(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0088731
(43) 공개일자 2022년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/04 (2006.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/04 (2013.01)
C01G 53/40 (2020.05)
(21) 출원번호 10-2022-7016493
(22) 출원일자(국제) 2020년10월19일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년05월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2020/056270
(87) 국제공개번호 WO 2021/080901
국제공개일자 2021년04월29일
(30) 우선권주장
16/662,616 2019년10월24일 미국(US)

(71) 출원인
캠엑스 파워 엘엘씨
미합중국 02421, 메사추세츠주, 렉싱턴, 하트웰 애비뉴 35
(72) 발명자
풀엔 에이드리엔 더블유.
미국 02130 매사추세츠주 보스턴 3가 보일스턴 35
스리라물류 수레쉬
미국 02476 매사추세츠주 알링턴 버지니아 로드 23
(74) 대리인
유미특허법인

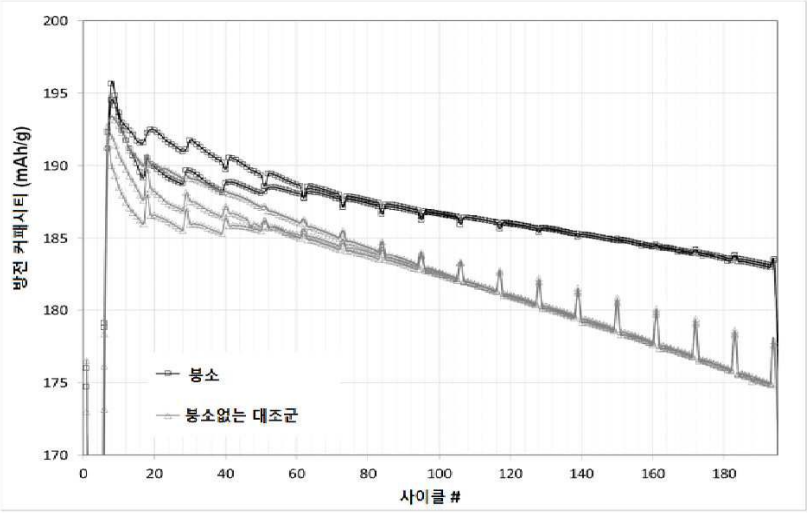
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 **Li-이온 배터리 캐소드 합성을 위한 전구체 재료**

(57) 요 약

리튬-이온 셀의 Li-이온 캐소드 활성 재료의 합성을 위한 전구체 재료로 사용하기 위한 입자가 제공되며, 여기서 입자는 화학식 MOx의 비-리튬화된 니켈 산화물 입자로서, M은 80 at% 이상의 Ni를 포함하고, x는 0.7 내지 1.2, M은 MOx 결정 구조에서 선택적으로 붕소를 배제하는, 비-리튬화된 니켈 산화물 입자; 및 비-리튬화된 니켈 산화물 입자와 혼합되거나, 그 상에 코팅되거나, 그 안에 존재하는 개질제 산화물을 포함하며, 개질제 산화물은 비-리튬화된 니켈 산화물과 결합되어 섭씨 500도에서 2시간 동안의 하소가 XRD에 의해 측정된 2 나노미터 이하의 결정자 성장을 초래하는, 개질제 산화물을 포함한다. 또한, 전구체 니켈 산화물을 사용하여 전기화학적 활성 입자를 형성하는 방법이 제공된다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C01G 53/42 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
C01P 2002/60 (2013.01)
C01P 2002/82 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬-이온 셀의 Li-이온 캐소드 활성 재료의 합성을 위한 전구체 재료로 사용하기 위한 입자로서,

화학식 MOx의 비-리튬화된 니켈 산화물 입자로서, M은 80 at% 이상의 Ni를 포함하고, x는 0.7 내지 1.2이고, M은 MOx 결정 구조에서 붕소를 선택적으로 배제하는, 비-리튬화된 니켈 산화물 입자;

비-리튬화된 니켈 산화물 입자와 혼합되거나, 그 상에 코팅되거나, 그 안에 존재하는 붕소 산화물로서, 붕소 산화물은 비-리튬화된 니켈 산화물과 결합되어 섭씨 500도에서 2시간 동안의 하소가 XRD에 의해 측정된 2 나노미터 이하의 결정자 성장을 초래하는, 붕소 산화물

을 포함하는, 입자.

청구항 2

제1항에 있어서,

니켈이 총 M의 92 원자 퍼센트 이상으로 존재하는, 입자.

청구항 3

제1항에 있어서,

니켈이 총 M의 99 원자 퍼센트 이상으로 존재하는, 입자.

청구항 4

제1항에 있어서,

붕소 산화물이 비-리튬화된 니켈 산화물 입자에 대해 1 wt% 미만으로 존재하는, 입자.

청구항 5

제4항에 있어서,

붕소 산화물이 0.25 wt% 이하로 존재하는, 입자.

청구항 6

제1항에 있어서,

M이 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo, W, Hf, B 또는 이들의 조합 중 하나 이상의 요소, 및 Ni를 포함하는, 입자.

청구항 7

제1항에 있어서,

M이 Ni 및 Co를 포함하는, 입자.

청구항 8

제1항에 있어서,

비-리튬화된 니켈 산화물 입자가 30 nm 미만, 선택적으로 25 nm 미만, 선택적으로 20 nm 미만의 X-선 회절에 의해 측정된 평균 결정자 크기를 갖는, 입자.

청구항 9

제8항에 있어서,

Ni가 92 원자 퍼센트 이상으로 존재하는, 입자.

청구항 10

제9항에 있어서,

M이 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo, W, Hf, B 또는 이들의 조합 중 하나 이상의 요소, 및 Ni를 포함하는, 입자.

청구항 11

제10항에 있어서,

붕소 산화물이 비-리튬화된 니켈 산화물 입자에 대해 1 wt% 미만으로 존재하는, 입자.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 입자는 1 기압 및 섭씨 25 도에서 물에 용해되는 임의의 성분이 없는 것인, 입자

청구항 13

입자로서,

화학식 MOx의 비-리튬화된 니켈 산화물로서, 여기서 M은 80 at% 이상의 Ni를 포함하고, x는 0.7 내지 1.2인, 비-리튬화된 니켈 산화물; 및

비-리튬화된 니켈 산화물과 혼합되어 혼합된 입자를 형성하는 붕소 산화물로서, 상기 혼합된 입자는 상기 붕소 산화물을 비-리튬화된 니켈 수산화물과 섭씨 약 600 도 이하의 온도에서 약 6시간 이하의 하소 시간 동안 하소함으로써 형성되는, 붕소 산화물

을 포함하는, 입자.

청구항 14

제13항에 있어서,

온도가 섭씨 약 500 도 이하인, 입자.

청구항 15

제13항에 있어서,

하소 시간이 약 5시간 이하인, 입자.

청구항 16

제13항에 있어서,

붕소 산화물이 비-리튬화된 니켈 산화물에 대해 1 wt% 미만으로 존재하는, 입자.

청구항 17

제16항에 있어서,

붕소 산화물이 0.25 wt% 이하로 존재하는, 입자.

청구항 18

제13항에 있어서,

니켈이 총 M의 92 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99 원자 퍼센트 이상으로 존재하는, 입자.

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

M이 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo, W, Hf, B 또는 이들의 조합 중 하나 이상의 요소, 및 Ni를 포함하는, 입자.

청구항 20

제19항에 있어서,

M이 Ni 및 Co를 포함하는, 입자.

청구항 21

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

비-리튬화된 니켈 산화물 입자가 X-선 회절에 의해 측정된 평균 결정자 크기가 30 nm 미만, 선택적으로 25 nm 미만, 선택적으로 20 nm 미만인, 입자.

청구항 22

이차 배터리의 캐소드에 사용하기에 적합한 전기화학적 활성 입자를 형성하는 방법으로서,

붕소 산화물과 화학식 M(OH)x의 비-리튬화된 니켈 수산화물의 입자를 혼합하여 전구체 혼합물을 형성하는 단계로서, M은 80 at% 이상의 Ni를 포함하고, x는 1.7 내지 2.3인, 단계;

전구체 혼합물을 약 섭씨 600 도 이하의 하소 온도 및 약 6시간 이하의 하소 시간 동안 하소하여 제1 하소된 생성물을 형성하는 단계;

제1 하소된 생성물을 리튬 공급원과 조합하고, 제1 하소된 생성물 및 리튬 공급원을 하소하여 전기화학적 활성 입자를 형성하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 23

제22항에 있어서,

Co 단독 또는 Co와 Al을 포함하는 공정 용액에 상기 전기화학적 활성 입자를 침지하는 단계;

침지 후에 상기 전기화학적 활성 입자를 건조시키는 단계; 및

건조 후에 상기 전기화학적 활성 입자를 열처리하여 입자를 형성하는 단계로서, 결정립계에서 Co, Al 또는 둘 다의 농도가 결정자에서 Al, Co 또는 둘 다의 농도보다 큰, 단계

를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서,

니켈이 총 M의 92 원자 퍼센트 이상으로 존재하는, 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

니켈이 총 M의 99 원자 퍼센트 이상으로 미리 설정되는, 방법.

청구항 26

제22항 또는 제23항에 있어서,

붕소 산화물이 비-리튬화된 니켈 산화물 입자에 대해 1 wt% 미만, 선택적으로 0.25 wt% 이하로 존재하는, 방법.

청구항 27

제22항 또는 제23항에 있어서,

M이 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo, W, Hf, B 또는 이들의 조합 중 하나 이상의 요소, 및 Ni를 포함하는, 방법.

청구항 28

제22항 또는 제23항에 있어서,

M이 Ni 및 Co를 포함하는, 방법.

청구항 29

제22항 또는 제23항에 있어서,

제1 하소된 생성물이 30 nm 미만, 선택적으로 25 nm 미만, 선택적으로 20 nm 미만의 X-선 회절에 의해 측정된 평균 결정자 크기를 갖는, 방법.

청구항 30

제29항에 있어서,

Ni가 92 원자 퍼센트 이상으로 존재하는, 방법.

청구항 31

제30항에 있어서,

M이 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo, W, Hf, B 또는 이들의 조합 중 하나 이상의 요소, 및 Ni를 포함하는, 방법.

청구항 32

제31항에 있어서,

붕소 산화물이 비-리튬화된 니켈 산화물 입자에 대해 1 wt% 미만으로 존재하는, 방법.

