

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 7월 6일 (06.07.2023)



(10) 국제공개번호
WO 2023/128578 A1

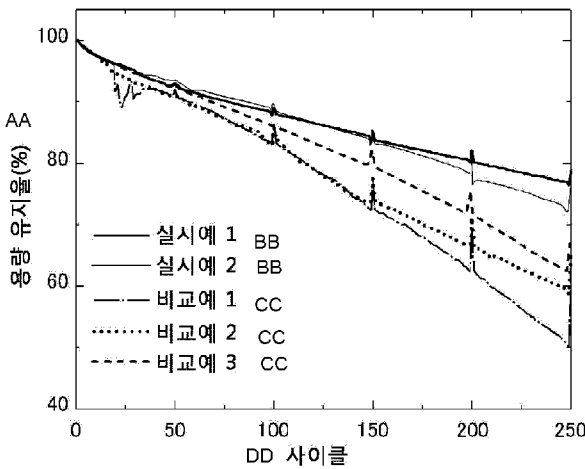
- (51) 국제특허분류: H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/021441
- (22) 국제출원일: 2022년 12월 27일 (27.12.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 2021-212769 2021년 12월 27일 (27.12.2021) JP
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 치하라쿠니코 (CHIHARA, Kuniko); 〒220-0011 카나가와현 요코하마시 니시구 다카시마 1-2-13, LG 요코하마 이노베이션 센터, Kanagawa (JP).
마츠바라케이코 (MATSUBARA, Keiko); 〒220-0011 카나가와현 요코하마시 니시구 다카시마 1-2-13, LG 요코하마 이노베이션 센터, Kanagawa (JP).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL, CATHODE ACTIVE MATERIAL SLURRY, CATHODE, LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND METHOD FOR PREPARING CATHODE ACTIVE MATERIAL

(54) 발명의 명칭: 양극 활물질, 양극 활물질 슬러리, 양극, 리튬 이온 이차전지 및 양극 활물질의 제조 방법



AA ... Capacity retention
BB ... Example
CC ... Comparative example
DD ... Cycle

(57) Abstract: Provided are: a cathode active material for a lithium ion secondary battery, having excellent capacity characteristics and electrode resistance characteristics; a cathode active material slurry; a cathode; a lithium ion secondary battery; and a method for preparing the cathode active material. The cathode active material according to the present invention comprises: a core comprising a lithium transition metal oxide; and a coating part for coating at least a part of the surface of the core, wherein the coating part contains magnesium and fluorine, and a peak appears at 48-50 eV in the Mg2p spectrum obtained by means of X-ray photoelectron spectroscopy.

(57) 요약서: 용량 특성 및 전극 저항 특성이 뛰어난 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질, 양극 활물질 슬러리, 양극, 리튬 이온 이차전지 및 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명에 따른 양극 활물질은, 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어와, 상기 코어의 표면을 적어도 부분적으로 피복하는 피복부를 포함하고, 피복부는 마그네슘 및 불소를 함유하고, X선 광전자 분광 분석에 의해 관측되는 Mg2p의 스펙트럼이 48 eV 이상 50 eV 이하에 피크를 갖는다.

WO 2023/128578 A1

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질, 양극 활물질 슬러리, 양극, 리튬 이온 이차전지 및 양극 활물질의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2021년 12월 27일에 출원된 일본특허출원 제2021-212769호에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명의 실시 형태는 양극 활물질, 양극 활물질 슬러리, 양극, 리튬 이온 이차전지 및 양극 활물질의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기의 기술 개발이 진행됨에 따라, 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격하게 증가하고 있다. 이와 같은 이차전지 가운데, 높은 에너지 밀도 및 전압을 갖고, 사이클 수명이 길며, 자기 방전율이 낮은 리튬 이온 이차전지가 시판되어 널리 사용되고 있다. 현재, 이와 같은 리튬 이온 이차전지의 고용량화를 도모하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [3] 리튬 이온 이차전지의 고용량화에 있어서, 예를 들면 불소계 재료를 원료로 한 피막을 전극 활물질의 표면에 형성하는 기술이 알려져 있다.

[4] [선행기술문헌]

[5] [특허문헌]

[6] 특허 문헌 1: 일본 특허공개 2018-063835호 공보

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 그러나, 이와 같은 피막을 형성하면, 전극 저항 특성이 충분히 얻어지지 않는 경우가 있다. 따라서, 뛰어난 용량 특성과 전극 저항 특성을 양립시키는 것이 요구되고 있다.
- [8] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 용량 특성 및 전극 저항 특성이 뛰어난 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질, 양극 활물질 슬러리, 양극, 리튬 이온 이차전지 및 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 형태에 의하면, 양극 활물질로서, 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어와, 코어의 표면을 적어도 부분적으로 피복하는 피복부를 포함하고, 피복부는 마그네슘 및 불소를 함유하고, X선 광전자 분광 분석에 의해 관측되는 Mg2p의 스펙트럼이 48 eV 이상 50 eV 이하에 피크를 갖는, 양극 활물질이 제공된다.
- [10] 본 명세서에서 '리튬 전이금속 산화물'이란, 리튬 및 전이금속을 함유하고, 전이금속-산소 결합을 갖는 화합물을 의미하며, 알루미늄 등의 전형 금속 원소나 요오드 등 산소 이외의 비금속 원소를 함유하는 것도 포함한다. '피복한다'란, 대상의 표면을 적어도 부분적으로 덮고 있는 것을 의미하고, 입자 표면에 화학

결합하고 있는 경우도, 화학 결합하지 않고 입자 표면을 물리적으로 덮는 경우도 포함한다. 예를 들면, 활물질 입자 표면의 X선 광전자 분광 분석(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)에서 마그네슘 및 불소에 유래하는 피크가 검출되면, '마그네슘 및 불소를 함유하는 피복부가 형성되어 있다'라고 할 수 있다.

- [11] 상기 형태에 따른 양극 활물질에 있어서, X선 광전자 분광 분석에 의해 관측되는 F1s의 스펙트럼은, 683 eV 이상 685 eV 이하에 피크를 가질 수 있다.
- [12] 상기 형태에 따른 양극 활물질에 있어서, 100 질량부의 리튬 전이금속 산화물에 대해, 마그네슘의 함유량은 0.02 질량부 이상 0.5 질량부 이하일 수 있다.
- [13] 상기 형태에 따른 양극 활물질에 있어서, 100 질량부의 리튬 전이금속 산화물에 대해, 불소의 함유량은 0.02 질량부 이상 0.5 질량부 이하일 수 있다.
- [14] 상기 형태에 따른 양극 활물질에 있어서, 피복부는 요오드를 함유할 수 있다.
- [15] 상기 형태에 따른 양극 활물질에 있어서, 피복부는 산화수가 +5 이상 +7 이하인 요오드를 함유할 수 있다.
- [16] 상기 형태에 따른 양극 활물질에 있어서, 100 질량부의 리튬 전이금속 산화물에 대해, 요오드의 함유량은 0.001 질량부~5 질량부일 수 있다.
- [17] 상기 형태에 따른 양극 활물질에 있어서, 리튬 전이금속 산화물은 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 < a \leq 1.05$, $x+y=1$, $0.4 \leq x \leq 1$, M은 Ni 이외의 1종 이상의 금속 원소이다)로 표시될 수 있다.
- [18] 본 발명의 다른 형태에 의하면, 상기 형태에 따른 양극 활물질을 포함하는, 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질 슬러리가 제공된다.
- [19] 본 발명의 다른 형태에 의하면, 상기 형태에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층이 집전체상에 형성된, 리튬 이온 이차전지용 양극이 제공된다.
- [20] 본 발명의 다른 형태에 의하면, 상기 형태에 따른 양극을 구비하는, 리튬 이온 이차전지가 제공된다.
- [21] 본 발명의 다른 형태에 의하면, 양극 활물질의 제조 방법으로서, 리튬 전이금속 산화물, 마그네슘 및 불소를 함유하는 혼합물을 조제하는 단계와, 혼합물을 소성하는 단계를 포함하고, 얻어진 양극 활물질의 X선 광전자 분광 분석에 의해 관측되는 Mg2p의 스펙트럼이 48 eV 이상 50 eV 이하에 피크를 갖는, 방법이 제공된다.
- [22] 상기 형태에 따른 양극 활물질의 제조 방법은, 혼합물을 150°C 이상 400°C 이하의 소성 온도에서 소성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [23] 상기 형태에 따른 양극 활물질의 제조 방법은, 혼합물의 원료로서 마그네슘 및 불소를 함유하는 재료를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 마그네슘 및 불소를 함유하는 재료는, 불화 마그네슘일 수 있다.
- [24] 상기 형태에 따른 양극 활물질의 제조 방법은, 혼합물의 원료로서 요오드를 함유하는 요오드 재료를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 혼합물은, 리튬 전이금속 산화물, 불소, 마그네슘 및 요오드를 함유할 수 있다. 본 명세서에서 '요오드 재료'란, 요오드를 함유하는 임의의 재료를 의미한다.

발명의 효과

- [25] 본 발명에 의하면, 용량 특성 및 전극 저항 특성이 뛰어난 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질, 양극 활물질 슬러리, 양극, 리튬 이온 이차전지 및 양극 활물질의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1~3의 양극 활물질의 XPS 스펙트럼의 일부를 나타낸다.
- [27] 도 2는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 양극 활물질의 XPS 스펙트럼의 일부를 나타낸다.
- [28] 도 3은 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 양극 활물질의 XPS 스펙트럼의 일부를 나타낸다.
- [29] 도 4는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1~3의 양극 활물질의 XPS 스펙트럼의 일부를 나타낸다.
- [30] 도 5는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 3에서 얻어진 각 코인셀 전지에 있어서, 하중에 대해 도전율을 플롯팅한 도면이다.
- [31] 도 6은 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 3에서 얻어진 각 코인셀 전지에 있어서, 하중에 대해 체적 저항율을 플롯팅한 도면이다.
- [32] 도 7은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1~3의 모노셀 전지에서의 1회차~250회차의 충방전 과정에서의 전지 용량 변화의 추이를 나타낸다.
- [33] 도 8은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1~3의 모노셀 전지에서의 1회차~300회차의 충방전 과정에서의 직류 저항 변화의 추이를 나타낸다.
- [34] 도 9는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1~3의 모노셀 전지에서의 1회차~300회차의 충방전 과정에서의 셀 체적 변화의 추이를 나타낸다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 이하, 본 발명의 실시 형태를 설명한다. 하지만, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [36] 리튬 이온 이차전지의 고용량화에 수반해 발생할 수 있는 전극 저항 특성의 문제에 대해, 니켈의 함유율이 높은 리튬 전이금속 산화물을 양극 재료로서 이용하는 리튬 이온 이차전지를 일례로 들어 설명한다.
- [37] 리튬 이온 이차전지의 양극 재료로서 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{O}_2$ 와 같은 리튬 니켈 코발트 망간 삼원계 양극 활물질에 있어서, 조성 중의 니켈량을 증가시킴으로써 고용량화를 도모할 수 있다는 것이 알려져 있다. 실제로 리튬 이온 이차전지의 고용량화는 항상 시장으로부터 요구되고 있어서, 종래 사용되어 온 LiCoO_2 를 대신해, 작동 전압 3.0V 내지 4.2V 범위에서 단위 질량당 용량이 큰 Ni 리치의 양극 활물질의 개발이 활발하게 추진되고 있다. 그러나, 리튬 니켈 코발트 망간 삼원계 양극 활물질에서는, Ni의 양이 증가함에 따라 고온시의 가스 발생이나 충전 상태에서의 안정성 저하 등의 문제가 발생해, 실제 전지로의 적용에서 큰

과제가 되고 있다.

- [38] 이와 같은 과제에 대해, 충전시의 안정성을 향상시키기 위해, 양극 활물질의 입자 표면에 절연성 피막을 형성하는 방법이 제안되고 있다. 한편, 가스 발생을 억제하는 수단의 보고에는 많지 않지만, 특허 문헌 1에는 Li 과잉계 층상 압연형의 양극 활물질의 표면에 불화물계 피막을 형성하는 것이 개시되어 있다. 그러나, Ni의 양이 많은 Ni 리치 양극 재료는, 표면의 이온 전도도나 전자 전도도의 영향을 받기 쉽다. 이 때문에, Ni를 많이 포함하는 양극 활물질은, 상기와 같은 피막 처리에 의한 저항 성분 증가의 영향을 크게 받게 된다. 이와 같이, 현재 사용중 혹은 개발중인 활물질에 있어서, 뛰어난 용량 특성 및 전극 저항 특성을 양립시키는 피막 기술은 매우 한정되어 있는 것이 현실이다.
- [39] 본 발명자들은, 리튬 이온 이차전지에 있어서, 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질을 이용할 때, 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어의 표면상에, 소정의 전자 상태의 마그네슘 및 불소를 함유하는 피복부를 형성함으로써, 뛰어난 용량 특성 및 전극 저항 특성을 겸비하는 리튬 이온 이차전지가 얻어진다는 것을 알아내, 본 발명의 완성에 이르렀다.
- [40] [양극 활물질]
- [41] 일 실시 형태에 의하면, 양극 활물질로서, 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어와, 코어의 표면을 적어도 부분적으로 피복하는 피복부를 포함하고, 피복부는 마그네슘 및 불소를 함유하고, X선 광전자 분광 분석에 의해 관측되는 Mg2p의 스펙트럼이 48 eV 이상 50 eV 이하에 피크를 갖는 양극 활물질이 제공된다. 바람직하게는, 양극 활물질은 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질이다.
- [42] 양극 활물질로는, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 리튬 전이금속 산화물, 마그네슘 및 불소를 함유하는 것을 이용할 수 있다. 양극 활물질은 코어 및 피복부로 형성되는 코어 셸 구조를 갖는 입자 형태일 수 있다. 피복부는 코어의 전체를 커버해도 되고, 코어의 외면의 일부만을 커버해도 된다. 피복부는 전체적으로 연결되어도 되고, 서로 떨어진 복수의 섬 형상 부분을 가져도 된다. 피복부는 단일 코어를 피복해도 되고, 둘 이상의 코어를 피복해도 된다.
- [43] (코어)
- [44] 양극 활물질의 코어는 리튬 전이금속 산화물을 포함한다. 예를 들면, 코어는 리튬 전이금속 산화물의 입자이다. 한편, 코어는, 리튬 전이금속 산화물 이외의 재료를 함유해도 된다. 코어의 형상은 특별히 한정되지 않고, 구형, 직육면체, 다각형 등 임의의 형상이라도 되고, 입자 형태도 한정되지 않는다. 예를 들면, 코어는 단일 입자로 형성되어도 되고, 일차 입자가 응집된 이차 입자 등의 응집체로 형성되어도 된다. 코어의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 0.01 μm 이상 30 μm 이하, 0.1 μm 이상 10 μm 이하 등이라도 된다.
- [45] 양극 활물질의 코어는, 예를 들면 니켈을 함유하는 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 바람직하게는 니켈의 함유율이 높은 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다. 여기에서, '니켈의 함유율이 높다'란, 전이금속의 총량을 기준으로 하여

50 몰% 이상의 니켈을 함유하는 것을 의미한다. 전술한 바와 같이 50 몰% 이상의 니켈을 함유하는 등의 고니켈의 리튬 전이금속 산화물은, 전극 저항의 증가를 억제하는 측면에서 바람직하다. 따라서, 본 실시 형태에 따른 양극 활물질을 사용해 전극 저항 특성을 향상시킴으로써(즉, 피복부에 의한 저항 증가를 억제함으로써), 리튬 이온 이차전지의 고용량화와 전극 저항 특성 개선의 양립을 도모할 수 있게 된다. 예를 들면, 코어는, 전이금속의 총량을 기준으로 하여 60 몰% 이상, 70 몰% 이상, 80 몰% 이상 또는 90 몰% 이상의 니켈을 함유하는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.

