



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0150775
(43) 공개일자 2024년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/131 (2010.01) C01G 33/00 (2006.01)
C01G 37/00 (2006.01) C01G 39/00 (2006.01)
C01G 41/00 (2006.01) C01G 49/00 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)
C01G 33/006 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7029810

(22) 출원일자(국제) 2023년02월10일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년09월04일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2023/050307

(87) 국제공개번호 WO 2023/152505

국제공개일자 2023년08월17일

(30) 우선권주장

2201720.6 2022년02월10일 영국(GB)

(71) 출원인

에키온 테크놀로지스 리미티드

영국 씨비22 3에프쥐 케임브리지 소스턴 웨스트
웨이 케임브리지 싸우쓰 9

(72) 발명자

기여리 해리

영국 씨비22 3에프쥐 케임브리지셔 케임브리지 소
스턴 웨스트 웨이 케임브리지 싸우쓰 유닛 9

엘 와타니 루브나

영국 씨비22 3에프쥐 케임브리지셔 케임브리지 소
스턴 웨스트 웨이 케임브리지 싸우쓰 유닛 9

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

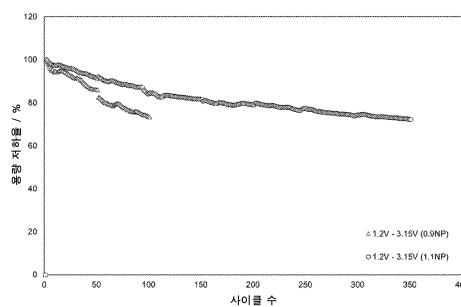
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 전기화학 셀

(57) 요약

본 발명은 애노드, 캐소드 및 애노드와 캐소드 사이에 배치된 전해질을 포함하는 리튬 이온 배터리와 같은 전기 화학 셀을 제공하며; 애노드는 활성 애노드 물질로서 니오븀을 포함한 산화물을 포함하며, 니오븀을 포함한 산화물의 결정 구조는 $M^{II}_2Nb_{34}O_{87}$, $M^{III}Nb_{11}O_{29}$, $M^{III}Nb_{49}O_{124}$, $M^{IV}Nb_{24}O_{62}$, $M^VNb_9O_{25}$, $M^VINb_{12}O_{33}$, $H-Nb_2O_5$ 또는 $N-Nb_2O_5$ 의 결정 구조에 대응되고; 셀은 본 명세서에서 정의된 바와 같이 N/P 비율 >1을 갖는다.

대표도



(52) CPC특허분류

C01G 37/006 (2013.01)

C01G 39/006 (2013.01)

C01G 41/006 (2013.01)

C01G 49/0063 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

바바르 프린스

영국 씨비22 3에프취 케임브리지셔 케임브리지 소
스턴 웨스트 웨이 케임브리지 싸우쓰 유닛 9

그롬브릿지 알렉산더

영국 씨비22 3에프취 케임브리지셔 케임브리지 소
스턴 웨스트 웨이 케임브리지 싸우쓰 유닛 9

명세서

청구범위

청구항 1

애노드, 캐소드 및 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 전해질을 포함하는 전기화학 셀로서;

상기 애노드는 활성 애노드 물질로서 니오븀을 포함한 산화물을 포함하며, 상기 니오븀을 포함한 산화물의 결정 구조는 $M^{II}_2Nb_{34}O_{87}$, $M^{III}Nb_{11}O_{29}$, $M^{III}Nb_{49}O_{124}$, $M^{IV}Nb_{24}O_{62}$, $M^VNb_9O_{25}$, $M^{VI}Nb_{12}O_{33}$, $H-Nb_2O_5$ 또는 $N-Nb_2O_5$ 의 결정 구조에 대응되고;

상기 셀은 N/P 비율 >1을 갖고, N/P는 다음과 같이 정의되며,

$$\frac{\text{면적 로딩량 (mgcm}^{-2}\text{)(애노드)} \times \text{활성 분율(중량 \%)(애노드)} \times \text{제1리튬화 용량(mAhg}^{-1}\text{)(애노드)}}{\text{면적 로딩량 (mgcm}^{-2}\text{)(캐소드)} \times \text{활성 분율(중량 \%)(캐소드)} \times \text{제1 탈리튬화 용량(mAhg}^{-1}\text{)(캐소드)}}$$

여기서,

면적 로딩량(mgcm⁻²)은 집전체를 고려하지 않은 전극 조성물의 건식 로딩량이고;

활성 분율(중량%)은 활성 물질인 상기 건식 전극 조성물의 백분율이고;

제1 리튬화/탈리튬화 용량(mAhg⁻¹)은 리튬 금속 상대 전극이 있는 등가 하프 셀에서 측정된 상기 애노드에 대한 제1 리튬화 사이클 동안 또는 상기 캐소드에 대한 제1 탈리튬화 사이클 동안 25 °C에서 C/10에서의 비용량인, 전기화학 셀.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 N/P 비율은 >1 내지 2, 또는 1.01 내지 1.5, 또는 1.05 내지 1.3인, 전기화학 셀.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물의 상기 결정 구조는 $M^{II}_2Nb_{34}O_{87}$, $M^{III}Nb_{11}O_{29}$, $M^VNb_9O_{25}$, 또는 $H-Nb_2O_5$ 의 결정 구조에 대응되거나; 또는 $M^{II}_2Nb_{34}O_{87}$, $M^{III}Nb_{11}O_{29}$, 또는 $H-Nb_2O_5$ 의 결정 구조에 대응되거나; 또는 $M^{II}_2Nb_{34}O_{87}$ 의 결정 구조에 대응되는, 전기화학 셀.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 상기 애노드 내 전체 활성 애노드 물질 중 적어도 10 중량%, 50 중량%, 또는 75 중량%를 형성하는, 전기화학 셀.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 애노드는 추가 활성 애노드 물질을 포함하고; 선택적으로는 상기 추가 활성 애노드 물질은 리튬 티타늄 산화물, 티타늄 니오븀 산화물, 니오븀을 포함한 서로 다른 산화물, 흑연, 경질 탄소, 연질 탄소, 실리콘, 이들의 도핑된 및/또는 탄소 코팅된 버전 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 전기화학 셀.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 상기 애노드 내 유일한 활성 애노드 물질인, 전기화학 셀.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 캐소드는 활성 캐소드 물질을 포함하며; 선택적으로는 상기 활성 캐소드 물질은 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 계열의 니켈 기반 층상 산화물 - 여기서 $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}$ (예컨대 NMC(리튬 니켈 망간 코발트 산화물), NCA(리튬 코발트 알루미늄 산화물) 및 LCO(리튬 코발트 산화물)임 -; 및 LNMO(리튬 니켈 망간 산화물)로부터 선택되는, 전기화학 셀.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $\text{M}_1\text{aM}_2\text{2-aM}_3\text{bNb}_{34-b}\text{O}_{87-c-d}\text{Q}_d$ 을 가지며,

M1 및 M2는 서로 다르고;

M1은 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

M2는 Zn 또는 Cu이고;

M3는 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

Q는 F, Cl, Br, I, N, S, Se 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

$0 \leq a < 1.0$ 이고; $0 \leq b \leq 3.4$ 이고; $-0.5 \leq c \leq 4.35$ 이고; $0 \leq d \leq 4.35$ 이고;

a, b, c 및 d 중 하나 이상은 0이 아니고;

a, b 및 d가 0일 때, c는 0보다 큰, 전기화학 셀.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $\text{M}_1\text{aZn}_{2-a}\text{M}_3\text{bNb}_{34-b}\text{O}_{87-c}$ 을 가지며,

M1은 Mg, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Al, Ge, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

M3는 Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

$0 < a < 1.0$ 이고; $0 < b \leq 3.4$ 이고; $-0.5 \leq c \leq 4.35$ 인, 전기화학 셀.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $\text{M}_1\text{aM}_2\text{2-aM}_3\text{bNb}_{34-b}\text{O}_{87-c}$ 을 가지며,

M1은 Cr, Al, Ge 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는 M1은 Cr이며;

M2는 Zn 또는 Cu이고, 바람직하게는 M2는 Zn이고;

M3는 Ti, Zr, Fe 및 이들의 혼합물로부터 선택되고 선택적으로는 Ti를 포함하며, 바람직하게는 M3는 Ti, Zr 및 이들의 혼합물로부터 선택되고 선택적으로는 Ti를 포함하며, 가장 바람직하게는 M3는 Ti이고;

$0 < a < 1.0$ 이고, 바람직하게는 $0.01 < a < 1.0$ 이며;

$0 < b \leq 1.5$ 이고, 바람직하게는 $0.01 < b < 1.0$ 이며;

$-0.5 \leq c \leq 4.35$ 이고, 바람직하게는 $-0.5 \leq c \leq 2$ 이고, 가장 바람직하게는 $c = 0$ 인, 전기화학 셀.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $\text{Cr}_a\text{Zn}_{2-a}\text{M}_3\text{bNb}_{34-b}\text{O}_{87-c}$ 를 가지며,

M3는 Ti, Zr 및 이들의 혼합물로부터 선택되고 선택적으로는 Ti를 포함하며, 바람직하게는 M3는 Ti이고;

$0.01 < a < 1.0$ 이고, 바람직하게는 $0.1 < a < 1.0$ 이며;

$0.01 < b < 1.0$ 이고, 바람직하게는 $0.1 < b < 1.0$ 이며;

$-0.5 \leq c \leq 2$ 이고, 바람직하게는 $c = 0$ 인, 전기화학 셀.

청구항 12

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $M_4A_{11-a}M_5Nb_{11-b}O_{29-c-d}Q_d$ 를 가지며,

M4는 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

M5는 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

Q는 F, Cl, Br, I, N, S, Se 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

$0 \leq a < 0.5$ 이고; $0 \leq b \leq 1$ 이고; $-0.5 \leq c \leq 1.45$ 이고; $0 \leq d \leq 1.45$ 이고;

a, b 및 d 중 하나 이상은 0이 아닌, 전기화학 셀.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $M_4Al_{1-a}Nb_{11}O_{29-c-d}Q_d$ 을 가지며,

M4는 Mg, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Ga, Si, Ge, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

Q는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

$0 < a < 0.5$ 이고; $0 \leq c \leq 1.45$ 이고; $0 \leq d \leq 1.45$ 인, 전기화학 셀.

청구항 14

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $M_6P_{x-a}M_7Nb_{9-b}O_{25-c-d}Q_d$ 을 가지며,

M6은 Na, K, Mg, Ca, Sr, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

M7은 Na, K, Mg, Ca, Sr, Y, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, P, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

Q는 F, Cl, Br, I, N, S, Se 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

$0 \leq a \leq 0.5$ 이고; $0 \leq b \leq 2$ 이고; $-0.5 \leq c \leq 1.25$ 이고; $0 \leq d \leq 5$ 이고; $1 \leq x \leq 2$ 이고;

a, b, c 및 d 중 하나 이상은 0이 아니고;

단, M6가 Nb로 구성되고 M7이 P로 구성되는 경우, c는 > 0 인, 전기화학 셀.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $M_6P_{1-a}M_7Nb_{9-b}O_{25-c-d}Q_d$ 을 가지며,

M6은 Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, B, Al, Ga, Ge, Bi, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

M7은 Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Ta, Ga, Ge 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

Q는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

$0 \leq a \leq 0.2$ 이고; $0 \leq b \leq 1$ 이고; $0 \leq c \leq 1.25$ 이고; $0 \leq d \leq 2.5$ 이고;

여기서 a와 b 중 적어도 하나는 > 0 인, 전기화학 셀.

청구항 16

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 $M_8M_9_{1-a}M_{10}Nb_{12-b}O_{33-c-d}Q_d$ 을 가지며,

M8 및 M9는 서로 다르고;

M8은 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

M9는 Mo 또는 W이고;

M10은 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

Q는 F, Cl, Br, I, N, S, Se 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

$0 \leq a < 0.5$ 이고; $0 \leq b \leq 2$ 이고; $-0.5 \leq c \leq 1.65$ 이고; $0 \leq d \leq 1.65$ 이고;

a, b, c 및 d 중 하나 이상은 0이 아니고;

a, b 및 d가 0일 때, c는 0보다 큰, 전기화학 셀.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $M_8M_9_{1-a}M_{10}Nb_{12-b}O_{33-c-d}Q_d$ 을 가지며,

M8 및 M9는 서로 다르고;

M8은 Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

M9는 Mo 또는 W이고;

M10은 Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

Q는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

$0 < a \leq 0.45$ 이고; $0 \leq b \leq 0.2$ 이고; $-0.25 \leq c \leq 1.65$ 이고; $0 \leq d \leq 0.8$ 인, 전기화학 셀.

청구항 18

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 니오븀을 포함한 산화물은 $H-Nb_2O_5$ 인, 전기화학 셀.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기화학 셀은 금속-이온 배터리이고; 선택적으로는 리튬 이온 또는 나트륨 이온 배터리인, 전기화학 셀.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 니오븀을 활성 애노드 물질로 포함하는 산화물을 포함하는 전기화학 셀에 관한 것이다. 이러한 셀은 리튬 이온이나 나트륨 이온 배터리와 같은 금속 이온 배터리로서 관심을 받고 있다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온(Li-ion) 배터리는 2030년까지 글로벌 시장이 2,000억 달러로 성장할 것으로 예상되는 일반적으로 사용되는 충전식 배터리 유형이다. 리튬 이온 배터리는 기술적 성능에 걸쳐 환경에 미치는 영향까지 다양한 요구를 갖는 전기 자동차를 위해 선택되는 기술로, 친환경 자동차 산업에 실행 가능한 경로를 제공한다.

[0003] 일반적인 리튬 이온 배터리는 직렬로 또는 병렬로 연결된 다수의 셀로 구성된다. 각 셀은 일반적으로 리튬 이온을 운송하도록 하는 액체(전해질이라고 함)에 침지된, 다공성의 전기 절연성 막(분리막이라고 함)으로 분리된, 애노드(음극성 전극(negative polarity electrode))과 캐소드(양극성 전극(positive polarity electrode))으로 구성된다.

[0004] 대부분의 시스템에서, 전극은 필요한 경우 전기 전도성 첨가제(예컨대 탄소) 및 고분자 바인더와 혼합된 활성

전극 물질(리튬 이온과 화학적으로 반응하여 제어된 방식으로 가역적으로 저장하고 방출할 수 있을 의미함)로 구성된다. 이러한 성분의 슬러리는 집전체(current collector)(일반적으로 구리 또는 알루미늄의 얇은 호일)에 박막으로 코팅되어, 건조 시 전극을 형성한다. 활성 애노드 물질과 활성 캐소드 물질은 광범위한 N/P 비율을 갖는 전기화학 셀로 제형화될 수 있다 - 이 비율은 제1 리튬화 시 활성 애노드 물질의 개별 하프 셀 용량과 제1 탈리튬화 시 활성 캐소드 물질의 개별 하프 셀 용량으로부터 계산된다. N/P는 적어도 셀 수명과 안정성에 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 그러나, 최적의 N/P 비율을 도출하는 것은 각 활성 물질의 특성에 따라 달라지는 복잡한 프로세스이다.

[0005] 알려진 리튬 이온 배터리 기술에서, 배터리 충전 시 흑연 애노드의 안전 한계는 고출력 전자 장치, 자동차 및 산업 분야에 적용하는 데 심각한 장애물이다. 최근 제안된 광범위한 잠재적 대안 중에서, 리튬 티타네이트(LTO)와 니오븀을 포함한 산화물은 고출력, 고속 충전 응용 분야를 위해 선택되는 활성 물질로서 흑연을 대체할 주요 경쟁자이다.

[0006] 니오븀을 포함한 산화물은 한동안 학술 문헌에 알려져 왔지만 최근에는 리튬 이온 셀에 사용하는 데 관심을 얻게 되었다. 예를 들어, 제 W02021/074593호, 제 W02021/074594호, 제 W02021/245411호 및 제 W02021/245410호는 활성 애노드 물질로 사용하기에 좋은 특성을 갖는 것으로 밝혀진 니오븀을 포함하는 다양한 치환 및/또는 산소 결핍 산화물을 개시한다. 그러나, 시장에서 이러한 유망한 활성 애노드 물질의 활용을 돕기 위해 니오븀을 포함한 산화물을 활용하는 전기화학 셀을 최적화해야 할 필요성이 여전히 남아 있다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0007] 제1 양태에서, 본 발명은 애노드, 캐소드 및 애노드와 캐소드 사이에 배치된 전해질을 포함하는 전기화학 셀을 제공하며;

[0008] 상기 애노드는 활성 애노드 물질로서 니오븀을 포함한 산화물을 포함하며, 상기 니오븀을 포함한 산화물의 결정 구조는 $M^{II}_2Nb_{34}O_{87}$, $M^{III}Nb_{11}O_{29}$, $M^{III}Nb_{49}O_{124}$, $M^{IV}Nb_{24}O_{62}$, $M^VNb_9O_{25}$, $M^V Nb_{12}O_{33}$, $H-Nb_2O_5$ 또는 $N-Nb_2O_5$ 의 결정 구조에 대응되고;

[0009] 상기 셀은 N/P 비율 >1을 갖고, N/P는 다음과 같이 정의되며,

$$\frac{\text{면적 로딩량 (mgcm}^{-2}\text{)(애노드)} \times \text{활성 분율(중량\%)(애노드)} \times \text{제1 리튬화 용량(mAhg}^{-1}\text{)(애노드)}}{\text{면적 로딩량 (mgcm}^{-2}\text{)(캐소드)} \times \text{활성 분율(중량\%)(캐소드)} \times \text{제1 탈리튬화 용량(mAhg}^{-1}\text{)(캐소드)}}$$

[0011] 여기서:

[0012] 면적 로딩량(mgcm⁻²)은 집전체를 고려하지 않은 전극 조성물의 건식 로딩량이고;

[0013] 활성 분율(중량%)은 활성 물질인 상기 건식 전극 조성물의 백분율이고;

[0014] 제1 리튬화/탈리튬화 용량(mAhg⁻¹)은 리튬 금속 상대 전극이 있는 등가 하프 셀에서 측정된 애노드에 대한 제1 리튬화 사이클 동안 또는 캐소드에 대한 제1 탈리튬화 사이클 동안 25 °C에서 C/10에서의 비용량(specific capacity)이다.

[0015] 발명자들은 예들에 의해 보여지는 바와 같이, 지정된 활성 애노드 물질을 포함하는 전기화학 셀의 경우 N/P > 1을 갖는 것이 N/P < 1에 비해 놀라운 정도로 향상된 안정성과 수명을 제공한다는 것을 발견했다. 이러한 방식으로 셀을 설계하면 사용 가능한 캐소드 용량을 최대한 활용할 수 있으며, 이를 통해 전체 셀 전압 제한을 제어하여 활성 캐소드 물질 전위(즉, 전체 셀 동작 동안의 국부 전압)가 바람직하지 않게 증가하는 것을 방지할 수 있다는 이론이 있다. 캐소드 전압이 증가하면 활성 물질의 리튬화가 과도하게 이루어져 물질이 분해될 수 있으며, 사용 중인 전해질의 안정성 한계를 초과하여 캐소드 물질의 표면에서 추가적인 전해질 분해 반응이 일어날 수 있다. 게다가, N/P > 1로 셀을 설계하면 전해질과 지정된 종류의 활성 애노드 물질 사이의 낮은 전압에서 발생할 수 있는 부작용을 최소화하여 수명과 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 여겨진다.

[0016] 바람직하게는 전기화학 셀은 리튬 이온 또는 나트륨 이온 배터리와 같은 금속 이온 배터리이고; 가장 바람직하게는 리튬 이온 배터리이다.

도면의 간단한 설명

[0017]

도 1은 예 1에 대한 1C/1C 사이클 수의 함수에 따른 용량 저하율을 도시한다.
 도 2는 예1에 대한 사이클 수의 함수에 따른 DCIR 성장률을 도시한다.
 도 3은 예 1에 대한 사이클 수의 함수에 따른 레퍼런스 용량 저하율을 도시한다.
 도 4는 예 1에 대한 1차 사이클 형성 데이터를 도시한다.
 도 5는 예 1에 대한 10C 충전 속도 테스트를 도시한다.
 도 6은 예 1에 대한 10C 방전 속도 테스트를 도시한다.
 도 7은 예 2에 대한 1차 사이클 형성 데이터를 도시한다.
 도 8은 예 2에 대한 10C 충전 속도 테스트를 도시한다.
 도 9는 예 2에 대한 10C 방전 속도 테스트를 도시한다.
 도 10은 예 3에 대한 1차 사이클 형성 데이터를 도시한다.
 도 11은 예 3에 대한 10C 충전 속도 테스트를 도시한다.
 도 12는 예 3에 대한 10C 방전 속도 테스트를 도시한다.
 도 13은 예 4에 대한 1차 사이클 형성 데이터를 도시한다.
 도 14는 예 4에 대한 10C 충전 속도 테스트를 도시한다.
 도 15는 예 4에 대한 10C 방전 속도 테스트를 도시한다.
 도 16a는 샘플 E1 내지 E4의 분말 XRD를 도시한다.
 도 16b는 샘플 E5 내지 E12의 분말 XRD를 도시한다.
 도 17a는 샘플 F1 내지 F4의 분말 XRD를 도시한다.
 도 17b는 샘플 F5 내지 F9의 분말 XRD를 도시한다.
 도 18a는 샘플 G1 내지 G9의 분말 XRD를 도시한다.
 도 18b는 샘플 G10 내지 G17의 분말 XRD를 도시한다.
 도 19a는 샘플 H1, H2, H5, H10, H13, H14 및 H17의 분말 XRD를 도시한다.
 도 19b는 샘플 H2, H13, H15, H16 및 H17의 공초점 라만 스펙트럼을 도시한다. 스펙트럼을 수집하기 위해, 호리바 엑스플로라 플러스 라만(Horiba Xplora Plus Raman) 현미경에서 532 nm의 레이저 여기, 10%의 감쇠 및 50배의 배율이 사용되었고, 샘플을 10 MPa 압력에서 펠릿으로 가압하여 유리 슬라이드 위에 놓았다. 스펙트럼은 스캔당 평균 15초의 획득 시간, 3번의 반복 및 0 내지 2500 cm^{-1} 의 스펙트럼 범위에서 3개의 서로 다른 샘플 위치로 기록되었다.
 도 20a는 샘플 I1, I2, I4, I5, I8, I9, I10, I11 및 I12의 분말 XRD를 도시한다.
 도 20b는 샘플 I6 및 I7의 분말 XRD를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018]

N/P는 다음과 같이 정의된다:

[0019]

$$\frac{\text{면적 로딩}(\text{mgcm}^{-2})(\text{애노드}) \times \text{활성 분율}(\text{중량}\%)(\text{애노드}) \times \text{제1리튬화 용량}(\text{mAhg}^{-1})(\text{애노드})}{\text{면적 로딩}(\text{mgcm}^{-2})(\text{캐소드}) \times \text{활성 분율}(\text{중량}\%)(\text{캐소드}) \times \text{제1 탈리튬화 용량}(\text{mAhg}^{-1})(\text{캐소드})}$$

[0020]

면적 로딩량(mgcm^{-2})은, 집전체를 고려하지 않는, 예를 들어 예에 사용된 알루미늄 포일을 고려하지 않는, 전극 조성물의 건식 로딩량이다.

