

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0105440

(43) 공개일자 2021년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01G 51/00 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)
C01G 51/40 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-7025781

(22) 출원일자(국제) 2019년10월23일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2021년08월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2019/057630

(87) 국제공개번호 WO 2020/149910

국제공개일자 2020년07월23일

(30) 우선권주장

16/250,615 2019년01월17일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(71) 출원인

캠엑스 파워 엘엘씨

미합중국 02421, 메사추세츠주, 렉싱턴, 하트웰
애비뉴 35

(72) 발명자

폴렌 에이드리언

미국 02130 메사추세츠주 보스턴 넘버 3 보일스턴
스트리트 35

오퍼 데이비드

미국 02494 메사추세츠주 니덤 부스 스트리트 37
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

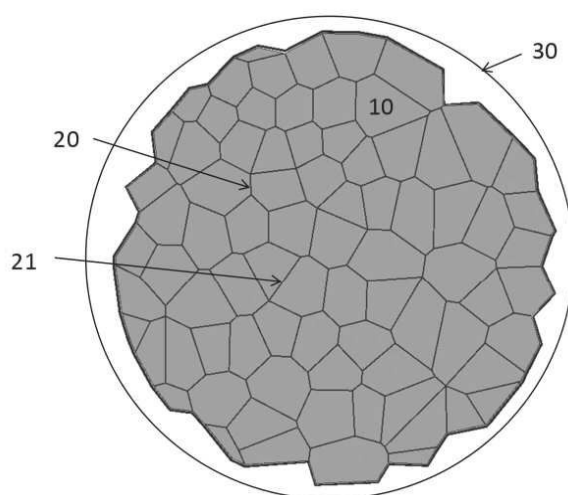
전체 청구항 수 : 총 51 항

(54) 발명의 명칭 강화된 결정 입계를 갖는 다결정질 금속 옥사이드

(57) 요약

우수한 용량(capacity) 및 개선된 사이클 수명(cycle life)을 제공하는 전기화학적으로 활성인 이차 입자가 제공된다. 이러한 입자는, 결정 입계(grain boundary)가 Al로 강화되는 선택적으로 강화된 결정 입계를 특징으로 한다. Al에 의한 강화는 사이클링(cycling) 동안 임피던스(impedance) 발생을 감소시킴으로써, 용량 및 사이클 수명을 개선한다. 또한, 전기화학적으로 활성인 물질의 제조 방법, 뿐만 아니라 이러한 이차 입자를 이용하는 전극 및 전기화학 전지가 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 53/44 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

(72) 발명자

스리라몰류 수레쉬

미국 02476 메사추세츠주 알링턴 버지니아 로드 23

사힌 케년

미국 02421 메사추세츠주 렉싱턴 하트웰 애비뉴 35

램펠 제인

미국 02476 메사추세츠주 알링턴 브렌트우드 로드
58

(30) 우선권주장

16/250,622 2019년01월17일 미국(US)

16/250,762 2019년01월17일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

입자로서,

리튬, 니켈, 및 산소를 포함하는 제1 조성물을 포함하는 복수의 결정자(crystallite);

상기 복수의 결정자의 인접 결정자 사이에 존재하고, 레이어드(layered) α - NaFeO_2 -유형 구조, 입방 구조, 스핀넬(spinel) 구조 또는 이들의 조합을 갖는 제2 조성물을 포함하는 결정 입계(grain boundary)

를 포함하고,

상기 결정 입계 내 알루미늄의 농도는 상기 결정자 내 알루미늄의 농도보다 더 크고, 선택적으로 상기 결정 입계 내 코발트의 농도는 상기 결정자 내 코발트의 농도보다 더 큰 것인, 입자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 알루미늄은 상기 복수의 입자를 통해 실질적으로 균일하게 분포되는, 입자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 결정 입계 내 알루미늄의 양은 상기 제1 조성물 내 총 전이 금속에 대해 0.01 원자% 내지 10 원자%인, 입자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 조성물 내 알루미늄의 농도는 상기 제2 조성물 내 Co의 농도 이하인, 입자.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수의 결정자는 α - NaFeO_2 -유형 레이어드 구조, 입방 구조, 스핀넬 구조 또는 이들의 조합을 갖는, 입자.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정자는 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2+y}$ 에 의해 정의된 제1 조성물을 포함하고,

$$-0.1 \leq x \leq 0.3,$$

$$-0.3 \leq y \leq 0.3, \text{ 및}$$

M은 10 원자 퍼센트 이상의 니켈을 포함하는, 입자.

청구항 7

제6항에 있어서,

M은 75 원자% 이상의 원자 퍼센트의 니켈을 포함하는, 입자.

청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정 입계는 상기 제2 조성물 내 총 전이 금속에 대해 약 2 원자% 내지 약 99 원자% 양의 코발트, 및 상기 제2 조성물 내 총 전이 금속에 대해 약 0.5 원자% 내지 약 99 원자% 양의 알루미늄을 포함하는, 입자.

청구항 9

제6항에 있어서,

M은 추가 금속을 추가로 포함하며, 상기 추가 금속은 약 1 원자% 내지 약 90 원자%의 양으로 존재하고;

상기 추가 금속은 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Cr, Fe, Mo, B 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 입자.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 결정자는 코발트를 포함하며, 상기 코발트의 농도는 상기 제1 조성물 내 총 전이 금속에 대해 0 원자% 내지 약 50 원자% 범위, 선택적으로 상기 제1 조성물 내 총 전이 금속에 대해 1 원자% 내지 약 50 원자% 범위인, 입자.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 결정자는 코발트를 포함하며, 상기 코발트의 농도는 상기 제1 조성물 내 총 전이 금속에 대해 1 원자% 내지 약 10 원자% 범위인, 입자.

청구항 12

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정자는 약 1 원자% 내지 약 60 원자% 양으로 존재하는 Mn을 포함하며,

상기 결정 입계는 약 1 원자% 내지 약 60 원자% 양으로 존재하는 Mn을 포함하고,

상기 원자%는 상기 결정자 또는 결정 입계 각각 내의 총 전이 금속에 대한 것인, 입자.

청구항 13

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정 입계는 Ni, Co, 및 Al을 포함하는, 입자.

청구항 14

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정 입계 내 Ni의 농도는 상기 결정 입계 내 총 전이 금속에 대해 90 원자% 미만인, 입자.

청구항 15

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

외부 코팅을 입자의 표면 상에 추가로 포함하며, 상기 외부 코팅은

Al, Zr, Y, Co, Ni, Mg, 및 Li로부터 선택되는 하나 이상의 원소의 옥사이드;

Al, Zr, 및 Li로부터 선택되는 하나 이상의 원소의 플루오라이드;

Al, Co, Ni, Mn, 및 Li로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 카르보네이트;

Al, Co, Ni, Mn, 및 Li로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 설페이트; 또는

Al 및 Li로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 포스페이트

를 포함하는, 입자.

청구항 16

전기화학적 활성 다결정질 이차 입자로서,

복수의 결정자로서, 상기 복수의 결정자는 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2+y}$ 에 의해 정의된 제1 조성물을 포함하고,

$$-0.1 \leq x \leq 0.3,$$

$$-0.3 \leq y \leq 0.3, \text{ 및}$$

M은 80 원자 퍼센트 이상의 니켈을 포함하는, 복수의 결정자; 및

상기 복수의 결정자의 인접 결정자 사이에 존재하고 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -유형 레이어드 구조, 입방 구조, 스핀넬 구조 또는 이들의 조합을 갖는 제2 조성물을 포함하는 결정 입계를

를 포함하고,

상기 결정 입계 내 알루미늄의 농도는 상기 결정자 내 알루미늄의 농도보다 더 크며, 상기 결정 입계 내 코발트의 농도는 상기 결정자 내 코발트의 농도보다 더 크고, 상기 알루미늄은 상기 결정 입계를 통해 실질적으로 균일하게 분포되는, 입자.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 결정 입계 내 코발트의 농도는 상기 결정 입계 내 알루미늄의 농도 이상인, 입자.

청구항 18

제16항에 있어서,

각각 상기 입자의 총 원자 전이 금속 조성물을 기준으로,

상기 결정자 내 코발트의 농도는 약 0 내지 약 17 원자 퍼센트이고,

상기 결정 입계 내 코발트의 농도는 약 0.5 내지 약 32 원자 퍼센트인, 입자.

청구항 19

제16항에 있어서,

M은 Al, Mg, Co, Mn, Ca, Sr, Ba, Zn, Ti, Zr, Y, Cr, Mo, Fe, V, Si, Ga 및 B로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 추가로 포함하고,

상기 하나 이상의 원소는 상기 결정자의 Li 층, M 층, 또는 둘 다에 채류하는, 입자.

청구항 20

제16항에 있어서,

M은 90 퍼센트 이상의 원자 퍼센트의 니켈을 포함하는, 입자.

청구항 21

캐소드 활성 물질을 포함하는 전기화학 전지로서,

상기 캐소드 활성 물질은 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 입자를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 22

제21항에 있어서,

45°C에서 100 사이클 초과 동안 4.2 V에서 100% 미만의 임피던스(impedance) 성장을 특징으로 하는, 전기화학

전지.

청구항 23

제21항에 있어서,

45℃에서 200 사이클 초과 동안 4.2 V에서 100% 미만의 임피던스 성장을 특징으로 하는, 전기화학 전지.

청구항 24

입자로서,

리튬, 니켈, 코발트, 알루미늄, 및 산소를 포함하는 전체 조성물;

제1 조성물을 갖는 일차 결정자를 포함하는 입자;

복수의 결정자의 인접 결정자 사이에 존재하고 레이어드 α -NaFeO₂-유형 구조, 입방 구조, 스핀넬 구조 또는 이들의 조합을 갖는 제2 조성물을 포함하는 결정 입계

를 포함하고,

여기서,

상기 결정 입계 내 니켈에 대해 알루미늄의 원자 분획은 상기 결정자 내 니켈에 대해 알루미늄의 원자 분획보다 더 크고, 상기 결정 입계 내 니켈에 대해 코발트의 원자 분획은 상기 결정자 내 니켈에 대한 코발트의 원자 분획보다 더 큼; 또는

상기 결정 입계 내 니켈에 대해 알루미늄의 원자 분획은 상기 전체 조성물 내 니켈에 대해 알루미늄의 원자 분획보다 더 크고, 상기 결정 입계 내 니켈에 대해 코발트의 원자 분획은 상기 전체 조성물 내 니켈에 대한 코발트의 원자 분획보다 더 큼; 또는

상기 결정 입계 내 니켈에 대해 알루미늄의 원자 분획은 상기 전체 조성물 내 니켈에 대해 알루미늄의 원자 분획보다 더 크고, 상기 일차 결정자 내 니켈에 대해 코발트의 원자 분획은 상기 전체 조성물 내 니켈에 대한 코발트의 원자 분획보다 더 작음; 또는

이들의 조합

을 특징으로 하는, 입자.

청구항 25

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 입자를 형성하는 방법으로서,

상기 방법은

리튬 화합물과 니켈 화합물을 조합하여, 혼합물을 형성하는 단계;

상기 혼합물을 열처리하여, 복수의 결정자 및 상기 복수의 결정자의 인접 결정자 사이에 결정 입계를 포함하는 전구체를 제조하는 단계로서, 상기 복수의 결정자는 Li, Ni, 및 O를 포함하는 제1 조성물을 포함하는, 단계;

상기 전구체를, Co 및 Al을 포함하는 공정 용액에 침지시키는 단계;

상기 전구체를 건조하는 단계; 및

상기 전구체를 열처리하여, 입자를 형성하는 단계로서, 상기 결정 입계 내 알루미늄의 농도는 상기 결정자 내 알루미늄의 농도보다 더 크고, 상기 결정 입계 내 코발트의 농도는 상기 결정자 내 코발트의 농도보다 더 큰 것인, 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 액체는 수성이거나, 유기 용매, 선택적으로 메탄올을 포함하는, 방법.

청구항 27

제25항에 있어서,

상기 공정 용액은 전구체 입자 내 총 전이 금속에 대해 0.01 원자% 내지 10 원자% 양의 알루미늄 및 전구체 입자 내 총 전이 금속에 대해 0.5 원자% 내지 10 원자% 양의 코발트를 포함하는, 방법.

청구항 28

제25항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 공정 용액 내 Al 원자%는 상기 공정 용액 내 Co 원자% 이하인, 방법.

청구항 29

제25항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수의 결정자는 α -NaFeO₂-유형 레이어드 구조, 입방 구조, 스피넬 구조 또는 이들의 조합을 갖는, 방법.

청구항 30

제25항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정자는 Li_{1+x}MO_{2+y}에 의해 정의된 제1 조성물을 포함하고,

$$-0.1 \leq x \leq 0.3,$$

$$-0.3 \leq y \leq 0.3, \text{ 및}$$

M은 10 원자 퍼센트 이상의 니켈을 포함하는, 방법.

청구항 31

제30항에 있어서,

M은 75 원자% 이상의 원자 퍼센트의 니켈을 포함하는, 방법.

청구항 32

제30항에 있어서,

M은 추가 금속을 추가로 포함하며, 상기 추가 금속은 약 1 원자% 내지 약 90 원자%의 양으로 존재하고;

상기 추가 금속은 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Cr, Fe, Mo, B 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 33

제25항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정 입계는 결정 입계 내 총 전이 금속에 대해 약 2 원자% 내지 약 99 원자% 양의 코발트 및 결정 입계 내 총 전이 금속에 대해 0.5 원자% 내지 99 원자% 양의 알루미늄을 포함하는, 방법.

청구항 34

전기화학 전지로서,

애노드,

전해질, 및

캐소드로서, 상기 캐소드는 복수의 입자를 포함하는 전기화학적 활성 캐소드 활성 물질을 포함하고, 상기 복수의 입자는, 각각이 리튬, 니켈, 및 산소를 포함하는 제1 조성물을 포함하는 복수의 결정자를 포함하는, 캐소드;

상기 복수의 결정자의 인접 결정자 사이에 존재하고 레이어드 α -NaFeO₂-유형 구조, 입방 구조, 스피넬 구조 또

는 이들의 조합을 갖는 제2 조성물을 포함하는 결정 입계를 포함하고,

상기 전기화학적 활성 캐소드 활성 물질은 180 mAh/g 이상의 초기 방전 용량(discharge capacity)을 갖고;

상기 전기화학 전지는 45℃에서 100 사이클 초과 동안 4.2 V에서 50% 미만의 임피던스 성장을 갖는, 전기화학 전지.

청구항 35

제34항에 있어서,

상기 전기화학 전지는 45℃에서 200 사이클 초과 동안 4.2 V에서 120% 미만의 임피던스 성장을 갖는, 전기화학 전지.

청구항 36

제34항에 있어서,

상기 전기화학 전지는 45℃에서 200 사이클 초과 동안 50%의 전하 상태에서 50% 미만의 임피던스 성장을 특징으로 하는, 전기화학 전지.

청구항 37

제34항에 있어서,

각각의 상기 결정자는 리튬, 니켈, 코발트, 및 산소를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 38

제37항에 있어서,

각각의 상기 결정자는 Al을 추가로 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 39

제37항에 있어서,

각각의 상기 결정자는 Mn을 추가로 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 40

제37항에 있어서,

각각의 상기 결정자는 Mg를 추가로 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 41

제34항에 있어서,

상기 제1 조성물 및 제2 조성물은 동일한 원소를 갖는, 전기화학 전지.

청구항 42

제34항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 조성물은 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2+y}$ 에 의해 정의되며,

$$-0.95 \leq x \leq 0.3,$$

$$-0.3 \leq y \leq 0.3, \text{ 및}$$

M은 80 원자 퍼센트 이상의 니켈을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 43

제42항에 있어서,

M은 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo, W, Hf, 및 B로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 추가로 포함하고,

상기 하나 이상의 원소는 상기 결정자의 Li 층, M 층, 또는 둘 다에 채류하는, 전기화학 전지.

청구항 44

제42항에 있어서,

M은 90 원자 퍼센트 이상의 원자 퍼센트의 니켈을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 45

제34항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정자는 코발트를 포함하고, 상기 코발트의 농도는 상기 제1 조성물의 총 전이 금속에 대해 1 원자% 내지 약 50 원자% 범위인, 전기화학 전지.

청구항 46

제34항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정자는 코발트를 포함하고, 상기 코발트의 농도는 상기 결정자 내 총 전이 금속에 대해 1 원자% 내지 약 15 원자% 범위인, 전기화학 전지.

청구항 47

제34항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 결정자는 Co 및 Mg를 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 48

제34항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 조성물은 Al을 포함하는, 전기화학 전지.

청구항 49

제34항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 조성물은 Al을 배제하는, 전기화학 전지.

청구항 50

제34항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 조성물 내 Al은 상기 복수의 입자를 통해 실질적으로 균일하게 분포되는, 전기화학 전지.

청구항 51

제34항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

Al은 상기 제1 조성물 내 총 전이 금속에 대해 4 원자 퍼센트 미만으로 존재하는, 전기화학 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0002] 본 출원은 2019년 1월 17일에 출원된 미국 특허출원 16/250,615호, 2019년 1월 17일에 출원된 미국 특허출원 16/250,762호, 및 2019년 1월 17일에 출원된 미국 특허출원 16/250,622호에 의존하고 이에 대해 우선권을 주장

하며, 이들 각각의 전체 내용은 참조로서 본원에 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 다결정질 금속 옥사이드 입자, 상기 입자의 제조 방법, 및 상기 입자를 포함하는 전기화학 전지 또는 배터리가 개시된다.

배경 기술

[0005] 레이어드(layered) 구조 리튬 니켈레이트(LiNiO₂)-기반 물질은, 이들 물질이 일반적으로 이력적으로(historically) 지배적인 LiCoO₂ 캐소드 물질보다 더 낮은 비용, 더 높은 용량(capacity) 및 더 높은 속도 특성(rate capability)을 가지기 때문에 리튬-이온 배터리 캐소드용으로 개발되어 왔다. 그러나, 순수한 LiNiO₂ 물질은 불량한 전기화학 안정성 및 사이클링(cycling) 성능을 나타낸다. 이를 해결하기 위해, 비-니켈, 원소 첨가제가, 사이클링 성능을 개선하는 구조를 안정화하지만 전형적으로 방전 용량을 손실시키는 LiNiO₂ 내로 제형화되었다. 에너지 밀도에 대한 요구가 증가함에 따라, 연구는 고(high) Ni 물질의 용량을 포착(capture)하면서도 동시에 사이클링 성능을 유지하기 위해 이들 비-니켈 첨가제를 최적화하고 감소시키는 데 초점을 맞추었다.

[0006] 이와 같이, 긴 사이클 수명과 함께 고 용량 물질에 대한 요구를 해결하기 위해 새로운 물질이 요망되고 있다. 본원에 제공된 물질 및 이러한 물질의 제조 방법은 긴 사이클 수명에 걸쳐 고 용량을 유지함으로써 이러한 요망을 해결한다.

발명의 내용

[0007] 하기 요약은 본 개시내용에 독특한 혁신적인 특징들 중 일부의 이해를 돕고자 제공되고, 전체적인 상세한 설명인 것으로 의도되지 않는다. 본 개시내용의 다양한 양태들의 전체적인 이해는 전체 명세서, 청구항, 도면 및 요약을 전반적으로 취함으로써 얻어질 수 있다.

[0008] Li-이온 이차 전지에서 캐소드 전기화학적 활성 물질로서 사용될 때 크게 감소된 임피던스(impedance) 성장을 갖는 것으로 밝혀진 이차 입자가 제공된다. Co와 Al의 조합으로 이차 입자에서 결정자(crystallite) 사이의 결정 입계(grain boundary)를 선택적으로 강화시킴으로써, 개선된 임피던스 프로파일이 달성될 수 있었으며, 이들 개선된 임피던스 프로파일은 많은 조성적으로 별개의 전기화학적 활성 물질에서 달성되었음이 밝혀졌다.

