



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0130119
(43) 공개일자 2024년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 53/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7025197
(22) 출원일자(국제) 2023년01월04일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월25일
(86) 국제출원번호 PCT/US2023/010105
(87) 국제공개번호 WO 2023/133133
국제공개일자 2023년07월13일
(30) 우선권주장
63/266,506 2022년01월06일 미국(US)

(71) 출원인
테슬라, 인크.
미국 텍사스 78725 오스틴 테슬라 로드 1
(72) 발명자
올베스타드, 앤드류, 필립
미국 텍사스 78725 오스틴 테슬라 로드 1 테슬라,
인크. 내
고우다, 산케스
미국 텍사스 78725 오스틴 테슬라 로드 1 테슬라,
인크. 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

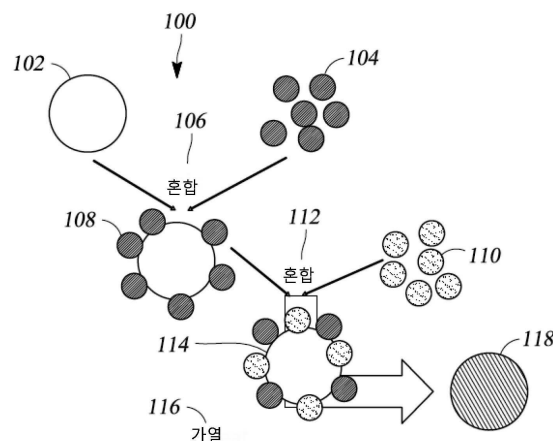
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 도핑되고 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 및 이의 제조방법

(57) 요약

도핑되고 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 및 이의 제조 방법이 기재되어 있다. 도핑되고 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 향상된 에너지 밀도 및 용량 유지를 포함하되 이에 제한되지 않는 향상된 성능을 갖는 에너지 저장 장치를 가능하게 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자

메타, 비닛 하레쉬

미국 텍사스 78725 오스틴 테슬라 로드 1 테슬라,
인크. 내

월슨, 제시, 스티븐

미국 텍사스 78725 오스틴 테슬라 로드 1 테슬라,
인크. 내

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식을 갖는 화합물을 포함하는, 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질.



상기 화학식에서,

Tm은 전이금속 원소이고;

M은 도펀트 원소(dopant element)이고;

a는 0.9 이상의 값이고;

b는 0.01 내지 0.0995의 값이고; 및

c는 0.005 내지 0.02의 값이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 도펀트 원소는 Ca, Mg, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것인, 물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도펀트 원소는 Zr 및 Ca, Mg 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 또 다른 원소인 것인, 물질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물은 적어도 약 0.003의 원자량의 Zr을 포함하는 것인, 물질.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이금속 원소는 Al, Mn, Ti, Co 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것인, 물질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이금속 원소는 Al_x 를 포함하고, 여기서 x는 0.01 내지 0.03의 값인 것인, 물질.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이금속 원소는 Mn_yCo_z 를 포함하고, 여기서, y는 0 내지 0.05의 값이고, z는 0 내지 0.05의 값인 것인, 물질.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이금속 원소는 $\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ 를 포함하고, 여기서, x는 0.01 내지 0.03의 값이고, y는 0.01 내지 0.05의 값이고, z는 0.01 내지 0.05의 값인 것인, 물질.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 위에 배치된 코팅 물질을

추가로 포함하는 것인, 물질.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 코팅 물질은 황 화합물, 금속 화합물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 물질.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 물질을 포함하는, 전극 필름.

청구항 12

집전 장치 위에 배치된 제11항에 기재된 전극필름을 포함하는, 니켈 풍부 캐소드 전극.

청구항 13

제12항에 기재된 니켈 풍부 캐소드 전극(nickel-rich cathode electrode);

세퍼레이터(separator);

애노드 전극(anode electrode);

전해질; 및

하우징;을 포함하는 에너지 저장 장치로서, 상기 니켈-풍부 캐소드 전극, 세퍼레이터 및 애노드 전극은 하우징 내에 위치하는 것인, 에너지 저장 장치.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 에너지 저장 장치가 배터리인 것인, 에너지 저장 장치.

청구항 15

니켈-풍부 캐소드 활성 물질; 및

상기 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 위에 배치된 황 코팅층;을 포함하는, 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 황 코팅층은 디메틸 설펜, 디메틸 설펜사이드, 황 나노입자, 도데실 황산 나트륨, 황산 나트륨, 황산 리튬 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 것인, 물질.

청구항 17

제15항 또는 제16항에 있어서, 금속 코팅층을 추가로 포함하는 것인, 물질.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 금속 코팅층은 Al, W, Mo 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 원소를 포함하는 것인, 물질.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 코팅층은 복수의 코팅층을 포함하는 것인, 물질.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 도펀트 원소를 포함하는 것인, 물질.

청구항 21

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 물질을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은,

니켈-풍부 전구체, 도펀트 물질 및 리튬 공급원을 혼합하여 리튬화된 니켈-풍부 전구체 혼합물을 형성하는

단계; 및

상기 리튬화된 니켈-풍부 전구체 혼합물을 가열하여 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 형성하는 단계를 포함하는 것인, 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 방법은 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 위에 황 코팅 물질을 배치하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 23

제15항에 기재된 물질을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은,

니켈-풍부 캐소드 활성 물질과 황 코팅 물질을 혼합하여 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 혼합물을 얻는 단계 - 여기서, 상기 코팅 물질은 상기 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 위에 배치됨-; 및

상기 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 혼합물을 가열하여 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 도펀트 원소를 추가로 포함하는 것인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 교차 참조

[0002]

본 출원은 2022년 1월 6일에 출원된 도핑되고 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 및 이의 제조방법이라는 제목의 미국 가출원 번호 제63/266,506호의 이익을 주장하고, 이의 전체 내용이 본원에 참조로 포함된다.

[0003]

기술분야

[0004]

본 발명은 일반적으로 에너지 저장 장치에 관한 것이며, 구체적으로는 리튬 이온 배터리를 캐소드 활성 물질 및 이를 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005]

전기화학 에너지 저장 시스템은 전자 장치, 전자 기계 장치, 전기 화학 장치 및 기타 유용한 장치에 전력을 제공하는데 널리 사용된다. 리튬 이온 배터리는 전기화학 에너지 저장 시스템의 가장 일반적인 예 중 하나인데, 리튬 이온 배터리의 보급은 다른 전기화학 에너지 저장 시스템과 비교할 때 에너지 밀도가 높기 때문이다. 지난 10년 동안 리튬이온 배터리의 사용은 가전제품에서 자동차 산업을 포함한 다른 분야로 확대되었다. 리튬이온 배터리는 캐소드 전극(cathode electrode), 애노드 전극(anode electrode), 전해질, 및 세퍼레이터 등 4가지 주요 부품으로 구성되며, 리튬이온 배터리 성공의 적어도 일부는 고에너지 밀도 전극의 개발에 기인한다고 볼 수 있다.

[0006]

현재, 예를 들어 자동차 산업에서 리튬 이온 배터리를 캐소드 전극에 사용하기 위해 알려졌거나 조사된 소수의 캐소드 활성 물질이 있다. 캐소드 활성 물질의 예에는 LiNiO_2 (LNO), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA) 또는 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (NCM 또는 NMC) 계열에 속하는 전이 금속층 산화물이 포함된다. 이러한 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 니켈 함량이 높기 때문에 부분적으로 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있다. 이러한 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 상당한 가능성을 보여주었지만 반복된 충전/방전 사이클에 따른 충전 용량의 상당한 손실을 포함하는 단점도 있다. 따라서, 개선된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질의 개발이 필요하다.

발명의 내용

[0007]

본 발명 및 선행 기술에 비해 달성된 이점을 요약할 목적으로, 본 발명의 특정 목적 및 이점이 본원에 설명된다. 이러한 모든 목적 또는 이점은 임의의 특정 구현예에서 달성될 수 있는 것은 아니다. 따라서, 예를 들어, 당업자는 본 발명이 본원에 교시되거나 제안될 수 있는 다른 목적 또는 이점을 반드시 달성하지 않고도

본원에 교시된 하나의 장점 또는 장점 그룹을 달성하거나 최적화하는 방식으로 구현되거나 수행될 수 있다는 것을 인식할 것이다.