- [0021] 활성 분율(중량%)은 활성 물질인 건식 전극 조성물의 백분율로, 예를 들어 예에서 사용된 캐소드에서 91 중량% NMC622이다.
- [0022] 제1 리튬화/탈리튬화 용량(mAhg^{-1})은 리튬 금속 상대 전극이 있는 등가 하프 셀에서 측정된 애노드에 대한 제1 리튬화 사이클 동안 또는 캐소드에 대한 제1 탈리튬화 사이클 동안 25 °C에서 C/10에서의 비용량이다. 등가 하프 셀은 전체 셀과 동일한 면적 로딩량 및 활성 분율로 증착된 동일한 전극 조성물을 활용하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0023] 셀 충전 속도는 일반적으로 "C-속도(C-rate)"로 표현된다. 1C 충전 속도는 셀이 1시간 안에 완전히 충전되도록 하는 충전 전류를 의미하고, 10C 충전은 배터리가 1/10시간(6분) 안에 완전히 충전됨을 의미한다. C-속도는 적절한 전압 한계 내에서 셀의 가역 용량으로 정의될 수 있는데, 예를 들어, 1.2 내지 3.15V의 전압 한계 내에서 1.0 mAh cm^{-2} 용량을 나타내는 셀의 경우, 1C-속도는 1.0 mA cm^{-2} 의 인가된 전류 밀도에 해당한다.
- [0024] 제1 리튬화/탈리튬화 용량은 등가 하프 셀에서 측정된다. 애노드의 경우, 25 °C에서 제1 정전류 C/10 리튬화(방전, 음전류) 용량(Li/Li+ 대비)이 측정된다. 캐소드의 경우, 25 °C에서 제1 정전류 C/10 탈리튬화(충전, 양전류) 용량(Li/Li+ 대비)이 측정된다.
- [0025] N/P는 1보다 크며, 예를 들어 ≥ 1.01 이다. N/P는 $>1-2$, 또는 1.01-1.5, 또는 바람직하게는 1.05-1.3의 범위에 있을 수 있다.
- [0026] 활성 애노드 물질과 활성 캐소드 물질은 금속 이온, 바람직하게는 리튬 이온 활용과 화학 반응하여 이를 제어된 방식으로 가역적으로 저장하고 방출할 수 있다. 니오븀을 포함한 산화물은 리튬 대비 높은 산화환원 전압이 $>0.8\text{V}$ 이므로, 배터리 셀을 빠르게 충전하는 데 중요한, 안전하고 긴 수명 동작을 가능하게 한다. 게다가, 니오븀 양이온은 원자당 두 번의 산화환원 반응을 일으킬 수 있어, 예를 들어 LT0 보다 이론 용량이 더 높다. 니오븀과 적어도 하나의 다른 양이온을 포함하는 산화물은 혼합 니오븀 산화물로 지칭될 수 있다.
- [0027] 본 발명에 활용된 니오븀을 포함한 산화물의 결정 구조는 와드슬레이-로스(Wadsley-Roth) 결정 구조로 분류될 수 있다. 이들은 단순화된 화학식 MO_{3-x} 을 갖는, 결정학적 전단(crystallographic shear)을 포함하는 $\text{MO}_3(\text{ReO}_3)$ 결정 구조의 결정학적 오프 화학양론(off-stoichiometry)으로 간주된다. 그 결과, 이러한 구조는 일반적으로 $[\text{MO}_6]$ 팔면체 서브유닛을 포함한다. 이러한 구조를 가진 물질은 예를 들어 리튬 이온 배터리에 활성 전극 물질로 사용하기에 유리한 특성을 갖는 것으로 여겨진다. 예를 들어, 이러한 물질의 개방 터널형 MO_3 결정 구조는 이들 을 리튬 이온 저장을 위한 높은 용량과 높은 속도의 삽입(intercalation)/탈리(de-intercalation)를 갖는 데 이상적인 후보가 되도록 한다.
- [0028] 물질의 결정 구조는 널리 알려진 바와 같이, X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴의 분석에 의해 결정될 수 있다. 예를 들어, 주어진 물질로부터 획득된 XRD 패턴은 알려진 XRD 패턴과 비교되어 결정 구조를 예를 들어, ICDD 결정학 데이터베이스와 같은 공개 데이터베이스를 통해 확인할 수 있다. 리트벨트(Rietveld) 분석과 폴리(Pawley) 분석도 물질의 결정 구조, 특히 단위 셀 파라미터를 결정하는 데 사용될 수 있다. 따라서, 니오븀을 포함한 산화물은 X선 회절에 의해 결정된 바와 같이, 지정된 결정 구조에 대응되는 결정 구조를 가질 수 있다. '대응된다(corresponds)'라는 용어는 X선 회절 패턴의 피크가 결정 구조에 대한 레퍼런스 패턴의 X선 회절 패턴 에서 대응되는 피크로부터 최대 0.5도 시프트(바람직하게는 최대 0.25도, 보다 바람직하게는 최대 0.1도 시프트)될 수 있음을 반영하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0029] 본 발명에 활용된 결정 구조에 대한 레퍼런스 패턴은,
- [0030] $\text{M}^{\text{II}}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$: 예를 들어, $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$, ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 28-1478
- [0031] $\text{M}^{\text{III}}\text{Nb}_{11}\text{O}_{29}$: 예를 들어, $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$, ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 22-009
- [0032] $\text{M}^{\text{III}}\text{Nb}_{49}\text{O}_{124}$: 예를 들어, $\text{FeNb}_{49}\text{O}_{124}$, ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 22-0351
- [0033] $\text{M}^{\text{IV}}\text{Nb}_{24}\text{O}_{62}$: 예를 들어, $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$, ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 01-072-1655

- [0034] $M^V Nb_9 O_{25}$: 예를 들어, $P Nb_9 O_{25}$, ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 81-1304
- [0035] $M^{VI} Nb_{12} O_{33}$: 예를 들어, $W Nb_{12} O_{33}$, ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 73-1322
- [0036] $H-Nb_2 O_5$: ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 37-1468
- [0037] $N-Nb_2 O_5$: Andersson, S., Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie 1967 Vol. 351; 발행 1-2; 소량의 LiF 존재 시 제조된 $N-Nb_2 O_5$ 의 결정 구조
- [0038] 니오븀을 포함한 산화물의 결정 구조는 선택적으로 $M^{II} Nb_{34} O_{87}$, $M^{III} Nb_{11} O_{29}$, $M^V Nb_9 O_{25}$ 또는 $H-Nb_2 O_5$ 에 대응되거나; 또는 $M^{II} Nb_{34} O_{87}$, $M^{III} Nb_{11} O_{29}$ 또는 $H-Nb_2 O_5$ 의 결정 구조에 대응된다. 가장 바람직하게는 니오븀을 포함한 산화물의 결정 구조는 $M^{II} Nb_{34} O_{87}$ 의 결정 구조, 예를 들어 $Zn Nb_{34} O_{87}$ 의 결정 구조에 대응된다.
- [0039] 니오븀을 포함한 산화물은 바람직하게는 입자 형태이다. 니오븀을 포함한 산화물은 0.1 내지 100 μm , 또는 0.5 내지 50 μm , 또는 1 내지 20 μm 범위의 D_{50} 입자 직경을 가질 수 있다. 이러한 입자 크기는 전극으로 가공하고 제작하기 쉽기 때문에 유리하다. 더욱이, 이러한 입자 크기는 나노 크기의 입자를 제공하기 위해 복잡하고/하거나 값비싼 방법을 사용할 필요성을 방지한다. 나노 크기의 입자(예를 들어, D_{50} 입자 직경이 100 nm 이하인 입자)는 일반적으로 합성하기가 더 복잡하고 추가적인 안전 고려사항을 필요로 한다.
- [0040] 니오븀을 포함한 산화물은 적어도 0.05 μm , 또는 적어도 0.1 μm , 또는 적어도 0.5 μm , 또는 적어도 1 μm 의 D_{10} 입자 직경을 가질 수 있다. D_{10} 입자 직경을 이러한 범위 내로 유지함으로써, Li 이온 셀에서 기생 반응의 가능성은 표면적이 감소하여 줄어든 전극 슬러리에서 바인더를 적게 사용하여 가공이 더 쉬워진다.
- [0041] 니오븀을 포함한 산화물은 D_{90} 입자 직경이 200 μm 이하, 100 μm 이하, 50 μm 이하, 또는 20 μm 이하일 수 있다. D_{90} 입자 직경을 이러한 범위 내에서 유지함으로써, 큰 입자 크기를 갖는 입자 크기 분포의 비율이 최소화되어, 물질을 균질 전극으로 제조하기가 더 쉬워진다.
- [0042] "입자 직경"이란 용어는 등가 구 직경(esd), 즉 주어진 입자와 동일한 부피를 갖는 구의 직경을 의미하며, 여기서 입자 부피는 임의의 입자 내 기공의 부피를 포함하는 것으로 이해된다. " D_n " 및 " D_n 입자 직경"이라는 용어는 입자 모집단의 부피 기준 n%가 발견되는 이하의 직경을 지칭하며, 즉, " D_{50} " 및 " D_{50} 입자 직경"이라는 용어는 입자 모집단의 부피 기준 50%가 발견되는 이하의 부피 기반 중위 입자 직경을 지칭한다. 물질이 2차 입자로 응집된 1차 결정립을 포함하는 경우, 입자 직경은 2차 입자의 직경을 지칭한다는 것이 이해될 것이다. 입자 직경은 레이저 회절에 의해 결정될 수 있다. 입자 직경은 예를 들어 미 이론(Mie theory)을 사용하여, ISO 13320:2009에 따라 결정될 수 있다.
- [0043] 니오븀을 포함한 산화물은 0.1 내지 100 m^2/g , 또는 0.2 내지 50 m^2/g , 또는 0.5 내지 20 m^2/g 범위의 BET 표면적을 가질 수 있다. 일반적으로, 니오븀을 포함한 산화물과 전해질의 반응을 최소화, 예를 들어 물질을 포함하는 전극의 제1 충전-방전 사이클 동안 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase; SEI) 층의 형성을 최소화하기 위해 낮은 BET 표면적이 바람직하다. 그러나, 너무 낮은 BET 표면적은 주변 전해질에 있는 금속 이온이 니오븀을 포함한 산화물 벌크에 접근할 수 없어 충전 속도와 용량이 허용할 수 없을 정도로 낮아지게 한다.
- [0044] "BET 표면적"이라는 용어는 브루нау어-에멧-텔러(Brunauer-Emmett-Teller) 이론을 사용하여, 고체 표면에서 가스 분자의 물리적 흡착을 측정하여 계산된 단위 질량당 표면적을 지칭한다. 예를 들어, BET 표면적은 ISO 9277:2010에 따라 결정될 수 있다.
- [0045] 니오븀을 포함한 산화물은 예를 들어 표면 전자 전도도를 향상시키고/시키거나 전해질과의 반응을 방지하기 위해 탄소로 코팅될 수 있다.
- [0046] 니오븀을 포함한 산화물은 보호 코팅을 가질 수 있으며; 선택적으로는 보호 코팅은 니오븀 산화물, 알루미늄 산화물, 지르코늄 산화물, 유기 또는 무기 불화물, 유기 또는 무기 인산염, 티타늄 산화물, 이들의 리튬화 버전 및 이들의 혼합물을 포함한다.

- [0047] 애노드와 캐소드는 일반적으로 집전체와 전기적으로 접촉하는 전극 조성물(즉, 애노드 조성물 또는 캐소드 조성물)의 형태이다. 집전체는 일반적으로 금속 호일, 예를 들어 구리나 알루미늄 호일이다.
- [0048] 선택적으로, 니오븀을 포함한 산화물은 애노드 내 전체 활성 애노드 물질 중 적어도 5 중량%, 10 중량%, 50 중량%, 또는 75 중량%를 형성한다. 니오븀을 포함한 산화물은 애노드에서 유일한 활성 애노드 물질을 형성할 수 있다.
- [0049] 전극 조성물은 바인더, 전도성 첨가제, 서로 다른 활성 전극 물질 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 다른 성분을 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 하나의 애노드 조성물은 애노드 조성물의 총 건식 중량을 기반으로 니오븀을 포함한 약 92 중량%의 산화물, 약 5 중량%의 전도성 첨가제(예를 들어, 카본 블랙) 및 약 3 중량%의 바인더(예를 들어, 폴리(비닐리덴플루오라이드))를 포함한다.
- [0050] 적합한 바인더의 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 그 공중합체(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 그 공중합체, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리(메틸)메타크릴레이트 또는 폴리(부틸)메타크릴레이트, 폴리염화비닐(PVC), 폴리비닐 포름, 폴리에테르아미드, 폴리메타크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리이타콘산, 폴리스티렌 설푼산, 폴리아크릴산(PAA) 및 그 알칼리 금속염, 변형 폴리아크릴산(mPAA) 및 그 알칼리 금속염, 셀룰로스 기반 중합체, 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 변형 카르복시메틸셀룰로스(mCMC), 카르복시메틸셀룰로스나트륨(Na-CMC), 폴리비닐알코올(PVA), 알긴산염 및 그 알칼리 금속염, 부타디엔아크릴로니트릴 고무(NBR), NBR의 수소화 형태(HNBR), 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 및 폴리이미드가 포함된다. 바인더는 전극 조성물의 총 건식 중량을 기반으로 0 내지 30 중량%, 0.1 내지 10 중량%, 또는 0.1 내지 5 중량%로 전극 조성물에 존재할 수 있다.
- [0051] 전도성 첨가제는 바람직하게는 활성 전극 물질 사이 그리고 활성 전극 물질과 집전체 사이의 전기 전도도를 개선하기 위해 포함되는 비활성 물질이다. 전도성 첨가제는 흑연, 카본 블랙, 탄소 섬유, 기상 성장 탄소 섬유(vapor-grown carbon fibre; VGCF), 탄소 나노튜브, 그래핀, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 금속 섬유, 금속 분말 및 전도성 금속 산화물로부터 적절히 선택될 수 있다. 선호되는 전도성 첨가제로는 카본 블랙과 탄소 나노튜브가 포함된다. 전도성 첨가제는 전극 조성물의 총 건식 중량을 기반으로 0 내지 20 중량%, 0.1 내지 10 중량% 또는 0.1 내지 5 중량%로 전극 조성물에 존재할 수 있다.
- [0052] 활성 전극 물질은 전극 조성물의 총 건식 중량을 기반으로 100 내지 50 중량%, 99.8 내지 80 중량%, 또는 99.8 내지 90 중량%로 전극 조성물에 존재할 수 있다. 활성 전극 물질이 전극 조성물의 100 중량%로 존재하는 경우, 고체 상태 전극을 형성할 수 있다.
- [0053] 니오븀을 포함한 산화물 외에 서로 다른 활성 양극 물질이 존재하는 경우, 이는 리튬 티타늄 산화물, 티타늄 니오븀 산화물, 서로 다른 혼합된 니오븀 산화물, 흑연, 경질 탄소, 연질 탄소, 실리콘, 이들의 도핑된 버전 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0054] 니오븀을 포함한 산화물은 기존의 세라믹 기술에 의해 합성될 수 있다. 예를 들어, 이는 고체 상태 합성 또는 졸-겔 합성 중 하나 이상에 의해 만들어질 수 있다. 니오븀을 포함한 산화물은 일반적으로 사용되는 대체 기술 중 하나 이상, 예컨대 수열 또는 마이크로파 수열 합성, 용매열 또는 마이크로파 용매열 합성, 공침 합성, 스파크 또는 마이크로파 플라즈마 합성, 연소 합성, 전기 방사, 분무 열분해, 화학 기상 증착, 원자층 증착 및 기계적 합금화에 의해 추가적으로 합성될 수 있다.
- [0055] 니오븀을 포함한 산화물은, 하나 이상의 전구체 물질을 제공하는 단계; 전구체 물질을 혼합하여 전구체 물질 혼합물을 형성하는 단계; 및 전구체 물질 혼합물을 400 °C 내지 1350 °C 또는 800 내지 1250 °C의 온도 범위에서 열처리하여 니오븀을 포함한 산화물을 제공하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제공될 수 있다.
- [0056] 니오븀을 포함한 산화물과 산소 외에 추가적인 음전성의 음이온을 제공하기 위해 방법은, 니오븀을 포함한 산화물을 추가적인 음전성의 음이온을 포함하는 전구체와 혼합하여 추가 전구체 물질 혼합물을 제공하는 단계; 및 추가 전구체 물질 혼합물을 선택적으로 환원 조건 하에서 300 내지 1200 °C 또는 800 내지 1100 °C의 온도 범위에서 열처리하여 니오븀과 추가적인 음전성의 음이온을 포함하는 산화물을 제공하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 예를 들어, 니오븀과 N을 포함하는 산화물을 제공하기 위해, 방법은 니오븀을 포함한 산화물을 N을 포함하는 전구체(예를 들어 멜라민 또는 요소(urea))와 혼합하여 추가 전구체 물질 혼합물을 제공하는 단계; 및 추가 전구체 물질 혼합물을 환원 조건 하에서(예를 들어, N₂ 하에서) 300 내지 1200 °C의 온도 범위에서 열처리하여 니오븀과 N을 포함하는 산화물을 제공하는 단계 더 포함할 수 있다.
- [0058] 예를 들어, 니오븀과 F를 포함하는 산화물을 제공하기 위해, 방법은 니오븀을 포함한 산화물을 F를 포함하는 전

구체(예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 NH_4F)와 혼합하여 추가 전구체 물질 혼합물을 제공하는 단계; 및 추가 전구체 물질 혼합물을 산화 조건 하에서(예를 들어, 공기 중에서) 300 내지 1200 °C의 온도 범위에서 열처리하여 니오븀과 F를 포함하는 산화물을 제공하는 단계 더 포함할 수 있다.

[0059] 방법은 니오븀을 포함한 산화물을 환원 조건 하에서 400 내지 1350 °C 또는 800 내지 1250 °C의 온도 범위에서 열처리하여 니오븀을 포함한 산화물에 산소 결핍을 유도하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0060] 니오븀을 포함한 산화물을 만들기 위한 전구체 물질은 하나 이상의 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속염 또는 암모늄염을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전구체 물질은 서로 다른 산화 상태 및/또는 서로 다른 결정 구조의 하나 이상의 금속 산화물 또는 금속염을 포함할 수 있다. 적절한 전구체 물질의 예로는, 이에 제한되는 것은 아니나, Nb_2O_5 , $\text{Nb}(\text{OH})_5$, 니오브산, NbO , 암모늄 니오베이트 옥살레이트, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, P_2O_5 , H_3PO_3 , Ta_2O_5 , WO_3 , ZrO_2 , TiO_2 , MoO_3 , V_2O_5 , ZrO_2 , CuO , ZnO , Al_2O_3 , K_2O , KOH , CaO , GeO_2 , Ga_2O_3 , SnO_2 , CoO , Co_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MnO , MnO_2 , NiO , Ni_2O_3 , H_3BO_3 , ZnO , Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , H_3BO_3 , NiO , $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 및 MgO 이 포함된다. 전구체 물질은 금속 산화물을 포함하지 않을 수도 있고, 산화물 이외의 이온 공급원을 포함할 수도 있다. 예를 들어, 전구체 물질은 금속염(예를 들어, NO_3^- , SO_3^-) 또는 기타 화합물(예를 들어, 옥살산염, 탄산염)을 포함할 수 있다. 산소 음이온을 다른 음전성의 음이온으로 치환하기 위해, 전구체는 하나 이상의 유기 화합물, 중합체, 무기 염, 유기 염, 가스 또는 암모늄 염을 포함할 수 있으며; 예로는, 이에 제한되는 것은 아니나, 멜라민, NH_4HCO_3 , NH_3 , NH_4F , PVDF, PTFE, NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I , Br_2 , Cl_2 , I_2 , 암모늄 옥시클로라이드 아미드 및 헥사메틸렌테트라민이 포함된다.

[0061] 전구체 물질 중 일부 또는 전부는 입자상 물질일 수 있다. 이들이 입자상 물질인 경우, 바람직하게는 이들은 직경이 20 μm 미만의 D_{50} 입자 직경, 예를 들어 10 nm 내지 20 μm 의 직경을 갖는다. 이러한 입자 지름을 갖는 입자상 물질을 제공하면 전구체 물질의 보다 긴밀한 혼합을 촉진하는데 도움이 되어, 그 결과 열처리 단계 동안 보다 효율적인 고체 상태 반응을 일으킨다. 그러나, 하나 이상의 전구체 물질의 입자 크기는 상기 전구체 물질을 혼합하여 전구체 물질 혼합물을 형성하는 단계 동안 기계적으로 감소될 수 있으므로, 전구체 물질의 초기 입자 크기는 직경이 <20 μm 이어야 하는 것은 아니다.

[0062] 전구체 물질을 혼합하여 전구체 물질 혼합물 및/또는 추가 전구체 물질 혼합물을 형성하는 단계는 건식 또는 습식/용매화된 유전형 볼 밀링(planetary ball milling), 롤링 볼(rolling ball) 밀링, 고에너지 볼(high energy ball) 밀링, 비드(bead) 밀링, 핀(pin) 밀링, 분류 단계, 고전단(high shear) 밀링, 에어젯(air jet) 밀링, 스팀젯(steam jet) 밀링, 유성 혼합(planetary mixing), 분말 블렌딩(powder blending) 및/또는 임팩트(impact) 밀링으로부터 선택된 프로세스에 의해 수행될 수 있다. 혼합/밀링에 사용되는 힘은 전구체 물질의 모폴로지(morphology)에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 전구체 물질의 일부 또는 전부가 큰 입자 크기(예를 들어, D_{50} 입자 직경이 20 μm 이상)인 경우, 밀링 힘(milling force)은 전구체 물질 혼합물의 입자 직경이 직경 20 μm 이하로 감소되도록 전구체 물질의 입자 직경을 감소시키도록 선택될 수 있다. 전구체 물질 혼합물에서 입자의 입자 직경이 20 μm 이하인 경우, 이는 열처리 단계 동안 전구체 물질 혼합물에서 전구체 물질의 보다 효율적인 고체 상태 반응을 촉진시킬 수 있다. 고체 상태 합성은 또한 전구체 분말로부터 고압(>10 MPa)에서 형성된 펠릿(pellet)으로 수행될 수 있다.

[0063] 전구체 물질 혼합물 및/또는 추가 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계는 1시간 내지 24시간 동안, 더 바람직하게는 3시간 내지 18시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 열처리 단계는 1시간 이상, 2시간 이상, 3시간 이상, 6시간 이상 또는 12시간 이상 동안 수행될 수 있다. 열처리 단계는 24시간 이하, 18시간 이하, 16시간 이하 또는 12시간 이하 동안 수행될 수 있다.

[0064] 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계는 기체 분위기에서, 바람직하게는 공기 중에서 수행될 수 있다. 적합한 기체 분위기로는 공기, N_2 , Ar, He, CO_2 , CO, O_2 , H_2 , NH_3 및 이들의 혼합물이 포함된다. 기체 분위기는 환원 분위기일 수 있다. 산소가 부족한 물질을 만드는 것이 바람직한 경우, 바람직하게는 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계는 불활성 또는 환원 분위기에서 수행된다.

[0065] 추가적인 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계는 환원 조건 하에서 수행될 수 있다. 환원 조건에는 질소, 헬륨, 아르곤과 같은 불활성 가스 하에서; 또는 불활성 가스와 수소의 혼합물 하에서; 또는 진공 하에서가 포함된다. 바람직하게는, 추가적인 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계는 불활성 가스 하에서 가열하는 단계를 포

함한다.