[46] (리튬 전이금속 산화물)

[47] 리튬 전이금속 산화물의 예로는, 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMn_2O_4 등); 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등); 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등); 리튬-동계 산화물(예를 들면, Li_2CuO_2 등); 리튬-바나듐계 산화물(예를 들면, LiV_3O_8 등); 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_2(0 < z < 1)$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4(0 < z < 2)$ 등); 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2(0 < y < 1)$ 등); 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_2(0 < z < 1)$, $\text{LiMn}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_4(0 < y < 2)$ 등); 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2(0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x+y+z=1)$, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_4(0 < x < 2, 0 < y < 2, 0 < z < 2, x+y+z=2)$ 등); 리튬-니켈-코발트-금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_w)\text{O}_2$ (M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 1, x+y+z+w=1$) 등); Li 과잉 고용체 양극(예를 들면, $p\text{Li}_2\text{MnO}_3 - (1-p)\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2(0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x+y+z=1, 0 < p < 1)$); 이들 화합물 중의 전이금속 원소가 부분적으로 다른 1종 또는 2종 이상의 금속 원소로 치환된 화합물 등을 들 수 있다. 양극 활물질층은 이들 중 어느 1개 또는 2개 이상의 화합물을 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[48] 특히, 전지의 고용량화에 효과적인 니켈의 함유율이 높은 리튬 전이금속 산화물의 예로서, $\text{Li}_a\text{NiO}_2(0.5 \leq a \leq 1.5)$; $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2(0.5 \leq a \leq 1.5, 0.5 \leq x < 1, 0 < y < 0.5, 0 < z < 0.5, x+y+z=1)$; $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2(0.7 \leq x < 1, 0 < y < 0.3, 0 < z < 0.3, x+y+z=1)$; $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2(0.8 \leq x < 1, 0 < y < 0.2, 0 < z < 0.2, x+y+z=1)$; $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2(0.9 \leq x < 1, 0 < y < 0.1, 0 < z < 0.1, x+y+z=1)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2(0.5 \leq a \leq 1.5, 0 < y \leq 0.5)$; $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-z}\text{Mn}_z\text{O}_2(0.5 \leq a \leq 1.5, 0 < z \leq 0.5)$; $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_4(0.5 \leq a \leq 1.5, 1 \leq x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 1, x+y+z=2)$; $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_w)\text{O}_2$ (M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg, Mo, Zr, Zn, Ga 및 In으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소이며, $0.5 \leq a \leq 1.5, 0.5 \leq x < 1, 0 < y < 0.5, 0 < w < 0.5, x+y+w=1)$; $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_w)\text{O}_2$ (M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg, Mo, Zr, Zn, Ga 및 In으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소이며, $0.5 \leq a \leq 1.5, 0.5 \leq x < 1, 0 < y < 0.5, 0 < z < 0.5, 0 < w < 0.5, x+y+z+w=1)$; 이들 화합물 중의 전이금속 원자가 적어도 부분적으로 다른 1종 또는 2종 이상의 금속

원소(예를 들면, Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg, Mo, Zr, Zn, Ga 및 In 중 1종 또는 2종 이상)로 치환된 화합물; 이들 화합물 중의 산소 원자가 부분적으로 다른 1종 또는 2종 이상의 비금속 원소(예를 들면, P, F, S 및 N 중 1종 또는 2종 이상)로 치환된 화합물 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 리튬 전이금속 산화물은, $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (M은 Ni 이외의 1종 이상의 금속 원소이고, 예를 들면 Al, Fe, Co, Mn, V, Cr, Ti, Ta, Mg, Mo, Zr, Zn, Ga 및 In으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소이며, $0 < a \leq 1.05$, $x+y=1$)로 표시되고, x의 값은, 예를 들면 0.3 이상, 0.4 이상, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상 및 0.9 이상이면 되고, 예를 들면 1 이하, 0.9 이하, 0.8 이하, 0.7 이하, 0.6 이하 또는 0.5 이하이면 된다. 양극 활물질은 이들 중 1개 또는 2개 이상을 포함할 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 같은 입자 내에서도, 내부와 표층에서 치환된 농도에 분포가 있어도 된다. 또한, 입자의 표면에 피복된 것이라도 된다. 예를 들면, 금속 산화물, 리튬 전이금속 산화물, 폴리머 등으로 피복된 표면 등을 들 수 있지만, 이것으로 한정되는 것은 아니다.

[49] 특히, 전지의 용량 특성 및 안정성 향상의 측면에서, Li_aNiO_2 , $\text{Li}_a(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ($y+z=0.5$), $\text{Li}_a(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ($y+z=0.4$), $\text{Li}_a(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ($y+z=0.3$), $\text{Li}_a(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ ($y+z=0.2$), $\text{Li}_a(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w)\text{O}_2$ ($y+z+w=0.2$), $\text{Li}_a(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($y+z=0.15$), $\text{Li}_a(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w)\text{O}_2$ ($y+z+w=0.15$), $\text{Li}_a(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($y+z=0.1$), $\text{Li}_a(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w)\text{O}_2$ ($y+z+w=0.1$), $\text{Li}_a(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ($y+z=0.1$), $\text{Li}_a(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w)\text{O}_2$ ($y+z+w=0.05$) 등이 바람직하다. 여기에서, a의 값은 모두, 예를 들면 $0.5 \leq a \leq 1.5$ 이며, 바람직하게는 $1.0 \leq a \leq 1.5$ 일 수 있다.

[50] 보다 구체적으로는, LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.02})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.02})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.02})\text{O}_2$ 등이 바람직하다.

[51] (피복부)

[52] 양극 활물질의 피복부는, 코어 표면의 일부 또는 전부를 피복한다. 피복부는 마그네슘 및 불소를 함유한다. 피복부는 리튬 전이금속 산화물, 마그네슘 및 불소를 함유하는 혼합물을 소성함으로써 얻어진다. 예를 들면, 피복부는, 리튬 전이금속 산화물을 함유하는 제1 재료와, 마그네슘 및 불소를 함유하는 제2 재료를 혼합해 소성함으로써 얻을 수 있다. 양극 활물질 중의 피복부는, 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어로부터 독립해 존재해도 되지만, 적어도 부분적으로 코어를 형성하는 리튬 전이금속 산화물의 입자 표면에 화학적 또는 물리적으로 결합되어 있어도 된다. 피복부는 적어도 부분적으로 리튬 전이금속 산화물의 입자와 접촉하고 있는 것이 바람직하다. 피복부는 적어도 부분적으로 리튬 전이금속 산화물의 구조중에 포함되어도 된다. 한편, 피복부의 재료는, 화합물로서 독립적인 화학종으로 한정되지 않고, 이온, 원자, 원자단(atomic group) 등 임의의 화학종이라도 무방하다. 피복부의 두께는, 특별히 한정되지

않지만, 완전히 피복되는 경우나 피막층이 두꺼운 경우에는 코어 표면의 전기 전도성이 저해되기 때문에, 0.1nm 이상 10nm 이하의 두께가 바람직하고, 3nm 이상 5nm 이하의 두께가 더 바람직하다. 또한, 전기 전도성의 저하를 억제하기 위해서는, 입자 사이를 전기적으로 연결하는 도전재(예를 들면, 카본나노튜브 등)를 이용하는 것도 효과적이다.

[53] 양극 활물질 중의 피복부의 함유량은, 예를 들면 0.001 질량% 이상 10.0 질량% 이하이고, 바람직하게는 0.01 질량% 이상 1.0 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.02 질량% 이상 0.5 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 0.05 질량% 이상 0.2 질량% 이하이다. 피복부의 함유량이 0.001 질량% 이상이면, 전지의 사이클 특성이나 전극 저항 특성의 개선이 기대된다.

[54] (마그네슘 성분)

[55] 소성 후의 양극 활물질 중의 피복부는 마그네슘을 포함한다. 피복부에 포함되는 마그네슘 화합물로는, 수산화 마그네슘, 산화 마그네슘, 요오드화 마그네슘 등을 들 수 있다. 피복부에 포함되는 마그네슘은, 리튬 전이금속 산화물의 구성 원소(리튬, 전이금속, 산소 등)나 요오드와 결합하고 있어도 된다.

[56] 양극 활물질에 있어서, 100 질량부의 리튬 전이금속 산화물에 대한 마그네슘의 함유량은, 예를 들면 0.02 질량부 이상 0.5 질량부 이하이다. 마그네슘의 함유량이 0.02 질량부 이상이면, 코어의 피복이 충분히 행해져, 전지의 전극 저항 특성이나 사이클 특성의 개선이 기대된다. 마그네슘의 함유량이 0.5 질량부 이하이면, 과잉 피복에 의한 전극 저항의 증가가 억제될 것으로 생각된다. 100 질량부의 리튬 전이금속 산화물에 대한 마그네슘의 함유량은, 바람직하게는 0.03 질량부 이상 0.4 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.04 질량부 이상 0.3 질량부 이하이고, 더 바람직하게는 0.05 질량부 이상 0.2 질량부 이하이다.

[57] (불소 성분)

[58] 소성 후의 양극 활물질 중의 피복부는 불소를 포함한다. 예를 들면, 피복부에 포함되는 불소 화합물로는, 불화 리튬, 불화 니켈 등을 들 수 있다. 피복부에 포함되는 불소는, 리튬 전이금속 산화물의 구성 원소(리튬, 전이금속, 산소 등)나 요오드와 결합하고 있어도 된다. 예를 들면, 피복부는 리튬 전이금속 산화물의 금속 이온과 결합한 불화물 이온을 포함해도 된다. 예를 들면, 피복부는 리튬 전이금속 산화물에 포함되는 금속 양이온과 불화물 이온의 결합을 포함할 수 있다.

[59] 양극 활물질에 있어서, 100 질량부의 리튬 전이금속 산화물에 대한 불소의 함유량은, 예를 들면 0.02 질량부 이상 0.5 질량부 이하이다. 불소의 함유량이 0.02 질량부 이상이면, 코어의 피복이 충분히 행해져, 전지의 전극 저항 특성이나 사이클 특성의 개선이 기대된다. 불소의 함유량이 0.5 질량부 이하이면, 과잉 피복에 의한 전극 저항의 증가가 억제될 것으로 생각된다. 100 질량부의 리튬 전이금속 산화물에 대한 불소의 함유량은, 바람직하게는 0.03 질량부 이상 0.4 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.04 질량부 이상 0.3 질량부 이하이고, 더

바람직하게는 0.05 질량부 이상 0.2 질량부 이하이다.

[60] (요오드 성분)

[61] 피복부는 요오드를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 소성 후의 양극 활물질의 피복부는 양의 산화수를 갖는 요오드를 함유한다. 피복부는, 예를 들면 +1 이상 +7 이하의 산화수를 갖는 요오드를 함유하고, 바람직하게는 +2 이상 +7 이하의 산화수를 갖는 요오드를 함유하고, 보다 바람직하게는 +5 이상 +7 이하의 산화수를 갖는 요오드를 함유하고, 더 바람직하게는 +7의 산화수를 갖는 요오드를 함유한다. 양의 산화수를 갖는 요오드는 강한 산화력을 갖는 것이 많다. 예를 들면, 양의 산화수를 갖는 요오드 화합물로는, 요오드산(HIO_3), 메타과요오드산(HIO_4), 오르토과요오드산(H_5IO_6) 등의 요오드의 옥소산; 요오드산 리튬(LiIO_3), 요오드산 나트륨(NaIO_3), 요오드산 칼륨(KIO_3), 요오드산 암모늄(NH_4IO_3), 과요오드산 리튬(LiIO_4), 과요오드산 나트륨(NaIO_4), 과요오드산 칼륨(KIO_4) 등의 요오드의 옥소산염; 산화 요오드(IV)(I_2O_4), 산화 요오드(V)(I_2O_5), 산화 요오드(IV, V)(I_4O_9) 등의 요오드 산화물을 들 수 있다. 피복부는 과요오드산 이온 또는 과요오드산 수소 이온을 포함해도 된다. 과요오드산 이온으로는 메타과요오드산 이온 IO_4^- , 오르토과요오드산 이온 IO_6^{5-} 등을 들 수 있고, 과요오드산 수소 이온으로는 HIO_4 , $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$, $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$, H_4IO_6^- 등을 들 수 있다. 또한, 피복부에 함유되는 요오드는, 리튬 전이금속 산화물의 구성 원소(리튬, 전이금속, 산소 등)나 요오드와 결합되어 있어도 된다. 예를 들면, 피복부는, 리튬 전이금속 산화물의 금속 이온과 결합된 요오드산 이온 IO_3^- 또는 과요오드산 이온을 포함해도 된다. 예를 들면, 피복부는, 리튬 전이금속 산화물 등의 금속 양이온과 과요오드산 이온의 결합을 포함하고, 예를 들면 금속 양이온과 과요오드산 이온 IO_4^- 의 결합을 포함할 수 있다.

