, silver, metal fiber, and the like, and polyphenylene derivatives. The conductive material of can be used 1 type or in mixture of 1 or more types.
<73> 상기 양극의 전류 집전체로는 동, 니켈, 스텐레스강철, 알루미늄 등의 박, 시트 혹은 탄소섬유 등이 사용될 수 있다.	As the current collector of the positive electrode, foil such as copper, nickel, stainless steel, aluminum, sheet black carbon fiber, or the like may be used.
<74> 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함한다.	The negative electrode includes a current collector and a negative electrode active material layer formed on the current collector.
<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 음극재로서 사용할 수 있다.	As the negative electrode active material, two or more kinds of carbons such as graphite capable of reversibly intercalating / deintercalating lithium ions or one or more kinds of black or silver of a composite oxide of transition metals can be used. In addition, silicon, tin, etc. can also be used as a negative electrode material.
<76> 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.	The negative electrode active material layer also includes a binder, and optionally may further include a conductive material.

<77> 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 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.	The binder adheres well to the negative electrode active material particles, and also adheres the negative electrode active material to the current collector. Examples of the binder include polyvinyl alcohol, carboxymethyl salose, hydroxypropyl salose, Polyvinylchloride, carboxylated polyvinylchloride, polyvinylfluoride, polymers containing ethylene oxide, polyvinylpyrrolidone, polyurethane, polytetrafluoroethylene, polyvinylidene fluoride, polyethylene, polypropylene, Styrene-butadiene rubber, acrylated butadiene rubber, epoxy resin, nylon dung may be used, but is not limited thereto.
<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.	Examples of the conductive material include carbon-based materials such as natural graphite, artificial alum, carbon black, acetylene block, ketjenblec, and carbon fiber; Metal materials such as metal powder or metal fibers such as copper, nickel, aluminum and silver; Conductive polymers of polyphenylene derivatives; Or a conductive material containing a mixture thereof.
<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.	As the negative electrode current collector, copper foil, nickel foil, stainless steel foil, titanium foil, nickel foam, copper foam, a polymer substrate coated with a conductive metal, or a combination thereof may be used.
<80> 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.	The electrolyte includes a non-aqueous organic solvent and a lithium salt.

<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 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 부티로락톤, 데카놀라이드 (decanolide), 발레로락톤—메발로노락톤 (mevalonolactone), 카프로락톤 (caprolactone) 등이 사용될 수 있다, 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이시 디글라이시, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라 히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 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 방향환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란 (sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.	The non-aqueous organic solvent may be a carbonate, ester, ether, ketone, alcohol or aprotic solvent. Examples of the carbonate solvents include dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC), dipropyl carbonate (DPC), methyl propylene carbonate (MPC), ethyl propyl carbonate (EPC), methyl ethyl carbonate (MEC), and ethylene carbonate (EC), propylene carbonate (PC), butylene carbonate (BC), etc. The ester solvent may be methyl acetate, ethyl acetate, n-propyl acetate, dimethyl acetate, methyl propionate, ethyl propionate, butyrolactone, decanolide, valerolactone, methionine. Vallonolactone (mevalonolactone), caprolactone (caprolactone) and the like can be used. As the ether solvent, dibutyl ether, tetraglyme diglyme, dimethoxytane, 2-methyltetrahydrofuran, tetrahydrofuran, etc. The ketone solvent may be used, such as cyclohexanone. In addition, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, etc. may be used as the alcohol solvent, and as the aprotic solvent, R-CN (R is a C2 to C20 linear, branched or cyclic hydrocarbon group, Nitriles such as bond aromatic rings or ether bonds), amides such as dimethylformamide, dioxolanes such as 1,3-dioxolane, and sulfolanes.
<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.	The non-aqueous organic solvent may be used alone or in combination of one or more, and the mixing ratio in the case of using one or more in combination can be appropriately adjusted according to the desired battery performance, which is It can be widely understood by people.
<83> 이러한 용매에 용해하는 리튬염으로는 $\text{LiC}_{10}\text{F}_4$, LiBF_4, LiPF_6, LiAlCl_4,	Lithium salts dissolved in such a solvent include $\text{LiC}_{10}\text{F}_4$, 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, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$,	LiSbF_6, LiSCN, LiCF_3SO_3, LiCF_3CO_2, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$,
$\text{LiB}(\text{O}^-\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (Lithium Bis(oxalato)borate), 저급 지방족 카르보산 리튬, 클로로 보란 리튬 (chloro borane Lithium), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{S}^{3/4})$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$,	$\text{LiB}(\text{O}^-\text{C}_2\text{O}_4)_2$, Lithium Bis (oxalato) borate ($\text{LiB}(\text{O}^-\text{C}_2\text{O}_4)_2$), lower aliphatic lithium carbonate, chloro borane Lithium, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{S}^{3/4})$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$,

LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂) 등의 이미드 (imide)류 등을 들 수 있다. 이것들은 사용하는 전해액 등에 각각 단독으로.또는 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 임의로 조합시키고 사용할 수 있다. 이 중에서, 특별히 LiPF₆을 포함시키는 것이 보다 바람직하다. 또, 전해액을 불연성으로 하기 위해 사염화탄소, 삼불화염화 에틸렌 (ethylene), 혹은 인이 포함된인산염 등을 전해액에 포함시킬 수 있다.	And imides such as LiN (C₂ F₅ SO₂)₂ and LiN (CF₃ SO₂) (C₄ F₉ SO₂). These may be used alone or in any combination within the range of the electrolyte solution to be used alone or in a range that does not impair the effects of the present invention. In this case, it is particularly preferable to include LiPF₆. In addition, to make the electrolyte nonflammable, carbon tetrachloride, ethylene trifluoride (ethylene), or phosphate containing phosphorus may be included in the electrolyte.
<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.	As the separator, polyethylene, polypropylene, polyvinylidene fluoride or a multilayer film of two or more layers thereof may be used, and a polyethylene / polypropylene two-layer separator, polyethylene / polypropylene / polyethylene three- layer separator, polypropylene / Mixed multilayer membranes such as polyethylene / polypropylene three layer separators and the like can be used.
【발명의 실시를 위한 형태】	[Form for implementation of invention]
<85> 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.	Hereinafter, examples and comparative examples of the present invention will be described. The following example is one of the present invention The present invention is not limited to the following examples, only examples.
<86>	<86>
<87> 실시예 1	Example 1
<88> 리튬 금속 복합산화물 코어의 제조	<88> Preparation of a Relop Metal Complex Oxide Core