- [0066] 니오븀을 포함한 산화물 및/또는 니오븀과 추가적인 음전성의 음이온을 포함하는 산화물을 선택적으로 환원 조건 하에서 열처리하는 추가 단계는 0.5시간 내지 24의 시간 동안, 더 바람직하게는 2시간 내지 18시간의 시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 열처리 단계는 0.5시간 이상, 1시간 이상, 3시간 이상, 6시간 이상 또는 12시간 이상 동안 수행될 수 있다. 추가 열처리 단계는 24시간 이하, 18시간 이하, 16시간 이하 또는 12시간 이하 동안 수행될 수 있다. 환원 조건에는 질소, 헬륨, 아르곤과 같은 불활성 가스; 또는 불활성 가스와 수소의 혼합물 하에서; 또는 진공 하에서가 포함된다. 바람직하게는 환원 조건 하에서 가열하는 단계는 불활성 가스 하에서 가열하는 단계를 포함한다.
- [0067] 일부 방법에서는, 2단계 열처리를 수행하는 것이 유익할 수 있다. 예를 들어, 전구체 물질 혼합물 및/또는 추가적인 전구체 물질 혼합물은 제1 온도에서 제1 시간 길이 동안 가열된 후, 제2 온도에서 제2 시간 길이 동안 가열될 수 있다. 바람직하게는 제2 온도는 제1 온도보다 높다. 이러한 2-단계 열처리를 수행하면 고체 상태 반응을 도와 원하는 결정 구조를 형성할 수 있다. 이는 순차적으로 수행될 수도 있고, 중간 재분쇄 단계로 수행될 수도 있다.
- [0068] 방법은 니오븀을 포함한 산화물을 형성한 후 하나 이상의 후처리 단계를 포함할 수 있다. 일부 경우에, 방법은 니오븀을 포함한 산화물을 열처리하는 후처리 단계를 포함할 수 있으며, 이를 때로는 '어닐링(annealing)'이라고 한다. 이러한 후처리 열처리 단계는 전구체 물질 혼합물을 열처리하여 니오븀을 포함한 산화물을 형성하는 단계와 다른 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 후처리 열처리 단계는 불활성 또는 환원 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 이러한 후처리 열처리 단계는 500 °C 이상의 온도, 예를 들어 약 900 °C에서 수행될 수 있다. 후처리 열처리 단계를 포함하면 예를 들어 니오븀을 포함한 산화물에 결함이나 결핍을 형성하여 예를 들어, 산소 결핍을 유도하거나; 또는 니오븀을 포함하는 형성된 산화물에 음이온 교환, 예를 들어, O 음이온에 대한 N 교환을 수행하는 데 유익할 수 있다.
- [0069] 방법은 니오븀을 포함한 산화물을 밀링 및/또는 분류(예를 들어, 임팩트 밀링, 제트 밀링, 스팀젯 밀링, 고에너지 밀링, 고전단 밀링, 핀 밀링, 공기 분류, 휠 분류, 체질(sieving), 사이클론 분리(cyclonic separation), 비드 밀링)하여 위에 주어진 입자 크기 파라미터 중 어느 하나를 갖는 물질을 제공하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0070] 캐소드는 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 계열의 니켈 기반 층상 산화물로부터 선택될 수 있는 활성 캐소드 물질을 포함하며, 여기서 $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}$, 예컨대 NMC - 리튬 니켈 망간 코발트 산화물, NCA - 리튬 코발트 알루미늄 산화물, 및 LCO - 리튬 코발트 산화물; 및 LNMO - 리튬 니켈 망간 산화물(예를 들어, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)이다. NCA(리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물)는 바람직한 활성 캐소드 물질이다. 활성 캐소드 물질은 상업용 공급업체로부터 널리 구입할 수 있다. 활성 캐소드 물질은 추가 양이온 및/또는 음이온으로 도핑될 수 있다.
- [0071] 활성 전극 물질을 선택하면 제1 리튬화/탈리튬화 용량을 결정하는 것을 포함하여, 적절한 전압 범위에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 적절한 전압 범위는 LNMO: 5.2-3V, 상한값 5.2V; NCA, NMC 및 LCO: 4.5-2.7V, 상한값 4.5V; 니오븀을 포함한 산화물: 3-0V, 하한값 0V일 수 있다. 더 좁은 범위는 LNMO: 5-3V, 상한값 5V, NCA, NMC 및 LCO: 4.3-2.7V, 상한값 4.3V, 니오븀을 포함한 산화물: 3V-1.0V, 하한값 1.0V일 수 있다.
- [0072] 적절한 전압 범위는 경험적으로 결정될 수 있다. 예를 들어, 전압 프로파일은 전자와 이온의 제거 또는 삽입과 연관된 애노드 및 캐소드 물질의 에너지 상태 변화와 상관 관계가 있다. 셀의 차단 전압은 임계 레벨을 넘어 하나 또는 두 전극의 에너지 상태의 상승에 대응되는 전압 프로파일의 특정 변곡점 이전에 떨어지도록 선택될 수 있으며, 이로 인해 결정 구조가 셀 성능에 상당한 해를 끼치는 속도로 더 낮은 에너지 구조로 붕괴된다. 이러한 현상이 나타나는 절대 전압은 두 전극의 전극 전위의 함수이지만, 공통 레퍼런스 전극을 사용하여 계산될 수 있으며 신뢰할 수 있는 표준 전기화학적 거동을 가진 잘 확립된 물질 계열에 대해 실험적으로 결정될 필요가 없다.
- [0073] 캐소드 활성 물질은 바람직하게는 예를 들어 0.1 내지 100 μm , 또는 0.5 내지 50 μm , 또는 1 내지 20 μm 범위의 D_{50} 입자 직경을 갖는 입자 형태이다.
- [0074] 전해질에는 금속 이온 배터리 동작, 바람직하게는 리튬 이온 배터리 동작에 적합한 임의의 물질이 포함될 수 있다. 예를 들어, 전해질은 비수용액(예를 들어, 유기 전해액)일 수 있다. 전해질은 하나 이상의 비수용성 용매와 용매에 적어도 부분적으로 용해된 염을 포함할 수 있다. 예를 들어, 용매는 유기 용매, 예를 들어 에틸렌 카보네이트(EC) 및/또는 기타 카보네이트 기반 용매, 또는 부티레이트, 아세테이트 또는 이들의 혼합물을 포함할 수

있다. 용매는 에틸렌 카보네이트와 다른 카보네이트 기반 용매 또는 부티레이트나 아세테이트를 중량 기반으로 1:1로 섞은 혼합물과 같은 비양성자성(aprotic) 용매 혼합물에 용해된 1 M LiPF₆를 포함할 수 있다.

[0075] 본 발명에 사용하기 적합한 염은 LiPF₆, LiSbF₆, LiBF₄, LiTFSI, LiFSI, LiAlCl₄, LiAsF₆, LiClO₄, LiGaCl₄, LiC(SO₂CF₃)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, Li(CF₃SO₃), LiB(C₆H₄O₂)₂, LiBOB(리튬 비스(옥살레이트) 붕산염) 및 LiDFOB(리튬 디플루오로(옥살레이트) 붕산염)을 포함한다. 전해질에 사용하기 적합한 저점도 용매(예를 들어, 유기 용매)는, 이에 제한되는 것은 아니나, 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 다이옥솔레인(dioxlane)(DOL), 에틸 아세테이트(EA); 프로필렌 아세테이트(PA); 부틸 아세테이트(BA); 메틸 부티레이트(MB); 에틸 부티레이트(EB); 디메틸 카보네이트(DMC); 디에틸 카보네이트(DEC); 1,2-디메톡시에탄(DME); 테트라하이드로푸란(THF); 메틸 아세테이트(MA); 디글림(diglyme)(DGL); 트리글림(triglyme); 테트라글림(tetraglyme); 고리형 탄산염; 고리형 에스테르; 고리형 아미드; 프로필렌 탄산염(PC); 메틸 프로필 카보네이트(MPC); 아세토니트릴; 디메틸 설펝사이드(DMS); 디메틸 포름아미드; 디메틸 아세트아미드; 감마-부티로락톤(GBL); 및 N-메틸-피롤리딘(NMP); 및 이들의 다양한 혼합물 또는 조합을 포함할 수 있다.

[0076] 전극은 활성 전극 물질과 용매의 슬러리를 형성하여 만들어질 수 있다. 슬러리는 바인더, 전도성 첨가제, 서로 다른 활성 전극 물질 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 다른 성분을 포함할 수 있다. 슬러리는 집전체에 증착되고 용매는 제거되어, 집전체에 전극 조성물을 형성할 수 있다. 임의의 바인더를 경화시키기 위한 열처리 및/또는 전극층의 캘린더링과 같은 추가 단계가 적절히 수행될 수 있다. 예를 들어, 용매는 30 내지 100 °C의 온도에서 건조시켜 제거될 수 있다. 전극은 2 내지 3.5 또는 2.6 내지 2.9 g cm⁻³의 밀도로 캘린더링될 수 있다. 전극층은 5 μm 내지 2 mm, 바람직하게는 5 μm 내지 1 mm, 바람직하게는 5 μm 내지 500 μm, 바람직하게는 5 μm 내지 200 μm, 바람직하게는 5 μm 내지 100 μm, 바람직하게는 5 μm 내지 50 μm의 범위의 두께를 가질 수 있다.

[0077] 대안으로, 슬러리는 예를 들어, 적합한 구조 템플릿에 슬러리를 주조하고, 용매를 제거한 다음, 구조 템플릿을 제거하여 활성 전극 물질을 포함하는 독립형 필름 또는 매트(mat)로 형성될 수 있다. 결과적으로 생성된 필름이나 매트는 당시에 알려진 방법에 의해 집전체에 본딩될 수 있는 응집력이 있고 독립형 질량 형태이다.

[0078] 본 발명의 변형에서, 애노드가 본원에 개시된 니오븀을 포함한 산화물 중 어느 하나를 포함하는 경우, N/P 비율은 ≤ 1, 예컨대 0.7 내지 0.95일 수 있다.

화학식 1

[0080] 바람직한 양태에서, 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 M₁M_{2-*a*}M₃Nb_{34-b}O_{87-c-d}Q_d(화학식 1)을 가지며, 여기서

[0081] M₁ 및 M₂는 서로 다르고;

[0082] M₁은 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0083] M₂는 Zn 또는 Cu이고;

[0084] M₃는 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0085] Q는 F, Cl, Br, I, N, S, Se 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0086] 0 ≤ *a* < 1.0이고; 0 ≤ *b* ≤ 3.4이고; -0.5 ≤ *c* ≤ 4.35이고; 0 ≤ *d* ≤ 4.35이고;

[0087] *a*, *b*, *c* 및 *d* 중 하나 이상은 0이 아니고;

[0088] *a*, *b* 및 *d*가 0일 때, *c*는 0보다 크다.

[0089] 화학식 1은 M^{II}₂Nb₃₄O₈₇의 결정 구조에 대응되는 결정 구조를 갖는 니오븀을 포함한 산화물의 일 예를 나타낸다. 따라서, 이 화학식과 아래의 다른 화학식은 결정 구조를 정의할 필요 없이 본 발명에 사용된 활성 애노드 물질을 정의하는 데 사용될 수 있다.

[0090] 화학식 1은 화학양론적 Zn₂Nb₃₄O₈₇ 또는 Cu₂Nb₃₄O₈₇에 대응되지 않는다는 점이 이해될 것이다. 추가 양이온(M₁ 및/또는 M₃)을 통합하고/하거나, 유도된 산소 결핍 또는 과잉을 생성하고/하거나, 혼합된 음이온 물질(O 및 Q

포함)을 형성하여 $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ 또는 $Cu_2Nb_{34}O_{87}$ 을 변형시키면, 결과적으로 생성된 물질은 전기화학적 특성이 향상되었고, 특히 애노드 물질로 사용될 때 전기화학적 특성이 향상되었다고 알려졌다. $a > 0$ 일 때, 화학식 1은 M2(Zn 또는 Cu)가 M1으로 부분적으로 치환되어 변형된다. $b > 0$ 일 때, 화학식 1은 Nb가 M3으로 부분적으로 치환되어 변형된다. $c \neq 0$ 일 때, 화학식 1은 산소 결핍 또는 과잉에 의해 변형된다. $d > 0$ 일 때, 화학식 1은 0가 Q로 부분적으로 치환되어 변형된다. 발명자들에게 본 예들에 의해 보여지는 바와 같이, 화학식 1에 따른 물질은 변형되지 않은 '기본' $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ 과 비교하여, 전자 전도도가 향상되었고, 쿨롱 효율이 향상되었고, 높은 C-속도에서의 탈리튬화 전압이 향상되었다는 것을 발견했다.

[0091] $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ 또는 $Cu_2Nb_{34}O_{87}$ 은 와드슬레이-로스 결정 구조와 같은 ReO_3 유래 MO_{3-x} 결정 구조를 갖는 것으로 간주될 수 있다. 와드슬레이-로스 결정 구조는 단순화된 화학식 MO_{3-x} 을 갖는, 결정학적 전단을 포함하는 $MO_3(ReO_3)$ 결정 구조의 결정학적 오프 화학양론으로 간주된다. 결과적으로, 이러한 구조는 일반적으로 그 결정 구조에 $[MO_6]$ 팔면체 서브유닛을 포함한다. 이러한 구조를 가진 물질은 예를 들어 리튬 이온 배터리에 활성 전극 물질로 사용하기에 유리한 특성을 갖는 것으로 여겨진다.

[0092] 이러한 물질의 개방 터널형 MO_3 결정 구조는 또한 이들을 리튬 이온 저장을 위한 높은 용량과 높은 속도의 삽입(intercalation)/탈리(de-intercalation)를 갖는 데 이상적인 후보가 되도록 한다. 결정 구조에 존재하는 결정학적 오프 화학양론은 와드슬레이-로스 결정학적 상부구조(superstructure)를 야기한다. 얀-텔러(Jahn-Teller) 효과와 다수의 혼합 양이온을 사용하여 향상된 결정학적 무질서와 같은 다른 특성에 의해 배합된 이러한 상부구조는 결정을 안정화시키고 삽입 동안 터널을 개방적이고 안정적으로 유지하여, 높은 리튬 이온 확산 속도($\sim 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 보고됨)로 인해 매우 높은 속도 성능을 가능하게 한다.

[0093] $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ 또는 $Cu_2Nb_{34}O_{87}$ 의 결정 화학식은 $[MO_6]$ 팔면체로 구성된 $3 \times 4 \times \infty$ 결정학적 블록 구조를 갖는 것으로 설명될 수 있으며, 여기서 M은 Cu, Zn 또는 Nb이다. Cu 및 Zn 팔면체는 구조 내에서 랜덤으로 분포될 수도 있고 블록의 가장자리나 모서리와 같은 특정 자리(site)에 대한 선호도를 가질 수도 있다. 이는 블록당 Zn 또는 Cu 양이온의 2/3에 해당한다. $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ 의 결정 화학식은 일부 본드 길이와 본드 엔탈피에서 약간의 차이가 있는 $Cu_2Nb_{34}O_{87}$ 과 동등 구조 상(isostructural phase)으로 설명될 수 있다.

[0094] 바람직하게는, X선 회절에 의해 결정된 바와 같은 화학식 1의 산화물의 결정 구조는 $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ 또는 $Cu_2Nb_{34}O_{87}$; 가장 바람직하게는 $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ 의 결정 구조에 대응된다. 이러한 방식으로, 결정 구조에 큰 영향을 미치지 않고 '기본' 물질이 변형되었음을 확인할 수 있으며, 이는 활성 애노드 물질로 사용하기에 유리한 특성을 갖는 것으로 여겨진다. $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ 의 결정 구조는 ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 28-1478에서 발견될 수 있다.

[0095] 양이온/음이온 교환이 이루어지는 화학식 1의 산화물은 단위 셀 파라미터 a , b 및 c 를 가질 수 있으며, 여기서 a 는 15.52 내지 15.58 Å, 바람직하게는 15.53 내지 15.57 Å이고, b 는 3.79 내지 3.83 Å, 바람직하게는 3.80 내지 3.82 Å이고, $c = 20.53$ 내지 20.66 Å, 바람직하게는 20.54 내지 20.65 Å이다. 화학식 1의 산화물은 각 각이 약 90° 인 단위 셀 파라미터 α 및 γ 를 가질 수 있으며, 여기서 바람직하게는 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 인 반면, β 는 113.05 내지 113.75°, 바람직하게는 113.08 내지 113.69°이고 단위 셀 부피는 1115 내지 1135 Å³, 바람직하게는 1117 내지 1133 Å³이다. 단위 셀 파라미터는 X선 회절에 의해 결정될 수 있다. 화학식 1의 산화물은 세리 방정식에 따라 결정되는, 5 내지 150 nm, 바람직하게는 30 내지 60 nm의 결정립 크기를 가질 수 있다.

[0096] '및 이들의 혼합물'이란, M1, M3 및 Q가 그들 각자의 목록으로부터 두 개 이상의 요소를 각각 나타낼 수 있는 것으로 의도된다. 이러한 물질의 일 예로는 $Mg_{0.1}Ge_{0.1}Zn_{1.8}Nb_{34}O_{87.1}$ 이 있다. 여기서, M1은 $Mg_a'Ge_{a''}$ (여기서 $a' + a'' = a$)이고, M2는 Zn이며, $a=0.2$, $b=0$, $c=-0.1$, $d=0$ 이다. 여기서, c 는 각 양이온이 전형적인 산화 상태, 즉 Mg^{2+} , Ge^{4+} , Zn^{2+} 및 Nb^{5+} 를 채택하는 것으로 가정하여 계산되었다.

[0097] 정의된 범위 내에서 a , b , c , d 의 정확한 값을 선택하여 전하가 균형을 이룬 결정 구조, 또는 실질적으로 전하가 균형을 이룬 결정 구조를 제공할 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 정의된 범위 내에서 a , b , c , d 의 정확한 값을 선택하여 열역학적으로 안정적인 결정 구조 또는 열역학적으로 준안정적인 결정 구조를 제공할 수 있다.

[0098] 구조 내 양이온이나 음이온(예를 들어, Zn, Cu, Nb, O)의 교환이 초기 원자가를 보존하지 않고 일어날 경우, 산

소 결핍과 과잉이 모두 발생할 수 있다. 예를 들어, Zn^{2+} 를 Ge^{4+} 로 어느 정도 치환한 물질은 약간의 산소 과잉(즉, ZnO 대 GeO_2)을 나타내는 반면, Nb^{5+} 를 Al^{3+} 로 치환한 물질은 약간의 산소 결핍(즉, Nb_2O_5 대 Al_2O_3)을 보일 것이다. 불활성 또는 환원 조건에서 열처리를 통해 산소 결핍이 유도될 수도 있으며, 그로 인해 구조물 내에 산소 빈자리 결함이 유도된다.

[0099] 초기 원자가를 보존하지 않는 교환을 보상하기 위해 부분 산화 또는 부분 환원이 있을 수 있다. 예를 들어, Zn^{2+} 가 Ge^{4+} 로 치환되는 것은 일부 Nb^{5+} 가 Nb^{4+} 로 환원되는 것에 의해 적어도 부분적으로 보상될 수 있다.

[0100] M2는 Zn 또는 Cu이다. 바람직하게는 M2는 Zn이고 이 경우 물질은 $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ 을 기반으로 한다.

[0101] M1은 결정 구조에서 M2를 치환하는 양이온이다. M1은 Mg, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, P 및 이들의 혼합물; 바람직하게는 Mg, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Si, Ge, P 및 이들의 혼합물; 가장 바람직하게는 Mg, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, Ge, P 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. M1은 $M2^{2+}$ 와 다른 원자가를 가질 수 있다. 이로 인해 산소 결핍이나 과잉이 발생한다. 선택적으로는, M1은 $M2^{2+}$ 보다 같거나 더 높은 원자가를 가지며, 바람직하게는 더 높은 원자가를 갖는다.

[0102] M1은 레퍼런스 예에서와 같이 사용된 특정 요소 각각으로부터 선택될 수도 있다.

[0103] 하나 이상의 원소가 M1이나 M3로 존재할 때 원자가는 전체적으로 M1 또는 M3를 지칭한다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, M1의 25 원자%가 Ti이고 M1의 75 원자%가 W인 경우, 원자가 M1은 0.25×4 (Ti의 기여도) + 0.75×6 (W의 기여도)이다.

[0104] M1은 바람직하게는 $M2^{2+}$ 와 다른 이온 반경을 가지며, 가장 바람직하게는 더 작은 이온 반경을 갖는다. 이로 인해 단위 셀 크기가 변경되고 결정 구조에 국부적인 왜곡이 발생되어 본원에 논의된 이점이 제공된다. 본원에 언급되는 이온 반경은 니오븀을 포함한 산화물의 결정 구조에서 이온이 채택될 것으로 예상되는 배위 및 원자가에서의 섀넌(Shannon) 이온 반경(R. D. Shannon, Acta Cryst., A32, 1976, 751-767에서 이용 가능)이다. 예를 들어, $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ 의 결정 구조는 $Nb^{5+}O_6$ 팔면체와 $Zn^{2+}O_6$ 팔면체를 포함한다. 따라서, M3가 Zr일 때 이온 반경은 6-배위 Zr^{4+} 의 이온 반경으로 취해지는데, 이는 $Zn_2Nb_{34}O_{87}$ 에서 Nb를 대체할 때 Zr의 전형적인 원자와 배위이기 때문이다.

[0105] M1의 양은 기준 $0 \leq a < 1.0$ 을 충족하는 a로 정의된다. a는 $0 \leq a \leq 0.6$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.2$ 일 수 있다. 가장 바람직하게는 $a > 0$, 예를 들어 $a \geq 0.01$ 이다. M1이 M2와 동일한 원자가를 가질 때 더 높은 a 값을 더 쉽게 얻을 수 있다. M1이 2+ 원자가를 갖는 양이온(예를 들어 Mg)을 포함할 때 a는 $0 \leq a < 1.0$ 일 수 있다. M1이 2+ 원자가를 갖는 양이온을 포함하지 않을 때 a는 $0 \leq a \leq 0.15$ 일 수 있다.

[0106] M3는 결정 구조에서 Nb를 치환하는 양이온이다. M3는 Mg, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, Si, Sn, P, 및 이들의 혼합물; 바람직하게는 Mg, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P, 및 이들의 혼합물; 가장 바람직하게는 Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, P, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. M3는 Nb^{5+} 와 다른 원자가를 가질 수 있다. 이로 인해 산소 결핍이나 과잉이 발생한다. 바람직하게는, M3는 Nb^{5+} 보다 낮은 원자가를 갖는다. 이로 인해 산소 결핍, 즉 본원에서 논의된 이점을 제공하는 산소 빈자리의 존재가 발생한다.

[0107] M3는 레퍼런스 예에서와 같이 사용된 특정 요소 각각으로부터 선택될 수도 있다.

[0108] M3는 바람직하게는 Nb^{5+} 와 다른 이온 반경을 가지며, 가장 바람직하게는 더 큰 이온 반경을 갖는다. 이로 인해 단위 셀 크기가 변경되고 결정 구조에 국부적인 왜곡이 발생되어 본원에 논의된 이점이 제공된다.

[0109] 선택적으로는, M1은 Nb를 포함하지 않으며 M3는 Zn 및/또는 Cu를 포함하지 않는다.

[0110] M3의 양은 기준 $0 \leq b \leq 3.4$ 을 충족하는 b로 정의된다. b는 $0 \leq b \leq 1.5$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $0 \leq b \leq 0.3$ 일 수 있다. 이러한 경우 각각에서 b는 > 0 , 예를 들어 $b \geq 0.01$ 일 수 있다. M3가 Nb^{5+} 와 동일한 원자가

를 가질 때 더 높은 b 값을 더 쉽게 얻을 수 있다. M3가 5+ 원자가를 갖는 양이온(예를 들어 Ta)을 포함할 때 b 는 $0 \leq b \leq 3.4$ 일 수 있다. M3가 5+ 원자가를 갖는 양이온을 포함하지 않을 때 b 는 $0 \leq b \leq 0.2$ 일 수 있다.

[0111] 놀랍게도, 화학식 1에 따른 양이온-치환 접근법은 변형되지 않은 '기본' 물질보다 합성하기에 더 경제적인 니오븀을 포함한 산화물을 유발시킬 수 있다고 알려졌다. 바람직하게는, a 와 b 모두 > 0 이다. a 와 b 모두 > 0 일 때, '기본' 물질은 M2 자리와 Nb 자리 모두에서 치환되었다.

[0112] c 는 니오븀을 포함한 산화물의 산소 함량을 반영한다. c 가 0보다 클 때, 산소 결핍 물질을 형성하는데, 즉 물질은 산소 빈자리를 갖는다. 이러한 물질은 양이온 산소 상태의 변화 없이는 정확한 전하 균형을 이루지 못하지만 위에 나타낸 바와 같이 "실질적으로 전하 균형을 이루는" 것으로 간주된다. 대안으로, c 는 0과 같을 수 있으며, 여기서 이는 산소 결핍 물질이 아니다. c 는 0 미만일 수 있으며, 이는 산소 과잉을 갖는 물질이다. c 는 $-0.25 \leq c \leq 4.35$ 일 수 있다.

[0113] c 가 4.35일 때, 산소 빈자리의 수는 결정 구조 내 총 산소의 5%에 상응한다. c 는 0.0435보다 크거나, 0.087보다 크거나, 0.174보다 크거나 0.435보다 클 수 있다. c 는 0 내지 2, 0 내지 0.75, 0 내지 0.5 또는 0 내지 0.25일 수 있다. 예를 들어, c 는 $0.01 \leq c \leq 4.35$ 을 충족할 수 있다. 물질이 산소 결핍일 때, 예를 들어 유도된 산소 결핍을 가질 때, 물질의 전기화학적 특성이 향상될 수 있으며, 예를 들어, 저항 측정은 동등한 비산소 결핍 물질과 비교하여 향상된 전도도를 보여줄 수 있다. 이해되는 바와 같이, 본원에 표현된 백분율 값은 원자 퍼센트이다.

[0114] 본 발명은 산소 빈자리를 포함할 수 있는 니오븀을 포함한 산화물(니오븀을 포함한 산소 결핍 산화물) 또는 산소 과잉을 가질 수 있는 니오븀을 포함한 산화물에 관한 것이다. 산소 빈자리는 위에 설명된 바와 같이 기본 물질의 서브-원자가(sub-valent) 치환에 의한 니오븀을 포함한 산화물에 형성될 수 있으며, 산소 과잉은 증가된 원자가의 치환에 의한 니오븀을 포함한 산화물에 형성될 수 있다. 산소 빈자리는 또한 환원 조건 하에서 니오븀을 포함한 산화물을 가열함으로써 형성될 수 있으며, 이를 유도된 산소 결핍 형성이라고 할 수 있다. 산소 빈자리 및 과잉의 양은 기본 물질 내 총 산소량, 즉 치환되지 않은 물질(예를 들어, $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$) 내 산소량에 대해 상대적으로 표현될 수 있다.