[62] 양극 활물질에 있어서, 100 질량부의 리튬 전이금속 산화물에 대한 요오드의 함유량은, 예를 들면 0.001 질량부~5 질량부이다. 요오드의 함유량이 0.001 질량부 이상이면, 전지의 전극 저항 특성이나 사이클 특성의 개선이 기대된다. 요오드의 함유량이 5 질량부 이하이면, 과잉 피복에 의한 부반응이 억제될 것으로 생각된다. 100 질량부의 리튬 전이금속 산화물에 대한 요오드의 함유량은, 바람직하게는 0.005 질량부 이상 2 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.01 질량부 이상 1 질량부 이하이고, 더 바람직하게는 0.05 질량부 이상 0.5 질량부 이하이다.

[63] (양극 활물질의 XPS 스펙트럼)

[64] 양극 활물질의 X선 광전자 분광 분석(XPS)에 의해 관측되는 스펙트럼은, 마그네슘의 $\text{Mg}2p$ 전자에 유래하는 피크를 갖는다. $-(\text{CH}_2)_n-$ 유래의 $\text{C}1s$ 피크탑의 에너지를 284.6 eV로 하여 대전 보정을 실시한 경우, $\text{Mg}2p$ 의 스펙트럼은 48 eV 이상 50 eV 이하에 피크를 갖는다. 피크의 위치는, 바람직하게는 48.5 eV 이상 49.8 eV 이하이고, 보다 바람직하게는 49.0 eV 이상 49.5 eV 이하이다. 여기에서, '피크의 위치'란 피크의 극대치의 위치(에너지)를 의미한다.

- [65] 양극 활물질의 X선 광전자 분광 분석(XPS)에 의해 관측되는 스펙트럼은, 불소의 F1s 전자에 유래하는 피크를 갖는다. ...-(CH₂)_n- 유래의 C1s 피크탑의 에너지를 284.6 eV로 하여 대전 보정을 실시한 경우, 불소의 F1s 전자의 스펙트럼은, 예를 들면 683 eV 이상 685 eV 이하에 피크를 갖는다. 피크의 위치는, 바람직하게는 683.5 eV 이상 684.8 eV 이하이고, 보다 바람직하게는 684 eV 이상 684.5 eV 이하이다.
- [66] 양극 활물질의 X선 광전자 분광 분석(XPS)에 의해 관측되는 스펙트럼은, 요오드의 I3d_{5/2} 전자에 유래하는 피크를 갖는다. -(CH₂)_n- 유래의 C1s 피크탑의 에너지를 284.6 eV로 하여 대전 보정을 실시한 경우, I3d_{5/2}의 스펙트럼은, 예를 들면 622 eV 이상 626 eV 이하에 피크를 갖는다. 피크의 위치는, 바람직하게는 623 eV 이상 625 eV 이하이고, 보다 바람직하게는 623.5 eV 이상 624.5 eV 이하이다. 이 피크는 양의 산화수를 갖는 요오드에 유래하는 것이다. 이 피크는, 예를 들면 +1 이상 +7 이하의 산화수를 갖는 요오드에 유래하고, 바람직하게는 +3 이상 +7 이하의 산화수를 갖는 요오드에 유래하고, 보다 바람직하게는 +5 이상 +7 이하의 산화수를 갖는 요오드에 유래하고, 더 바람직하게는 +7의 산화수를 갖는 요오드에 유래한다.
- [67] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 X선 광전자 분광 분석에는 Quantera SXM(Ulvac-PHI)와 같은 측정 장비가 사용될 수 있다.
- [68] 피복부는 이하와 같은 메커니즘에 의해, 전지의 용량 특성 및 전극 저항 특성을 개선하고, 사이클 열화를 억제할 수 있는 것으로 추측된다. 단, 이하는 단순히 발명의 이해를 보조하기 위한 예시적인 추측이며, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [69] 리튬 전이금속 산화물, 마그네슘 및 불소가 혼합되어 소성되면, 상세는 명확하지 않지만, 마그네슘 및 불소가 리튬 전이금속 산화물상에서 각각 또는 협업해 화학반응을 일으켜, 마그네슘 및/또는 불소를 함유하는 피복부를 형성한다고 생각된다.
- [70] 생성된 피복부는, 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어의 표면을 적어도 부분적으로 피복하는 것으로 생각된다. 이 피복부가 리튬 전이금속 산화물과 전해액의 화학반응을 억제함으로써 부반응 생성물의 형성을 억제할 수 있으므로, 충방전을 반복함에 따라 양극 활물질상에 부반응 생성물이 형성되어 전지 반응이 저해되거나 전지의 전기 저항이 상승하는 등의 악영향을 억제할 수 있는 것으로 추측된다.
- [71] 또한, 불소의 첨가에 의해 리튬 전이금속 산화물의 산소가 불소로 치환된 경우에는, 양극 활물질과 전해액의 반응성 저하가 기대된다. 불소가 리튬과 반응해 불화 리튬(SEI 피막을 형성하는 성분으로 알려져 있다)을 형성한 경우에는, 입자 표면을 보호하는 작용에 의해 전해액과의 반응성 저하가 기대된다. 또한, 불화 리튬 피막은, 산화물 피막 등에 비해 리튬의 삽입 및 이탈을 저해하기 어려울 것으로 생각된다. 이와 같은 불소에 의한 산소 치환이나 불화

리튬의 형성은, 충방전 사이클을 반복함에 따라 일어날 수 있다. 이와 같이 전해액과의 부반응이 억제됨으로써, 가스의 발생도 억제될 수 있는 것으로 생각된다.

- [72] 후술하는 실시예에서 설명하지만, 마그네슘 및 불소를 첨가해 소성한 양극 활물질에서는, 전극 저항의 증가가 억제되는 경향이 확인되었다. 이와 같은 마그네슘 및 불소의 작용에 의해, 피복부에 의한 전지 성능의 향상 및 안정화의 효과를 실현하면서, 피복부에 의한 전극 저항의 증가를 억제할 수 있다. 한편, 마그네슘을 함유하는 피막과 불소를 함유하는 피막이 개별적으로 형성되어 독립적으로 기능하고 있는지, 마그네슘과 불소의 사이에 어떠한 상호작용이 있는지는 확실하지 않다.
- [73] 특히, 니켈의 함유율이 높은 리튬 전이금속 산화물은, 전극 저항이 증가하면 그 영향을 크게 받는 경향이 있다. 이 때문에, 리튬 코발트 산화물 등에서는 효과적으로 기능한다는 보고예가 있는 불화물계 피막도, 고니켈계 리튬 전이금속 산화물에서는 전극 저항의 증가에 의해 충분한 전지 성능을 얻을 수 없는 경우가 있다. 이 점에서, 상기와 같이 마그네슘 및 불소를 함유하는 피복부를 형성함으로써, 전극 저항의 영향을 받기 쉬운 고니켈의 리튬 전이금속 산화물을 사용하는 경우에도, 용량 특성과 전극 저항 특성을 양립시킬 수 있다. 일반적으로 고니켈의 리튬 전이금속 산화물을 사용한 전지는 용량이 커지는 경향이 있으므로, 전지의 고용량화 측면에서도 유리하다.
- [74] 또한, 후술하는 실시예에서 설명하는 바와 같이, 불화 마그네슘에 추가로 요오드를 첨가함으로써, 보다 긴 충방전 사이클에 걸쳐 방전 용량이 유지될 뿐만 아니라, 충방전 사이클을 반복했을 때의 직선 저항의 증가가 억제되는 것이 확인되었다. 요오드를 첨가한 경우에 형성되는 피복부는, 전술한 바와 같이 양의 산화수를 갖고 전자 흡인력이 강한 요오드를 함유할 수 있다. 과거의 지견에 의하면, 고체 전해질에 LiI를 혼합함으로써, 전기 음성도가 높은 I에 전자가 끌어당겨져 Li 이온 전도성이 향상되는 것이 알려져 있다. 이들로부터, 충전 과정에서 피복부에 의해 Li 전도성이 향상되어 양극 활물질의 산화 환원 반응이 촉진되는 것으로 추측된다. 그 결과, 충전 과정에서 생기는 전해액의 분해와 같은 부반응이 억제되어 양극측의 전극 저항의 상승이 억제되고, 결과적으로 안정된 장기 사이클을 가져오는 것으로 추측된다.
- [75] [양극 활물질의 제조 방법]
- [76] 일 실시 형태에 의하면, 양극 활물질의 제조 방법으로서, 리튬 전이금속 산화물, 마그네슘 및 불소를 함유하는 혼합물을 조제하는 단계와, 혼합물을 소성하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조 방법이 제공된다. 얻어진 양극 활물질의 X선 광전자 분광 분석에 의해 관측되는 Mg2p의 스펙트럼이 48 eV 이상 50 eV 이하에 피크를 갖는다.
- [77] (1) 혼합
- [78] 혼합 프로세스에서는, 적어도 1종 이상의 리튬 전이금속 산화물, 마그네슘 및

불소를 함유하는 혼합물을 조제한다. 이하, 얻어진 혼합물을 '소성전 혼합물'이라고도 한다. 예를 들면, 혼합 프로세스에서는, 리튬 전이금속 산화물, 마그네슘원(源) 및 불소원(源)을 모두 고체 상태에서 혼합할 수 있다. 예를 들면, 분말상의 리튬 전이금속 산화물, 마그네슘원 및 불소원을 혼합함으로써 분말상의 혼합물을 얻을 수 있다. 원료를 고체 상태로 혼합함으로써 혼합 프로세스를 간편하게 실시할 수 있어, 비용도 삭감되고 대량생산에 적합하다. 한편, 마그네슘원 및 불소원은 공통의 재료라도 된다. 구체적인 혼합 방법은 특별히 한정되지 않고, 기존의 임의의 방법으로 실시할 수 있다. 혼합 방법의 예로는, 수동 혼합, 유발(수동 또는 자동), 볼 밀, 유성밀, 진동 밀, 로터 밀, 해머 밀, 디스퍼 밀, 믹서, 호모지나이저(homogenizer) 등을 들 수 있다. 혼합 단계는 대기중에서 행해져도 되고, 불활성화 분위기 등 그 이외의 분위기하에서 행해져도 된다. 또한, 리튬 전이금속 산화물, 마그네슘원 및 불소원 외에 임의의 재료가 첨가되어도 된다.

[79] (마그네슘 재료)

[80] 마그네슘 재료는 양극 활물질에 마그네슘을 도입하기 위한 원료이다. 마그네슘 재료는 리튬 전이금속 산화물과의 혼합이 간편하다는 점에서 상온에서 고체인 것이 바람직하다. 예를 들면, 마그네슘 재료는 단체(單體) 마그네슘, 불화 마그네슘, 염화 마그네슘, 브롬화 마그네슘, 요오드화 마그네슘, 산화 마그네슘, 황화 마그네슘, 황산 마그네슘, 탄산 마그네슘, 질산 마그네슘, 아질산 마그네슘 및 인산 마그네슘으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1 이상을 포함한다. 그 외, 전지 특성에 큰 악영향을 미치는 것이 아닌 한, 임의의 마그네슘 재료가 사용 가능하다. 한편, 마그네슘 재료중의 마그네슘의 가수(價數)는 특별히 한정되지 않는다.

[81] (불소 재료)

[82] 불소 재료는 양극 활물질에 불소를 도입하기 위한 원료이다. 불소 재료는 리튬 전이금속 산화물과의 혼합이 간편하다는 점에서 상온에서 고체인 것이 바람직하다. 예를 들면, 불소 재료는 불화 마그네슘, 불화 리튬, 불화 나트륨, 불화 칼륨, 불화 루비듐, 불화 세슘, 불화 칼슘, 불화 스트론튬 및 불화 바륨으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1 이상을 포함한다. 그 외, 전지 특성에 큰 악영향을 미치는 것이 아닌 한, 임의의 불소 재료가 사용 가능하다. 한편, 불소 재료중의 불소의 가수는 특별히 한정되지 않는다.

[83] 마그네슘 재료 및 불소 재료는 공통의 재료라도 된다. 예를 들면, 혼합물의 원료로 마그네슘 및 불소를 함유하는 재료를 첨가할 수 있고, 마그네슘 및 불소를 함유하는 재료는 불화 마그네슘일 수 있다. 예를 들면, 혼합 프로세스에 있어서, 하기 (a) 및 (b)를 혼합해도 되고, 하기 (a), (b) 및 (c-1)을 혼합해도 되고, 하기 (a), (b) 및 (c-2)를 혼합해도 되고, 하기 (a), (c-1) 및 (c-2)를 혼합해도 되고, 하기 (a), (b), (c-1) 및 (c-2)를 혼합해도 된다.