[0009] 이와 같이, 리튬, 니켈, 및 산소를 포함하는 제1 조성물을 포함하는 복수의 결정자; 상기 복수의 결정자의 인접 결정자 사이에 있고 레이어드 α -NaFeO₂-유형 구조, 입방 구조, 스핀넬 구조 또는 이들의 조합을 갖는 제2 조성물을 포함하는 결정 입계를 포함하는 입자가 제공되며, 상기 결정 입계 내 알루미늄의 농도는 상기 결정자 내 알루미늄의 농도보다 더 크고, 상기 결정 입계 내 코발트의 농도는 상기 결정자 내 코발트의 농도보다 더 크다. 일부 양태에서, 결정 입계의 Al 강화는 불균일하거나, 불완전하거나, 달성되지 않았으나, 본원에 제공된 바와 같은 제조 공정이 이용되었을 때 Al 결정 입계 강화, 선택적으로 Co 및 Al 결정 입계 강화는 달성될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 이와 같이, 일부 양태에서, Al은 복수의 입자를 통해 실질적으로 균일하게 분포되어 있다.

[0010] 일부 양태에서, 결정 입계 내 Al의 양은 이차 입자의 나머지에서 총 전이 금속의 양의 0.01 원자%(at%) 내지 10 원자%이다. 선택적으로, 결정 입계 내 Co의 양은 이차 입자의 나머지에서 총 전이 금속의 양의 0.01 원자% 내지 10 원자%, 선택적으로 이차 입자의 나머지에서 총 전이 금속의 양의 0.1 원자% 내지 10 원자%이다. 선택적으로, 결정 입계 내 Al의 양은 이차 입자의 나머지에서 총 전이 금속의 양의 0.01 원자% 내지 5 원자%이고, 결정 입계 내 Co의 양은 이차 입자의 나머지에서 총 전이 금속의 양의 0.1 원자% 내지 10 원자%이다. 선택적으로, 결정 입계 내 알루미늄의 양은 결정 입계 내 Co의 양 이하이다.

[0011] 일부 양태에서, 복수의 결정자는 α -NaFeO₂-유형 레이어드 구조, 입방 구조, 스핀넬 구조 또는 이들의 조합을 갖는다.

[0012] 선택적으로, 임의의 상기 또는 다른 양태에서 제1 조성물, 제2 조성물 또는 둘 다 Li_{1+x}MO_{2+y}에 의해 정의되어 있으며,

[0013] $-0.1 \leq x \leq 0.3$,

[0014] $-0.3 \leq y \leq 0.3$, 및

- [0015] 여기서, M은 10 원자 퍼센트 이상의 니켈을 포함한다. 선택적으로, M은 75 원자 퍼센트 이상의 원자 퍼센트의 니켈을 포함한다. 선택적으로, 전체 결정 입계는 약 2 원자% 내지 약 99 원자% 양의 코발트, 및 약 2 원자% 내지 약 99 원자% 양의 알루미늄을 포함한다. 선택적으로, 제1 조성물, 제2 조성물, 또는 둘 다에서, M은 추가 금속을 추가로 포함하며, 추가 금속은 약 1 원자% 내지 약 90 원자%의 양으로 존재하고; 추가 금속은 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo, W, Hf, B 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 하나 이상의 추가 원소는 선택적으로 Li 층, M 층, 또는 둘 다에 채류한다.
- [0016] 선택적으로, 결정자는 코발트를 포함하며, 코발트 농도는 1 원자% 내지 약 50 원자%, 선택적으로 1 원자% 내지 약 15 원자% 범위이다. 일부 양태에서, 결정자는 약 1 원자% 내지 약 60 원자%의 양으로 존재하는 Mn을 포함하고, 결정 입계는 약 1 원자% 내지 약 60 원자%의 양으로 존재하는 Mn을 포함한다. 다른 양태에서, 결정 입계는 Ni, Co, 및 Al을 포함한다. 선택적으로, 결정 입계 내 Ni의 농도는 75 원자% 초과이다.
- [0017] 입자의 다른 양태는 입자의 표면 상의 외부 코팅을 포함하고, 상기 외부 코팅은, Al, Zr, Y, Co, Ni, Mg, 및 Li로부터 선택되는 하나 이상의 원소의 옥사이드; Al, Zr, 및 Li로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 플루오라이드; Al, Co, Ni, Mn, 및 Li로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 카르보네이트; 또는 Al 및 Li로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 포스페이트 또는 셀레이트를 포함한다.
- [0018] 본원에 제공된 바와 같은 다른 양태에서, 전기화학적 활성 다결정질 이차 입자가 제공되며, 상기 입자는, 복수의 결정자로서, 상기 복수의 결정자는 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2+y}$ 에 의해 정의된 제1 조성물을 포함하고, $-0.1 \leq x \leq 0.3$, $-0.3 \leq y \leq 0.3$ 이고, M은 80 원자 퍼센트 이상의 니켈을 포함하는, 복수의 결정자; 및 상기 복수의 결정자의 인접 결정자 사이에 존재하며 선택적으로 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2+y}$ 에 의해 정의되고, $-0.1 \leq x \leq 0.3$, $-0.3 \leq y \leq 0.3$ 이며, 선택적으로 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -유형 레이어드 구조, 입방 구조, 스핀넬 구조 또는 이들의 조합을 갖는 제2 조성물을 포함하는 결정 입계를 포함하고, 상기 결정 입계 내 알루미늄의 농도는 상기 결정자 내 알루미늄의 농도보다 더 크며, 선택적으로 상기 결정 입계 내 코발트의 농도는 상기 결정자 내 코발트의 농도보다 더 크고, 상기 알루미늄은 상기 결정 입계를 통해 실질적으로 균일하게 분포된다. 선택적으로, 상기 결정자 내 코발트의 농도는 약 0 내지 약 17 원자 퍼센트이고, 상기 결정 입계 내 코발트의 농도는 결정자 내 M의 약 0 내지 약 10 원자 퍼센트이다. 선택적으로, M은 Na, K, Al, Mg, Co, Mn, Ca, Sr, Ba, Zn, Ti, Zr, Y, Cr, Mo, Fe, V, Si, Ga 및 B로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 추가로 포함하고, 상기 하나 이상의 원소는 상기 결정자의 Li 층, M 층, 또는 둘 다에 채류한다. 선택적으로, M은 90 퍼센트 이상의 원자 퍼센트의 니켈을 포함한다.
- [0019] 전기화학 전지가 또한 제공된다. 전기화학 전지는 캐소드 활성 물질을 포함한다. 캐소드 활성 물질은 선택적으로, 상기 또는 다르게는 본원에 제공된 바와 같은 임의의 입자를 포함한다. 전기화학 전지는 선택적으로, 4.2 V에서 45°C에서 100 사이클 초과 동안 100% 미만, 선택적으로 45°C에서 200 사이클 초과 동안 100% 미만의 임피던스 성장을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 애노드, 전해질, 및 캐소드를 포함하는 전기화학 전지, 선택적으로 이차 전지, 선택적으로 리튬 이온 이차 전지가 제공되며, 상기 캐소드는 복수의 입자를 포함하는 전기화학적 활성 캐소드 활성 물질을 포함하고, 상기 복수의 입자는, 각각이 리튬, 니켈, 및 산소를 포함하는 제1 조성물을 포함하는 복수의 결정자를 포함하며; 상기 복수의 결정자의 인접 결정자 사이에 존재하고 레이어드 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -유형 구조, 입방 구조, 스핀넬 구조 또는 이들의 조합을 갖는 제2 조성물을 포함하는 결정 입계를 포함하며; 상기 전기화학적 활성 캐소드 활성 물질은 180 mAh/g 이상의 초기 방전 용량(discharge capacity)을 갖고; 상기 전기화학 전지는 45°C에서 100 사이클 초과 동안 4.2 V에서 50% 미만의 임피던스 성장을 갖는다. 전기화학 전지는 선택적으로, 45°C에서 200 사이클 초과 동안 50%의 전하 상태에서 50% 미만, 선택적으로 45°C에서 200 사이클 초과 동안 120% 미만의 임피던스 성장을 특징으로 한다. 일부 양태에서, 전기화학 전지는 45°C에서 200 사이클 초과 동안 50%의 전하 상태에서 50% 미만의 임피던스 성장을 특징으로 한다. 선택적으로, 각각의 결정자는 리튬, 니켈, 코발트, 및 산소를 포함한다. 선택적으로, 결정자는 Al, Mn, Mg 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0021] 선택적으로, 임의의 상기 또는 다른 양태에서 제1 조성물, 제2 조성물 또는 둘 다, $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2+y}$ 에 의해 정의되며,
- [0022] $-0.95 \leq x \leq 0.3$,
- [0023] $-0.3 \leq y \leq 0.3$, 및
- [0024] M은 80 원자 퍼센트 이상의 니켈을 포함한다. 선택적으로, 제1 조성물 내 M은 제1 조성물 내 총 전이 금속에 대해 75 원자% 이상의 원자 퍼센트의 니켈을 포함한다. 제2 조성물에서, M은 선택적으로 제2 조성물 내 총 전

이 금속에 대해 90 원자% 이하이다. 선택적으로, 전체 결정 입계는 약 2 원자% 내지 약 99 원자% 양의 코발트 및 약 2 원자% 내지 약 99 원자% 양의 알루미늄을 포함한다. 선택적으로, 제1 조성물, 제2 조성물, 또는 둘 다에서, M은 추가 금속을 추가로 포함하며, 상기 추가 금속은 각각의 제1 조성물 또는 제2 조성물 내 총 금속에 대해 약 1 원자% 내지 약 90 원자%의 양으로 존재하고; 추가 금속은 Mg, Sr, Co, Al, Ca, Cu, Zn, Mn, V, Ba, Zr, Ti, Nb, Ta, Cr, Fe, Mo, W, Hf, B 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 하나 이상의 추가 원소는 선택적으로 Li 층, M 층, 또는 둘 다에 채류한다.

[0025] 선택적으로, 결정자는 코발트를 포함하고, 상기 코발트의 농도는 상기 제1 조성물의 총 전이 금속에 대해 1 원자% 내지 약 50 원자% 범위, 선택적으로 1 원자% 내지 약 15 원자% 범위이다. 일부 양태에서, 결정자는 약 1 원자% 내지 약 60 원자%의 양으로 존재하는 Mn을 포함하고, 결정 입계는 약 1 원자% 내지 약 60 원자%의 양으로 존재하는 Mn을 포함한다. 다른 양태에서, 결정 입계는 Ni, Co, 및 Al을 포함한다. 선택적으로, 결정 입계 내 Ni의 농도는 75 원자% 초과이다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도면에 나타난 양태들은 그 성질이 예시적이고 예를 드는 것이며, 청구항에 의해 정의된 주제를 제한하려는 것이 아니다. 예시적인 양태들의 하기 상세한 설명은 하기 도면과 함께 읽을 때 이해될 수 있으며, 여기서:

도 1은 본원에 기재된 일부 양태에 따라 제공된 이차 입자의 단면의 개략적인 투시도이며;

도 2는 본원에 제공된 일부 양태에 따른 이차 입자를 이용하는 완전 전지에 대한 용량 페이드를 예시하고;

도 3은 본원에 제공된 일부 양태에 따른 이차 입자를 이용하는 완전 전지에 대한 임피던스 성장을 예시하며;

도 4는 Al 단독 또는 Co의 존재 하에서의 Al로 결정 입계가 강화된 본원에 제공된 이차 입자의 EDS 맵핑을 예시하고;

도 5는 몇몇 결정자를 함유하고 1.9 원자% Al과 4 원자% Co 둘 다로 결정 입계를 강화시킴으로써 제조된 본원에 제공된 일 양태에 따른 이차 입자의 작은 구획(section)의 주사 투과 전자 현미경(STEM) 이미지를 예시하고, 3개의 EDS 스팟 분석이 수행되었던 위치를 도시하며;

도 6은 도 5에 나타난 3개의 스팟의 EDS 스펙트럼을 예시하고;

도 7은 몇몇 결정자를 함유하고 Co의 부재 하에 1.9 원자% Al로 결정 입계를 강화시킴으로써 제조된 본원에 제공된 일 양태에 따른 이차 입자의 작은 구획의 STEM 이미지를 예시하고, 2개의 EDS 스팟 분석이 수행되었던 위치를 도시하며;

도 8은 도 7에 나타난 3개의 스팟의 EDS 스펙트럼을 예시하고;

도 9는 공정 용액에서 Al 단독 또는 Co의 존재 하에 Al을 사용하여 제조 동안 미가공(raw) 입자의 결정 입계 강화를 위한 비-수성 가공에 의해 제조된 본원에 제공된 이차 입자의 EDS 맵핑을 예시하며;

도 10은 공정 용액에서 0 원자% Al 및 공정 용액에서 0.5 원자% Al로 제조된 본원에 제공된 일 양태에 따라 강화된 활성 물질 결정 입계를 혼입하는 캐소드로 형성된 전지에 대한 사이클링 용량 페이드 및 추가의 Co 함량에 대한 이의 의존도를 예시하고;

도 11은 공정 용액에서 0 원자% Al 및 공정 용액에서 0.5 원자% Al로 제조된 본원에 제공된 일 양태에 따라 강화된 활성 물질 결정 입계를 혼입하는 캐소드로 형성된 전지에 대한 임피던스 성장 및 추가의 Co 함량에 대한 이의 의존도를 예시하며;

도 12는 결정 입계에서 Co 강화 외에도 Al의 포함으로부터 관찰된 상승 이익을 예시하고;

도 13은 다양해진 Al 수준으로 3 원자% Co 공정 적용으로부터 본원에 제공된 일부 양태에 따라 강화된 결정 입계인 캐소드 물질을 갖는 전지에 대한 사이클링 용량 페이드 및 임피던스 성장을 예시하며;

도 14는 일부 양태에 따라 본원에 제공된 캐소드 활성 물질에 대한 다양한 Al/Co 강화 원자 퍼센트 비에서의 임피던스 성장을 예시하고;

도 15는 본원에 제공된 바와 같이 제조된 NCA의 이차 입자의 작은 구획에서 3개 스팟의 STEM 및 EDS 분석에 대한 결과를 예시하고, 결정 입계는 Co의 존재 하에 Al로 강화되어 있으며;

도 16은 본원에 제공된 양태에 따라 대조군 또는 결정 입계 강화된 NCA 활성 물질을 혼입하는 캐소드로 형성된 전지에 대한 사이클링 용량 페이드를 예시하고;

도 17은 본원에 제공된 양태에 따라 대조군 또는 결정 입계 강화된 NCA 활성 물질을 혼입하는 캐소드로 형성된 전지에 대한 임피던스 성장을 예시하며;

도 18은 본원에 제공된 양태에 따라 대조군 또는 결정 입계 강화된 NCM 활성 물질을 혼입하는 캐소드로 형성된 전지에 대한 사이클링 용량 페이드를 예시하고;

도 19는 본원에 제공된 양태에 따라 대조군 또는 결정 입계 강화된 NCM 활성 물질을 혼입하는 캐소드로 형성된 전지에 대한 임피던스 성장을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 특정한 양태(들)의 하기 설명은 단지 그 성질이 예를 드는 것이고, 어떠한 식으로도 본 개시내용, 이의 적용 또는 용도의 범위를 제한하려는 것이 아니며, 당연하게도 이는 다양할 수 있다. 물질 및 방법은 본원에 포함된 비-제한적인 정의 및 용어와 관련하여 기재된다. 이들 정의 및 용어는 본 개시내용의 범위 또는 실시예 제한을 두려는 것이 아니며, 그보다는 단지 예시와 설명을 위해 제시된다. 방법 또는 조성물이 개별 단계의 순서로 또는 특정한 물질을 사용하여 기재되는 한편, 단계 또는 물질은 본 발명의 설명이 당업자에 의해 쉽게 이해되는 한 많은 방식으로 배열된 다수의 파트들 또는 단계들을 포함할 수 있도록 상호호환적일 수 있는 것으로 이해된다.
- [0028] 용어 "제1", "제2", "제3" 등이 본원에서 다양한 원소, 구성성분, 영역, 층 및/또는 섹션들을 기재하기 위해 사용될 수 있긴 하지만, 이들 원소, 구성성분, 영역, 층 및/또는 섹션들은 이들 용어에 의해 제한되지 않아야 하는 것으로 이해될 것이다. 이들 용어는 하나의 원소, 구성성분, 영역, 층 또는 섹션을 또 다른 원소, 구성성분, 영역, 층 또는 섹션으로부터 구별하기 위해 사용될 뿐이다. 따라서, 다르게 명시되지 않는 한, 하기 기재된 "제1 원소", "구성성분", "영역", "층" 또는 "섹션"은 본원의 교시로부터 벗어나지 않으면서 제2(또는 다른) 원소, 구성성분, 영역, 층 또는 섹션으로 지칭될 수 있을 것이다.
- [0029] 본원에 사용되는 용어는 단지 특정한 양태를 설명하기 위한 것이고, 제한하려는 것이 아니다. 본원에 사용된 바와 같이, 단수형("a," "an" 및 "the")은 문맥상 명확하게 다르게 가리키지 않는 한, "하나 이상"을 포함하여 복수형을 포함하고자 한다. "또는"은 "및/또는"을 의미한다. 본원에 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 연관되어 열거된 항목들 중 하나 이상 중 임의의 항목 및 모든 조합들을 포함한다. 추가로, 용어 "함유하다(comprise)" 및/또는 "함유하는" 또는 "포함하다(include)" 및/또는 "포함하는"은 본 명세서에서 사용되는 경우, 언급된 특징, 영역, 정수, 단계, 동작, 원소 및/또는 구성성분의 존재를 명시하지만, 하나 이상의 다른 특징, 영역, 정수, 단계, 동작, 원소, 구성성분 및/또는 이들의 그룹의 존재 또는 부재를 배제하지 않는 것으로 이해될 것이다. 용어 "또는 이들의 조합"은 상기 원소들 중 하나 이상을 포함하는 조합을 의미한다.
- [0030] 다르게 정의되지 않는 한, 본원에 사용된 모든 용어들(기술 용어 및 과학 용어를 포함)은 본 개시내용이 속하는 당업계의 당업자에 의해 보편적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 나아가, 보편적으로 사용되는 사전에서 정의된 것과 같은 용어들은 관련 분야 및 본 개시내용의 맥락에서 이들의 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하고, 본원에서 표현적으로 정의되지 않는 한 이상화된 의미 또는 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않을 것으로 이해될 것이다.
- [0031] LiMO_2 유형의 Ni-기반 레이어드 물질은 일차 결정의 치밀한 다결정질 덩어리(agglomerate)이다. 이들 물질은 전형적으로, 여러가지 전구체 물질들로부터 출발하여 600°C 내지 900°C 범위의 온도에서 표준 고체상 용액을 사용하여 제조된다. 전구체 물질은 전형적으로, 전이 금속 하이드록사이드($\text{M}(\text{OH})_2$), 리튬 전구체(예를 들어 LiOH 또는 Li_2CO_3), 또는 다른 도판트용 무기 전구체(예를 들어 하이드록사이드, 카르보네이트, 니트레이트)이다. 전구체 혼합물의 가열 동안, 다결정질 LiMO_2 는 H_2O , CO_2 또는 NO_2 와 같은 기체들의 분출과 함께 형성된다.
- [0032] 올바른 조건 하에 그리고 적절한 전구체를 이용한 소결 작용의 결과는, 전기화학적 활성 물질로서 역할을 할 수 있는 더 큰 이차 입자로 형성되는 복수의 일차 결정자의 형성이다. 이전에, 이들 일차 결정자 사이의 영역인 결정 입계가 Co로 선택적으로 강화될 수 있는 것으로 밝혀졌고, 이는 미국 특허 제9,209,455호에서 밝혀진 바와 같다. 본 개시내용에서, 본 발명자들은, 결정 입계 내 강화된 Co 중 일부를 Al로 대체하여 임피던스 성장의 추가 감소 및 개선된 사이클 수명을 유발함으로써 유의한 추가 개선이 달성될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 특히 더

낮은 상대적 수준의 Al과 조합된 2 몰 퍼센트 Co 내지 5 몰 퍼센트 Co(결정자 내 총 M 함량에 대해)의 Co 수준에서 결정 입계 내 Co와 Al 사이의 상승작용 관계는 물질을 캐소드 활성 물질로서 이용하는 전기화학 전지의 임피던스 성장을 감소시키고 사이클 수명을 개선하는 것으로 이해된다.