[0115] 예를 들어, 물질에 산소 결핍증, 예를 들어 산소 빈자리가 존재하는지 여부를 결정하기 위한 다수의 방법이 존재한다. 예를 들어, 공기 분위기에서 가열될 때 열중량 측정 분석(Thermogravimetric Analysis; TGA)을 수행하여 물질의 질량 변화를 측정할 수 있다. 산소 빈자리를 포함하는 물질은 물질이 "재산화"되고 산소 빈자리가 산화물 음이온으로 채워지기 때문에 공기 중에서 가열될 때 질량이 증가할 수 있다. 질량 증가의 크기는 질량 증가가 전적으로 산소 빈자리가 채워져 있기 때문에 발생한다는 가정 하에, 물질 내 산소 빈자리의 농도를 정량화하는 데 사용될 수 있다. 산소 빈자리를 포함하는 물질은 산소 빈자리가 채워짐에 따라 초기 질량 증가를 보인 후, 물질이 열 분해를 겪을 경우 더 높은 온도에서의 질량 감소를 보일 수 있다. 게다가, 중복되는 질량 손실 및 질량 이득 프로세스가 있을 수 있는데, 이는 산소 빈자리를 포함하는 일부 물질이 TGA 분석 동안 질량 이득을 보이지 않을 수 있음(때로는 질량 손실이나 이득이 아님)을 의미한다.

[0116] 산소 결핍, 예를 들어 산소 빈자리가 존재하는지 여부를 결정하는 다른 방법은 라만 분광법, 전자 상자성 공명(electron paramagnetic resonance; EPR), X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy)(XPS, 예를 들어 혼합된 산화물의 산소 1s 및/또는 양이온에 대한), X선 흡수 모서리 근처 구조(X-ray absorption near-edge structure)(XANES, 예를 들어 혼합된 금속 산화물의 양이온에 대한) 및 TEM(예를 들어, HAADF(high-angle annular darkfield) 및 ABF(annular bright-field) 검출기를 구비한 스캐닝 TEM(STEM))을 포함한다. 산소 결핍의 존재는 광과의 상호 작용을 통한 전자 밴드 구조에 대한 변화'를 나타내는 동일한 물질의 비산소 결핍 샘플에 대해 물질의 색상을 평가함으로써 정성적으로 결정될 수 있다. 예를 들어, 비산소 결핍 화학양론적 $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$ 은 백색을 띤다. 산소 결핍이 유도된 $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$ 은 회색/검정색을 띤다. 빈자리의 존재는 또한 산소 결핍 물질의 특성과 비교하여 화학양론적 물질의 특성, 예를 들어 전기 전도도로부터 추론될 수 있다.

[0117] $d > 0$ 일 때, 추가 음이온 Q가 니오븀을 포함한 산화물에 도입된다. 서로 다른 전자 구조(즉, F^- 대 O^{2-})와 서로 다른 이온 반경(6-배위 $\text{O}^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$, 6-배위 $\text{F}^- = 1.33 \text{ \AA}$)으로 인해, 이들은 활성 물질의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다. 이는 이온 반경을 다르게 하여 단위 셀 특성을 변경하여 리튬 이온 용량을 향상시키거나 가역성을 개선하여 쿨롱 효율을 향상시키기 때문이다. 결정의 전자 구조를 변경(즉, 도핑 효과)하여 산소 빈자리 결함이나 서브-원자가 양이온 치환에 대한 전기 전도도를 추가로 향상시킬 수 있다. d 는 $0 \leq d \leq 3.0$ 이거나,

$0 \leq d \leq 2.17$ 일 수 있다. 이러한 경우 각각에서, d 는 > 0 일 수 있다. Q 는 F, Cl, N, S 및 이들의 혼합물; 또는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있거나; Q 는 F이다.

[0118] 선택적으로 $d = 0$ 이며, 이 경우에 화학식 1은 $M_1M_2M_3Nb_{34-b}O_{87-c}$ 이며, 여기서 M_1 , M_2 , M_3 , a , b 및 c 는 본원에 서 정의된 바와 같다. 유리하게는, $d = 0$ 인 경우의 물질은 음이온 Q 가 없고 합성하기가 더 쉬울 수 있다.

[0119] $a > 0$ 이고 $b = d = 0$ 일 때, 화학식 1은 $M_1M_2M_3Nb_{34-b}O_{87-c}$ 이며, 여기서 M_1 , M_2 , a 및 c 는 본원에 정의된 바와 같으며, 예를 들어 $0 \leq c \leq 4.35$ 이다. 이는 M_2 자리에서 변형되고 선택적으로는 유도된 산소 결핍에 의해 변형된 물질을 나타낸다. 이러한 물질은 간단한 합성 수단에 의해 '기본' 산화물 $M_2Nb_{34}O_{87}$ 의 특성을 개선하는 데 특히 효과적인 방식을 나타낸다. 여기서, M_1 은 Ti, Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Cu, Ga, Ge, Ni, Al, Hf, Ta, Zn 및 이들의 혼합물; 바람직하게는 Ti, Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Ga, Ge, Al, Zn 및 이들의 혼합물을 나타낼 수 있다.

[0120] $a = b = d = 0$ 이고 $c > 0$ 일 때, 화학식 1은 조성물 $M_2Nb_{34}O_{87-c}$ 을 가지며, 여기서 M_2 및 c 는 본원에 정의된 바와 같다. 이는 산소 결핍을 유도함으로써만 변형된 물질을 나타내며, 예에서 보여지는 바와 같이 향상된 특성을 제공한다. 예를 들어, $a = b = d = 0$ 이고 $c > 0$ 인 경우의 물질은 놀라운 정도로 향상된 전자 전도도를 갖는 것으로 알려졌다.

[0121] 화학식 1의 변수(M_1 , M_2 , M_3 , Q , a , b , c 및 d)에 대한 논의는 조합하여 읽혀지도록 의도된다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 바람직하게는 M_1 은 Mg, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Si, Ge, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, M_3 는 Mg, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되며, Q 는 F, Cl, N, S 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.6$ 이고, $0 \leq b \leq 1.5$ 이고, $0 \leq c \leq 4.35$ 이고, $0 \leq d \leq 3.0$ 이다.

[0122] 예를 들어, 화학식 1은 $M_1M_2M_3Nb_{34-b}O_{87-c-d}Q_d$ 일 수 있으며, 여기서,

[0123] M_1 및 M_2 는 서로 다르고;

[0124] M_1 은 Mg, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Si, Ge, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0125] M_2 는 Zn 또는 Cu이고;

[0126] M_3 는 Mg, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0127] Q 는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0128] $0 \leq a \leq 0.6$ 이고; $0 \leq b \leq 1.5$ 이고; $-0.5 \leq c \leq 4.35$ 이고; $0 \leq d \leq 4.35$ 이고;

[0129] a , b , c 및 d 중 하나는 0이 아니고;

[0130] a , b 및 d 가 0일 때, c 는 0보다 크다.

[0131] M_1 , M_2 및 Q 는 또한 예에서 이러한 도펀트로 사용된 특정 요소 각각으로부터 선택될 수 있다.

[0132] 선택적으로는, 화학식 1의 산화물은 티타늄이 없다.

[0133] 특히 바람직한 양태에서, 화학식 1은 $M_1Zn_{2-a}M_3Nb_{34-b}O_{87-c}$ 일 수 있으며, 여기서,

[0134] M_1 은 Mg, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Al, Ge, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0135] M_3 는 Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0136] $0 < a < 1.0$ 이고; $0 < b \leq 3.4$ 이고; $-0.5 \leq c \leq 4.35$ 이다.

[0137] 화학식 1은 $M_1M_2M_3Nb_{34-b}O_{87-c}$ 일 수 있으며, 여기서,

[0138] M_1 은 Cr, Al, Ge 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는 M_1 은 Cr이며;

[0139] M_2 는 Zn 또는 Cu이고, 바람직하게는 M_2 는 Zn이고;

[0140] M_3 는 Ti, Zr, Fe 및 이들의 혼합물로부터 선택되고 선택적으로는 Ti를 포함하며, 바람직하게는 M_3 는 Ti, Zr 및

이들의 혼합물로부터 선택되고 선택적으로는 Ti를 포함하며, 가장 바람직하게는 M3는 Ti이고;

[0141] $0 < a < 1.0$ 이고, 바람직하게는 $0.01 < a < 1.0$ 이며;

[0142] $0 < b \leq 1.5$ 이고, 바람직하게는 $0.01 < b < 1.0$ 이며;

[0143] $-0.5 \leq c \leq 4.35$ 이고, 바람직하게는 $-0.5 \leq c \leq 2$ 이고, 가장 바람직하게는 $c = 0$ 이다.

[0144] 화학식 1은 $\text{Cr}_a\text{Zn}_{2-a}\text{M}_3\text{Nb}_{34-b}\text{O}_{87-c}$ 일 수 있으며, 여기서,

[0145] M3는 Ti, Zr 및 이들의 혼합물로부터 선택되고 선택적으로는 Ti를 포함하며, 바람직하게는 M3는 Ti이고;

[0146] $0.01 < a < 1.0$ 이고, 바람직하게는 $0.1 < a < 1.0$ 이며;

[0147] $0.01 < b < 1.0$ 이고, 바람직하게는 $0.1 < b < 1.0$ 이며;

[0148] $-0.5 \leq c \leq 2$ 이고, 바람직하게는 $c = 0$ 이다.

[0149] 화학식 1의 산화물은 Li 및/또는 Na를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, Li 및/또는 Na는 니오븀을 포함한 산화물이 금속 이온 배터리 전극에 사용될 때 결정 구조에 들어갈 수 있다.

[0150] 화학식 2

[0151] 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $\text{M}_4\text{Al}_{1-a}\text{M}_5\text{Nb}_{11-b}\text{O}_{29-c-d}\text{Q}_d$ (화학식 2)를 가지며, 여기서,

[0152] M4는 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0153] M5는 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0154] Q는 F, Cl, Br, I, N, S, Se 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0155] $0 \leq a < 0.5$ 이고; $0 \leq b \leq 1$ 이고; $-0.5 \leq c \leq 1.45$ 이고; $0 \leq d \leq 1.45$ 이고;

[0156] a, b 및 d 중 하나 이상은 0이 아니다.

[0157] 화학식 2는 $\text{M}^{\text{III}}\text{Nb}_{11}\text{O}_{29}$ 의 결정 구조에 대응되는 결정 구조를 갖는 니오븀을 포함한 산화물의 일 예를 나타낸다.

[0158] 화학식 2는 화학양론적 $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 에 대응되지 않는다는 것이 이해될 것이다. 본 발명자들은 추가 양이온(M4 및/또는 M5)을 통합하고/하거나 혼합된 음이온 물질(O 및 Q 포함)을 형성하고, 선택적으로는 유도된 산소 결핍 또는 과잉을 생성하여 $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 를 변형시킴으로써, 결과적으로 생성된 물질은 전기화학적 특성이 향상되었고, 특히 애노드 물질로 사용될 때 전기화학적 특성이 향상되었다는 발견했다. $a > 0$ 일 때, 화학식 2는 Al이 M4로 부분 치환되어 변형된다. $b > 0$ 일 때, 화학식 2는 Nb가 M5로 부분 치환되어 변형된다. $c \neq 0$ 일 때, 화학식 2는 산소 결핍 또는 과잉에 의해 변형된다. $d > 0$ 일 때, 화학식 2는 O가 Q로 부분 치환되어 변형된다. 발명자들은 본 예들에 의해 보여지는 바와 같이, 화학식 2에 따른 물질은 변형되지 않은 '기본' $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 과 비교하여, 비용량이 향상되었고 높은 C-속도에서의 용량 유지율이 향상되었다는 것을 발견했다. 이들은 고속 충/방전을 위해 설계된 고출력 배터리에 사용하기 위한 물질의 이점을 보여주는 중요한 결과들이다. 더욱이, $0 \leq a < 0.5$ 이므로, Al은 화학식 2에서 주요 비-Nb 양이온이다. Al^{3+} 는 산화환원 활성(redox active)이 아니기 때문에, 화학식 2가 본 예들에서 보여준 활성 전극 물질로 사용하기에 우수한 특성을 가지고 있다는 것은 놀라운 일이다. 전형적인 이전 접근 방식은 주요 비-Nb 양이온으로서 산화환원 활성 양이온, 즉 Cr 및 Fe와 같은 전이 금속에 초점을 맞추었다.

[0159] $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 는 와드슬레이-로스 결정 구조와 같은 ReO_3 유래 MO_{3-x} 결정 구조를 갖는 것으로 간주될 수 있다. $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 의 결정 구조는 $[\text{MO}_6]$ 팔면체로 구성된 $3 \times 4 \times \infty$ 결정학적 블록 구조를 갖는 것으로 설명할 수 있으며, 여기서 M은 Al 또는 Nb이다. Al 팔면체는 구조 내에서 랜덤으로 분포될 수도 있고 블록의 가장자리나 모서리와 같은 특정 자리에 대한 선호도를 가질 수도 있다. 이는 블록당 하나의 Al 양이온에 상응한다.

[0160] 바람직하게는, X선 회절에 의해 결정된 바와 같이, 화학식 2의 산화물의 결정 구조는 $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 의 결정 구조에

대응된다. 이러한 방식으로, 결정 구조에 큰 영향을 미치지 않고 '기본' 물질이 변형되었음을 확인할 수 있으며, 이는 활성 전극 물질로 사용하기에 유리한 특성을 갖는 것으로 여겨진다. $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 의 결정 구조는 ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 22-009에서 발견될 수 있다.

[0161] 양이온/음이온 교환이 이루어지는 화학식 2의 산화물은 단위 셀 파라미터 a , b 및 c 를 가질 수 있으며, 여기서 a 는 15.52 내지 15.58 Å, 바람직하게는 15.53 내지 15.57 Å이고, b 는 3.79 내지 3.83 Å, 바람직하게는 3.80 내지 3.82 Å이고, $c = 20.51$ 내지 20.55 Å, 바람직하게는 20.52 내지 20.54 Å이다. 화학식 2의 산화물은 각 각이 약 90° 인 단위 셀 파라미터 α 및 γ 를 가질 수 있으며, 여기서 바람직하게는 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 인 반면, β 는 113.00 내지 113.70°, 바람직하게는 113.05 내지 113.68°이고 단위 셀 부피는 1116 내지 1120 Å³, 바람직하게는 1117 내지 1119 Å³이다. 단위 셀 파라미터는 X선 회절에 의해 결정될 수 있다. 화학식 2의 산화물은 세 러 방정식에 따라 결정되는, 5 내지 150 nm, 바람직하게는 40 내지 70 nm의 결정립 크기를 가질 수 있다.

[0162] '및 이들의 혼합물'이란, M4, M5 및 Q가 그들 각자의 목록으로부터 두 개 이상의 요소를 각각 나타낼 수 있는 것으로 의도된다. 이러한 물질의 일 예로는 $\text{Zn}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.9}\text{Nb}_{11}\text{O}_{28.975}$ 가 있다. 여기서, M4는 Zn_aGa_a (여기서 $a' + a'' = a$)이고, $a=0.1$, $b=0$, $c=0.025$, $d=0$ 이다. 여기서, c 는 각 양이온이 전형적인 산화 상태, 즉 Zn^{2+} , Ga^{3+} , Al^{3+} 를 채택하는 것으로 가정하여 계산되었다.

[0163] 정의된 범위 내에서 a , b , c , d 의 정확한 값을 선택하여 전하가 균형을 이룬 결정 구조, 또는 실질적으로 전하가 균형을 이룬 결정 구조를 제공할 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 정의된 범위 내에서 a , b , c , d 의 정확한 값을 선택하여 열역학적으로 안정적인 결정 구조 또는 열역학적으로 준안정적인 결정 구조를 제공할 수 있다.

[0164] 구조 내 양이온이나 음이온(즉, Al, Nb, O)의 교환이 초기 원자가를 보존하지 않고 일어날 경우, 산소 결핍과 과잉이 모두 발생할 수 있다. 예를 들어, Al^{3+} 를 Ge^{4+} 로 어느 정도 치환한 물질은 약간의 산소 과잉(즉, Al_2O_3 대 GeO_2)을 나타내는 반면, Nb^{5+} 를 Al^{3+} 로 치환한 물질은 약간의 산소 결핍(즉, Nb_2O_5 대 Al_2O_3)을 보일 것이다. 불활 성 또는 환원 조건에서 열처리를 통해 산소 결핍이 유도될 수도 있으며, 그로 인해 구조물 내에 산소 빈자리 결 함이 유도된다.

[0165] 초기 원자가를 보존하지 않는 교환을 보상하기 위해 부분 산화 또는 부분 환원이 있을 수 있다. 예를 들어, Al^{3+} 가 Ge^{4+} 로 치환되는 것은 일부 Nb^{5+} 가 Nb^{4+} 로 환원되는 것에 의해 적어도 부분적으로 보상될 수 있다.

[0166] M4는 결정 구조에서 Al을 치환하는 양이온이다. M4는 Mg, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Ga, Si, Ge, Sn, P 및 이들의 혼합물; 바람직하게는, Mg, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Ga, Si, Ge, P 및 이들의 혼합물; 가장 바람직하게는 Mg, Zr, Mo, W, Cu, Zn, Ga, Ge, P 및 이들의 혼 합물로부터 선택될 수 있다. M4는 Al^{3+} 와 다른 원자가를 가질 수 있다. 이로 인해 산소 결핍이나 과잉이 발생한다. 선택적으로는, M4는 Al^{3+} 보다 같거나 낮은 원자가를 가지며, 바람직하게는 더 낮은 원자가를 갖는다.

[0167] M4는 레퍼런스 예에서와 같이 사용된 특정 요소 각각으로부터 선택될 수도 있다. 예를 들어, 바람직하게는 M4는 Ga이다.

[0168] 하나 이상의 원소가 M4나 M5로 존재할 때 원자가는 전체적으로 M4 또는 M5를 지칭한다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, M4의 25 원자%가 Zr이고 M4의 75 원자%가 W인 경우, 원자가 M4는 $0.25 \times 4(\text{Zr의 기여도}) + 0.75 \times 6(\text{W의 기여도})$ 이다.

[0169] M4는 바람직하게는 Al^{3+} 와 다른 이온 반경을 가지며, 가장 바람직하게는 더 큰 이온 반경을 갖는다. 이로 인해 단위 셀 크기가 변경되고 결정 구조에 국부적인 왜곡이 발생되어 본원에 논의된 이점이 제공된다. 본원에 언급 되는 이온 반경은 화학식 2의 결정 구조에서 이온이 채택될 것으로 예상되는 배위 및 원자가에서의 새턴 이온 반경(R. D. Shannon, Acta Cryst., A32, 1976, 751-767에서 이용 가능)이다. 예를 들어, $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 의 결정 구조는 Nb^{5+}O_6 팔면체를 포함한다. 따라서, M5가 Zr일 때 이온 반경은 6-배위 Zr^{4+} 의 이온 반경으로 취해지는데, 이는 $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 에서 Nb를 대체할 때 Zr의 전형적인 원자와 배위이기 때문이다.

- [0170] M4의 양은 기준 $0 \leq a < 0.5$ 을 충족하는 a 로 정의된다. a 는 $0 \leq a \leq 0.4$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.2$ 일 수 있다. 가장 바람직하게는 $a > 0$, 예를 들어 $a \geq 0.01$ 이다. M4가 Al^{3+} 와 동일한 원자가를 가질 때 더 높은 a 값을 더 쉽게 얻을 수 있다. M4가 $3+$ 원자가를 갖는 양이온(예를 들어 Ga)을 포함할 때 a 는 $0 \leq a < 0.5$ 일 수 있다. M4가 $3+$ 원자가를 갖는 양이온을 포함하지 않을 때 a 는 $0 \leq a \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [0171] M5는 결정 구조에서 Nb를 치환하는 양이온이다. M5는 Mg, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, Si, Sn, P, 및 이들의 혼합물; 바람직하게는 Mg, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P, 및 이들의 혼합물; 가장 바람직하게는 Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, P, 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. M5는 Nb^{5+} 와 다른 원자가를 가질 수 있다. 이로 인해 산소 결핍이나 과잉이 발생한다. 바람직하게는, M5는 Nb^{5+} 보다 낮은 원자가를 갖는다. 이로 인해 산소 결핍, 즉 본원에서 논의된 이점을 제공하는 산소 빈자리의 존재가 발생한다.
- [0172] M5는 레퍼런스 예에서와 같이 사용된 특정 요소 각각으로부터 선택될 수도 있다.
- [0173] M5는 바람직하게는 Nb^{5+} 와 다른 이온 반경을 가지며, 가장 바람직하게는 더 큰 이온 반경을 갖는다. 이로 인해 단위 셀 크기가 변경되고 결정 구조에 국부적인 왜곡이 발생되어 본원에 논의된 이점이 제공된다.
- [0174] M5의 양은 기준 $0 \leq b \leq 1$ 을 충족하는 b 로 정의된다. b 는 $0 \leq b \leq 0.5$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $0 \leq b \leq 0.1$ 일 수 있다. 이러한 경우 각각에서 b 는 > 0 , 예를 들어 $b \geq 0.01$ 일 수 있다. M5가 Nb^{5+} 와 동일한 원자가를 가질 때 더 높은 b 값을 더 쉽게 얻을 수 있다. M5가 $5+$ 원자가를 갖는 양이온(예를 들어 Ta)을 포함할 때 b 는 $0 \leq b \leq 1$ 일 수 있다. M5가 $5+$ 원자가를 갖는 양이온을 포함하지 않을 때 b 는 $0 \leq b \leq 0.05$ 일 수 있다.
- [0175] 선택적으로는, a 와 b 모두 > 0 이다. a 와 b 모두 > 0 일 때, '기본' 물질은 Al 자리와 Nb 자리 모두에서 치환되었다.
- [0176] c 는 화학식 2의 산소 함량을 반영한다. c 가 0보다 클 때, 산소 결핍 물질을 형성하는데, 즉 물질은 산소 빈자리를 갖는다. 이러한 물질은 양이온 산소 상태의 변화 없이는 정확한 전하 균형을 이루지 못하지만 위에 나타낸 바와 같이 "실질적으로 전하 균형을 이루는" 것으로 간주된다. 대안으로, c 는 0과 같을 수 있으며, 여기서 이는 산소 결핍 물질이 아니다. c 는 0 미만일 수 있으며, 이는 산소 과잉을 갖는 물질이다. c 는 $-0.25 \leq c \leq 1.45$ 일 수 있다.
- [0177] c 가 1.45일 때, 산소 빈자리의 수는 결정 구조 내 총 산소의 5%에 상응한다. c 는 0.0145보다 크거나, 0.029보다 크거나, 0.0435보다 크거나 0.145보다 클 수 있다. c 는 0 내지 1, 0 내지 0.75, 0 내지 0.5 또는 0 내지 0.25일 수 있다. 예를 들어, c 는 $0.01 \leq c \leq 1.45$ 를 충족할 수 있다. 물질이 산소 결핍일 때, 예를 들어 유도된 산소 결핍을 가질 때, 물질의 전기화학적 특성이 향상될 수 있으며, 예를 들어, 저항 측정은 동등한 비산소 결핍 물질과 비교하여 향상된 전도도를 보여줄 수 있다. 이해되는 바와 같이, 본원에 표현된 백분율 값은 원자 퍼센트이다.
- [0178] $d > 0$ 일 때, 추가 음이온 Q가 화학식 2에 도입된다. 서로 다른 전자 구조(즉, F^- 대 O^{2-})와 서로 다른 이온 반경(6 -배위 $O^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$, 6 -배위 $F^- = 1.33 \text{ \AA}$)으로 인해, 이들은 활성 물질의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다. 이는 이온 반경을 다르게 하여 단위 셀 특성을 변경하여 리튬 이온 용량을 향상시키거나 가역성을 개선하여 쿨롱 효율을 향상시키기 때문이다. 결정의 전자 구조를 변경(즉, 도핑 효과)하여 산소 빈자리 결함이나 서브-원자가 양이온 치환에 대한 전기 전도도를 추가로 향상시킬 수 있다. d 는 $0 \leq d \leq 1.0$ 이거나, $0 \leq d \leq 0.7$ 일 수 있다. 이러한 경우 각각에서, d 는 > 0 , 예를 들어 ≥ 0.01 일 수 있다. Q는 F, Cl, N, S 및 이들의 혼합물; 또는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있거나; Q는 F이다.
- [0179] 선택적으로는 $d = 0$ 인 경우, 화학식 2는 $M_4Al_{1-a}M_5Nb_{11-b}O_{29-c}$ 이고, 여기서 M4, M5, a , b 및 c 는 본원에 정의된 바와 같다. 유리하게는, $d = 0$ 인 경우의 물질은 음이온 Q가 없고 합성하기가 더 쉬울 수 있다.
- [0180] $a > 0$ 이고 $b = d = 0$ 일 때, 화학식 2는 조성물 $M_4Al_{1-a}Nb_{11}O_{29-c}$ 을 가지며, 여기서 M4, a 및 c 는 본원에 정의된 바와 같으며, 예를 들어 $0 \leq c \leq 1.45$ 이다. 이는 Al 자리에서 변형되고 선택적으로는 유도된 산소 결핍에 의해 변형된 물질을 나타낸다. 이러한 물질은 간단한 합성 수단에 의해 '기본' 산화물 $AlNb_{11}O_{29}$ 의 특성을 개선하는데 특히 효과적인 방식을 나타낸다. 여기서, M4는 Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Cu, Ga, Ge, Ni, Hf, Ta, Zn 및 이들

의 혼합물; 바람직하게는 Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Ga, Ge, Zn 및 이들의 혼합물을 나타낼 수 있다.