<89> 황산니켈염, 황산코발트염, 황산망간염을 0.20 : 0.10 : 0.70의 몰비로, 물이 들어 있는 공침 반응기에 K L/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 3C C 이상의 초순수로 pH가 8이하가 될 때까지 수세한 후에 80 °C에서 12시간 건조하였다. 건조된 공침전구체에 대하여 1.3 당량비의 탄산리튬을 첨가하여 혼합하였다. 이를 900°C에서 10시간 공기 중에서 열처리하여, $\text{LiNi}^{\wedge}\text{Coo Mn}^{\wedge}\text{Oz}$을 제조하였다.	Nickel sulphate, cobalt sulphate and manganese sulphate were added to a coprecipitation reactor containing water at a molar ratio of 0.20: 0.10: 0.70 at a rate of K L / min to prepare a 1 M metal composite aqueous solution. The coprecipitation reactor has a cylindrical structure, was used by properly adjusting the diameter and depth of the coprecipitation reactor, while introducing a 1M ammonia water at a rate of 5mL / min into the coprecipitation reactor containing the metal complex aqueous solution, pH controller Sodium hydroxide was added while maintaining the pH at 11. The metal complex water solution was stirred at 1000 rpm and aged for 10 hours to prepare a spherical precursor. The prepared precursor was washed with ultrapure water of 3C C or more until the pH was 8 or less and dried at 80 ° C for 12 hours. 1.3 equivalent ratios of lithium carbonate were added to the dried coprecipitated spheres and mixed. This was heat-treated in air at 900 ° C. for 10 hours to prepare $\text{LiNi}^{\wedge}\text{Coo Mn}^{\wedge}\text{Oz}$.
<90>	<90>
<91> 리튬 금속 복합산화물 코어의 코팅	<91> Coating of Relob Metal Complex Oxide Cores
<92> 알루미늄염을 포함하는 수용액에 NH_4F(Aldrich)를 포함하는 수용액을 용해시킨 후, 10 분 이상 교반하여 균일한 혼합용액을 제조하였다. 얻어진 혼합용액을 상기 제조된 $\text{Li}_i.\text{sNiO.zCoo.iMno.vOs}$ 스프레이 코팅한 뒤, 비활성 분위기 하에서, 400 °C 로 5시간 동안 열처리하였다. 상기 제조방법에 의하여 얻은 양극 활물질에 코팅된 코팅층은 두께가 10nm이었으며, 코팅층의 함량은 리튬 금속복합 산화물의 총량에 대하여 0.5중량 %이었다	After dissolving an aqueous solution containing NH_4F (Aldrich) in an aqueous solution containing aluminum salt, the mixture was stirred for 10 minutes or more to prepare a uniform mixed solution. The obtained mixed solution was spray coated with the $\text{Li}_i.\text{sNiO.zCoo.iMno.vOs}$ prepared above, and then heat-treated at 400 ° C. for 5 hours under an inert atmosphere. The coating layer coated on the positive electrode active material obtained by the manufacturing method was 10nm in thickness, the content of the coating layer was 0.5% by weight relative to the total amount of the lithium metal composite oxide.
<93>	<93>
<94> 리튬 이차전지의 제조	<94> Preparation of a Reflow Secondary Battery

<95> 상기 제조된 양극 활물질의 평균입자 크기 입경이 25/인가 되도록 분급하고— 상기 양극 활물질 90 중량 %, 도전재로 아세틸렌 블랙 5 중량 %, 바인더로 폴리비닐 리덴 플루오라이드 (PVdF) 5 중량 %를 메틸피롤리돈 (NMP, N-Methyl-2-pyrrolidone)에 용해시켜, 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 20μm의 알루미늄 포일 (foil)에 도포하여 건조 후 프레스로 압밀화시킨 뒤, 진공에서 120°C로 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 혼합용액을 사용하였다. 전해액을 분리막에 함침시킨 후, 이 분리막¹을 작용극과 상대극사이에 끼운 후 케이스 (모델명 CR2032, SUS사)를 사용하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 실시예 2	The average particle size of the prepared positive electrode active material is classified so that the particle size is 25 / in 90 90% by weight of the positive electrode active material, 5% by weight of acetylene black as a conductive material, 5% by weight polyvinylidene fluoride (PVdF) as a binder % Was dissolved in methylpyrrolidone (NMP, N-Methyl-2-pyrrolidone) to prepare a slurry. The slurry was applied to an aluminum foil having a thickness of 20 mm 3 and dried to condense with a press, and then dried in vacuum at 120 ° C. for 16 hours to prepare an electrode with a disc of 16 mm in diameter. Lithium metal foil punched to 16 mm in diameter was used as the counter electrode, and a PP film was used as the separator. 1M of electrolyte A mixed solution of ethylene carbonate (EC) / dimethyl ether (DME) 1: 1 v / v of LiPF₆ was used. Was impregnated with the electrolytic solution in the separation membrane, the separation by inserting a mixer ¹ between the working electrode and the counter electrode was a lithium secondary battery using a casing (model CR2032, SUS, Inc.). Example 2
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. 비교예 1	A positive electrode active material and a secondary battery including the same were prepared in the same manner as in Example 1, except that the content of the coating layer was 1.0 wt% based on the total amount of the lithium metal composite oxide. Comparative Example 1
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}Coo.₁Mno.₇₀2 을 제조하였으며, 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다. 비교예 2	Example 1 except for the step of dissolving a lithium metal composite oxide, an aqueous solution containing NH₄ F (Aldrich) in an aqueous solution containing an aluminum salt, stirred for 10 minutes or more and coated with a uniform mixed solution, Using the same method as in Li_{1.3} Ni_{0.2} Coo.₁ Mno.₇₀ 2 was prepared, and a secondary battery including the same was prepared. Comparative Example 2
코팅된 리튬 금속 복합산화물을 35CTC로 열처리 하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여, 양극 활물질 및 그를 포함하는 이차전지를 제조하였다. 비교예 3	A positive electrode active material and a secondary battery including the same were prepared by the same method as Example 1, except that the coated lithium metal composite oxide was heat treated with 35 CTC. Comparative Example 3
초팅된 리튬 금속 복합산화물을 40C C로 열처리 하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여, 양극 활물질 및 그를 포함하는 이차전지를 제조하였다. 비교예 4	A positive active material and a secondary battery including the same were manufactured by the same method as Example 1, except that the coated lithium metal composite oxide was heat-treated at 40C C. Comparative Example 4