- [0008] 제1 측면에서, 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질(doped nickel-rich cathode active material)이 제공된다. 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 화학식 $\text{LiNi}_a\text{Tm}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 를 포함하며, 여기서 Tm은 전이 금속 원소이고, M은 도펀트 원소이고, a는 0.9 이상의 값이고, b는 0.01 내지 0.0995의 값이고, c는 0.005 내지 0.02의 값이다.
- [0009] 일부 구현예에서, 도펀트 원소는 Ca, Mg, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 도펀트 원소는 Zr 및 Ca, Mg 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 또 다른 원소이다. 일부 구현예에서, 화합물은 적어도 약 0.003의 원자량의 Zr을 포함한다. 일부 구현예에서, 전이 금속 원소는 Al, Zr, Mn, Ti, Co 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 전이 금속 원소는 Al_x 를 포함하며, 여기서 x는 0.01 내지 0.03의 값이다. 일부 구현예에서, 전이 금속 원소는 Mn_yCo_z 를 포함하며, 여기서 y는 0 내지 0.05의 값이고, z는 0 내지 0.05의 값이다. 일부 구현예에서, 전이 금속 원소는 $\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ 를 포함하며, 여기서 x는 0.01 내지 0.03의 값이고, y는 0.01 내지 0.05의 값이고, z는 0.01 내지 0.05의 값이다. 일부 구현예에서, 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 위에 배치된 코팅 물질을 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 코팅 물질은 황 화합물, 금속 화합물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0010] 일부 구현예에서, 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 전극 필름이 제공된다. 일부 구현예에서, 전극 필름은 니켈-풍부 캐소드 전극을 형성하는 집전 장치 위에 배치된다. 일부 구현예에서, 에너지 저장 장치는 니켈-풍부 캐소드 전극(nickel-rich cathode electrode), 세퍼레이터(separator), 애노드 전극(anode electrode), 전해질 및 하우징을 포함하며, 여기서 니켈-풍부 캐소드 전극, 세퍼레이터 및 애노드 전극은 하우징 내에 위치한다. 일부 구현예에서, 에너지 저장 장치는 배터리이다.
- [0011] 제2 측면에서, 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질이 제공된다. 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 및 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 위에 배치된 황 코팅층을 포함한다.
- [0012] 일부 구현예에서, 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 금속 코팅층을 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 황 코팅층은 디메틸 셀폰, 디메틸 설펝사이드, 황 나노입자, 도데실 황산 나트륨, 황산 나트륨, 황산 리튬 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 코팅층은 Al, W, Mo 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 원소를 포함한다. 일부 구현예에서, 코팅층은 복수의 코팅층을 포함한다. 일부 구현예에서, 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 도펀트 원소를 추가로 포함한다.
- [0013] 제3 측면에서, 도핑된(doped) 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 제조하는 방법이 제공된다. 이 방법은 니켈-풍부 전구체를 도펀트 물질 및 리튬 공급원과 혼합하여 리튬화된 니켈-풍부 전구체 혼합물을 형성하는 단계, 및 리튬화된 니켈-풍부 전구체 혼합물을 가열하여 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0014] 일부 구현예에서, 상기 방법은 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 위에 황 코팅 물질을 배치하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0015] 제4 측면에서, 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 제조하는 방법이 제공된다. 상기 방법은 니켈-풍부 캐소드 활성 물질과 황 코팅 물질을 혼합하여 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 혼합물을 형성하는 단계-여기서 황 코팅 물질은 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 위에 배치됨-, 및 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 혼합물을 가열하여 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0016] 일부 구현예에서, 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 도펀트 원소를 추가로 포함한다. 이들 구현예 모두는 본원에 개시된 본 발명의 범위 내에 있는 것으로 의도된다. 이러한 및 다른 구현예는 첨부된 도면을 참조하여 하기 바람직한 구현예의 상세한 설명으로부터 당업자에게 쉽게 이해될 것이며, 본 발명은 개시된 임의의 특정 바람직한 구현예(들)로 제한되지 않는다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 일부 구현예에 따른 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 형성하는 공정을 도시하는 개략도이다.
- 도 2는 일부 구현예에 따른 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 형성하는 공정을 도시하는 개략도이다.
- 도 3은 일부 구현예에 따른 니켈 풍부 캐소드 활성 물질의 XRD 패턴 그래프이다.

도 4는 일부 구현예에 따른 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 칼슘으로 도핑하는 것이 하프 셀(half cell)의 표준화된 방전 용량에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 5는 일부 구현예에 따른 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 칼슘으로 도핑하는 것이 풀 셀(full cell)의 표준화된 방전 에너지에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 6은 일부 구현예에 따른 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 황으로 코팅하는 것이 하프 셀의 표준화된 방전 용량에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 7은 일부 구현예에 따른 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 황으로 코팅하는 것이 풀 셀의 표준화된 캐소드 방전 에너지에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 8a는 일부 구현예에 따른 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 금속으로 코팅하는 것이 하프 셀의 표준화된 방전 용량에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 8b는 일부 구현예에 따른 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 금속으로 코팅하는 것이 하프 셀의 평균 충전 전압 - 평균 방전 전압에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 9는 일부 구현예에 따른 칼슘 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 황으로 코팅하는 것이 하프 셀의 표준화된 방전 용량에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 10은 일부 구현예에 따른 칼슘 도핑된 캐소드 활성 물질을 황으로 코팅하는 것이 풀 셀의 표준화된 캐소드 에너지에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 11a는 일부 구현예에 따른 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 내에 다양한 전이 금속을 포함하는 것이 하프 셀의 표준화된 방전 용량에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 11b는 일부 구현예에 따른 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 내에 다양한 전이 금속을 포함하는 것이 하프 셀의 충전 전압-방전 전압에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

도 12는 일부 구현예에 따른 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 내에 다양한 전이 금속을 포함하는 것이 풀 셀의 표준화된 캐소드 에너지에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 방전 용량 및 용량 유지율이 개선된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질 및 니켈 풍부 캐소드 활성 물질의 제조 방법의 다양한 구현예가 본원에 제공된다. 이러한 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 1) 결정 격자 내의 리튬과 니켈 원자의 혼합 및 2) 사이클링 동안 캐소드 전극 표면에서의 산소 이동 또는 발생을 감소시키기 위해 도핑 및/또는 코팅될 수 있다. 따라서, 본 명세서에 기술된 개선된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질은 전기 저항을 감소시키고 에너지 저장 장치의 사이클 수명을 향상시키는 데 사용될 수 있다.
- [0019] 특정 구현예에서, 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 일반식 LiNi_aO_2 또는 $\text{LiNi}_a\text{Tm}_b\text{O}_2$ 를 가지며, 여기서 "a"는 0.8 이상이거나, 약 0.8 이상이고, "Tm"은 적어도 하나의 전이금속 원소이다. 예를 들어, 이러한 니켈-풍부 캐소드 활성 물질로는 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ ("NCA") 및 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ("NCM")가 있다.
- [0020] 특정 구현예에서, 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 도펀트 물질을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 도펀트 물질은 금속(M), 금속 산화물(M_2O_3), 금속 수산화물($\text{M}_2(\text{OH})_2$), 및 이들의 조합으로부터 선택되며, 여기서 "M"은 금속을 나타내고 "y"와 "z"는 중성으로 하전된 도펀트 물질을 생성하는 값이다. 일부 구현예에서, 도펀트 물질은 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 지르코늄(Zr) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속("M")을 포함한다. 일부 구현예에서, 도펀트 물질은 Zr과 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속을 포함한다.
- [0021] 특정 구현예에서, 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 코팅 물질을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 코팅 물질은 황 화합물, 금속 화합물, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 황 화합물은 디메틸 설펜(DMS), 디메틸 설펜사이드(DMSO) 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 금속 화합물은 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 및 이들의 조합으로부터 선택된 금속을 포함한다.
- [0022] 일부 구현예에서, 니켈 풍부 캐소드 활성 물질은 도펀트 물질 및 코팅 물질을 포함할 수 있다. 이러한 도핑되고 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질이 기재되어 있으며, 본원에 기재된 공정에 의해 제조될 수 있다.

[0023] 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 및 이의 공정

[0024] 니켈 함량이 높은("니켈-풍부") 캐소드 활성 물질은 캐소드 전극의 성능을 향상시키기 위해 도펀트(dopant)를 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 리튬(Li), 니켈(Ni), 도펀트 원소(M) 및 산소(O)를 포함한다. 일부 구현예에서, 니켈 풍부 캐소드 활성 물질은 전이 금속 원소(Tm)를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 니켈 풍부 캐소드 활성 물질은 $\text{LiNi}_a\text{Zr}_b\text{O}_2$, $\text{LiNi}_a\text{Tm}_b\text{Zr}_c\text{O}_2$ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 니켈 풍부 캐소드 활성 물질은 $\text{LiNi}_a\text{M}_b\text{O}_2$, $\text{LiNi}_a\text{Tm}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, "a"는 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 0.92, 0.95, 0.98 또는 0.99, 또는 이들 사이에 있는 임의의 값 범위이거나, 또는 약, 적어도, 또는 적어도 약 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 0.92, 0.95, 0.98 또는 0.99, 또는 이들 사이에 있는 임의의 값 범위이다. 예를 들어, 일부 구현예에서 "a"는 0.7 내지 0.99, 0.85 내지 0.95, 또는 0.9 내지 0.99의 수치 값이다. 일부 구현예에서, 전이 금속 원소("Tm")는 알루미늄(Al), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 코발트(Co), 지르코늄(Zr) 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 전이 금속 원소("Tm")는 알루미늄(Al), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 코발트(Co) 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 전이 금속 원소는 Mn_yCo_z 를 포함하며, 여기서 y는 0.01 내지 0.05 또는 0 내지 0.05의 값이고/이거나 z는 0.01 내지 0.05 또는 0 내지 0.05의 값이다. 일부 구현예에서, y가 0일 때 z는 0보다 크다(예를 들어, 0.01). 일부 구현예에서, z가 0일 때 y는 0보다 크다(예를 들어, 0.01). 일부 구현예에서, 전이 금속 원소는 $\text{Al}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z$ 를 포함하며, 여기서 x는 0.01 내지 0.03의 값이고, y는 0.01 내지 0.05의 값이고, z는 0.01 내지 0.05의 값이다. 일부 구현예에서, "b"는 0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.0995, 0.1 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이거나, 또는 약 0, 0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.0995, 0.1 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이다. 예를 들어, 일부 구현예에서 "b"는 0.001 내지 0.1, 0.001 내지 0.05, 또는 0.001 내지 0.03의 수치 값이다. 일부 구현예에서, Tm의 각 원소는 니켈 풍부 캐소드 활성 물질의 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.0995 또는 0.1 mol%이거나, 또는 이들 사이의 임의의 값의 범위이거나, 또는 약 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.0995 또는 0.1 mol%이거나, 또는 이들 사이의 임의의 값의 범위이다. 일부 구현예에서, 도펀트 요소("Z")는 금속("M")을 포함한다. 일부 구현예에서, 금속("M")은 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 지르코늄(Zr) 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 도펀트 요소(예를 들어, 금속)는 Zr과 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속을 포함한다. 일부 구현예에서, "c"는 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이거나, 또는 약 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이다. 예를 들어, 일부 구현예에서 "c"는 0.005 내지 0.1, 0.005 내지 0.025, 또는 0.005 내지 0.01의 수치 값이다. 일부 구현예에서, 니켈 풍부 캐소드 활성 물질은 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.007, 0.008, 또는 그 사이의 임의의 값 범위의 Zr 원자량, 약, 적어도, 또는 적어도 약 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.007, 0.008, 또는 그 사이의 임의의 값 범위의 Zr 원자량을 포함할 수 있다.