[84] (a) 적어도 1종 이상의 리튬 전이금속 산화물

- [85] (b) 불화 마그네슘
- [86] (c-1) 단체(單體) 마그네슘, 염화 마그네슘, 브롬화 마그네슘, 요오드화 마그네슘, 산화 마그네슘, 황화 마그네슘, 황산 마그네슘, 탄산 마그네슘, 질산 마그네슘, 아질산 마그네슘 및 인산 마그네슘으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상
- [87] (c-2) 불화 마그네슘, 불화 리튬, 불화 나트륨, 불화 칼륨, 불화 루비듐, 불화 세슘, 불화 칼슘, 불화 스트론튬 및 불화 바륨으로 이루어지는 군으로부터 선택된 하나 이상
- [88] (요오드 재료)
- [89] 혼합물의 원료로서 요오드를 함유하는 요오드 재료를 첨가할 수 있다. 이 경우, 소성전 혼합물은 리튬 전이금속 산화물, 불소, 마그네슘 및 요오드를 함유할 수 있다. 요오드 재료는 양극 활물질에 요오드를 도입하기 위한 원료이다. 요오드 재료는 리튬 전이금속 산화물과의 혼합이 간편하다는 점에서 상온에서 고체인 것이 바람직하다. 예를 들면, 요오드 재료는 단체 요오드(I_2), 요오드화 리튬(LiI), 요오드화 나트륨(NaI), 요오드화 칼륨(KI), 요오드포름(CHI_3), 사요오드화 탄소(CI_4), 요오드화 암모늄(NH_4I), 요오드산(HIO_3), 요오드 리튬($LiIO_3$), 요오드 나트륨($NaIO_3$), 요오드산 칼륨(KIO_3), 요오드산 암모늄(NH_4IO_3), 메타과요오드산(HIO_4), 오르토과요오드산(H_5IO_6), 과요오드산 리튬($LiIO_4$), 과요오드산 나트륨($NaIO_4$), 과요오드산 칼륨(KIO_4), 산화 요오드(IV)(I_2O_4), 산화 요오드(V)(I_2O_5) 및 산화 요오드(IV, V)(I_4O_9)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함한다. 이 외에도 요오드화 금속이나 요오드 함유 유기 화합물 등 전지 특성에 큰 악영향을 미치는 것이 아닌 한, 임의의 요오드 재료를 사용 가능하다. 한편, 요오드 재료중의 요오드의 가수는 특별히 한정되지 않는다.
- [90] 혼합 프로세스에서의 리튬 전이금속 산화물의 첨가량은, 소성전 혼합물의 총질량을 100 질량부로 한 경우, 예를 들면 85 질량부 이상 99.98 질량부 이하이고, 바람직하게는 90 질량부 이상 99.9 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 95 질량부 이상 99.5 질량부 이하이다.
- [91] 마그네슘 재료의 첨가량은, 예를 들면 0.02 질량부 이상 0.5 질량부 이하이고, 바람직하게는 0.03 질량부 이상 0.4 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.04 질량부 이상 0.3 질량부 이하이고, 더 바람직하게는 0.05 질량부 이상 0.2 질량부 이하이다. 마그네슘 재료의 첨가량이 0.02 질량부 이상이면, 코어의 피복이 충분히 행해져, 전지의 전극 저항 특성이나 사이클 특성의 개선이 기대된다. 마그네슘 재료의 첨가량이 0.5 질량부 이하이면, 과잉 피복에 의한 전극 저항의 증가가 억제될 것으로 생각된다.
- [92] 불소 재료의 첨가량은, 예를 들면 0.02 질량부 이상 0.5 질량부 이하이고, 바람직하게는 0.03 질량부 이상 0.4 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.04 질량부 이상 0.3 질량부 이하이고, 더 바람직하게는 0.05 질량부 이상 0.2 질량부 이하이다. 불소 재료의 첨가량이 0.02 질량부 이상이면, 코어의 피복이 충분히

행해져, 전지의 전극 저항 특성이나 사이클 특성의 개선이 기대된다. 불소 재료의 첨가량이 0.5 질량부 이하이면, 과잉 피복에 의한 전극 저항의 증가가 억제될 것으로 생각된다.

[93] 요오드 재료의 첨가량은, 예를 들면 0.001 질량부 이상 5 질량부 이하이고, 바람직하게는 0.01 질량부 이상 4 질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 0.05 질량부 이상 3 질량부 이하이고, 더 바람직하게는 0.1 질량부 이상 2 질량부 이하이다. 요오드 재료의 첨가량이 0.001 질량부 이상이면, 전지의 전극 저항 특성이나 사이클 특성의 개선이 기대된다. 요오드 재료의 첨가량이 5 질량부 이하이면, 과잉 부반응이 억제될 것으로 생각된다.

[94] (2) 소성

[95] 소성 프로세스에서는, 혼합 프로세스에서 얻어진 소성전 혼합물을 소성해 양극 활물질을 얻는다. 소성은, 바람직하게는 산소 존재하에서 행해지고, 보다 바람직하게는 대기하에서 행해지지만, 그 이외의 분위기하에서 행해져도 된다. 예를 들면, 소성은 질소 분위기나 아르곤 등의 희가스(rare gas) 분위기와 같은 불활성 분위기하에서 행해져도 된다. 소성을 대기하에서 실시하면, 소성 단계를 간편하게 실시할 수 있어, 비용도 삭감되고 대량생산에 적합하다.

[96] 혼합물을 소성하는 소성 온도는, 예를 들면 150°C 이상 400°C 이하이고, 바람직하게는 200°C 이상 390°C 이하이고, 보다 바람직하게는 250°C 이상 380°C 이하이고, 더 바람직하게는 300°C 이상 375°C 이하이다. 소성 온도가 150°C 이상이면, 마그네슘 재료나 불소 재료, 요오드 재료의 반응이 촉진될 것으로 생각된다. 또한, 소성 온도가 400°C 이하이면, 마그네슘 재료나 불소 재료의 부반응, 부반응 생성물의 과잉 형성 등이 억제될 것으로 생각된다. 또한, 혼합물을 소성하는 소성 온도는, 바람직하게는 마그네슘 재료, 불소 재료, 요오드 재료의 융점 이상이며, 보다 바람직하게는 마그네슘 재료, 불소 재료, 요오드 재료의 끓는점 이상이다.

[97] 혼합물이 상기 소성 온도로 유지되는 소성 시간은, 예를 들면 1시간 이상 12시간 이하이고, 바람직하게는 1시간 이상 9시간 이하이고, 보다 바람직하게는 1.5시간 이상 6시간 이하이고, 더 바람직하게는 2시간 이상 5시간 이하이다. 소성 시간이 1시간 이상이면, 필요한 범위에서 마그네슘 재료 및 불소 재료를 반응시킬 수 있을 것으로 생각된다. 또한, 소성 시간이 12시간 이하이면, 과도하게 장시간의 소성을 행하지 않음으로써 비용을 억제할 수 있다.

[98] [양극 활물질 슬러리]

[99] 일 실시 형태에 의하면, 전술한 양극 활물질을 포함하는 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질 슬러리가 제공된다. 양극 활물질 슬러리는, 예를 들면 전술한 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 포함한다.

[100] 양극 활물질층에 포함되는 양극 활물질의 함유량은, 양극 활물질층의 총질량에 대해 80 질량% 이상 99.5 질량% 이하일 수 있다. 양극 활물질의 함유량은, 바람직하게는 85 질량% 이상 98.5 질량% 이하일 수 있다. 양극 활물질의

함유량이 상기 범위 내이면, 뛰어난 용량 특성을 실현하는 것이 가능하다. 이에 비해, 양극 활물질의 함유량이 상기 범위 미만인 경우에는, 양극의 도포량이 증가해 두께가 증가하게 되어, 충분한 체적 에너지 밀도를 달성할 수 없을 가능성이 있고, 상기 범위를 웃도는 경우에는, 바인더 및 도전제가 부족해, 그 결과, 전극의 도전성 및 접착력이 부족해져 전지의 성능이 낮아질 가능성이 있다.

[101] (도전제)

[102] 도전제는, 화학 변화를 유발하지 않는 전기 전도성 재료라면, 특별히 제한되지 않는다. 도전제의 예로는, 인조 흑연, 천연 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 서멀 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 카본나노튜브, 탄소섬유 등의 탄소계 재료; 알루미늄, 주석, 비스머스, 실리콘, 안티몬, 니켈, 동, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 아연, 몰리브덴, 텅스텐, 은, 금, 란타늄, 루테튬, 백금, 이리듐 등의 금속 분말이나 금속 섬유; 산화 아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 이용될 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[103] 도전제의 함유량은, 양극 활물질층의 총질량을 기준으로 하여 0.1 질량% 이상 30 질량% 이하일 수 있다. 도전제의 함유량은, 바람직하게는 0.5 질량% 이상 15 질량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.5 질량% 이상 5 질량% 이하일 수 있다. 도전제의 함량이 상기의 범위를 만족할 때, 충분한 도전성을 부여할 수 있고, 양극 활물질의 양을 감소시키지 않기 때문에 전지 용량을 확보할 수 있다는 점에서 유리하다.

[104] (바인더)

[105] 바인더는, 활물질과 도전제의 결합이나 집전체와의 결합 등을 촉진하는 성분으로 첨가된다. 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리아크릴로니트릴, 카복시메틸 셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐 피롤리돈, 테트라플루오로 에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 이들의 여러 가지 공중합체 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 이용될 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[106] 바인더의 함유량은, 양극 활물질층의 총질량을 기준으로 하여 0.1 질량% 이상 30 질량% 이하일 수 있다. 바인더의 함유량은, 바람직하게는 0.5 질량% 이상 15 질량% 이하이고, 더 바람직하게는 0.5 질량% 이상 5 질량% 이하일 수 있다. 바인더 고분자의 함량이 상기의 범위를 만족할 때, 전지의 용량 특성 저하를 방지하면서 전극내의 충분한 접착력을 부여할 수 있다.

[107] (용매)

- [108] 양극 활물질 슬러리에서 사용되는 용매는, 일반적으로 양극의 제조에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 용매의 예로는, N,N-디메틸 아미노 프로필 아민, 디에틸렌 트리아민, N,N-디메틸 포름아미드(DMF) 등의 아민계 용매, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매, 메틸 에틸 케톤 등의 케톤계 용매, 아세트산 메틸 등의 에스테르계 용매, 디메틸아세트아미드, 1-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 아미드계 용매, 디메틸설폭시드(DMSO), 물 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 이용될 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [109] 용매의 사용량은, 슬러리의 도포 두께나 제조수율을 고려해, 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키면서 양극 집전체로의 도포시에 뛰어난 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖는 정도이면 충분하다.
- [110] [양극 활물질 슬러리의 제조 방법]
- [111] 양극 활물질 슬러리는, 전술한 양극 활물질에, 도전제, 바인더, 용매 등을 첨가해 혼합함으로써 얻어진다. 필요에 따라 분산제나 증점제 등 다른 첨가제를 첨가해도 된다.
- [112] [양극]
- [113] 일 실시 형태에 의하면, 전술한 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층이 집전체상에 형성된 리튬 이온 이차전지용 양극이 제공된다. 즉, 양극은 양극 집전체, 및 상기 양극 집전체의 일면 또는 양면 상에 형성된 양극 활물질층을 포함한다. 양극 활물질층은 양극 집전체의 면 전체에 형성되어도 되고, 일부에만 형성되어도 된다. 예를 들면, 양극은 전해액을 포함하는 리튬 이온 이차전지용 양극이다.
- [114] (양극 집전체)
- [115] 양극에 사용되는 양극 집전체는, 전기 화학적으로 안정적으로 사용할 수 있고 도전성을 갖는 것이라면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 양극 집전체로서 스테인리스강; 알루미늄; 니켈; 티타늄; 또는 이들의 합금이라도 되고, 이들의 조합으로 이루어지는 1종 또는 2종 이상의 혼합물이어도 된다. 또한, 소성탄소나, 알루미늄 또는 스테인리스강의 표면에 탄소, 니켈, 티타늄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이라도 된다.
- [116] 양극 집전체는, 3 μm 이상 500 μm 이하의 두께를 가질 수 있다. 양극 집전체의 표면상에 미세한 요철을 형성해 양극 활물질과의 접착력을 높일 수도 있다. 양극 집전체는, 예를 들면 필름, 시트, 포일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 가질 수 있다.
- [117] (양극 활물질층)
- [118] 양극 활물질층은, 전술한 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함한다. 양극 활물질층은, 예를 들면 1nm 이상 100 μm 이하, 10nm 이상 10 μm 이하, 또는 100nm 이상 1 μm 이하의 두께를 가질 수 있다. 양극 활물질층은 양극 집전체상에 직접 형성되어도 되고, 다른 층을 사이에 두고 형성되어도 된다. 또한, 양극 활물질층

위에 보호막 등 다른 층이 더 형성되어도 된다.

[119] 양극 활물질층은, 카본나노튜브를 포함하는 도전재를 포함할 수 있다. 이에 따라, 전극 저항을 크게 저하시킬 수 있으므로, 전극 저항 특성이 향상될 수 있다.

[120] [양극의 제조 방법]

[121] 양극 활물질 슬러리를 양극 집전체에 도포하고, 건조 및 압연함으로써, 양극 집전체상에 양극 활물질층이 형성된 양극이 제조될 수 있다.

[122] 다른 방법으로, 예를 들면 상기 양극 활물질 슬러리를 다른 지지체상에 캐스팅한 후, 그 지지체로부터 박리해 얻어진 필름을 양극 집전체상에 라미네이트함으로써 양극이 제조되어도 된다. 또한, 그 외의 임의의 방법을 이용해 양극 활물질층이 양극 집전체상에 형성되어도 된다.

[123] [리튬 이온 이차전지]

[124] 일 실시 형태에 의하면, 상기 양극을 구비하는 리튬 이온 이차전지가 제공된다. 예를 들면, 리튬 이온 이차전지는 상기 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 비수 전해질을 포함한다. 한편, 비수 전해질로서 고체 전해질을 이용하는 경우에는, 세퍼레이터를 생략해도 된다. 리튬 이온 이차전지는, 양극, 음극 및 세퍼레이터로 구성되는 전극 조립체를 수용하는 전지 케이스, 그리고 전지 케이스를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 포함할 수 있다.