[0033] 이에, 본 개시내용은 선행 물질과 비교하여 배터리의 충전/방전 사이클링 동안 임피던스 성장 속도 및/또는 용량 페이드를 감소시키는 Li-이온 이차 전지에 대한 양극(캐소드)에 사용하는 데 적합한 것과 같은 개선된 전기화학적 활성 물질을 제공한다. 또한, 임피던스 성장 및 용량 페이드에서 감소를 나타내는 높은 방전 용량 캐소드 활성 물질을 달성하기 위한 여러 가지 방법이 제공되는데, 상기 물질이 결정 입계 내 Co 및 Al 강화가 부재하는 동일한 물질에 대해 사이클링되기 때문이다.

[0034] 본원에 기재된 바와 같은 다결정질 레이어드-구조 리튬처리된 금속 옥사이드는 증강된 전기화학 성능 및 안정성을 나타낸다. 조성물은 전기화학적으로 사이클링된 Ni-함유 다결정질 LiMO_2 -기반 물질의 성능 저하를 방지하며, 한편 전기화학 사이클링 동안 임피던스 성장 속도를 감소시킴으로써 다른 바람직한 최종 용도 물품 특성, 예를 들어 이러한 레이어드 금속 옥사이드로부터 제조된 재충전 가능한 리튬-이온 캐소드의 전기화학 용량을 유지한다. 이러한 Co 및 Al 결정 입계 강화된 물질은 LiOH 및 전구체 하이드록사이드 또는 카르보네이트를 포함하는 그린 바디 제형을 하소하여 정의된(defined) 결정 입계를 갖는 입자를 형성한 다음, 상기 결정 입계를 Co와 Al의 조합으로 강화시켜 생성된 입자는 결정 입계의 Co 및 Al의 농도가 강화 전보다 더 크고 선택적으로 일차 결정자 내에서보다 더 큰 결정 입계를 갖게 되고, 이의 외부 표면은 이차 입자에서의 결정 입계의 엣지를 정의한다.

[0035] 이와 같이, 사이클링 동안 높은 초기 방전 용량 및 낮은 임피던스 성장을 달성하기 위한 수단으로서 리튬-이온 이차 전지에 Co 및 Al 강화된 결정 입계를 갖는 다결정질 레이어드-구조 리튬처리된 금속 옥사이드를 제조하고 사용하기 위한 조성물, 시스템 및 방법이 제공되며, 또한 높은 방전 용량(예를 들어 C/20에서 $>205 \text{ mAh/g}$)을 가질 수 있는 고-니켈 제형 내에서 선행 문제들을 극복한다.

[0036] 제공된 물질은 각각이 제1 조성물을 포함하는 복수의 결정자를 포함하는 입자를 포함한다. 복수의 결정자로 형성된 입자는 이차 입자로 지칭될 수 있다. 본원에 제공된 입자는 일차 결정자 사이에 결정 입계를 갖도록 독특하게 맞춰진다. 이들의 형성에 후속하여 이들 결정 입계를 선택적으로 Co 및 Al의 특정 상대 농도에서 Co 및 Al로 강화시키는 것은, 캐소드의 성분으로서 입자를 혼입하는 전지의 사이클링 동안 감소된 임피던스 성장, 성능 및 사이클 수명의 개선을 제공하는 입자를 초래한다.

[0037] 입자는 제2 조성물로 형성되거나 또는 포함하는 결정 입계를 포함하는 것으로 이해되며, 여기서, 예를 들어 결정 입계 내 코발트 및 알루미늄의 농도는 예를 들어 이에 인접한 일차 결정자에서 코발트 및 알루미늄의 농도보다 크다. 결정 입계 내 Co 및 Al의 농도는 선택적으로, 평균적으로 인접 결정자 내의 평균 Co 및 Al 농도보다 더 크다. 본원에 제공된 물질은 선택적으로, 결정자 내의 Co 및/또는 Al 농도(어느 것이 존재한다면)에서 상대적으로 균일하다. 균일하거나 균일하지 않은 간에, 결정 입계 내 Co 및 Al의 농도는 인접 결정자 내에서 평균화된 바와 같이 개별적으로 또는 조합되어 Co 및 Al의 농도보다 더 크다. 선택적으로, 제공된 물질은 코팅된 이차 입자를 제공하기 위해 이차 입자의 외부 표면 상에 증착될 수 있는 추가의 외부 코팅 층을 포함한다. 선택적으로, 제공된 물질은 추가 외부 코팅층을 포함하며, 이는 이차 입자의 외부 표면 상에 증착되어, 코팅된 이차 입자를 제공할 수 있다.

[0038] 본원에 제공된 입자의 일부 양태에서, 제1 조성물은 조성물 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2+y}$ 에 의해 정의된 다결정질 레이어드-구조 리튬처리된(lithiated) 금속 옥사이드, 및 선택적으로 이로부터 형성된 전지 또는 배터리를 포함하며, 여기서, $-0.1 \leq x \leq 0.3$ 및 $-0.3 \leq y \leq 0.3$ 이다. 일부 양태에서, x는 -0.1, 선택적으로 0, 선택적으로 0.1, 선택적으로 0.2 또는 선택적으로 0.3이다. 선택적으로, x는 -0.10, -0.09, -0.08, -0.07, -0.06, -0.05, -0.04, -0.03, -0.02, -0.01, 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25, 0.26, 0.27, 0.28, 0.29 또는 0.30 이상이다. 일부 양태에서, y는 -0.3, 선택적으로 -0.2, 선택적으로 -0.1, 선택적으로 0, 선택적으로 0.1, 선택적으로 0.2 또는 선택적으로 0.3이다. 선택적으로, y는 -0.30, -0.29, -0.28, -0.27, -0.26, -0.25, -0.24, -0.23, -0.22, -0.21, -0.20, -0.19, -0.18, -0.17, -0.16, -0.15, -0.14, -0.13, -0.12, -0.11, -0.10, -0.09, -0.08, -0.07, -0.06, -0.05, -0.04, -0.03, -0.02, -0.01, 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25, 0.26, 0.27, 0.28, 0.29 또는 0.3 이상이다.

- [0039] 일부 양태에서, Li는 독점적으로 Li일 필요는 없으며, 그보다는 Mg, Sr, Na, K 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소로 부분적으로 치환될 수 있는 것으로 이해된다. Li를 치환하는 하나 이상의 원소는 선택적으로, 10 원자 퍼센트 이하, 선택적으로 5 원자 퍼센트 이하, 선택적으로 3 원자 퍼센트 이하, 선택적으로 2 원자 퍼센트 이하로 존재하며, 여기서 백분율은 물질 내 총 Li에 비교한 것이다.
- [0040] 제1 조성물에 제공되는 M은 Ni를 포함한다. 제1 조성물 내 Ni의 양은 선택적으로 총 M의 10 원자 퍼센트 내지 100 원자 퍼센트(원자%)이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 75 원자% 이상이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 80 원자% 이상이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 85 원자% 이상이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 90 원자% 이상이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 95 원자% 이상이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 75 원자%, 76 원자%, 77 원자%, 78 원자%, 79 원자%, 80 원자%, 81 원자%, 82 원자%, 83 원자%, 84 원자%, 85 원자%, 86 원자%, 87 원자%, 88 원자%, 89 원자%, 90 원자%, 91 원자%, 92 원자%, 93 원자%, 94 원자%, 95 원자%, 96 원자%, 97 원자%, 98 원자%, 99 원자%, 99.5 원자%, 99.9 원자% 또는 100 원자% 이상이다.
- [0041] 일부 양태에서, 제1 조성물 내 M은 Ni 단독 또는 하나 이상의 추가의 원소와 조합된 Ni이다. 추가의 원소는 선택적으로 금속이다. 선택적으로, 추가의 원소는 Al, Mg, Co, Mn, Ca, Sr, Zn, Ti, Y, Cr, Mo, Fe, V, Si, Ga 또는 B 중 하나 이상을 포함할 수 있거나 이것일 수 있다. 특정한 양태에서, 추가의 원소는 Mg, Co, Al 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 선택적으로, 추가의 원소는 Mg, Al, V, Ti, B, 또는 Mn 또는 이들의 조합일 수 있다. 선택적으로, 추가의 원소는 Mg, Al, V, Ti, B, 또는 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 선택적으로, 추가의 원소는 Mg, Co 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택된다. 선택적으로, 추가의 원소는 Ca, Co 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택된다. 일부 양태에서, 추가의 원소는 Mn 또는 Mg이거나, 또는 Mn 및 Mg 둘 다이다. 선택적으로, 추가의 원소는 Mn, Co, Al 또는 이들의 임의의 조합이다. 선택적으로, 추가의 원소는 Co 및 Mn을 포함한다. 선택적으로, 추가의 원소는 Co 및 Al이다. 선택적으로 추가의 원소는 Co이다.
- [0042] 제1 조성물의 추가의 원소는 상기 제1 조성물의 약 1 내지 약 90 원자%, 구체적으로 약 5 내지 약 80 원자%, 보다 구체적으로 약 10 내지 약 70 원자%의 양의 Mn으로 존재할 수 있다. 선택적으로, 추가의 원소는 제1 조성물의 약 1 내지 약 20 원자%, 구체적으로 약 2 내지 약 18 원자%, 보다 구체적으로 약 4 내지 약 16 원자%의 양의 Mn으로 존재할 수 있다. 일부 예시적인 예에서, M은 약 75-100 원자% Ni, 0-15 원자% Co, 0-15 원자% Mn 및 0-10 원자% 추가의 원소이다.
- [0043] 다결정질 물질 내에서, 각각의 결정자는 임의의 적합한 모양을 가질 수 있으며, 이러한 모양은 각각의 입자 내에서 동일하거나 또는 서로 다를 수 있다. 나아가, 각각의 결정자의 모양은 서로 다른 입자들 내에서 동일하거나 또는 서로 다를 수 있다. 이의 결정질 성질때문에, 결정자는 깎인 면이 있을 수 있으며(faceted), 결정자는 복수의 평평한 표면들을 가질 수 있고, 결정자의 모양은 기하학적 모양을 닮을 수 있다. 일부 양태에서, 결정자는 이웃한 결정자와 미스매칭된 결정 평면으로 융합될 수 있다. 결정자는 선택적으로 다면체일 수 있다. 결정자는 직선 모양을 가질 수 있고, 단면에서 봤을 때, 결정자의 일부 또는 전체가 직선일 수 있다. 결정자는 정사각형, 육각형, 직사각형, 삼각형 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0044] 특정한 양태에서, 이차 입자는 Co 및 Al 강화된 결정 입계를 가지며, 선택적으로 결정 입계 내 Co 및 Al의 원자 퍼센트는 평균화된 바와 같은 결정자 내 Co 및 Al의 원자 퍼센트보다 높다. 도 1을 예시적인 예로 참조로 하여, 결정 입계(20, 21)는 인접한 결정자(10) 사이에 존재하며, 제2 조성물을 포함한다. 제2 조성물은 미국 특허 9,391,317 및 9,209,455에 기재된 바와 같고, 단, Co 및 Al은 독립적으로, 결정자 내 Co 및 Al의 농도에 대해 각각 독립적으로 결정 입계에서 강화되어야 하고, 일부 양태에서는 소정의 농도 범위 내의 Co 및 Al의 농도로 인해 사이클 수명을 개선하거나 임피던스를 감소시키는 데 있어서 상승 효과를 제공할 수 있다. 제2 조성물은 선택적으로, 레이어드 α -NaFeO₂-유형 구조, 입장 구조 또는 이들의 조합을 가진다. 상기 주지된 바와 같이, 결정 입계 내 Co 및 Al의 농도는 결정자 내 Co 및 Al의 농도보다 클 수 있다. 결정 입계가 레이어드 α -NaFeO₂-유형 구조를 갖는 양태가 구체적으로 언급되어 있다. 결합을 갖는 α -NaFeO₂-유형 구조를 갖는 결정 입계에 대한 또 다른 양태가 구체적으로 언급되어 있다. 결정 입계의 파트가 입방 또는 스핀넬 구조를 갖는 또 다른 양태가 구체적으로 언급되어 있다.
- [0045] 결정 입계의 제2 조성물은 선택적으로, 조성물 $\text{Li}_{1+x}\text{MO}_{2+y}$ 에 의해 정의된 리튬처리된 금속 옥사이드를 포함하며, 여기서, $-0.1 \leq x \leq 0.3$ 및 $-0.3 \leq y \leq 0.3$ 이다. 선택적으로 제2 조성물 및 제1 조성물은, 제1 조성물에 대해 제2 조성물에 Co 및 Al의 존재 또는 증가된 농도를 제외하고는 동일하다. 제2 조성물의 일부 양태에서, x는 -0.1, 선택적으로 0, 선택적으로 0.1, 선택적으로 0.2 또는 선택적으로 0.3이다. 선택적으로, x는 -0.10, -0.09,

-0.08, -0.07, -0.06, -0.05, -0.04, -0.03, -0.02, -0.01, 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25, 0.26, 0.27, 0.28, 0.29 또는 0.30 이상이다. 일부 양태에서, y는 -0.3, 선택적으로 -0.2, 선택적으로 -0.1, 선택적으로 0, 선택적으로 0.1, 선택적으로 0.2 또는 선택적으로 0.3이다. 선택적으로, y는 -0.30, -0.29, -0.28, -0.27, -0.26, -0.25, -0.24, -0.23, -0.22, -0.21, -0.20, -0.19, -0.18, -0.17, -0.16, -0.15, -0.14, -0.13, -0.12, -0.11, -0.10, -0.09, -0.08, -0.07, -0.06, -0.05, -0.04, -0.03, -0.02, -0.01, 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25, 0.26, 0.27, 0.28, 0.29 또는 0.3 이상이다.

[0046] 제2 조성물 내에 제공된 바와 같은 M은 Co 및 Al을 포함한다. Ni가 존재한다면 상기 Ni의 양은 선택적으로 M의 0.01 원자 퍼센트 내지 99 원자 퍼센트(원자%)이다. 제2 조성물 내 M은 Ni가 없다. 선택적으로, 제2 조성물 내 Ni의 양(즉, 상대 농도)은 상대 원자 퍼센트(Ni가 존재하는 각각의 조성물에 관하여)에서 제1 조성물 내 Ni의 양보다 더 낮다. 선택적으로, M의 Ni 성분은 1 원자% 이하이다. 선택적으로, M의 Ni 성분은 5 원자% 이하이다. 선택적으로, M의 Ni 성분은 10 원자% 이하이다. 선택적으로, M의 Ni 성분은 20 원자% 이하이다. 선택적으로, M의 Ni 성분은 75 원자% 이하이다. 선택적으로, M의 Ni 성분은 80 원자% 이하이다. 선택적으로, M의 Ni 성분은 85 원자% 이하이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 75 원자%, 76 원자%, 77 원자%, 78 원자%, 79 원자%, 80 원자%, 81 원자%, 82 원자%, 83 원자%, 84 원자%, 85 원자%, 86 원자%, 87 원자%, 88 원자%, 89 원자%, 90 원자%, 91 원자%, 92 원자%, 93 원자%, 94 원자%, 95 원자%, 96 원자%, 97 원자%, 98 원자%, 99 원자% 또는 99.9 원자% 이하이다.

[0047] 선택적으로 본원에 제공된 물질에 대해, 이차 입자(예를 들어 유도 결합 플라즈마(ICP)를 특징으로 함)의 공칭(nominal) 또는 전체 제형화된 조성물, 선택적으로 제1 조성물, 또는 선택적으로 제2 조성물은 화학식 LiM_2O_4 에 의해 정의되며, 여기서, M은 Ni이고, 선택적으로 제2 조성물 내 하나 이상의 추가 금속은 적어도 Co 및 Al을 포함해야 한다. 결정자의 조성물을 정의하는 바와 같이 제1 조성물 내 Co 및 Al의 몰분율은, 존재한다면, ICP에 의해 결정된 바와 같이 총 입자 조성물 내 독립적으로 또는 조합된 총 Co 및 Al의 몰분율보다 더 낮다. 제1 조성물 내 독립적으로 또는 조합된 Co 및 Al의 몰분율은 0(제로)일 수 있다. 결정 입계를 정의하는 바와 같이 독립적으로 또는 조합된 제2 조성물 내 Co 및 Al의 몰분율은 ICP에 의해 측정되는 바와 같이 총 입자 내 독립적으로 또는 조합된 Co 및 Al의 몰분율보다 더 높다.

[0048] 결정 입계 내에 위치한 제2 조성물은, 선택적으로 결정 입계 내 독립적으로 또는 조합된 Co 및 Al의 농도가 결정자 내 독립적으로 또는 조합된 Co 및 Al의 농도보다 더 큰 조건으로, Co 및 Al을 포함하고, 선택적으로 결정 입계 내 Co의 농도는 결정자 내 Co의 농도보다 더 크고, 선택적으로 결정 입계 내 Al의 농도는 결정자 내 Al의 농도보다 더 크다. 결정 입계에서 Co 및 Al을 강화시킬 수 있는 공정을 사용하여, Co로 강화될 제1 조성물의 총 전이 금속에 대해 0 원자% 및 8 원자% 또는 그 사이, 선택적으로 3 원자% 및 5 원자% Co 또는 그 사이의 양을 포함한 액체 용액은 0.01 원자% 내지 10 원자% Al, 선택적으로 1.5 원자% 이하의 Al로 보충될 수 있었고, 사이클링 동안 유의하게 감소된 임피던스 성장을 보여준 물질을 생성하는 것으로 밝혀졌으며, 여기서 첨가된 Co 및 Al은 이차 입자의 결정 입계 내로 혼입된다.

[0049] 주어진 이차 입자 내의 결정 입계의 부피 분율은, 일차 입자 크기 분포가 전체 조성물 및 합성 조건에서 변동으로 다양하기 때문에 다양할 것이고, 이에, 제2 조성물 내 Co 및 Al의 최종 농도는 상이한 이차 입자 사이에서 그리고 개별 이차 입자 내에서 다양할 수 있는 한편, 제1 조성물 내에서 Co 및 Al의 농도보다 항상 더 클 것이다. 그러므로, 결정 입계에 첨가되는 Co 및 Al의 양은 제1 조성물에 대해 정의되는 것이 가장 유용하다.

[0050] 공정 용액 내 Co 및 Al의 제공된 양은 이차 입자에 첨가되고 전체 이차 입자의 결정 입계에 분포되는 Co 및 Al의 평균 양인 것으로 여겨지고, 제1 조성물의 M에 대해 제시된다. 본원에 기재된 이차 입자를 제조할 때, 공정 용액 내 Co 및 Al은 사실상 모두 하소 전에 입자에 접촉된 것으로 밝혀졌다. 이와 같이, 결정 입계를 강화시키는 데 이용 가능한 Co 및 Al의 양은 공정 용액 내의 양이다. 따라서, 공정 용액, 즉, 예를 들어, 1 원자% Al 및 2 원자% Co를 기재할 때, 이러한 나열된 원자%는 결정 입계 강화 전 제1 조성물 내의 M의 양에 대한 것이다. 이와 같이, 본원에 사용된 공정 용액 내 Al 및 Co의 원자%는 항상, 강화되는 결정 입계에 대한 일차 입자 내 총 M에 대한 것이다.

[0051] 공정 용액 내 Al의 양은 선택적으로 0.01 원자% 내지 10 원자%, 선택적으로 9 원자% 이하, 선택적으로 8 원자%

이하, 선택적으로 7 원자% 이하, 선택적으로 6 원자% 이하, 선택적으로 5 원자% 이하, 선택적으로 4 원자% 이하, 선택적으로 3 원자% 이하, 선택적으로 2 원자% 이하, 선택적으로 1 원자% 이하, 선택적으로 0.1 내지 1 원자%, 선택적으로 0.5 내지 1 원자%이다. 선택적으로, 공정 용액 내 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] 선택적으로, 공정 용액 내 Co의 양은 3 원자% 초과 내지 4 원자% 이하이고, Al의 양은 1 원자% 미만, 선택적으로 0.1 내지 1 원자%, 선택적으로 0.1 내지 1 원자% 미만이다. 선택적으로, 공정 용액 내 Co의 양은 0.5 원자% 내지 4 원자%이고, Al의 양은 0.01 원자% 내지 10 원자%이다.

