	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0009364 (43) 공개일자 2014년01월22일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 4/525</i> (2010.01) <i>H01M 4/505</i> (2010.01) <i>H01M 4/13</i> (2010.01) <i>H01M 4/04</i> (2006.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01) (21) 출원번호 10-2013-7024454 (22) 출원일자(국제) 2012년02월03일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2013년09월16일 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/023750 (87) 국제공개번호 WO 2012/112316 국제공개일자 2012년08월23일 (30) 우선권주장 61/444,247 2011년02월18일 미국(US)		(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터 (72) 발명자 크리스텐센 리프 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터 (74) 대리인 김영, 양영준

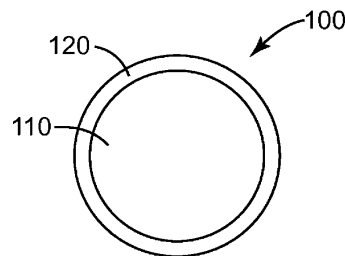
전체 청구항 수 : 총 43 항

(54) 발명의 명칭 복합 입자, 그 제조방법, 및 그를 포함한 물품

### (57) 요약

본 발명의 복합 입자는 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어를 포함한다. 03 결정 구조를 갖는 셸 층은 코어를 둘러싸고 있다. 셸 층은 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다. 이 코어는 30 내지 85몰%의 복합 입자를 포함한다. 복합 입자를 포함하는 캐소드 및 리튬-이온 배터리, 및 그의 제조방법도 개시된다.

대표도 - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

복합 입자로서, 복합 입자들이 각각:

03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드에 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의  $dQ/dV$  피크를 나타내지 않으며, 여기에서 코어는, 복합 입자의 원자들의 총 몰 수에 기초하여, 복합 입자 중 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다]; 및

코어를 둘러싸고 있는 03 결정 구조를 갖는 셸 층 [여기에서 셸 층은 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다]을 포함하는 것인 복합 입자.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어의 용량보다 큰 복합 입자.

### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20몰 퍼센트 미만인 복합 입자.

### 청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 셸 층이  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 복합 입자.

### 청구항 5

제 1항에 있어서, 코어가  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 복합 입자.

### 청구항 6

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, Mn 및 Ni가, 1 초과인 Mn 대 Ni의 제 1의 몰 비로, 셸 층 중에 존재하는 것인 복합 입자.

### 청구항 7

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서, Mn 및 Ni가, 1 이하인 Mn 대 Ni의 제 2의 몰 비로, 코어 중에 존재하는 것인 복합 입자.

### 청구항 8

리튬-이온 배터리용 캐소드로서, 여기에서 캐소드는 캐소드 조성물이 그 위에 배치된 전류집전체를 포함하고, 캐소드 조성물은:

제 1항 내지 제 7항 중 어느 하나에 따른 복합 입자;

적어도 하나의 전도성 희석제; 및

결합제를 포함하는 것인 캐소드.

### 청구항 9

제 8항에 있어서, 캐소드가 입방 센티미터 당 2.8g 이상의 밀도를 갖는 캐소드.

### 청구항 10

애노드, 격리판, 전해질, 및 제 8항 또는 제 9항의 캐소드를 포함하는 리튬-이온 배터리.

#### 청구항 11

제 10항에 있어서, 리튬-이온 배터리가  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6V로 충전되며 사이클링될 수 있으며, 100 회의 충전-방전 사이클 후 10퍼센트 미만의 용량 저하를 갖는 것인 리튬-이온 배터리.

#### 청구항 12

하기 단계를 포함하는 복합 입자의 제조방법:

제 1 금속염을 포함하는 코어 전구체 입자를 형성하는 단계;

제 2 금속염을 포함하는 셸 층을 코어 전구체 입자의 적어도 일부 상에 배치하여 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계 [여기에서, 제 1 및 제 2 금속염은 상이함];

복합 입자 전구체 입자를 건조시켜서, 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;

건조된 복합 입자 전구체 입자를 리튬 공급원 재료와 조합하여 분말 혼합물을 제공하는 단계; 및

공기 중 또는 산소 중에서 분말 혼합물을 소성하여 복합 입자를 제공하는 단계로, 여기에서 복합 입자는 각각:

03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드에 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의  $dQ/dV$  피크를 나타내지 않으며, 여기에서 코어는, 복합 입자의 원자들의 총 몰 수에 기초하여, 복합 입자 중 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다]; 및

코어를 둘러싸고 있는 셸 층 [여기에서 셸 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다]을 포함하는 것인 단계.

#### 청구항 13

제 12항에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어의 용량보다 큰 방법.

#### 청구항 14

제 12항 또는 제 13항에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20몰 퍼센트 미만인 방법.

#### 청구항 15

제 12항 내지 제 14항 중 어느 한 항에 있어서, 셸 층이  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 16

제 12항 내지 제 15항 중 어느 한 항에 있어서, 코어가  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 방법.

#### 청구항 17

하기 단계를 포함하는 복합 입자의 제조방법:

적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 입자를 형성하는 단계;

금속염을 포함하는 셸 층을 코어 입자의 적어도 일부 상에 배치하여 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;

복합 입자 전구체 입자를 건조시켜서, 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;

건조된 복합 입자 전구체 입자를 리튬-이온 공급원 재료와 조합하여 분말 혼합물을 제공하는 단계; 및

공기 중 또는 산소 중에서 분말 혼합물을 소성하여 복합 입자를 제공하는 단계로, 여기에서 복합 입자는 각각:

03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이

은 전지의 캐소드에 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의  $dQ/dV$  피크를 나타내지 않으며, 여기에서 코어는, 복합 입자의 원자들의 총 몰 수에 기초하여, 복합 입자 중 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다]; 및

코어를 둘러싸고 있는 셸 층 [여기에서 셸 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다]을 포함하는 것인 단계.

#### 청구항 18

제 17항에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어의 용량보다 큰 방법.

#### 청구항 19

제 17항 또는 제 18항에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20몰 퍼센트 미만인 방법.

#### 청구항 20

제 17항 내지 제 19항 중 어느 한 항에 있어서, 셸 층이  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

#### 청구항 21

제 17항 내지 제 20항 중 어느 한 항에 있어서, 코어가  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 방법.

#### 청구항 22

복합 입자로서, 각 복합 입자가:

03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 Mn 및 Ni 모두가 코어 내에 존재하는 경우, Mn 대 Ni의 몰 비는 1 이하이다]; 및

코어 상에 배치된 셸 층 [여기에서 셸 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하며, 여기에서 Mn 및 Ni 모두가 셸 층에 존재하는 경우, Mn 대 Ni의 몰 비는 1 초과이다]을 포함하는 복합 입자.

#### 청구항 23

제 22항에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어의 용량보다 큰 복합 입자.

#### 청구항 24

제 22항 또는 제 23항에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20몰 퍼센트 미만인 복합 입자.

#### 청구항 25

제 22항 내지 제 24항 중 어느 한 항에 있어서, 셸 층이  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 복합 입자.

#### 청구항 26

제 22항에 있어서, 코어는  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 복합 입자.

#### 청구항 27

제 22항 내지 제 26항 중 어느 한 항에 있어서, Mn 및 Ni가, 1 초과 Mn 대 Ni의 제 1의 몰 비로, 셸 층 중에 존재하는 것인 복합 입자.

#### 청구항 28

제 22항 내지 제 27항 중 어느 한 항에 있어서, Mn 및 Ni가 1 이하의 Mn 대 Ni의 제 2의 몰 비로, 코어 중에 존재하는 것인 복합 입자.

#### 청구항 29

리튬-이온 배터리용 캐소드로서, 여기에서 캐소드는 캐소드 조성물이 그 위에 배치된 전류집전체를 포함하고, 캐소드 조성물은:

제 22항에 따른 복합 입자;

적어도 하나의 전도성 희석제; 및

결합제를 포함하는 것인 캐소드.

#### 청구항 30

제 29항에 있어서, 캐소드가 입방 센티미터 당 2.8g 이상의 밀도를 갖는 캐소드.

#### 청구항 31

아노드, 격리판, 전해질, 및 제 29항 또는 제 30항의 캐소드를 포함하는 리튬-이온 배터리.

#### 청구항 32

제 31항에 있어서, 리튬-이온 배터리가  $\text{Li}^+/\text{Li}$  전극에 대하여 적어도 4.6V로 충전되며 사이클링될 수 있으며, 100 회의 충전-방전 사이클 후 10퍼센트 미만의 용량 저하를 갖는 것인 리튬-이온 배터리.

#### 청구항 33

하기 단계를 포함하는 복합 입자의 제조방법:

제 1 금속염을 포함하는 코어 전구체 입자를 형성하는 단계;

제 2 금속염을 포함하는 셸 층을 코어 전구체 입자의 적어도 일부 상에 배치하여 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계 [여기에서, 제 1 및 제 2 금속염은 상이함];

복합 입자 전구체 입자를 건조시켜서, 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;

건조된 복합 입자 전구체 입자를 리튬 공급원 재료와 조합하여 분말 혼합물을 제공하는 단계; 및

공기 중 또는 산소 중에서 분말 혼합물을 소성하여 복합 입자를 제공하는 단계로, 여기에서 복합 입자는 각각:

03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 Mn 및 Ni 모두가 코어 내에 존재하는 경우, Mn 대 Ni의 몰 비는 1 이하이다]; 및

코어 상에 배치된 셸 층 [여기에서 셸 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하며, 여기에서 Mn 및 Ni 모두가 셸 층에 존재하는 경우, Mn 대 Ni의 몰 비는 1 초과이다]을 포함하는 것인 단계.

#### 청구항 34

제 33항에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어의 용량보다 큰 방법.

#### 청구항 35

제 33항 또는 제 34항에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20몰 퍼센트 미만인 방법.

#### 청구항 36

제 33항 내지 제 35항 중 어느 한 항에 있어서, 셸 층이  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 37

제 33항 내지 제 36항 중 어느 한 항에 있어서, 코어는  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 방법.

### 청구항 38

하기 단계를 포함하는 복합 입자의 제조방법:

적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 입자를 형성하는 단계;

금속염을 포함하는 셸 층을 코어 입자의 적어도 일부 상에 배치하여 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;

복합 입자 전구체 입자를 건조시켜서, 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;

건조된 복합 입자 전구체 입자를 리튬-이온 공급원 재료와 조합하여 분말 혼합물을 제공하는 단계; 및

공기 중 또는 산소 중에서 분말 혼합물을 소성하여 복합 입자를 제공하는 단계로, 여기에서 복합 입자는 각각:

03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드에 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의  $dQ/dV$  피크를 나타내지 않으며, 여기에서 코어는, 복합 입자의 원자들의 총 몰 수에 기초하여, 복합 입자 중 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다]; 및

코어를 둘러싸고 있는 셸 층 [여기에서 셸 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다]을 포함하는 것인 단계.

### 청구항 39

제 38항에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어의 용량보다 큰 방법.

### 청구항 40

제 38항 또는 제 39항에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20몰 퍼센트 미만인 방법.

### 청구항 41

제 38항 내지 제 40항 중 어느 한 항에 있어서, 셸 층은  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 42

제 38 항 내지 제 41항 중 어느 한 항에 있어서, 코어는  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 방법.

### 청구항 43

각 복합 입자가:

$\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 코어; 및

코어 상에 배치된,  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 재료를 포함하는 셸 층을 포함하는 것인 복합 입자.