[125] [음극]

[126] 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차전지에 있어서, 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 일면 또는 양면 상에 형성된 음극 활물질층을 포함한다. 음극 활물질층은 음극 집전체의 면 전체에 형성되어도 되고, 일부에만 형성되어도 된다.

[127] (음극 집전체)

[128] 음극에 사용되는 음극 집전체는, 전기 화학적으로 안정적으로 사용할 수 있으면서 도전성을 갖는 것이라면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 음극 집전체로서 동; 스테인리스강; 알루미늄; 니켈; 티타늄; 소성탄소; 동 또는 스테인리스강의 표면에 탄소, 니켈, 티타늄, 은 등으로 표면 처리한 것; 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[129] 음극 집전체는 $3\mu\text{m}$ 이상 $500\mu\text{m}$ 이하의 두께를 가질 수 있다. 음극 집전체의 표면에 미세한 요철을 형성해 음극 활물질과의 접착력을 높일 수도 있다. 음극 집전체는, 예를 들면 필름, 시트, 포일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 가질 수 있다.

[130] (음극 활물질층)

[131] 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함한다. 음극 활물질층은, 예를 들면 1nm 이상 $100\mu\text{m}$ 이하, 10nm 이상 $10\mu\text{m}$ 이하, 또는 100nm 이상 $1\mu\text{m}$ 이하의 두께를 가질 수 있다. 음극 활물질층은 음극 집전체상에 직접 형성되어도 되고, 다른 층을 사이에 두고 형성되어도 된다. 또한, 음극 활물질층 위에 보호막 등 다른 층이 더 형성되어도 된다.

- [132] 음극 활물질층은, 예를 들면 음극 활물질, 바인더 및 도전재의 혼합물이 용매 중에 용해 또는 분산된 음극 활물질 슬러리를 음극 집전체에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 형성될 수 있다. 상기 혼합물은, 필요에 따라, 분산제나 충전제, 그 외의 임의의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [133] (음극 활물질)
- [134] 음극 활물질로는, 리튬의 가역적인 삽입(인터칼레이션(intercalation)) 및 탈리(디인터칼레이션(deintercalation))가 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 음극 활물질의 예로는, 인조 흑연, 천연 흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질 탄소 등의 탄소질 재료; 규소 분말, 아몰퍼스 규소, 규소 나노 섬유, 규소 나노 와이어 등의 규소질 재료; 규소 합금, 규소 산화물, 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속(리튬이나 마그네슘 등)이 도핑된 규소 산화물 등의 규소 화합물; Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Sn 합금, Al 합금 등, 리튬과 합금화 가능한 금속질 재료; SnO₂, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등, 리튬의 도핑 및 탈도핑이 가능한 금속 산화물; 규소질 재료와 탄소질 재료의 복합체나 Sn-C 복합체 등의 복합물 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 이용될 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 한편, 탄소질 재료는, 저결정성 탄소나 고결정성 탄소 등의 어느 것이 이용되어도 된다. 저결정성 탄소로는 소프트 카본 및 하드 카본이 대표적이고, 고결정성 탄소로는, 무정형, 판상, 인편(플레이크)상, 구상 또는 섬유상의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시 흑연, 열분해 탄소, 메조페이스 피치(mesophase pitch)계 탄소 섬유, 메조카본 마이크로비즈(mesocarbon microbeads), 메조페이스 피치, 석유·석탄계 코크스 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [135] 음극 활물질은, 음극 활물질층의 총질량을 기준으로 하여 80 질량% 이상 99 질량% 이하로 포함될 수 있다.
- [136] (바인더 및 도전재)
- [137] 음극 활물질 슬러리에 사용되는 바인더 및 도전재의 종류 및 함유량은, 양극에 대해 설명한 것과 동일하다.
- [138] (용매)
- [139] 음극 활물질 슬러리에서 사용되는 용매는, 일반적으로 음극의 제조에 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 용매의 예로는, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸설폭시드(DMSO), 이소프로필 알코올, 아세톤, 물 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 이용될 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [140] [음극의 제조 방법]
- [141] 일 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차전지용 음극의 제조 방법은, 음극 활물질을, 필요에 따라 바인더, 도전재 등과 함께 용매에 용해 또는 분산시킴으로써 음극 활물질 슬러리를 얻는 단계와, 양극의 제조 방법과 마찬가지로, 음극 활물질 슬러리를 음극 집전체상에 도포하는 등으로 음극 활물질층을 음극 집전체상에

형성함으로써 음극을 얻는 단계를 포함할 수 있다.

[142] [세퍼레이터]

[143] 일 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이온 이차전지에서 세퍼레이터로서 사용되는 것이라면 특별히 제한 없이 사용 가능하다. 특히, 전해질의 이온 이동에 대한 저항이 작고, 전해질의 흡습능이 뛰어난 것이 바람직하다. 예를 들면, 에틸렌 단독 중합체, 프로필렌 단독 중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등의 폴리올레핀계 고분자로부터 제조된 다공성 고분자 필름, 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 세퍼레이터로서 사용될 수 있다. 또한, 통상의 다공성 부직포, 예를 들면 고용점의 유리 섬유나 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유 등으로 제조된 부직포도 사용될 수 있다. 또한, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해, 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 코팅된 세퍼레이터가 이용되어도 된다.

[144] [비수 전해질]

[145] 일 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차전지에 있어서, 비수 전해질은, 리튬 이온 이차전지의 제조에 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 고체 전해질도 사용 가능하다.

[146] 비수 전해질은 유기용매 및 리튬염을 함유할 수 있고, 필요에 따라 전해질 첨가제를 더 함유할 수 있다. 이하, 액체 전해질을 '전해액'이라고도 한다.

[147] 유기용매는, 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온이 이동 가능한 매질의 역할을 할 수 있는 것이라면 특별히 제한 없이 사용 가능하다. 유기용매의 예로는, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, γ -부티로락톤, ϵ -카프로락톤 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르, 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논 등의 케톤계 용매; 벤젠, 플루오로 벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 메틸 에틸 카보네이트(MEC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸 알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분기상 또는 환상 구조의 탄화수소기이며, 이중 결합 방향환 또는 에테르 결합을 포함해도 된다) 등의 니트릴계 용매; 디메틸 포름아미드 등의 아미드계 용매; 1,3-디옥소란 등의 디옥소란계 용매; 술폴란계 용매 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 이용될 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 특히, 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충전/방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온 전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌 카보네이트나 프로필렌 카보네이트 등)와, 저점도의 직쇄형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸 메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우, 환형 카보네이트와 직쇄형 카보네이트를 약 1:1 내지 1:9의

체적비로 혼합해 이용하면, 뛰어난 전해질 성능을 나타낼 수 있다.

- [148] 리튬염은, 리튬 이온 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공 가능한 화합물이라면 특별히 제한 없이 사용 가능하다. 리튬염의 예로는, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 이용될 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 리튬염은, 예를 들면 전해질에 0.1 mol/L 이상 2 mol/L 이하의 농도로 포함될 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되는 경우, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로, 뛰어난 전해질 성능을 나타낼 수 있어 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [149] 전해질 첨가제는, 전지 수명 특성의 향상, 전지 용량 감소의 억제 및 전지 방전 용량의 향상 등을 목적으로 하여, 필요에 따라 사용 가능하다. 전해질 첨가제의 예로는, 비닐렌 카보네이트(VC), 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC)나 디플루오로 에틸렌 카보네이트(DFEC) 등의 할로알킬렌 카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올 아민, 환형 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임, 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 황, 퀴논이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 디알킬에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등을 들 수 있고, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 이용될 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다. 상기 전해질 첨가제는, 예를 들면 전해질의 총질량에 대해 0.1 질량% 이상 15 질량% 이하로 함유될 수 있다.
- [150] [리튬 이온 이차전지의 제조 방법]
- [151] 일 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차전지는, 상기와 같이 제조한 양극과 상기와 같이 제조한 음극 사이에 세퍼레이터(예를 들면, 분리막) 및 전해액을 개재시킴으로써 제조할 수 있다. 보다 구체적으로는, 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 배치해 전극 조립체를 형성하고, 이 전극 조립체를 원통형 전지 케이스나 각형 전지 케이스 등의 전지 케이스에 넣은 후, 전해질을 주입해 제조할 수 있다. 또는, 상기 전극 조립체를 적층한 후, 이것을 전해질에 함침시켜 얻어진 결과물을 전지 케이스에 넣어 밀봉해 제조할 수도 있다.
- [152] 상기 전지 케이스는, 당 분야에서 통상 이용되는 것이 채택될 수 있다. 전지 케이스의 형상은, 예를 들면 캔을 이용한 원통형, 각형, 파우치형 또는 코인형 등일 수 있다.
- [153] 일 실시 형태에 따른 리튬 이온 이차전지는, 소형 디바이스의 전원으로서 이용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지 셀 등을 포함하는 중대형 전지 모듈의 단위 전지로서도 이용될 수 있다. 이와 같은 중대형 디바이스의 바람직한 예로는, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 전기 자동차, 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [154] 《실시예》

- [155] 이하, 실시예 및 비교예를 참조해 본 발명에 대해 더 설명한다. 그러나, 본 발명이 이와 같은 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에 기재되는 메커니즘은 단순히 발명의 이해를 보조하기 위한 예시적인 추측으로, 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [156] [실시예 1]
- [157] (불화 마그네슘의 첨가)
- [158] $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ (이하, '리튬 전이금속 산화물'이라고도 한다) 분말 100 질량부에 대해, 0.2 질량부의 불화 마그네슘(MgF_2 ; 스텔라 케미파 제품) 분말을 첨가한 것을 이소프로필 알코올에 분산시켰다. 얻어진 분산액을 실온에서 5분간 교반한 후, 여과하고 80°C 에서 건조해 MgF_2 함유 분말을 얻었다.
- [159] (요오드의 첨가)
- [160] 얻어진 MgF_2 함유 분말 100 질량부에 대해, 단체 요오드(I_2 ; 후지필름 와코순약 제품) 1 질량부를 첨가하고 플라스틱 보트에 봉입했다. 이 플라스틱 보트를 손에 쥐고 약 1분간 상하로 흔들어서 내용물을 혼합해 소성전 혼합물을 얻었다.
- [161] (소성)
- [162] 얻어진 소성전 혼합물을 대기하에서 350°C 까지 승온시켜, 350°C 에서 5시간 유지해 소성하고, 실온까지 강온해 양극 활물질을 얻었다.
- [163] (양극 활물질 슬러리의 제조)
- [164] 계속해서, 96.5 질량부의 상기 양극 활물질에, 도전재로서 1.5 질량부의 카본 블랙, 바인더로서 2.0 질량부의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를, 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 함께 첨가하고 혼합해 양극 활물질 슬러리를 얻었다.
- [165] (양극 시트의 제조)
- [166] 계속해서, 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄박에 대해, 얻어진 양극 활물질 슬러리를 약 $70\mu\text{m}$ 의 두께가 되도록 도포하고, 130°C 에서 건조해 양극 시트를 얻었다.
- [167] (전해액의 제조)
- [168] 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트를 체적비로 1:2:1이 되도록 혼합하고, 여기에 LiPF_6 를 1 mol/L의 농도로 용해시키면서 2.0 질량%의 비닐렌 카보네이트(VC)를 첨가해 전해액을 얻었다.
- [169] (코인셀 전지의 제조)
- [170] 얻어진 양극 시트를 직경 13mm의 원형으로 펀칭해 코인셀용 양극을 얻었다. 얻어진 양극, 두께 0.3mm의 금속 리튬의 음극 및 상기 전해액을 사용해, CR2016형의 코인셀 전지를 제작했다.
- [171] (모노셀 전지의 제조)
- [172] 코인셀과는 별도로, 상기와 같이 얻어진 양극 시트를 각형으로 펀칭해 모노셀용 양극으로 하고, 대응하는 크기의 흑연을 음극으로 하고, 상기 전해액을 사용해 모노셀 전지를 제작했다.
- [173] [실시예 2]

- [174] 요오드를 첨가하는 공정을 생략한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코인셀 전지 및 모노셀 전지를 제조했다.
- [175] [비교예 1]
- [176] 불화 마그네슘을 첨가하는 공정, 요오드를 첨가하는 공정 및 소성 공정을 생략한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코인셀 전지 및 모노셀 전지를 제조했다. 즉, 불화 마그네슘 및 요오드를 첨가하지 않고, $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 를 그대로 양극 활물질로서 사용했다.
- [177] [비교예 2]
- [178] 요오드를 첨가하는 공정 및 소성 공정을 생략한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코인셀 전지 및 모노셀 전지를 제조했다. 즉, 요오드를 첨가하지 않고 불화 마그네슘만을 첨가하고, 소성 공정을 생략했다.
- [179] [비교예 3]
- [180] 불화 마그네슘을 첨가하는 공정을 생략한 것을 제외하고, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 코인셀 전지 및 모노셀 전지를 제조했다. 즉, 불화 마그네슘을 첨가하지 않고 요오드만을 첨가해 소성했다.
- [181] 이상의 실시예 및 비교예의 제조 조건을 표 1에 정리했다. '양극 활물질 슬러리'란에는 각 성분의 질량부를 기재했다.
- [182] [표1]

		실시예		비교예		
		1	2	1	2	3
양극활물질	불화 마그네슘	첨가	첨가	-	첨가	-
	요오드	첨가	-	-	-	-
소성 온도		350℃	350℃	소성 없음	소성 없음	350℃
소성 시간		5시간	5시간			5시간
양극 활물질 슬러리	양극 활물질	96.5	96.5	96.5	96.5	96.5
	도전재	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	바인더	2	2	2	2	2

[183] [평가예 1: 양극 활물질의 형광 X선 분석에 의한 원소 분석]

[184] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 양극 활물질에 대해, 형광 X선 분석(XRF)에 의한 원소 분석을 실시했다. 형광 X선 장치는 주사형 형광 X선 분석 장치 ZSX Primus II(Rigaku 제품)를 이용했다. 형광 X선 분석 대상의 시료는 양극 활물질 슬러리를 조제하기 전의 고체 상태의 양극 활물질이다. 피막 처리를 실시하지 않은 비교예 1의 값을 기준선(baseline)으로 하여 실시예 1 및 실시예 2의 값에서 빼서 얻어진 값을, 각 시료의 마그네슘, 불소 및 요오드의 함유량으로서 하기 표 2에 나타낸다. 한편, 형광 X선 분석 장치의 검출능에 비추어 함유량의 값이 비교적 작기 때문에, 표 2에 기재한 함유량의 값은 참고값이다.