코팅된 리튬 금속 복합산화물을 350°C로 열처리 하는 것을 제외하고 , 상기 실시예 2와 동일한 방법을 사용하여, 양극 활물질 및 그를 포함하는 이차전지를 제조하였다. 비교예 5	Except for heat-treating the coated lithium metal composite oxide at 350 ° C., using the same method as in Example 2, a positive electrode active material and a secondary battery comprising the same was prepared. Comparative Example 5
코팅된 리튬 금속 복합산화물을 40CTC로 열처리 하는 것을 제외하고, 상기 실시예 2와 동일한 방법을 사용하여 , 양극 활물질 및 그를 포함하는 이차전지를 제조하였다.	Except for the heat treatment of the coated lithium metal composite oxide with 40CTC, Using the same method as in Example 2, a cathode active material and a secondary battery including the same were prepared.
<114>	<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 나타 내었다.	The experimental conditions of Examples 1 and 2 and Comparative Examples 1 to 5, the content (% by weight) of the coating layer relative to the type of fluorine compound contained in the coating layer and the total amount of cores are shown in Table 1 below.
<116> 【표 1】	<116> [Table 1]
불소 화합물 코팅층의 함량 코팅 후	After coating the content of the fluorine compound coating layer
(중량 %) 열처리 온도	(Weight%) heat treatment temperature
(°C)	(° C)
실시예 1 A1F ₃ 0.5 400 °C	Example 1 A1F ₃ 0.5 400 ° C
실시예 2 A1F ₃ 1.0 400 °C	Example 2 A1F ₃ 1.0 400 ° C
비교예 1 N 0.0 N	Comparative Example 1 N 0.0 N
비교예 2 AIF ₃ 0.5 350 °C	Comparative Example 2 AIF ₃ 0.5 350 ° C
비교예 3 AIF ₃ 0.5 450 °C	Comparative Example 3 AIF ₃ 0.5 450 ° C
비교예 4 AIF ₃ 1.0 350 °C	Comparative Example 4 AIF ₃ 1.0 350 ° C
비교예 5 AIF ₃ 1.0 450 °C	Comparative Example 5 AIF ₃ 1.0 450 ° C
<117>	<117>
<118> 실험예	<118> Experimental Example