[0053] 일부 양태에서, 공정 액체 내 Co의 양은 약 3 원자%이다. 이 농도의 Co에서, Al의 양은 선택적으로 1 원자% 미만이다. 약 0.3 원자% 내지 0.7 원자%, 선택적으로 약 0.5 원자%의 Al의 양이 사이클링 동안 임피던스 성장을 감소시키기에 최적이다. 선택적으로, Al은 복수의 이차 입자 중에서 실질적으로 균일하게 분포된다.

[0054] 일부 양태에서, 공정 액체 내 Co의 양은 약 3.5 원자%이다. 이 양의 Co에서, Al의 양은 선택적으로 1 원자% 미만이다. 약 0.3 원자% 내지 0.7 원자%, 선택적으로 약 0.5 원자%의 Al의 양이 사이클링 동안 임피던스 성장을 감소시키기에 최적이다. 선택적으로, Al은 복수의 이차 입자 중에서 실질적으로 균일하게 분포된다.

[0055] 일부 양태에서, 공정 액체 내 Co의 양은 약 4 원자%이다. 이 농도의 Co에서, Al의 양은 선택적으로 1.5 원자% 미만이다. 약 0.7 원자% 내지 1.3 원자%, 선택적으로 약 1.0 원자%의 Al의 양이 사이클링 동안 임피던스 성장을 감소시키기에 최적이다. 선택적으로, Al은 복수의 이차 입자 중에서 실질적으로 균일하게 분포된다.

[0056] 일부 양태에서, 공정 액체 내 Co의 양은 약 4.5 원자%이다. 이 농도의 Co에서, Al의 양은 선택적으로 1 원자% 미만이다. 약 0.3 원자% 내지 0.7 원자%, 선택적으로 약 0.5 원자%의 Al의 양이 사이클링 동안 임피던스 성장을 감소시키기에 최적이다. 선택적으로, Al은 복수의 이차 입자 중에서 실질적으로 균일하게 분포된다.

[0057] 일부 양태에서, 공정 액체 내 Co의 양은 약 3 원자%이다. 이 농도의 Co에서, Al의 양은 선택적으로 1.5 원자% 미만이다. 약 0.5 원자% 내지 1.3 원자%, 선택적으로 약 1.0 원자%의 Al의 양이 사이클링 동안 임피던스 성장을 감소시키기에 최적이다. 선택적으로, Al은 복수의 이차 입자 중에서 실질적으로 균일하게 분포된다.

[0058] 일부 양태에서, 공정 액체 내 Co의 양은 약 3 원자% 내지 약 4 원자%이다. 이 농도의 Co에서, Al의 양은 선택적으로 1 원자% 미만이다. 약 0.3 원자% 내지 1.3 원자%, 선택적으로 약 0.5 원자% 또는 약 1.0 원자%의 Al의 양이 사이클링 동안 임피던스 성장을 감소시키기에 최적이다. 선택적으로, Al은 복수의 이차 입자 중에서 실질적으로 균일하게 분포된다.

[0059] 일부 양태에서, 공정 액체 내 Co의 양은 약 3 원자%이다. 이 농도의 Co에서, Al의 양은 선택적으로 1.5 원자% 미만이다. 약 0.5 원자% 내지 1.3 원자%의 Al의 양이 사이클링 동안 임피던스 성장을 감소시키기에 최적이다. 선택적으로, Al은 복수의 이차 입자 중에서 실질적으로 균일하게 분포된다.

[0060] 일부 양태에서, 공정 액체 내 Co의 양은 약 4 원자%이다. 이 농도의 Co에서, Al의 양은 선택적으로 1.0 원자% 미만이다. 약 0.5 원자% 내지 0.7 원자%의 Al의 양이 사이클링 동안 임피던스 성장을 감소시키기에 최적이다. 선택적으로, Al은 복수의 이차 입자 중에서 실질적으로 균일하게 분포된다.

[0061] 이와 같이, 일부 양태에서, Co의 양이 3 원자%로부터 4 원자%까지 증가하였음에 따라, 가장 개선된 결과를 발휘하는 Al의 양은 1.3 원자% 미만으로부터 0.7 원자% 미만으로 이동한다. 선택적으로, Al은 복수의 이차 입자 중에서 실질적으로 균일하게 분포된다.

[0062] 선택적으로, 본원에 기재된 이차 입자의 일부 양태에 의해 나타나는 바와 같이, 제2 조성물 내 Co의 양에 대해 Al의 양은 100 원자% 이하이며, 이는 Al의 양이 선택적으로 Co의 양 이하임을 의미한다. 선택적으로, Co에 대한 Al의 양은 90 원자% 미만, 선택적으로 80 원자% 미만, 선택적으로 70 원자% 미만, 선택적으로 60 원자% 미만, 선택적으로 50 원자% 미만, 선택적으로 40 원자% 미만, 선택적으로 30 원자% 미만, 선택적으로 20 원자% 미만, 선택적으로 10 원자% 미만, 선택적으로 9 원자% 미만, 선택적으로 8 원자% 미만, 선택적으로 7 원자% 미만, 선택적으로 6 원자% 미만, 선택적으로 4 원자% 미만, 선택적으로 3 원자% 미만, 선택적으로 2 원자% 미만, 선택적으로 1 원자% 미만이다. Al의 양보다 더 큰 Co의 양은, 동일한 또는 더 큰 농도에서 Co 단독에 대해 임피던스 성장을 예상 외로 감소시키는 상승작용 관계를 가능하게 하는 것으로 밝혀졌다.

[0063] 선택적으로, 제2 조성물에 또는 복수의 이차 입자 중에서 결정 입계 중 일부 또는 전트체에 걸쳐 존재하는 Al은 실질적으로 균일하다. 예를 들어, Al이 Al-단독 결정 입계 강화를 위해 본원에 제공된 방법에 의해 도입될 때, 표준 기법에 의해 분말의 EDS에 의해 관찰된 결과는 Al이 풍부한 "핫스팟"의 존재이며, 이는 Al의 별개의 상을

조래하는 결정 입계 내로 Al의 불균일한 또는 불충분한 흡수를 예시한다. 그러나, 공정 용액에서 본원에 기재된 농도에서 Co 및 Al의 존재 시, 그 결과는 EDS에 의해 관찰된 핫스팟의 대략의 또는 완전한 부재를 예시하는 Al의 훨씬 더 균일한 분포이다. 일부 양태에서, Al의 핫스팟의 수 및/또는 크기는 Co 공동-강화의 부재 하에 Al 결정 입계 강화로 발생하는 것에 대해 50% 이상, 선택적으로 60% 이상, 선택적으로 70% 이상, 선택적으로 80% 이상만큼 감소된다.

[0064] 알루미늄 균일성은 또한, 2개 배율에서 EDS를 비교함으로써 평가될 수 있다. 실시예 1의 표 2는, 겉보기(apparent) 핫스팟이 없는 입자 상에 몰린(centered) 훨씬 더 좁은 영역(대략 $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$)의 평균 EDS 분석인 제2 수에 의해 이어지는 표에서 제1 수로서 넓은 영역(대략 $150\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$)에 대한 EDS에 의한 알루미늄 농도를 나타낸다. 4% 코발트가 공정 액체에 사용될 때, 이들 2개 수는 함께 근접하게 존재한다. 그러나, 코발트가 사용되지 않을 때, 비-핫스팟 협소 영역은 더 넓은 영역과 비교하여 훨씬 더 적은 알루미늄을 가지며, 이는 훨씬 더 많은 알루미늄이 복수의 이차 입자 중에서 균일하게 분포되기보다는 핫스팟에 몰려 있음을 나타낸다.

[0065] 일부 양태에서, 제2 조성물 내 M은 하나 이상의 Ni 치환 원소(치환 원소)를 포함한다. Ni 치환 원소는 선택적으로 금속이고, Co 또는 Al이 아니므로, 이들 원소의 존재는 임피던스 성장에서 관찰된 상승 감소를 조래하기 때문이다. 선택적으로, 치환 원소는 Mg, Mn, Ca, Sr, Zn, Ti, Zr, Hf, Y, Cr, Mo, W, Fe, V, Nb, Ta, Si, Ga 또는 B 중 하나 이상을 포함할 수 있거나 하나 이상일 수 있다. 제2 조성물의 치환 원소는 제1 조성물의 약 1 내지 약 90 원자%, 구체적으로 약 5 내지 약 80 원자%, 보다 구체적으로 약 10 내지 약 70 원자%의 양으로 존재할 수 있다. 선택적으로, 추가의 원소는 제1 조성물의 약 1 내지 약 20 원자%, 구체적으로 약 2 내지 약 18 원자%, 보다 구체적으로 약 4 내지 약 16 원자%의 양으로 존재할 수 있다.

[0066] 선택적으로, 제2 조성물 내 Li는 오로지 Li일 필요는 없으나, Mg, Sr, Na, K, 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 Li-치환 원소로 부분적으로 치환될 수 있다. 하나 이상의 Li-치환 원소는 선택적으로 10 원자% 이하, 선택적으로 5 원자% 이하, 선택적으로 3 원자% 이하, 선택적으로 2 원자 퍼센트 이하로 존재하며, 여기서 퍼센트는 제조된 물질 내의 총 Li에 대한 것이다.

[0067] 본원에 제공된 바와 같은 이차 입자는 선택적으로 분말 형태의 2개 이상의 구성성분들로부터 그런 바디를 합성함으로써 제조될 수 있다. 2개 이상의 구성성분들은 니켈, 및 선택적으로 하나 이상의 다른 원소를 포함하는 미분화된(또는 비-미분화된) 리튬 하이드록사이드 또는 이의 하이드레이트 및 전구체 하이드록사이드(들)를 포함할 수 있으며, 여기서 전구체 하이드록사이드는 선택적으로 공동-침전 공정에 의해 수득된다. 최종 입자 내 원소의 최종 전체 조성물(필수적으로 분포되지 않더라도)은 그런 바디의 제형 내 전구체 물질의 상대량을 증가시키거나 또는 감소시킴으로써 조정될 수 있는 것으로 이해된다. 일부 양태에서, 리튬 하이드록사이드 또는 이의 하이드레이트는 미분화된다. 그런 바디를 형성하는 2개 이상의 분말들이 조합되고, 페인트 셰이커 상에서 셰이킹되어, 전구체들을 완전히 혼합할 수 있다. 그런 다음, 그런 바디를 조절된 공기 또는 순수한 산소 분위기를 이용하여 최대 온도까지 하소한다. 하소는 선택적으로, 가열 곡선을 따라 수행된다. 그런 다음, 하소된 생성물이 가공되어, 자유-유동성 분말을 형성할 수 있다.

[0068] 일부 양태에서, 전구체 하이드록사이드는 혼합된 금속 하이드록사이드일 수 있다. 일부 양태에서, 혼합된 금속 하이드록사이드는 Ni, Co 및 Mg의 금속 조성물을 포함할 수 있다. 선택적으로, 혼합된 금속 하이드록사이드는 금속 구성성분으로서 10 - 100 원자% Ni, 0 - 15 원자% Co 및 0 - 5 원자% Mg를 포함한다. 선택적으로 혼합된 금속 하이드록사이드는 10-100 원자% 범위의 Ni, 0-30 원자% 범위의 Co, 및 0.1-80 원자% 범위의 Mn을 포함한다. 선택적으로 혼합된 금속 하이드록사이드는 10-100 원자% 범위의 Ni, 0-30 원자% 범위의 Co, 및 0-10 원자% 범위의 Al을 포함한다. 선택적으로, 혼합된 금속 하이드록사이드의 금속은 92 원자% Ni 및 8 원자% Co이다. 선택적으로, 혼합된 금속 하이드록사이드의 금속은 90 원자% Ni, 8 원자% Co 및 2 원자% Mg이다. 선택적으로, 혼합된 금속 하이드록사이드의 금속은 89 원자% Ni, 8 원자% Co, 3 원자% Mg이다. 선택적으로, 혼합된 금속 하이드록사이드의 금속은 91 원자% Ni, 8 원자% Co 및 1 원자% Mg이다. 선택적으로, 혼합된 금속 하이드록사이드의 금속은 100 원자% Ni이다. 예를 들어, 전구체 하이드록사이드는 전구체 공급업체, 예컨대 Hunan Brump Recycling Technology Co. Ltd.사에 의해 니켈-하이드록사이드-기반 물질의 표준 제조 방법을 사용하여 제조될 수 있다.

[0069] 이차 입자는 다단계 공정에 의해 형성될 수 있으며, 이 공정에서, 제1 물질 입자가 형성 및 하소되어, 선택적으로 몇몇 결함과 함께 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 구조를 갖는 일차 입자와 함께 정의된 결정 입계의 형성을 확립할 수 있다. 그 후에, 상기 입자는, Co 및 Al을 요망되는 농도 수준에서 적용하는 액체 공정, 뒤이어 건조한 다음 제2

하소하여, Co 및 Al 침전된 화학종을 표면에서 결정 입계 내로 선택적으로 이동시켜, 결정자에서보다 더 높은 결정 입계 내 Co 및 Al 농도를 갖는 이차 입자를 형성한다. 일례로 본원에 제공된 Ni, Co 및 Mg의 베이스(base)를 갖는 이차 입자를 제조하는 방법에 따르면, 형성은, 리튬 화합물, 및 하나 이상의 금속 또는 준금속(예컨대 공동-침전 반응에 의해 이전에 발생된 바와 같이 조합된 Ni, Co, 및 Mg)의 하이드록사이드 전구체 화합물을 조합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 약 30℃ 내지 약 200℃에서 열처리하여, 건조된 혼합물을 형성하는 단계; 상기 건조된 혼합물을 약 200℃ 내지 약 500℃에서 약 0.1시간 내지 약 5시간 동안 열처리하는 단계; 그 후에 600℃ 내지 약 800℃ 미만에서 약 0.1시간 내지 약 10시간 동안 열처리하여, 이차 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 제1 하소 최대 온도는 하이드록사이드 전구체에 사용되는 물질에 대한 것이고 이에 특이적이다. 선택적으로, 제1 하소에서, 최대 온도는 850℃ 이하, 선택적으로 720℃ 이하, 선택적으로 715℃ 이하, 선택적으로 710℃ 이하, 선택적으로 705℃ 이하, 선택적으로 700℃ 이하일 수 있다. 선택적으로, 제1 하소의 최대 온도는 약 680℃ 이하일 수 있다. 선택적으로, 최대 온도는 약 660℃ 이하일 수 있다. 선택적으로, 최대 온도는 약 640℃ 이하일 수 있다. 보다 다른 양태에서, 최대 온도는 약 700℃, 약 695℃, 약 690℃, 약 685℃, 약 680℃, 약 675℃, 약 670℃, 약 665℃, 약 660℃, 약 655℃, 약 650℃, 약 645℃ 또는 약 640℃ 미만일 수 있다. 최대 온도에서의 체류 시간(dwell time)은 선택적으로, 10시간 미만이다. 선택적으로, 최대 온도에서의 체류 시간은 8시간 이하; 선택적으로 7시간 이하; 선택적으로 6시간 이하; 선택적으로 5시간 이하; 선택적으로 4 시간 이하; 선택적으로 3시간 이하; 선택적으로 2시간 이하이다.

[0070] 하소 후, 후속적인 가공은 하소된 물질을 막자사발 및 막자를 이용하여 분쇄하여, 결과적인 분말이 요망되는 체(sieve), 선택적으로 #35 체를 통과하게 하는 단계를 포함할 수 있다. 그런 다음, 분말을 선택적으로 1 갤런 자(jar) 내에서 2 cm 드럼 YSZ 매질을 이용하여 선택적으로 5분 동안 또는 적당한 시간 동안 자 밀링(jar milling)하여, 물질은 선택적으로 #270 체를 통과할 수 있다.

[0071] 제1 하소의 생성물 또는 밀링된 생성물은 후속적으로 가공되고, 선택적으로 제2 하소 후 강화된 결정 입계를 초래하는 방법에서 코팅될 수 있다. 일차 입자 내에서 결정 입계를 강화시키기 위한 공정은 미국 특허 9,391,317 및 9,209,455에 예시된 바와 같은 방법에 의해 또는 조성물을 사용하여 수행될 수 있으며, 이때, 적용 공정이 Co의 수준 및 Al의 수준을 포함하는 액체 용액을 사용하여, 선택적으로 상기 수준이 이차 입자의 결정 입계에서 Co 및 Al의 상승작용적 강화를 발휘한다는 점은 예외로 한다. 결정 입계-강화 원소는 선택적으로, 밀링된 생성물을, Co, Al 및 리튬 화합물을 포함하는 수성 슬러리 내에서 선택적으로 약 60℃의 온도에서 현탁시킴으로써 적용될 수 있으며, Co 및 Al은 본원에 기재된 바와 같은 농도에서 수용액에 존재한다. 그런 다음, 슬러리를 분무 건조하여, 자유-유동성 분말을 형성하고, 그런 다음 이러한 분말을 선택적으로 2개의 경사로/체류 용액들을 따라 가열 곡선을 이용하여 제2 하소 처리한다. 제1의 2개의 경사로/체류 온도 프로파일은 선택적으로 5℃/분의 속도에서 주위 온도(약 25℃)로부터 450℃까지이고, 450℃에서의 1시간 유지일 수 있다. 후속적으로, 제2 경사로/체류는 2℃/분의 속도에서 450℃로부터 최대 온도까지이고, 최대 온도에서의 2시간 유지일 수 있다. 일부 양태에서, 최대 온도는 약 725℃ 미만, 선택적으로 약 700℃ 이하이다. 다른 양태에서, 최대 온도는 약 725℃, 선택적으로 750℃이다.