## 명세서

## 기술 분야

[0001] 본 개시 내용은 넓게는 리튬-이온 배터리 내 캐소드에서의 이용에 적합한 조성물 및 그를 포함하는 장치에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] 리튬-이온 배터리는 알려진 재충전식 배터리 시스템들 중 가장 높은 에너지 밀도를 달성할 수 있다. 그러나, 이들의 충전-방전 사이클(cycle) 수명, 캘린더 수명, 열 안정성, 및 에너지 밀도는 많은 응용을 위하여 여전히 개선이 필요하다. 용량 및 사이클링 안정성이 증가된, 캐소드 재료를 포함한 전극 재료의 개발을 위한 부단한 노력이 있어 왔다. 적층된 혼합 리튬 전이 금속 산화물(NMC)이  $\text{LiCoO}_2$  또는  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O})_2$  보다 양호한 열 안정성을 제공하고, 높은 평균 방전 전압을 제공한다는 매력적인 경사(sloping) 전압 프로파일을 가짐에 따라, 이는 최근 몇년 대중화되어 왔다. NMC 재료는 또한, 쉽게 코팅되어 고밀도 압축 전극을 생산하는 조밀한 산화물을 형성한다. 그러나, NMC 재료는 심한 저하(fade)를 일으키지 않으면서 전지에서 4.4 볼트 (V)를 초과하여 충전될 수 없다. 따라서, 이들은 현저한 용량 증가를 제공하지 못한다.
- [0003] "과다 리튬", 또는, "리튬-풍부" 적층 재료 (당 기술분야에서는 "산소-손실" 재료로도 알려짐) (예로서, Lu 등, *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (6), A778-A791 (2002), 및 Arunkumar 등, *Chemistry of Materials*, 19, 3067-3073 (2007) 참조), 예컨대  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}\text{O}_2]$  또는  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2]$ 는 낮은 방전 속도에서 265 mAh/g로 높은 용량을 나타낼 수 있다 (예로서, Gao 등 *Journal of Power Sources*, 191, 644-647 (2009) 참조). 리튬-과다 재료에서, Li 층에 존재하는 것에 추가하여, 리튬은 산소 원자의 두 층 사이에 샌드위치되어, 전이금속 결정면 상에도 존재한다. 이들 적층된 리튬-과다 재료의 높은 용량은, 첫번째 충전 동안 격자로부터 산소의 비가역적인 손실, 및 첫번째 방전의 종료시에 전이금속 이온의 산화 상태의 지속적인 저하에 기인하며, 이는 일반적으로 미분(differential) 용량 dQ/dV에서 3.5V 미만의 환원 피크로 그 자신을 나타낸다. 그러나, 이러한 고용량 리튬-과다 적층 캐소드 재료는 전형적으로 첫번째 충전-방전 사이클에서, 낮은 산화물 밀도, 낮은 평균 방전 전압, 약한 리튬 확산 (저속) 및 큰 비가역적 용량 ( $C_{irr}$ ) 손실 문제를 겪는다. 또한, 이들은 충-방전 사이클링에 따라 바뀌는 전형적으로 불안정한 결정 구조를 갖는다. 따라서, 이들의 고용량에도 불구하고, 이러한 과다-리튬 재료의 에너지 밀도는, 특히 고방전 속도에서는 바람직하지 않다. 이에 따라, 높은 안정성, 용량 및 에너지를 갖는 캐소드 재료에 대한 요구가 여전히 남아있다.

### 발명의 내용

- [0004] 한 측면에서, 본 개시내용은 복합 입자를 제공하며, 여기에서 복합 입자 각각은:
- [0005] 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드 내로 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의 dQ/dV 피크를 나타내지 않으며, 여기에서 코어는, 복합 입자의 원자들의 총 몰 수에 기초하여, 복합 입자 중 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다]; 및
- [0006] 코어를 둘러싸고 있는 03 결정 구조를 갖는 셸 층 [여기에서 셸 층은 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다]을 포함한다.
- [0007] 또다른 측면에서, 본 개시내용은 리튬-이온 배터리용 캐소드를 제공하며, 이 캐소드는 캐소드 조성물이 그 위에 배치된 전류 집전체를 포함하며, 이 캐소드 조성물은:
- [0008] 본 개시내용에 따른 복합 입자;
- [0009] 적어도 하나의 전도성 회석제; 및
- [0010] 결합제를 포함한다.
- [0011] 또다른 측면에서, 본 개시내용은 애노드, 격리판, 전해질, 및 본 개시내용에 따른 캐소드를 포함하는 리튬-이온 배터리를 제공한다.
- [0012] 또다른 측면에서, 본 개시내용은 하기 단계를 포함하는 복합 입자의 제조방법을 제공한다:
- [0013] 제 1 금속염을 포함하는 코어 전구체 입자를 형성하는 단계;
- [0014] 제 2 금속염을 포함하는 셸 층을 코어 전구체 입자의 적어도 일부 상에 배치하여 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계 [여기에서, 제 1 및 제 2 금속염은 상이함];
- [0015] 복합 입자 전구체 입자를 건조시켜서, 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;
- [0016] 건조된 복합 입자 전구체 입자를 리튬 공급원 재료와 조합하여 분말 혼합물을 제공하는 단계; 및

- [0017] 공기 중 또는 산소 중에서 분말 혼합물을 소성하여 복합 입자를 제공하는 단계로, 여기에서 복합 입자는 각각:
- [0018] 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드 내로 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의  $dQ/dV$  피크를 나타내지 않으며, 여기에서 코어는, 복합 입자의 원자들의 총 몰 수에 기초하여, 복합 입자 중 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다]; 및
- [0019] 코어를 둘러싸고 있는 셸 층 [여기에서 셸 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다]을 포함하는 것인 단계.
- [0020] 또다른 측면에서, 본 개시내용은 하기 단계들을 포함하는 복합 입자의 제조방법을 제공한다:
- [0021] 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 입자를 형성하는 단계;
- [0022] 금속염을 포함하는 셸 층을 코어 입자의 적어도 일부 상에 배치하여 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;
- [0023] 복합 입자 전구체 입자를 건조시켜서, 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;
- [0024] 건조된 복합 입자 전구체 입자를 리튬-이온 공급원 재료와 조합하여 분말 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0025] 공기 중 또는 산소 중에서 분말 혼합물을 소성하여 복합 입자를 제공하는 단계로, 여기에서 복합 입자는 각각:
- [0026] 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드에 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의  $dQ/dV$  피크를 나타내지 않으며, 여기에서 코어는, 복합 입자의 원자들의 총 몰 수에 기초하여, 복합 입자 중 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다]; 및
- [0027] 코어를 둘러싸고 있는 셸 층 [여기에서 셸 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다]을 포함하는 것인 단계.
- [0028] 또다른 측면에서, 본 개시내용은 각 복합 입자가:
- [0029] 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 Mn 및 Ni 모두가 코어 내에 존재하는 경우, Mn 대 Ni의 몰 비는 1 이하이다]; 및
- [0030] 코어 상에 배치된 셸 층 [여기에서 셸 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하고, Mn 및 Ni가 셸 층에 모두 존재하는 경우, Mn 대 Ni의 몰 비는 1 초과이다]을 포함하는 복합 입자를 제공한다.
- [0031] 또다른 측면에서, 본 개시내용은 각 복합 입자가:
- [0032]  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 코어; 및
- [0033] 코어 상에 배치된,  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 재료를 포함하는 셸 층을 포함하는 것인 복합 입자를 제공한다.
- [0034] 유리하게는, 본 개시내용에 따른 복합 입자, 및 캐소드 및 이들을 포함하는 배터리는 단위 부피 당 고용량 및 양호한 리튬 확산 속도일 수 있는 한편, 높은 충전 전압에서 양호한 사이클링 안정성도 갖는다. 추가적으로, 본 개시내용에 따라, 고용량을 나타내고, 리튬-이온 전지 및 배터리에서 4.7볼트 이상의 전압으로 사이클링될 수 있는 한편, 50°C 이하의 온도에서 사이클링될 경우 100회의 완전한 사이클 당 10 퍼센트 미만의 저하를 갖는 캐소드가 제조될 수 있다.
- [0035] 또한, 본 개시내용에 따른 캐소드 물질의 비가역적 용량은 코어 대 셸 비를 변화시킴으로써 쉽게 조정될 수 있다.
- [0036] 본 출원에서,
- [0037] "애노드"라는 용어는, 방전동안 전기화학적 산화 및 탈리튬화가 일어나는 전극을 지칭하며;
- [0038] "용량"이라는 용어는, 저장 및 전송되는 전기 용량을 지칭하며;
- [0039] "적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드 내로 통합된다"라는 표현은 적층된 리튬 금속 산화물 입

자 및 전도성 희석제 입자의 용해된 폴리비닐리딘 디플루오라이드를 포함하는 N-메틸피롤리돈 중의 슬러리를 형성하고, 이 슬러리를 알루미늄 전류 집전체 상에 코팅하고, N-메틸피롤리돈을 제거하여 복합 캐소드를 형성하고, 그 후 복합 캐소드를 리튬-이온 전지내로 통합시키는 것을 지칭하며;

- [0040] "dQ/dV"라는 용어는 전지 전압에 대한 용량 변화 속도를 지칭하며 (즉, 전지 전압에 대한 미분 용량);
- [0041] "캐소드"라는 용어는 방전 과정 동안 전기화학적 환원 및 리튬화가 일어나는 전극을 지칭하며;
- [0042] "리튬화된" 및 "리튬화"라는 용어는 리튬의 전극 재료에의 추가를 지칭하며;
- [0043] "탈리튬화되다" 및 "탈리튬화"라는 용어는 전극 재료로부터 리튬의 제거를 지칭하며;
- [0044] "충전하다" 및 "충전"이라는 용어는 전지에 전기화학 에너지를 제공하는 공정을 지칭하며;
- [0045] "방전하다" 및 "방전"이라는 용어는, 예로서 원하는 작업을 수행하기 위하여 전지를 이용하는 경우에서와 같이, 전지로부터 전기화학 에너지를 제거하는 공정을 지칭하며;
- [0046] "적층된 리튬 금속 산화물"이라는 용어는 산소 원자의 층이 삽입된, 리튬 및 전이금속의 교호 층을 갖는 결정 구조를 가진 리튬 금속 산화물 조성물을 지칭하며,  $\text{-NaFeO}_2$  ( $R\bar{3}m$ )를 예로 들 수 있고 (예로서, 이 정의는 대칭성을 종종  $C2/m$ 로 환원시키는 격자 상부구조(superstructure)를 포함한다);
- [0047] "O3 결정 구조"라는 표현은, 산소 면들이 ABCBC로 쌓이고, 리튬이 8면체 자리를 점유하는 결정 구조이고;
- [0048] "산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물"이라는 용어는, 첫번째 충전시 산소가 결정으로부터 제거될 수 있거나, 또는 제거되고, 산소가 결정 구조로부터 제거되는 동안인 4.2V 내지 4.8V 사이에서의 첫번째 충전시 전압 곡선에서의 평탄역에 의해 구분되고, 방전시 3.5V 미만의 dQ/dV의 피크에 의하여 구분되는, 적층된 리튬 금속 산화물을 지칭하고;
- [0049] "과다 리튬"이라는 용어는 총 전이금속에 대한 몰 비가 1 초과인 리튬을 지칭하고;
- [0050] "적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드 내로 통합되고, 리튬-이온 전지가 Li/Li<sub>+</sub>에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의 dQ/dV 피크를 나타내지 않는다"라는 표현은, 적어도 4.6V의 충전 전압 및 2.8V 이하로 기록된 방전 전압 전지 전압에 대해 기록된, dQ/dV의 그래프가, 전압 곡선을 dQ/dV 형식으로 그래프화한 경우 (즉, dQ/dV 대 전지 전압) 3.5V 미만에서는 어떤 피크도 나타나지 않는 재료를 지칭하며; 그리고
- [0051] 본 개시내용의 특징 및 장점은 하기 상세한 설명 및 첨부된 특허청구범위를 고려하여 더욱 이해될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은 본 개시내용에 따른 예시적인 복합 입자 (100)의 도식적인 단면 측면도이다.
- 도 2는 본 개시내용에 따른 예시적인 캐소드 (200)의 도식적 단면 측면도이다.
- 도 3은 본 개시내용에 따른 예시적인 리튬-이온 전기화학 전지 (300)의 확대 투시도이다.
- 도 4는 2325 코어 조성물  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 을 포함하는 코인 반 전지에 대한 충전-방전 사이클 횟수에 대한, 상온 (미제어) 및 50°C에서 2.8 V 내지 4.6 V 사이에서 사이클링된 전지 용량의 그래프이다.
- 도 5a 및 5b는 전이금속 층 중에 과다 리튬을 가진 일련의  $\text{Li}_{1+x}[(\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})]\text{O}_{2+x/2}$  코어 재료에 대한 첫번째 충전 및 방전의 전지 전압에 대한 dQ/dV의 그래프이다.
- 도 6은 셀 조성물  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 의 용량에 대한, 2.0 V 내지 4.8 V 사이에서의 사이클 1 및 2의 전지 전압의 그래프이다.
- 도 7은 2.8V 내지 4.8V 사이에서 사이클링된, 산소-손실 재료를 구성하는,  $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 의 첫번째 충전 및 방전의 전지 전압에 대한 dQ/dV의 그래프이다.
- 도 8a 및 도 8b는 실시예 1에서 제조된 금속 수산화물 결정핵 입자의 SEM 현미경 사진이다.
- 도 8c 및 도 8d는 실시예 1에서 제조된 금속 수산화물 복합 입자의 SEM 현미경 사진이다.