[0181] 화학식 2의 변수(M4, M5, Q, a, b, c 및 d)에 대한 논의는 조합하여 읽혀지도록 의도된다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 바람직하게는 M4는 Mg, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Ga, Si, Ge, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, M5는 Mg, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되며, Q는 F, Cl, N, S 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.4$ 이고, $0 \leq b \leq 0.5$ 이고, $0 \leq c \leq 1.45$ 이고, $0 \leq d \leq 1.0$ 이다.

[0182] 예를 들어, 화학식 2는 $M_4aAl_{1-a}M_5bNb_{11-b}O_{29-c-d}Q_d$ 일 수 있으며, 여기서,

[0183] M4는 Mg, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Ga, Si, Ge, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0184] M5는 Mg, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0185] Q는 F, Cl, N, S 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0186] $0 < a \leq 0.4$ 이고; $0 \leq b \leq 0.5$ 이고; $-0.25 \leq c \leq 1.45$ 이고; $0 \leq d \leq 1.45$ 이다.

[0187] 예를 들어, 화학식 2는 $M_4aAl_{1-a}Nb_{11}O_{29-c-d}Q_d$ 일 수 있으며, 여기서,

[0188] M4는 Mg, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Ga, Si, Ge, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는 M4는 Zr, Cr, Zn, Ga 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0189] Q는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는 Q가 F이고;

[0190] $0 < a < 0.5$ 이고; $0 \leq c \leq 1.45$ 이고; $0 \leq d \leq 1.45$ 이다.

[0191] 예를 들어, 화학식 2는 $M_4aAl_{1-a}Nb_{11}O_{29-c-d}Q_d$ 일 수 있으며, 여기서,

[0192] M4는 Mg, Zr, Mo, W, Cu, Zn, Ga, Ge, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는 M4는 Zr, Zn, Ga 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0193] Q는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 바람직하게는 Q가 F이고;

[0194] $0 < a \leq 0.2$ 이고; $0 \leq c \leq 1.45$ 이고; $0 \leq d \leq 1.45$ 이다.

[0195] M4, M5 및 Q는 또한 예에서 이러한 도펀트로 사용된 특정 요소 각각으로부터 선택될 수 있다.

[0196] 화학식 2의 산화물은 Li 및/또는 Na를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, Li 및/또는 Na는 산화물이 금속 이온 배터리 전극에 사용될 때 결정 구조에 들어갈 수 있다.

[0197] 화학식 3

[0198] 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $M_6aP_{x-a}M_7bNb_{9-b}O_{25-c-d}Q_d$ (화학식 3)을 가질 수 있으며, 여기서,

[0199] M6은 Na, K, Mg, Ca, Sr, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0200] M7은 Na, K, Mg, Ca, Sr, Y, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, P, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0201] Q는 F, Cl, Br, I, N, S, Se 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0202] $0 \leq a \leq 0.5$ 이고; $0 \leq b \leq 2$ 이고; $-0.5 \leq c \leq 1.25$ 이고; $0 \leq d \leq 5$ 이고; $1 \leq x \leq 2$ 이고;

[0203] a, b, c 및 d 중 하나 이상은 0이 아니고;

[0204] 단, M6가 Nb로 구성되고 M7이 P로 구성되는 경우, c는 > 0 이다.

[0205] 화학식 3는 $M^V Nb_9 O_{25}$ 의 결정 구조에 대응되는 결정 구조를 갖는 니오븀을 포함한 산화물의 일 예를 나타낸다.

[0206] 화학식 3은 화학양론적 $P Nb_9 O_{25}$ 와 대응되지 않는다는 것이 이해될 것이다. 본 발명자들은 추가 양이온(M6 및/또는 M7)을 통합하여 혼합된 양이온 활성 전극 물질을 형성하고/하거나, 유도된 산소 결핍 또는 과잉을 생성하고/하거나, 혼합된 음이온 활성 전극 물질(O 및 Q 포함)을 형성하여 $P Nb_9 O_{25}$ 를 포함한 물질을 변형시킴으로써, 결과적

으로 생성된 물질은 전기화학적 특성이 향상되었고, 특히 애노드 물질로 사용될 때 전기화학적 특성이 향상되었다는 것을 발견했다. 예를 들어, 발명자들은 본 예들에 의해 보여지는 바와 같이, 화학식 3에 따른 물질이 $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ 와 비교하여 높은 C-속도에서 상당히 향상된 용량 유지율을 갖는다는 것을 발견했다. 이는 고속 충/방전을 위해 설계된 배터리에 사용하기 위해 화학식 3에 따른 물질의 이점을 보여주는 중요한 결과이다.

[0207] $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ 는 와드슬레이-로스 결정 구조와 같은 ReO_3 유래 MO_3-x 결정 구조를 갖는 것으로 간주될 수 있다. $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ 의 결정 구조는 모서리 공유(corner-sharing) 사면체를 갖는 $3 \times 3 \times \infty$ 결정학적 블록 구조를 갖는 것으로 설명될 수 있다. $\text{P}_{2.5}\text{Nb}_{18}\text{O}_{50}$ 의 결정 화학식은 추가적인 P(예를 들어 P-O 및 Nb3-O2, Nb2-O2)로 인해 일부 본드 길이에 약간의 차이가 있는 $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ 와 동등 구조 상으로 설명될 수 있다. 이는 이전에 인산염 청동 물질로 보고되었지만 이 구조 및 이와 관련된 이론화된 구조(즉 $\text{P}_{2.4}\text{Nb}_{18}\text{O}_{50}$)는 본원의 왜곡된 와드슬레이-로스 결정 구조로 간주된다.

[0208] 바람직하게는, X선 회절에 의해 결정된 바와 같은 화학식 3의 결정 구조는 $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ 또는 $\text{P}_{2.5}\text{Nb}_{18}\text{O}_{50}$ 중 하나 이상; 또는 $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ 또는 $\text{P}_{2.5}\text{Nb}_{18}\text{O}_{50}$ 중 하나 이상; 또는 가장 바람직하게는 $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ 의 결정 구조에 대응된다. $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ 의 결정 구조는 ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 81-1304에서 발견될 수 있다. $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$ 의 결정 구조는 JCPDS 49-0289에서 발견될 수 있다. $\text{P}_{2.5}\text{Nb}_{18}\text{O}_{50}$ 의 결정 구조는 ICDD 01-082-0081에서 발견될 수 있다. 화학식 3의 산화물은 단위 셀 파라미터 a, b 및 c를 가질 수 있으며, 여기서 a는 15.4 내지 15.8 Å, 바람직하게는 15.5 내지 15.7 Å이고, b는 15.4 내지 15.8 Å, 바람직하게는 15.5 내지 15.7 Å이고, c = 3.6 내지 4.0 Å, 바람직하게는 3.7 내지 3.9 Å이다. 가장 바람직하게는 a = b이다. 화학식 3의 산화물은 각각이 약 90° 인 단위셀 파라미터 α, β 및 γ를 가질 수 있으며, 바람직하게는 α = β = γ = 90° 이다. 단위 셀 파라미터는 X선 회절에 의해 결정될 수 있다. 화학식 3의 산화물은 세러 방정식에 따라 결정되는, 10 내지 100 nm, 바람직하게는 30 내지 60 nm의 결정립 크기를 가질 수 있다.

[0209] '및 이들의 혼합물'이란, M6, M7 및 Q가 그들 각자의 목록으로부터 두 개 이상의 요소를 각각 나타낼 수 있는 것으로 의도된다. 이러한 물질의 일 예로는 $\text{Ti}_{0.05}\text{Mo}_{0.05}\text{P}_{0.90}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$ 가 있다. 여기서, M6는 Ti_aMo_a (여기서 a' + a'' = a임)이고, a=0.1이고, b=0이고, c=0이고, d=0이다. 이러한 물질의 또 다른 예로는 $\text{Al}_{0.05}\text{P}_{0.95}\text{Ti}_{0.225}\text{Mo}_{0.225}\text{Nb}_{8.55}\text{O}_{24.95}$ 가 있다. 여기서, M6는 Al_a를 나타내고, M7은 Ti_bMo_b (여기서 b' + b'' = b임), a=0.05이고, b=0.45이고, c=0.05이고, d=0이다.

[0210] 정의된 범위 내에서 a, b, c, d의 정확한 값을 선택하여 전하가 균형을 이룬 결정 구조, 또는 실질적으로 전하가 균형을 이룬 결정 구조를 제공할 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 정의된 범위 내에서 a, b, c, d의 정확한 값을 선택하여 열역학적으로 안정적인 결정 구조 또는 열역학적으로 준안정적인 결정 구조를 제공할 수 있다.

[0211] 구조 내 양이온이나 음이온(즉, P, Nb, O)의 교환이 초기 원자가를 보존하지 않고 일어날 경우, 산소 결핍과 과잉이 모두 발생할 수 있다. 예를 들어, P^{5+} 를 Mo^{6+} 로 어느 정도 치환한 물질은 약간의 산소 과잉(즉, P_2O_5 대 MoO_3)을 나타내는 반면, P^{5+} 를 Al^{3+} 로 치환한 물질은 약간의 산소 결핍(즉, P_2O_5 대 Al_2O_3)을 보일 것이다. 불활성 또는 환원 조건에서 열처리를 통해 산소 결핍이 유도될 수도 있으며, 그로 인해 구조물 내에 산소 빈자리 결합이 유도된다.

[0212] M6은 결정 구조에서 P를 치환하는 양이온이다. M6은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, Sb 및 이들의 혼합물; 또는 Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, B, Al, Ga, Bi, Sb 및 이들의 혼합물; 또는 Ti, Mo, Al, B 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 M6은 Nb가 아니다. 바람직하게는, M6은 Nb가 아니다. M6은 P^{5+} 와 다른 원자가를 가질 수 있다. 이로 인해 산소 결핍이나 과잉이 발생한다. 바람직하게는, M6은 P^{5+} 보다 낮은 원자가를 갖는다. 이로 인해 산소 결핍, 즉 본원에서 논의된 이점을 제공하는 산소 빈자리의 존재가 발생한다. M6은 바람직하게는 P^{5+} 와 다른 이온 반경을 가지며, 가장 바람직하게는 더 큰 이온 반경을 갖는다. 이로 인해 단위 셀 크기가 변경되고 결정 구조에 국부적인 왜곡이 발생되어 본원에 논의된 이점이 제공된다.

[0213] 본원에 언급되는 이온 반경은 이온이 활성 전극 물질의 결정 구조에서 채택할 것으로 예상되는 배위 및 원자가

에서의 새년 이온 반경이다. 예를 들어, $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ 의 결정 구조는 Nb^{5+}O_6 팔면체와 P^{5+}O_4 사면체를 포함한다.

- [0214] M6의 양은 기준 $0 \leq a \leq 0.5$ 을 충족하는 a 로 정의된다. a 는 $0 \leq a \leq 0.3$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.2$ 일 수 있다. 이러한 경우 각각에서, a 는 > 0 , 예를 들어 > 0.01 일 수 있다.
- [0215] M7은 결정 구조에서 Nb를 치환하는 양이온이다. M7은 Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, P, Sb 및 이들의 혼합물; 또는 Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Ta 및 이들의 혼합물; 또는 Ti, Mo 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, M7은 P가 아니다. 바람직하게는, M7은 Na가 아니다. M7은 Nb^{5+} 와 다른 원자가를 가질 수 있다. 이로 인해 산소 결핍이나 과잉이 발생한다. 바람직하게는, M7은 Nb^{5+} 보다 낮은 원자가를 갖는다. 이로 인해 산소 결핍, 즉 본원에서 논의된 이점을 제공하는 산소 빈자리의 존재가 발생한다. M7은 바람직하게는 Nb^{5+} 와 다른 이온 반경을 가지며, 가장 바람직하게는 더 큰 이온 반경을 갖는다. 이로 인해 단위 셀 크기가 변경되고 결정 구조에 국부적인 왜곡이 발생되어 본원에 논의된 이점이 제공된다.
- [0216] M7의 양은 기준 $0 \leq b \leq 2$ 을 충족하는 b 로 정의된다. b 는 $0 \leq b \leq 1.5$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $0 \leq b \leq 1$ 또는 $0 \leq b \leq 0.9$ 일 수 있다. 이러한 경우 각각에서, b 는 > 0 , 예를 들어 > 0.01 일 수 있다.
- [0217] 바람직하게는, a 와 b 중 적어도 하나는 > 0 이다. a 와 b 모두는 > 0 일 수 있다.
- [0218] c 는 활성 전극 물질의 산소 함량을 반영한다. c 가 0보다 클 때, 산소 결핍 물질을 형성하는데, 즉 물질은 산소 빈자리를 갖는다. 이러한 물질은 양이온 산소 상태의 변화 없이는 정확한 전하 균형을 이루지 못하지만 위에 나타난 바와 같이 "실질적으로 전하 균형을 이루는" 것으로 간주된다. 대안으로, c 는 0과 같을 수 있으며, 여기서 이는 산소 결핍 물질이 아니다. c 는 0 미만일 수 있으며, 이는 산소 과잉을 갖는 물질이다. c 는 $-0.25 \leq c \leq 1.25$ 일 수 있다. 바람직하게는, c 는 $0 \leq c \leq 1.25$ 이다. 선택적으로, $a = b = 0$ 인 경우 $c \geq 0$ 이고; 바람직하게는 $a = b = 0$ 인 경우 $c > 0$ 이다.
- [0219] c 가 1.25일 때, 산소 빈자리의 수는 결정 구조 내 총 산소의 5%에 상응한다. C 는 0.0125(0.05% 산소 빈자리)보다 크거나, 0.025(0.1% 산소 빈자리)보다 크거나, 0.05(0.2% 산소 빈자리)보다 크거나, 0.125(0.5% 산소 빈자리)보다 클 수 있다. c 는 0 내지 1(4% 산소 빈자리), 0 내지 0.75(3% 산소 빈자리), 0 내지 0.5(2% 산소 빈자리), 또는 0 내지 0.25(1% 산소 빈자리)일 수 있다. 예를 들어, c 는 $0.01 \leq c \leq 1.25$ 를 충족할 수 있다. 물질이 산소 결핍일 때, 물질의 전기화학적 특성이 향상될 수 있으며, 예를 들어, 저항 측정은 동등한 비산소 결핍 물질과 비교하여 향상된 전도도를 보여줄 수 있다. 이해되는 바와 같이, 본원에 표현된 백분율 값은 원자 퍼센트이다.
- [0220] 화학식 3은 산소 빈자리(산소 결핍 인 니오븀 산화물)을 포함할 수도 있고, 산소 과잉을 가질 수도 있는 인 니오븀 산화물에 관한 것이다. 산소 빈자리는 위에 설명된 바와 같이 기본 물질의 서브-원자가 치환에 의한 인 니오븀 산화물에 형성될 수 있으며, 산소 과잉은 증가된 원자가의 치환에 의한 인 니오븀 산화물에 형성될 수 있다. 산소 빈자리는 선택적으로는 양이온 치환 없이, 환원 조건 하에서 인 니오븀 산화물을 가열하여 형성될 수도 있다. 따라서, 화학식 3은 $\text{P}_x\text{Nb}_9\text{O}_{25-c-d}\text{Q}_d$ 일 수 있으며, 여기서 x , c , d 및 Q 는 본원에서 정의된 바와 같다. 산소 빈자리 및 과잉의 양은 기본 물질 내 총 산소량, 즉 치환되지 않은 물질(예를 들어, $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$) 또는 환원 조건 하에서 가열하기 전 물질 내 산소량에 대해 상대적으로 표현될 수 있다.
- [0221] $d > 0$ 일 때, 추가 음이온 Q 가 인 니오븀 산화물에 도입된다. 서로 다른 전자 구조(즉, F^- 대 O^{2-})와 서로 다른 이온 반경(6-배위 $\text{O}^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$, 6-배위 $\text{F}^- = 1.33 \text{ \AA}$)으로 인해, 이들은 활성 물질의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다. 이는 이온 반경을 다르게 하여 단위 셀 특성을 변경하여 리튬 이온 용량을 향상시키거나 가역성을 개선하여 쿨롱 효율을 향상시키기 때문이다. 결정의 전자 구조를 변경(즉, 도핑 효과)하여 산소 빈자리 결함이나 서브-원자가 양이온 치환에 대한 전기 전도도를 추가로 향상시킬 수 있다. d 는 $0 \leq d \leq 2.5$, 또는 $0 \leq d \leq 1$ 일 수 있다. 이러한 경우 각각에서, d 는 > 0 일 수 있다. Q 는 F, Cl, N, S 및 이들의 혼합물; 또는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있거나; Q 는 N이다.
- [0222] 선택적으로는 $d = 0$ 이며, 이 경우 물질은 조성물 $\text{M}_6\text{P}_x\text{M}_7\text{Nb}_9\text{O}_{25-c}$ 을 가지며, 여기서 M6, M7, a , b , c 및 x 는 본원에서 정의한 바와 같다. 유리하게는, $d = 0$ 인 경우의 물질은 음이온 Q 가 없고 합성하기가 더 쉬울 수 있다.

- [0223] x 는 기준 $1 \leq x \leq 2$ 을 충족하는, 물질에 포함된 인의 양을 반영한다. x 는 $1 \leq x \leq 1.25$ 일 수 있다. 바람직하게는, $x = 1$ 이다. $x = 1$ 일 때, 화학식 3은 $\text{PNb}_b\text{O}_{25}$ 의 결정 구조를 기반으로 한다.
- [0224] 조성물의 변수(M_6 , M_7 , Q , a , b , c , d 및 x)에 대한 논의는 조합하여 읽혀지도록 의도된다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 바람직하게는 M_6 은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, M_7 은 Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, P, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. M_6 은 Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, B, Al, Ga, Bi, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있고, M_7 은 Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Ta 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. M_6 은 Ti, Mo, Al, B 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있고, M_7 은 Ti, Mo 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. M_6 은 바람직하게는 Nb가 아니고, M_7 은 바람직하게는 P가 아니다. M_6 및 M_7 은 바람직하게는 Na가 아니다. M_6 및 M_7 은 서로 다를 수 있다. a 는 $0 \leq a \leq 0.3$ 일 수 있고 b 는 $0 \leq b \leq 1.5$ 일 수 있다. 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.2$ 이고 $0 \leq b \leq 1$ 이다. 이러한 경우 각각에서 a 및/또는 b 는 > 0 일 수 있다.
- [0225] 예를 들어, 화학식 3은 $M_6P_{1-a}M_7Nb_{9-b}O_{25-c-d}Q_d$ 일 수 있으며, 여기서,
- [0226] M_6 은 Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0227] M_7 은 Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0228] Q 는 F, Cl, N, S 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0229] $0 \leq a \leq 0.3$ 이고; $0 \leq b \leq 1.5$ 이고; $-0.25 \leq c \leq 1.25$ 이고; $0 \leq d \leq 2.5$ 이고; $1 \leq x \leq 1.25$ 이고;
- [0230] a , b , c 및 d 중 하나 이상은 0이 아니다.
- [0231] 예를 들어, 화학식 3은 $M_6P_{1-a}M_7Nb_{9-b}O_{25-c-d}Q_d$ 일 수 있으며, 여기서,
- [0232] M_6 은 Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0233] M_7 은 Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Bi, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0234] Q 는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0235] $0 \leq a \leq 0.3$ 이고; $0 \leq b \leq 1.5$ 이고; $0 \leq c \leq 1.25$ 이고; $0 \leq d \leq 2.5$ 이고;
- [0236] a , b , c 및 d 중 하나 이상은 0이 아니다.
- [0237] 예를 들어, 화학식 3은 $M_6P_{1-a}M_7Nb_{9-b}O_{25-c-d}Q_d$ 일 수 있으며, 여기서,
- [0238] M_6 은 Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, B, Al, Ga, Ge, Bi, Sb 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0239] M_7 은 Ti, Zr, Hf, Cr, Mo, W, V, Ta, Ga, Ge 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0240] Q 는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0241] $0 \leq a \leq 0.2$ 이고; $0 \leq b \leq 1$ 이고; $0 \leq c \leq 1.25$ 이고; $0 \leq d \leq 2.5$ 이고;
- [0242] 여기서 a 와 b 중 적어도 하나는 > 0 이다.
- [0243] 화학식 4
- [0244] 니오븀을 포함한 산화물은 화학식 $M_8M_9M_{10}Nb_{12-b}O_{33-c-d}Q_d$ (화학식 4)를 가질 수 있으며, 여기서,
- [0245] M_8 및 M_9 는 서로 다르고;
- [0246] M_8 은 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

- [0247] M9는 Mo 또는 W이고;
- [0248] M10은 Mg, Ca, Sr, Y, La, Ce, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0249] Q는 F, Cl, Br, I, N, S, Se 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0250] $0 \leq a < 0.5$ 이고; $0 \leq b \leq 2$ 이고; $-0.5 \leq c \leq 1.65$ 이고; $0 \leq d \leq 1.65$ 이고;
- [0251] a, b, c 및 d 중 하나 이상은 0이 아니고;
- [0252] a, b 및 d가 0일 때, c는 0보다 크다.
- [0253] 화학식 4는 $M^{VI}Nb_{12}O_{33}$ 의 결정 구조에 대응되는 결정 구조를 갖는 니오븀을 포함한 산화물의 일 예를 나타낸다.
- [0254] 화학식 4는 화학양론적 $WNb_{12}O_{33}$ 또는 $MoNb_{12}O_{33}$ 에 대응되지 않는다는 것이 이해될 것이다. 본 발명자들은 추가 양이온(M8 및/또는 M10)을 통합하고/하거나, 유도된 산소 결핍 또는 과잉을 생성하고/하거나, 혼합된 음이온 물질(O 및 Q 포함)을 형성하여 $WNb_{12}O_{33}$ 또는 $MoNb_{12}O_{33}$ 을 변형시킴으로써, 결과적으로 생성된 물질은 전기화학적 특성이 향상되었고, 특히 애노드 물질로 사용될 때 전기화학적 특성이 향상되었다는 것을 발견했다. $a > 0$ 일 때, 산화물은 M9(Mo 또는 W)가 M8로 부분적으로 치환되어 변형된다. $b > 0$ 일 때, 산화물은 Nb가 M10으로 부분적으로 치환되어 변형된다. $c \neq 0$ 일 때, 산화물은 산소 결핍 또는 과잉에 의해 변형된다. $d > 0$ 일 때, 산화물은 O가 Q로 부분적으로 치환되어 변형된다. 본 발명자들은 본 예에 의해 보여지는 바와 같이, 변형된 산화물이 변형되지 않은 '기본' 물질과 비교하여, 전자 전도도가 상당히 향상되었고, 쿨롱 효율이 향상되었고, 높은 C-속도에서의 탈리튬화 전압이 향상되었다는 것을 발견했다. 이는 고속 충/방전을 위해 설계된 배터리에 사용하기 위해 본 발명의 물질의 이점을 보여주는 중요한 결과이다.
- [0255] $MoNb_{12}O_{33}$ 및 $WNb_{12}O_{33}$ 은 와드슬레이-로스 결정 구조와 같은 ReO_3 유래 MO_{3-x} 결정 구조를 갖는 것으로 간주될 수 있다. $MoNb_{12}O_{33}$ 또는 $WNb_{12}O_{33}$ 의 결정 구조는 모서리 공유 사면체($[WO_4]$ 또는 $[MoO_4]$)를 갖는 $3 \times 4 \times \infty$ 결정학적 블록 구조를 갖는 것으로 설명될 수 있다. $WNb_{12}O_{33}$ 의 결정 화학식은 일부 본드 길이에 약간의 차이가 있는 $MoNb_{12}O_{33}$ 와 동등 구조 상으로 설명될 수 있다.
- [0256] 바람직하게는, X선 회절에 의해 결정된 바와 같이, 화학식 4의 산화물의 결정 구조는 $WNb_{12}O_{33}$ 또는 $MoNb_{12}O_{33}$ 의 결정 구조에 대응되고; 가장 바람직하게는 $MoNb_{12}O_{33}$ 에 대응된다. 이러한 방식으로, 결정 구조에 큰 영향을 미치지 않고 '기본' 물질이 변형되었음을 확인할 수 있으며, 이는 활성 전극 물질로 사용하기에 유리한 특성을 갖는 것으로 여겨진다. $WNb_{12}O_{33}$ 의 결정 구조는 ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 73-1322에서 발견될 수 있다.
- [0257] 양이온/음이온 교환이 이루어지는 화학식 4의 산화물은 단위 셀 파라미터 a, b 및 c를 가질 수 있는데, 여기서 a는 22.23 내지 22.43 Å, 바람직하게는 22.27 내지 22.38 Å이고, b는 3.81 내지 3.84 Å, 바람직하게는 3.82 내지 3.84 Å이고, $c = 17.7$ 내지 17.9 Å, 바람직하게는 17.73 내지 17.88 Å이다. 화학식 4의 산화물은 각각이 약 90° 인 단위 셀 파라미터 α 및 γ 를 가질 수 있으며, 여기서 바람직하게는 $\alpha = \gamma = 90^\circ$ 인 반면, β 는 123.1 내지 123.7⁰, 바람직하게는 123.2 내지 123.65⁰이고 단위 셀 부피는 1260 내지 1280 Å³, 바람직하게는 1264 내지 1275 Å³이다. 단위 셀 파라미터는 X선 회절에 의해 결정될 수 있다. 화학식 4의 산화물은 세러 방정식에 따라 결정되는, 5 내지 150 nm, 바람직하게는 30 내지 60 nm의 결정립 크기를 가질 수 있다.
- [0258] '및 이들의 혼합물'이란, M8, M10 및 Q가 그들 각자의 목록으로부터 두 개 이상의 요소를 각각 나타낼 수 있는 것으로 의도된다. 이러한 물질의 일 예로는 $Ti_{0.05}W_{0.25}Mo_{0.70}Nb_{11.95}Al_{0.05}O_{32.9}$ 가 있다. 여기서, M8은 $Ti_aW_a''(a' + a'' = a)$ 이고, M9는 Mo, M10은 Al이고, $a=0.3$, $b=0.05$, $c=0.1$, $d=0$ 이다. 여기서, c는 각 양이온이 전형적인 산화 상태, 즉 Al^{3+} , Ti^{4+} , W^{6+} , Mo^{6+} 및 Nb^{5+} 를 채택한다고 가정하여 계산되었다.
- [0259] 정의된 범위 내에서 a, b, c, d의 정확한 값을 선택하여 전하가 균형을 이룬 결정 구조, 또는 실질적으로 전하가 균형을 이룬 결정 구조를 제공할 수 있다. 추가로 또는 대안으로, 정의된 범위 내에서 a, b, c, d의 정확한 값을 선택하여 열역학적으로 안정적인 결정 구조 또는 열역학적으로 준안정적인 결정 구조를 제공할 수 있다.
- [0260] 구조 내 양이온이나 음이온(즉, Mo, W, Nb, O)의 교환이 초기 원자가를 보존하지 않고 일어날 경우, 산소 결핍

과 과잉이 모두 발생할 수 있다. 예를 들어, Nb⁵⁺를 Mo⁶⁺로 어느 정도 치환한 물질은 약간의 산소 과잉(즉, Nb₂O₅ 대 MoO₃)을 나타내는 반면, Nb⁵⁺를 Al³⁺로 치환한 물질은 약간의 산소 결핍(즉, Nb₂O₅ 대 Al₂O₃)을 보일 것이다. 불활성 또는 환원 조건에서 열처리를 통해 산소 결핍이 유도될 수도 있으며, 그로 인해 구조물 내에 산소 빈자리 결함이 유도된다.