[0025] 일부 구현예에서, 니켈 풍부 캐소드 활성 물질은 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Al}_c\text{Ca}_d\text{Zr}_e\text{O}_2$ 의 화학식을 가질 수 있다. 일부 구현예에서, "a"는 0.97, 0.975, 0.98, 0.99, 0.995, 1 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이거나, 또는 약 0.97, 0.975, 0.98, 0.99, 0.995, 1 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이다. 예를 들어, 일부 구현예에서 "a"는 0.97 내지 1, 0.98 내지 1, 또는 0.99 내지 1의 수치 값이다. 일부 구현예에서, "b"는 0.95, 0.955, 0.96, 0.965, 0.97, 0.975, 0.98 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이거나, 또는 약 0.95, 0.955, 0.96, 0.965, 0.97, 0.975, 0.98 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이다. 예를 들어, 일부 구현예에서 "b"는 0.95 내지 0.98, 0.96 내지 0.97, 또는 0.96 내지 0.98의 수치 값이다. 일부 구현예에서, "c"는 0.001, 0.0015, 0.002, 0.0025, 0.003 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이거나, 또는 약 0.001, 0.0015, 0.002, 0.0025, 0.003 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이다. 예를 들어, 일부 구현예에서, "c"는 0.001 내지 0.003, 0.0015 내지 0.0025, 또는 0.0015 내지 0.003의 수치 값이다. 일부 구현예에서, "d"는 0.001, 0.0015, 0.002, 0.0025, 0.003, 0.0035, 0.004 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이거나, 또는 약 0.001, 0.0015, 0.002, 0.0025, 0.003, 0.0035, 0.004 또는 이들 사이의 임의의 값 범위이다. 예를 들어, 일부 구현예에서, "d"는 0.001 내지 0.004, 0.0015 내지 0.004, 또는 0.0015 내지 0.0035의 수치 값이다. 일부 구현예에서, "e"는 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.007, 0.008, 또는 이들 사이에 있는 임의의 값 범위이거나, 또는 약, 적어도, 또는 적어도 약 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 0.006, 0.007, 0.008, 또는 이들 사이에 있는 임의의 값 범위이다. 예를 들어, 일부 구현예에서, "e"는 0.002 내지 0.008, 0.003 내지 0.008, 또는 0.003 내지 0.007의 수치 값이다. 일부 구현예에서, 니켈 풍부

캐소드 활성 물질은 화학식 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Al}_c\text{Ca}_d\text{Zr}_e\text{O}_2$ 를 가지며, 여기서 a는 약 0.99 내지 약 1이고, b는 약 0.96 내지 약 0.97이고, c는 약 0.015 내지 약 0.025이고, d는 약 0.0015 내지 약 0.0035이고, e는 약 0.003 내지 약 0.007이다. 일부 구현예에서, 니켈 풍부 캐소드 활성 물질은 $\text{LiNi}_{0.965}\text{Al}_{0.02}\text{Ca}_{0.0025}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 의 화학식 또는 약 $\text{LiNi}_{0.965}\text{Al}_{0.02}\text{Ca}_{0.0025}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 의 화학식을 갖는다.

[0026] 니켈-풍부 전구체 물질, 니켈-풍부 전구체 혼합물 및 리튬화된 니켈-풍부 전구체 혼합물을 가공하여 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 형성한다. 도 1은 구현예 중 일부에 따른 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 형성 과정의 예를 예시하는 흐름도(100)이다. 니켈-풍부 전구체(102) 및 도펀트 물질(104)은 니켈-풍부 전구체 혼합물(108)을 형성하기 위해 처리 단계(106)에서 제공되고 결합(예를 들어, 혼합)된다. 니켈-풍부 전구체 혼합물(108)은 처리 단계(112)에서 리튬 공급원(110)과 결합(예를 들어, 혼합)되어 리튬화된 니켈-풍부 전구체 혼합물(114)을 형성한다. 리튬화된 니켈 풍부 전구체 혼합물(114)은 처리 단계(116)에서 가열(예를 들어, 고온 하소)되어 도핑된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질(118)을 형성한다. 도 1은 처리 단계(108) 이전에 발생하는 처리 단계(106)를 도시하고 있지만, 처리 단계가 동시에 수행될 수 있거나 처리 단계(106)가 처리 단계(108) 다음에 발생할 수 있다는 것이 이해된다.

[0027] 일부 구현예에서, 니켈-풍부 전구체는 산화물, 수산화물, 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 니켈-풍부 전구체는 알루미늄(Al), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 코발트(Co), 지르코늄(Zr) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 전이 금속 원소("Tm")를 포함한다. 일부 구현예에서, 니켈-풍부 전구체는 $\text{NiAl}(\text{OH})_2$, $\text{NiMnAl}(\text{OH})_2$, $\text{NiMnCo}(\text{OH})_2$, $\text{NiCoAl}(\text{OH})_2$, $\text{NiZr}(\text{OH})_2$ 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0028] 일부 구현예에서, 도펀트 물질은 금속(M), 금속 산화물(M_xO_y), 금속 수산화물($\text{M}_y(\text{OH})_z$), 및 이들의 조합으로부터 선택되며, 여기서 "M"은 금속을 나타내고 "y"와 "z"는 중성으로 하전된 도펀트 물질을 생성하는 값이다. 일부 구현예에서, 도펀트 물질은 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 지르코늄(Zr) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속("M")을 포함한다. 일부 구현예에서, 도펀트 물질은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속 수산화물이다. 일부 구현예에서, 도펀트 물질은 ZrO_2 와 같은 금속 산화물이다. 일부 구현예에서, 니켈-풍부 전구체 혼합물은 0.1 mol.%, 0.125 mol.%, 0.25 mol.%, 0.5 mol.%, 0.75 mol.%, 1 mol.%, 또는 1.5 mol의 도펀트 물질 또는 그 사이의 임의의 값의 범위를 포함하거나, 또는 약 0.1 mol.%, 0.125 mol.%, 0.25 mol.%, 0.5 mol.%, 0.75 mol.%, 1 mol.%, 또는 1.5 mol의 도펀트 물질 또는 그 사이의 임의의 값의 범위를 포함한다. 일부 구현예에서, 니켈-풍부 전구체 혼합물 내 니켈:도펀트 물질의 몰비는 1:0.005, 1:0.01, 1:0.015, 1:0.02, 1:0.025, 1:0.03, 1:0.035, 1:0.04, 1:0.045 또는 1:0.05, 또는 그 사이의 모든 값이거나, 또는 약 1:0.005, 1:0.01, 1:0.015, 1:0.02, 1:0.025, 1:0.03, 1:0.035, 1:0.04, 1:0.045 또는 1:0.05, 또는 그 사이의 모든 값이다.

[0029] 리튬화된 니켈-풍부 전구체 혼합물은 니켈-풍부 전구체 혼합물 및 리튬 공급원을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 리튬 공급원은 리튬염을 포함한다. 일부 구현예에서, 리튬 염은 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 리튬화 니켈-풍부 전구체 혼합물 내 리튬:니켈의 몰비는 0.9:1, 0.95:1, 0.99:1, 1:1, 1.01:1, 1.05:1, 또는 1.1:1 또는 그 사이의 임의의 값 범위이거나, 또는 약 0.9:1, 0.95:1, 0.99:1, 1:1, 1.01:1, 1.05:1, 또는 1.1:1 또는 그 사이의 임의의 값 범위이다. 일부 구현예에서, 니켈-풍부 활성 물질 혼합물은 10 wt.%, 11 wt.%, 12 wt.%, 14 wt.%, 16 wt.%, 18 wt.%, 20 wt.%, 25 wt.%, 30 wt.%, 35 wt.% 또는 40 wt.% 또는 그 사이의 모든 값의 리튬 공급원을 포함하거나, 약 0 wt.%, 11 wt.%, 12 wt.%, 14 wt.%, 16 wt.%, 18 wt.%, 20 wt.%, 25 wt.%, 30 wt.%, 35 wt.% 또는 40 wt.% 또는 그 사이의 모든 값의 리튬 공급원을 포함한다.