[0072] 상기 기재된 바와 같은 최대 온도를 이용한 제1 하소를, 결정 입계-강화 원소를 적용하기 위한 공정, 뒤이어 상기 기재된 바와 같은 제2 하소와 조합함으로써, 생성된 입자는 캐소드에 사용될 수 있어서 임피던스 성장 및/또는 용량 페이드에서 유의하게 개선된 감소를 발휘하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 조합은, 물질의 전기화학 성능을 유의하게 개선하는 추가의 사이클 수명, 및 임피던스 성장 감소를 초래하는 것으로 확인되었다. 이와 같이 일부 양태에서, 입자는 조성물 $Li_{1+x}MO_{2+y}$ 에 의해 정의된 다결정질 레이어드-구조 리튬처리된 금속 옥사이드를 함유하는 제1 조성물을 포함하는 복수의 결정자를 포함하고, 여기서, $-0.1 \leq x \leq 0.3$ 및 $-0.3 \leq y \leq 0.3$ 인 것으로 이해된다. 일부 양태에서, x는 -0.1, 선택적으로 0, 선택적으로 0.1, 선택적으로 0.2 또는 선택적으로 0.3이다. 선택적으로 x는 -0.10, -0.09, -0.08, -0.07, -0.06, -0.05, -0.04, -0.03, -0.02, -0.01, 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25, 0.26, 0.27, 0.28, 0.29 또는 0.30 이상이다. 일부 양태에서, y는 -0.3, 선택적으로 -0.2, 선택적으로 -0.1, 선택적으로 0, 선택적으로 0.1, 선택적으로 0.2 또는 선택적으로 0.3이다. 선택적으로, y는 -0.30, -0.29, -0.28, -0.27, -0.26, -0.25, -0.24, -0.23, -0.22, -0.21, -0.20, -0.19, -0.18, -0.17, -0.16, -0.15, -0.14, -0.13, -0.12, -0.11, -0.10, -0.09, -0.08, -0.07, -0.06, -0.05, -0.04, -0.03, -0.02, -0.01, 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 0.09, 0.10, 0.11, 0.12, 0.13, 0.14, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.21, 0.22, 0.23, 0.24, 0.25, 0.26, 0.27, 0.28, 0.29 또는 0.3 이상이다. 결정자는 Ni의 양을 M 원소의 10 원자 퍼센트 내지 100 원자 퍼센트(원자%)로

가진다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 75 원자% 이상이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 80 원자% 이상이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 85 원자% 이상이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 90 원자% 이상이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 95 원자% 이상이다. 선택적으로, M의 Ni 구성성분은 75 원자%, 76 원자%, 77 원자%, 78 원자%, 79 원자%, 80 원자%, 81 원자%, 82 원자%, 83 원자%, 84 원자%, 85 원자%, 86 원자%, 87 원자%, 88 원자%, 89 원자%, 90 원자%, 91 원자%, 92 원자%, 93 원자%, 94 원자%, 95 원자%, 96 원자%, 98 원자%, 99 원자% 또는 100 원자% 이상이다. M 구성성분은 하나 이상의 추가의 원소를 포함할 수 있다. 추가의 원소는 선택적으로 금속이다. 선택적으로, 추가의 원소는 Al, Mg, Co, Mn, Ca, Sr, Zn, Ti, Y, Cr, Mo, Fe, V, Si, Ga 또는 B 중 하나 이상을 포함하거나 또는 하나 이상일 수 있다. 특정한 양태에서, 추가의 원소는 Mg, Co, Al 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 선택적으로, 추가의 원소는 Mg, Al, V, Ti, B, 또는 Mn 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 선택적으로, 추가의 원소는 Mg, Al, V, Ti, B, 또는 Mn으로 구성된다. 일부 양태에서, 추가의 원소는 Mn 또는 Mg이거나, 또는 Mn 및 Mg 둘 다이다. 제1 조성물의 추가의 원소는 상기 제1 조성물의 약 1 내지 약 90 원자%, 구체적으로 약 5 내지 약 80 원자%, 보다 구체적으로 약 10 내지 약 70 원자%의 양으로 존재할 수 있다. 선택적으로, 추가의 원소는 상기 제1 조성물의 약 1 내지 약 20 원자%, 구체적으로 약 2 내지 약 18 원자%, 보다 구체적으로 약 4 내지 약 16 원자%의 양으로 존재할 수 있다. 일부 예시적인 예에서, M은 약 75-100 원자% Ni, 0-15 원자% Co, 0-15 원자% Mn, 및 0-10 원자% 추가 원소가 존재한다. 생성된 이차 입자는, Co의 양 및 Al의 양이 결정자에서보다 더 큰 결정 입계를 갖는다.

[0073] 생성된 입자는 선택적으로, 결정 입계에서 Co 강화 없이 입자의 사이클링 특징을 유의하게 개선하기에 불충분한 것으로 생각되었던 Co의 수준에서, Co 강화된 결정 입계 단독을 갖는 입자에 대해 임피던스 성장의 감소를 실증한다. 생성된 이차 입자가 Li-이온 전지 캐소드의 활성 물질일 때, 45℃에서 4.2 V 내지 2.7 V에서 사이클링된 전지는 완전 충전된(4.2 V)에서 선택적으로 50 사이클 초과, 선택적으로 60 사이클 초과, 선택적으로 70 사이클 초과, 선택적으로 80 사이클 초과, 선택적으로 90 사이클 초과, 선택적으로 100 사이클 초과, 선택적으로 110 사이클 초과, 선택적으로 120 사이클 초과, 선택적으로 130 사이클 초과, 선택적으로 140 사이클 초과, 선택적으로 150 사이클 초과, 선택적으로 200 사이클 초과 동안 50% 미만의 임피던스 성장을 나타낸다.

[0074] 다른 양태에서, 45℃에서 4.2 V 내지 2.7 V에서 사이클링된 전지는 완전 충전된(4.2 V)에서 선택적으로 100 사이클 초과, 선택적으로 110 사이클 초과, 선택적으로 120 사이클 초과, 선택적으로 130 사이클 초과, 선택적으로 140 사이클 초과, 선택적으로 150 사이클 초과, 선택적으로 160 사이클 초과, 선택적으로 170 사이클 초과, 선택적으로 180 사이클 초과, 선택적으로 190 사이클 초과, 선택적으로 200 사이클 초과, 선택적으로 210 사이클 초과, 선택적으로 220 사이클 초과 동안 100% 미만의 임피던스 성장을 나타낸다.

[0075] 다른 양태에서, 45℃에서 4.2 V 내지 2.7 V에서 사이클링된 전지는 50% 충전 상태(SOC: state of charge)에서 선택적으로 200 사이클 초과 동안 50% 미만, 선택적으로 200 사이클 초과 동안 40% 미만, 선택적으로 200 사이클 초과 동안 30% 미만의 임피던스 성장을 나타낸다.

[0076] 본원에 제공된 전기화학 전지는 선택적으로 180 mAh/g 입자 이상, 선택적으로 185 mAh/g, 선택적으로 190 mAh/g, 선택적으로 195 mAh/g, 선택적으로 200 mAh/g, 선택적으로 210 mAh/g의 초기 방전 용량을 갖는 본원에 제공된 전기화학적 활성 물질 입자를 선택적으로 사용한다.

[0077] 도 1에 도시된 바와 같이, 제1 조성물을 포함하는 결정자(10) 및 제2 조성물을 포함하는 결정 입계(20, 21)를 포함하는 입자가 개시되며, 결정 입계 내 Al의 농도는 결정자 내 Al의 농도보다 더 크고, 결정 입계 내 코발트의 농도는 결정자 내 코발트의 농도보다 더 크다. 상기 입자는 복수의 결정자를 포함하고, 이차 입자로서 지칭된다. 선택적으로, 도 1에서 (30)으로 예시된 외부층, 예컨대 부동화(passivation) 층 또는 보호층이 입자의 외부 표면 상에 배치될 수 있다. 외부층은 이차 입자를 전체적으로 또는 부분적으로 피복할 수 있다. 층은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 층은 Al, Ti, B, Li 또는 Si 또는 이들의 조합과 같은 원소의 옥사이드, 포스페이트, 피로포스페이트, 플루오로포스페이트, 카르보네이트, 플루오라이드, 옥시플루오라이드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 외부층은 보레이트, 알루미늄네이트, 실리케이트, 플루오로알루미늄네이트 또는 이들의 조합을 포함한다. 선택적으로, 외부층은 카르보네이트를 포함한다. 선택적으로, 외부층은 ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , $AlPO_4$, AlF_3 , B_2O_3 , SiO_2 , Li_2O , Li_2CO_3 또는 이들의 조합을 포함한다. 선택적으로, 외부층은 $AlPO_4$ 또는 Li_2CO_3 를 포함하거나, 또는 이것이다. 층은 입자의 바람직한 특성에 악영향을 미치지 않는 임의의 용액 또는 기술에 의해 증착 배치될 수 있다. 대표적인 방법은 예를 들어 분무 코팅 및 침지 코팅을 포함한다.

[0078] 또한, 본원에 기재된 바와 같은 이차 입자를 단독 전기화학적으로 활성인 물질의 구성성분으로서 포함하는 전극

이 제공된다. 본원에 제공된 바와 같은 이차 입자는 선택적으로, 캐소드의 활성 구성성분으로서 포함된다. 캐소드는 선택적으로, 상기 개시된 이차 입자를 활성 물질로서 포함하고, 도전제(conductive agent) 및/또는 결합제를 추가로 포함할 수 있다. 도전제는 적합한 특성을 제공하는 임의의 도전제를 포함할 수 있고, 비정질, 결정질 또는 이들의 조합일 수 있다. 도전제는 카본 블랙, 예컨대 아세틸렌 블랙 또는 램프(lamp) 블랙, 메조카본, 그래파이트, 그래핀, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 예컨대 단일벽 탄소 나노튜브 또는 다중벽 탄소 나노튜브 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 결합제는 적합한 특성을 제공하는 임의의 결합제일 수 있고, 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(비닐 부티랄-코-비닐 알코올-코-비닐 아세테이트), 폴리(메틸메타크릴레이트-코-에틸아크릴레이트), 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 클로라이드-코-비닐 아세테이트, 폴리비닐 알코올, 폴리(1-비닐피롤리돈-코-비닐 아세테이트), 셀룰로스 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리올레핀, 폴리우레탄, 폴리비닐 에테르, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌, 설폰화된 스티렌/에틸렌-부틸렌/스티렌의 트리-블록 중합체, 폴리에틸렌 옥사이드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0079] 캐소드는 본원에 기재된 바와 같은 입자, 도전제 및 결합제를, 조합되는 입자, 도전제 및 결합제의 총 중량을 기준으로 적합한 비율로 조합함으로써, 예를 들어 약 80 내지 약 98 중량%의 입자, 약 1 내지 약 20 중량%의 도전제 및 약 1 내지 약 10 중량%의 결합제를 조합함으로써 제조될 수 있다. 입자, 도전제 및 결합제는 적합한 용매, 예컨대 N-메틸피롤리돈 내에서 현탁되고, 적합한 기판, 예컨대 알루미늄 호일 상에 배치된 다음, 공기 중에서 건조될 수 있다. 기판 및 용매는 단지 예시적인 목적을 위해 제시됨을 주의한다. 캐소드를 형성하기 위해, 다른 적합한 기판 및 용매가 사용되거나 또는 조합될 수 있다.

[0080] 2025 코인 전지 내에서 1 중량% VC와 함께 1/1/1(vol.) EC/DMC/EMC 내에서 MCMB 10-28 그래파이트 애노드, 폴리에틸렌 분리기 및 1 M LiPF₆의 전해질을 이용하여 사이클링 시, 본원에 제공된 바와 같은 캐소드는, Co 강화 단독만 갖거나 결정 입계 강화를 갖지 않는 물질에 대해 유의하게 감소된 임피던스 성장을 실증한다. 임피던스 성장의 하나의 척도(measure)는 전지의 고속 사이클링에 의해 수득될 수 있으며, 20 사이클 간격으로 사이클링 체계에서 1C/1C 충전/방전 사이클이 산재된다. 4.2 V까지의 1C 충전되고, 뒤이어 전압 유지되며, 이러한 동안 전지 전압은 전류가 C/10 속도로 감쇄(decay)될 때까지 4.2 V에서 유지된다. 그 후에, 완전 충전 전지가 방전될 때, 전압은 처음 10초의 방전 시 하락하고 1C 방전 속도는 옴 규칙(V=IR)에 삽입되어 전지 임피던스의 DCR(직류 저항) 측정을 계산한다. 사이클 횟수에 대해 플롯화된 임피던스 측정은 정의된 기울기를 갖는 곡선을 초래한다. 활성 입자 물질이, Co 및 Al로 강화된 결정 입계를 갖지 않는 입자 또는 Co로만 강화된 결정 입계를 갖는 입자에 대해 본원에 기재된 바와 같이 Co 및 Al로 강화된 결정 입계를 가질 때, 임피던스 기울기는 더 낮다. 일부 양태에서, 전지의 임피던스 성장은 제1 50 사이클에 걸쳐 25% 이하, 선택적으로 제1 100 사이클에 걸쳐 50% 이하, 선택적으로 제1 125 사이클에 걸쳐 63% 이하, 선택적으로 제1 150 사이클에 걸쳐 75% 이하이다. 선택적으로, 임피던스 성장은 50 사이클에 걸쳐 25% 이하, 선택적으로 100 사이클에 걸쳐 50% 이하, 선택적으로 125 사이클에 걸쳐 63% 이하, 선택적으로 제1 150 사이클에 걸쳐 75% 이하이다.

[0081] 또한, 캐소드를 포함하는 배터리가 개시된다. 배터리는 예를 들어 리튬-이온 배터리, 리튬-중합체 배터리 또는 리튬 배터리일 수 있다. 배터리는 캐소드, 애노드, 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 끼어 들어진 분리기를 포함할 수 있다. 분리기는 미소공성 막일 수 있고, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 이들의 조합을 포함하는 다공성 필름을 포함할 수 있거나, 또는 우븐(woven) 또는 넌-우븐(non-woven) 물질, 예컨대 유리-섬유 매트일 수 있다. 애노드는 집전 장치 상에 코팅을 포함할 수 있다. 코팅은 예를 들어 적합한 탄소, 예컨대 그래파이트, 코크, 경질 탄소, 또는 메조카본, 예컨대 메조카본 마이크로비드를 포함할 수 있다. 집전 장치는 예를 들어 구리 호일일 수 있다.

[0082] 배터리는 또한, 양극(캐소드), 음극(애노드) 및 분리기와 접촉할 수 있는 전해질을 포함한다. 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다. 유기 용매는 선형 또는 환형 카르보네이트일 수 있다. 대표적인 유기 용매로는, 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 트리플루오로프로필렌 카르보네이트, γ-부티로락톤, 설폴란, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 3-메틸-1,3-디옥솔란, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 에틸 메틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 메틸프로필 카르보네이트, 프로판 설통 또는 이들의 조합 등이 있다. 또 다른 양태에서, 전해질은 중합체 전해질이다.

[0083] 전해질에 유용한 대표적인 리튬 염으로는, LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiN(SO₂C₂F₅)₂,

LiSbF_6 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 및 LiAlCl_4 등이 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다. 리튬염은 유기 용매 내에 용해될 수 있다. 상기들 중 하나 이상을 포함하는 조합이 사용될 수 있다. 리튬염의 농도는 전해질 중 0.1 M 내지 2.0 M일 수 있다.

[0084] 전해질은 고체 세라믹 전해질일 수 있다.

[0085] 배터리는 임의의 적합한 배열 또는 모양을 가질 수 있고, 원통형 또는 각기둥형(prismatic)일 수 있다.

[0086] 본 개시내용의 다양한 양태들은 하기 비제한적인 실시예에 의해 예시된다. 실시예는 예시를 위한 것이고, 본 발명의 임의의 실시예에 제한을 주는 것이 아니다. 변화 및 변형들은 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있는 것으로 이해될 것이다.

[0087] 실시예

[0088] **실시예 1:** Al 및 Co로 강화된 결정 입계를 갖는 다결정질 2D $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -유형 레이어드 구조 입자

[0089] 상이한 유형의 결정 입계 강화를 갖거나 갖지 않고 각각이 캐소드 물질에서 고함량의 니켈을 포함하는 전기화학적 활성 다결정질 2D $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -유형 레이어드 구조 입자를 제조하였다.

[0090] 252.1 g $\text{Li}(\text{OH})_2$ (FMC로부터의 탈수, 미분된 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 961.6 $\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.08}\text{Mg}_{0.01}(\text{OH})_2$ (주문 제작)를 1 리터 병에서 건조 혼합함으로써, 조성 $\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ 를 갖는 물질을 제조하였다. 페인트 셰이커에서 병을 진탕시킴으로써 화합물을 혼합하였다.

[0091] 혼합된 화합물을 알루미늄 도가니에 넣고 소결하였다. 분당 약 5°C의 속도로 약 450°C까지 가열하고, 약 450°C에서 약 2시간 동안 유지시킴으로써 소결을 수행하였다. 그 후에, 온도를 분당 약 2°C로 약 700°C까지 상승시키고, 약 6시간 동안 유지시켰다. 그 후에, 샘플을 실온까지 자연 냉각시켰다. 냉각된 샘플을 약 5분 동안 분쇄하여, 임의의 응집물을 절단하여 $\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ 를 제공하였다. 상기 물질을 XRD에 의해 분석하여, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -유형 구조를 실증하였다.

[0092] 각각 100 g의 Co 및 Al 결정 입계 강화된 이차 입자의 샘플을 상기 베이스(base) 물질로 제조하였다. Li, Co 및 Al 니트레이트 염을 60°C까지 가열된 100 g의 H_2O 에 용해시켰다. 첨가되는 Al 및 Co의 양은 $\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ 제1 조성물 내 Ni+Co에 대해 각각 1.9 원자% 및 4 원자%에 상응하였다. 제형화된 LiNO_3 의 양은, 전이 금속 + Al에 대한 최종 Li의 비가 1.01인 양이었다.

[0093] 상기 제조된 바와 같은 100 g의 $\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$ 를 이에 첨가하고, 생성된 슬러리를 30분 내지 120분 동안 교반하였다. 그 후에, 슬러리를 분무-건조하여 분말을 산출하였다. 생성된 분말을 알루미늄 도가니에 넣고, 분당 약 5°C의 속도로 약 450°C까지 가열하고, 약 450°C에서 약 1시간 동안 유지시켰다. 그 후에, 온도를 분당 약 2°C로 약 700°C까지 상승시키고, 약 2시간 동안 유지시켰다. 그 후에, 각각의 물질을 100°C까지 자연 냉각시켰다. 하소된 샘플을 우선 모르타르(mortar)에서 개별적으로 분쇄한 다음, 자 밀에서 밀링하였다(milled).

[0094] 전반적으로, Al 및/또는 Co를 갖거나 갖지 않는 결정-입계-강화된 4개 물질을, 이의 합성 제형에 기초하여 표 1에 제시된 최종 전체 조성물로 상기 기재된 바와 같은 절차를 사용하여 제조하였다.

표 1

[0095]

물질 설명	전체 최종 입자 조성물	공정 액체에서의 첨가	
		Co (원자%)	Al (원자%)
결정 입계 강화 공정 없음 ¹	$\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$	0.0	0.0
결정 입계 강화 원소 없음 ²	$\text{Li}_{1.03}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_2$	0.0	0.0
코발트 단독	$\text{Li}_{1.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$	4.0	0.0
알루미늄 단독	$\text{Li}_{1.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.078}\text{Al}_{0.019}\text{O}_2$	0.0	1.9
코발트 및 알루미늄	$\text{Li}_{1.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.019}\text{O}_2$	4.0	1.9

¹ 대조군 - 공정 액체와의 접촉 없음 및 처리 없음

² 대조군 - 공정 액체에 첨가되는 원소 없이 분무 건조 및 하소만 수행

[0096] 생성된 물질, 뿐만 아니라 대조군을 각각 PVDF 결합제 및 전도성 카본(conductive carbon)과 함께 NMP 용매의 슬러리 내에서 블렌딩하고, 알루미늄 호일 집전 장치 상으로 코팅시켰다. 선택된 물질의 유사한 코팅을 또한, Cu 호일 상에서 제조하여, 이들은 호일로부터 기원하는 Al을 측정할 위험 없이 FIB-STEM-EDS에 의한 Al 분포에 대해 분석될 수 있었다. 그런 다음, 캐소드 전극을 호일로부터 편칭시키고, 전기화학 사이클 수명 시험을 위해 Li-이온 "완전(full)" 코인 전지 포맷에서 MCMB 10-28 그래파이트 애노드, 다공성 폴리프로필렌 분리기 및 카르보네이트-기반 전해질과 함께 조합하였다. 캐소드 전극을 전기화학 방전 용량 시험을 위해 "반(half)" 코인 전지 포맷에서 리튬 금속 애노드, 다공성 폴리프로필렌 분리기 및 카르보네이트-기반 전해질과 함께 조합하였다.

[0097] 완전 전지를 45°C에서 일련의 충전 및 신속 방전 사이클을 통해 사이클링하였다. 저속 방전 용량 및 임피던스 값을 20 충전/방전 사이클마다 측정하였다. 일부 물질을 캐소드 제형에 사용하기 전에 EDS뿐만 아니라 단면 TEM/EDX에 의해 추가로 분석하였다.

[0098] 도 2 및 도 3은 45°C에서 완전 전지 사이클링에 대한 용량 페이드 및 관련 임피던스 성장을 도시한다. 도 2는, "결정 입계-강화 공정 없음"(슬러리 없음, 분무 건조, 또는 제2 하소) 및 "결정 입계-강화 원소 없음"(수성 슬러리에 Co 또는 Al 용질 없음, 분무 건조, 및 제2 하소) 샘플이 대략 동일한 고속에서 용량 페이드를 가졌음을 도시한다. "결정 입계-강화 원소 없음" 물질을 수성 슬러리를 통해 전개시키고, 결정 입계-강화 원소가 없는 물만 사용하여 후속적인 하소 공정을 수행하였다. 도 3은, 2개의 물질이 또한 유사한 속도의 임피던스 증가를 가졌음을 도시하며, 이는 수성 침지, 분무 건조 및 제2 하소 공정이 유의한 영향을 미치지 않았음을 실증한다. 알루미늄-단독 샘플은 결정-입계-강화 원소-없음 기준선을 능가하는 중간 정도의(modest) 개선을 보여주었으나, 가장 유의한 개선은 300 사이클에서 10% 페이드와 함께 코발트-단독 결정-입계 강화에서 관찰되었다.