청구항 33

제23항 내지 제32항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 전기화학적 활성 입자 및 바인더를 조합하는 전극으로서,

전기화학적 활성 입자 및 바인더가 집전 장치 상에 코팅된, 전극.

청구항 34

제23항 내지 제32항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 전기화학적 활성 입자를 포함하는 리튬 이온 배터리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본 명세서는 2019년 10월 24일에 출원된 미국 특허 출원 번호: 16/662,616에 의존하고 이에 우선권을 주장하며, 그 전체 내용은 여기에 참조로 원용된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 리튬 니켈-산화물계 캐소드 재료를 위한 전구체 재료가 개시된다.

배 경 기 술

[0005] 층상 구조 리튬 니켈레이트 ($LiNiO_2$)-계 재료는 역사적으로 우세한 $LiCoO_2$ 캐소드 재료보다 일반적으로 더 낮은 비용, 더 높은 커패시티 및 더 높은 속도 성능을 갖기 때문에, 리튬-이온 배터리 캐소드를 위해 개발되었다. 불행하게도, 화학량론적 $LiNiO_2$의 전기화학적 성능은 사이클링에 따른 성능의 급격한 저하로 인해 열악하다. 이러한 단점을 해결하기 위해, 비-니켈(non-nickel), 요소적 첨가제 (예컨대, Co 및 Mn)가 $LiNiO_2$로 제형화되어 (formulated) 재현가능한 합성이 가능하고 Li-이온 배터리에서 캐소드 재료의 사이클링 성능을 개선할 수 있다. 에너지 밀도에 대한 요구가 증가함에 따라, 현재 연구는 사이클링 성능을 유지하면서 높은 Ni 재료의 커패시티를 포착하기 위해 안정화 요소(element), 예컨대 Co의 양을 줄이는 데 중점을 두고 있다. 그러나, 낮은 수준의 Co를 갖는 $LiNiO_2$ 재료는 합성하기 어렵다. 또한, 생성된 캐소드 재료의 품질은 금속 수산화물 전구체 재료의 품질에 크게 좌우된다.

[0006] 따라서, 긴 수명을 가지고 높은 커패시티 재료에 대한 요구를 충족시키기 위해서는 새로운 전구체 재료가 필요하다.

발명의 내용

[0007] 본 개시에 고유한 혁신적인 특징 중 일부의 이해를 용이하게 하기 위해 다음 내용이 제공되며 이는 전체 설명을 위한 것이 아니다. 전체 명세서, 청구범위, 도면 및 요약을 전체적으로 취함으로써 본 개시의 다양한 실시양태에 대한 완전한 이해를 얻을 수 있다.

[0008] 리튬-이온 셀의 캐소드에 사용되는 최종 전기화학적 활성 재료의 합성에 사용될 수 있는 입자가 제공된다. 입자는 다음을 포함한다: 화학식 MOx의 비-리튬화된(non-lithiated) 니켈 산화물 입자로서, M은 80 at% 이상의 Ni를 포함하고, x는 0.7 내지 1.2이고, M은 MOx 결정 구조에서 붕소를 선택적으로 배제하는, 비-리튬화된 니켈 산화물 입자; 및 비-리튬화된 니켈 산화물 입자와 혼합되거나, 그 상에 코팅되거나, 그 안에 존재하는 붕소 산화물을 포함하며, 붕소 산화물은 비-리튬화된 니켈 산화물과 결합되어, 섭씨 500도에서 2시간 동안의 하소가 XRD에 의해 측정된 2 나노미터 이하의 결정자(crystallites) 성장, 및 선택적으로 20 nm 미만 크기의 결정자를 초래하는, 붕소 산화물. 이러한 입자는 긴 사이클 수명을 촉진하면서, 이러한 재료의 우수한 커패시티를 활용하여 높은 Ni 함량의 사용을 촉진하는 전기화학적 활성 캐소드 재료에 대한 새로운 합성 경로를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도면에 설명된 실시양태는 본질적으로 예시적이고 실례가 되며 청구범위에 의해 정의된 청구 대상을 제한하려는 것이 아니다. 예시적인 실시양태에 대한 다음의 상세한 설명은 다음 도면과 함께 해석할 때 이해될 수 있으며, 여기서:

도 1은 붕소 종(species)이 수용성이고 여기에 제공된 바와 같은 전구체 입자로부터 합성된 캐소드 재료의 결정자 또는 결정 구조 안에 있지 않음을 예시하는 적정 곡선이다;

도 2는 흑연 애노드를 갖는 코인 전체 셀에서 45 ℃에서 측정된, 여기에 제공된 일부 실시양태에 따른 입자로 제조된 캐소드 재료의 사이클 수명을 예시한다;

도 3은 도 2에서 사이클 수명 데이터에 상응하는 임피던스 증가를 예시한다;

도 4는 흑연 애노드를 갖는 코인 전체 셀에서 45 ℃에서 측정된, 표준 수산화물 전구체를 사용하지만 붕소 산화물이 추가된 캐소드 재료의 사이클 수명을 예시한다; 및

도 5는 도 4에서 사이클 수명 데이터에 상응하는 임피던스 증가를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 리튬 이온 셀에 사용하기에 적합한 전기화학적 활성 캐소드 재료의 합성을 위한 전구체 재료가 여기에 기재된다. 전구체 재료는 선택적으로 붕소 산화물로서 붕소를 혼입하는 니켈계 산화물 입자를 함유한다. 이러한 전구체 재료는 Li-이온 배터리용 최종 리튬화된 캐소드 재료의 합성에 사용될 수 있다. 상기 열거된 요소를 함유하는 이러한 니켈 산화물로부터 제조된 캐소드 재료의 전기화학적 성능이 크게 개선되는 것으로 밝혀졌다.

[0011] 여기에 사용된 용어 "비-리튬화된"은 입자에 Li의 부재 및 입자에 이전에 존재했던 임의의 리튬의 부재로 정의

되어, 입자의 결과적인 결정성이 구조 또는 조성물에서 Li의 존재에 의해 정의되지 않도록 한다.

[0012] 통상적으로, 금속 산화물은 생성된 캐소드 재료가 열악한 전기화학적 성능을 나타내기 때문에, Li-이온 배터리용 고-니켈(high-nickel) 캐소드 재료의 합성을 위한 전구체로서 바람직하지 않다. 금속 산화물과 리튬 공급원(예컨대, LiOH)의 반응은 층상 금속 산화물의 형성을 초래할 수 있으며; 그러나 통상적으로 금속 산화물과 리튬 공급원의 반응 속도는 느리다. 시간과 온도가 증가함에 따라, 금속 산화물의 1차 결정자 크기가 급격히 증가한다. 금속 산화물의 1차 결정자 크기가 증가할수록, 리튬과의 반응 속도는 더욱 감소한다. 결과적으로, 금속 산화물로 형성된 층상 리튬 금속 산화물은 열악한 결정질(crystalline) 품질 (많은 결정질 결함이 있음)을 갖는다.

[0013] 층상 리튬 금속 산화물의 품질은 고온에서 장시간 하소하여 개선시킬 수 있다. 그러나, 전구체 재료 (및 이에 따른 캐소드 재료)의 니켈 함량이 증가함에 따라, 층상 금속 산화물의 분해 경향을 감소하기 위해 최대 시간 및 최대 온도가 제한되어야 한다. 이러한 이유로, 캐소드 재료의 합성은 통상적으로 침전된 금속 수산화물 전구체로 시작하여 리튬 공급원과 혼합되고 하소된다.

[0014] 금속 수산화물로부터 리튬화된 산화물의 합성에서 하소 단계 동안에도 앞서 설명한 바와 같이 유사한 문제가 발생할 수 있다. 본질적으로, 금속 수산화물 전구체로부터 캐소드 재료의 합성 동안 두 가지 병렬 반응이 발생한다. 첫 번째는 금속 수산화물을 탈수하여 금속 산화물을 형성하는 것이고, 두 번째는 금속 수산화물 및/또는 산화물을 리튬화하여 층상 리튬화된 금속 산화물 구조를 형성하는 것이다. 통상적으로, 금속 산화물과 리튬 공급원의 전체 반응 속도는 금속 수산화물과 리튬의 반응 속도보다 느리다. 초기에 금속 산화물은 특정 1차 결정자 크기로 형성된다. 그러나, 시간과 온도가 증가함에 따라, 금속 산화물의 결정자 크기가 급격히 증가한다. 금속 산화물의 1차 결정자 크기가 커질수록, 리튬과의 반응 속도는 더욱 감소한다. 결과적으로, 금속 산화물로 형성된 층상 리튬 금속 산화물은 금속 수산화물로 형성된 층상 리튬 금속 산화물보다 열악한 품질 (많은 결정질 결함을 가짐)을 갖는다. 앞서 설명한 바와 같이, 우수한 품질의 캐소드 재료는 금속 산화물과 합성하기 어렵다.

[0015] 본 발명자들은 이제 리튬 이온 배터리의 캐소드에 사용되는 전기화학적 활성 입자를 형성하기 위해 리튬화될 수 있는 금속 산화물 입자를 생성했으며, 이 입자는 선행 재료의 단점을 겪지 않고, 상당하고 바람직하지 않은 결정 성장을 겪지 않으며, 결정질 결함을 나타내지 않으며, 따라서 더 낮은 온도에서 금속 산화물의 리튬화를 가능하게 하여 성능을 개선한다. 제공된 재료는 붕소의 산화물을 탈수된 금속 산화물 재료에 혼입시킨다. 붕소의 혼입은, 보다 쉽게 리튬화되고, 보다 균일한 품질이고, Li-이온 배터리용 캐소드 재료 합성에 유리한 재료 전구체인 산화물 입자를 생성하는 것으로 밝혀졌다.