[0261] 초기 원자가를 보존하지 않는 교환을 보상하기 위해 부분 산화 또는 부분 환원이 있을 수 있다. 예를 들어, Nb⁵⁺가 Al³⁺로 치환되는 것은 일부 Nb⁵⁺가 Nb⁴⁺로 환원되는 것에 의해 적어도 부분적으로 보상될 수 있다.

[0262] M9는 Mo 또는 W이고; 바람직하게는, M9가 Mo이고 이 경우에 물질은 MoNb₁₂O₃₃을 기반으로 한다.

[0263] M8은 결정 구조에서 M9를 치환하는 양이온이다. M3는 Mg, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, Si, Sn, P 및 이들의 혼합물; 바람직하게는 Mg, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P 및 이들의 혼합물; 가장 바람직하게는 Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, P 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. M8은 M9⁶⁺와 다른 원자가를 가질 수 있다. 이로 인해 산소 결핍이나 과잉이 발생한다. 바람직하게는, M8은 M9⁶⁺보다 낮은 원자가를 갖는다. 이로 인해 산소 결핍, 즉 본원에서 논의된 이점을 제공하는 산소 빈자리의 존재가 발생한다.

[0264] M8은 레퍼런스 예에서와 같이 사용된 특정 요소 각각으로부터 선택될 수도 있다.

[0265] 하나 이상의 원소가 M8이나 M10으로 존재할 때 원자가는 전체적으로 M8 또는 M10을 지칭한다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, M8의 25 원자%가 Ti이고 M8의 75 원자%가 W인 경우, M8의 원자가는 0.25×4(Ti의 기여도) + 0.75×6(W의 기여도)이다.

[0266] M8은 바람직하게는 M9⁶⁺와 다른 이온 반경을 가지며, 가장 바람직하게는 더 큰 이온 반경을 갖는다. 이로 인해 단위 셀 크기가 변경되고 결정 구조에 국부적인 왜곡이 발생되어 본원에 논의된 이점이 제공된다. 본원에 언급되는 이온 반경은 화학식 4의 결정 구조에서 이온이 채택될 것으로 예상되는 배위 및 원자에서의 새넨 이온 반경(R. D. Shannon, Acta Cryst., A32, 1976, 751-767에서 이용 가능)이다. 예를 들어, MoNb₁₂O₃₃의 결정 구조는 Nb⁵⁺O₆ 팔면체 및 Mo⁶⁺O₄ 사면체를 포함한다. 따라서, M10이 Zr일 때 이온 반경은 6-배위 Zr⁴⁺의 이온 반경으로 취해지는데, 이는 MoNb₁₂O₃₃에서 Nb를 대체할 때 Zr의 전형적인 원자가와 배위이기 때문이다.

[0267] M8의 양은 기준 $0 \leq a < 0.5$ 를 충족하는 a로 정의된다. a는 $0 \leq a \leq 0.45$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.3$ 일 수 있다. 가장 바람직하게는 $a > 0$, 예를 들어 $a \geq 0.01$ 이다. 본 발명자들은 본 예들에 의해 보여지는 바와 같이, M8을 M9로 부분적으로 치환하면 변형되지 않은 '기본' 물질과 비교하여 상당히 향상된 특성을 갖는 혼합된 니오븀 산화물을 제공한다는 것을 발견했다. M8이 M9와 동일한 원자가를 가질 때 더 높은 a 값을 더 쉽게 얻을 수 있다. M8이 6+ 원자가를 갖는 양이온(예를 들어 Mo 또는 W)을 포함할 때 a는 $0 \leq a < 0.5$ 일 수 있다. M8이 6+ 원자가를 갖는 양이온을 포함하지 않을 때 a는 $0 \leq a \leq 0.2$ 일 수 있다.

[0268] M10은 결정 구조에서 Nb를 치환하는 양이온이다. M10은 Mg, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Ga, Si, Sn, P 및 이들의 혼합물; 바람직하게는 Mg, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P 및 이들의 혼합물; 가장 바람직하게는 Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, P 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. M10은 Nb⁵⁺와 다른 원자가를 가질 수 있다. 이로 인해 산소 결핍이나 과잉이 발생한다. 바람직하게는, M10은 Nb⁵⁺보다 낮은 원자가를 갖는다. 이로 인해 산소 결핍, 즉 본원에서 논의된 이점을 제공하는 산소 빈자리의 존재가 발생한다.

[0269] M10은 레퍼런스 예에서와 같이 사용된 특정 요소 각각으로부터 선택될 수도 있다.

[0270] M10은 바람직하게는 Nb⁵⁺와 다른 이온 반경을 가지며, 가장 바람직하게는 더 큰 이온 반경을 갖는다. 이로 인해 단위 셀 크기가 변경되고 결정 구조에 국부적인 왜곡이 발생되어 본원에 논의된 이점이 제공된다.

[0271] M10의 양은 기준 $0 \leq b \leq 2$ 를 충족하는 b로 정의된다. b는 $0 \leq b \leq 1.0$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $0 \leq b \leq 0.2$ 일 수 있다. 이러한 경우 각각에서, b는 > 0 , 예를 들어 $b > 0.01$ 일 수 있다. M10이 Nb⁵⁺와 동일한 원자

를 가질 때 더 높은 b 값을 더 쉽게 얻을 수 있다. M10가 5+ 원자가를 갖는 양이온(예를 들어 Ta)을 포함할 때 b 는 $0 \leq b \leq 2$ 일 수 있다. M10가 5+ 원자가를 갖는 양이온을 포함하지 않을 때 b 는 $0 \leq b \leq 0.15$ 일 수 있다.

[0272] c 는 화학식 4의 산소 함량을 반영한다. c 가 0보다 클 때, 이는 산소 결핍 물질을 형성한다. 이러한 물질은 산소 빈자리를 가질 수 있다. 이러한 물질은 양이온 산소 상태의 변화 없이는 정확한 전하 균형을 이루지 못하지만 위에 나타낸 바와 같이 "실질적으로 전하 균형을 이루는" 것으로 간주된다. 대안으로, c 는 0과 같을 수 있으며, 여기서 이는 산소 결핍 물질이 아니다. c 는 0 미만일 수 있으며, 이는 산소 과잉을 갖는 물질이다. c 는 $-0.25 \leq c \leq 1.65$ 일 수 있다. 바람직하게는, c 는 $0 \leq c \leq 1.65$ 이다. 예를 들어, 산소 결핍이 아닌 화학양론적 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ 는 백색, 황백색 또는 황색을 띤다. 산소 결핍이 유도된 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{<33}$ 은 보라색을 띤다.

[0273] c 가 1.65일 때, 산소 빈자리의 수는 결정 구조 내 총 산소의 5 원자%에 상응한다. c 는 0.0165보다 크거나, 0.033보다 크거나, 0.066보다 크거나 0.165보다 클 수 있다. c 는 0 내지 1, 0 내지 0.75, 0 내지 0.5 또는 0 내지 0.25일 수 있다. 예를 들어, c 는 $0.01 \leq c \leq 1.65$ 를 충족할 수 있다. 물질이 산소 결핍일 때, 물질의 전기화학적 특성이 향상될 수 있으며, 예를 들어, 저항 측정은 동등한 비산소 결핍 물질과 비교하여 향상된 전도도를 보여줄 수 있다.

[0274] $d > 0$ 일 때, 추가 음이온 Q가 화학식 4에 도입된다. 서로 다른 전자 구조(즉, F^- 대 O^{2-})와 서로 다른 이온 반경 (6배위 $\text{O}^{2-} = 1.40 \text{ \AA}$, 6배위 $\text{F}^- = 1.33 \text{ \AA}$)으로 인해, 이들은 활성 물질의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다. 이는 이온 반경을 다르게 하여 단위 셀 특성을 변경하여 리튬 이온 용량을 향상시키거나 가역성을 개선하여 쿨롱 효율을 향상시키기 때문이다. 결정의 전자 구조를 변경(즉, 도핑 효과)하여 산소 빈자리 결함이나 서브-원자가 양이온 치환에 대한 전기 전도도를 추가로 향상시킬 수 있다. d 는 $0 \leq d \leq 1.0$ 이거나, $0 \leq d \leq 0.8$ 일 수 있다. 이러한 경우 각각에서, d 는 > 0 , 예를 들어 $d \geq 0.01$ 일 수 있다. Q는 F, Cl, N, S 및 이들의 혼합물; 또는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있거나; Q는 N이다.

[0275] 선택적으로 $d = 0$ 이며, 이 경우에 화학식 4은 $\text{M}_8\text{M}_9\text{M}_{10}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33-c}$ 이며, 여기서 M8, M9, M10, a, b 및 c는 본원에서 정의된 바와 같다. 유리하게는, $d = 0$ 인 경우의 물질은 음이온 Q가 없고 합성하기가 더 쉬울 수 있다.

[0276] 조성물의 변수(M8, M9, M10, Q, a, b, c 및 d)에 대한 논의는 조합하여 읽혀지도록 의도된다는 것이 이해될 것이다. 예를 들어, 바람직하게는 M8은 Mg, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, M10은 Mg, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되며, Q는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 가장 바람직하게는 M8 및 M10은 Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, P 및 이들의 혼합물로부터 선택된다. 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.45$ 이고, $0 \leq b \leq 1.0$ 이고, $0 \leq d \leq 1.0$ 이다.

[0277] 예를 들어, 화학식 4은 $\text{M}_8\text{M}_9\text{M}_{10}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33-c-d}\text{Q}_d$ 일 수 있으며, 여기서,

[0278] M8 및 M9는 서로 다르고;

[0279] M8은 Mg, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0280] M9는 Mo 또는 W이고;

[0281] M10은 Mg, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, B, Al, Si, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0282] Q는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

[0283] $0 \leq a \leq 0.45$ 이고; $0 \leq b \leq 1.0$ 이고; $-0.5 \leq c \leq 1.65$ 이고; $0 \leq d \leq 1.0$ 이고;

[0284] a, b, c 및 d 중 하나는 0이 아니고;

[0285] a, b 및 d가 0일 때, c 는 0보다 크다.

[0286] 예를 들어, 화학식 4은 $\text{M}_8\text{M}_9\text{M}_{10}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33-c-d}\text{Q}_d$ 일 수 있으며, 여기서,

[0287] M8 및 M9는 서로 다르고;

- [0288] M8은 Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0289] M9는 Mo 또는 W이고;
- [0290] M10은 Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Zn, Al, P 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0291] Q는 F, N 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
- [0292] $0 < a \leq 0.45$ 이고; $0 \leq b \leq 0.2$ 이고; $-0.25 \leq c \leq 1.65$ 이고; $0 \leq d \leq 0.8$ 이다.
- [0293] M8, M10 및 Q는 또한 예 및 레퍼런스 예에서 이러한 도펀트로 사용된 특정 요소 각각으로부터 선택될 수 있다.
- [0294] 화학식 4는 Li 및/또는 Na를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, Li 및/또는 Na는 활성 전극 물질이 금속 이온 배터리에 전극에 사용될 때 결정 구조에 들어갈 수 있다.
- [0295] Nb_2O_5
- [0296] 니오븀을 포함한 산화물은 $H-Nb_2O_5$ 또는 $N-Nb_2O_5$, 바람직하게는 $H-Nb_2O_5$ 일 수 있다. $H-Nb_2O_5$ 및 $N-Nb_2O_5$ 은 추가 양이온 및/또는 음이온으로 도핑될 수 있다. Nb_2O_5 의 결정 구조에 대한 추가 정보는 Griffith 등, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 28, 8888-8899에서 찾을 수 있다. Nb_2O_5 는 상업적 공급업체에서 구입할 수 있다.
- [0297] **예 1**
- [0298] 분석을 위해 풀-코인(full-coin) 셀(CR2032 크기)에서 전기화학적 테스트가 수행되었다. 테스트될 캐소드 및 애노드 활성 물질은 N-메틸 피롤리돈(NMP), 전도성 첨가제로 작용하는 카본 블랙, 폴리(비닐 디플루오라이드)(PVDF) 바인더, 및 탄소 나노튜브(CNT)와 결합되고 랩-스케일(lab-scale) 원심 유전형 혼합기(centrifugal planetary mixer)를 사용하여 슬러리를 형성하도록 혼합되었다. 건식 애노드 조성물은 90 중량% 활성 물질, 5 중량% 카본 블랙(Super P), 4 중량% PVdF 및 1 중량% CNT이다. 건식 캐소드 조성물은 91% 활성 물질, 4% 카본 블랙(Super P), 4 중량% PVdF, 1 중량% CNT이다. 슬러리는 알루미늄 호일 집전체에 원하는 로딩량으로 닥터 블레이드 코팅에 의해 코팅되고 건조되었다. 그런 다음 전극은 80 °C에서 2.4 내지 3.0 g cm⁻³의 밀도로 캘린더링되어 31 내지 35%의 목표 다공성을 달성했다.
- [0299] 애노드 및 캐소드 전극은 원하는 크기로 펀칭된 다음, 개별적으로 무게가 측정되어 원하는 N/P 비율을 달성했다. 애노드 및 캐소드 전극 펀치는 분리막(Celgard 다공성 PP/PE), 및 스틸 코인 셀 케이싱 내부에 전해질(EC/DEC의 1.3 M LiPF₆)과 결합되고 압력 하에서 밀봉되었다. 그런 다음 1.2 내지 3.15 V 사이에서 리튬화와 탈리튬화의 2회 전체 사이클 동안 낮은 전류 속도(C/10)로 사이클링이 수행되었다. 그 후, 셀은 증가하는 전류 밀도에서 그 성능이 테스트되었다.
- [0300] 속도 테스트 동안, 셀은 비대칭적으로 사이클링되었으며, 방전 가능성 테스트를 위해 저속 충전(C/5) 후 방전 속도를 증가시켰고, 충전 가능성 테스트를 위해 그 반대로 수행되었다. DCIR은 0.2C의 속도로 전체 셀을 충전 상태(State-of-Charge; SOC)의 50%까지 방전시킨 다음, 10초 동안 5C 펄스를 적용하여 측정되었다. 그런 다음 0.2C 속도는 0% SoC로 재개된다. DCIR은 관찰된 최대 전압 차이(dV_{max})와 인가된 전류(I_{app})로부터 다음과 같이 계산되었다: $R = I_{app} / dV_{max}$.
- [0301] 예 1에서 사용된 활성 애노드 물질은 아래 샘플 I11의 화학식을 가지며, 1.1 내지 1.3 mAhcm⁻², 2.6 gcm⁻³ 및 5.5 내지 6.5 mgcm⁻²의 활성 물질 로딩량으로 사용된다. 사용된 활성 캐소드 물질은 1.2 내지 1.4 mAh cm⁻², 2.8 gcm⁻³ 및 7.5 내지 8.5 mg cm⁻²의 활성 물질 로딩량의 NMC622(LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂)이다.
- [0302] 도 1은 1C/1C 사이클 수의 함수에 따른 용량 저하율을 도시한다. 이 테스트 동안, 모든 셀은 1C CC 충전(정전류, CV 없음)의 사이클을 거친 후 1C CC 방전을 거친다. 그래프는 N/P = 0.9 설계와 비교하여 더 느린 N/P = 1.1 셀 설계의 용량 저하율을 보여주며, 이는 이 설계가 시스템의 저하를 줄이고 사이클 수명을 연장하는데 더 바람직하다는 것을 보여준다. 사이클 수명 테스트는 25 °C에서 수행되었다.
- [0303] 도 2는 사이클 수의 함수에 따른 DCIR 성장률을 도시한다. DCIR은 0.2C의 속도로 전체 셀을 충전 상태(State-of-Charge; SOC)의 50%까지 방전시킨 다음, 10초 동안 5C 펄스를 적용하여 측정되었다. 그런 다음 0.2C 속도는

0% SoC로 재개된다. DCIR은 10초 펄스 동안 관찰된 최대 전압 차이(dV_{max})와 인가된 전류(I_{app})로부터 다음과 같이 계산되었다: $R = I_{app} / dV_{max}$. 이 측정은 50 1C/1C 사이클마다 수행되었다. 모든 측정은 25 °C에서 수행했다. 그래프는 N/P 비율 1.1의 명확한 이점을 디스플레이한다. 200회의 사이클 후, N/P = 0.9 셀의 내부 저항은 N/P = 1.1 셀의 210%에 비해 360% DCIR 성장율을 보인다. 시간이 지남에 따라 DCIR 성장률이 낮아지면 셀이 더 오랫동안 더 높은 전력을 전달할 수 있다.

[0304] 도 3은 사이클 수의 함수에 따른 레퍼런스 용량 저하율을 도시한다. '용량 저하율'은 사이클 수명 테스트에서 50회의 1C/1C 사이클마다 낮은 C-속도 '레퍼런스' 사이클을 수행하여 측정되었다. 레퍼런스 사이클은 C/40까지 CV로 3.15 V까지 C/5 CC 충전된 후, 1.2 V까지 C/5 CC 방전이다. 그런 다음 여기에서 얻은 용량은 대응되는 사이클 수와 함께 그래프에 표시된다. 모든 측정은 25 °C에서 수행했다. 이 그래프는 N/P = 0.9 셀 설계에 비해 N/P = 1.1 셀 설계의 용량 저하율이 느리다는 것을 보여준다. 용량 저하율이 느리다는 것은 애노드 및 캐소드 물질의 안정성이 더 좋다는 것을 나타낸다.

[0305] 도 4는 1차 사이클 형성 데이터를 도시한다. 형성은 C/5 CC CV(C/40까지) 충전 후 C/5 CC 방전이다. N/P = 1.1은 동일한 제1 사이클 상실을 유지하면서 N/P = 0.9보다 더 높은 용량을 보여준다. 더 높은 SoC에서, N/P = 1.1 셀 설계는 또한 더 낮은 내부 저항을 나타내는, 더 낮은 분극(충전과 방전 사이의 ΔV)을 디스플레이한다. 형성은 25 °C에서 수행되었다.

[0306] 도 5는 10C 충전 속도 테스트를 도시한다. 이 테스트는 C/5 CC 방전 후 10C CC 충전으로 구성되었다. 이는 각 시스템의 고속 충전 기능을 평가하기 위해 수행되었다. 그래프는 N/P = 1.1 셀 설계가 N/P = 0.9 셀 설계의 40%의 용량 유지율에 비해 73%의 용량 유지율을 달성하고 있음을 보여준다.

[0307] 도 6는 10C 방전 속도 테스트를 도시한다. 이 테스트는 C/5 CC CV(C/40까지) 충전 후 10C CC 방전으로 구성되었다. 이는 각 시스템의 방전 속도 성능을 평가하기 위해 수행되었다.

[0308] 그래프는 N/P = 1.1 셀 설계가 N/P = 0.9 셀 설계의 경우 48%의 용량 유지율에 비해 77%의 용량 유지율을 달성하고 있음을 보여준다.

[0309] **예 2**

[0310] 분석을 위해 풀-코인 셀(CR2032 크기)에서 전기화학적 테스트가 수행되었다. 테스트될 캐소드 및 애노드 활성 물질은 N-메틸 피롤리돈(NMP), 전도성 첨가제로 작용하는 카본 블랙, 폴리(비닐 디플루오라이드)(PVDF) 바인더와 결합되고 랩-스케일 원심 유전형 혼합기를 사용하여 슬러리를 형성하도록 혼합되었다. 건식 애노드 조성물은 92 중량% 활성 물질, 5 중량% 카본 블랙(Super P) 및 3 중량% PVDF이다. 건식 캐소드 조성물은 92 중량% 활성 물질, 5 중량% 카본 블랙(Super P) 및 3 중량% PVDF이다. 슬러리는 알루미늄 호일 집전체에 원하는 로딩량으로 닥터 블레이드 코팅에 의해 코팅되고 건조되었다. 그런 다음 전극은 80 °C에서 2.4 내지 3.0 g cm⁻²의 밀도로 캘린더링되어 31 내지 35%의 목표 다공성을 달성했다.

[0311] 애노드 및 캐소드 전극은 원하는 크기로 펀칭된 다음, 개별적으로 무게가 측정되어 원하는 N/P 비율을 달성했다. 애노드 및 캐소드 전극 펀치는 분리막(Celgard 다공성 PP/PE), 및 스틸 코인 셀 케이싱 내부에 전해질(EC/EMC의 1.3 M LiPF₆)과 결합되고 압력 하에서 밀봉되었다. 그런 다음 1.0 내지 3.05 V 사이에서 충전과 방전의 2회 전체 사이클 동안 낮은 전류 속도(C/5)로 사이클링이 수행되었다. 그 후, 셀은 증가하는 전류 밀도에서 그 성능이 테스트되었다. 속도 테스트 동안, 셀은 비대칭적으로 사이클링되었으며, 방전 가능성 테스트를 위해 저속 충전(C/5) 후 방전 속도를 증가시켰고, 충전 가능성 테스트를 위해 그 반대로 수행되었다.

[0312] 예 2에서 사용된 활성 애노드 물질은 대략 아래 샘플 E6의 화학식을 가지며, 6.5 내지 7.5 mg cm⁻²의 활성 물질 로딩량으로 사용된다. 사용된 활성 캐소드 물질은 6.5 내지 9.0 mg cm⁻²의 활성 물질 로딩량의 NCA(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}O₂)이다.