도 9는 코어 조성물  $(\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  (2.0 V 내지 4.6 V에서 사이클링됨)과 셀 조성물  $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 의 용량에 대한 전지 전압의 그래프로, 실시예 1에서 제조된 복합 입자를 포함하는 캐소드의 첫번째 2회 사이클들의 전압 프로파일이다 (2 V 내지 4.8V 사이에서 사이클링됨).

도 10은 실시예 1에서 제조된 캐소드를 포함하는 2325 코인 전지 (반 전지 및 완전 전지)에 대한, 상온 (미제어) 및 50℃에서, 2 V 내지 4.7 V에서 사이클링된 충전-방전 사이클 횟수에 대한 전지 용량의 그래프이다.

도 11a는 실시예 2에서 제조된 금속 수산화물 코어 시드의 SEM 현미경 사진이다.

도 11b는 실시예 2에서 제조된 금속 수산화물 복합 입자의 SEM 현미경 사진이다.

도 12는 실시예 2에서 제조된 복합 입자를 포함하는 첫번째 2회의 충전-방전 사이클의 용량에 대한 전지 전압의 그래프이다 (50℃에서 2 V 내지 4.8 V 사이에서 사이클링됨).

도 13은 실시예 2에서 제조된 캐소드를 포함하는 2325 코인 반전지의, 상온 (미제어) 및 50℃에서 2 V 내지 4.7 V 사이에서 사이클링된 충전-방전 사이클 횟수에 대한 전지 용량의 그래프이다.

상기 도면은 본 발명의 일부 실시 형태들을 기술하지만, 논의에서 알 수 있는 바와 같이 다른 실시 형태가 또한 고려된다. 모든 경우에서, 본 개시 내용은 예시적이고 비제한적으로 본 발명을 나타낸다. 본 발명의 원리의 범주 및 사상에 속하는 많은 다른 변형 및 실시예들이 당업자에 의해 창안될 수 있음을 이해하여야 한다. 도면은 일정한 비율로 그려지지 않을 수 있다. 도면 전체에 걸쳐, 유사한 부분을 나타내기 위해 유사한 도면부호가 사용될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이제 도 1을 참조하면, 예시적인 복합 입자 (100)는 코어 (110) 및 이 코어 (110)를 둘러싼 셸 (120)을 포함한다.
- [0054] 코어 (110)는 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다. 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드 내로 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되고, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5볼트 미만의  $dQ/dV$  피크는 나타내지 않는다. 일반적으로, 그러한 재료는, Mn 및 Ni가 모두 존재하는 경우, 1 이하의 Mn:Ni의 몰 비를 갖는다.
- [0055] 적층된 리튬 금속 산화물의 예는, 이에 제한되지 않지만,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}, \text{Al}_{0.05}\text{Co}_{0.15}]\text{O}_2$ ,  $\text{Li}[\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_p]\text{O}_2$  [식 중: M은 Li, Ni, Mn, 또는 Co와의 금속이고;  $0 < w, 1/3$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 2/3$ ;  $0 \leq z \leq 1$ ;  $0 < p < 0.15$ ;  $w + x + y + z + p = 1$ ; 및 식에서 중괄호 내 금속의 평균 산화 상태는 3이다]를 포함하며, 이는  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함한다. 당 분야에서 공지인, X-선 회절 (XRD)은 재료가 적층된 구조를 갖는지의 여부를 확인하는데 사용될 수 있다.
- [0056] 소정의 리튬 전이 금속 산화물은 현저한 추가량의 과다 리튬을 쉽게 허용하지 않으며, 4.6V 초과 전압으로 충전시 잘 특징화된 산소-손실 평탄역을 나타내지 않고, 방전시에는  $dQ/dV$ 에서 3.5V 미만의 환원 피크를 나타내지 않는다.  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ 가 예로써 포함된다. 이러한 산화물은 특히 코어 재료에 유용하다.
- [0057] 코어 (110)는 복합 입자의 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다. 일부 실시양태에서, 코어 (110)는, 복합 입자 원자의 총 몰에 기초하여, 50 내지 85 몰 퍼센트, 또는 60 내지 80 또는 85 몰 퍼센트의 복합 입자를 포함한다.
- [0058] 셸 층 (120)은 03 결정 구조 형상을 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다. 일부 실시양태에서, 산소-손실 적층된 리튬 금속 산화물은 리튬, 니켈, 망간, 및 코발트를 복합 금속 산화물의 총 코발트 함량이 20 몰 퍼센트 미만이되도록 하는 양으로 포함한다. 이의 예는, 이에 제한되지는 않지만,  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$  [식 중,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 0.2$ , 및  $x + y + z = 1$ , 및 전이 금속의 평균 산화 상태는 3이다]의 고체 용액을 포함하고, 특히 강한 산소 손실 특징을 나타내지 않는 코어 재료 정의 하에 상기 열거된 재료는 제외된다. 특히 유용한 셸 재료는, 예로서  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$  및 Lu 등의 *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (6), A778-A791 (2002), 및 Arunkumar 등의 *Chemistry of Materials*, 19, 3067-3073 (2007)에서 기재된 추가적인 재료를 포함한다. 일반적으로, 이러한 재료는, 이들이

모두 존재하는 경우, 1 초과의 Mn : Ni 몰비를 갖는다.

- [0059] 셀 층 (120)은 복합 입자의 15 내지 70 몰 퍼센트를 차지한다. 일부 실시양태에서, 셀 층 (120)은 복합 입자의 원자의 총 몰에 기초하여, 복합 입자의 15 내지 50 몰 퍼센트, 또는 15 또는 20 몰 퍼센트 내지 40 퍼센트를 차지한다.
- [0060] 셀 층은 상기 기재된 복합 입자의 조성물에 대한 제한에 따라 종속되는 임의의 두께를 가질 수 있다. 일부 실시양태에서, 셀 층의 두께는 0.5 내지 20 마이크로미터이다.
- [0061] 본 개시내용에 따른 복합 입자는 임의의 크기일 수 있지만, 바람직하게는 1 내지 25 마이크로미터 범위의 평균 입자 직경을 갖는다.
- [0062] 일부 실시양태에서, 복합 입자의 충전 용량은 코어의 용량보다 크다. 이는 전형적으로 바람직하지만, 필요조건은 아니다.
- [0063] 본 개시내용의 복합 입자는 각종 방법에 의하여 제조될 수 있다.
- [0064] 한 방법에서, 제 1 금속염을 포함하는 코어 전구체 입자가 형성되고, 코어 전구체 입자의 적어도 일부 상에 침적되는 제 2 금속염을 포함하는 셀 층용 핵 입자로서 사용되어 복합 입자 전구체 입자들을 제공한다. 이 방법에서, 제 1 및 제 2 금속염은 상이하다. 복합 입자 전구체 입자를 건조하여, 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하며, 이는 리튬 공급 재료와 조합되어 분말 혼합물을 제공한다. 분말 혼합물을 그 후 소성하여 (즉, 공기 또는 산소 중에서 분말을 산화하기에 충분한 온도로 가열됨) 본 개시 내용에 따른 복합 리튬 금속 산화물 입자를 제공한다.
- [0065] 예로서, 코어 전구체 입자, 및 그 후 복합 입자 전구체는 원하는 조성물 중 하나 이상의 금속 산화물 전구체를, 최종 조성물에서 원하는 금속(들)의 수-가용성 염의 (리튬 및 산소 제외) 화학양론적 양을 이용하여 이들 염을 수용액 중에 용해시킴으로써 순차적인 (공)침전에 의하여 형성될 수 있다. 예로서, 금속의 황산염, 질산염, 수산염, 아세테이트 및 할라이드 염이 사용될 수 있다. 금속 산화물 전구체로서 유용한 예시적인 황산염은 황산 망간, 황산 니켈 및 황산 코발트를 포함한다. 침전은 수용액을 불활성 분위기 하에서 가열 및 교반된 탱크 반응기에, 수산화나트륨 또는 탄산나트륨 용액과 함께 느리게 첨가함으로써 달성된다. 염기의 첨가는 일정 pH를 유지하기 위하여 조심스럽게 제어된다. 당업자들이 아는 바와 같이, 수산화암모늄이 침전 입자의 형태학을 제어하기 위하여 킬레이트제로서 추가적으로 첨가될 수 있다. 결과의 금속 수산화물 또는 탄산염 침전물은 여과, 세척 및 완전히 건조되어 분말을 형성할 수 있다. 이 분말에, 탄산리튬 또는 수산화리튬을 첨가하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물을, 예로서 500<sup>°C</sup> 에서 750<sup>°C</sup>의 온도로 1 시간 내지 10 시간의 기간 동안 가열함으로써 소결시킬 수 있다. 혼합물을 그 후 공기 또는 산소 중에서 700<sup>°C</sup> 내지 약 1000<sup>°C</sup> 초과로 안정한 조성물이 형성될 때까지 소성함으로써 산화시킬 수 있다. 이 방법은 예로서 미국 특허 공보 제 2004/0179993호 (Dahn 등)에 개시되어 있으며, 이는 당업자들에게 알려져 있다.
- [0066] 제 2의 방법에서, 금속염을 포함하는 셀 층은 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 예비형성된 코어 입자의 적어도 일부 상에 침적되어 복합 입자 전구체 입자를 제공한다. 복합 입자 전구체 입자는 그 후 건조되어 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하며, 이들은 리튬-이온 공급 재료와 조합되어 분말 혼합물을 제공한다. 분말 혼합물을 그 후 공기 또는 산소 중에서 소성하여 본 개시내용에 따른 복합 입자를 제공한다.
- [0067] 본 개시내용에 따른 복합 입자는 예로서, 리튬-이온 배터리용 캐소드의 제조에 유용하다. 이제 도 2를 참조하여, 예시적인 캐소드 (200)는 전류 집전체 (220) 상에 배치된 캐소드 조성물 (210)을 포함한다.
- [0068] 캐소드 조성물 (210)은 본 개시내용에 따른 복합 입자, 적어도 하나의 전도성 희석제 및 결합제를 포함한다.
- [0069] 적합한 전도성 희석제의 예는: MMM Carbon, Belgium으로부터 "SUPER P" 및 "SUPER S"로서 입수가 가능한 카본블랙; Chevron Chemical Co., Houston, Texas으로부터 Shawinigan Black로서 입수가 가능한 것들; 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙(furnace black), 흑연 및 탄소 섬유를 포함한다. 금속 입자, 전도성 금속 질소화물, 및 전도성 금속 카바이드도 사용될 수 있다. 둘 이상의 전도성 희석제의 조합이 사용될 수 있다.
- [0070] 예시적인 적합한 결합제는 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌 단량체로부터 제조된 것과 같은 폴리올레핀; 비닐리덴 플루오라이드 단량체로부터 제조된 것과 같은 불소화 폴리올레핀; 헥사플루오로프로필렌 단량체와 같은 과불소화 폴리올레핀; 과불소화 폴리(알킬 비닐 에테르); 과불소화 폴리(알킬비닐 에테르); 알칼리 금속 폴리아크릴레이트; 방향족, 지방족, 또는 지환족 폴리이미드, 또는 그의 조합을 포함한다. 적합한 결합제들의 특정 예로,

비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 및 프로필렌의 중합체 또는 공중합체; 및 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌의 공중합체를 포함한다.