[185] [표2]

	마그네슘 함유량	불소 함유량	요오드 함유량
실시예 1	0.115 질량%	0.166 질량%	0.078 질량%
실시예 2	0.088 질량%	0.132 질량%	-

[186] [평가예 2: 양극 활물질의 X선 광전자 분광(XPS) 측정]

[187] 각 실시예 및 각 비교예에서 얻어진 양극 활물질에 대해, X선 광전자 분광(XPS)을 이용한 측정을 실시했다. 상기 XPS는 Al K-alpha beam을 사용하여 수행되었으며, 전압은 1486.68 eV, 빔 사이즈(beam size)는 650 μm 로 설정하였다. 분석 대상의 시료는, 소성 후, 양극 활물질 슬러리를 조제하기 전의 고체 상태의 양극 활물질이다. $-(\text{CH}_2)_n-$ 유래의 C1s 피크탑의 에너지를 284.6 eV로 하여 대전 보정을 실시했다.

[188] 도 1~도 4는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1~3의 양극 활물질의 XPS 스펙트럼의 일부이다. 도 1에 나타내는 바와 같이, 요오드를 첨가한 실시예 1 및 비교예 3의 양극 활물질에서는, 622 eV~626 eV의 범위에, 624 eV 근방에 피크탑을 갖는 요오드의 $3d_{5/2}$ 전자 유래의 피크가 관측된 것에 비해, 요오드를 첨가하지 않은 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 양극 활물질에서는 그와 같은 피크가 관측되지 않았다. 이 피크 위치는 산화수가 +5인 요오드를 함유하는 요오드산 나트륨(NaIO_3)이나 요오드산 리튬(LiIO_3), 산화수가 +7인 요오드를 함유하는 과요오드산 나트륨(NaIO_4)이나 과요오드산 리튬(LiIO_4) 등의 피크 위치에 가깝다. 따라서, 요오드를 첨가해 소성함으로써 얻어진 양극 활물질은 적어도 부분적으로 양의 산화수를 갖는 요오드를 함유하는 것으로 추측된다. 보다 구체적으로는, 양극 활물질 중의 요오드는 적어도 부분적으로 요오드산 이온 및/또는 과요오드산 이온의 형태일 것으로 추측된다. 한편, 실시예 1 및 비교예 3에서는 산화수가 0 또는 -1인 요오드에 유래하는 618 eV~620 eV 부근의 피크는 관측되지 않았다.

[189] 도 2에 나타내는 바와 같이, 불화 마그네슘을 첨가해 소성을 실시한 실시예 1 및 실시예 2의 양극 활물질에서는, 48 eV~50 eV의 범위에, 49.3 eV 근방에 피크탑을 갖는 마그네슘의 2p 전자 유래의 피크가 관측되었다. 이에 비해, 불화 마그네슘을 첨가하고 소성을 실시하지 않은 비교예 2의 양극 활물질에서는, 51.0 eV 근방에 피크탑을 갖는 마그네슘의 2p 전자 유래의 피크가 관측되었다. 또한, 불화 마그네슘을 첨가하지 않은 비교예 1의 양극 활물질에서는, 마그네슘의 2p 전자 유래의 피크가 관측되지 않았다. 비교예 2에서 관측된 51.0 eV 근방의 피크 위치는, 원료의 불화 마그네슘 MgF_2 의 피크 위치에 상당한다. 이에 비해, 실시예 1 및 실시예 2에서 관측된 49.3 eV 근방의 피크 위치는, 수산화 마그네슘 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 등의 피크 위치에 가깝다. 따라서, 불화 마그네슘을 첨가해 소성함으로써 얻어진 양극 활물질에서는, 원료의 불화 마그네슘이 분해되어 불화 마그네슘과는 다른 마그네슘 화합물(예를 들면, 리튬 전이금속 산화물의 입자 표면의 OH기와 마그네슘이 반응해 생성된 수산화 마그네슘 등)이 형성되어 있을 것으로

추측된다.

[190] 도 3에 나타내는 바와 같이, 불화 마그네슘을 첨가하고 소성을 실시한 실시예 1 및 실시예 2의 양극 활물질에서는, 683 eV~685 eV의 범위에, 684.3 eV 근방에 피크탑을 갖는 불소의 1s 전자 유래의 피크가 관측되었다. 이에 비해, 불화 마그네슘을 첨가하고 소성을 실시하지 않은 비교예 2의 양극 활물질에서는, 685.5 eV 근방에 피크탑을 갖는 불소의 1s 전자 유래의 피크가 관측되었다. 또한, 불화 마그네슘을 첨가하지 않은 비교예 1의 양극 활물질에서는, 불소의 1s 전자 유래의 피크가 관측되지 않았다. 비교예 2에서 관측된 685.5 eV 근방의 피크 위치는, 원료의 불화 마그네슘 MgF_2 의 피크 위치에 상당한다. 이에 비해, 실시예 1 및 실시예 2에서 관측된 684.3 eV 근방의 피크 위치는, 불화 나트륨 NaF 등 다른 화합물의 피크 위치에 가깝다. 따라서, 불소의 XPS 스펙트럼으로부터 보아도, 불화 마그네슘을 첨가하고 소성함으로써 얻어진 양극 활물질에서는, 원료의 불화 마그네슘이 분해되어 있을 것으로 추측된다.

[191] 도 4에 나타내는 바와 같이, 요오드를 첨가한 실시예 1 및 비교예 3의 양극 활물질에서는, 53 eV~56 eV의 범위에, 54 eV 근방 및 55.3 eV 근방에 2개의 피크탑을 갖는 요오드의 $4d_{5/2}$ 전자 및 $4d_{3/2}$ 전자 유래의 피크가 관측되었다. 이에 비해, 요오드를 첨가하지 않은 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 양극 활물질에서는 그와 같은 피크가 관측되지 않고, 53 eV~56 eV의 범위에, 54.5 eV 근방에 피크탑을 갖는 리튬의 1s 전자 유래의 피크가 관측되었다.

[192] [평가예 3: 초기 방전 용량]

[193] 각 실시예 및 각 비교예에서 제조된 코인셀 전지에 대해, 25°C 또는 45°C로 유지된 항온조 중에서 충전 상한 전압을 4.25V, 방전 하한 전압을 3V로 하여 충전 0.3C 및 방전 0.3C의 전류 레이트로 충방전 과정을 반복했다. 다음 식과 같이, 1회차의 충방전 과정에서의 방전 용량을 양극 활물질 분말의 질량으로 나눈 값을 '초기 방전 용량'으로 정의한다. 측정한 방전 용량으로부터, 25°C에서의 초기 충전 용량을 산출했다.

[194] [수식1]

$$\text{초기 방전 용량(mAh/g)} = \frac{\text{1회차의 충방전 과정에서의 방전 용량(mAh)}}{\text{양극 활물질의 질량(g)}}$$

[195] 표 3에 각 실시예 및 각 비교예의 초기 방전 용량을 나타낸다. 표 3에 나타내는 초기 방전 용량의 값은, 비교를 위해, 각 실시예 및 각 비교예의 실측치를 비교예 1의 초기 방전 용량의 실측치로 나누어 규격화한 것이다.

[196] [표3]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
초기 방전 용량 (비교예 1의 값으로 규격화)	1.00	0.99	1	0.99	1.00

[197] 일반적으로, 피복된 양극 활물질의 초기 방전 용량은, 피복되지 않은 양극 활물질에 비해 저하되는 경향이 있다. 그러나, 표 3과 같이, 불화 마그네슘이나 요오드를 첨가해 소성함으로써 얻어진 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 3의 양극 활물질은, 피복 원료가 첨가되지 않은 비교예 1과 동등한 초기 방전 용량을 나타냈다. 이와 같이, 양극 활물질에 불화 마그네슘이나 요오드를 첨가해 상기의 조건으로 소성한 경우, 초기 방전 용량으로의 악영향이 억제되는 것이 확인되었다.

[198] [평가에 4: 도전율 및 체적 저항율의 변화]

[199] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 3에서 얻어진 각 양극 활물질 분말에 대해, 여러 가지 크기의 하중을 가한 상태로 도전율(전기 전도도) 및 체적 저항율을 측정했다. 구체적으로는, 전극 반경 0.7mm의 4단자 프로브를 이용해 분말 5g에 가압했을 때의 도전율 및 체적 저항율을 산출했다. 시료 반경은 10mm로 했다.

[200] 도 5는 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 3에서 얻어진 각 코인셀 전지에 있어서, 하중에 대해 도전율을 플롯팅한 도면이다. 단, 도 5에서는, 플롯팅하는 도전율의 값으로, 실측치를 비교예 1에서의 하중 4kN의 도전율의 값으로 나눈(규격화한) 상대치를 이용했다.

[201] 도 6은, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 3에서 얻어진 각 코인셀 전지의, 하중에 대해서 체적 저항율을 플롯팅한 도면이다. 단, 도 6에서는, 플롯 하는 체적 저항율의 값으로서 실측치를 비교예 1에서의 하중 4kN의 체적 저항율의 값으로 나눈(규격화한) 상대치를 이용했다.

[202] 도 5 및 도 6에 나타내는 바와 같이, 불화 마그네슘을 첨가해 소성한 실시예 2와 불화 마그네슘을 첨가하지 않은 비교예 1을 비교하면, 하중의 크기에 관계 없이, 실시예 2의 코인셀 전지가 비교예 1보다 높은 전기 전도성을 나타냈다. 또한, 불화 마그네슘 및 요오드를 첨가해 소성한 실시예 1과 요오드만을 첨가해 소성한 비교예 3을 비교하면, 실시예 1의 코인셀 전지가 비교예 3보다 높은 전기 전도성을 나타냈다. 따라서, 불화 마그네슘을 첨가함으로써 셀 전체의 전기 전도성이 상승하는 것이 확인되었다.

[203] [평가에 5-1: 용량 유지율]

[204] 각 실시예 및 각 비교예에서 제조된 모노셀 전지에 대해, 25°C에서 충전 0.1C 및 방전 0.1C의 전류 레이트로 에이징을 실시했다. 계속해서, 45°C로 유지된 항온조 중에서 충전 상한 전압을 4.2V, 방전 하한 전압을 2.5V로 하여 충전 0.3C 및 방전 0.3C의 전류 레이트로 충방전 과정을 300회 반복했다. 충방전 과정의 각 사이클에서의 방전 용량으로부터, 다음 식으로 정의되는 n회차의 반복 충방전 과정에서의 용량 유지율을 산출했다.

[205] [수식2]

$$\text{용량 유지율(\%)} = \frac{\text{n회차 충방전 과정에서의 방전 용량}}{\text{1회차 충방전 과정에서의 방전 용량}} \times 100\%$$

[206] 도 7은, 각 실시예 및 각 비교예의 모노셀 전지에 대해, 위에서 정의한 용량 유지율의 값을 충방전 사이클의 횟수에 대해서 플롯팅하여 1회차~250회차의 충방전 과정에서의 전지 용량 변화의 추이를 나타낸 도면이다. 각 실시예 및 각 비교예에 대해, 제1 사이클의 방전 용량을 100%로 했다. 전지 용량의 열화는 비교예 1 내지 비교예 3에서는 비교적 크고, 실시예 1 및 실시예 2에서는 비교적 작았다. 비교예 1에서는, 특히 초기 사이클에, 사이클수에 비해 용량 유지율이 크게 변동하는 진동이 보여졌다. 이와 같이, 불화 마그네슘을 첨가해 소성한 실시예 1 및 실시예 2에서는, 불화 마그네슘을 첨가하지 않은 비교예와 비교해, 충방전을 반복했을 경우의 용량 유지율이 개선되는 것이 확인되었다. 또한, 불화 마그네슘과 함께 요오드를 첨가해 소성한 실시예 1에서는, 요오드를 첨가하지 않은 실시예 2에 비해, 충방전을 반복했을 경우에 방전 용량이 보다 길게 유지되는 것이 확인되었다.

[207] [평가예 5-2: 직선 저항 증가율]

[208] 평가예 5-1의 반복 충방전 과정의 각 사이클에 있어서, 모노셀 전지의 직류 저항(DCR: Direct Current Resistance)의 값을 측정했다. 구체적으로는, 직류 저항의 값은, 충전 과정이 완료한 만충전 상태 이후, 방전 개시 직후부터 60초간, 소정의 간격으로 전압치를 취득해 얻어진 방전 곡선을 선형 근사한 직선의 기울기로부터 산출했다. 각 사이클의 직류 저항의 값으로부터, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1~3의 각각에 대해, 다음 식으로 정의되는 n회차의 반복 충방전 과정에서의 직선 저항 증가율을 산출했다. 각 실시예 및 각 비교예의 직선 저항의 변화를 쉽게 비교할 수 있도록, 비교예 1에서의 299 사이클의 직선 저항 증가율을 기준으로 하여 규격화를 실시했다.