[0030] 일부 구현예에서, 리튬화된 니켈-풍부 전구체 혼합물은 형성된 후 가열된다. 일부 구현예에서, 가열은 550°C, 600°C, 625°C, 650°C, 675°C, 700°C, 725°C, 750°C, 760°C, 780°C, 800°C, 820°C, 840°C, 850°C, 860°C, 880°C, 900°C, 950°C 또는 1000°C 또는 그 사이의 값의 임의의 범위 온도에서 수행되거나, 약, 적어도, 또는 적어도 약 550°C, 600°C, 625°C, 650°C, 675°C, 700°C, 725°C, 750°C, 760°C, 780°C, 800°C, 820°C, 840°C, 850°C, 860°C, 880°C, 900°C, 950°C 또는 1000°C 또는 그 사이의 값의 임의의 범위 온도에서 수행된다. 일부 구현예에서, 리튬화 니켈-풍부 전구체 혼합물의 가열은 산화 분위기, 불활성 분위기, 또는 환원 분위기에서 수행된다. 일부 구현예에서, 산화 분위기는 산소를 포함하는 분위기, 예를 들어 공기 또는 산소 풍부 분위기이다. 일부 구현예에서, 산소 풍부 분위기는 산소 21부피% 이상, 산소 23.5부피% 이상 또는 산소 25부피% 이상을 포함

한다. 일부 구현예에서, 불활성 분위기는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논, 라돈, 질소 또는 이들의 조합을 포함하는 분위기이다. 일부 구현예에서, 환원 분위기는 수소, 일산화탄소, 황화수소, 또는 이들의 조합을 포함하는 분위기이다. 일부 구현예에서, 가열은 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 20 또는 50시간, 또는 그 사이의 임의의 값의 범위의 기간 동안, 약, 적어도, 또는 적어도 약 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 20 또는 50시간, 또는 그 사이의 임의의 값의 범위의 기간 동안 수행된다. 일부 구현예에서, 리튬화된 니켈-풍부 전구체 혼합물은 가열될 때 하소된다.

[0031] 일부 구현예에서, 이 공정은 도핑된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 파괴(destructure)하는 단계를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 파괴는 파쇄, 밀링 및 이들의 조합으로부터 선택되는 단계를 포함한다. 일부 구현예에서, 공정은 도핑된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 처리하는 것을 포함한다. 일부 구현예에서, 처리는 체질, 세척, 여과, 건조, 코팅 및 이들의 조합으로부터 선택되는 단계를 포함한다.

[0032] 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 및 이의 공정

[0033] 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 캐소드 전극의 성능을 향상시키기 위해 코팅층을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 코팅층은 캐소드 활성 물질의 외부 표면 위에 배치된 층을 포함한다. 일부 구현예에서, 코팅층은 캐소드 활성 물질의 외부 표면 위에 배치된 복수의 코팅 요소들을 포함한다. 일부 구현예에서, 코팅층(예를 들어, 층 및/또는 복수의 코팅 요소들)은 캐소드 활성 물질의 외부 표면을 부분적으로, 실질적으로, 또는 완전히 덮는다. 일부 구현예에서, 코팅층은 1, 2, 3, 4, 5개의 코팅 층, 또는 그 사이의 임의의 값 범위와 같은 복수의 코팅 층을 포함한다. 일부 구현예에서, 코팅층은 황 화합물, 금속 화합물, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 황 화합물은 황 나노입자, 황 겔, 황 용액, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 황 화합물은 $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$, $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 화합물은 W, Mo, Al 및 이들의 조합으로부터 선택된 원소를 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 화합물은 화합물 NH_4W , NH_4Mo , NaAlO_2 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 니켈 풍부 캐소드 활성 물질은 본원에 기재된 도핑된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질이고, 본원에 기재된 공정에 의해 제조된다.

[0034] 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 및 코팅 물질을 처리하여 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 형성한다. 도 2는 구현예 중 일부에 따른 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 형성 공정의 예를 예시하는 흐름도(200)이다. 니켈-풍부 캐소드 활성 물질(202) 및 코팅 물질(204)은 처리 단계(206)에서 제공되고 결합(예를 들어, 혼합)되어 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 혼합물(208)을 형성한다. 니켈 풍부 캐소드 활성 물질 혼합물(208)은 처리 단계(210)에서 가열되어 코팅된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질(212)을 형성한다.

[0035] 일부 구현예에서, 코팅 물질은 황 화합물, 금속 화합물, 또는 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 금속 화합물은 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 알루미늄(Al), 및 이들의 조합으로부터 선택된 금속을 포함한다. 일부 구현예에서, 알루미늄 코팅 물질은 Al_2O_3 , NaAlO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 텅스텐 코팅 물질은 NH_4W , $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$, Na_2WO_4 , WO_3 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 몰리브덴 화합물은 NH_4Mo 이다. 일부 구현예에서, 황 화합물은 디메틸 설폭사이드(DMSO), 디메틸 설펜(DMS), 황 나노입자, 나트륨 도데실 설페이트, 나트륨 설페이트, 리튬 설페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 코팅 물질은 니켈 풍부 캐소드 활성 물질에 0.01, 0.02, 0.04, 0.08, 0.1, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50 또는 0.60 mol.%, 또는 이들 사이의 임의의 값의 범위로 첨가된다.

[0036] 일부 구현예에서, 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 코팅 물질과 혼합되기 전에 물로 세척된다. 일부 구현예에서, 코팅 물질과 혼합하기 전에 세척된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질에 대해 고액 분리가 수행된다. 일부 구현예에서, 니켈 풍부 캐소드 활성 물질은 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 5 중량%, 7 중량%, 9 중량% 또는 12 중량% 또는 그 사이의 임의의 값 범위의 물을 포함하거나, 또는 약 1 중량%, 2 중량%, 3 중량%, 5 중량%, 7 중량%, 9 중량% 또는 12 중량% 또는 그 사이의 임의의 값 범위의 물을 포함한다.

[0037] 일부 구현예에서, 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 혼합물은 형성된 후 가열된다. 일부 구현예에서, 가열은 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C, 300°C, 325°C, 또는 350°C, 또는 그 사이의 값의 임의의 범위 온도에서 수행되거나, 약, 적어도, 또는 적어도 약 100°C, 125°C, 150°C, 175°C, 200°C, 225°C, 250°C, 275°C, 300°C, 325°C, 또는 350°C, 또는 그 사이의 값의 임의의 범위 온도에서 수행된다. 일부 구현예에서, 니켈-풍부 캐소드 활성 물질 혼합물의 가열은 산화 분위기, 불활성 분위기, 또는 환원 분위기에서 수행된다. 일부 구현예에서, 산화 분위기는 산소를 포함하는 분위기, 예를 들어 공기 또는 산소 풍부 분위기이다. 일부 구

현예에서, 산소 풍부 분위기는 산소 21부피% 이상, 산소 23.5부피% 이상 또는 산소 25부피% 이상을 포함한다. 일부 구현예에서, 불활성 분위기는 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논, 라돈, 질소 또는 이들의 조합을 포함하는 분위기이다. 일부 구현예에서, 환원 분위기는 수소, 일산화탄소, 황화수소, 또는 이들의 조합을 포함하는 분위기이다. 일부 구현예에서, 가열은 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20 또는 30시간, 또는 그 사이의 임의의 값의 범위의 기간 동안, 약, 적어도, 또는 적어도 약 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20 또는 30시간, 또는 그 사이의 임의의 값의 범위의 기간 동안 수행된다.

[0038] 에너지 저장 장치

[0039] 도핑 및/또는 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질은 에너지 저장 장치용 전극의 제조에 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 전극 필름(예를 들어, 도핑 및/또는 코팅된 니켈 풍부 전극 필름)은 도핑 및/또는 코팅된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 포함한다. 일부 구현예에서, 전극은 집전 장치 및 전극 필름을 포함한다. 일부 구현예에서, 전극은 캐소드 전극이다.

[0040] 일부 구현예에서, 에너지 저장 장치는 본 명세서에 설명된 전극을 포함한다. 일부 구현예에서, 에너지 저장 장치는 세퍼레이터(separator), 애노드 전극, 캐소드 전극, 및 하우징을 포함하고, 이때 세퍼레이터, 애노드 전극 및 캐소드 전극은 하우징 내에 배치되고, 세퍼레이터는 애노드와 캐소드 전극 사이에 위치된다. 일부 구현예에서, 에너지 저장 장치는 하우징 내에 세퍼레이터, 애노드 전극 및 캐소드 전극을 배치함으로써 형성되며, 이때 세퍼레이터는 애노드 전극과 캐소드 전극 사이에 배치된다. 일부 구현예에서, 에너지 저장 장치는 배터리이다. 일부 구현예에서 에너지 저장 장치는 리튬 이온 배터리이다.

[0041] 실시예

[0042] 공정, 물질 및/또는 결과물을 포함하는 본 개시내용의 예시적인 구현예는 다음의 실시예에서 설명된다.