[0016] 화학식 MO_x의 비-리튬화된 니켈 산화물 입자로서, M이 80 at% 이상의 Ni를 포함하고, x가 0.7 내지 1.2인 비-리튬화된 니켈 산화물 입자가 제공된다. 입자는 붕소의 산화물인 개질제를 추가로 포함하며, 개질제는 입자 상에 코팅되거나, 입자 안에 존재하거나, 이들의 조합이다. 여기에 사용된 용어 "안에 존재하는"은 입자의 결정 구조에서 개질제의 혼입을 배제한다. 그러나, 개질제는 결정간(intercrystalline) 공간에 존재할 수 있고, 입자 상에 코팅되거나 그렇지 않으면 입자와 결합될 수 있다. 개질제의 존재는, 섭씨 500 도(℃)에서 2시간 동안 하소 시, XRD에 의해 측정된 2 나노미터(nm) 이하의 및/또는 선택적으로 30 nm 이하, 선택적으로 20 nm 이하의 전체 결정자 크기 (평균 단면 직경)의 결정자 성장 특성을 갖는 입자를 생성한다. 이러한 결정자 성장의 결여는 선택적으로 전체 입자에 걸쳐, 또는 입자의 일부 안에 있다.

[0017] 화학식 MOx에서 M은 Ni를 포함하거나 Ni이다. Ni는 총 M에서 80 원자 퍼센트 (at%) 이상으로 존재한다. 선택적으로 M은 85 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 90 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 91 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 92 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 93 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 94 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 95 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 96 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 97 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 98 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99.5 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99.6 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99.7 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99.8 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99.9 원자 퍼센트 이상으로 존재한다.

[0018] M은 선택적으로 하나 이상의 추가적인 금속을 포함한다. 제2 금속은 선택적으로 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo, W, Hf, B, 또는 이들의 조합이다. 추가적인 금속은 선택적으로 약 0.1 at% 내지 약 20 at%의 양으로 존재한다. 선택적으로, M은 코발트이거나 또는 코발트를 포함하는 추가적인 금속을 포함하며, 코발트 농도는 0.1 at% 내지 약 20 at% 범위, 선택적으로 1 at% 내지 약 15 at% 범위이다. 일부 실시양태에서, 추가적인 금속은 약 0.1 at% 내지 약 20 at%의 양으로 존재하는 Mn이거나 또는 Mn을 포함한

다. 선택적으로, 추가적인 금속은 약 0.1 at% 내지 약 20 at%의 양으로 존재하는 Al이거나 또는 Al을 포함한다.

[0019] 일부 실시양태에서, M은 80 at% 이상의 Ni, 0.1 at% 내지 20 at%의 Co, 및 0.1 at% 내지 20 at%의 Mn을 포함한다. 선택적으로 M은 80 at% 이상의 Ni 및 0.1 at% 내지 20 at%의 Co를 포함한다.

[0020] 여기에 제공된 바와 같은 입자는 붕소의 산화물인 개질제 요소를 포함한다. 일부 실시양태에서, 개질제 요소는 입자 상에 코팅된다. 상에 코팅된다는 것은 선택적으로 입자를 완전히 코팅하거나 또는 입자를 부분적으로 코팅하는 것을 의미한다. 일부 실시양태에서, 개질제 요소는 입자 안에 존재한다. 안에 존재한다는 것은 선택적으로 실질적으로 균일한 재료로 입자 전체에 존재하거나 또는 전체 입자 부피의 일부에 걸쳐 다양한 농도로 분포된다. 선택적으로, 개질제 요소는 입자 상에 코팅되면서 입자 안에 존재한다.

[0021] 개질제 요소는 1 wt% 이하의 중량 퍼센트 (wt%)로 산화물 입자 안에 선택적으로 존재한다. 일부 실시양태에서, 개질제 요소는 0.9 wt% 이하, 선택적으로 0.8 wt% 이하, 선택적으로 0.7 wt% 이하, 선택적으로 0.6 wt% 이하, 선택적으로 0.5 wt% 이하, 선택적으로 0.4 wt% 이하, 선택적으로 0.3 wt% 이하, 선택적으로 0.2 wt% 이하, 선택적으로 0.1 wt% 이하의 중량 퍼센트로 존재한다.

[0022] 일부 실시양태에서, 니켈계 산화물 재료에 존재하는 개질제 요소는 수-불용성(water-insoluble)이다.

[0023] 여기에 제공된 바와 같은 입자는 분말 형태의 하나 이상의 수산화물 전구체 재료 및 개질제 요소 산화물 (선택적으로 미분화됨(micronized))을 조합하고, 재료를 혼합함으로써 제조될 수 있다. 수산화물 전구체 재료는 당업계에 인식된 바와 같이 침전 또는 공침전 공정에 의해 형성될 수 있다. 선택적으로 전구체 재료 분말은 볼 밀링 또는 당업계에 인정되는 다른 밀링 절차에 의해 형성될 수 있다. 그 다음, 혼합된 재료는 6 시간 이하의 하소 시간 동안 600 ℃ 이하의 온도에서 제1 하소된다. 생성된 결정질 입자는 개질제 요소와 혼합된 금속 산화물의 결정을 포함한다. 하나의 특정 이론에 제한되지 않고, 여기에 제공된 바와 같이 제조될 때, 개질제 요소가 결정간 공간 안에 존재하는 것으로 여겨진다. 그 다음, 이러한 개질제 요소의 존재는 연속적인 하소 단독 또는 Li, 예시적으로 LiOH와 같은 다른 원하는 요소의 존재 하에 결정 성장의 추가 또는 과도한 속도를 지연시킨다.

[0024] 여기에 제공된 바와 같은 입자의 형성을 위해, 혼합된 입자는 600 ℃ 이하의 하소 온도에서 제1 하소된다. 여기에 제공된 바와 같은 전구체 재료의 형성에서, 전기화학적 활성 입자가 형성되지 않거나 형성될 때까지, Li를 사용한 후속 하소 또는 기타 추가 처리와 같은 제2 하소가 필요하지 않다. 이와 같이, 용어 "제1 하소"는 예시적인 목적으로만 여기에 제공된다. 선택적으로, 제1 하소 온도는 550 ℃ 미만이고; 선택적으로 500 ℃ 미만이고; 선택적으로 400 ℃ 미만이다. 제1 하소 시간은 선택적으로 6 시간, 선택적으로 3 시간, 선택적으로 2 시간, 선택적으로 1 시간, 선택적으로 0.5 시간 이하이다.

[0025] 생성된 전구체 입자는 섭씨 500 도에서 2 시간 동안 제2 하소가 XRD에 의해 측정된 2 나노미터 이하의 추가적인 결정자 성장 및/또는 40 nm 미만, 선택적으로 35 nm 미만, 선택적으로 30 nm 미만, 선택적으로 25 nm 미만, 선택적으로 20 nm 미만의 생성된 결정자 크기를 초래하도록 입자 안에 또는 상에 개질제 요소의 배열을 특징으로 한다. 후속 하소 동안 발생하는 이러한 지연된 결정 성장은 입자가 리튬 이온 셀의 캐소드에서 전기화학적 활성 리튬 금속 산화물의 형성을 위한 전구체 재료로서 성공적으로 사용될 입자를 허용하는 것으로 여겨진다. 지연된 결정 성장은 결정질 결함이 없거나 실질적으로 없는 재료의 형성을 허용한다.

[0026] 일부 실시양태에서, 입자는 개질제 요소 B를 추가로 포함하는 니켈 산화물이다. 붕소-함유 니켈 산화물 전구체는 붕소 산화물 및 니켈-함유 수산화물을 혼합하고 생성된 혼합물을 특정 시간 동안 특정 온도로 하소함으로써 합성될 수 있다. 니켈 수산화물에 대한 붕소 산화물의 중량비는 < 1%; < 0.75%; < 0.5%, < 0.25%, 또는 < 0.1%일 수 있다. 제1 하소의 특정 온도는 600 ℃ 미만; 선택적으로 550 ℃ 미만; 선택적으로 500 ℃ 미만; 선택적으로 400 ℃ 미만일 수 있다. 특정 시간은 6 시간 미만, 선택적으로 3 시간 미만, 선택적으로 2 시간 미만, 선택적으로 1 시간 미만, 선택적으로 0.5 시간 미만일 수 있다.

[0027] 일부 실시양태에서, 전구체 재료는 붕소의 개질제 요소를 혼입하는 Ni-Co 혼합 산화물이다. 선택적으로, (총 Ni 및 Co에 대한) Ni의 양은 99 at% 미만, 선택적으로 95 at% 미만, 선택적으로 90 at% 미만이다. 선택적으로, (총 Ni 및 Co에 대한) Ni의 양은 70 at% 이상, 선택적으로 75 at% 이상, 선택적으로 80 at% 이상, 선택적으로 85 at% 이상, 선택적으로 90 at% 이상, 선택적으로 91 at% 이상, 선택적으로 92 at% 이상, 선택적으로 93 at% 이상, 선택적으로 94 at% 이상, 선택적으로 95 at% 이상, 선택적으로 96 at% 이상, 선택적으로 97 at% 이상, 선택적으로 98 at% 이상, 선택적으로 99 at% 이상이다.

[0028] 일부 실시양태에서, 전구체 재료는 요소 붕소를 혼입하는 Ni-Co-Mn 혼합 산화물이다. 총 Ni, Co 및 Mn에 대한 Ni의 양은 99 at% 이하, 선택적으로 98 at% 이하, 선택적으로 95 at% 이하; 선택적으로 85 at% 이하이다. 선택적으로, (총 Ni, Co 및 Mn에 대한) Ni의 양은 70 at% 이상, 선택적으로 75 at% 이상, 선택적으로 80 at% 이상, 선택적으로 85 at% 이상, 선택적으로 90 at% 이상, 선택적으로 91 at% 이상, 선택적으로 92 at% 이상, 선택적으로 93 at% 이상, 선택적으로 94 at% 이상, 선택적으로 95 at% 이상, 선택적으로 96 at% 이상, 선택적으로 97 at% 이상, 선택적으로 98 at% 이상, 선택적으로 99 at% 이상이다.

[0029] 생성된 비-리튬화된 산화물 입자는 입자의 일부 또는 전체에 걸쳐 결정자의 그룹화이다. X-선 회절에 의해 측정된 평균 결정자 크기는 선택적으로 40 nm 이하, 선택적으로 30 nm 이하, 선택적으로 25 nm 이하, 선택적으로 20 nm 이하이다. 선택적으로, 선택적으로 임의의 첨가된 요소의 부재 하에, 또는 선택적으로 Li의 존재 하에 제2 하소에 노출시, 2 시간 동안 섭씨 500 도에서 제2 하소는 XRD에 의해 측정된 2 나노미터 이하의 결정자 성장 및/또는 40 nm 미만, 선택적으로 35 nm 미만, 선택적으로 30 nm 미만, 선택적으로 25 nm 미만, 선택적으로 20 nm 미만의 결정자 크기를 초래한다.