[209] [수식3]

$$\text{직선 저항 증가율(\%)} = \frac{\left(\frac{\text{n회차 충방전 과정에서의 직선 저항}}{\text{1회차 충방전 과정에서의 직선 저항}} \right)}{\left(\frac{\text{비교예 1의 299회차 충방전 과정에서의 직선 저항}}{\text{비교예 1의 1회차 충방전 과정에서의 직선 저항}} \right)} \times 100\%$$

[210] 도 8은, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1~3에 대해, 위에서 정의한 직선 저항 증가율의 값을 충방전 사이클 횟수에 대해 플롯팅하여 1회차~300회차의 충방전 과정에서의 전지의 직선 저항 변화의 추이를 나타낸 도면이다. 모든 실시예 및 비교예에서 충방전 과정을 반복함에 따라 직선 저항의 값이 증가했다. 직선 저항의 증가율을 비교하면, 실시예 1은 가장 작은 직선 저항 증가율을 나타내고, 실시예 2는 다음으로 작은 직선 저항 증가율을 나타냈다. 한편, 비교예 1은, 가장 큰 직선 저항 증가율을 나타냈다. 이와 같이, 불화 마그네슘을 첨가해 소성한 실시예 1 및 실시예 2에서는, 불화 마그네슘을 첨가하지 않은 비교예와 비교해, 충방전을 반복했을 경우의 직류 저항값의 증가가 억제되는 것이 확인되었다. 또한, 불화 마그네슘과 함께 요오드를 첨가해 소성한 실시예 1에서는, 요오드를

첨가하지 않은 실시예 2에 비해, 충방전을 반복했을 경우의 직류 저항값의 증가가 더 억제되는 것이 확인되었다.

[211] [평가에 5-3: 셀 체적 변화율]

[212] 평가에 5-1의 반복 충방전 과정의 각 사이클에 있어서, 모노셀 전지의 셀 체적을 측정했다. 각 사이클의 셀 체적의 값으로부터, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1~3의 각각에 대해, 다음 식으로 정의되는 n회차 반복 충방전 과정에서의 셀 체적 변화율을 산출했다. 각 실시예 및 각 비교예의 셀 체적의 변화를 쉽게 비교할 수 있도록, 비교예 1에서의 299 사이클의 셀 체적 변화율을 기준으로 하여 규격화를 실시했다.

[213] [수식4]

$$\text{셀 체적 변화율(\%)} = \frac{\left(\frac{n\text{회차 충방전 과정에서의 셀 체적}}{1\text{회차 충방전 과정에서의 셀 체적}} \right)}{\left(\frac{\text{비교예 1의 299회차 충방전 과정에서의 셀 체적}}{\text{비교예 1의 1회차 충방전 과정에서의 셀 체적}} \right)} \times 100\%$$

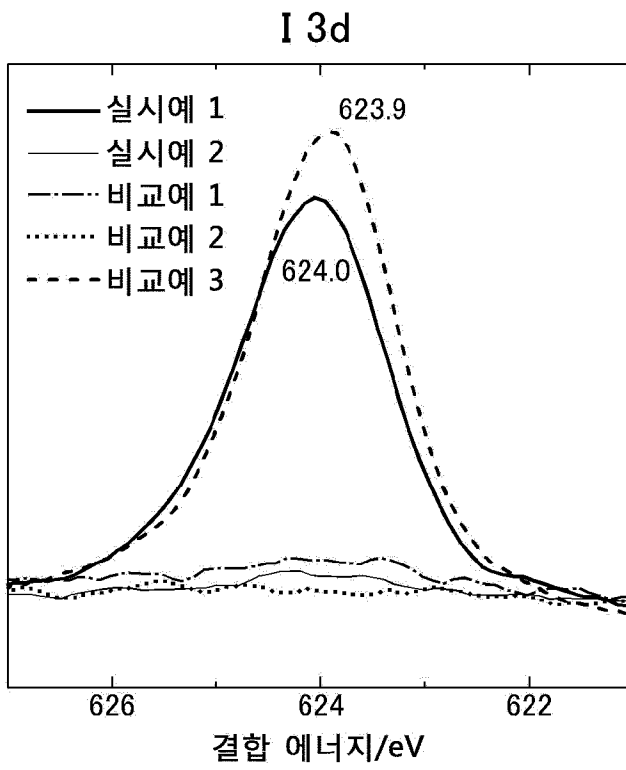
[214] 도 9는, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1~3에 대해, 위에서 정의한 셀 체적 변화율의 값을 충방전 사이클 횟수에 대해 플로팅하여 50회차~300회차의 충방전 과정에서의 전지의 직선 저항 변화의 추이를 나타낸 도면이다. 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 3에 대해서는, 2회 실험한 결과를 나타낸다(각 예에서 2회의 실험 결과는 대체로 일치하고 있는 것이 확인되었다). 모든 실시예 및 비교예에서 충방전 과정을 반복함에 따라 직선 저항의 값이 증가했다. 실시예 1은 가장 작은 셀 체적 변화율을 나타내고, 실시예 2는 다음으로 작은 셀 체적 변화율을 나타냈다. 한편, 비교예 1~3은, 실시예 1 및 실시예 2에 비해 현격히 큰 셀 체적 변화율을 나타냈다. 이와 같이, 불화 마그네슘을 첨가해 소성한 실시예 1 및 실시예 2에서는, 불화 마그네슘을 첨가하지 않은 비교예와 비교해, 충방전을 반복했을 경우의 셀 체적의 증가가 억제되는 것이 확인되었다. 반복 충방전에 의한 셀 체적의 증가는, 주로 가스의 발생에 기인한다. 따라서, 불화 마그네슘을 첨가해 소성한 실시예 1 및 실시예 2에서 가스의 발생이 억제되었을 것으로 추측된다.

청구범위

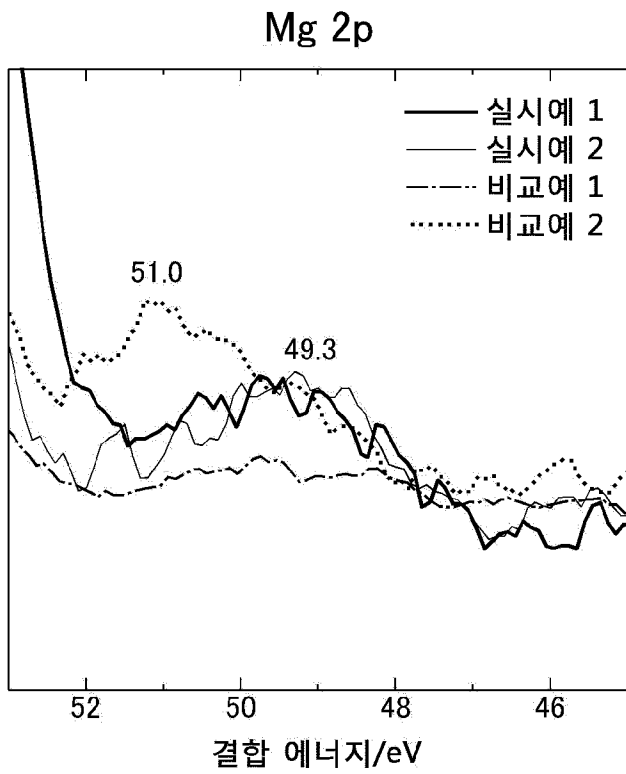
- [청구항 1] 양극 활물질로서,
리튬 전이금속 산화물을 포함하는 코어와,
상기 코어의 표면을 적어도 부분적으로 피복하는 피복부를 포함하고,
상기 피복부는 마그네슘 및 불소를 함유하고,
X선 광전자 분광 분석에 의해 관측되는 Mg2p의 스펙트럼이 48 eV 이상 50 eV 이하에 피크를 갖는, 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
X선 광전자 분광 분석에 의해 관측되는 F1s의 스펙트럼이 683 eV 이상 685 eV 이하에 피크를 갖는, 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
100 질량부의 상기 리튬 전이금속 산화물에 대해, 상기 마그네슘의 함유량이 0.02 질량부 이상 0.5 질량부 이하인, 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
100 질량부의 상기 리튬 전이금속 산화물에 대해, 상기 불소의 함유량이 0.02 질량부 이상 0.5 질량부 이하인, 양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 피복부가 요오드를 함유하는, 양극 활물질.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 피복부가 산화수 +5 이상 +7 이하의 요오드를 함유하는, 양극 활물질.
- [청구항 7] 제5항 또는 제6항에 있어서,
100 질량부의 상기 리튬 전이금속 산화물에 대해, 상기 요오드의 함유량이 0.001 질량부~5 질량부인, 양극 활물질.
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항에 있어서,
상기 리튬 전이금속 산화물이 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 < a \leq 1.05$, $x+y=1$, $0.4 \leq x \leq 1$, M은 Ni 이외의 1종 이상의 금속 원소이다)로 표시되는, 양극 활물질.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 양극 활물질을 포함하는, 리튬 이온 이차전지용 양극 활물질 슬러리.
- [청구항 10] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층이 집전체상에 형성된, 리튬 이온 이차전지용 양극.
- [청구항 11] 제10항에 기재된 양극을 구비하는, 리튬 이온 이차전지.
- [청구항 12] 양극 활물질의 제조 방법으로서,
리튬 전이금속 산화물, 마그네슘 및 불소를 함유하는 혼합물을 조제하는 단계와,
상기 혼합물을 소성하는 단계를 포함하고,
얻어진 양극 활물질의 X선 광전자 분광 분석에 의해 관측되는 Mg2p의

- 스펙트럼이 48 eV 이상 50 eV 이하에 피크를 갖는, 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 혼합물을 150°C 이상 400°C 이하의 소성 온도에서 소성하는 단계를 포함하는, 방법.
- [청구항 14] 제12항 또는 제13항에 있어서,
상기 혼합물의 원료로서 마그네슘 및 불소를 함유하는 재료를 첨가하는 단계를 포함하고,
상기 마그네슘 및 불소를 함유하는 재료가 불화 마그네슘인, 방법.
- [청구항 15] 제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 혼합물의 원료로서 요오드를 함유하는 요오드 재료를 첨가하는 단계를 포함하고,
상기 혼합물이 리튬 전이금속 산화물, 불소, 마그네슘 및 요오드를 함유하는, 방법.

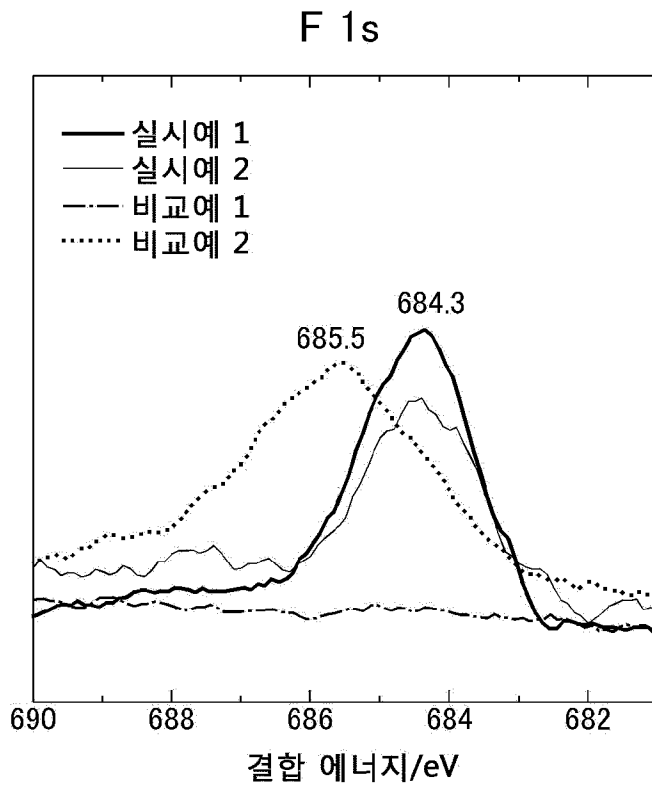
[도1]



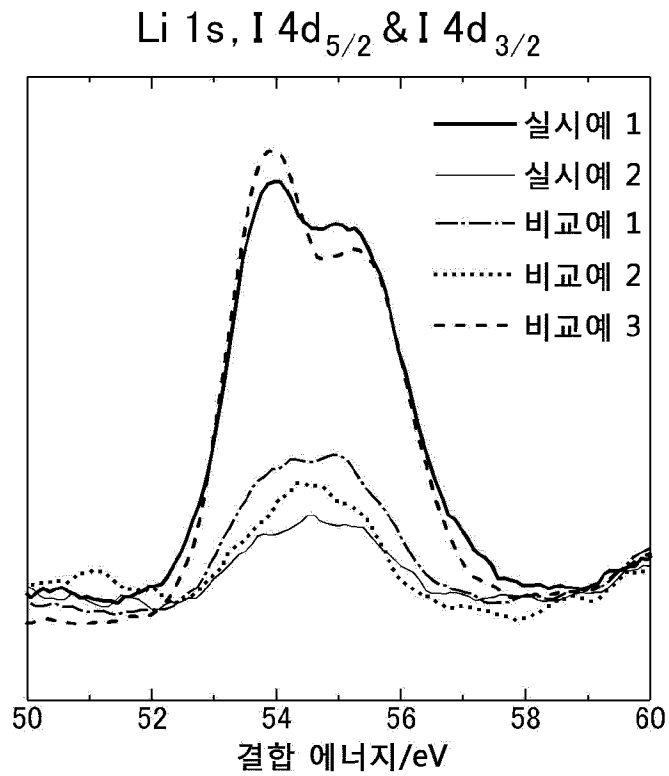
[도2]



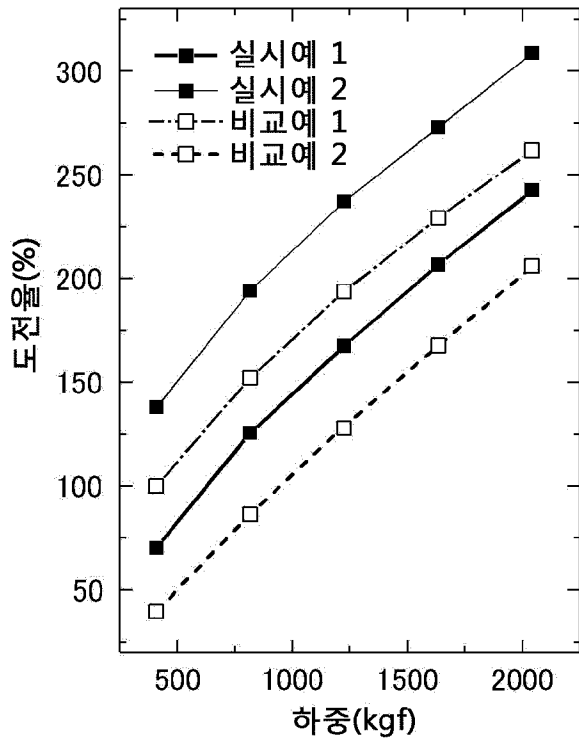
[도3]