[0043] 실시예 1 - 칼슘이 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질

[0044] 칼슘 도핑된 및 도핑된 대조군 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 제조하였다. 니켈-풍부 $\text{Ni}_{0.98}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 전구체 물질을 0.125 내지 1.00 mol.% ZrO_2 및 0.25 mol.% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 도펀트 물질과 혼합하여 칼슘이 도핑된 니켈-풍부 전구체 혼합물을 형성했다. 추가적으로, $\text{Ni}_{0.98}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 전구체 물질을 0.125 내지 1.00 mol.% ZrO_2 도펀트 물질과 혼합함으로써 도핑된 대조군 니켈-풍부 전구체 혼합물을 제조하였다. 리튬 공급원인 LiOH를 칼슘이 도핑된 니켈-풍부 전구체 혼합물 및 도핑된 대조군 니켈-풍부 전구체 혼합물과 리튬:니켈의 몰비 1.03:1로 혼합하여 리튬화 칼슘이 도핑된 니켈-풍부 전구체 혼합물 및 리튬화 도핑된 대조군 니켈-풍부 전구체 혼합물을 형성했다. 리튬화된 칼슘이 도핑된 니켈-풍부 전구체 혼합물과 리튬화된 도핑된 대조군 니켈-풍부 전구체 혼합물을 산소 중에서 670 내지 700°C에서 3 내지 8시간 동안 가열하였다. 가열된 리튬화 칼슘 도핑된 니켈 풍부 전구체 혼합물 및 가열된 리튬화 도핑된-대조군 니켈 풍부 전구체를 분쇄하고 체질하여 칼슘 도핑된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질 및 도핑된 대조군 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 생성하였다.

[0045] 제조된 칼슘이 도핑된, 니켈 풍부 캐소드 활성 물질은 화학식 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Al}_c\text{Ca}_d\text{Zr}_e\text{O}_2$ 를 가지며, 여기서 a는 약 0.99 내지 약 1이고, b는 약 0.96 내지 약 0.97이고, c는 약 0.015 내지 약 0.025이고, d는 약 0.0015 내지 약 0.0035이고, e는 약 0.003 내지 약 0.007이다. a, b, c, d 및 e의 값은 중성으로 하전된 도펀트 물질을 생성했다.

[0046] 실시예 2 - 황 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질

[0047] 황 코팅된 및 코팅된-대조군 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 준비했다. 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 물로 세척한 후, 세척된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 고액분리하였다. 세척된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 NaAlO_2 용액과 혼합한 후, NH_4W 용액과 혼합하여 금속 코팅된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 형성하였다. 금속 코팅된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질의 일부를 따로 보관하고 산소 중에서 200 내지 250°C에서 3 내지 8시간 동안 가열하여 코팅된 대조군 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 형성하였다.

[0048] 금속 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 0.1 내지 0.5mol.%의 DMS 건조 분말과 혼합하고 산소 중에서 200 내지 250°C에서 3 내지 8시간 동안 가열하여 황 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 형성했다.

[0049] 실시예 3 - XRD 피크 폭

[0050] 도 3은 칼슘 도핑된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질의 격자 구조를 도핑된 대조군 캐소드 활성 물질과 비교한 XRD

패턴 플롯이다. 도 3에 제공된 데이터는 아래 표 1에 추가로 요약되어 있다. 도 3 및 표 1에 나타난 바와 같이, 칼슘이 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질("Ca"로 표시됨)은 도핑된 대조군 니켈-풍부 캐소드 활성 물질("Ca 없음"으로 표시됨)보다 X선 회절 피크 폭이 더 좁은 것으로 나타났다. 이는 칼슘이 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질의 결정 격자에서 리튬과 니켈 혼합이 감소했음을 나타낸다.

표 1

세부사항	a	c	(003) 피크 폭	Li/Ni 혼합
칼슘 도핑된	2.875	14.207	0.09	1.7
도핑된 대조군	2.876	14.205	0.105	2.2

[0051]

[0052]

실시예 4 - 전기화학 셀(Cell) 준비 및 테스트

[0053]

칼슘 도핑된 및 도핑된 대조군 및/또는 황 코팅된 및 코팅된-대조군 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 하프 셀을 제조하고 테스트했다. 실시예 1 및 2에 기술된 것과 유사한 공정을 이용하여 도핑 및/또는 코팅된 캐소드 활성 물질을 제조하였다. 도핑되고 코팅된 캐소드 활성 물질을 제공하여 캐소드 전극을 제조하고, 상기 물질을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 중 폴리비닐리덴 디플루오라이드(PVDF)와 슈퍼-S(Super-S) 카본 블랙을 85:10:5 중량% 비율로 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 슬러리를 알루미늄 포일 조각 위에 캐스팅한 다음 120°C 오븐에서 3시간 동안 건조했다. 이어서, 건조된 혼합물을 2000 atm의 압력에서 캘린더링하여 로딩량이 10.51 mg/cm²인 벌크 전극 물질을 형성했다. 1.2cm 크기의 코인 셀 전극을 벌크 전극 물질로부터 편칭하고 코인 셀 전극을 진공하에서 120°C에서 14시간 동안 건조했다. 아르곤이 충전된 글로브 박스 내에서 코인 셀 전극, 제1 세퍼레이터, 제2 세퍼레이터, 리튬 포일 음극을 적층하여 코인 셀을 제작하였다.

[0054]

칼슘 도핑된 및 도핑된 대조군 및/또는 황 코팅된 및 코팅된-대조군 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 풀 셀(full cell)(예를 들어, 파우치 셀)을 제조하고 테스트했다. 풀 셀용 캐소드 전극은 하프 셀용으로 제조된 것과 유사하게 제조되었다. 캐소드 전극, 세퍼레이터, 애노드 전극을 함께 적층하여 전극 스택을 형성하여 풀 셀을 제조하였다. 전극 스택을 헥사플루오로인산리튬 전해질 용액이 채워진 파우치에 넣었다. 준비된 대로 풀 셀의 용량은 대략 200mAh였다. 정전류 충전 및 방전 사이클링은 Arbin 배터리 테스트 시스템을 사용하여 수행되었다. 풀 셀은 테스트 중에 40°C로 유지되었다. 풀 셀은 초기에 C/20의 일정한 속도로 4.2V로 충전된 다음 C/20의 속도로 2.5V로 방전되었다. 그런 다음 풀 셀을 C/3의 일정한 속도로 2.85 내지 4.20V 사이에서 순환했다.

[0055]

실시예 5 - 칼슘이 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학 셀

[0056]

도 4 및 5는 각각 도핑된 대조군 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학 셀과 비교하여, 칼슘 도핑된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 하프 셀 및 풀 셀의 성능을 나타내는 플롯이다. 도 4 및 5에 도시된 바와 같이, 칼슘이 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질("Ca 포함"으로 표시됨)을 포함하는 전기화학 셀의 표준화된 방전 용량은 도핑된 대조군 니켈-풍부 캐소드 활성 물질("Ca 미포함"으로 표시됨)을 포함하는 셀에 비해 개선된 성능을 입증했다.

[0057]

실시예 6 - 황 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학 셀

[0058]

도 6 및 7은 각각 코팅된 대조군 니켈 풍부 캐소드 활성 물질("코팅됨")을 포함하는 전기화학 셀과 비교하여, 황 코팅된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질("코팅 + 황"으로 표시됨)을 포함하는 하프 셀 및 풀 셀의 성능을 나타내는 플롯이다. 도 6 및 도 7에 도시된 바와 같이, 황 코팅된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학 셀의 정규화된 방전 용량 및 정규화된 용량 유지율은 각각 코팅된 대조군 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 셀에 비해 개선된 성능을 입증했다.

[0059]

실시예 7 - 텅스텐 코팅 또는 몰리브덴 코팅 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학 셀

[0060]

도 8a 및 8b는 텅스텐 코팅된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질("W 처리"로 표시됨) 및 몰리브덴 코팅된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질("Mo 처리"로 표시됨)을 포함하는 하프 셀의 성능을 보여주는 플롯으로, 이는 세척되지 않고 코팅되지 않은 니켈 풍부 캐소드 활성 물질("세척되지 않음"으로 표시), 세척되고 코팅되지 않은 니켈 풍부 캐

소드 활성 물질("세척됨"으로 표시됨), 및 세척되고 재가열된 코팅되지 않은 니켈 풍부 캐소드 활성 물질("세척 + 재가열" 표시)을 포함하는 셀과 비교하였다. 도 8a 및 도 8b에 도시된 바와 같이, 텅스텐 코팅 또는 몰리브덴 코팅된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학 셀의 방전 용량 및 dV 성장은 각각 미세적 비코팅 니켈 풍부 캐소드 활성 물질, 세척된 비코팅 니켈 풍부 캐소드 활성 물질, 및 세척되고 재가열된 비코팅 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학 셀에 비해 개선된 성능을 입증했다.

[0061] 실시예 8 - 황 코팅된 및/또는 칼슘 도핑된 활성 물질을 포함하는 전기화학 셀

[0062] 도 9 및 10은 각각 DMS 코팅된(즉, 황 코팅됨) 및 칼슘 도핑된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질("Ca + 황"으로 표시됨)을 포함하는 하프 셀 및 풀 셀의 성능을 보여주는 플롯으로, 이는 DMS 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질("황 단독"으로 표시됨) 및 칼슘이 도핑된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질("Ca 단독")을 포함하는 전기화학 셀과 비교하였다. 도 9 및 도 10에 도시된 바와 같이, 황 코팅 및 칼슘 도핑된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학 셀의 정규화된 방전 용량 및 정규화된 용량 유지율은 각각 칼슘 도핑된 니켈 풍부 캐소드 활성 물질 및 황 코팅된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학 셀에 비해 개선된 성능을 나타냈다.