- [0071] 캐소드를 만들기 위하여, 결합제 및/또는 결합제 전구체, 적어도 하나의 전도성 희석제, 및 선택 성분, 예로서 충전제, 접착 촉진제, 코팅 점도 변경을 위한 증점제, 예컨대 카르복시메틸셀룰로오스를 포함하는 캐소드 조성물 (예로서, 앞서 논의된 바와 같음) 및 당업자에게 알려진 기타 첨가제들을, 물 또는 N-메틸피롤리돈 (NMP)과 같은 적합한 코팅 용매 중에 혼합하여 코팅 분산액 또는 코팅 혼합물을 형성할 수 있다. 결과의 조성물은 철저히 혼합되고, 그 후 임의의 적절한 코팅 기술, 예컨대 나이프 코팅, 노치 막대(notched bar) 코팅, 딥 코팅, 분무 코팅, 전기분사 코팅 또는 그라비아 코팅에 의하여 전류 집전체에 적용될 수 있다. 전류 집전체는, 예로서 알루미늄 또는 금과 같은, 전도성 금속의 얇은 호일일 수 있다. 슬러리는 전류 집전체 상에 코팅되고, 공기 중에서 건조되도록 한 후, 모든 용매를 제거하기 위하여, 전형적으로 약 80℃ 내지 약 300℃에서 가열된 오븐 중에서, 약 1시간 동안 건조시킬 수 있다.
- [0072] 본 개시내용에 따른 캐소드는 애노드, 격리판 및 전해질과 조합되어 리튬-이온 전기화학 전지 또는 둘 이상의 전기화학 전지로부터 배터리를 형성할 수 있다.
- [0073] 적합한 애노드는, 예로서 리튬, 탄소질 재료, 규소 또는 주석 합금 조성물, 리튬 합금 조성물, 및 그의 조합을 포함하는 조성물로부터 제조될 수 있다. 예시적인 탄소질 재료는, 메조카본 마이크로비즈(MCMB: mesocarbon microbeads) (E-One Moli/Energy Canada Ltd., Vancouver, Canada로부터 입수가 가능), SLP30 (TimCal Ltd., Bodio, Switzerland로부터 입수가 가능)과 같은 합성 흑연, 천연 흑연, 및 경질 탄소를 포함할 수 있다. 또한 유용한 애노드 재료는 합금 분말 또는 박막을 포함한다. 그러한 합금은 전기화학적 활성 성분, 예를 들어 규소, 주석, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 납, 비스무트, 및 아연을 포함할 수 있으며, 전기화학적 불활성 성분, 예를 들어 철, 코발트, 전이 금속 규화물 및 전이 금속 알루미늄아이드를 또한 포함할 수 있다. 유용한 합금 애노드 조성물은 주석 또는 규소의 합금을 포함한다. 애노드를 만드는데 사용되는 금속 합금 조성물은 나노결정질 또는 무정형 미세구조를 가질 수 있다. 이러한 애노드는 예로서, 스퍼터링(sputtering), 밀링, 빠른 급냉 또는 기타 수단에 의하여 제조될 수 있다. 유용한 애노드 재료 또한 금속 산화물, 예컨대  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{SiO}_x$ , 주석 산화물, 및  $\text{TiS}_2$  와  $\text{MoS}_2$ 와 같은 금속 황화물을 포함한다. 다른 유용한 애노드 재료로는 공개된 미국 특허 출원 제 2005/0208378호 (Mizutani 등)에 개시된 것들과 같은 주석계 무정형 애노드 재료가 포함된다.
- [0074] 적합한 애노드를 만드는데 사용될 수 있는 예시적인 규소 합금은 약 55 내지 약 85 몰 퍼센트의 Si, 약 5 내지 약 12 몰 퍼센트의 Fe, 약 5 내지 약 12 몰 퍼센트의 Ti, 및 약 5 내지 약 12 몰 퍼센트의 C를 포함하는 조성물을 포함한다. 유용한 규소 합금의 추가적인 예들로는, 공개된 미국 특허 출원 제 2006/0046144 A1 (Obrovac 등)에서 논의된 것과 같은 것과 같은 규소, 구리, 및 은 또는 은 합금을 포함하는 조성물; 공개된 미국 특허 제 2005/0031957 (Christensen 등)에서 논의된 것과 같은 다중상, 규소-함유 전극; 공개된 미국 특허출원 제 2007/0020521호, 제 2007/0020522호, 및 제 2007/0020528호 (모두 Obrovac 등)에 기재된 것과 같은, 주석, 인듐 및 란타나이드, 악티나이드 성분 또는 이트륨을 포함하는 규소 합금; 공개된 미국 특허출원 제 2007/0128517호 (Christensen 등)에서 논의된 것과 같은 높은 규소 함량을 갖는 무정형 합금; 및 공개된 PCT 공보 제 WO 2007/044315호 (Krause 등)에서 논의된 것과 같은 애노드에 유용한 기타 분말화된 재료가 포함된다. 애노드는 미국 특허 제 6,203,944호 및 제 6,436,578호 (이들 둘 모두 Turner 등) 및 미국특허 제 6,255,017호 (Turner)에 설명된 유형의 것들과 같은 리튬 합금 조성물로 제조될 수도 있다.
- [0075] 적합한 전해질은 고체, 액체 또는 겔 형태일 수 있다. 예시적인 고체 전해질로는 폴리에틸렌 산화물, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 다이플루오라이드, 불소-함유 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 및 그의 조합과 같은 중합체가 포함된다. 액체 전해질의 예들로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 에틸-메틸 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 플루오로프로필렌 카보네이트, 감마-부티로락톤, 메틸 다이플루오로아세테이트, 에틸 다이플루오로아세테이트, 다이메톡시에탄, 다이글라이머(diglyme) (즉, 비스(2-메톡시에틸) 에테르), 테트라하이드로푸란, 다이옥솔란, 이의 조합 및 당업자에게 친숙한 기타 매질이 포함된다. 전해질은 리튬 전해질 염과 함께 제공될 수 있다. 예시적 리튬 염에는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ , 리튬 비스(옥살레이토)보레이트,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  및 이의 조합이 포함된다. 예시적인 전해질 겔에는 미국 특허 제 6,387,570호(Nakamura 등) 및 미국 특허 제 6,780,544호(Noh)에 기재된 것들이 포함된다. 전해질은 당업자에게 친숙한 다른 첨가제를 포함할 수 있다. 예로서, 전해질은 산화환원 화학 셔틀(shuttle), 예컨대 미국 특허 제 5,709,968호 (Shimizu), 제 5,763,119호 (Adachi), 제 5,536,599호 (Alamgir 등), 제 5,858,573호 (Abraham 등), 제

5,882,812호 (Visco 등), 제 6,004,698호 (Richardson 등), 제 6,045,952호 (Kerr 등), 및 제 6,387,571호 (Lain 호); 및 공개된 미국 특허 출원 제 2005/0221168호, 제 2005/0221196호, 제 2006/0263696호 및 제 2006/0263697호 (모두 Dahn 등)에 기재된 것을 포함할 수 있다.

[0076] 일부 실시양태에서, 본 개시내용에 따른 리튬-이온 전기화학 전지는 애노드 및 캐소드를 전해질 중에 위치시킴으로써 제조될 수 있다. 전형적으로, 마이크로포러스 격리판, 예컨대 Celgard LLC, Charlotte, North Carolina로부터 입수가능한 CELGARD 2400 마이크로포러스 재료를 사용하여 음전극이 양전극에 직접 접촉하는 것을 방지한다. 이는 예로서 당 분야에서 알려진 바와 같은 2325 코인 전지와 같은, 코인 전지에서 특히 중요할 수 있다.

[0077] 도 3을 참조하여, 2325 코인형 전기화학 전지 (300)는 전지를 둘러싸고 음극 단자 및 양극 단자로서 각각 제공되는, 스테인레스 캡 (324) 및 산화 저항 케이스 (326)를 포함한다. 애노드 (334)는 전류 집전체 (318) 상에 배치된 애노드 조성물 (314)로부터 형성된다. 캐소드 (338)는 전류 집전체 (316) 상에 배치된 캐소드 조성물 (312)을 포함한다. 격리판 (320)은 애노드와 캐소드를 분리하며, 전해질로 젖어있다 (나타내지 않음).

[0078] 본 개시내용에 따른 리튬-이온 배터리는, 예로서 휴대용 컴퓨터, 태블릿디스플레이 (tablet display), 개인용 디지털 보조기기, 휴대전화, 전동 디바이스 (예로서, 개인용 또는 가정용 전기제품 및 차량), 도구, 조명 디바이스 (예로서, 손전등) 및 가열 디바이스를 포함한, 각종 디바이스에서 유용하다. 본 발명의 하나 이상의 전기화학 전지가 조합되어 배터리 팩을 제공할 수 있다. 리튬-이온 전지 및 배터리 팩의 구성 및 이용과 관련된 더욱 상세한 내용은 당업자에게 친숙할 것이다.

[0079] 본 발명의 목적 및 이점은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건이나 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0080] 실시예

[0081] 달리 나타내지 않는 한, 실시예 및 명세서의 나머지 부분에서 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다.

[0082] 적층된 리튬 금속 산화물 코어 재료 A1 - A6의 제조

[0083] 10-리터짜리 밀폐 교반 탱크 반응기에 3개의 유입 포트, 가스 출구 포트, 가열 맨틀(mantle), 및 pH 탐침기를 장치하였다. 탱크에 4 리터의 1M 탈기된 수산화 암모늄 용액을 첨가하였다. 교반을 개시하고, 온도를 60°C에서 유지하였다. 아르곤 흐름을 이용하여 탱크를 불활성 상태로 유지하였다. 제 1 유입 포트를 통하여  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  및  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2:1의 Ni/Mn 몰 비율)의 2M 용액을 4 ml/분의 속도로 펌프하였다. 제 2 유입 포트를 통하여 탱크 내에서 10.0의 일정 pH를 유지하는 속도로 NaOH의 50 퍼센트 수용액을 첨가하였다. 제 3의 유입 포트를 통하여 반응기 내에서 1M  $\text{NH}_4\text{OH}$  농도를 유지하도록 조정된 속도로 농축된 수성 수산화나트륨을 첨가하였다. 1000 rpm에서 교반을 유지하였다. 10시간 후, 황산염 및 수산화암모늄 흐름을 중지시키고, 반응을 60°C 및 1000 rpm에서 pH를 10.0으로 제어하며 12시간 동안 유지시켰다. 결과의 침전물을 여과시키고, 주의하여 수 회 세척하고, 110°C에서 10시간 동안 건조시켜 구형 입자 형태의 건조 금속 산화물을 제공하였다.

[0084] 이 금속 산화물의 분취액 (10 g)을 적량의  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 함께 막자사발 내에서 정밀히 혼합하여  $\text{Li}_{1+x}[(\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})]\text{O}_{2+x/2}$  [식 중,  $x = 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.15$ , 및  $0.5$ ]를 형성하였다. 혼합 분말을 500°C에서 4 시간, 그 후 900°C에서 16 시간 동안 공기 중에서 소성하여, O3 결정 구조를 갖는 개별적으로 적층된 리튬 금속 산화물 코어 재료 A1-A6을 형성하였다. 샘플 A1 - A6의 X-선 분석은,  $x = 0.15$ , 및  $x = 0.5$ 에 대하여, 일부  $\text{Li}_2\text{O}$  피크들이 나타남에 따라, 모든 Li이 O3 구조 내에 통합된 것은 아니었음을 나타내었다.