[0099] 코발트와 알루미늄 둘 다로 강화된 샘플 결정 입계(GB) 샘플은 코발트-단독에 대해 용량 페이드에서 개선을 나타내지 않았다. 그러나, 이는 도 3에 도시된 바와 같은 유의하게 더 낮은 임피던스 성장을 가졌으며, 100 사이클 후 완전 충전 상태에서 약 50%의 임피던스 성장, 및 200 사이클 후 약 115%의 임피던스 성장을 가졌다. Co와 Al 둘 다로 강화된 물질 GB는 Co로만 강화된 물질 GB보다 30% 더 낮은 임피던스 성장을 제공하였고, 임의의 추가 Co를 사용하지 않고 그와 같이 거동하였다.

[0100] 코발트는, 공정 용액 중 Co의 존재 없이, 리튬화된 알루미늄의 별개의 상이 하소된 물질의 EDS 맵핑에 의해 나타낸 바와 같이 관찰되고 도 4에 예시되므로, 알루미늄의 흡수를 크게 개선한다. Al(밝은 스팟)에 대한 EDS에 의한 원소 맵의 하기 이미지는, 공정 용액 중 Al로만 제형화된 물질이 공정 용액 중 Al과 함께 Co로 제형화된 물질보다 더 강렬하고 더 많은 Al "핫스팟"을 가졌음을 나타내며, 이는 공정 용액에의 Co의 첨가가 복수의 이차 입자 중에서 Al의 더욱 균일한 분포를 야기하였음을 나타내고, 이들이 하소되었을 때 Co가 입자에 의해 Al이 더 많이 흡수되게 하였음을 시사한다.

[0101] 복수의 이차 입자 중에서 Al의 더욱 균일한 분포 및 흡수는, 이것이 공정 용액 중 Co와 함께 제형화되었을 때, 넓은 면적(약 150 μm x 150 μm)에 걸친 입자의 Al 분석에 대한 정량적 EDS 결과를 비-핫스팟 위치에서 취득된 3개 스팟(약 1 μm x 1 μm) 분석을 평균화함으로써 취득된 결과와 비교함으로써 나타났다. 표 2는, Al-단독-제형화된 캐소드 입자 및 Al-제형화된 그리고 Co-제형화된 캐소드 입자에 대한 이들 비교를 나타내었음을 보여주고, Co 및 Al로 제형화된 국소화된 비-핫스팟 분석은 넓은 면적에 걸쳐 취득된 것과 유사한 Al 함량 결과를 산출하였음을 보여주며, 이는 Al이 복수의 이차 입자 중에서 실질적으로 균일하게 분포되었음을 나타낸다. 대조적으로, Al-단독 제형화된 물질은 넓은 면적보다 훨씬 더 낮은 비-핫스팟 Al 분석을 가졌으며, 이는 많은 Al이, 복수의 이차 입자 중에서 균일하게 분포되기 보다는 핫스팟 입자에 밀집되었음을 나타낸다.

[0102] 표 2: 캐소드 물질 분말의 EDS 분석에 대한 결과.

표 2

[0103]

공정 액체	Al/(Co+Ni) 원자비	
	넓은 영역	비-핫스팟 영역
1.9% Al, Co 없음	0.024	0.014
1.9% Al, 4% Co	0.022	0.021

[0104] 2개 물질의 얇은 라멜라(lamellae) 상에서 STEM/EDS에 의한 정량적 포인트 분석은, Al과 함께 공정 제형 중 Co의 포함이 후속적인 하소 시 결정 입계 내로의 Al의 흡수를 촉진함을 확인시켜 주었다. 상기 기재된 바와 같은 Cu 호일 상에 코팅된 각각의 물질의 이차 입자를 집중 이온 빔(FIB: focused ion beam) 밀링에 의해 박절하여, 약 100 nm 두께의 얇은 라멜라를 산출하였다. 도 5는, 1.9 원자% Al 및 4 원자% Co 둘 다 공정 액체에서 제형화된 결정-입계-강화 공정에 의해 제조된 입자로부터 몇몇 결정자를 함유하는 작은 절편의 주사 투과 전자 현미경(STEM) 이미지를 도시하며, 3개 EDS 스팟 분석이 수행된 위치를 나타내고, 위치 1 및 3은 인접 결정자의 내부에 있고 위치 2는 개입 결정 입계에 있다. 도 6은 도 5에 표시된 3개 위치에서 수집된 EDS 스펙트럼을 도시한다. 결정 입계에서의 스펙트럼 2는 약 1.5 keV에서 Al에 대해 명료한 피크를 나타내는 반면, 결정자에서의 스펙트럼 1 및 스펙트럼 3은 그렇지 않다. 결정 입계에서의 스펙트럼 2는 또한, 결정자 내부에서의 스펙트럼 1 및 스펙트럼 3에서 나타난 것보다 더 높은, Ni에 대한 Co의 비를 나타내고, 이는 각각의 스펙트럼에서 6.9 keV Co 피크를 8.3 keV Ni 피크와 비교함으로써 나타난다. 도 6 스펙트럼을 통합함으로써 수득되는 정량적 결과는 표 3에 나타내고, 이는 스펙트럼 2 결정 입계가 Al과 Co 둘 다에서 강화됨을 예시한다.

[0105] **표 3:** 1.9 원자% Al, 4 원자% Co 공정 액체 물질을 사용하여 제조된 입자의 3개 EDS 포인트 분석의 결과

표 3

	공정 액체 중 1.9% Al, 4% Co				Co/(Co+Ni) 원자비	Al/(Co+Ni) 원자비
	O	Ni	Co	Al		
스펙트럼 1	66.28	30.38	3.34	ND	0.10	0.00
스펙트럼 2	63.3	27.58	6.39	2.73	0.19	0.08
스펙트럼 3	64.55	31.48	3.97	ND	0.11	0.00

[0107] ND: 검출 불가능함.

[0108] Co의 부재 하에 1.9 원자% Al이 공정 용액에 존재한 결정-입계-강화 공정에 의해 제조되었던 입자 상에서 동일한 유형의 STEM-EDS 분석을 수행하였고, STEM 이미지 및 EDS 포인트 분석의 위치를 도 7에 도시한다. 스펙트럼 1의 위치는 결정 입계에 있고, 스펙트럼 2의 위치는 결정자 내부에 있다. 도 8은 도 7에 표시된 2개 위치에서 수집된 EDS 스펙트럼을 도시하고, 어떤 스펙트럼도 Al의 존재를 나타내지 않으며, 이들의 Co 피크 사이에 약간의 차이가 존재한다. 도 8 스펙트럼을 통합함으로써 수득된 정량적 결과는 표 4에 나타나고, 결정 입계 및 벌크 결정자 조성이 동일함을 보여주며, 이차 입자의 Al 흡수 또는 결정 입계 강화가 거의 없거나 전혀 없음을 나타낸다.

[0109] **표 4:** 공정 액체 중 1.9 원자% Al 단독의 2개 EDS 포인트 분석에 대한 결과

표 4

	공정 액체 중 1.9% Al				Co/(Co+Ni) 원자비	Al/(Co+Ni) 원자비
	O	Ni	Co	Al		
스펙트럼 1	65.5	31.87	2.64	ND	0.08	0.00
스펙트럼 2	65.09	32.21	2.7	ND	0.08	0.00

[0111] 1.9 원자% Al, 4 원자% Co 결정 입계 강화된 물질에 대한 총 11개 결정 입계 및 10개 결정자 내부 위치, 및 1.9 원자% Al-단독 강화된 물질에 대한 16개 결정 입계 및 7개 결정자 내부 위치 상에서 상기 기재된 유형의 STEM-EDS 포인트 분석을 수행하였다. 표 5는 상기 물질의 벌크 제형화된 조성물과 비교하여 이들 분석에 대한 평균화된 결과를 제공하며, Al 단독을 갖는 액체 공정을 적용한 다음 하소시키는 것이 결정 입계의 Al 강화가 거의 없거나 전혀 없음을 초래하는 반면(16개 위치 중 3개에서 검출된 측정 가능한 양의 Al), Al과 Co 둘 다로 가공한 다음 하소시키는 것은 원소 둘 다에서 실질적인 결정 입계 강화를 초래함을 나타낸다.

[0112] **표 5:** 1.9 원자% Al 단독 또는 1.9 원자% Al, 4 원자% Co 공동-강화된 물질의 결정 입계(제2 조성물) 및 결정자 내부(제1 조성물)에 대한 평균화된 EDS 포인트 분석

표 5

코팅 제형	제형화된 Al/Ni 원자비	제형화된 Co/Ni 원자비	분석된 GB 포인트 #	평균 GB Al/Ni 원자비	평균 GB Co/Ni 원자비	분석된 벌크 포인트#	평균 벌크 Al/Ni 원자비	평균 벌크 Co/Ni 원자비
1.9% Al, no Co	0.026	0.087	16	0.005	0.079	7	0.000	0.078
1.9% Al, 4% Co	0.026	0.130	11	0.037	0.164	10	0.000	0.094
GB: 결정 입계 벌크: 결정자 내부								

[0113]

[0114]

실시예 2: 비수성 결정 입계 강화 공정을 통한 Al과 Co 둘 다에 의한 결정 입계 강화

[0115]

상이한 유형의 결정 입계 강화를 갖고 각각이 캐소드 물질에 고함량의 니켈을 갖는 전기화학적 활성 다결정질 2D α -NaFeO₂-유형 레이어드 구조 입자를 비수성 결정 입계 강화 공정을 통해 제조하였다. 조성 Li_{1.03}Mg_{0.01}Ni_{0.92}Co_{0.08}O₂의 물질을 실시예 1의 방법에 의해 제조하였다. 그 후에, 30 g의 이 물질을, 충분한 LiNO₃와 함께 4 원자% Co 니트레이트와 함께 또는 없이 함께 용해된 니트레이트 염으로서 1.9 원자% Al을 함유하는 40 ml의 메탄올에 분산시켜, 전이 금속 + Al에 대한 Li의 최종 비는 1.01이었다. 생성된 슬러리를 회전 증발시켜 건조하고, 그 후에 회수된 물질을 실시예 1에서 분무 건조된 물질에 적용된 동일한 하소 절차로 처리하였다. 도 9는 하소된 물질의 Al EDS 맵을 도시하고, 실시예 1에서의 수성-공정 물질에 대해 관찰된 바와 같이, Al 단독으로 제형화된 물질은 Al과 함께 Co로 제형화된 물질보다 더 강렬하고 더 많은 Al "핫스팟"을 가졌다. 이러한 결과는, 이차 입자에 의한 Al의 더욱 균일한 흡수를 촉진하는 데 있어서 Co와 함께 용액-가공의 역할이 수성 공정의 인공물이 아니고, 용매 증발에 의한 결정-입계-강화 원소의 비-수성 증착이 산-염기 침전을 통한 수성 증착과 동일한 결과를 산출함을 나타낸다.

[0116]

실시예 3: Al과 Co 둘 다에 의한 결정 입계 강화에 의해 수득되는 상승작용 이점

[0117]

상이한 유형의 결정 입계 강화를 갖고 각각이 캐소드 물질에 고함량의 니켈을 갖는 전기화학적 활성 다결정질 2D α -NaFeO₂-유형 레이어드 구조 입자를 실시예 1의 방법을 통해 Li_{1.03}Mg_{0.01}Ni_{0.92}Co_{0.08}O₂ 베이스 물질로부터 제조하였다. 이들 물질을 제조하는 데 사용된 Al 및 Co 공정 제형은 표 6에서 매트릭스에 의해 나타났다.

[0118]

표 6: 실시예 3 결정 입계 강화된 물질을 제조하는 데 사용되는 공정 용액 중 Al 및 Co 수준.

표 6

	Co (원자%)				
Al (원자%)	3	3.5	4	4.5	5
0	X	X	X	X	X
0.5	X	X	X	X	
1	X		X		
2	X				
4	X				

[0120]

Li-이온 코인 전지를 표 6에서와 같이 강화된 물질로 확립하고 실시예 1의 방법에 따라 사이클링하였다. 도 10은 0 원자% Al 결정-입계-강화 물질 및 0.5 원자% Al 결정-입계-강화 물질에 대한 사이클링 용량 페이드, 및 제형화된 Co 함량에 대한 이의 의존도를 예시한다. 다양한 물질의 용량은 제형 내 증가된 Co에 따라 저하되지만, 용량 페이드 속도는 크게 상이하지 않아서, 200 사이클에 걸쳐 4% 내지 6% 범위이고, 제형 중 0.5 원자% Al의 포함 또는 부재에 의해 실질적으로 영향을 받지 않는다. 그러나, 도 11은, 제형 중 Co 수준을 증가시키는 것은 임피던스 성장을 감소시키며, 제형화된 Co 수준이 3 원자%로부터 4 원자%까지 증가됨에 따라 200 사이클에서 4.2 V 임피던스 성장이 250%로부터 130%까지 저하되고, 용액 공정 제형 중 0.5 원자% Al의 추가 포함은 제형 중 모든 수준의 Co에서 임피던스 성장을 실질적으로 감소시킴을 나타내며, 용액 공정 제형 중 Co 수준이 3 원자%로부터 4.5 원자%까지 증가됨에 따라 200 사이클에서 임피던스 성장은 150%로부터 90%까지 하락한다. 도 12는, 용액 공정 제형에서 Al의 포함으로부터 상승작용 이점이 관찰됨을 추가로 도시하며, 임피던스는 Co 농도를 추가

로 증가함으로써만 수득될 수 있는 것보다 더 큰 양만큼 감소된다.

[0121] 도 13은 다양해진 Al 수준과 함께 3 원자% Co 용액 공정 제형으로부터의 캐소드 물질 결정 입계 강화된 전지에 대한 사이클링 용량 페이드(좌측) 및 임피던스 성장(우측)을 도시한다. 이 도면은, 제형화된 Al 수준을 증가시키는 것은 용량 페이드(모든 전지는 200 사이클에 걸쳐 6% 내지 8% 범위에서 페이드됨)에 유의한 영향을 미치지 않으면서 캐소드 물질의 용량을 저하시키지만, 제형화된 Al 수준을 0 원자%로부터 1 원자%까지 증가시키는 것은 200 사이클에서 4.2 V 임피던스 성장을 200%로부터 120%까지 감소시키는 한편, 훨씬 더 높은 Al 수준은 임피던스 성장을 약간 증가시킨다. 도 13에 플롯화된 임피던스 증가는 도 14에 요약되어 있으며, 이는 Al과 함께 공정 용액 중 3 원자% Co에 대해, 공정 용액의 제형화된 Al/Co의 원자%가 약 0.3 내지 0.4일때 최소 임피던스 성장이 수득됨을 나타낸다.

[0122] **실시예 4:** NCA 물질의 Al 및 Co 결정 입계 강화.

[0123] 유사한 전체 조성의 2개의 NCA 물질을 제조하였으며, 1개는 Co 및 Al 결정 입계 강화를 갖고 하나는 그렇지 않다. 각각의 경우, 하이드록사이드 전구체를 함께 배합하고, 최종 리튬화된 옥사이드가 형성되고 소결될 때까지 산소 분위기에서 연소함으로써 베이스 물질을 제조하였다.

[0124] 물질 1: 제1 조성물 내 총 M에 대해 추가의 4 원자% Co, 0.6 원자% Al을 갖는 결정 입계-강화된 제1 조성물 $\text{LiNi}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 를 갖는 NCA 베이스 물질.

[0125] 전구체 전이 금속 하이드록사이드를 이 목적에 사용하였다. 이는 전이 금속 4 원자% Co 및 3 원자% Al 및 나머지 Ni를 함유하였다. 51 g의 LiOH를 500 g의 Y-안정화된 지르코니아 ¼" 구체와 함께 플라스틱 병에 넣고 페인트 셰이커 상에서 45분 동안 진탕함으로써, 미분화된 LiON 분말을 제조하였다. 그 후에, 상기 미분화된 분말을, 190.15 g의 전이 금속 하이드록사이드 전구체를 함유하는 또 다른 플라스틱 병으로 옮기고, 이 두 분말을 페인트 셰이커 상에서 추가 10분 동안 병을 진탕시켜 배합하였다. 배합 후, 대략 240 g의 배합된 분말을 2개의 도가니로 분할하고, 우선 5°C/분에서 450°C까지 램핑시키고 이 온도에서 2시간 동안 담근 다음, 2°C/분에서 680°C까지 램핑시키고 6시간 동안 담구어서 산소 분위기에서 연소하였다. 이 가열 체계가 지났을 때, 화로를 130°C까지 냉각시키고, 분말을 제거한 다음 병 밑에 넣었다. 상기 병 밑은 ½" 드럼 매질(drum media)을 함유하였으며, 이를 사용하여 분말을 2분 동안 밀링하였다. 그 후에, 분말을 270 메쉬 체를 통해 체질하였다. 물질을 XRD에 의해 분석하였으며, 이는 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -유형 구조를 실증하였다.

[0126] 그 후에, 80 g 물, 9.5 g 코발트 니트레이트(LiMO_2 베이스 조성물 내 총 M에 대해 4 원자% Co), 1.9 g 알루미늄 니트레이트(LiMO_2 베이스 조성물 내 총 M에 대해 0.6 원자% Al), 2.7 g 리튬 니트레이트의 용액을 제조하고 60°C까지 가열함으로써 분말을 Co 및 Al로 코팅시켰다. 여기에 80 g의 이전에 제조된 분말을 첨가하였다. 슬러리를 25분 동안 교반시킨 후, 이를 분무 건조하여 슬러리로부터 물을 제거하고, 건조 분말을 제조하였다. 그 후에, 우선 5°C/분에서 450°C까지 램핑(ramping)시키고 이 온도에서 1시간 동안 담근 다음, 2°C/분에서 700°C까지 램핑시키고 2시간 동안 담구어서 이 분말을 공기 분위기에서 연소하였다. 그 후에, 화로를 130°C까지 냉각시키고, 분말을 화로부터 제거한 다음 270 메쉬 체를 통해 체질하였다. 도 15는 실시예 1에 기재된 바와 같이 Cu 코일 상에 코팅된 제조된 물질의 얇게 박절된 2차 입자의 STEM 현미경 사진을 도시한다. 도 15는 또한, 인접 1차 입자의 내부 결정 입계(GB) 및 벌크 영역의 3 EDS 포인트 분석에 대한 Al/Ni 및 Co/Ni 원자비 결과를 제공하며, 이는 결정 입계가 Co와 Al 둘 다로 강화됨을 나타낸다.