[0063] 실시예 9 - 알루미늄 또는 지르코늄 전이금속을 포함하는 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학 셀

[0064] 도 11a 및 11b는 활성 물질 내에 2 mol.%, 1 mol.%, 또는 0.5 mol.% 알루미늄 전이 금속(각각 "2%Al", "1%Al", "0.5%Al"로 표시), 또는 대안적으로 0.5mol.% 또는 0.25mol.% 지르코늄 전이 금속(각각 "0.5%Zr", "0.25%Zr"로 표시)을 포함하는 캐소드 활성 물질을 포함하는 하프 셀의 성능을 보여주는 플롯이다. 도 11a 및 도 11b에 도시된 바와 같이, 알루미늄 전이 금속을 포함하는 니켈 풍부 캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학셀의 정규화된 방전 용량 및 평균 충전 전압 - 평균 방전 전압 성장은 각각 전이 금속 mol.%가 증가함에 따라 향상된 성능을 나타내었다.

[0065] 도 12는 활성 물질 내에 2 mol.%, 1 mol.%, 또는 0.5 mol.% 알루미늄 전이 금속(각각 "2%Al", "1%Al", "0.5%Al"으로 표시됨), 또는 대안적으로 활성 물질 내 0.5mol.% 또는 0.25mol.% 지르코늄 전이 금속(각각 "0.5%Zr", "0.25%Zr"로 표시됨)을 포함하는 캐소드 활성 물질을 포함하는 풀 셀의 성능을 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ("NMC 811"로 표시) 캐소드 활성 물질 또는 LiNiO_2 ("LiNiO₂"로 표시) 캐소드 활성 물질을 갖는 전기화학 셀과 비교하여 보여주는 플롯이다. 도 12에 도시된 바와 같이, 지르코늄 전이금속이 포함된 니켈-풍부 캐소드 활성 물질을 갖는 전기화학 셀은 NMC811 및 LNO 캐소드 활성 물질을 함유하는 전기화학 셀에 비해 향상된 수명을 입증하였다.

[0066] 특정 구현예가 설명되었지만, 이들 구현예는 단지 실시예로서 제시된 것이며, 본 개시의 범위를 제한하려는 의도는 아니다. 실제로, 본 명세서에 기재된 신규한 방법 및 시스템은 다양한 다른 형태들로 구현될 수 있다. 더욱이, 본 명세서에 기재된 시스템 및 방법에서 다양한 생략, 대체 및 변경이 본 발명의 사상을 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있다. 첨부된 청구 범위 및 이의 균등물은 본 개시내용의 범위 및 사상에 속하는 형태 또는 변경을 포함하도록 의도된다.

[0067] 특정 측면, 구현예 또는 실시예와 관련하여 설명된 특징, 물질, 특성 또는 그룹은 양립 불가능하지 않는 한 이 부분 또는 본 명세서의 다른 곳에서 설명된 임의의 다른 측면, 구현예 또는 실시예에 적용 가능한 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서(첨부된 모든 청구범위, 요약 및 도면 포함)에 개시된 모든 특징들 및/또는 이렇게 개시된 임의의 방법 또는 공정의 모든 단계들은 이러한 특징들 및/또는 단계들 중 적어도 일부가 상호 배타적인 조합을 제외하고는 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 보호범위는 모든 전술한 구현예들의 세부사항으로 제한되지 않는다. 보호범위는 본 명세서(첨부된 청구범위, 요약 및 도면 포함)에 개시된 특징의 임의의 신규한 것, 또는 이의 임의의 신규한 조합, 또는 개시된 임의의 방법 또는 공정의 단계의 임의의 신규한 것, 또는 이의 임의의 신규한 조합으로 확장된다.

[0068] 더욱이, 구분되는 구현(implementation)의 맥락에서 본 명세서에 설명된 특정 특징은 또한 단일 구현에서 조합되어 구현될 수 있다. 반대로, 단일 구현의 맥락에서 설명된 다양한 특징은 여러 구현으로 개별적으로 또는 임의의 적절한 하위 조합으로 구현될 수도 있다. 더욱이, 특징이 특정 조합으로 작용하는 것으로 위에서 설명될 수 있지만, 청구된 조합으로부터의 하나 이상의 특징은 일부 경우에 조합으로부터 제거될 수 있고, 조합은 하위 조합 또는 하위 조합의 변형으로서 청구될 수 있다.

[0069] 더욱이, 동작이 도면에 도시되거나 특정 순서로 명세서에 기술될 수 있지만, 그러한 동작은 바람직한 결과를 얻기 위해 도시된 특정 순서 또는 순차적 순서로 수행되거나 모든 동작이 수행될 필요는 없다. 도시되거나 설명되지 않은 기타 작업은 예시적인 방법 및 공정에 포함될 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 추가 작업이 임의의

설명된 작업 이전, 이후, 동시에 또는 사이에 수행될 수 있다. 또한, 작업은 다른 구현에서 재배열되거나 재정렬될 수 있다. 당업자는 일부 구현예에서, 예시되고/되거나 개시된 공정에서 취한 실제 단계들이 도면에 제시된 단계들과 상이할 수 있음을 인식할 것이다. 구현예에 따라, 전술한 단계들 중 특정 단계가 제거될 수 있고, 다른 단계들이 추가될 수 있다. 더욱이, 위에 개시된 특정 구현예의 특징 및 속성은 다른 방식으로 조합되어 추가 구현예를 형성할 수 있으며, 이들 모두는 본 발명의 범위 내에 있다. 또한, 전술한 구현에서 다양한 시스템 구성요소들의 분리는 모든 구현에서 이러한 분리를 요구하는 것으로 이해되어서는 안 되며, 기재된 구성요소와 시스템은 일반적으로 단일 제품으로 함께 통합되거나 여러 제품으로 패키징될 수 있음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 본 명세서에 설명된 에너지 저장 시스템을 위한 임의의 구성 요소는 별도로 제공되거나, 함께 통합되어 (예를 들어, 함께 패키징되거나, 함께 부착되어) 에너지 저장 시스템을 형성할 수 있다.

[0070] 본 개시의 목적을 위해, 특정 측면, 이점 및 신규한 특징이 본 명세서에 설명된다. 임의의 특정 구현예에 따라 이러한 모든 이점이 반드시 달성될 수 있는 것은 아니다. 따라서, 예를 들어, 당업자는 본 명세서에서 교시되거나 암시될 수 있는 다른 이점을 반드시 달성하지 않고도 본 명세서에서 교시된 하나의 이점 또는 이점의 그룹을 달성하는 방식으로 개시가 구현되거나 수행될 수 있음을 인식할 것이다.

[0071] "할 수 있다 (can, could)," 또는 "일 수 있다 (might, may)"와 같은 조건부 언어는 달리 구체적으로 언급되지 않거나 사용된 문맥 내에서 달리 이해되지 않는 한, 일반적으로 특정 구현예가 특정 특징, 요소 및/또는 단계를 포함하는 반면 다른 구현예는 특정 특징, 요소 및/또는 단계를 포함하지 않는다는 것을 전달하기 위해 의도된다. 따라서, 이러한 조건부 언어는 일반적으로 특정, 요소, 및/또는 단계가 어떤 식으로든 하나 이상의 구현예에 필요하거나, 또는 하나 이상의 구현예가, 이러한 특징, 요소 및/또는 단계가 임의의 특정 구현예에 포함되거나 또는 수행될 것인지 여부를 사용자 입력 또는 프롬프팅(prompting)의 유무에 관계없이 결정하기 위한 로직을 반드시 포함해야 함을 암시하는 것으로 의도되지 않는다.

[0072] "X, Y, 및 Z 중 적어도 하나"라는 문구와 같은 접속 언어는, 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 항목, 용어 등이 X, Y 또는 Z 중 어느 하나일 수 있음을 전달하기 위해 일반적으로 사용되는 문맥과 함께 이해된다. 따라서, 이러한 접속 언어는 일반적으로 특정 구현예가 X 중 적어도 하나, Y 중 적어도 하나, 및 Z 중 적어도 하나의 존재를 필요로 한다는 것을 암시하는 것으로 의도되지 않는다.

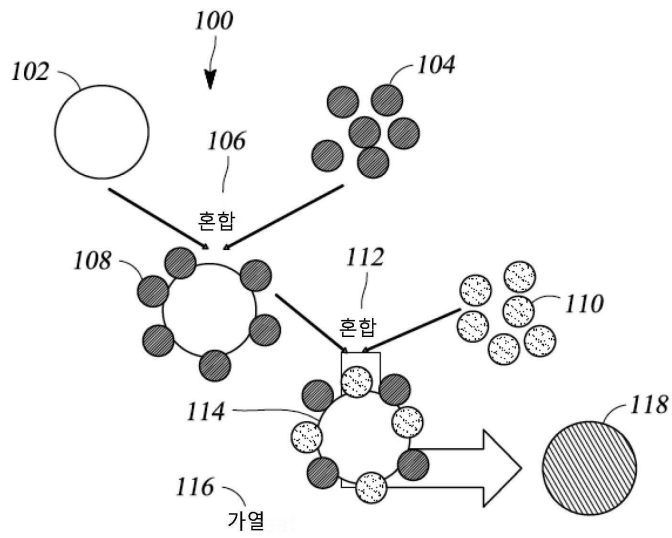
[0073] 본 명세서에 사용된 용어 "대략", "약", "일반적으로" 및 "실질적으로"와 같은 본 명세서에서 사용된 정도의 언어는 여전히 원하는 기능을 수행하거나 원하는 결과를 얻을 수 있는 언급된 값, 양 또는 특성에 가까운 값, 양 또는 특성을 나타낸다.