[0085]  $\text{Li}[(\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2]$  (리튬 금속 산화물 코어 재료 A1)를 Super P 전도성 카본 블랙 (MMM Carbon, Belgium) 및 폴리비닐리덴 다이플루오라이드 (PVDF) (Aldrich Chemical Co.)와 함께 N-메틸피롤리돈 (NMP) 용매 중에 분산시켜, 90 중량 퍼센트의 산화물, 5 중량 퍼센트의 Super P 및 5 중량 퍼센트의 PVDF로 구성된 캐소드 분산액을 형성하였다. 이 분산액을, 스테인레스 스틸 코팅 막대를 이용하여 알루미늄 호일 상에 코팅하고, 110°C에서 4시간 동안 건조시켜 복합 캐소드 코팅물을 형성하였다. 캘린더 닙(calender nip)을 이용한 캐소드 코팅물의 압착은, 이 복합 캐소드가 3.5 g/cm<sup>2</sup>로 조밀화될 수 있음을 증명하였다. 코어 재료 A1으로부터 이렇게 형성된 캐소드를, 당업자에게 알려진 바와 같이 2325 코인 반전지에, 상대 전극으로서 금속 리튬 호일과 함께 통합시켰다. 두 층의 격리판을 이용하였으며, 하나는 CELGARD 2400 마이크로포러스 막 (PP) (25 마이크론 두께, Celgard,

Charlotte, North Carolina)이었고, 다른 하나는 취입된(blow) 폴리에틸렌 마이크로섬유 웹 (평량 = 40 g/m<sup>2</sup>, 0.25 mm (10 밀(mils)) 두께)이었다. 에틸렌 카보네이트/다이에틸 카보네이트 (1:2) 중의 1M의 리튬 헥사플루오로포스페이트 (LiPF<sub>6</sub>)를 전해질로서 이용하였다. 이 코인 전지를, 도 4에 언급된 것과 같이, Maccor 시리즈 2000 전지 사이클러(Cell cycler) (Maccor Inc. Tulsa, Oklahoma, USA로부터 입수가가능함)를 상온 (제어되지 않음) 및 50℃ (제어됨)에서 2 V 내지 4.6 V에서 이용하여 사이클링시켰다. 현저한 저하가 코인 전지의 사이클링 동안 관찰되었다.

[0086]  $\text{Li}_{1+x}[(\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})]\text{O}_{2+x/2}$ ,  $x>1$  산화물 분말을, 복합 전극 코팅물 및 2325 코인 전지 반전지로 유사하게 전환시켰다. 전지를 4.6 V로의 한 충전 사이클 및 2.8 V로의 한 방전 사이클을 통해 사이클링시켰다. 미분 용량 곡선 dQ/dV를 도 5에 보고하였다. 이 전이 금속 조성물 중 어떤 리튬 풍부 산화물도  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 4.6V 주변에서 어떠한 현저한 산화 피크도 나타내지 않았으며, 미분 용량 곡선 dQ/dV에서  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 3.5V 미만의 환원 피크를 갖지 않았다.

[0087] 셀 재료 B1의 제조

[0088] 암모니아 공급은 닫힌 상태로 두고, 4리터의 탈기된 0.2M 수산화 암모늄을 첨가한 것을 제외하고, 교반 탱크 반응기를 상기에서와 같이 설정하였다. 교반을 1000 rpm에서 유지하고, 온도는 60℃에서 유지하였다. 탱크는 아르곤 흐름을 이용하여 불활성 상태로 유지하였다. 하나의 유입 포트를 통하여  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 및  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (금속원자비 Mn/Ni/Co = 67.5/17.25/17.25)의 2M 용액을 4ml/분의 유속으로 펌프하였다. 제 2 유입 포트를 통하여 NaOH의 50 퍼센트 수용액을 반응기 내에서 10.0의 일정 pH를 유지하는 속도로 첨가하였다. 10시간 후, 황산염 흐름을 중지시키고, 반응을 60℃ 및 1000 rpm에서 pH를 10.0으로 제어하며 12시간 동안 유지시켰다. 결과의 침전물을 여과시키고, 주의하여 수 회 세척하고, 110℃에서 10시간 동안 건조시켜 구형 입자로서 건조 금속 수산화물을 제공하였다.

[0089] 이 건조 금속 수산화물의 분취액 10 g을 적량의  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 함께 막자사발 내에서 정밀히 혼합하여 소성 후  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 를 형성하였다. 혼합 분말을 500℃에서 4 시간, 그 후 900℃에서 16 시간 동안 공기 중에서 소성하여, 03 결정 구조를 갖는 단일 상의 리튬 금속 산화물을 형성하였다.

[0090] 적층된 리튬 금속 산화물 코어 재료 A1의 제조 (상기)에서와 같이,  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 를 NMP 중 90 중량 퍼센트의 적층된 리튬 금속 산화물, 5 중량 퍼센트의 Super P 전도성 카본 블랙(MMM Carbon) 및 5 중량 퍼센트의 폴리비닐리덴 다이플루오라이드 (PVDF) (Aldrich Chemical Co.) 조성의 복합 캐소드 슬러리로 전환시켰다. 슬러리를 알루미늄 호일 상에 코팅시키고 건조하여 복합 캐소드를 제공하였다. 캘린더 님을 이용한 캐소드 조성물의 압착은, 이 캐소드 조성물이 2 g/cm<sup>2</sup>로 조밀화될 수 있음을 증명하였다.

[0091] 캐소드를 2325 코인 전지 내, 4.8 V 내지 2.0 V에서 사이클링하였다. 전압 곡선을 도 5에 나타내었으며, dQ/dV 곡선은 도 7에 나타내었다. 도 7에서, 산소 방출 평탄역으로 인한 가장 강한 산화 피크 및 일반적으로  $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$  커플과 연관된 약 3.2V에서의 환원 피크가 명백하며, 이는 도 5a 및 5b에 보고된  $\text{Li}_{1+x}[(\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})]\text{O}_{2+x/2}$  코어 재료의 피크에 대조적이다.

[0092] 실시예 1

[0093] 암모니아 공급은 닫힌 상태로 둔 것을 제외하고, 교반 탱크 반응기를 상기에서와 같이 설정하였다. 탈기된 수산화 암모늄 (4 리터, 0.2M)을 첨가하였다. 교반을 1000 rpm에서 유지하고, 온도를 60℃에서 유지하였다. 아르곤 흐름을 이용하여 탱크를 불활성으로 유지하였다. 적층된 리튬 금속 산화물 코어 재료 A1의 제조로부터의 금속 수산화물 재료 (200 g)을 핵 입자로서 첨가하였다. 제 1 유입 포트를 통하여,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 및  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (금속 원자비 Mn/Ni/Co = 67.5/17.25/17.25)의 2M 용액을 2 ml/분의 유속으로 펌프하였다. 제 2 유입 포트를 통하여 반응기 내에서 10.0의 일정 pH를 유지하는 속도로 NaOH의 50 퍼센트 수용액을 첨가하였다. 6시간 후, 황산염 흐름을 중지시키고, 반응을 60℃ 및 1000 rpm에서 pH를 10.0으로 유지하여, 12시간 동안 유지시켰다. 이 공정 동안, 셀 코팅이 핵 입자 주변에 형성되었다. 결과의 침전물을 여과시키고, 주의하여 수 회 세척하고, 110℃에서 10시간 동안 건조시켜 구형 복합 입자로서 건조 금속 수산화물을 제공하였다 (도 8a, 8b (핵 입자) 및 도 8c, 8d (복합 입자)에 나타냄). 에너지 분산성 X-선 분광 (EDX) 분석에 기초하

여, 코어/셸 몰 비율은 30/70으로 평가되었다.

- [0094] 복합 입자 일부 (10 g)를 적량의  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 함께 막자사발 내에서 정밀히 혼합하여, 소성 후  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  (30 몰 퍼센트 코어)와  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  (70 몰 퍼센트 셸)를 형성하였다. 혼합 분말을  $500^\circ\text{C}$ 에서 4 시간, 그 후  $900^\circ\text{C}$ 에서 12 시간 동안 공기 중에서 소성하여, 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 갖는 각 코어 및 셸을 갖는 복합 입자를 형성하였다. 유도결합 플라즈마 (ICP) 분석에 기초하여, 코어/셸 몰 비율은 39/61이었다.
- [0095] 상기 절차에 따라, 복합 입자를 알루미늄 호일 상에 코팅된 90 중량 퍼센트의 적층된 리튬 금속 산화물, 5 중량 퍼센트의 Super P, 및 5 중량 퍼센트의 폴리비닐리덴 다이플루오라이드 (PVDF)로 구성된 복합 전극 내로 통합시켰다. 복합 캐소드는 캘린더 nip을 이용하여  $2.8 \text{ g/cm}^2$ 로 조밀화될 수 있었다.
- [0096] 캐소드를 상기 기재된 것과 같이 조립된 코인 전지 반전지에서 시험하였다.
- [0097] 추가적으로, 완전 전지 2325 코인 전지를, Hitachi Lt. (Tokyo, Japan)로부터의 MAG-E 흑연의 애노드 코팅을 이용하여 조립하였다. 전지를 최초 두 사이클에 대하여 2.0 V 내지 4.8 V에서 사이클링시키고, 이후의 사이클에 대해서는 2.0 V 내지 4.7 V에서 사이클링시켰으며, 이들 둘 모두 상온 (미제어) 및  $50^\circ\text{C}$  (제어됨)에서 사이클링시켰다. 코어 재료, 셸 재료 및 복합 재료에 대한 개별적인 전압 커브를 도 9에 나타내었으며, 충전-방전 사이클 수명을 도 10에 나타내었다. 복합 입자를 포함하는 코인 전지는  $50^\circ\text{C}$ 에서 100 회 초과의 충전-방전 사이클로, 실질적으로 용량 저하 없이, 코어 재료를 갖는 코인 전지 자체보다 현저히 양호하게 사이클링되었다.
- [0098] 실시예 2
- [0099] 암모니아 공급은 닫힌 상태로 둔 것을 제외하고, 교반 탱크 반응기를 상기에서와 같이 설정하였다. 탈기된 수산화 암모늄 (4 리터, 0.2 M)를 첨가하였다. 교반을 1000 rpm에서 유지하고, 온도를  $60^\circ\text{C}$ 에서 유지하였다. 아르곤 흐름을 이용하여 탱크를 불활성으로 유지하였다. 적층된 리튬 금속 산화물 코어 재료 A1의 제조로부터의 금속 수산화물 재료 (200 g)를 핵 입자로서 첨가하였다. 제 1 유입 포트를 통하여  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (금속 원자 비율  $\text{Mn/Ni} = 55.9/44.1$ )의 2M 용액을 2 ml/분의 유속으로 펌프하였다. 제 2 유입 포트를 통하여 반응기 내에서 10.0의 일정 pH를 유지하는 속도로 NaOH의 50 퍼센트 수용액을 첨가하였다. 4시간 후, 황산염 흐름을 중지시키고, 반응을  $60^\circ\text{C}$  및 1000 rpm에서 pH를 10.0으로 유지하여, 12시간 동안 유지시켰다. 이 공정 동안 셸 코팅이 핵 입자 주변에 형성되었다. 결과의 침전물을 여과시키고, 주의하여 수 회 세척하고,  $110^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 건조시켜 구형 복합 입자로서 건조 금속 수산화물을 제공하였다 (도 11a (핵 입자) 및 도 11b (복합 입자)에 나타냄).
- [0100] 복합 금속 수산화물의 일부 (10 g)를 적량의  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 함께 막자사발 내에서 정밀히 혼합하여, 소성 후  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  (80 몰 퍼센트 코어)와  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$  (20 몰 퍼센트 셸)를 형성하였다. 혼합 분말을  $500^\circ\text{C}$ 에서 4 시간, 그 후  $900^\circ\text{C}$ 에서 12 시간 동안 공기 중에서 소성하여, 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 갖는 각 코어 및 셸을 갖는 복합 입자를 형성하였다.
- [0101] 상기 절차에 따라, 복합 입자를 알루미늄 호일 상에 코팅된 90 중량 퍼센트의 적층된 리튬 금속 산화물, 5 중량 퍼센트의 Super P, 및 5 중량 퍼센트의 폴리비닐리덴 다이플루오라이드 (PVDF)로 구성된 복합 전극 내로 통합시켰다. 이 복합 캐소드는 캘린더 nip을 이용하여  $3.1 \text{ g/cm}^2$ 로 조밀화될 수 있었다.
- [0102] 캐소드를 상기 기재된 것과 같이 조립된 코인 전지 반전지에서 시험하였다.
- [0103] 전지를 최초 두 사이클에 대하여 2.0 V 내지 4.8 V에서 사이클링시키고, 이후의 사이클에 대해서는 2.0 V 내지 4.7 V에서 사이클링시켰으며 이들 둘 모두 상온 (미제어) 및  $50^\circ\text{C}$  (제어됨)에서 사이클링시켰다. 전지에 대한 개별적인 전압 커브를 도 12에 나타내었으며, 충전-방전 사이클 수명을 도 13에 나타내었다. 복합 입자는 코어 재료 자체에 비하여 크게 개선되었으며, 코어-셸 재료의 용량은 더욱 높았다.
- [0104] 본 개시내용의 선택적 실시양태
- [0105] 첫번째 실시양태에서, 본 개시내용은 복합 입자를 제공하며, 여기에서 각 복합 입자는:
- [0106] 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드에 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li/Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의 dQ/dV 피크를 나타내지 않으며, 여기에서 코어는, 복합 입자