[0030] 이와 같이, 일부 실시양태에 따르면, 화학식 MO_x의 비-리튬화된 니켈 산화물 입자가 제공되며, 여기서 M은 80 at% 이상의 Ni를 포함하고, x는 0.7 내지 1.2이고, M은 선택적으로 MO_x 결정 구조에서 붕소를 배제하고, X선 회절에 의해 측정된 40 nm 미만, 선택적으로 30 nm 미만, 선택적으로 25 nm 미만, 선택적으로 20 nm 미만의 평균 결정자 크기를 갖는다. 이러한 비-리튬화된 니켈 산화물 입자는 선택적으로 총 금속에 대해 99 at% 이하, 선택적으로 98 at% 이하, 선택적으로 95 at% 이하; 선택적으로 85 at% 이하의 Ni를 포함한다. 선택적으로, (총 금속에 대한) Ni의 양은 70 at% 이상, 선택적으로 75 at% 이상, 선택적으로 80 at% 이상, 선택적으로 85 at% 이상, 선택적으로 90 at% 이상, 선택적으로 91 at% 이상, 선택적으로 92 at% 이상, 선택적으로 93 at% 이상, 선택적으로 94 at% 이상, 선택적으로 95 at% 이상, 선택적으로 96 at% 이상, 선택적으로 97 at% 이상, 선택적으로 98 at% 이상, 선택적으로 99 at% 이상이다. 입자는 선택적으로 Ni 및 하나 이상의 추가적인 금속을 포함한다. 추가적인 금속은 선택적으로 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo, W, Hf, B 또는 이들의 조합이다. 추가적인 금속은 선택적으로 약 0.1 at% 내지 약 20 at%의 양으로 존재한다. 선택적으로, 추가적인 금속은 코발트이거나 또는 코발트를 포함하며, 코발트 농도는 0.1 at% 내지 약 20 at% 범위, 선택적으로 1 at% 내지 약 15 at% 범위이다. 일부 실시양태에서, 추가적인 금속은 약 0.1 at% 내지 약 20 at%의 양으로 존재하는 Mn이거나 또는 Mn을 포함한다. 선택적으로, 추가적인 금속은 약 0.1 at% 내지 약 20 at%의 양으로 존재하는 Al이거나 또는 Al을 포함한다. 선택적으로, 이러한 입자는 붕소의 개질제 요소를 혼입하는 Ni-Co 혼합 산화물, 선택적으로 붕소의 개질제 요소를 혼입하는 Ni-Co-Mn 혼합 산화물이며, 여기서 Ni-Co 산화물 또는 Ni-Co-Mn 산화물은 여기에 달리 설명된 바와 같다.

[0031] 또한, 최종 리튬화된 니켈 산화물 입자의 형성 동안 산화물의 결정 성장을 또한 감소시키기 위해 수산화물 전구체가 입자 안에 붕소를 포함하는, 여기에 설명된 바와 같은 리튬화된 니켈 산화물의 수산화물 전구체가 제공된다. 앞서 설명된 바와 같이, 통상적인 금속 수산화물의 리튬화 공정 동안, 두 가지 경쟁 반응이 일어난다: 첫 번째는 금속 수산화물의 금속 산화물로의 탈수; 및 두 번째는 층상 리튬화된 금속 산화물 구조를 형성하기 위한 금속 수산화물/산화물의 동시 리튬화. 금속 산화물과 리튬 공급원의 반응 속도가 금속 수산화물과 리튬의 반응 속도보다 느리므로, 금속 산화물 결정 성장은 수산화물 재료에 비해 리튬과의 반응 속도를 감소시키는 결정을 초래하는 소결 반응 동안 발생한다. 이는 결정 결함을 갖는 불균일한 리튬화된 생성물을 생성한다. 본 개시는 보다 균일한 리튬화된 입자가 보다 적은 결정 결함으로 형성되도록, 리튬화 동안 붕소가 산화물 결정 성장 속도를 감소시키는 공침전된 붕소-함유 니켈 수산화물의 형성에 의해 제2 방식으로 이 문제를 해결한다.

[0032] 이와 같이, 리튬의 존재 또는 부재 하에 후속하는 고온 반응 동안, 산화물 결정 성장 억제제로서 작용하도록 배열된 붕소를 입자 안에 포함하는 비-리튬화된 니켈 수산화물이 제공된다. 비-리튬화된 니켈 수산화물 입자는 화학식 $M(OH)_x$를 가지며, 여기서 M은 80 at% 이상의 Ni를 포함하고, x는 0.7 내지 1.2이다. 입자는 붕소이거나 또는 붕소를 포함하는 개질제를 추가로 포함하며, 여기서 개질제는 침전 후 입자 안에 존재하도록 공침전된다.

[0033] 화학식 $M(OH)_x$에서 M은 Ni를 포함하거나 또는 Ni이다. Ni는 총 M에서 80 원자 퍼센트 (at%) 이상으로 존재한다. 선택적으로, 총 M에서 Ni는 85 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 90 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 91 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 92 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 93 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 94 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 95 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 96 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 97 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 98 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99.5 원자 퍼센트 이상, 선

택적으로 99.6 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99.7 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99.8 원자 퍼센트 이상, 선택적으로 99.9 원자 퍼센트 이상으로 존재한다.

[0034] 화학식 $M(OH)_x$에서 M은 선택적으로 하나 이상의 추가적인 금속을 포함한다. 제2 금속은 선택적으로 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo, W, Hf, B, 또는 이들의 조합이다. 추가적인 금속은 선택적으로 약 0.1 at% 내지 약 20 at%의 양으로 존재한다. 선택적으로, M은 코발트이거나 또는 코발트를 포함하는 추가적인 금속을 포함하며, 코발트 농도는 0.1 at% 내지 약 20 at% 범위, 선택적으로 1 at% 내지 약 15 at% 범위이다. 일부 실시양태에서, 추가적인 금속은 약 0.1 at% 내지 약 20 at%의 양으로 존재하는 Mn이거나 또는 Mn을 포함한다. 선택적으로, 추가적인 금속은 약 0.1 at% 내지 약 20 at%의 양으로 존재하는 Al이거나 또는 Al을 포함한다. 일부 실시양태에서, 화학식 $M(OH)_x$에서 M은 80 at% 이상의 Ni, 0.1 at% 내지 20 at%의 Co, 및 0.1 at% 내지 20 at%의 Mn을 포함한다. 선택적으로 M은 80 at% 이상의 Ni 및 0.1 at% 내지 20 at%의 Co를 포함한다.

[0035] 금속 수산화물 입자에서 개질제 요소는 입자 안에 존재하고 금속 수산화물 입자의 형성에서 금속과의 공침전의 결과로 분포된다. 붕소 개질제는 선택적으로 실질적으로 균일한 방식으로 입자 전체에 존재하거나 또는 전체 입자 부피의 일부에 걸쳐 다양한 농도로 분포된다.

[0036] 개질제 요소는 1 wt% 이하의 중량 퍼센트 (wt%)로 수산화물 입자 안에 선택적으로 존재한다. 일부 실시양태에서, 개질제 요소는 0.9 wt% 이하, 선택적으로 0.8 wt% 이하, 선택적으로 0.7 wt% 이하, 선택적으로 0.6 wt% 이하, 선택적으로 0.5 wt% 이하, 선택적으로 0.4 wt% 이하, 선택적으로 0.3 wt% 이하, 선택적으로 0.2 wt% 이하, 선택적으로 0.1 wt% 이하로 존재한다.

[0037] 비-리튬화된 금속 수산화물 입자는 수용액 또는 현탁액에서 하나 이상의 성분으로부터 금속 및 붕소를 동시에 침전시키는 공침전 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, 니켈 염은 여기에 설명된 바와 같은 붕소 개질제, 및 선택적으로 하나 이상의 다른 금속 염 (예를 들어, 코발트 염, 망간 염, 마그네슘 염)과 조합되며, 여기서 이러한 염은 각각 금속의 황산염, 질산염, 아세트산염, 할로겐화물, 수산화물 또는 옥시수산화물일 수 있다. 베이스 재료는 붕소 및 금속을 입자로 침전시키기 위해 이러한 용액 또는 현탁액에 첨가될 수 있으며, 이에 의해 금속은 입자 전체에 실질적으로 균일하게 분포되거나, 구배 또는 기타와 같은 일부 다른 방식으로 분포되도록 설계되고, 이에 의해 붕소는 후속 리튬화 반응 동안 금속 산화물의 결정 성장을 지연시키는 데 사용할 수 있도록 생성된 수산화물 입자에 포함된다.

[0038] 선택적으로, 비-리튬화된 금속 산화물 전구체 재료는 특정 시간 동안 특정 온도로 하소함으로써 붕소 개질제와 공침전된 비-리튬화된 금속 수산화물 전구체로부터 제조될 수 있다. 특정 온도는 600 ℃ 미만; 선택적으로 550 ℃ 미만; 선택적으로 500 ℃ 미만; 선택적으로 400 ℃ 미만일 수 있다. 특정 시간은 3 시간 미만, 선택적으로 2 시간 미만, 선택적으로 1 시간 미만, 선택적으로 0.5 시간 미만일 수 있다. 이어서, 여기에 달리 설명된 바와 같이, 이러한 전구체가 리튬화된 금속 산화물 캐소드 재료를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

[0039] 또한, 1차 또는 2차 배터리, 예시적으로 리튬 이온 배터리에 사용하기에 적합한 전기화학적 활성 입자를 형성하는 방법이 제공되며, 이는 다음을 포함한다: 개질제 요소 산화물 및 화학식 $M(OH)_x$의 비-리튬화된 니켈 수산화물의 입자를 혼합함으로써 여기에 제공된 바와 같은 전구체 입자를 형성하는 단계로서, M은 80 at% 이상의 Ni를 포함하고, x는 1.7 내지 2.3인, 단계; 및 상기 전구체 혼합물을 섭씨 약 600 도 이하의 하소 온도 및 약 6 시간 이하의 하소 시간 동안 하소하여 붕소 함유 금속 산화물인 제1 하소된 생성물을 형성하는 단계. 대안적으로, 붕소 함유 금속 수산화물 전구체는 혼합 또는 공침전 반응에 의해 형성되어 붕소 함유 금속 수산화물 전구체를 형성한다. 그렇게 함으로써, 산화물 전구체, 수산화물 전구체 또는 둘 모두는 이후에 리튬 공급원과 조합될 수 있고, 공정은 전구체 산화물 또는 수산화물 및 리튬 공급원을 하소하여 전기화학적 활성 입자를 형성하는 단계를 추가로 포함한다.