<119> SEM촬영 및 EDS 분석	<119> SEM and EDS Analysis
<120> JSM-7000F(Je 사) 이용하여 실시예 1 및 비교예 2에서 제조된 공침 전구체 의 SEM사진을 촬영하고 , 양극 활물질의 표면에 분포하는 금속 (Mn, Co, Ni, Al, F) 의 분산도를 측정하기 위하여 , EDS (Energy dispersive spectroscopy, Oxford) 분석 을 실시하여 , 그 결과를 도 2 및 도 3에 도시하였다.	SEM images of the coprecipitation precursors prepared in Example 1 and Comparative Example 2 were taken using JSM-7000F (Je), and metals (Mn, Co, Ni, Al, F) distributed on the surface of the positive electrode active material. In order to measure the degree of dispersion, EDS (Energy dispersive spectroscopy, Oxford) analysis was performed, and the results are shown in FIGS. 2 and 3.
<121> 도 2 및 도 3에 도시된 양극 활물질은 리튬 금속복합 산화물을 코어로 포함 하고, 표면에는 불소 화합물을 함유하는 코팅층을 가진다. 도 2와 도 3을 비교할 때, 실시예 1에서 제조된 양극 활물질은 비교예 1에서 제조된 양극 활물질에 비하여 A1 및 F의 원소의 분포도가 더욱 균일한 것을 알 수 있다. 이로부터 실시예 1의 제조방법에 의하는 경우에 , 불소 화합물을 포함하는 코팅층이 더욱 균일하게 코팅 될 수 있음을 알 수 있다.	2 and 3 have a coating layer containing a lithium metal composite oxide as a core and a fluorine compound on its surface. 2 and 3, it can be seen that the positive electrode active material prepared in Example 1 has a more uniform distribution of elements of A1 and F than the positive electrode active material prepared in Comparative Example 1. From this, in the case of the manufacturing method of Example 1, it can be seen that the coating layer containing the fluorine compound can be more uniformly coated.
:122>	: 122>
<123> 저지 용량 평가	<123> Jersey Capacity Assessment
<124> 실시예 1 , 실시예 2 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지를 25℃ 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 방 전을 행했을 때의 전지 용량을 구하였다.	After charging the lithium secondary batteries prepared in Examples 1, 2 and Comparative Examples 1 to 5 to 4.6V at a constant current of 25mA / g under a 25 ° C environment, a constant voltage of 4.6V After charging to 2.5mA / g, the battery capacity when discharged to 2.0V at a constant current of 25mA / g was obtained.
<125>	<125>
<126> 사이클 특성 평가	<126> Cycle Characteristic Evaluation

<127> 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지를 30회 충방전 반복하였다. 구체적으로, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지를, 60°C 환경 하에서, 25mA/g의 정전류로 전압값이 4.6V가 되기 까지 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 30 사이클 반복하고, 용량 유지율을 평가하였다. 용량 유지율은 하기 식으로 산출하였다.	The lithium secondary batteries prepared in Examples 1 and 2 and Comparative Examples 1 to 5 were repeated 30 times of layer discharge. Specifically, the lithium secondary batteries prepared in Examples 1, 2 and Comparative Examples 1 to 5 are charged under a constant current of 25 mA / g until the voltage value becomes 4.6 V under a 60 ° C environment, and then The battery is charged at a constant voltage of 4.6 V until the current value reaches 5 mA / g, and then discharged at a constant current of 25 mA / g until the voltage value reaches 2.0 V. This cycle was repeated between 1, 30 cycles of this cycle, and the capacity retention rate was evaluated. The capacity retention rate was calculated by the following formula.
<128> 용량 유지율 (%) = 30사이클의 용량 / 1사이클의 용량 X 100	Capacity retention rate (%) = 30 cycles capacity / 1 cycle capacity X 100
<129> 상기 실험을 통하여, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 리튬 이차전지에 대한 방전 용량 및 30 사이클 용량 유지율을 하기 표에 나타내었다.	Through the above experiments, the discharge capacity and the retention rate of 30 cycles for the lithium secondary batteries prepared in Examples 1, 2 and Comparative Examples 1 to 5 are shown in the following table.
<130> 【표 2】	<130> [Table 2]
25°C에서 60⁰(: 에서 ,	At 25 ° C 60⁰ (: In,
초기 방전용량 30사이클	Initial discharge capacity 30 cycles
(raAhg 용량 유지율 (W	(raAhg capacity retention rate (W
실시예 1 234 90.4	Example 1 234 90.4
실시예 2 226 90.2	Example 2 226 90.2
비교예 1 240 81.7	Comparative Example 1 240 81.7
비교예 2 231 85.8	Comparative Example 2 231 85.8
비교예 3 238 84.1	Comparative Example 3 238 84.1
비교예 4 215 86.4	Comparative Example 4 215 86.4
비교예 5 224 85.4	Comparative Example 5 224 85.4