의 원자들의 총 몰 수에 기초하여, 복합 입자 중 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다]; 및

- [0107] 코어를 둘러싸고 있는 03 결정 구조를 갖는 셸 층 [여기에서 셸 층은 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다]을 포함한다.
- [0108] 제 2 실시양태에서, 본 개시내용은 제 1 실시양태에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어의 용량보다 더 큰 복합 입자를 제공한다.
- [0109] 제 3 실시양태에서, 본 개시내용은 제 1 또는 제 2 실시양태에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간, 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20 몰 퍼센트인 복합 입자를 제공한다.
- [0110] 제 4 실시양태에서, 본 개시내용은 제 1 또는 제 3 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 셸 층이  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 복합 입자를 제공한다.
- [0111] 제 5 실시양태에서, 본 개시내용은 제 1 내지 제 4 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 코어가  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 복합 입자를 제공한다.
- [0112] 제 6 실시양태에서, 본 개시내용은 제 1 내지 제 5 실시양태 중 어느 하나에 있어서, Mn 및 Ni가, 1 초과 Mn 대 Ni의 제 1의 몰 비로 셸 층 중에 존재하는 것인 복합 입자.
- [0113] 제 7 실시양태에서, 본 개시내용은 제 6 실시양태에 있어서, Mn 및 Ni가 1 이하의 Mn 대 Ni의 제 2의 몰 비로, 코어 중에 존재하는 것인 복합 입자.
- [0114] 제 8 실시양태에서, 본 개시내용은 리튬-이온 배터리용 캐소드를 제공하며, 이 캐소드는 캐소드 조성물이 그 위에 배치된 전류 집전체를 포함하며, 이 캐소드 조성물은:
- [0115] 제 1 및 제 7 실시양태 중 어느 하나에 따른 복합 입자;
- [0116] 적어도 하나의 전도성 희석제; 및
- [0117] 결합제를 포함한다.
- [0118] 제 9 실시양태에서, 본 개시내용은 제 8 실시양태에 있어서, 캐소드가 입방 센티미터 당 2.8g 이상의 밀도를 갖는 리튬-이온 배터리용 캐소드를 제공한다.
- [0119] 제 10 실시양태에서, 본 개시내용은 애노드, 격리판, 전해질 및 제 8 또는 제 9 실시양태에 따른 캐소드를 포함하는 리튬-이온 배터리를 제공한다.
- [0120] 제 11 실시양태에서, 본 개시내용은 제 10 실시양태에 있어서, 리튬-이온 배터리가  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 4.6V로 충전되며 사이클링될 수 있으며, 100 회의 충전-방전 사이클 후 10퍼센트 미만의 용량 저하를 갖는 리튬-이온 배터리를 제공한다.
- [0121] 제 12 실시양태에서, 본 개시내용은 하기 단계를 포함하는 복합 입자의 제조방법을 제공한다:
- [0122] 제 1 금속염을 포함하는 코어 전구체 입자를 형성하는 단계;
- [0123] 제 2 금속염을 포함하는 셸 층을 코어 전구체 입자의 적어도 일부 상에 배치하여 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계 [여기에서, 제 1 및 제 2 금속염은 상이함];
- [0124] 복합 입자 전구체 입자를 건조시켜서, 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;
- [0125] 건조된 복합 입자 전구체 입자를 리튬 공급원 재료와 조합하여 분말 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0126] 공기 중 또는 산소 중에서 분말 혼합물을 소성하여 복합 입자를 제공하는 단계로, 여기에서 복합 입자는 각각:
- [0127] 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드에 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의  $dQ/dV$  피크를 나타내지 않으며, 여기에서 코어는, 복합 입자의 원자들의 총 몰 수에 기초하여, 복합 입자 중 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다]; 및
- [0128] 코어를 둘러싸고 있는 셸 층 [여기에서 셸 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다]을 포함하는 것인 단계.

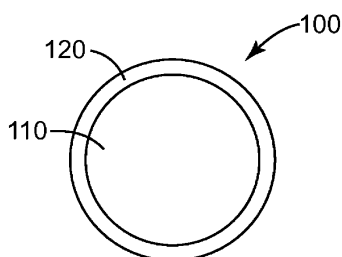
- [0129] 제 13 실시양태에서, 본 개시내용은 제 12 실시양태에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어의 용량보다 더 큰 방법을 제공한다.
- [0130] 제 14 실시양태에서, 본 개시내용은 제 12 또는 제 13 실시양태에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20 몰 퍼센트 미만인 방법을 제공한다.
- [0131] 제 15 실시양태에서, 본 개시내용은 제 12 내지 제 14 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 셀 층이  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 방법을 제공한다.
- [0132] 제 16 실시양태에서, 본 개시내용은 제 12 내지 제 15 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 코어가  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0133] 제 17 실시양태에서, 본 개시내용은 하기 단계를 포함하는 복합 입자의 제조방법을 제공한다:
- [0134] 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 입자를 형성하는 단계;
- [0135] 금속염을 포함하는 셀 층을 코어 입자의 적어도 일부 상에 배치하여 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;
- [0136] 복합 입자 전구체 입자를 건조시켜서, 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;
- [0137] 건조된 복합 입자 전구체 입자를 리튬-이온 공급원 재료와 조합하여 분말 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0138] 공기 중 또는 산소 중에서 분말 혼합물을 소성하여 복합 입자를 제공하는 단계로, 여기에서 복합 입자는 각각:
- [0139] 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드에 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의 dQ/dV 피크를 나타내지 않으며, 여기에서 코어는, 복합 입자의 원자들의 총 몰 수에 기초하여, 복합 입자 중 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다]; 및
- [0140] 코어를 둘러싸고 있는 셀 층 [여기에서 셀 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다]을 포함하는 것인 단계.
- [0141] 제 18 실시양태에서, 본 개시내용은 제 17 실시양태에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어의 용량보다 큰 방법을 제공한다.
- [0142] 제 19 실시양태에서, 본 개시내용은 제 17 또는 제 18 실시양태에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20몰 퍼센트 미만인 방법을 제공한다.
- [0143] 제 20 실시양태에서, 본 개시내용은 제 17 내지 제 19 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 셀 층이  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법을 제공한다.
- [0144] 제 21 실시양태에서, 본 개시내용은 제 17 내지 제 20 실시양태에 있어서, 코어가  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0145] 제 22 실시양태에서, 본 개시내용은 복합 입자를 제공하며, 여기에서 각 복합 입자는:
- [0146] 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 Mn 및 Ni 모두가 코어 내에 존재하는 경우, Mn 대 Ni의 몰 비는 1 이하이다]; 및
- [0147] 코어 상에 배치된 셀 층 [여기에서 셀 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하며, 여기에서 Mn 및 Ni 모두가 셀 층에 존재하는 경우, Mn 대 Ni의 몰 비는 1 초과이다]을 포함한다.
- [0148] 제 23 실시양태에서, 본 개시내용은 제 22 실시양태에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어의 용량보다 큰 복합 입자를 제공한다.
- [0149] 제 24 실시양태에서, 본 개시내용은 제 22 또는 제 23 실시양태에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20몰 퍼센트 미만인 복합 입자를 제공한다.
- [0150] 제 25 실시양태에서, 본 개시내용은 제 22 내지 제 24 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 셀 층이  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 복합 입자를 제공한다.

- [0151] 제 26 실시양태에서, 본 개시내용은 제 22 내지 25 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 코어가  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 복합 입자를 제공한다.
- [0152] 제 27 실시양태에서, 본 개시내용은 제 22 내지 26 실시양태 중 어느 하나에 있어서, Mn 및 Ni가 셀 층 중에서 1 초과와 Mn 대 Ni의 제 1의 몰 비율로 존재하는 복합 입자를 제공한다.
- [0153] 제 28 실시양태에서, 본 개시내용은 제 22 내지 27 실시양태 중 어느 하나에 있어서, Mn 및 Ni가 코어 층에서 1 이하의 Mn 대 Ni의 제 2의 몰 비율로 존재하는 복합 입자를 제공한다.
- [0154] 제 29 실시양태에서, 본 개시내용은 리튬-이온 배터리를 제공하며, 여기에서 캐소드는 캐소드 조성물이 그 위에 배치된 전류집전체를 포함하고, 캐소드 조성물은:
- [0155] 제 22 내지 제 28 실시양태 중 어느 하나에 따른 복합 입자;
- [0156] 적어도 하나의 전도성 희석제; 및
- [0157] 결합제를 포함한다.
- [0158] 제 30 실시양태에서, 본 개시내용은 제 29 실시양태에 있어서, 캐소드가 입방 센티미터 당 2.8g 이상의 밀도를 갖는 캐소드.
- [0159] 제 31 실시양태에서, 본 개시내용은 애노드, 격리판, 전해질 및 제 29 또는 30 실시양태에 따른 캐소드를 포함하는 리튬-이온 배터리를 제공한다.
- [0160] 제 32 실시양태에서, 본 개시내용은 제 31 실시양태에 있어서, 리튬-이온 배터리가  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6V로 충전되며 사이클링될 수 있으며, 100 회의 충전-방전 사이클 후 10퍼센트 미만의 용량 저하를 갖는 리튬-이온 배터리를 제공한다.
- [0161] 제 33 실시양태에서, 본 개시내용은 하기 단계를 포함하는 복합 입자의 제조방법을 제공한다:
- [0162] 제 1 금속염을 포함하는 코어 전구체 입자를 형성하는 단계;
- [0163] 제 2 금속염을 포함하는 셀 층을 코어 전구체 입자의 적어도 일부 상에 배치하여 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계 [여기에서, 제 1 및 제 2 금속염은 상이함];
- [0164] 복합 입자 전구체 입자를 건조시켜서, 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;
- [0165] 건조된 복합 입자 전구체 입자를 리튬 공급원 재료와 조합하여 분말 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0166] 공기 중 또는 산소 중에서 분말 혼합물을 소성하여 복합 입자를 제공하는 단계로, 여기에서 복합 입자는 각각:
- [0167] 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 Mn 및 Ni 모두가 코어내에 존재하는 경우, Mn 대 Ni의 몰 비는 1 이하이다]; 및
- [0168] 코어 상에 배치된 셀 층 [여기에서 셀 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하며, 여기에서 Mn 및 Ni 모두가 셀 층에 존재하는 경우, Mn 대 Ni의 몰 비는 1 초과이다]을 포함하는 것인 단계.
- [0169] 제 34 실시양태에서, 본 개시내용은 제 33 실시양태에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어의 용량보다 큰 방법을 제공한다.
- [0170] 제 35 실시양태에서, 본 개시내용은 제 33 또는 34 실시양태에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20몰 퍼센트 미만인 방법을 제공한다.
- [0171] 제 36 실시양태에서, 본 개시내용은 제 33 내지 35 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 셀 층이  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 방법을 제공한다.
- [0172] 제 37 실시양태에서, 본 개시내용은 제 33 내지 36 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 코어가  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$
- [0173] 를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0174] 제 38 실시양태에서, 본 개시내용은 하기 단계를 포함하는 복합 입자의 제조 방법을 제공한다:

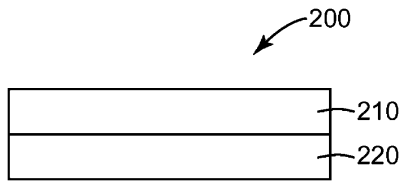
- [0175] 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 입자를 형성하는 단계;
- [0176] 금속염을 포함하는 셀 층을 코어 입자의 적어도 일부 상에 배치하여 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;
- [0177] 복합 입자 전구체 입자를 건조시켜서, 건조된 복합 입자 전구체 입자를 제공하는 단계;
- [0178] 건조된 복합 입자 전구체 입자를 리튬-이온 공급원 재료와 조합하여 분말 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0179] 공기 중 또는 산소 중에서 분말 혼합물을 소성하여 복합 입자를 제공하는 단계로, 여기에서 복합 입자는 각각:
- [0180] 03 결정 구조를 갖는 적층된 리튬 금속 산화물을 포함하는 코어 [여기에서 적층된 리튬 금속 산화물이 리튬-이온 전지의 캐소드에 통합되는 경우, 리튬-이온 전지는  $\text{Li/Li}^+$ 에 대하여 적어도 4.6 볼트로 충전된 후 방전되며, 그 후 적층된 리튬 금속 산화물은 3.5 볼트 미만의  $dQ/dV$  피크를 나타내지 않으며, 여기에서 코어는, 복합 입자의 원자들의 총 몰 수에 기초하여, 복합 입자 중 30 내지 85 몰 퍼센트를 차지한다]; 및
- [0181] 코어를 둘러싸고 있는 셀 층 [여기에서 셀 층은 03 결정 구조를 갖는, 산소-손실, 적층된 리튬 금속 산화물을 포함한다]을 포함하는 것인 단계.
- [0182] 제 39 실시양태에서, 본 개시내용은 제 38 실시양태에 있어서, 복합 입자의 용량이 코어 용량보다 큰 방법을 제공한다.
- [0183] 제 40 실시양태에서, 본 개시내용은 제 38 또는 39 실시양태에 있어서, 적층된 리튬 금속 산화물이 니켈, 망간 및 코발트를 포함하고, 복합 입자 중 총 코발트 함량이 20 몰 퍼센트 미만인 방법을 제공한다.
- [0184] 제 41 실시양태에서, 본 개시내용은 제 38 내지 40 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 셀 층이  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 방법을 제공한다.
- [0185] 제 42 실시양태에서, 본 개시내용은 제 38 내지 41 실시양태 중 어느 하나에 있어서, 코어가  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 방법을 제공한다.
- [0186] 제 43의 실시양태에서, 본 개시내용은 각 복합 입자가:
- [0187]  $\text{Li}[\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 를 포함하는 코어; 및
- [0188] 코어 상에 배치된,  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$  및  $\text{Li}[\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415}]\text{O}_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 재료를 포함하는 셀 층을 포함하는 것인 복합 입자를 제공한다.
- [0189] 본 발명의 다양한 수정 및 변경은 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 당업자에 의해 행해질 수 있으며, 본 발명이 본 명세서에 기술된 예시적인 실시 형태들로 부당하게 제한되지 않음을 이해하여야 한다.