[0074] 본 개시내용의 범위는 본 명세서의 이 부분(section) 또는 다른 부분에서의 구현예의 특정한 개시에 의해 한정되도록 의도되지 않고, 본 명세서의 이 부분 또는 다른 부분에서 제시되거나 또는 앞으로 제시되는 청구범위에 의해 정의될 수 있다. 청구 범위의 언어는 청구 범위에 사용된 언어에 기초하여 광범위하게 해석되어야 하며, 본 명세서에 설명된 실시예 또는 출원의 심사 중에 제한되지 않으며, 이러한 실시예는 비 배타적인 것으로 해석되어야 한다.

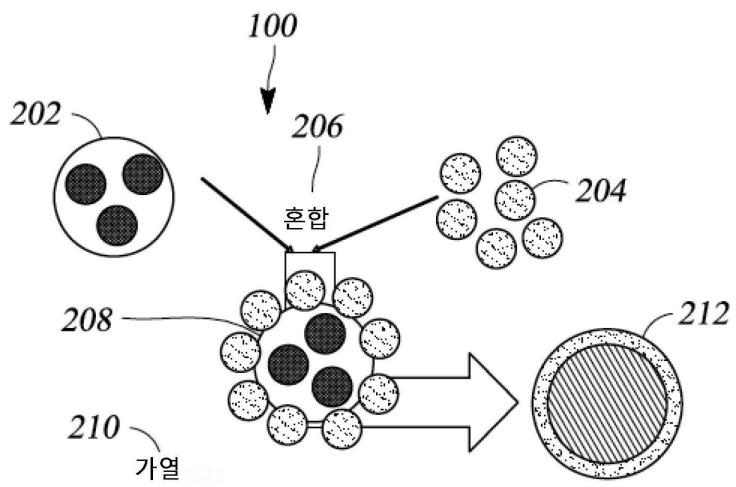
[0075] 특정 구현예가 설명되었지만, 이들 구현예는 단지 실시예로서 제시된 것이며, 본 개시의 범위를 제한하려는 의도는 아니다. 실제로, 본 명세서에 기재된 신규한 방법 및 시스템은 다양한 다른 형태들로 구현될 수 있다. 더욱이, 본 명세서에 기재된 시스템 및 방법에서 다양한 생략, 대체 및 변경이 본 발명의 사상을 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있다. 첨부된 청구 범위 및 이의 균등물은 본 개시내용의 범위 및 사상에 속하는 형태 또는 변경을 포함하도록 의도된다. 따라서, 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위를 참조하여 정의될 뿐이다.