상기 표 2에서 알 수 있듯이, 실시예 1 및 2의 경우 초기 방전 용량이	As can be seen in Table 2, in Examples 1 and 2, the initial discharge capacity is
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 240^{^^}으로 높았으나, 30 사이클 후의 용량은 초기 방전 용량은	220mAhg⁻¹ was higher than ¹, and even after 30 cycles, the capacity retention ratio was all significantly higher than 90%. In contrast, the positive electrode active material of Comparative Example 1 without the coating layer had a high initial discharge capacity of 240^{^^}, 30 The capacity after the cycle is the initial discharge capacity
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 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 에서 제조된 양극 활물질의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. <132> 상기 표 2에 나타난 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 때문 인 것으로, 코팅층이 코어에 균일하게 피복되면 리튬-리치 층상계 금속 복합산화물 과 전해액 간의 부반응이 방지되어 사이클 특성이 향상된다.	Very low as 81.7% was confirmed. From this, it can be seen that the cathode active material including the lithium-rich metal complex oxide coated with a fluorine compound has improved life characteristics. 5 is a graph showing the cycle characteristics of the positive electrode active material prepared in Example 1, Comparative Example 1 and Comparative Example 2. As shown in Table 2, the positive electrode active materials prepared in Examples 1 and 2 were excellent in cycle characteristics compared to the positive electrode active materials prepared in Comparative Examples 2 to 5. In Example 1 and Example 2, the capacity retention was 90% or more, whereas Comparative Examples 2 to 5 had a capacity retention of only about 81 to 85%. This is because, according to the manufacturing method of the present application, the fluorine compound is uniformly distributed in the lithium metal composite oxide core. When the coating layer is uniformly coated on the core, side reaction between the lithium-rich layered metal composite oxide and the electrolyte solution is prevented. Cycle characteristics are improved.
<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.	On the other hand, the embodiments of the present invention disclosed in the specification and drawings are only presented as a specific example for clarity and are not intended to limit the scope of the present invention. It is apparent to those skilled in the art that other modifications based on the technical aspects of the present invention can be carried out in addition to the embodiments disclosed herein.

Legal events

Code	Title	Date	Country	Impact	Details
WWE	WIPO INFORMATION: ENTRY INTO NATIONAL PHASE	2014-03-26	WO	+	Ref Document Number 14347404 Country of Ref Document US
ENP	ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE	2014-03-26	WO		Ref Document Number 2014533190 Country of Ref Document JP Kind Code of Ref Document A
NENP	NON-ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE	2014-03-26	WO		Ref Country Code DE
REEP	REQUEST FOR ENTRY INTO THE EUROPEAN PHASE	2014-04-22	WO	+	Ref Document Number 2012834643 Country of Ref Document EP
WWE	WIPO INFORMATION: ENTRY INTO NATIONAL PHASE	2014-04-22	WO	+	Ref Document Number 2012834643 Country of Ref Document EP

Code	Title	Date	Country	Impact	Details
121	EP: THE EPO HAS BEEN INFORMED BY WIPO THAT EP WAS DESIGNATED IN THIS APPLICATION	2014-05-28	WO		Ref Document Number 12834643 Country of Ref Document EP Kind Code of Ref Document A2 Ref Country Code EP