[0127] 물질 2: 균질한 제1 조성물 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.08}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 를 갖는 비교 NCA 베이스 물질

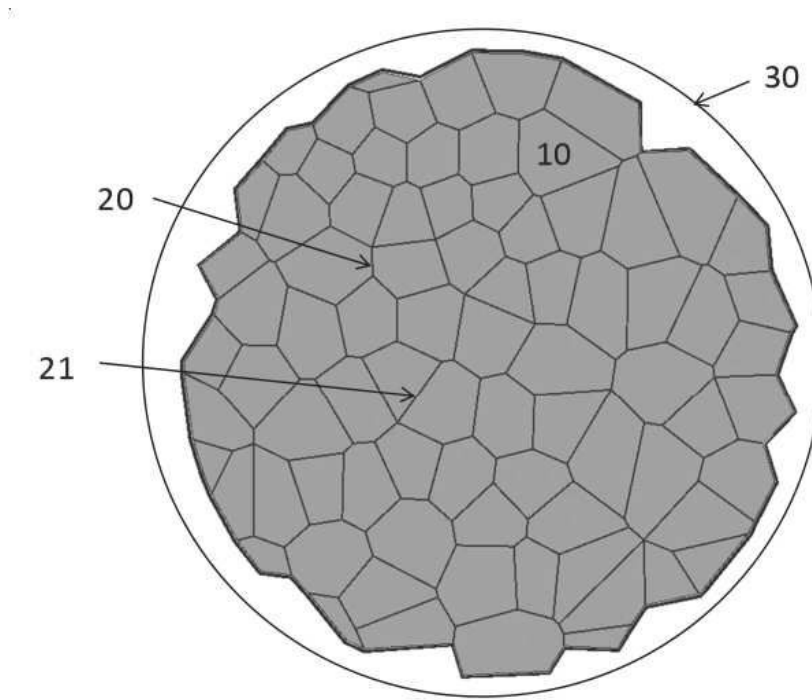
[0128] 전구체 전이 금속 하이드록사이드를 이 목적에 사용하였다. 이는 8 원자% Co 및 3 원자% Al 및 나머지 Ni를 함유하였다. 25.5 g의 LiOH를 500 g의 Y-안정화된 지르코니아 ¼" 구체와 함께 플라스틱 병에 넣고 페인트 셰이커 상에서 45분 동안 진탕함으로써, 미분화된 LiON 분말을 제조하였다. 그 후에, 상기 미분화된 분말을, 95.1 g의 전이 금속 하이드록사이드를 함유하는 또 다른 플라스틱 병으로 옮기고, 이 둘을 페인트 셰이커 상에서 추가 10분 동안 진탕시켜 배합하였다. 배합 후, 대략 120 g의 분말을 1개의 도가니에 넣고, 우선 5°C/분에서 450°C까지 램핑시키고 이 온도에서 2시간 동안 담근 다음, 2°C/분에서 680°C까지 램핑시키고 6시간 동안 담구어서 산소 분위기에서 연소하였다. 그 후에, 화로를 130°C까지 냉각시키고, 분말을 제거한 다음 병 밑에 넣었다. 상기 병 밑은 ½" 드럼 매질(drum media)을 함유하였으며, 이를 사용하여 분말을 2분 동안 밀링하였다. 그 후에, 분말을 270 메쉬 체를 통해 체질하였다. 물질을 XRD에 의해 분석하였으며, 이는 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -유형 구조를 실증하였다.

- [0129] 상기 캐소드 물질 1 및 2를 실시예 1에 기재된 바와 같이 코인 전지에서 조립하였다. 상기 전지를 45℃에서 1C/1C 사이클링하였으며, 10초 방전 DCR을 모든 사이클에 대해 100% 충전 상태(SOC)에서 그리고 20 사이클마다 50% SOC에서 측정하였다. 각각의 물질로 제된 2개의 전지 Li-이온 코인 전지에 대한 용량 페이드 및 임피던스 성장 결과를 각각 도 16 및 도 17에 제시한다. 2개 물질의 전체 조성은 거의 동등하였지만, 결정 입계-강화된 물질 #1은 결정 입계 중 벌크 결정자 사이에서 강화된 Co를 함유한 한편, 물질 #2는 이차 입자 전반에 걸쳐 균일하게 분포된 동등한 전체 양의 Co를 함유하였다. 물질 #1은 물질 #2보다 단지 약간 더 높은 전체 Al 함량을 가졌으나, 과량의 Al(물질 #2보다 약 16% 더 많은 Al)은 결정 입계에서 모두 농축되었다. 용량 페이드와 임피던스 성장 둘 다, 균일한 조성의 물질과 비교할 때 GBE 물질에 대해 훨씬 더 개선되었다. 도 16은, 결정 입계-강화된 물질 #1이 균질한 물질 #2보다 약간 더 높은 용량(약 1%)을 갖는 것 외에도, 물질 #2의 경우 >30% 페이드와 비교하여 200 사이클에서 단지 8%의 용량 페이드를 가졌음을 도시한다. 도 17은, 결정 입계-강화된 물질 #1을 갖는 전지가 200 사이클 후 완전 SOC (4.2V)에서 100% 임피던스 성장 및 50% SOC에서 30% 임피던스 성장을 가진 한편, 물질 #2를 갖는 전지가 200 사이클 후 완전 SOC에서 >800% 임피던스 성장 및 50% SOC에서 >200% 임피던스 성장을 가졌음을 도시한다.
- [0130] **실시예 5:** NCM 물질의 Al 및 Co 결정 입계 강화.
- [0131] 제1 조성 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 를 갖는 NCM 베이스 물질(NCM 811)을, 10 원자% Co 및 10 원자% Mn 및 나머지 Ni를 함유하는 공동-침전된 전구체 전이 금속 하이드록사이드로부터 제조하였다. 87.7 g의 LiOH를 500 g의 Y-안정화된 지르코니아 ¼" 구체와 함께 플라스틱 병에 넣고 페인트 셰이커 상에서 45분 동안 진탕함으로써, 미분화된 LiON 분말을 제조하였다. 그 후에, 상기 미분화된 분말을, 335.7 g의 전구체 전이 금속 하이드록사이드를 함유하는 또 다른 플라스틱 병으로 옮기고, 이 둘을 페인트 셰이커 상에서 추가 10분 동안 진탕시켜 배합하였다. 배합 후, 대략 440 g의 분말을 3개의 도가니에 분할하고, 우선 5℃/분에서 450℃까지 램핑시키고 이 온도에서 2시간 동안 담근 다음, 2℃/분에서 770℃까지 램핑시키고 770℃에서 10시간 동안 담구어서 산소 분위기에서 연소하였다. 그 후에, 화로를 130℃까지 냉각시키고, 분말을 제거한 다음 병 밑에 넣었다. 상기 병 밑은 ¾" 드럼 매질(drum media)을 함유하였으며, 이를 사용하여 분말을 2분 동안 밀링하였다. 그 후에, 분말을 270 메쉬 체를 통해 체질하였다.
- [0132] 그 후에, 분말을, 베이스(추가 처리 없음), 또는 200 g 물, 11.9 g 코발트 니트레이트 (베이스 조성물에 대해 2 원자% Co), 3.1 g 알루미늄 니트레이트 (0.4 원자% Al), 3.4 g 리튬 니트레이트의 용액을 제조하고 60℃까지 가열함으로써 Co 및 Al로 결정 입계 강화된 물질로 나누었다. 여기에 200 g의 이전에 제조된 리튬화된 전구체 분말을 첨가하였다. 슬러리를 10분 동안 교반시킨 다음, 분무 건조하여, 슬러리로부터 물을 제거하고 건조 분말을 제조하였다. 그 후에, 우선 5℃/분에서 450℃까지 램핑시키고 이 온도에서 1시간 동안 담근 다음, 2℃/분에서 770℃까지 램핑시키고 0.25시간 동안 담구어서 이 분말을 공기 분위기에서 연소하였다. 그 후에, 화로를 130℃까지 냉각시키고, 분말을 화로로부터 제거한 다음 270 메쉬 체를 통해 체질하였다. 합성된 캐소드 분말의 전체 조성은 $\text{LiNi}_{0.079}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.09}\text{Al}_{0.006}\text{O}_2$ 였다.
- [0133] 그 후에, 상기 베이스 및 결정 입계 강화된 NCM 물질을, 실시예 1 및 4에 기재된 방법에 의해 45℃에서 사이클링된 Li-이온 코인 전지에서 조립하였다. 각각의 물질로 제조된 2개 전지 Li-이온 코인 전지에 대한 용량 페이드 및 임피던스 성장 결과를 각각 도 18 및 도 19에 제시한다. 물질 둘 다 양호한 사이클링 안정성을 가졌으며 (도 18), 결정 입계-강화된 물질은 약간 덜 페이드되었으며(200 사이클 내에 약 4% 페이드 대 베이스 물질에 대해 약 5% 페이드), 다소 더 낮은 초기 용량을 가졌다. 그렇지만, 결정 입계 강화된 물질은 유사한 조성의 균질한 베이스 물질(도 19)보다 훨씬 더 낮은 임피던스 성장을 가졌으며, 베이스 물질에 대해 200 사이클 후 100% SOC에서 225% 임피던스 성장 및 50% SOC에서 70% 임피던스 성장과 비교하여, 200 사이클 후 100% SOC에서 45% 임피던스 성장 및 50% SOC에서 38% 임피던스 성장을 가졌다. 이들 결과는, 상대적으로 낮은 수준의 Al 및 Co를 갖는 결정 입계 강화가 NCM에 유익함을 실증한다.
- [0134] 본원에 나타내고 기재된 것들 외에도 다양한 변형들이 상기 설명의 분야의 당업자에게 명백할 것이다. 이러한 변형은 또한, 개시내용의 범위 내에 포함되고자 한다.
- [0135] 모든 시약들은 다르게 명시되지 않는 한, 당업계에 공지된 공급원들에 의해 취득 가능한 것으로 이해된다.
- [0136] 명세서에서 언급된 특허, 공개 및 출원들은 본 개시내용이 속한 당업계의 당업자의 수준을 가리킨다. 이들 특허, 공개 및 출원들은, 각각의 개별 특허, 공개 또는 출원이 원용에 의해 본 명세서에 구체적으로 및 개별적으로 포함되는 것과 동일한 범위로 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

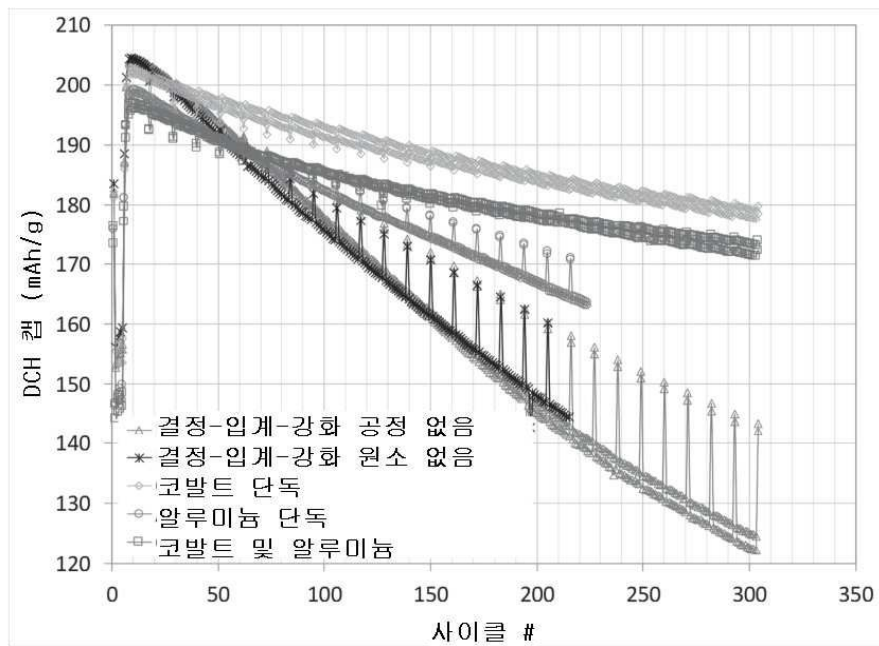
[0137] 상기 설명은 본 발명의 특정한 양태들을 예시하지만, 이의 실시에 제한을 두는 것으로 의미되지 않는다.