[0313] 도 7은 1차 사이클 형성 데이터를 도시한다. 형성은 C/5 CC CV(C/40까지) 충전 후 C/5 CC 방전이다. N/P = 0.9는 N/P = 1.1보다 높은 제1 사이클 상실을 보여준다. 더 높은 SoC에서, N/P = 1.1 셀 설계는 또한 더 낮은 내부 저항을 나타내는, 더 낮은 분극(충전과 방전 사이의 ΔV)을 디스플레이한다. 형성은 25 °C에서 수행되었다.

[0314] 도 8는 10C 충전 속도 테스트를 도시한다. 이 테스트는 C/5 CC 방전 후 10C CC 충전으로 구성되었다. 이는 각 시스템의 고속 충전 기능을 평가하기 위해 수행되었다. 그래프는 N/P = 1.1 셀 설계가 N/P = 0.9 셀 설계의 76%

용량 유지율에 비해 88%의 용량 유지율을 달성하고 있음을 보여준다.

[0315] 도 9는 10C 방전 속도 테스트를 도시한다. 이 테스트는 C/5 CC CV(C/40까지) 충전 후 10C CC 방전으로 구성되었다. 이는 각 시스템의 방전 속도 성능을 평가하기 위해 수행되었다. 그래프는 $N/P = 1.1$ 셀 설계가 $N/P = 0.9$ 셀 설계의 경우 85%의 용량 유지율에 비해 86%의 용량 유지율을 달성하고 있음을 보여준다.

[0316] 예 3

[0317] 분석을 위해 풀-코인 셀(CR2032 크기)에서 전기화학적 테스트가 수행되었다. 테스트될 캐소드 및 애노드 활성 물질은 N-메틸 피롤리돈(NMP), 전도성 첨가제로 작용하는 카본 블랙, 폴리(비닐 디플루오라이드)(PVDF) 바인더와 결합되고 랩-스케일 원심 유전형 혼합기를 사용하여 슬러리를 형성하도록 혼합되었다. 건식 애노드 조성물은 92 중량% 활성 물질, 5 중량% 카본 블랙(Super P) 및 3 중량% PVDF이다. 건식 캐소드 조성물은 92 중량% 활성 물질, 5 중량% 카본 블랙(Super P) 및 3 중량% PVDF이다. 슬러리는 알루미늄 호일 집전체에 원하는 로딩량으로 닥터 블레이드 코팅에 의해 코팅되고 건조되었다. 그런 다음 전극은 80 °C에서 2.4 내지 3.0 g cm⁻³의 밀도로 캘린더링되어 31 내지 35%의 목표 다공성을 달성했다.

[0318] 애노드 및 캐소드 전극은 원하는 크기로 펀칭된 다음, 개별적으로 무게가 측정되어 원하는 N/P 비율을 달성했다. 애노드 및 캐소드 전극 펀치는 분리막(Celgard 다공성 PP/PE), 및 스틸 코인 셀 케이싱 내부에 전해질(EC/DEC의 1.3 M LiPF₆)과 결합되고 압력 하에서 밀봉되었다. 그런 다음 1.0 내지 3.05 V 사이에서 충전과 방전의 2회 전체 사이클 동안 낮은 전류 속도(C/5)로 사이클링이 수행되었다. 그 후, 셀은 증가하는 전류 밀도에서 그 성능이 테스트되었다. 속도 테스트 동안, 셀은 비대칭적으로 사이클링되었으며, 방전 가능성 테스트를 위해 저속 충전(C/5) 후 방전 속도를 증가시켰고, 충전 가능성 테스트를 위해 그 반대로 수행되었다.

[0319] 예 3에서 사용된 활성 애노드 물질은 아래 샘플 G16의 화학식을 가지며, 6.5 내지 7.8 mg cm⁻²의 활성 물질 로딩량으로 사용된다. 사용된 활성 캐소드 물질은 6.5 내지 9.0 mg cm⁻²의 활성 물질 로딩량의 NCA(LiNi_{0.8}Co_{0.2}Al_{1-0.8-0.2}O₂)이다.

[0320] 도 10은 1차 사이클 형성 데이터를 도시한다. 형성은 C/5 CC CV(C/40까지) 충전 후 C/5 CC 방전이다. $N/P = 0.9$ 는 $N/P = 1.1$ 보다 높은 제1 사이클 상실을 보여준다. 더 높은 SoC에서, $N/P = 1.1$ 셀 설계는 또한 더 낮은 내부 저항을 나타내는, 더 낮은 분극(충전과 방전 사이의 deltaV)을 디스플레이한다. 형성은 25 °C에서 수행되었다.

[0321] 도 11은 10C 방전 속도 테스트를 도시한다. 이 테스트는 C/5 CC 방전 후 10C CC 충전으로 구성되었다. 이는 각 시스템의 고속 충전 기능을 평가하기 위해 수행되었다. 그래프는 $N/P = 1.1$ 셀 설계가 $N/P = 0.9$ 셀 설계의 57% 용량 유지율에 비해 76%의 용량 유지율을 달성하고 있음을 보여준다.

[0322] 도 12는 10C 방전 속도 테스트를 도시한다. 이 테스트는 C/5 CC CV(C/40까지) 충전 후 10C CC 방전으로 구성되었다. 이는 각 시스템의 방전 속도 성능을 평가하기 위해 수행되었다. 그래프는 $N/P = 1.1$ 셀 설계가 $N/P = 0.9$ 셀 설계의 경우 65%의 용량 유지율에 비해 74%의 용량 유지율을 달성하고 있음을 보여준다.

[0323] 예 4

[0324] 분석을 위해 풀-코인 셀(CR2032 크기)에서 전기화학적 테스트가 수행되었다. 테스트될 캐소드 및 애노드 활성 물질은 N-메틸 피롤리돈(NMP), 전도성 첨가제로 작용하는 카본 블랙, 폴리(비닐 디플루오라이드)(PVDF) 바인더와 결합되고 랩-스케일 원심 유전형 혼합기를 사용하여 슬러리를 형성하도록 혼합되었다. 건식 애노드 조성물은 92 중량% 활성 물질, 5 중량% 카본 블랙(Super P) 및 3 중량% PVDF이다. 건식 캐소드 조성물은 92 중량% 활성 물질, 5 중량% 카본 블랙(Super P) 및 3 중량% PVDF이다. 슬러리는 알루미늄 호일 집전체에 원하는 로딩량으로 닥터 블레이드 코팅에 의해 코팅되고 건조되었다. 그런 다음 전극은 80 °C에서 2.7 내지 3.0 g cm⁻³의 밀도로 캘린더링되어 27 내지 33%의 목표 다공성을 달성했다.

[0325] 애노드 및 캐소드 전극은 원하는 크기로 펀칭된 다음, 개별적으로 무게가 측정되어 원하는 N/P 비율을 달성했다. 애노드 및 캐소드 전극 펀치는 분리막(Celgard 다공성 PP/PE) 및 스틸 코인 셀 케이싱 내부에 전해질(EC/EMC의 1 M LiPF₆)과 결합되고 압력 하에서 밀봉되었다. 그런 다음 1.0 내지 3.05 V 사이에서 충전과 방전의 2회 전체 사이클 동안 낮은 전류 속도(C/10)로 사이클링이 수행되었다. 그 후, 셀은 증가하는 전류 밀도에서 그 성능이 테스트되었다. 속도 테스트 동안, 셀은 비대칭적으로 사이클링되었으며, 방전 가능성 테스트를 위해 저

속 충전(C/5) 후 방전 속도를 증가시켰고, 충전 가능성 테스트를 위해 그 반대로 수행되었다.

[0326] 예 4에서 사용된 활성 애노드 물질은 아래 샘플 E8의 화학식을 가지며, 6.5 내지 7.5 mg cm⁻²의 활성 물질 로딩량으로 사용된다. 사용된 활성 캐소드 물질은 6.5 내지 8.4 mg cm⁻²의 활성 물질 로딩량의 NCA(LiNi_{0.5}Co_{0.5}Al_{1-0.5-x-0.5}O₂)이다.

[0327] 도 13은 전압 대 정규화된 용량의 함수에 따른 1차 사이클 형성 데이터를 도시한다. 형성은 C/10 CC 충전 후 C/10 CC 방전이다. 더 높은 SoC(> 50%)에서, N/P = 1.1 셀 설계는 더 낮은 내부 저항을 나타내는, 더 낮은 분극(충전과 방전 사이의 deltaV)을 디스플레이한다. 형성은 25 °C에서 수행되었다.

[0328] 도 14는 10C 충전 속도 테스트를 도시한다. 이 테스트는 C/5 CC 방전 후 10C CC 충전으로 구성되었다. 이는 각 시스템의 고속 충전 기능을 평가하기 위해 수행되었다. 그래프는 N/P = 1.1 셀 설계가 N/P = 0.9 셀 설계의 82%의 용량 유지율에 비해 89%의 용량 유지율을 달성하고 있음을 보여준다.

[0329] 도 15는 10C 방전 속도 테스트를 도시한다. 이 테스트는 C/5 CC CV(C/40까지) 충전 후 10C CC 방전으로 구성되었다. 이는 각 시스템의 방전 속도 성능을 평가하기 위해 수행되었다. 그래프는 N/P = 1.1 셀 설계가 N/P = 0.9 셀 설계의 경우 85%의 용량 유지율에 비해 86%의 용량 유지율을 달성하고 있음을 보여준다.

[0330] 레퍼런스 예

[0331] 다음의 레퍼런스 예는 본 발명에 따라 사용하기 위한 활성 애노드 물질로서 니오븀을 포함한 산화물을 합성하는 방법을 보여준다. 레퍼런스 예는 하프 셀로 테스트될 때의 이러한 물질의 전기화학적 성능을 보여준다. 이러한 물질이 본 발명에 따른 적절한 N/P 비율로 전체 셀에 활용될 때 관찰된 유리한 특성도 존재할 것으로 예상된다.

[0332] 화학식 1과 관련된 레퍼런스 예

[0333] 혼합된 니오븀 산화물은 고체 상태 경로(solid-state route)에 의해 합성되었다. 제1 단계에서는, 전구체 물질(Nb₂O₅, GeO₂, ZnO, TiO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃, ZrO₂ 및 CuO)이 20 μm 미만의 D₅₀(v/v) 입자 크기로 밀링되었다. 물질은 화학양론적 비율(총 50g)로 혼합되고 20,000 rpm의 임팩트 밀에 의해 균질의 분말 혼합물로 합쳐졌다. 결과적으로 생성된 분말은 공기 중에서 T₁ = 600 내지 1350 °C의 머플 로(muffle furnace)에 있는 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 0.5 내지 24 시간 동안 열 처리되어 원하는 와드슬레이-로스 상을 제공했다. 선택된 샘플(E9-E11)은 열 처리 후 용광로에서 제거되고, 임팩트 밀에 의해 20,000 rpm으로 분쇄된 다음, 유사한 조건 하에서 반복 열 처리되었다. 구체적으로, 전구체 혼합물은 5°/분의 램프 속도로 800 °C 이하의 온도까지 가열된 후, 유지 기간 동안 1°/분의 램프 속도로 최대 온도까지 가열되었다. 일부 경우에는 T₂ = 600 내지 1350 °C에서 N₂ 분위기에서 0.5 내지 12 시간 동안 추가적인 열 처리 단계가 적용되었다. 음이온을 포함시키기 위해, T_{2a}/T_{2b} = 300 내지 1200 °C에서 0.5 내지 12 시간 동안 N₂ 또는 공기 분위기에서 1 또는 2 단계로 열 처리 전에 전구체(F의 경우 1:10 질량 비율의 PVDF; N이 필요한 경우 모재(parent material) 대비 1:3 질량 비율의 C₃H₆N₆이 사용될 수 있음)와 함께 추가적인 밀링/혼합 단계가 있었다.

[0334] 최종 탈응집(de-agglomeration) 단계는 필요한 경우 임팩트 밀링이나 제트 밀링에 의해 원하는 입자 크기 분포로 조정하는 데 활용되었다. 구체적으로, 물질은 10초 동안 20,000 RPM의 임팩트 밀링에 의해 탈응집되었다. 입자 크기 분포는 건식 분말의 경우 호리바(Horiba) 레이저 회절 입자 분석기를 사용하여 획득되었다. 공기압은 0.3 MPa로 유지되었다. 결과는 표 E1에 정리되어 있다.

샘플	물질	T ₁ (°C; h)	T _{2a} (°C; h)	T _{2b} (°C; h)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
E1*	Zn ₂ Nb ₃₄ O ₈₇	1200; 12	-	-	4.6	8.1	15.1
E2**	Zn ₂ Nb ₃₄ O _{87-x}	1200; 12	1200†; 5	-	4.4	7.4	12.3
E3	Ge _{0.1} Zn _{1.9} Nb ₃₄ O _{87.1} ***	1200; 12	-	-	5.1	9.2	16.5
E4	Zn ₂ Nb ₃₄ O _{87-y} F _y	1200; 12	1200; 5†	375; 24	4.0	6.8	11.3
E5	Cr _{0.4} Zn _{1.6} Ti _{0.4} Nb _{33.6} O ₈₇	1100; 12	-	-	3.4	5.4	8.3
E6	Cr _{0.6} Zn _{1.4} Ti _{0.6} Nb _{33.4} O ₈₇	1100; 12	-	-	3.5	5.4	8.5
E7	Cr _{0.8} Zn _{1.2} Ti _{0.8} Nb _{33.2} O ₈₇	1100; 12	-	-	3.4	5.5	8.5
E8	Cr _{0.99} Zn _{1.01} Ti _{0.99} Nb _{33.01} O ₈₇	1100; 12	-	-	3.4	5.5	8.4
E9	Cr _{0.4} Zn _{1.6} Zr _{0.4} Nb _{33.8} O ₈₇	1100; 12 x3	-	-	3.6	5.6	8.5
E10	Zn ₂ Fe _{0.2} Nb _{33.8} O _{86.8} ***	1100; 12 x2	-	-	3.8	5.8	8.8
E11	Al _{0.1} Zn _{1.9} Nb ₃₄ O _{87.05} ***	1100; 12 x2	-	-	4.0	6.1	9.2
E12	Cr _{0.99} Cu _{1.01} Ti _{0.99} Nb _{33.01} O ₈₇	1100; 12	-	-	2.9	6.0	11.5

* 비교 샘플 - 변형되지 않은 '기본' Zn₂Nb₃₄O₈₇

** 유도된 산소 결핍은 예를 들어 TGA로부터 계산될 수 있음

*** Ge⁴⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Nb⁵⁺를 가정하여 계산된 산소 화학양론

† 이 열 처리 단계는 N₂ 분위기에서 수행되었음. 나머지는 모두 공기 분위기에서 수행되었음.

표 E1: 합성된 물질의 요약. 입자 크기 분포는 건식 분말 레이저 회절에 의해 평가되었음.

물질 특성화

샘플의 상 순도(phase purity)는 1°/분 스캔 속도로 2θ 범위(10 내지 70°)에서 리가쿠 미니플렉스(Rigaku Miniflex) 분말 X선 회절계를 사용하여 분석되었다.

도 16a는 샘플 E1 내지 E4에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 도시하고, 도 16b는 샘플 E5 내지 E12에 대한 측정된 XRD 회절 패턴을 도시한다. 회절 패턴은 동일한 위치에 피크가 있고(결정 변형으로 인해 약 0.2° 까지 약간 시프트), 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 28-1478과 일치한다. 특정 샘플은 동일한 Wadsley-Roth 블록 구조(Zn₂Nb₃₄O₈₇)의 단사정계(JCPDS 28-1478, 레퍼런스 a)와 사방정계(PDF 카드: 04-021-7859, 레퍼런스 b) 결정 구조의 상 혼합물인 것으로 밝혀져 이 혼합물로 정제되었다. 비정질 백그라운드 노이즈가 없으며, 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플은 결정질이며, 세러 방정식에 따라 결정립 크기가 45 내지 55 nm이고 결정 구조가 Zn₂Nb₃₄O₈₇과 일치한다는 것을 의미한다. 이는 와드슬레이-로스 결정 구조의 존재를 확인해준다.

샘플	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	부피 [Å ³]	χ^2	% 상	결정립 크기 [nm]
레퍼런스 a	15.57	3.814	20.54	113.68	1117.02	-	-	-
레퍼런스 b	28.709	3.826	20.624	90	2265.15	-	-	-
E1*	15.533	3.807	20.560	113.09	1118.61	9	100 a	48
E2	15.537	3.806	20.563	113.16	1118.09	10	100 a	49
E3	15.560	3.823	20.649	113.16	1132.80	10	100 a	48
E4	15.542	3.808	20.562	113.15	1119.05	11	100 a	51
E5a	15.594	3.829	20.643	113.02	1134.41	10	34 a	48
E5b	28.710	3.827	20.650	90	2269.10		66 b	
E6a	15.594	3.828	20.635	113.04	1133.55	9	43 a	50
E6b	28.703	3.827	20.645	90	2267.69		57 b	
E7a	15.587	3.828	20.621	113.05	1132.23	9	40 a	50
E7b	28.693	3.827	20.635	90	2265.88		60 b	
E8a	15.584	3.828	20.612	113.07	1131.35	9	41 a	52
E8b	28.687	3.827	20.628	90	2264.52		59 b	
E9a	15.606	3.830	20.650	113.07	1135.47	10	25 a	48
E9b	28.725	3.828	20.658	90	2271.51		75 b	
E10a	15.608	3.830	20.655	113.10	1135.74	10	12 a	48
E10b	28.726	3.828	20.664	90	2272.61		88 b	
E11a	15.608	3.827	20.648	113.11	1134.28	11	12 a	48
E11b	28.722	3.829	20.667	90	2272.87		88 b	
E12	15.566	3.831	20.610	113.12	1130.41	12	100 a	49

[0344]

[0345]

표 E2 소프트웨어 GSASII를 이용해 분말 XRD 스펙트럼을 리트벨트 정제에 의해 계산된 각 샘플의 단위 셀 파라미터, 및 스펙트럼 전체에 걸쳐 세리 방정식에 의해 계산된 평균 결정립 크기의 요약 표. χ^2 는 적합도(goodness of fit)와 리트벨트 정제의 정확도(accuracy)를 나타냄.

[0346]

전기화학적 특성

[0347]

분석을 위해 하프-코인(half-coin) 셀(CR2032 크기)에서 전기화학적 테스트가 수행되었다. 하프-코인 테스트에서, 활성 물질은 전극 대 Li 금속 전극에서 테스트되어 그 기본적인 성능을 평가한다. 아래의 레퍼런스 예에서, 테스트될 활성 물질 조성물은 N-메틸 피롤리돈(NMP), 전도성 첨가제로 작용하는 카본 블랙(Super P), 및 폴리(비닐 디플루오라이드)(PVDF) 바인더와 결합되고 랩-스케일 원심 유전형 혼합기를 사용하여 슬러리를 형성하도록 혼합되었다. 슬러리의 비-NMP 조성물은 92 중량% 활성 물질, 3 중량% 전도성 첨가제, 5 중량% 바인더였다. 슬러리는 Al 호일 집전체에 69 내지 75 g m⁻²의 원하는 로딩량으로 닥터 블레이드 코팅에 의해 코팅되고 가열에 의해 건조되었다. 그런 다음 전극은 80 °C에서 2.6 내지 2.9 g cm⁻³의 밀도로 캘린더링되어 35 내지 40%의 목표 다공성을 달성했다. 전극은 원하는 크기로 펀칭되고 분리막(Celgard 다공성 PP/PE), Li 금속 및 스틸 코인 셀 케이싱 내부에 전해질(EC/DEC의 1.3 M LiPF₆)과 결합되고 압력 하에서 밀봉되었다. 그런 다음 1.1 내지 3.0 V 사이에서 리튬화와 탈리튬화의 2회 전체 사이클 동안 낮은 전류 속도(C/10)로 23°C에서 사이클링이 수행되었다. 그 후, 셀은 증가하는 전류 밀도에서 그 성능이 테스트되었다. 이러한 테스트 동안, 셀은 23 °C에서 비대칭으로 사이클링되었으며, 느린 리튬화(C/5)에 이어 탈리튬화 속도를 높여(예를 들어, 1C, 5C, 10C) 용량 유지율과 5C에서의 공칭 전압을 제공했다. 공칭 전압 대 Li/Li⁺는 탈리튬화 동안 5C에서 총 용량으로 나누어진 V/Q 곡선의 적분으로부터 계산되었다. 정전압 단계는 사용되지 않았다. 데이터는 동일한 전극 조성물로부터 제조된 5개 셀로부터 평균이 산출되었으며, 표준 편차로부터 오차가 나타난다. 따라서, 데이터는 이전 물질과 비교하여 본 발명에 따른 물질에 의해 달성된 개선점을 보여주는 강력한 연구를 나타낸다. 이러한 데이터는 표 E4와 E5에 나와 있다.

[0348] 셀 저항은 하프 코인 셀의 직류 내부 저항(Direct Current Internal Resistance; DCIR)으로부터 계산되었다. 일반적인 측정에서, 셀은 100% 충전 상태(SOC)까지 리튬화된 다음 C/10의 속도로 50% SOC까지 탈리튬된 다음, 0.5 시간의 휴식 후 5C 탈리튬화 펄스가 10초 동안 인가된 후, 또 다른 0.5 시간의 휴식이 이어진다. 그런 다음 펄스의 피크 바로 전의 전압과 펄스 동안 측정된 최대 전압을 사용하여 $V = IR$ 로부터 DCIR이 계산된다.

[0349] 전극 조성물의 전기 저항률은 23 °C에서 오실라(Ossila) 기기(T2001A3-UK)를 사용하여 4-포인트-프로브 방법에 의해 별도로 평가되었다. 슬러리는 N-메틸 피롤리돈(NMP), 전도성 첨가제로 작용하는 카본 블랙, 및 폴리(비닐 디플루오라이드)(PVDF) 바인더와 결합되고 랩-스케일 원심 유성형 혼합기를 사용하여 슬러리를 형성하도록 혼합되었으며; 슬러리의 비-NMP 조성물은 80 중량% 활성 물질, 10 중량% 전도성 첨가제, 10 중량% 바인더였다. 그런 다음 슬러리는 1 mg/cm²의 로딩량으로 유전체 마일러 필름(dielectric mylar film)에 코팅되었다. 그런 다음 전극 크기의 디스크가 펀칭되었으며 4-포인트 프로브를 사용하여 코팅된 필름의 저항이 측정되었다. 시트 저항(sheet resistance)(Ω/제곱)에 대한 결과는 표 E3에 요약되어 있으며, 오차는 3회 측정치의 표준 편차를 기반으로 한다.

[0350] Cu와 Al 집전체 호일 모두에 균질하고 매끄러운 코팅, 눈에 보이는 결함이나 응집물이 없는 코팅은 또한 최대 94 중량% 활성 물질, 4 중량% 전도성 첨가제, 2 중량% 바인더의 조성물로 원심 유성형 혼합기를 사용하여 이러한 샘플에 대해 위와 같이 제조될 수 있다. 이들은 PVDF(즉, NMP 기반) 및 CMC:SBR 기반(즉, 수성 기반) 바인더 시스템 둘 모두로 제조될 수 있다. 코팅은 PVDF의 경우 80 °C에서, 그리고 CMC:SBR의 경우 50 °C에서 1.0 내지 5.0 mAh cm⁻²의 로딩량의 35 내지 40%의 다공성으로 캘린더링될 수 있다. 이는 활성 물질 함량이 높은, 고에너지 및 고출력 응용 분야 모두에서 이러한 물질의 실행 가능성을 입증하는 데 중요하다.

샘플	시트 저항률 [Ω/제곱]
E1*	1242 ± 156
E2	1027 ± 13
E3	1041 ± 103

[0351]

[0352] 표 E3: 4-포인트 프로브 저항률 측정 결과의 요약

샘플	탈리튬화 비용량 2차 C/10 사이클 [mAh/g]	C/10에서의 쿨롱 효율 1차 사이클 [%]	5C에서의 공칭 탈리튬화 전압 대 Li/Li ⁺ [V]
E1*	196 ± 1	97.84 ± 0.02	1.836 ± 0.008
E2	197 ± 1	98.18 ± 0.54	1.816 ± 0.010
E3	201 ± 1	98.08 ± 0.09	1.776 ± 0.013
E4	200 ± 4	97.76 ± 0.15	1.859 ± 0.028
E5	206 ± 1	99.09 ± 0.64	1.820 ± 0.007
E6	208 ± 3	98.69 ± 0.11	1.821 ± 0.002
E7	213 ± 2	98.82 ± 0.31	1.799 ± 0.001
E8	212 ± 2	98.87 ± 0.27	1.795 ± 0.003
E9	202 ± 1	98.46 ± 0.15	1.787 ± 0.001
E10	201 ± 3	98.27 ± 0.32	1.818 ± 0.004
E11	205 ± 1	98.51 ± 0.51	1.813 ± 0.004
E12	208 ± 1	93.20 ± 0.07	1.827 ± 0.002

[0353]

[0354] * 비교 샘플

[0355] 표 E4: 리튬 이온 하프 코인 셀로부터의 전기화학적 테스트 결과의 요약. 일반적으로 용량이 클수록, 쿨롱 효율

이 높을수록, 그리고 공칭 전압이 낮을수록 유리함.