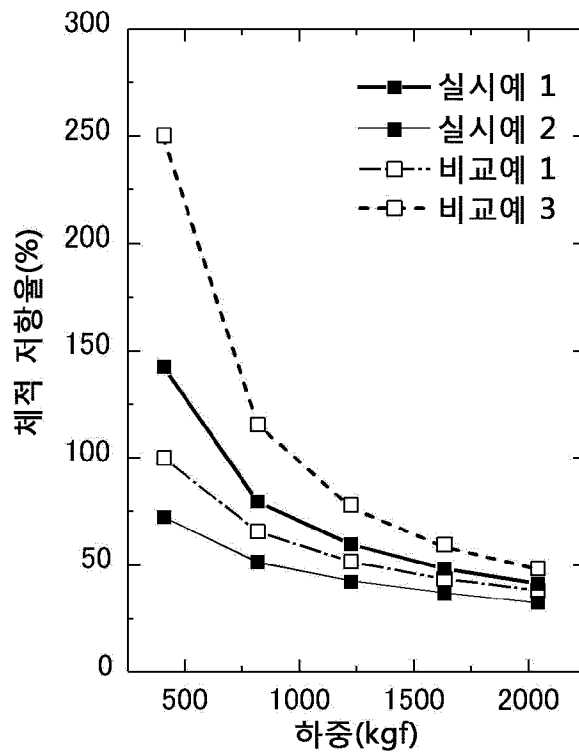
[도4]



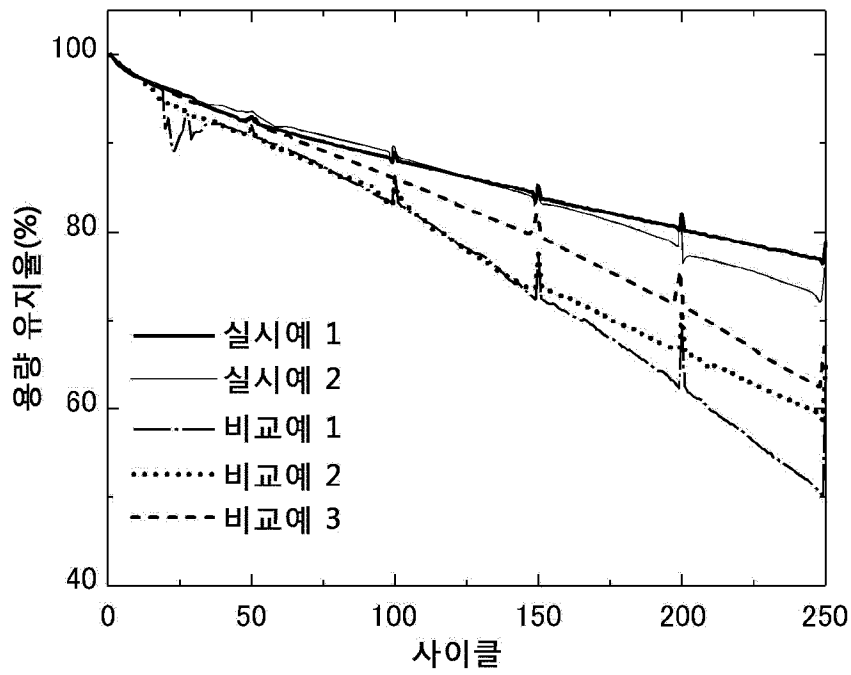
[도5]



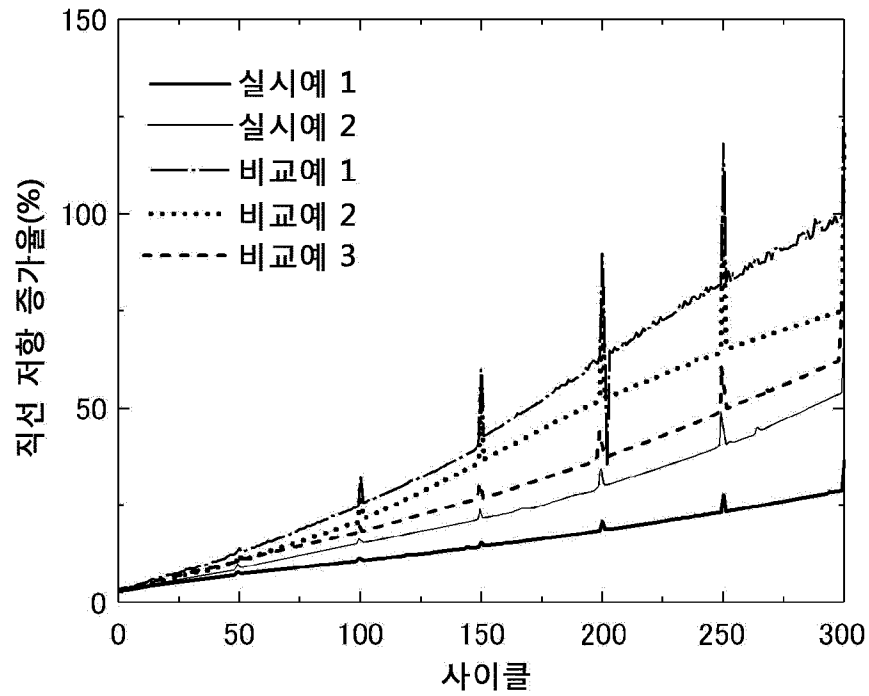
[도6]



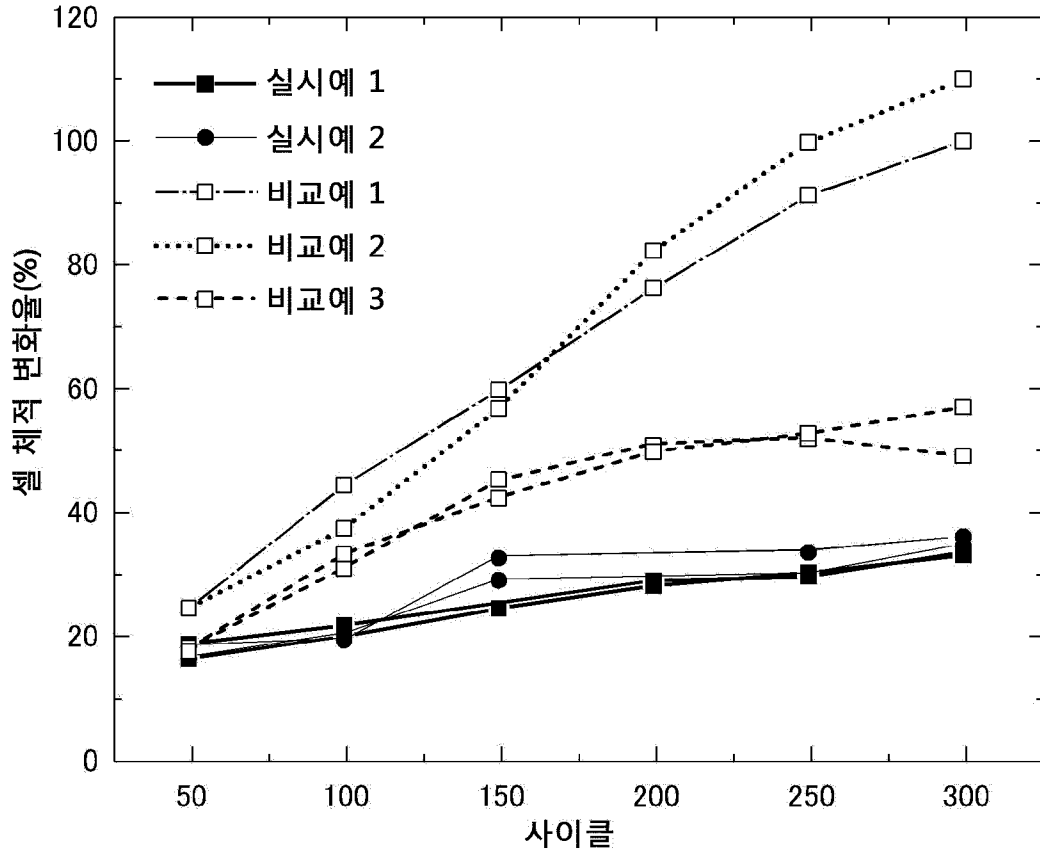
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/021441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36 (2006.01)i; H01M 4/525 (2010.01)i; H01M 4/505 (2010.01)i; C01G 53/00 (2006.01)i; H01M 4/131 (2010.01)i; H01M 10/052 (2010.01)i; H01M 4/02 (2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/58(2010.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 양극 활물질(cathode material), 코어(core), 피복(coating), 마그네슘(Mg), 불소(F), Mg2p		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YANG, K. et al. Understanding the Mechanism of MgF ₂ Modification on the Electrochemical Performance of Lithium-Rich Layered Oxides. International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE. 2019, vol. 14, pp. 3139-3152. See abstract; pages 3141, 3144 and 3151; and figure 3.	1-3,12-14
A	WANG, Y. et al. Effect of MgF ₂ coating on the electrochemical performance of LiMn ₂ O ₄ cathode materials. J Solid State Electrochem. 2012, vol. 16, pp. 2913-2920. See abstract.	1-3,12-14
A	KR 10-2013-0098372 A (ENVIA SYSTEMS, INC.) 04 September 2013 (2013-09-04) See entire document.	1-3,12-14
A	KR 10-2020-0124515 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 03 November 2020 (2020-11-03) See entire document.	1-3,12-14
A	KR 10-2015-0090215 A (UMICORE et al.) 05 August 2015 (2015-08-05) See entire document.	1-3,12-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 April 2023		Date of mailing of the international search report 14 April 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: **6,11**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 6 and 11 refer to multiple dependent claims not meeting the requirement of PCT Rule 6.4(a).

3. Claims Nos.: **4-5,7-10,15**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/021441

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2013-0098372 A	04 September 2013	CN 103140962 A	05 June 2013
		EP 2619828 A2	31 July 2013
		EP 2619828 B1	17 January 2018
		EP 3285315 A1	21 February 2018
		EP 3285315 B1	05 June 2019
		JP 2013-543219 A	28 November 2013
		TW 201225391 A	16 June 2012
		US 2012-0070725 A1	22 March 2012
		US 8663849 B2	04 March 2014
		WO 2012-039893 A2	29 March 2012
		WO 2012-039893 A3	14 June 2012
-----	-----	-----	-----
KR 10-2020-0124515 A	03 November 2020	KR 10-2385748 B1	11 April 2022
KR 10-2015-0090215 A	05 August 2015	CN 104919631 A	16 September 2015
		CN 104919631 B	02 August 2019
		EP 2932546 A1	21 October 2015
		JP 2016-506596 A	03 March 2016
		JP 6242401 B2	06 December 2017
		KR 10-1690898 B1	28 December 2016
		TW 201434752 A	16 September 2014
		TW 1513660 B	21 December 2015
		US 2015-0380722 A1	31 December 2015
		US 9859550 B2	02 January 2018
WO 2014-091331 A1	19 June 2014	-----	-----

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/58(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극 활물질(cathode material), 코어(core), 피복(coating), 마그네슘(Mg), 불소(F), Mg2p		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	YANG, K. 등, "Understanding the Mechanism of MgF2 Modification on the Electrochemical Performance of Lithium-Rich Layered Oxides", International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE, 2019, 14권, 페이지 3139-3152 초록; 페이지 3141, 3144, 3151; 도면 3	1-3,12-14
A	WANG, Y. 등, "Effect of MgF2 coating on the electrochemical performance of LiMn2O4 cathode materials", J Solid State Electrochem, 2012, 16권, 페이지 2913-2920 초록	1-3,12-14
A	KR 10-2013-0098372 A (엔비아 시스템즈 인코포레이티드) 2013.09.04 문서 전체	1-3,12-14
A	KR 10-2020-0124515 A (삼성에스디아이 주식회사) 2020.11.03 문서 전체	1-3,12-14
A	KR 10-2015-0090215 A (우미코르 등) 2015.08.05 문서 전체	1-3,12-14
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년04월13일(13.04.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년04월14일(14.04.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. 청구항: **6,11**
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 6, 11은 PCT 규칙 제 6.4조(a)의 규정을 충족시키지 않는 다수 종속청구항을 인용하고 있습니다.

3. 청구항: **4-5,7-10,15**
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0098372 A	2013/09/04	CN 103140962 A	2013/06/05
		EP 2619828 A2	2013/07/31
		EP 2619828 B1	2018/01/17
		EP 3285315 A1	2018/02/21
		EP 3285315 B1	2019/06/05
		JP 2013-543219 A	2013/11/28
		TW 201225391 A	2012/06/16
		US 2012-0070725 A1	2012/03/22
		US 8663849 B2	2014/03/04
		WO 2012-039893 A2	2012/03/29
		WO 2012-039893 A3	2012/06/14
KR 10-2020-0124515 A	2020/11/03	KR 10-2385748 B1	2022/04/11
KR 10-2015-0090215 A	2015/08/05	CN 104919631 A	2015/09/16
		CN 104919631 B	2019/08/02
		EP 2932546 A1	2015/10/21
		JP 2016-506596 A	2016/03/03
		JP 6242401 B2	2017/12/06
		KR 10-1690898 B1	2016/12/28
		TW 201434752 A	2014/09/16
		TW I513660 B	2015/12/21
		US 2015-0380722 A1	2015/12/31
		US 9859550 B2	2018/01/02
WO 2014-091331 A1	2014/06/19		