도면

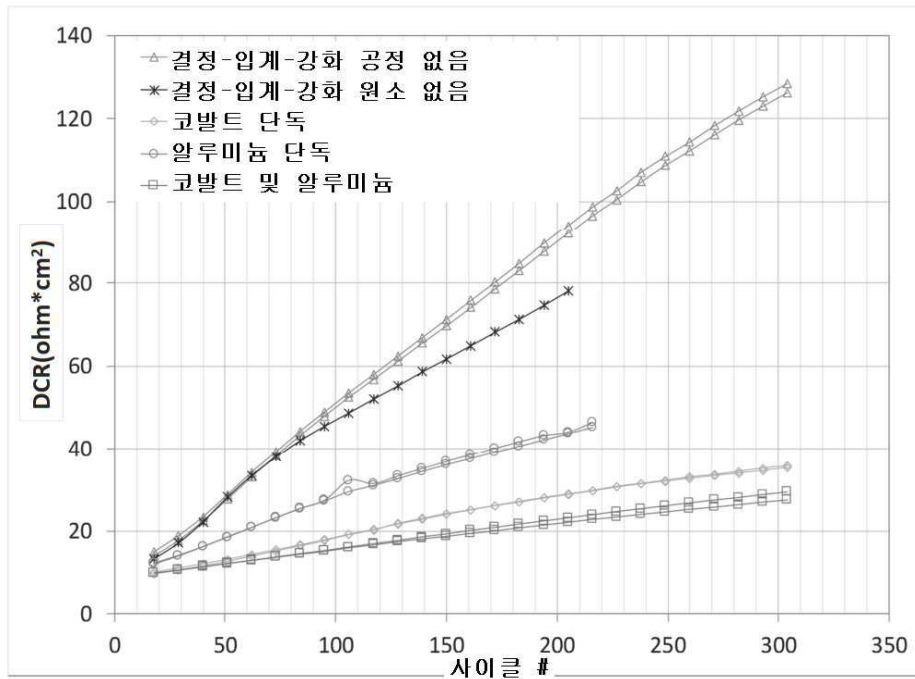
도면1



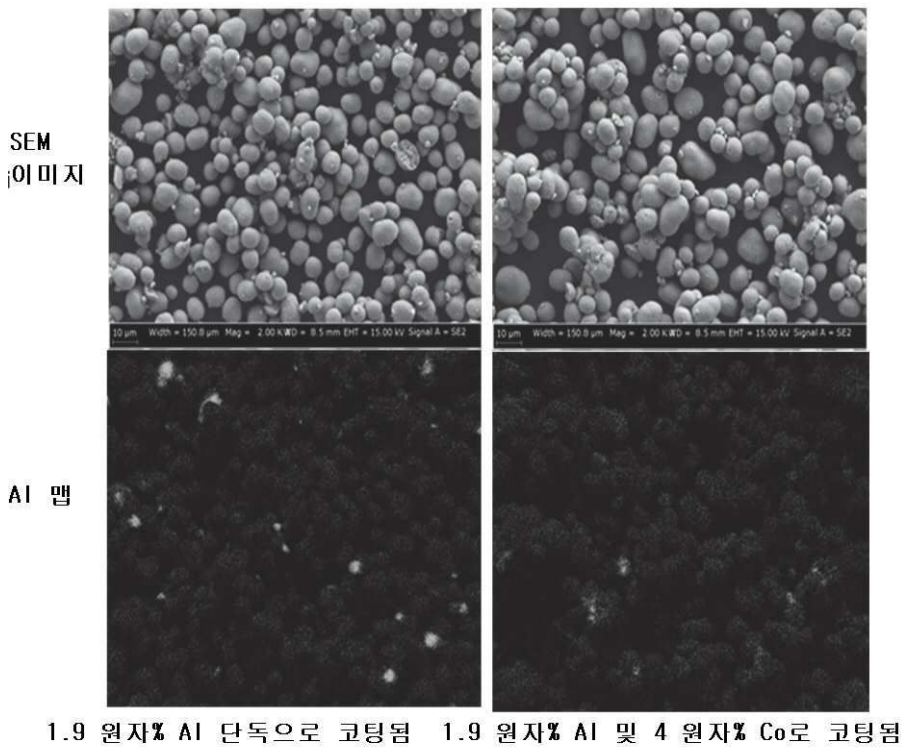
도면2



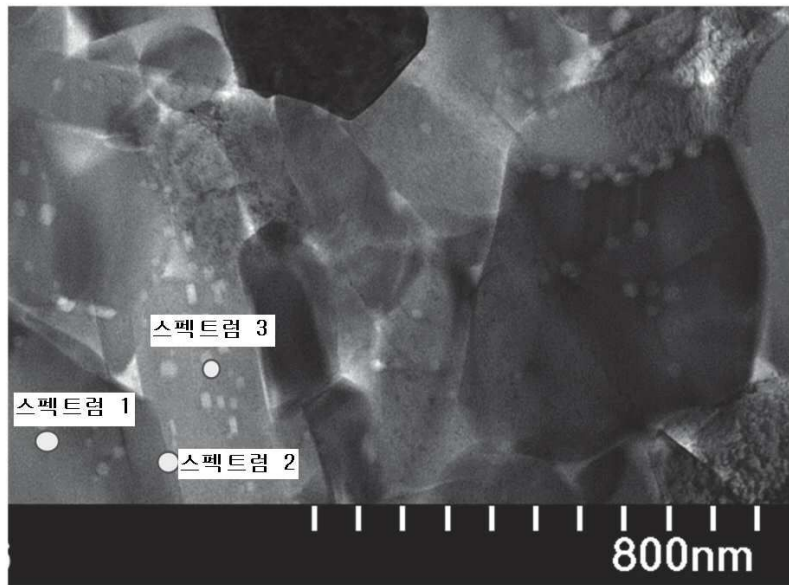
도면3



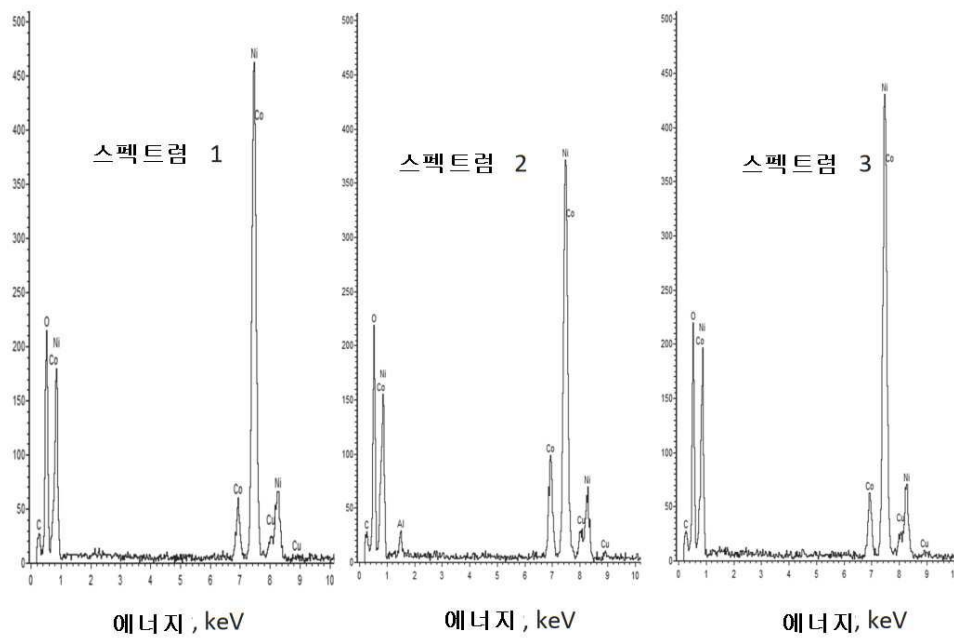
도면4



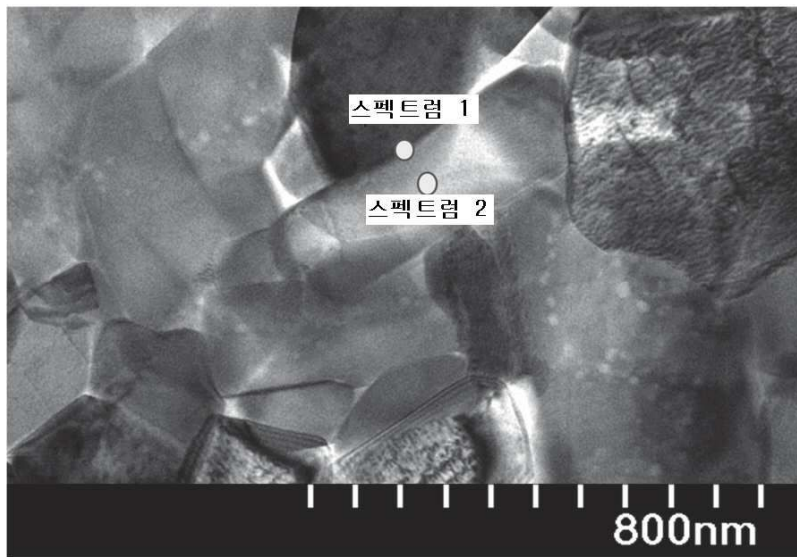
도면5



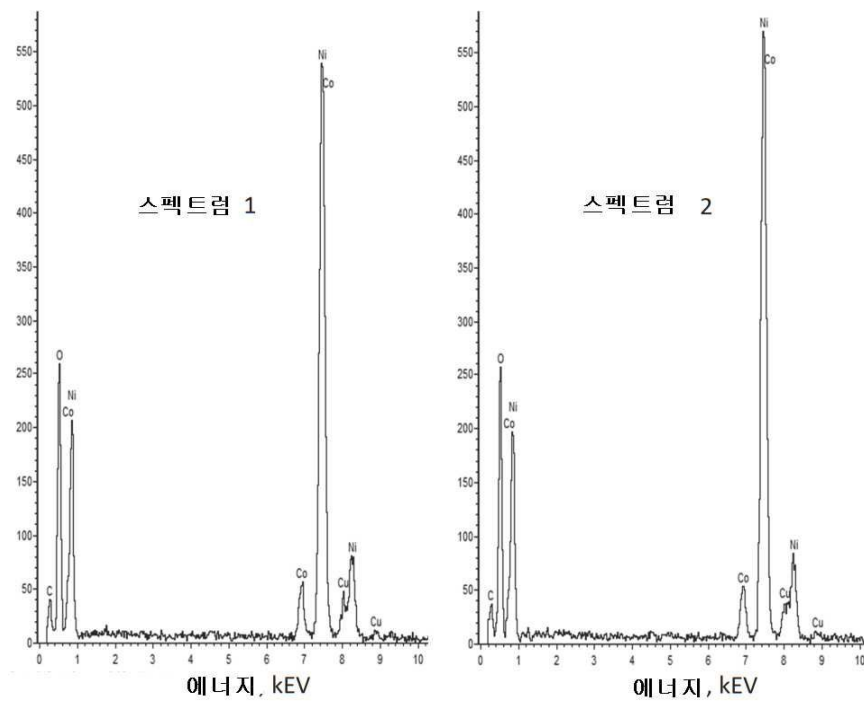
도면6



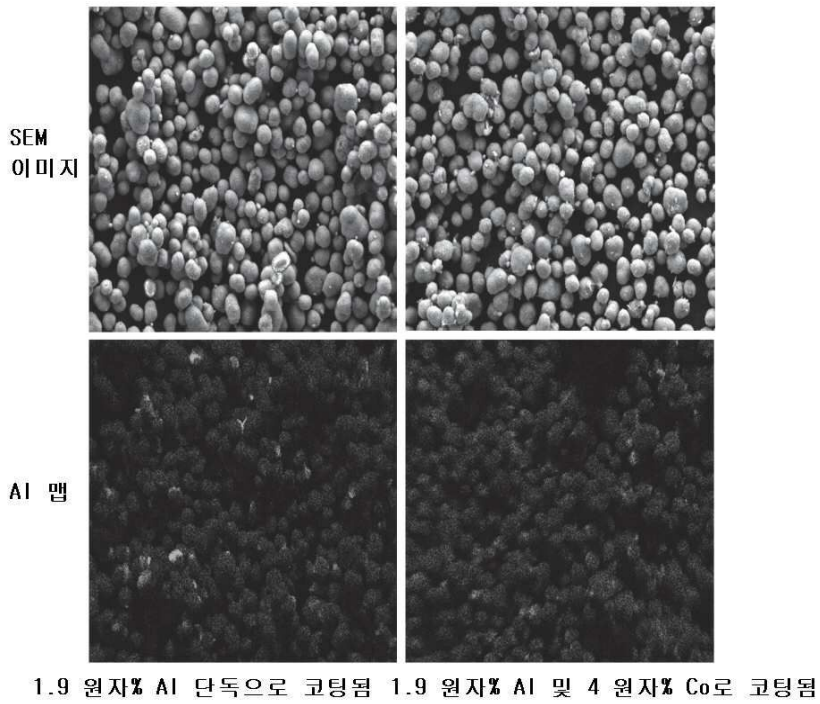
도면7



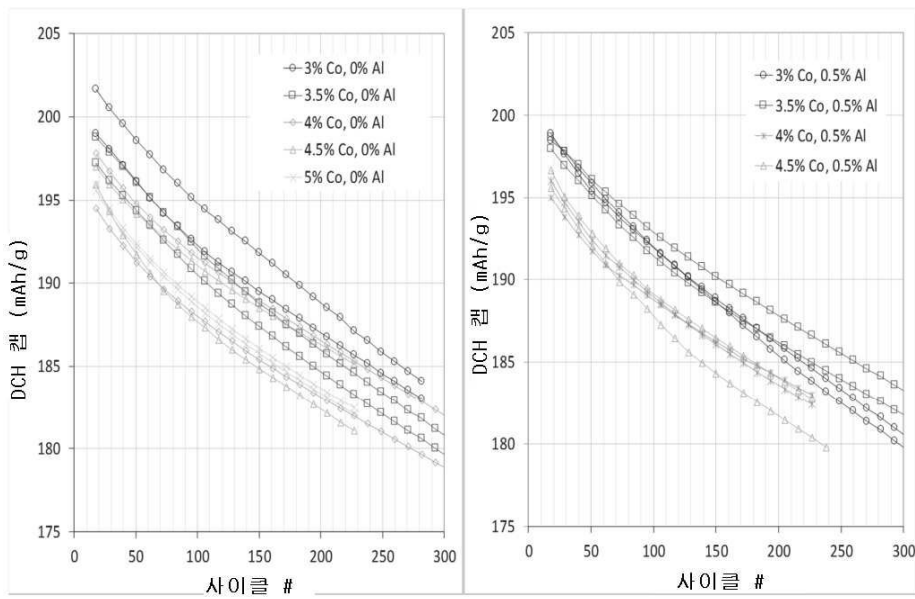
도면8



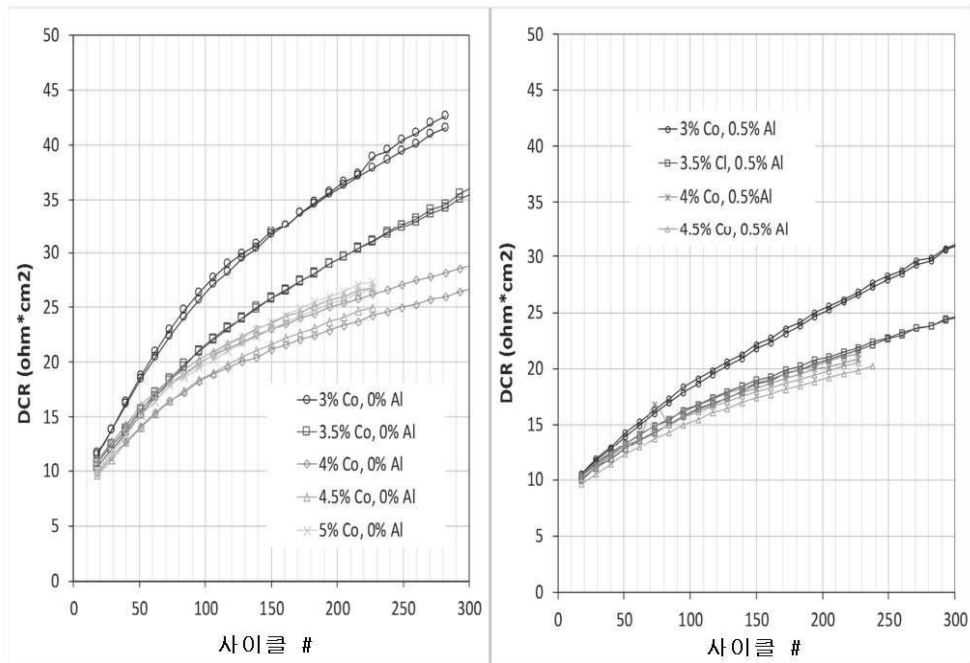
도면9



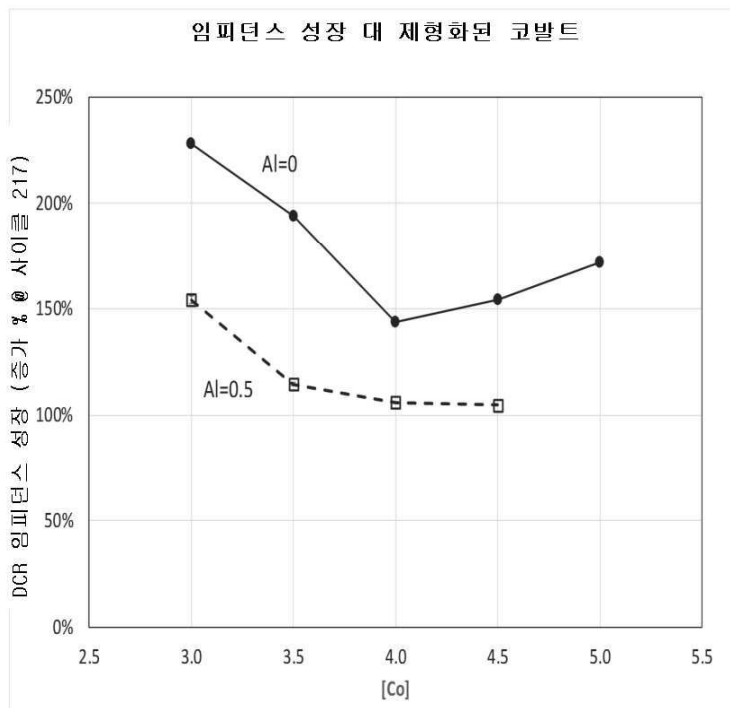
도면10



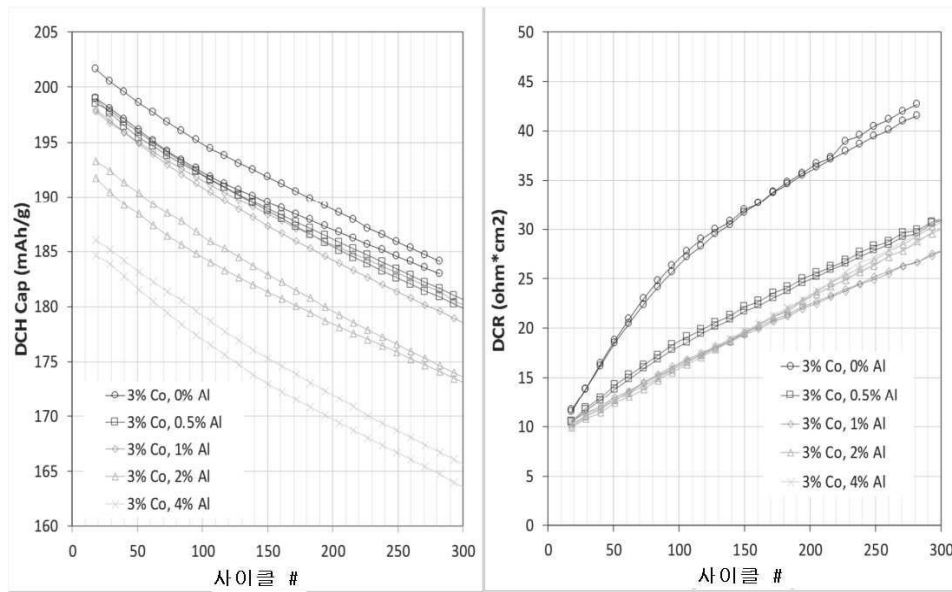
도면11



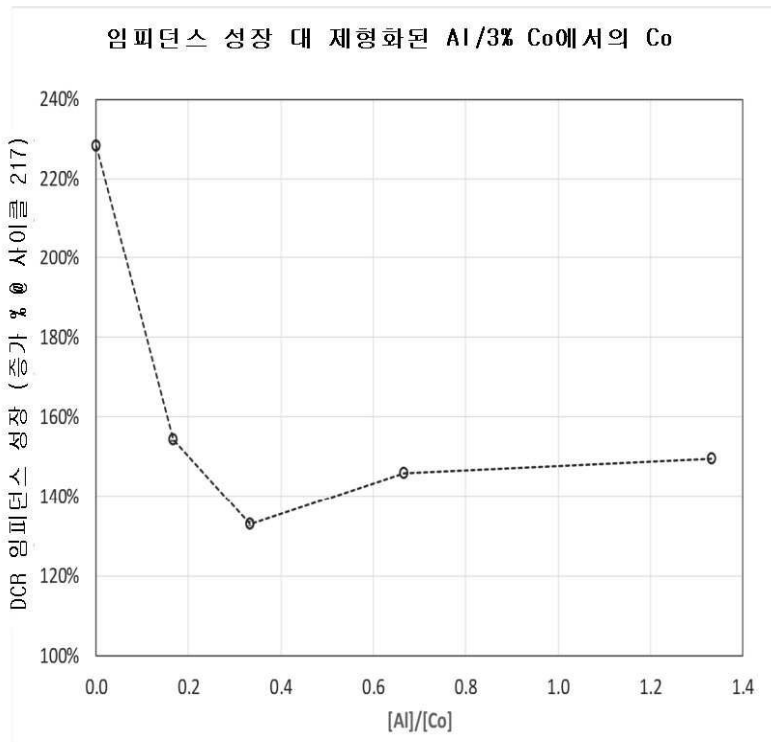
도면12



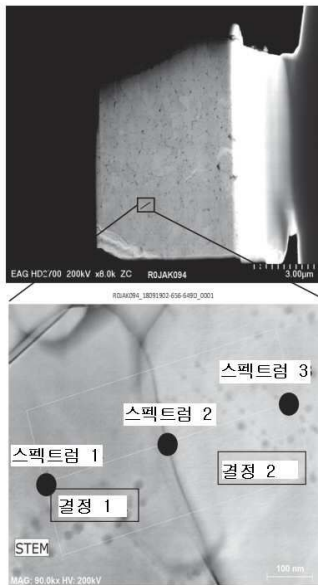
도면13



도면14

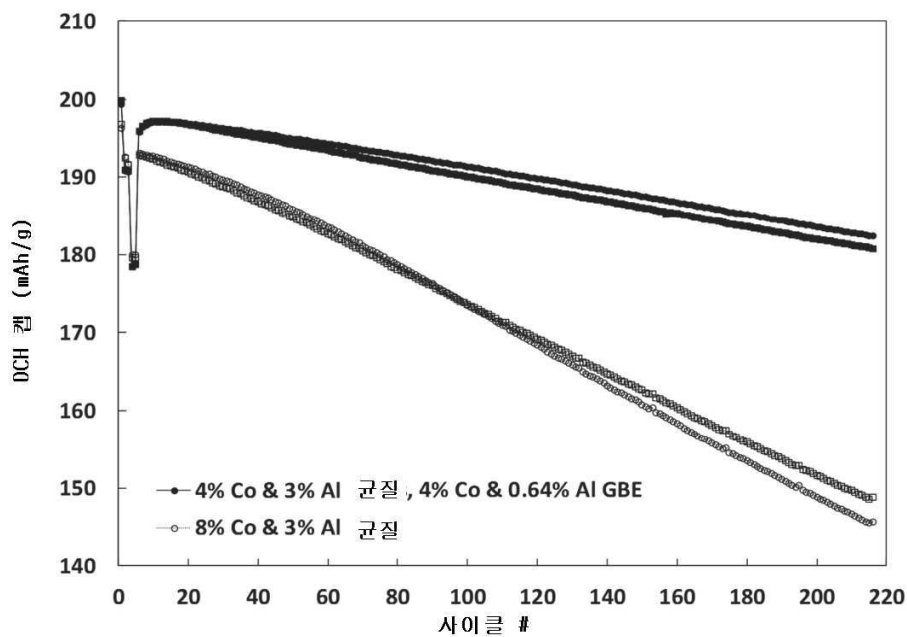


도면15

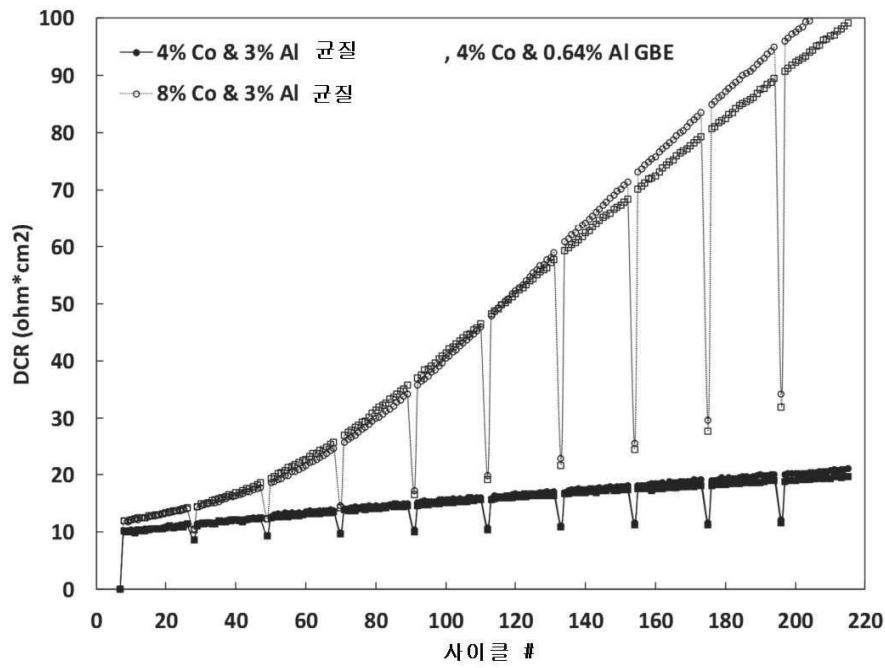


위치	Co/Ni	Al/Ni
스펙트럼 1(결정 1)	0.07	0.001
스펙트럼 2(결정 입계)	0.13	0.011
스펙트럼 3(결정 2)	0.06	0.003

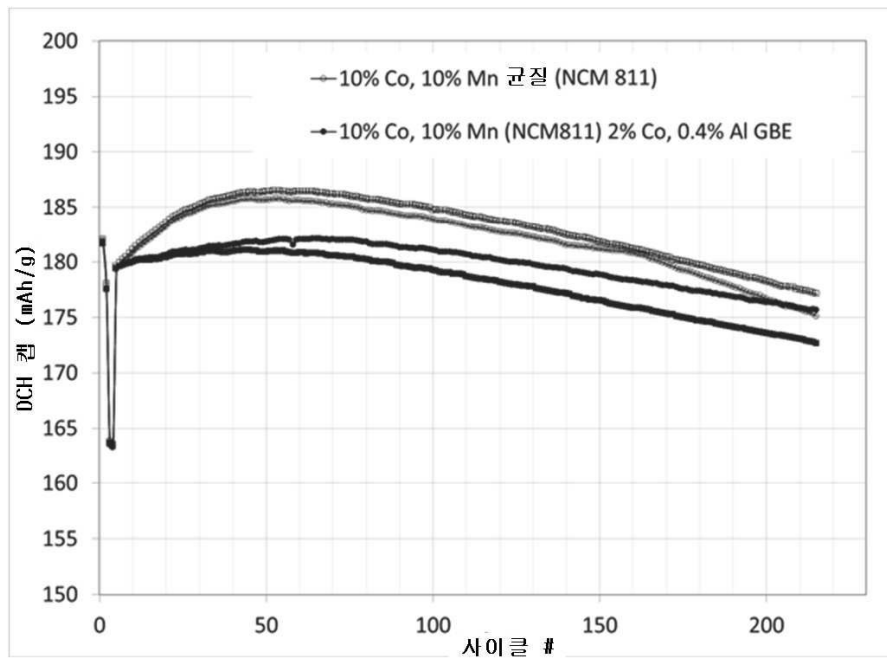
도면16



도면17



도면18



도면19