[0040] 리튬 공급원은 질산리튬, 탄산리튬, 수산화리튬 또는 이들의 조합과 같은 리튬 염을 포함할 수 있다.

[0041] 여기에 제공된 바와 같은 리튬 공급원 및 전구체 입자는 소결된다. 소결은 분당 약 5 ℃의 속도로 약 450 ℃까지 가열하고, 약 450 ℃에서 약 2 시간 동안 유지하여 수행될 수 있다. 그런 다음 온도가 분당 약 2 ℃에서 약 680 ℃로 상승되고, 약 6 시간 동안 유지될 수 있다. 그런 다음 샘플을 자연적으로 실온으로 냉각할 수 있다. 생성된 전기화학적 활성 재료는 리튬 이온 셀의 캐소드에서 활성 재료로 사용된다.

[0042] 전기화학적 활성 재료를 형성하는 방법은 선택적으로 생성된 전기화학적 활성 재료의 결정립계(grain boundar

y)를 Co 및 Al 중 하나 이상으로 농축(enrich)하는 단계를 추가로 포함한다. Co로 결정립계를 농축하는 예시적인 공정은 미국 특허 번호: 9,391,317에 설명되어 있다. Co, Al, 또는 Co 및 Al로 결정립계를 농축하는 공정은 미국 특허 출원 번호: 16/250,615에 설명되어 있다. 이러한 Co, Al, 또는 Co 및 Al 결정립계 농축된 재료는 LiOH 및 여기에 제공된 전구체 재료 입자를 포함하는 생소지(green body) 제형을 하소하여 쉽게 제조될 수 있고, 정의된 결정립계를 갖는 전기화학적 활성 입자를 형성한 다음, Co, Al, 또는 Co 및 Al의 조합으로 결정립계를 농축하여, 생성된 입자가, Co, Al, 또는 Co 및 Al의 농도가 결정립계에서 농축 전보다 더 크고, 선택적으로 1차 결정자 안에서보다 더 큰 결정립계, 2차 입자에서 결정립계의 가장자리를 정의하는 외부 표면을 갖도록 한다.

[0043] 예시적으로, 이차 배터리의 캐소드에 사용하기에 적합한 전기화학적 활성 입자를 형성하는 방법은 다음을 포함한다: Co 단독 또는 Co와 Al을 포함하는 공정 용액에 전기화학적 활성 입자를 침지하는 단계; 침지 후에 전기화학적 활성 입자를 건조시키는 단계; 및 건조 후에 결정립계에서 Co, Al, 또는 둘 다의 농도가 결정자에서 Al, Co 또는 둘 다의 농도보다 큰 입자를 형성하기 위해 전기화학적 활성 입자를 열처리하는 단계.

[0044] 결정립계 농축된 입자는 다단계 공정에 의해 형성될 수 있으며, 여기서 전구체 입자 재료는 여기에 제공된 바와 같은 개질제 요소와 혼합된 산화물 또는 수산화물로서 형성되고, 선택적으로 Li의 존재 하에 하소되어 결정 결함이 거의 없는 α-$NaFeO_2$ 구조를 갖는 1차 입자로 선택적으로 정의된 결정립계의 형성을 확립한다. 그런 다음 입자는, 원하는 농도 수준으로 Co, Al 또는 Co 및 Al을 적용한 다음 건조 및 열처리하여, 표면에서 Co 또는 Al 침전된 종을 결정립계로 선택적으로 이동시키고, 이에 의해 결정자보다 높은 결정립계에서 Co 및 Al 농도를 갖는 2차 입자를 형성하는, 액체 공정으로 처리한다.

[0045] 예를 들어, 여기에 제공된 바와 같은 니켈 산화물의 염기를 갖는 2차 입자의 제조 방법에 따르면, 형성은 다음을 포함한다: 리튬 화합물, 및 여기에 제공된 바와 같은 (예를 들어, Ni, Co 및 Mg가 결합됨) 하나 이상의 금속 또는 준금속의 니켈 산화물 또는 수산화물 전구체를 조합하여, 혼합물을 형성하는 단계; 약 30 내지 약 200 ℃에서 제2 하소에 의해 혼합물을 열처리하여, 건조된 혼합물을 형성하는 단계; 건조된 혼합물을 약 200 내지 약 500 ℃에서 약 0.1 내지 약 5 시간 동안 열처리하는 단계; 그 다음, 600℃ 내지 약 800℃ 미만에서 약 0.1 내지 약 10 시간 동안 열처리하여 리튬화된 2차 입자를 제조하는 단계. 제2 하소 최대 온도는 산화물 전구체에 사용된 재료에 상대적이고 특이적이다. 선택적으로, 제2 하소에서, 최대 온도는 섭씨 850 도 이하, 선택적으로 섭씨 720 도 이하, 선택적으로 섭씨 715 도 이하, 섭씨 710 도 이하, 선택적으로 섭씨 710 도 이하, 선택적으로 섭씨 705 도 미만, 선택적으로 섭씨 700 도 이하일 수 있다. 선택적으로, 2차 하소의 최고 온도는 약 680 ℃ 이하일 수 있다. 선택적으로, 최대 온도는 섭씨 약 660 도 이하일 수 있다. 선택적으로, 최대 온도는 섭씨 약 640 도 이하일 수 있다. 또 다른 측면에서, 최대 온도는 섭씨 약 700 도 미만, 섭씨 약 695 도 미만, 섭씨 약 690 도 미만, 섭씨 약 685 도 미만, 섭씨 약 680 도 미만, 섭씨 약 675 도 미만, 섭씨 약 670 도 미만, 섭씨 약 665 도 미만, 섭씨 약 660 도 미만, 섭씨 약 655 도 미만, 섭씨 약 650 도 미만, 섭씨 약 645 도 미만, 또는 섭씨 약 640 도 미만일 수 있다. 최대 온도에서의 체류 시간은 선택적으로 10시간 미만이다. 선택적으로, 최대 온도에서의 체류 시간은 8시간 이하; 선택적으로 7시간 이하; 선택적으로 6시간 이하; 선택적으로 5시간 이하; 선택적으로 4시간 이하; 선택적으로 3시간 이하; 선택적으로 2시간 이하이다.

[0046] 하소 후에, 후속 처리는 생성된 분말이 원하는 체, 선택적으로 #35 체를 통과하도록 막자사발 및 막자를 사용하여 전기화학적 활성 재료를 부수는 단계를 포함할 수 있다. 이어서 분말은 선택적으로 2 cm 드럼 YSZ 매체를 갖는 1 갤런 병(jar) 선택적으로 5 분 동안 또는 재료가 선택적으로 #270 체를 통과할 수 있는 적절한 시간 동안 병 밀링된다.

[0047] 제2 하소 (또는 금속 수산화물 전구체 입자가 사용되는 경우 제1 하소)의 전기화학적 활성 생성물은 선택적으로 제3 하소 후에 농축된 결정립계를 생성하도록 하는 방법으로 후속적으로 처리될 수 있다. 결정립계-농축 Co 또는 Al은 선택적으로 섭씨 약 60 도의 온도에서 Co, Al, 또는 Co/Al, 및 리튬 화합물을 포함하는 수성 슬러리에서 밀링된 생성물을 현탁하여 선택적으로 적용될 수 있고, 이에 의해 Co 및 Al은 원하는 농도로 수용액 (공정 용액)에 존재한다. 그 다음, 슬러리를 분무 건조시켜 자유-유동성 분말을 형성한 다음, 선택적으로 2개의 램프/체류 공정 후에 가열 곡선을 사용하여 제3 하소를 수행할 수 있다. 처음 2개의 램프/체류 온도 프로파일은 주변 (섭씨 약 25 도) 내지 섭씨 450 도일 수 있으며, 선택적으로 섭씨 450 도에서 1시간 유지하면서 분당 섭씨 5도의 속도로 있을 수 있다. 후속적으로, 제2 램프/체류는 섭씨 450 도에서 최대 온도까지 분당 섭씨 2도의 속도로 최대 온도에서 2 시간 유지될 수 있다. 일부 실시양태에서, 최대 온도는 섭씨 약 725 도 미만, 선택적으로 섭씨 700도 또는 약 700 도이다.

[0048] 다음과 같이 공정 용액에 존재하는 Co, Al, 또는 Co 및 Al의 양은 전구체 입자에서 총 M에 대한 상대적인 양이다.

[0049] 공정 용액에서 Co의 양은, 선택적으로 0.01 at% 내지 10 at%, 선택적으로 9 원at자% 이하, 선택적으로 8 at% 이하, 선택적으로 7 at% 이하, 선택적으로 6 at% 이하, 선택적으로 5 at% 이하, 선택적으로 4 at% 이하, 선택적으로 3 at% 이하, 선택적으로 2 at% 이하, 선택적으로 1 at% 이하, 선택적으로 0.1 내지 1 at%, 선택적으로 0.5 내지 1 at%이다.

[0050] 공정 용액에서 Al의 양은, 선택적으로 0.01 at% 내지 10 at%, 선택적으로 9 at% 이하, 선택적으로 8 at% 이하, 선택적으로 7 at% 이하, 선택적으로 6 at% 이하, 선택적으로 5 at% 이하, 선택적으로 4 at% 이하, 선택적으로 3 at% 이하, 선택적으로 2 at% 이하, 선택적으로 1 at% 이하, 선택적으로 0.1 내지 1 at%, 선택적으로 0.5 내지 1 at%이다. 선택적으로, 공정 용액에서 Al의 양은 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 또는 1.5의 원자 퍼센트 이하이다.