## 도면

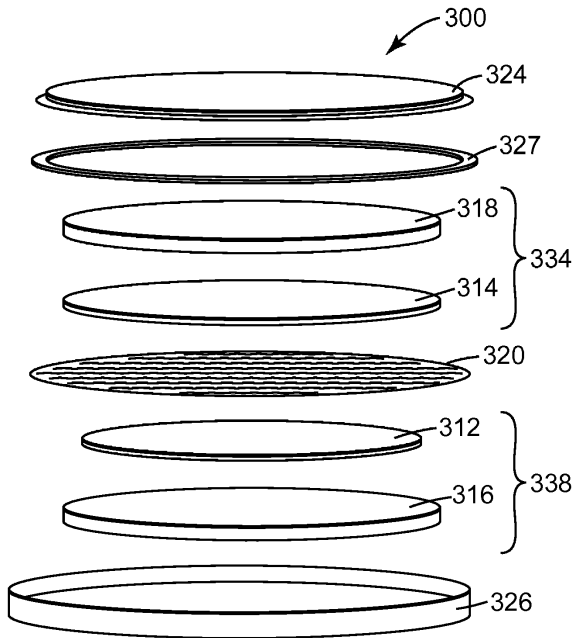
### 도면1



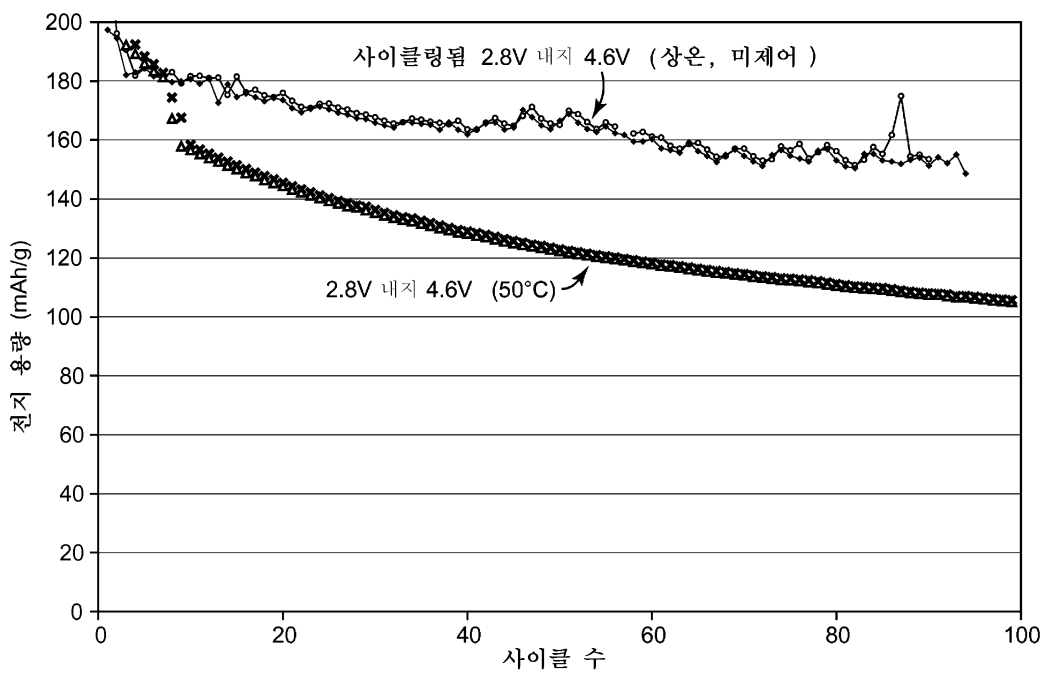
도면2



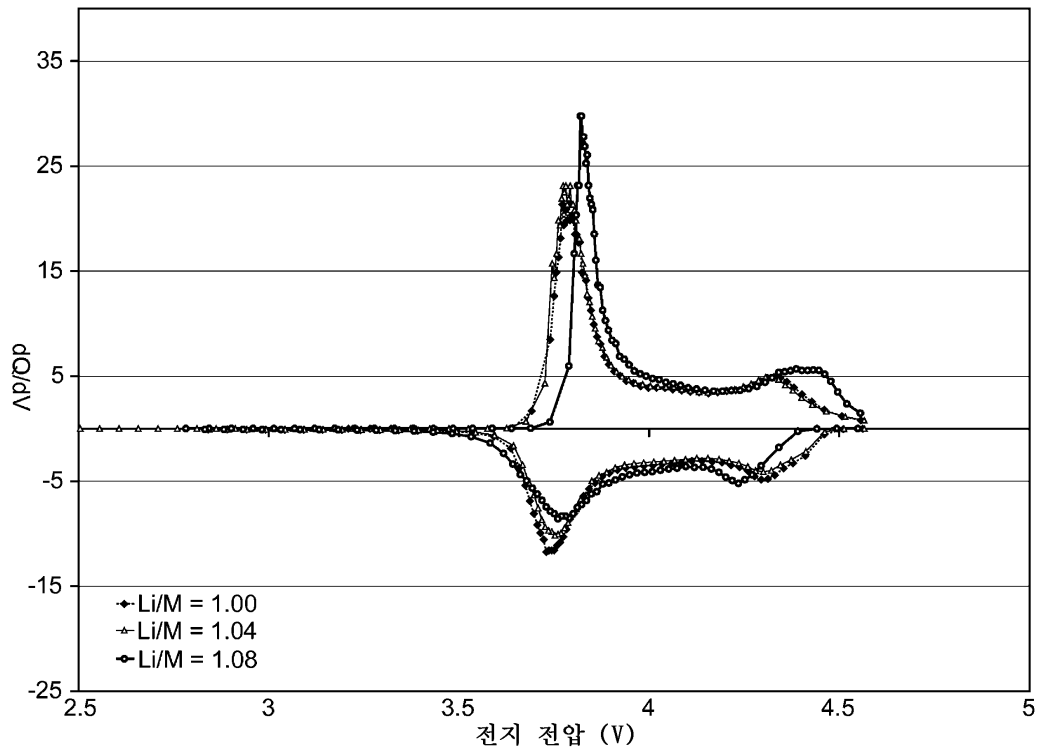
도면3



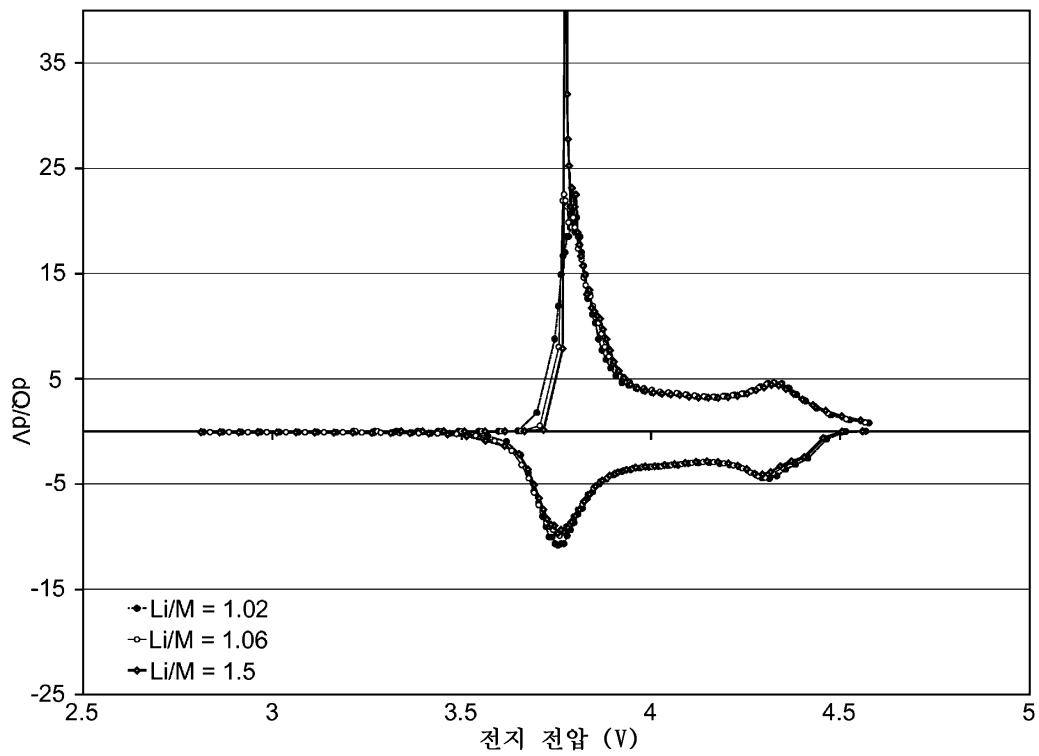
도면4



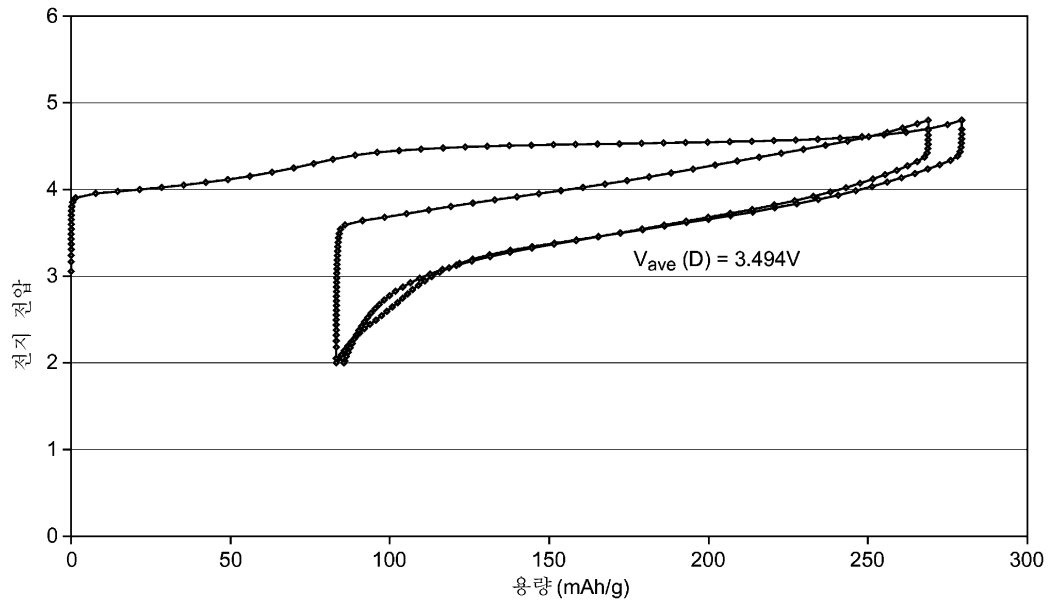
도면5a



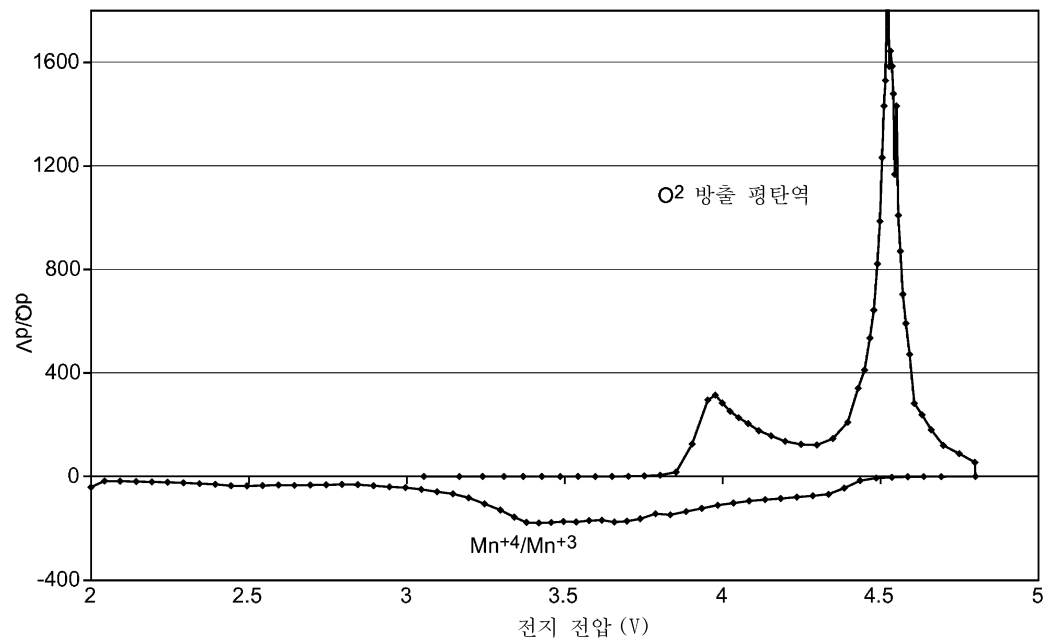
도면5b



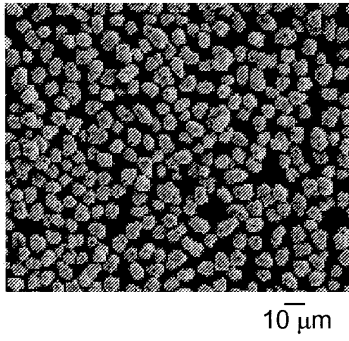
도면6



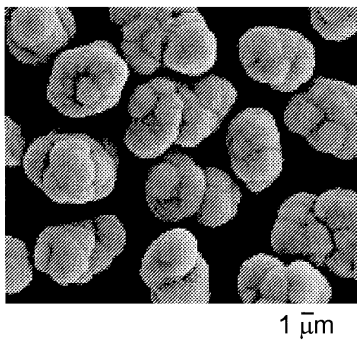
도면7



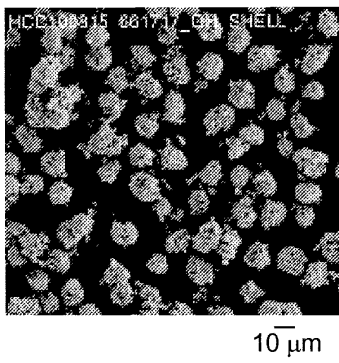
도면8a



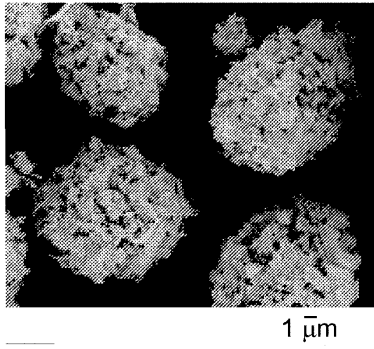
도면8b



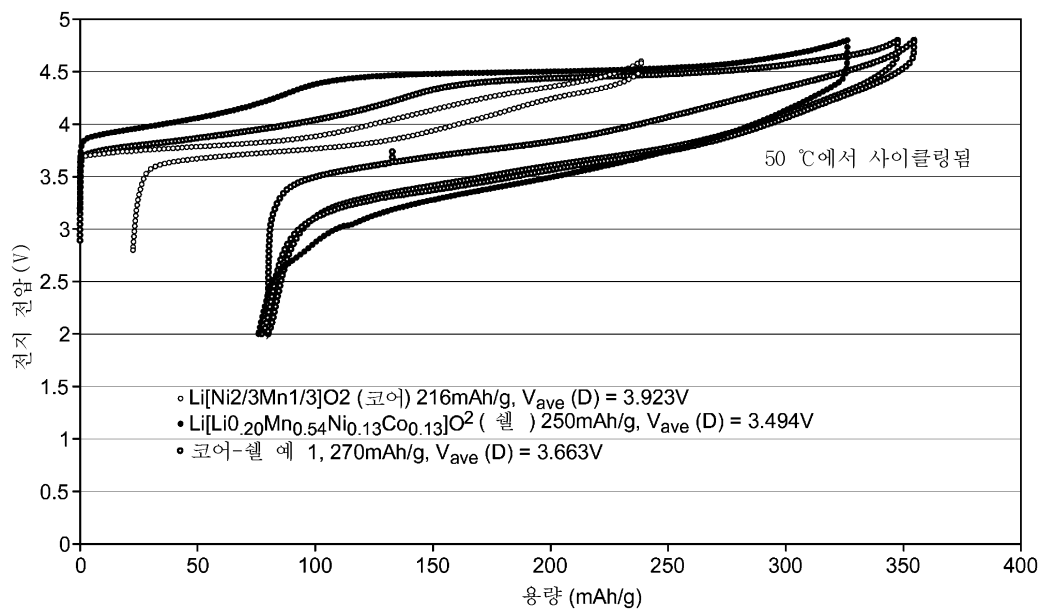
도면8c



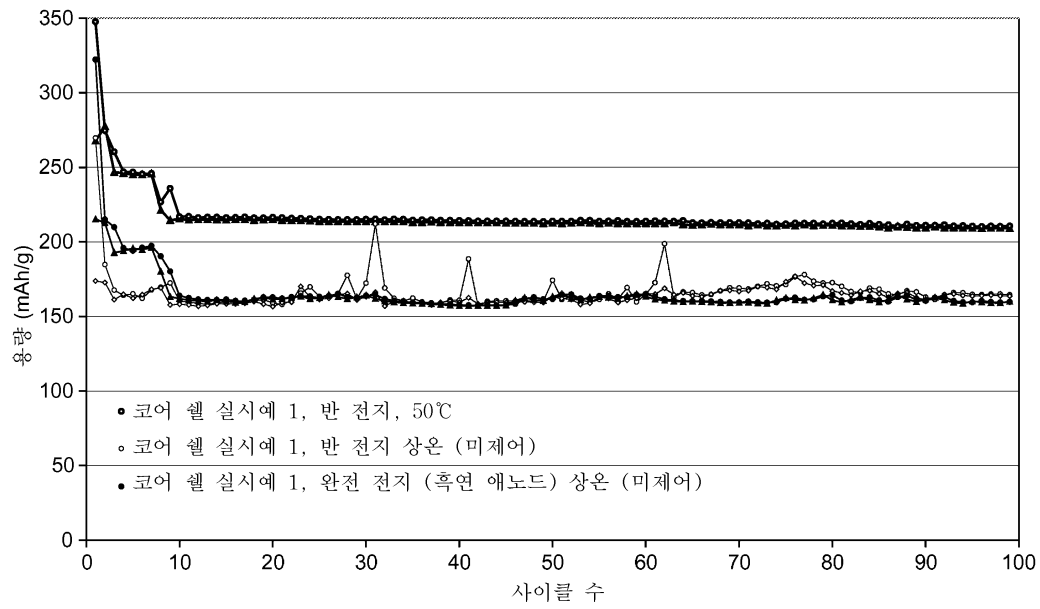
도면8d



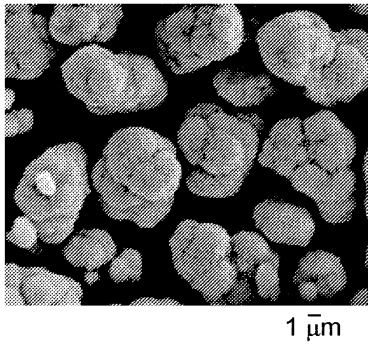
도면9



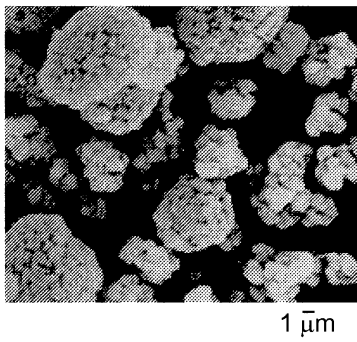
도면10



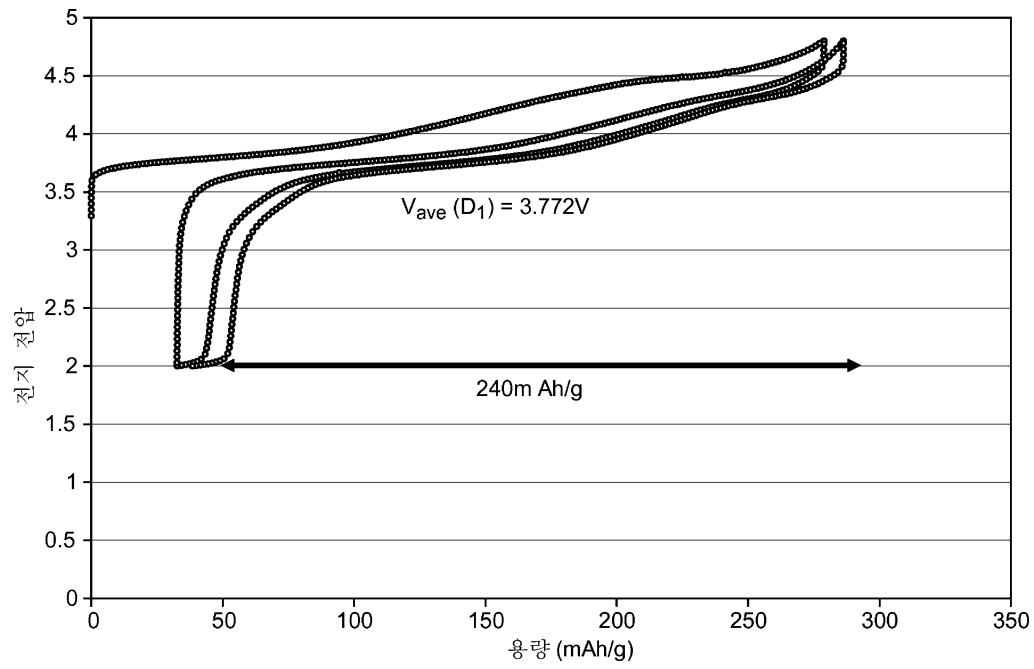
도면11a



도면11b



도면12



도면13