도면

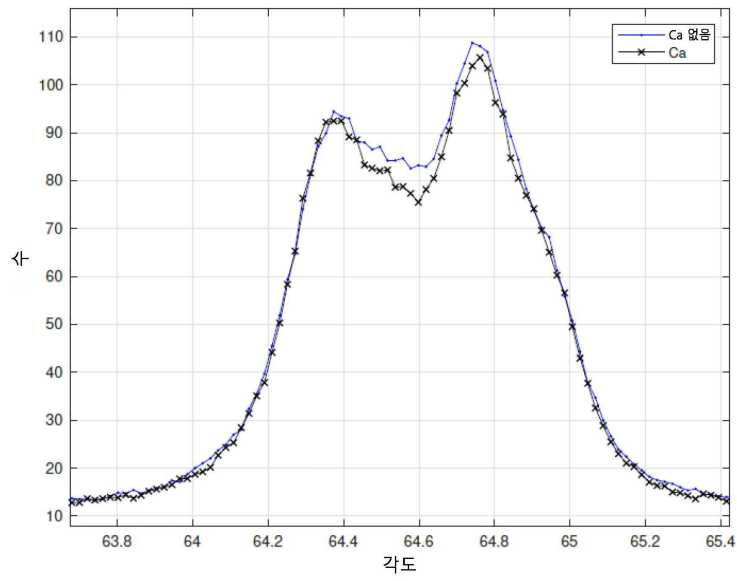
도면1



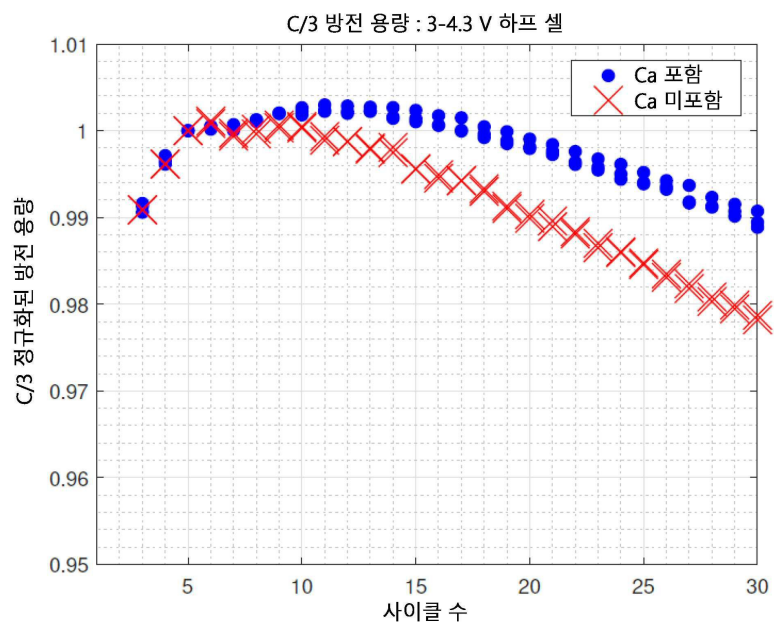
도면2



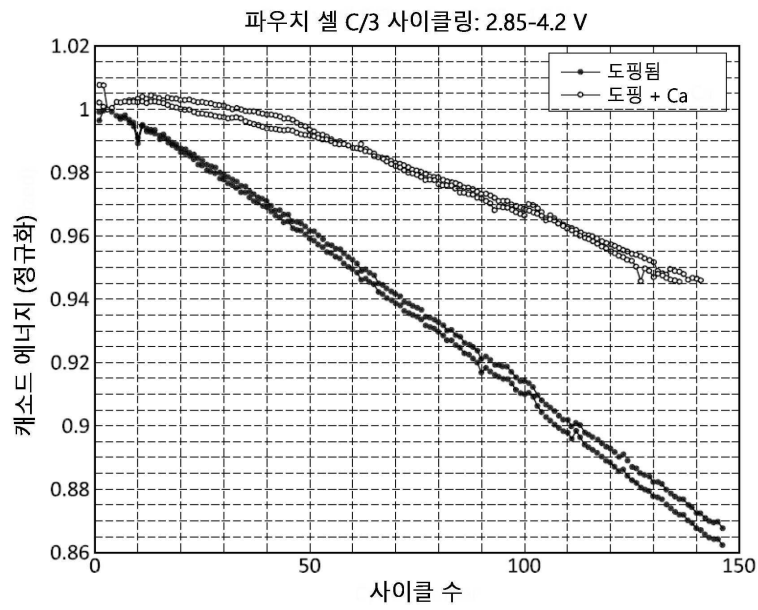
도면3



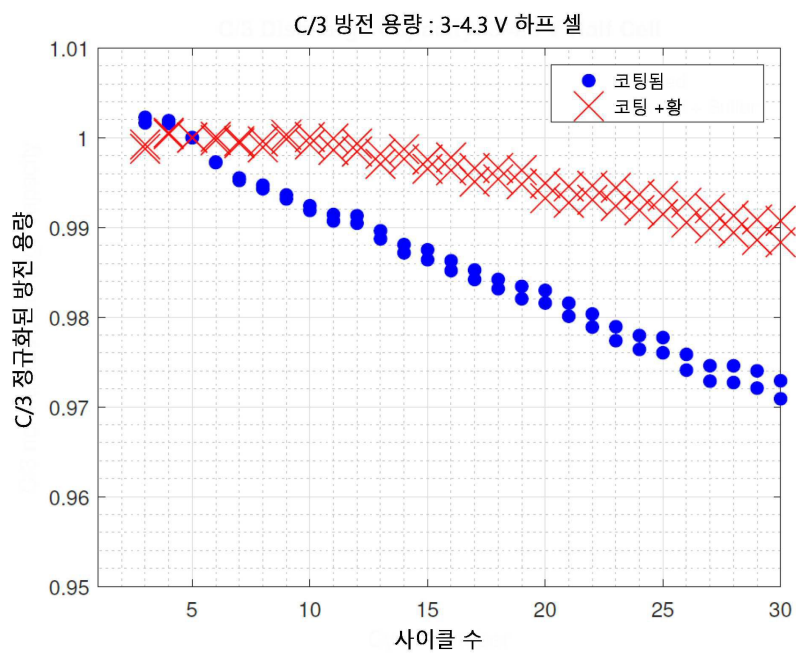
도면4



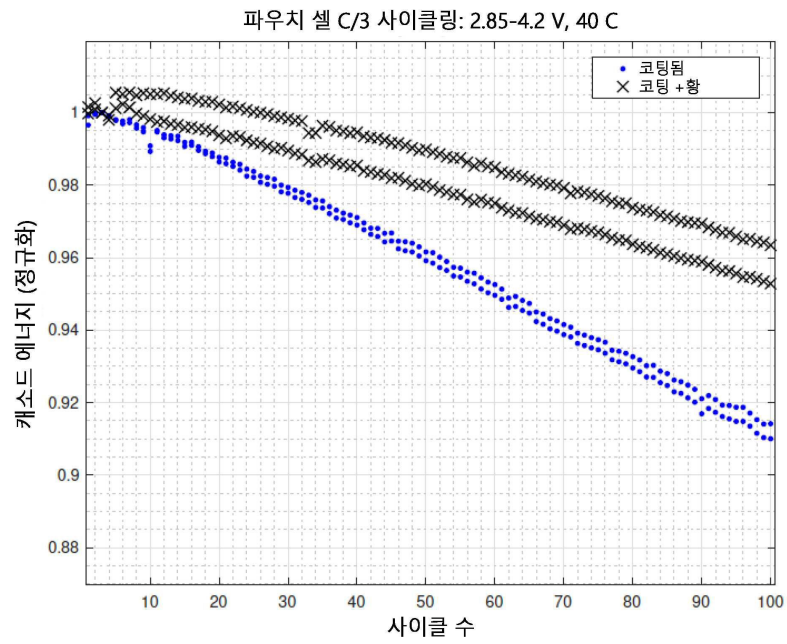
도면5



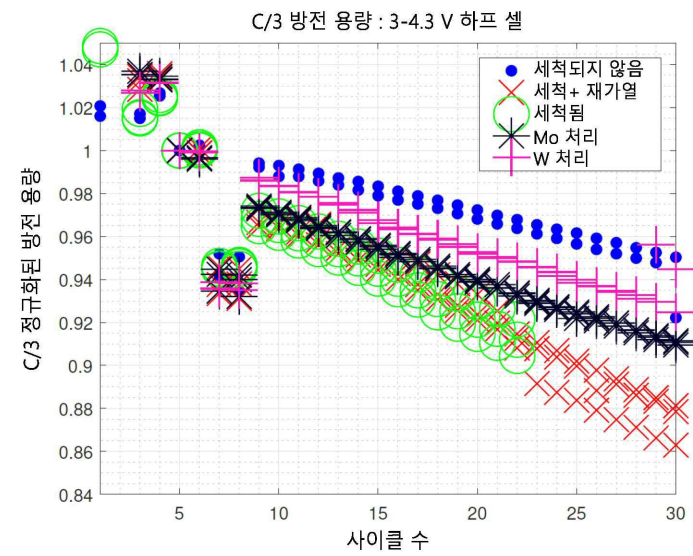
도면6



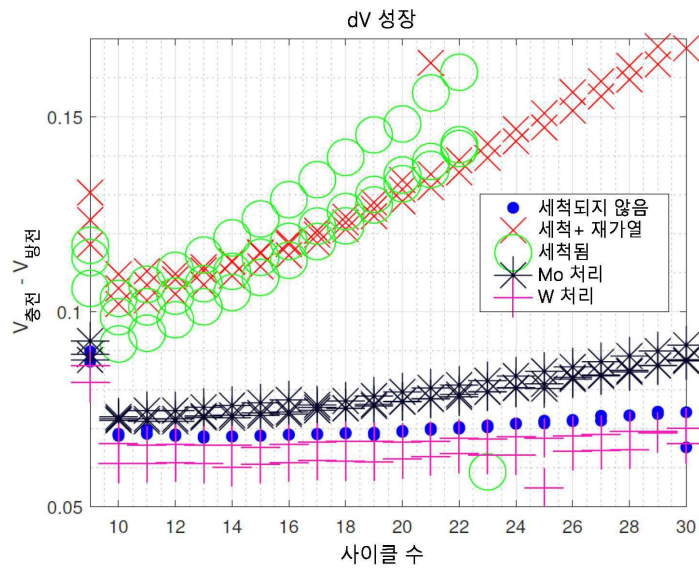
도면7



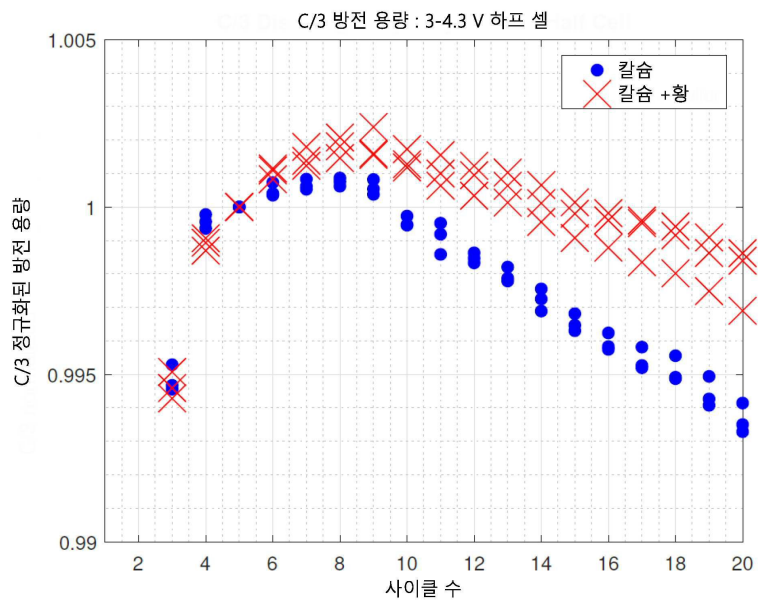
도면8a



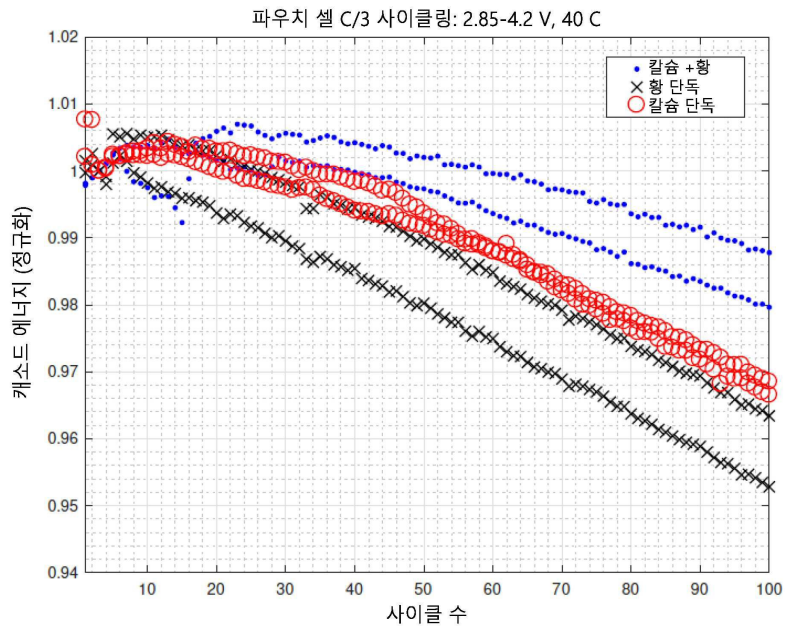
도면8b



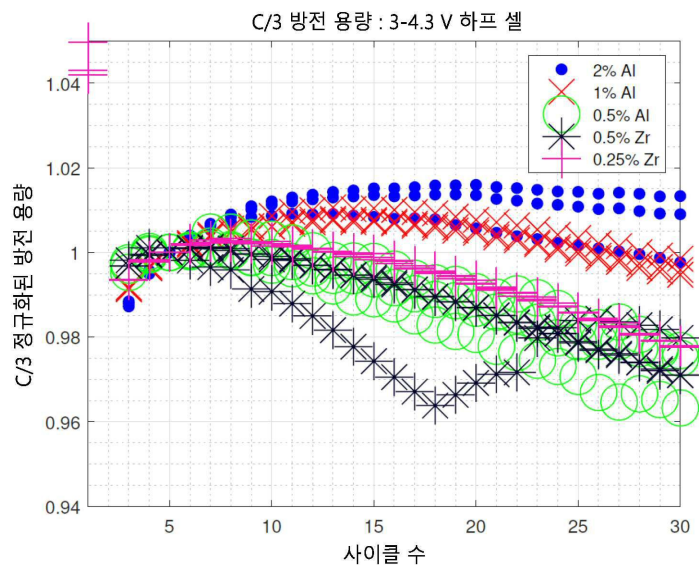
도면9



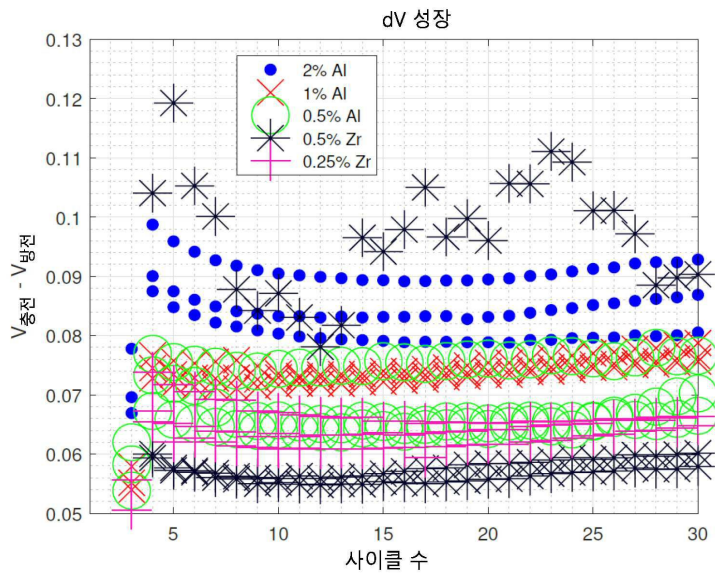
도면10



도면11a



도면11b



도면12