[0051] 일부 실시양태에서, 공정 용액에서 Co의 양은, 선택적으로 0.01 at% 내지 10 at%, 선택적으로 9 at% 이하, 선택적으로 8 at% 이하, 선택적으로 7 at% 이하, 선택적으로 6 at% 이하, 선택적으로 5 at% 이하, 선택적으로 4 at% 이하, 선택적으로 3 at% 이하, 선택적으로 2 at% 이하, 선택적으로 1 at% 이하, 선택적으로 0.1 내지 1 at%, 선택적으로 0.5 내지 1 at%이고; 공정 용액에서 Al의 양은, 선택적으로 0.01 at% 내지 10 at%, 선택적으로 9 at% 이하, 선택적으로 8 at% 이하, 선택적으로 7 at% 이하, 선택적으로 6 at% 이하, 선택적으로 5 at% 이하, 선택적으로 4 at% 이하, 선택적으로 3 at% 이하, 선택적으로 2 at% 이하, 선택적으로 1 at% 이하, 선택적으로 0.1 내지 1 at%, 선택적으로 0.5 내지 1 at%이다. 선택적으로, 공정 용액에서 Al의 양은 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4 또는 1.5의 원자 퍼센트 이하이다.

[0052] 본 개시의 다양한 실시양태가 하기 비-제한적 실시예에 의해 예시된다. 실시예는 예시를 위한 것이며, 본 발명의 실시를 제한하는 것이 아니다. 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 변형 및 수정이 이루어질 수 있는 것으로 이해될 것이다.

[0053] **실시예**

[0054] **실시예 1: 붕소를 함유하는 전이 금속 산화물 전구체의 합성**

[0055] 각각 8 at%의 코발트 및 92 %의 니켈을 함유하는, 5 마이크로미터 D50 크기를 갖는 3개의 전이 금속 수산화물 전구체 재료를 0.25 wt%의 붕소 산화물과 혼합하였고, 공기 중에서 500 ℃에서 5 시간 동안 소성하였다. 3개의 재료는 다른 로트(lot) 또는 다른 제조업체에서 가져온 것이었다. 대조군으로서, 3개의 금속 수산화물 전구체를 붕소 산화물 첨가 없이, 500 ℃에서 5시간 동안 소성하였다. 생성된 6개의 흑색-회색 분말의 분말 XRD 분석은 0.25% 붕소 산화물 샘플에 대한 결정자 크기가 붕소 산화물 없이 형성된 것보다 실질적으로 더 작은 것으로 나타났다 (표 1).

[0056] **표 1: X선 회절에 의해 측정된 금속 산화물 결정자 크기**

표 1

[0057]

전구체	붕소 산화물	산화물 결정자 크기 (nm)
536-165	0.0%	26.5
536-166	0.0%	24.5
536-167-3	0.0%	24.9
536-165B	0.25%	16.3
536-166B	0.25%	16.8
536-167-3B	0.25%	17.7

[0058] 이어서, 각각의 하소된 샘플 1 그램 (g)을 물 10 g과 혼합하였고, 실온에서 20 분 동안 교반하였다. 붕소 산화물 없이 형성된 모든 샘플의 결과 pH는 7 초과였다. 물과 혼합된 붕소 산화물로 형성된 샘플은, 물에서 붕소 산화물의 예상되는 산성도와 일치하는 pH < 6를 보여주었다. 따라서, 붕소 산화물을 사용한 금속 수산화물의 하소는, 붕소 산화물이 수성 추출에 이용 가능한 상태로 남아 있는 재료를 초래하였다.

[0059] **실시예 2: 붕소 함유 니켈 산화물을 사용한 캐소드 재료의 제조**

[0060] 다양한 수준의 붕소 (0.66 wt%, 1.66 wt% 또는 2.62 wt%)를 함유하는 니켈 산화물을 실시예 1에서 논의된 방법에 의해 제조하였다. 그런 다음 이러한 니켈 산화물을 LiOH와 혼합하였고, 하소하여 전기화학적 활성 캐소드 재료를 형성하였다. 그런 다음 캐소드 샘플을 물로 세척하였고 (샘플 1 그램(g) 및 물 10 g으로 5 분(min) 흔듦), 원심분리하였고 상청액(supernatant)을 0.45 ㎛ 주사기 필터를 통해 여과하였다. 그런 다음 상청액을 0.1N HCl로 적정하였다 - 적정 곡선은 도 1에 도시되어 있다. 붕소 도핑이 증가함에 따라, 입자 외부에 가용성 붕산염(borate) 종의 존재와 일치하여 더 많은 완충이 관찰된다.

[0061] 적정 곡선 분석에서, 리튬화된 붕산염 종의 범위는 7 내지 12.3으로 설정된다. 입자 외부 또는 물 세척에 의해 입자로부터 추출된 LiOH의 적정을 제거하기 위해, 12.3 내지 11.0의 대조군에 대해 적정된 당량을 다른 재료에서 제한다(subtract). 존재하는 탄산염을 제거하기 위해, 7-12.3 당량에서 7 미만으로 적정된 당량을 제한다. 이러한 방식으로, 중탄산염 이온의 적정을 사용하여 탄산염 기여도를 7-12.3 범위로 제한다.

[0062] 샘플에서 추출된 계산된 붕소는 리튬-대-붕소 비율 "LiB"를 4로 가정할 때, 생성물로 제형화된 양과 일치한다. 이러한 종은 특이한 $Li_8B_2O_7$이 될 것이다. 그러나 Li:B가 3인 보다 일반적인 리튬 오르토붕산염(orthoborate) 종 Li_3BO_3이 가정될 때, 제형화된 것 보다 더 명백한 붕소가 발견된다. 고도로 리튬화된 붕산염 종은 기본적으로 12에서 제1 완충 범위의 매우 높은 pH로 표시된다. 두 경우 모두, pH 9.5 부근에서 관찰된 붕산염 완충에 의해 대부분의 붕소가 입자 외부에서 관찰된다는 것이 분명하다. 세척 수 및 세척되지 않은 재료의 요소 분석은 또한 붕산염 종이 리튬화된 붕산염 종으로 완성된 캐소드 생성물에서 쉽게 세척된다는 결론을 뒷받침하며; 따라서 최종 생성물의 붕소 도핑은 거의 없을 것으로 예상된다.

[0063] **표 2: 도 1에 상응하는 적정 요약.**

표 2

[0064]

샘플	제형화됨	적정됨 LiB=3	적정됨 LiB=4
	0	-	-
B	0.66%	1.2%	0.89%
C	1.66%	2.1%	1.55%
D	2.62%	3.1%	2.30%

[0065] **표 3: 완성된 캐소드 입자, 및 세척 수에서 붕소의 양을 추정하기 위한 요소 분석.**

표 3

[0066]

샘플	제형화됨	미세척된 고체에서 붕소	세척 수에서 붕소
A	0.00%	BDL	BDL
B	0.66%	0.61%	0.57%
C	1.66%	1.72%	1.31%
D	2.62%	2.52%	2.35%

[0067] **실시예 3: Li-이온 배터리용 캐소드 재료의 합성**

[0068] 리튬 이온 배터리의 캐소드에 사용하기에 적합한 2개의 전기화학적 활성 재료는 전체 금속으로서 8 %의 코발트와 92 %의 니켈을 포함하는 단일 전이 금속 전구체로 제조된다. 하나의 샘플은 대조군으로 사용되었고, 다른 하나는 0.25 wt% 미분화된 붕소 산화물과 혼합되었다. 두 샘플 모두 500 ℃에서 5 시간 동안 하소되었다. 하소 후, 각각의 샘플은 먼저 미분화된 리튬 수산화물과 블렌딩되어 화학량론적 양으로 캐소드 재료로 전환되어, 리튬 전이 금속 산화물 및 붕소를 갖는 샘플에 대해 Li_3BO_3를 제조하였다. 그런 다음 두 혼합물을 CO_2가 없는 공기 하에 6 시간 동안 700 ℃에서 하소하였다. 그 다음, 전기화학적 활성 캐소드 재료를 밀링하였고, 325 메쉬 체를 통해 체질하였다.

[0069] 캐소드 생성물은 Co 및 Al로 결정립계-농축된 것이었다. 이와 같이, 분말은 코발트 질산염을 함유한 등가 질량의 물에 블렌딩되었고, 코발트는 캐소드 재료의 전체 금속에 대해 4 at%였고, 최종 리튬-대-전이 비율은 1.01이었고, 최종 Al 함량은 캐소드 재료의 최종 전이 금속 함량의 0.064%였다. 슬러리를 분무 건조하였고, 700 ℃에

서 2 시간 동안 열처리하여 최종 캐소드 재료를 형성하였다.

[0070] 캐소드 분말을 NMP, 전도성 탄소 및 PVDF 바인더와 블렌딩하고 알루미늄 호일에 코팅하여 전극을 제조하였다. 코인 셀은 MCMB 애노드로 제작되었으며, 45C에서 200 사이클 동안 사이클링되었다. 결과는 도 2 및 도 3에 나타나 있다.

[0071] **실시예 4: 형성된 전구체 입자로부터 붕소 추출**

[0072] 실시예 1에 설명된 공정을 사용하여 100 %의 니켈을 함유하는 수산화물 재료로 2개의 니켈 산화물 재료를 형성하였다. 하나는 수산화물과 함께 초기 제형에서 0.25 wt%의 B_2O_3를 가졌고, 다른 하나는 B_2O_3를 갖지 않았다. 그런 다음 각각의 1 그램을 10 밀리몰 (mM) 나트륨 도데실 설포네이트(SDS)를 함유하는 10 밀리리터(mL)의 질산에 첨가하였고, 5 시간 동안 교반한 다음 밤새 방치하였다. 그런 다음 상청액을 제거하였고, 0.45 ㎛ 주사기 필터를 통해 여과하였고, ICP-OES를 사용하여 니켈 및 붕소에 대해 테스트하였다. 결과는 표 4에 나타나 있다.

표 4

[0073]

샘플 ID	Ni (mg 추출됨)	B (mg 추출됨)
A: NiO-B	27	0.6
B: NiO-B	30	0.5
C: NiO	21	0.09

[0074] 산화물로 제형화된 붕소의 양은 NiO g당 1.2 mg이었다. 이러한 공정은 약 50 %의 붕소를 추출하고 니켈은 0.05 %만 제거하였다. 이것은 붕소가 니켈 결정자의 외부에 존재하고 이들을 도핑하지 않는다는 결론을 뒷받침한다. 다공성 니켈 산화물 입자는 수성 추출제가 접근할 수 없는 매우 작은 기공을 가지고 있기 때문에, 모든 붕소가 추출되지 않았다.

[0075] 모든 다공성 산화물 입자에 대한 접근은 붕소 추출에 대해 동일한 실험이 수행되었지만 노출이 20 분에 불과했던 이전의 결과에 의해 문제가 되는 것으로 나타났다. 이 경우, 하나의 샘플은 첨가된 10 mM SDS와 함께 상기와 같이 제형화되었고, 하나는 없이 제형화되었다. SDS 샘플은 0.3 mg의 붕소를 추출한 반면, 계면활성제가 없는 샘플은 0.2 mg만 추출하였다. 따라서, 다공성 매트릭스 전체에 대한 질산 추출제의 제한된 접근은 문제가 될 것으로 예상되며, 이는 SDS와 같은 계면-장력-저하제의 사용에 의해 부분적으로 완화된다.

[0076] **비교예 1: 캐소드 첨가제로서 붕소 산화물**

[0077] 전이 금속 수산화물 분말을 충분한 리튬 수산화물과 블렌딩하여 리튬 전이-금속 산화물 캐소드 재료를 합성하였고, CO_2가 없는 공기 하에서 700 ℃에서 6 시간 동안 소성하였다. 열처리 후, 생성물을 밀링하였고, 325 메쉬 체를 통해 체질하였다.

[0078] 그런 다음 생성물을 3개로 나누었고, 각각은 코발트로 결정립계-농축되었다 (특허 미국 특허 번호 9,391,317에 따름). 이와 같이, 캐소드 재료는 코발트 및 리튬 질산염을 함유하는 등가 질량의 물에 현탁되었다. 코발트는 재료의 4 at%였고, 전이 금속에 대한 최종 리튬 비율은 1.01이었다. 실시예 2에서와 같이, 블렌딩된 0.1 wt% 또는 0.25 wt%의 붕소 산화물의 제형을 모방하기 위해 2개의 슬러리에 붕소 산화물을 첨가하였다. 이들 용액에, Li_3BO_3가 형성될 수 있도록 리튬을 추가로 첨가하였다. 각각의 슬러리는 분무 건조된 다음 CO_2가 없는 공기 하에 700 ℃에서 2 시간 동안 열처리되었다.

[0079] 그런 다음 최종 생성물을 NMP, 전도성 탄소 및 PVDF 바인더로 슬러리화하여 전극으로 제조하였고, 알루미늄 호일에 코팅하였다. 최종 전극은 바인더와 전도성 첨가제 사이에 균등하게 분할된 균형으로 94% 활성이었다. 그런 다음 코인 셀을 MCMB 애노드로 제작하였고, 45 ℃에서 사이클링하였다.

[0080] 상기 재료의 커패시티 감소는 도 4에 도시되어 있다. 모든 재료에 대한 저하는 유사하지만, 붕소를 갖는 재료는 대조군보다 약간 열악하다. 충전 시 정전압(constant voltage)에서 시간으로 표시되는 임피던스 증가는 도 5에 도시되어 있다. 여기에서, 재료 사이의 더 많은 차이가 보인다. 더 많은 붕소가 더 높은 임피던스 성장 속도를 나타내는 붕소 첨가제로 제조된 비교 재료에 대해 더 큰 임피던스 성장이 관찰되었다.

[0081] 이러한 결과는 코발트 코팅 단계에서 캐소드 재료에 대한 단순한 첨가제가 더 열악한 전기화학적 성능을 초래한다는 것을 보여준다. 산화물-처리 공정의 경우, 캐소드 합성 동안 원래 제형화된 모든 붕소가 리튬화된 산화물로 방출되기 때문에, 코발트 코팅 시점에 붕소 산화물을 첨가하는 것은 화학적 당량이어야 한다. 그럼에도 불

구하고, 더 열악하거나 더 좋지 않은 전기화학적 성능이 관찰된다. 이것은 붕소 산화물 개질제가 실제로 최종 생성물의 단순히 캐소드-표면 첨가제로서가 아니라 초기 열처리 및 후속 합성 시점에 있음을 보여준다. 실제로, 최종 생성물에 남아 있는 리튬화된 붕산염 부산물의 유해한 영향에도 불구하고, 붕소 개질제 공정에 의해 생성물에 발생하는 이점이 관찰된다.

[0082] 특정 실시양태(들)에 대한 전술한 설명은 본질적으로 단지 예시일 뿐이며, 물론 변경될 수 있는 본 개시의 범위, 그의 적용 또는 용도를 제한하려는 의도가 결코 아니다. 재료 및 공정은 여기에 포함된 비-제한적인 정의 및 용어와 관련하여 설명된다. 이러한 정의 및 용어는 본 개시의 범위 또는 실시에 대한 제한으로서 기능하도록 설계되지 않았으며, 단지 예시 및 설명 목적으로 나타낸다. 공정 또는 조성물이 개별 단계의 순서로 또는 특정 재료를 사용하여 설명되지만, 단계 또는 재료는 본 발명의 설명이 당업자에 의해 용이하게 인식되는 바와 같이 다양한 방식으로 배열된 다수의 부분 또는 단계를 포함할 수 있도록 상호 교환가능할 수 있음이 이해된다.

[0083] "제1", "제2", "제3" 등의 용어가 다양한 요소, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션을 설명하기 위해 여기에 사용될 수 있지만, 이러한 요소, 성분, 영역, 층 및/또는 섹션은 이러한 용어로 제한되어서는 안된다고 이해될 것이다. 이러한 용어는 하나의 요소, 성분, 영역, 층 또는 섹션을 다른 요소, 성분, 영역, 층 또는 섹션과 구별하는 데만 사용된다. 따라서, 달리 명시되지 않는 한, 아래에서 논의되는 "제1 요소", "성분", "영역", "층" 또는 "섹션"은 여기에서 교시로부터 벗어남이 없이 제2 (또는 다른) 요소, 성분, 영역, 층 또는 섹션으로 지칭될 수 있다.

[0084] 여기서 사용된 용어는 단지 특정한 실시양태를 설명하기 위해 사용된 것으로, 한정하려는 의도가 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수형 "하나", "하나의" 및 "그"는 내용이 명백하게 달리 지시하지 않는 한 "적어도 하나"를 포함하는 복수형을 포함하는 것으로 의도된다. "또는"은 "및/또는"을 의미한다. 여기서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 관련된 나열된 항목 중 하나 이상의 임의의 모든 조합을 포함한다. 본 명세서에서 사용될 때, 용어 "포함하다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)", 또는 "포함하다(include)" 및/또는 "포함하는(including)"은 명시된 특징, 영역, 정수, 단계, 작업, 요소, 및/또는 성분의 존재를 명시하지만, 하나 이상의 다른 특징, 영역, 정수, 단계, 작업, 요소, 성분 및/또는 이들의 군의 존재 또는 추가를 배제하지 않는 것으로 추가적으로 이해될 것이다. 용어 "또는 이들의 조합"은 전술한 요소 중 적어도 하나를 포함하는 조합을 의미한다.

[0085] 달리 정의되지 않는 한, 여기서 사용되는 모든 용어 (기술적, 과학적 용어 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 또한, 일반적으로 사용되는 사전에 정의된 것과 같은 용어는 관련 기술 및 본 개시의 맥락에서 그 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 여기에 명시적으로 정의되지 않는 한 이상화되거나 지나치게 형식적인 의미로 해석되지 않는 것으로 추가적으로 이해될 것이다.

[0086] 여기에 도시되고 설명된 것 외에도 다양한 변형이 상기 설명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명백할 것이다. 이러한 수정은 또한 본 개시의 범위 내에 속하는 것으로 의도된다.

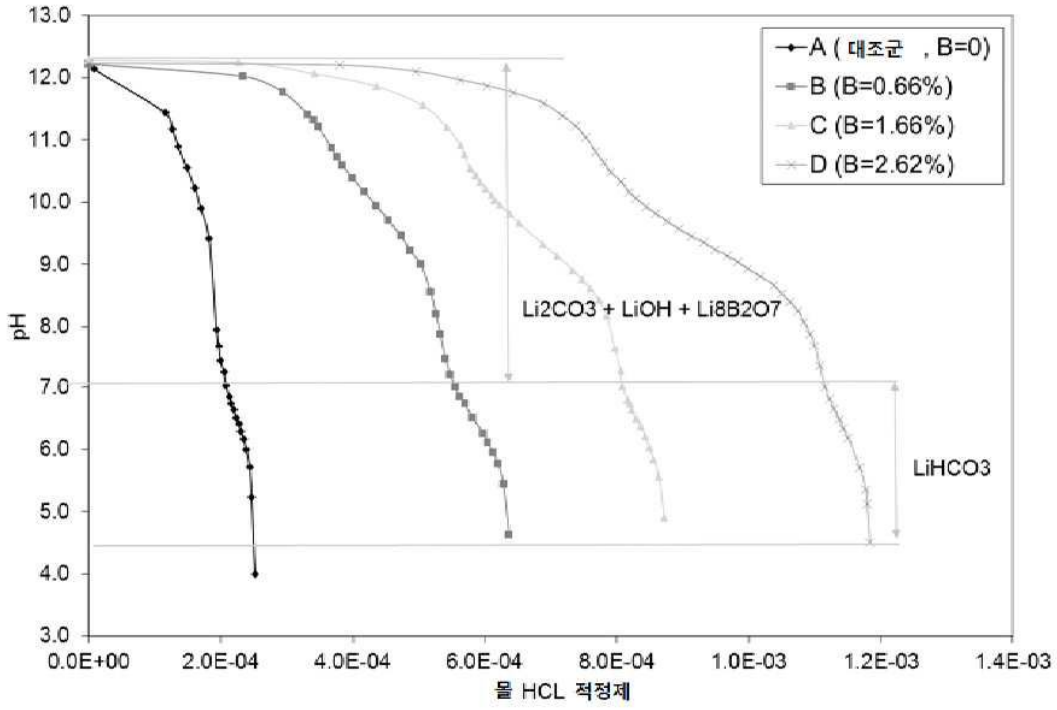
[0087] 달리 명시되지 않는 한, 모든 시약은 당업계에 공지된 공급원에 의해 얻을 수 있음이 이해된다.

[0088] 명세서에 언급된 특허, 간행물 및 출원은 본 개시가 속하는 기술 분야의 당업자의 수준을 나타낸다. 이러한 특허, 간행물 및 출원은 각각의 개별 특허, 간행물 또는 출원이 참조로 여기에 구체적이고 개별적으로 포함된 것과 동일한 정도로 여기에 참조로 포함된다.

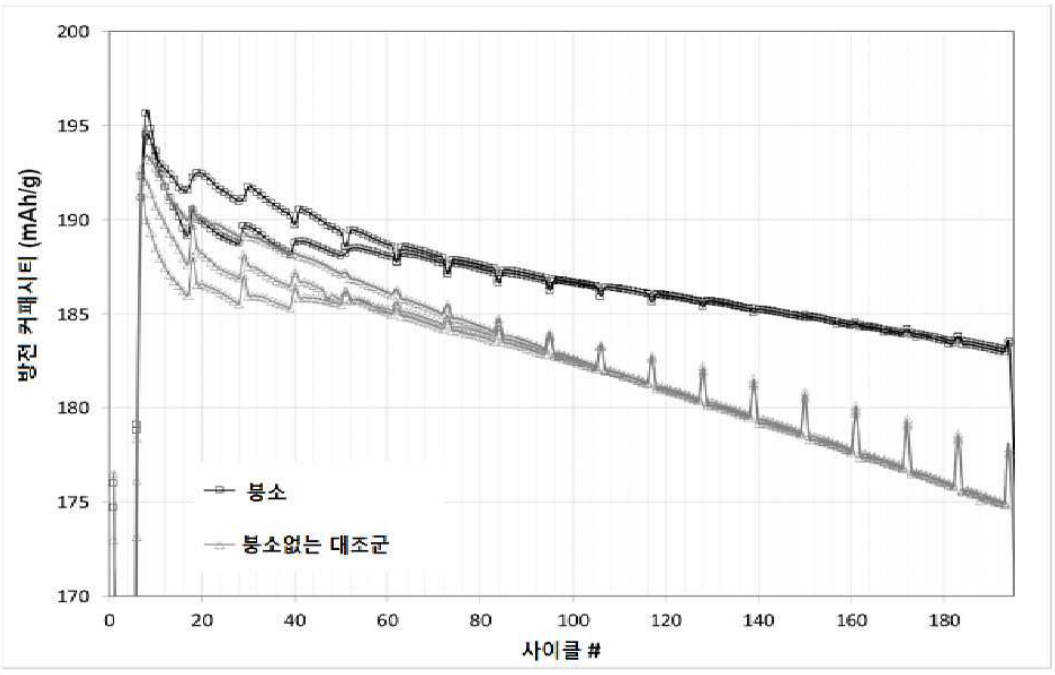
[0089] 전술한 설명은 본 발명의 특정 측면을 예시한 것이지만, 본 발명의 실시에 대한 제한을 의미하는 것은 아니다.

도면

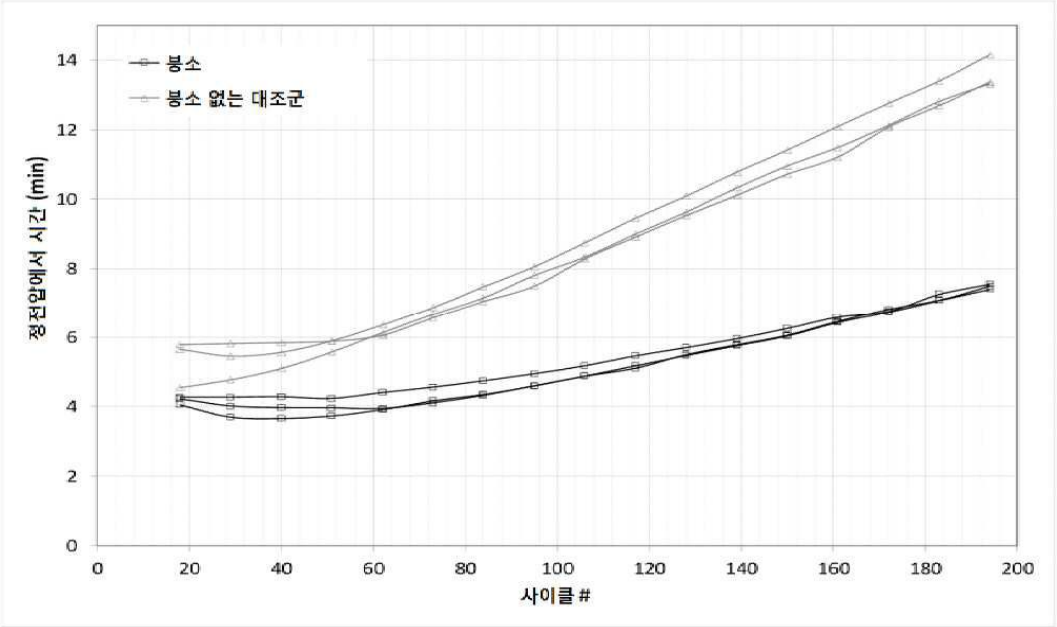
도면1


A (대조군 , B=0)
B (B=0.66%)
C (B=1.66%)
D (B=2.62%)
Li2CO3 + LiOH + Li8B2O7
LiHCO3
pH
몰 HCL 적정제
13.0
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
0.0E+00
2.0E-04
4.0E-04
6.0E-04
8.0E-04
1.0E-03
1.2E-03
1.4E-03

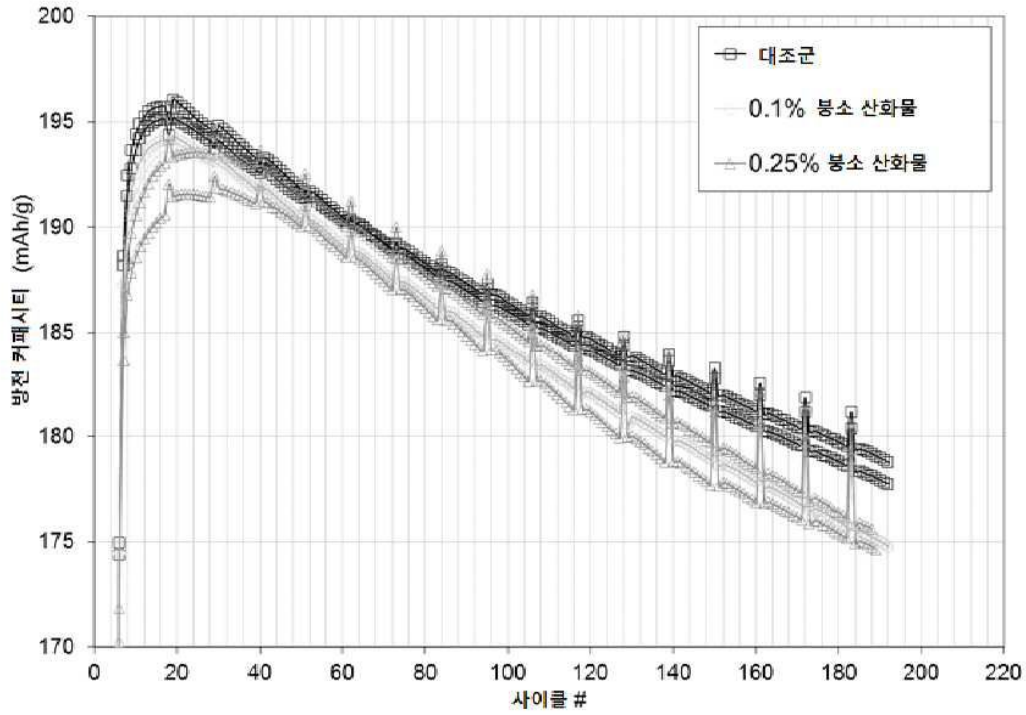
도면2


붕소
붕소없는 대조군
방전 커패시티 (mAh/g)
사이클 #
200
195
190
185
180
175
170
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

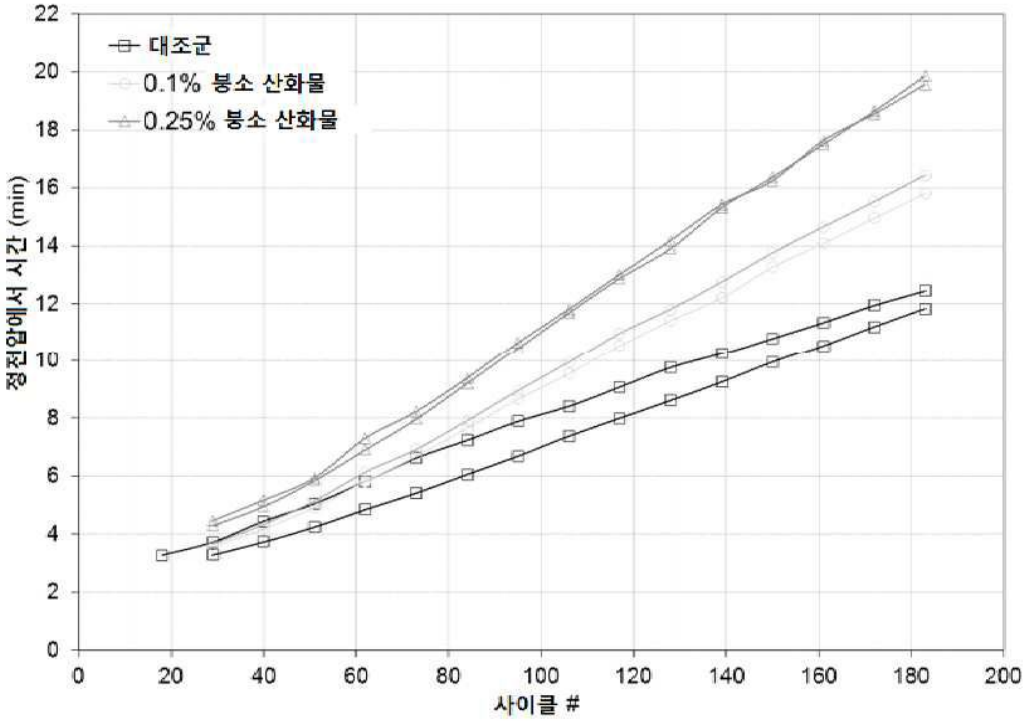
도면3


붕소
붕소 없는 대조군
정전압에서 시간 (min)
사이클 #
0
2
4
6
8
10
12
14
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

도면4


대조군
0.1% 붕소 산화물
0.25% 붕소 산화물
방전 커패시티 (mAh/g)
사이클 #
170
175
180
185
190
195
200
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220

도면5


대조군
0.1% 붕소 산화물
0.25% 붕소 산화물
정전압에서 시간 (min)
사이클 #
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200