샘플	탈리튬화 비용량 1C [mAh/g]	탈리튬화 비용량 5C [mAh/g]	탈리튬화 비용량 10C [mAh/g]
E1*	190 ± 2	186 ± 2	180 ± 4
E2	192 ± 2	191 ± 2	184 ± 3
E3	195 ± 1	192 ± 1	184 ± 2
E4	194 ± 4	191 ± 4	180 ± 7
E5	202 ± 2	200 ± 2	192 ± 1
E6	202 ± 2	198 ± 2	191 ± 2
E7	205 ± 4	203 ± 3	194 ± 2
E8	206 ± 1	202 ± 1	197 ± 1
E9	197 ± 2	194 ± 2	190 ± 2
E10	193 ± 2	191 ± 2	188 ± 2
E11	198 ± 3	196 ± 3	192 ± 3
E12	203 ± 1	202 ± 1	195 ± 1

*비교 샘플

표 E5: 리튬 이온 하프 코인 셀로부터의 추가 전기화학적 테스트 결과의 요약.

샘플	탈리튬화 용량 유지율 1C/0.5C [%]	탈리튬화 용량 유지율 5C/0.5C [%]	탈리튬화 용량 유지율 10C/0.5C [%]	셀 저항 [mOhms]]
E1*	99.6 ± 0.3	97.5 ± 0.6	94.1 ± 2.1	21.7 ± 0.8
E2	99.6 ± 0.1	98.7 ± 0.2	95.3 ± 1.3	18.8 ± 0.7
E3	99.9 ± 0.1	98.2 ± 0.3	94.1 ± 1.0	18.4 ± 1.1
E4	99.6 ± 0.1	98.3 ± 0.9	92.5 ± 2.5	23.2 ± 5.7
E5	99.9 ± 0.1	98.7 ± 0.1	94.9 ± 0.5	18.0 ± 1.0
E6	99.5 ± 0.1	97.7 ± 0.3	94.4 ± 0.7	19.6 ± 1.1
E7	99.7 ± 0.1	98.6 ± 0.3	94.2 ± 1.0	17.0 ± 0.6
E8	99.6 ± 0.1	98.5 ± 0.1	96.0 ± 0.6	18.8 ± 1.1
E9	99.6 ± 0.2	98.0 ± 0.4	95.9 ± 0.3	19.6 ± 0.4
E10	99.7 ± 0.1	98.7 ± 0.4	96.7 ± 0.5	21.5 ± 1.4
E11	99.6 ± 0.1	98.4 ± 0.4	96.5 ± 0.5	20.1 ± 1.6
E12	99.9 ± 0.1	99.5 ± 0.1	96.2 ± 0.5	20.6 ± 0.8

* 비교 샘플

표 E6: 리튬 이온 하프 코인 셀로부터의 추가적인 전기화학적 테스트 결과의 요약.

논의

혼합된 니오븀 산화물 샘플 E1*은 Ge^{4+} 로 치환된 Zn^{2+} 양이온에 초점을 맞춘, 샘플 E3에서의 양이온 치환 접근 방식을 통해 변형되었다. 샘플 E5 내지 E8에서, 변수 a와 b의 광범위한 범위에 걸쳐, Zn^{2+} 양이온은 Cr^{3+} 양이온으로 치환되고 Nb^{5+} 양이온은 Ti^{4+} 양이온으로 치환된다. 샘플 E10은 Nb^{5+} 를 Fe^{3+} 로 치환한다. 샘플 E11은 Zn^{2+} 를

Al^{3+} 로 치환한다. 샘플 E12는 Cu^{2+} 양이온이 Cr^{3+} 양이온으로 치환되고 Nb^{5+} 양이온이 Ti^{4+} 양이온으로 치환된 $Cu_2Nb_{34}O_{87}$ 을 기반으로 한다. 증가된 원자가는 Nb^{5+} 의 부분적 산소 과잉(즉, $c < 0$) 및/또는 부분적 환원에 의해 보상될 수 있다. 감소된 빈자리는 산소 빈자리의 형성(즉, $c > 0$)으로 보상될 수 있다. 이러한 변형은 (a) 변경된 이온 반경, (b) 변경된 원자가 및 (c) 변경된 전압의 조합을 통해 샘플 E1*의 기본 결정 구조에 비해 이점을 제공할 것으로 예상된다. 변경된 이온 반경은 단위 셀 크기의 변화와 사용 가능한 리튬화 부위 또는 리튬화 경로를 변경하는 결정 구조의 국부적 왜곡으로 인해 전기화학적 성능에 유리한 변화를 초래할 수 있다 - 잠재적으로는 쿨롱 효율, 용량, 고속 성능 및 수명을 향상시킬 수 있다. 변경된 원자가는 전하 캐리어에 사용 가능한 중간 에너지 준위를 제공하므로 크게 향상된 물질의 전기 전도도를 제공한다. 이러한 효과는 변형된 샘플 대 샘플 E1*의 표 E3에서 관찰된 낮은 저항률에 의해, 그리고 표 E4 내지 E6에서 관찰된 5C에서의 비용량, 쿨롱 효율, 탈리튬화 전압 및 IC, 5C 와 10C에서의 용량 유지율의 향상에 의해 나타난다. 이는 고속 충/방전을 위해 설계된 고풍력 리튬 이온 셀에 사용하기 위한 본 발명에 따른 변형된 혼합된 니오븀 산화물의 유용성을 입증하는 주요 결과이다.

[0364] 표 E2는 이러한 물질의 이온 반경과 전자 구조의 변경으로 인해 관찰된, 양이온 교환 시 관찰된 단위 셀 파라미터의 변경을 보여준다.

[0365] 이 물질을 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 양이온 교환 접근 방식을 사용하면 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0366] 혼합된 니오븀 산화물 샘플 E1*은 불활성 또는 환원 분위기에서 열 처리에 의해 유도된 산소 결핍의 도입을 통해 변형되어 샘플 E2를 제공했다. '기본' 산화물을 불활성 또는 환원 분위기에서 고온으로 처리함으로써, 이는 부분적으로 환원될 수 있으며, 실제로 돌아와 공기 분위기에 노출 시 이를 유지할 수 있다. 이는 명백한 색상 변화를 동반하는데, 예를 들어, 샘플 E2는 샘플 E1*의 경우 백색인 것과 대비하여 색상이 회색/검정색이다. 이러한 색상 변화는 물질의 전자 구조에 상당한 변화가 있음을 보여주며, 이를 통해 감소된 밴드갭으로 인해 서로 다른 에너지(즉, 파장)의 가시광선과 상호작용할 수 있다. 이는 샘플 E2에 반영되어, 셀 내의 감소된 분극 레벨에 대응되는 5C의 속도로 향상된 탈리튬화 전압을 보여준다.

[0367] 유도된 산소 결핍은 예를 들어, 산소 음이온이 제거되고 양이온의 전체 산화환원 상태가 차례로 감소되는 경우, 결정 구조에 결함을 초래한다. 이는 물질의 전기 전도도를 크게 향상시키는 추가적인 에너지 상태를 제공하고, 색상 변화로 입증되는 바와 같이 밴드 갭 에너지를 변경시킨다. 이는 샘플 E2 대 샘플 E1*에 대해 표 E3에서 관찰된 낮은 저항률에 의해 나타난다. 유도된 산소 결핍이 5 원자% 이상(즉, $c > 4.35$) 존재하면, 결정 구조가 덜 안정적일 수 있다.

[0368] 혼합된 니오븀 산화물 샘플 E1*은 음이온 치환(O^{2-} 를 F^{-} 로)을 통해 변형되어 샘플 E4를 제공했다. 비용량의 향상이 관찰되었다(표 E4 및 E5).

[0369] 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 한도 내에서 M1, M2, M3, Q, a, b, c 및 d의 임의의 조합을 활용하는 설명된 혼합된 니오븀 산화물 중 어느 하나에서 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0370] 화학식 2과 관련된 레퍼런스 예

[0371] 혼합된 니오븀 산화물은 고체 상태 경로(solid-state route)에 의해 합성되었다. 제1 단계에서는, 전구체 물질(Nb_2O_5 , Ga_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , Cr_2O_3 , CeO_2 및 Al_2O_3)이 20 μm 미만의 $D_{50}(v/v)$ 입자 크기로 밀링되었다. 물질은 화학양론적 비율(총 50g)로 혼합되고 20,000 rpm의 임팩트 밀에 의해 균질의 분말 혼합물로 합쳐졌다. 결과적으로 생성된 분말은 공기 중에서 $T_1 = 600$ 내지 1350 °C의 머플 로(muffle furnace)에 있는 알루미나 도가니(alumina crucible)에서 0.5 내지 24 시간 동안 열 처리되어 원하는 와드슬레이-로스 상을 제공했다. 구체적으로, 전구체 혼합물은 5°/분의 램프 속도로 800 °C 이하의 온도까지 가열된 후, 유지 기간 동안 1°/분의 램프 속도로 최대 온도까지 가열되었다. 일부 경우에는 $T_2 = 600$ 내지 1350 °C에서 N_2 분위기에서 0.5 내지 12 시간 동안 추가적인 열 처리 단계가 적용되었다. 음이온을 포함시키기 위해, $T_{2a}/T_{2b} = 300$ 내지 1300 °C에서 0.5 내지 24 시간 동안 N_2 또는 공기 분위기에서 1 또는 2 단계로 열 처리 전에 전구체(F의 경우 1:10 질량 비율의 PVDF; N이 필요한

경우 모재 대비 1:3 질량 비율의 $C_3H_6N_6$ 이 사용될 수 있음)와 함께 추가적인 밀링/혼합 단계가 있었다.

[0372] 최종 탈응집(de-agglomeration) 단계는 필요한 경우 임팩트 밀링이나 제트 밀링에 의해 원하는 입자 크기 분포로 조정하는 데 활용되었다. 구체적으로, 물질은 10초 동안 20,000 RPM의 임팩트 밀링에 의해 탈응집되었다. 입자 크기 분포는 건식 분말의 경우 호리바(Horiba) 레이저 회절 입자 분석기를 사용하여 획득되었다. 공기압은 0.3 MPa로 유지되었다. 결과는 표 F1에 정리되어 있다.

샘플	물질	T ₁ (°C; h)	T _{2a} (°C; h)	T _{2b} (°C; h)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
F1*	AlNb ₁₁ O ₂₉	1300;12	-	-	3.9	6.6	11.0
F2	Ga _{0.05} Al _{0.95} Nb ₁₁ O ₂₉	1300;12	-	-	3.7	7.0	15.5
F3**	Ga _{0.05} Al _{0.95} Nb ₁₁ O ₂₉ ·x	1300;12	1100;5 [†]	-	4.9	8.0	12.7
F4	Ga _{0.05} Al _{0.95} Nb ₁₁ O ₂₉ ·x _{Fx}	1300;12	1100;5 [†]	375;24	4.0	6.6	10.8
F5	Zn _{0.2475} Zr _{0.2475} Al _{0.495} Nb ₁₁ O ₂₉	1300;12	-	-	4.6	8.3	12.8
F6	Zn _{0.3} Al _{0.7} Mo _{0.55} Nb _{10.45} O _{29.125} ***	1300;12	-	-	4.5	8.0	12.1
F7	Cr _{0.25} Al _{0.75} Nb ₁₁ O ₂₉	1100;24	-	-	2.6	5.3	8.5
F8	Zn _{0.1} Ce _{0.1} Al _{0.8} Nb ₁₁ O ₂₉	1300;24	-	-	4.6	9.2	14.7
F9	Zn _{0.1} Al _{0.9} Nb ₁₁ O _{28.95} ***	1300;12	-	-	3.5	6.8	10.1

[0373]

[0374] * 비교 샘플 - 변형되지 않은 '기본' AlNb₁₁O₂₉

[0375] ** 유도된 산소 결핍은 예를 들어 TGA로부터 계산될 수 있음

[0376] *** Zn²⁺, Al³⁺, Mo⁶⁺ 및 Nb⁵⁺를 가정하여 계산된 산소 화학양론

[0377] [†] 이 열 처리 단계는 N₂ 분위기에서 수행되었음. 나머지는 모두 공기 분위기에서 수행되었음.

[0378] 표 F1: 합성된 물질의 요약. 입자 크기 분포는 건식 분말 레이저 회절에 의해 평가되었음.

[0379] **물질 특성화**

[0380] 샘플의 상 순도(phase purity)는 1°/분 스캔 속도로 2θ 범위(10 내지 70°)에서 리가쿠 미니플렉스(Rigaku Miniflex) 분말 X선 회절계를 사용하여 분석되었다.

[0381] 도 17a는 샘플 F1 내지 F4에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 도시하고, 도 17b는 샘플 F5 내지 F9에 대한 패턴을 도시한다. 회절 패턴은 동일한 위치에 피크가 있고(결정 변형으로 인해 약 0.2°까지 약간 시프트), 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 22-009과 일치한다. 비정질 백그라운드 노이즈가 없으며, 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플은 결정질이며, 세리 방정식에 따라 결정립 크기가 40 내지 60 nm이고 결정 구조가 AlNb₁₁O₂₉와 일치한다는 것을 의미한다. 이는 와드슬레이-로스 결정 구조의 존재를 확인해준다.

샘플	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	Vol [Å ³]	χ ²	결정립 크기 [nm]
레퍼런스	15.57	3.814	20.54	113.68	1117.02	-	-
F1*	15.551	3.811	20.532	113.28	1117.98	4.4	57
F2	15.549	3.810	20.528	113.27	1117.48	9.2	60
F3	15.555	3.810	20.538	113.29	1118.13	8.8	55
F4	15.550	3.810	20.532	113.29	1117.72	3.8	56
F5	15.607	3.821	20.622	113.18	1130.77	7.6	43
F6	15.555	3.816	20.570	113.18	1122.46	9.8	46
F7	15.548	3.812	20.515	113.25	1117.28	8.7	45
F8	15.577	3.819	20.575	113.25	1124.68	8.1	51
F9	15.592	3.822	20.595	113.24	1127.85	7.5	58

[0382]

- [0383] 표 F2 소프트웨어 GSASII를 이용해 분말 XRD 스펙트럼을 리트벨트 정제에 의해 계산된 각 샘플의 단위 셀 파라미터, 및 스펙트럼 전체에 걸쳐 세러 방정식에 의해 계산된 평균 결정립 크기의 요약 표. x^2 는 적합도와 리트벨트 정제의 정확도의 표현을 나타내며, 값 ≤ 10 은 데이터의 정확도를 지원함.
- [0384] **전기화학적 특성**
- [0385] 분석을 위해 하프-코인(half-coin) 셀(CR2032 크기)에서 전기화학적 테스트가 수행되었다. 하프-코인 테스트에서, 활성 물질은 전극 대 Li 금속 전극에서 테스트되어 그 기본적인 성능을 평가한다. 아래의 레퍼런스 예에서, 테스트될 활성 물질 조성물은 N-메틸 피롤리돈(NMP), 전도성 첨가제로 작용하는 카본 블랙(Super P), 및 폴리(비닐 디플루오라이드)(PVDF) 바인더와 결합되고 랩-스케일 원심 유성형 혼합기를 사용하여 슬러리를 형성하도록 혼합되었다. 슬러리의 비-NMP 조성물은 92 중량% 활성 물질, 3 중량% 전도성 첨가제, 5 중량% 바인더였다. 슬러리는 Al 호일 집전체에 69 내지 75 g m⁻²의 원하는 로딩량으로 닥터 블레이드 코팅에 의해 코팅되고 가열에 의해 건조되었다. 그런 다음 전극은 80 °C에서 2.6 내지 2.9 g cm⁻³의 밀도로 캘린더링되어 35 내지 40%의 목표 다공성을 달성했다. 전극은 원하는 크기로 편칭되고 분리막(Celgard 다공성 PP/PE), Li 금속 및 스틸 코인 셀 케이스 내부에 전해질(EC/DEC의 1.3 M LiPF₆)과 결합되고 압력 하에서 밀봉되었다. 그런 다음 1.1 내지 3.0 V 사이에서 리튬화와 탈리튬화의 2회 전체 사이클 동안 낮은 전류 속도(C/10)로 23°C에서 사이클링이 수행되었다. 그 후, 셀은 증가하는 전류 밀도에서 그 성능이 테스트되었다. 이러한 테스트 동안, 셀은 23 °C에서 비대칭으로 사이클링되었으며, 느린 리튬화(C/5)에 이어 탈리튬화 속도를 높여(예를 들어, 1C, 5C, 10C) 용량 유지율과 5C에서의 공칭 전압을 제공했다. 공칭 전압 대 Li/Li⁺는 탈리튬화 동안 C/10 및 5C에서 총 용량으로 나누어진 V/Q 곡선의 적분으로부터 계산되었다. 정전압 단계는 사용되지 않았다.
- [0386] 셀 저항은 하프 코인 셀의 직류 내부 저항(Direct Current Internal Resistance; DCIR)으로부터 계산되었다. 일반적인 측정에서, 셀은 100% SOC까지 리튬화된 다음 C/10의 속도로 50% SOC까지 탈리튬된 다음, 0.5 시간의 휴식 후 5C 탈리튬화 펄스가 10초 동안 인가된 후, 또 다른 0.5 시간의 휴식이 이어진다. 그런 다음 피크 바로 전의 전압과 펄스 동안 측정된 최대 전압을 사용하여 $V = IR$ 로부터 DCIR이 계산된다.
- [0387] 데이터는 동일한 전극 조성물로부터 제조된 5개 셀로부터 평균이 산출되었으며, 표준 편차로부터 오차가 나타난다. 따라서, 데이터는 이전 물질과 비교하여 본 발명에 따른 물질에 의해 달성된 개선점을 보여주는 강력한 연구를 나타낸다.
- [0388] Cu와 Al 집전체 호일 모두에 균질하고 매끄러운 코팅, 눈에 보이는 결함이나 응집물이 없는 코팅은 또한 최대 94 중량% 활성 물질, 4 중량% 전도성 첨가제, 2 중량% 바인더의 조성물로 원심 유성형 혼합기를 사용하여 이러한 샘플에 대해 위와 같이 제조될 수 있다. 이들은 PVDF(즉, NMP 기반) 및 CMC:SBR 기반(즉, 수성 기반) 바인더 시스템 둘 모두로 제조될 수 있다. 코팅은 PVDF의 경우 80 °C에서, 그리고 CMC:SBR의 경우 50 °C에서 1.0 내지 5.0 mAh cm⁻²의 로딩량의 35 내지 40%의 다공성으로 캘린더링될 수 있다. 이는 활성 물질 함량이 높은, 고에너지 및 고출력 응용 분야 모두에서 이러한 물질의 실행 가능성을 입증하는 데 중요하다.

샘플	탈리튬화 비용량 2차 C/10 사이클 [mAh/g]	C/10에서의 쿨롱 효율 1차 사이클 [%]	C/10에서의 공칭 탈리튬화 전압 대 Li/Li ⁺ [V]	5C에서의 공칭 탈리튬화 전압 대 Li/Li ⁺ [V]
F1*	201 ± 4	97.84 ± 0.02	1.607 ± 0.006	1.857 ± 0.015
F2	201 ± 4	97.83 ± 0.38	1.600 ± 0.001	1.833 ± 0.009
F3	198 ± 3	97.17 ± 0.24	1.599 ± 0.003	1.798 ± 0.011
F4	201 ± 2	98.87 ± 0.89	1.596 ± 0.011	1.811 ± 0.055
F5	199 ± 1	97.98 ± 0.18	1.591 ± 0.001	1.817 ± 0.002
F6	191 ± 3	97.12 ± 0.42	1.614 ± 0.001	1.888 ± 0.005
F7	206 ± 3	98.46 ± 0.21	1.583 ± 0.003	1.819 ± 0.019
F8	195 ± 1	97.27 ± 0.22	1.608 ± 0.001	1.910 ± 0.007
F9	200 ± 1	97.46 ± 0.09	1.596 ± 0.004	1.852 ± 0.010

* 비교 샘플

표 F3: 리튬 이온 하프 코인 셀로부터의 전기화학적 테스트 결과의 요약. 일반적으로 용량이 클수록, 쿨롱 효율이 높을수록, 그리고 공칭 전압이 낮을수록 유리함.

샘플	탈리튬화 용량 유지율 1C/0.5C [%]	탈리튬화 용량 유지율 5C/0.5C [%]	탈리튬화 용량 유지율 10C/0.5C [%]
F1*	99.2 ± 0.1	96.2 ± 0.4	91.8 ± 1.3
F2	99.2 ± 0.1	96.5 ± 0.5	93.5 ± 1.4
F3	99.3 ± 0.6	97.7 ± 1.6	95.3 ± 2.1
F4	99.9 ± 0.2	99.0 ± 0.5	96.6 ± 1.1
F5	99.6 ± 0.0	97.3 ± 0.0	94.4 ± 0.5
F6	100.3 ± 0.1	98.5 ± 0.5	95.2 ± 0.2
F7	99.6 ± 0.2	97.8 ± 0.5	94.7 ± 1.2
F8	99.8 ± 0.1	96.6 ± 0.2	88.3 ± 1.5
F9	99.6 ± 0.2	97.7 ± 0.4	93.2 ± 2.3

* 비교 샘플

표 F4: 리튬 이온 하프 코인 셀로부터의 추가적인 전기화학적 테스트 결과의 요약.

논의

혼합된 니오븀 산화물 샘플 F1*은 Ga³⁺로 치환된 Al³⁺ 양이온에 초점을 맞추어, 샘플 F2에서의 양이온 치환 접근 방식을 통해 변형되었다. 샘플 F5 내지 F9는 Al³⁺를 추가 양이온(Zn²⁺, Zr⁴⁺, Cr³⁺ 및 Ce⁴⁺)으로 치환한다. 이는 변경된 이온 반경과 변경된 전압의 조합을 통해 샘플 F1*의 기본 결정 구조에 비해 이점을 제공할 것으로 예상된다. 표 F2는 이러한 물질의 이온 반경과 전자 구조의 변경으로 인해 관찰된, 양이온 교환 시 관찰된 단위 셀 파라미터의 변경을 보여준다. 변경된 이온 반경은 단위 셀 크기의 변경과 사용 가능한 리튬화 부위 또는 리튬화 경로를 변경하는 결정 구조의 국부적 왜곡으로 인해 전기화학적 성능에 유리한 변화를 초래할 수 있다 - 잠재적으로는 용량, 고속 성능 및 수명을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 6배위 Ga³⁺ 양이온의 이온 반경은 0.62 Å인 반면 6배위 Al³⁺ 양이온의 이온 반경은 0.54 Å이다. 이러한 효과는 샘플 F1*에 비해 변형된 샘플의 경우 C/10 및 5C에서 향상된 낮은 탈리튬화 전압에 의해 표 F3에 나와 있다. 더욱이, 표 F4는 5C 이상의 속도에서 향

상된 용량 유지력을 나타내며, 10C의 더 높은 속도에서 더 큰 향상을 나타내며, 핵심은 고속 충/방전을 위해 설계된 고출력 리튬 이온 셀에 사용하기 위한 본 발명에 따른 변형된 혼합된 니오븀 산화물의 유용성을 입증하는 것이다. 이 물질을 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 양이온 교환 접근 방식을 사용하면 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0397] 혼합된 니오븀 산화물은 F^- 음이온의 도입을 통해 변형되어 샘플 F4를 제공했다. 양이온 교환과 유사한 방식으로, 이 교환은 O^{2-} 음이온 자리에서 일어날 수 있으며, 이 경우에 원자가가 증가하면 물질의 전자 전도도가 높아질 수 있다. 이는 또한 결정 구조 내의 침입형 자리(interstitial site)에서 발생할 수 있다. 두 경우 모두에서, 이는 또한 음이온의 이온 반경과 원자가가 달라 단위 셀 크기가 달라지고 연관된 결정학적 왜곡이 발생할 수 있으며, 이는 양이온 교환에 유사한 잠재적 이점을 제공한다. 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 MNO 구조 중 어느 하나와 서로 다른 전기음성도 및 원자가의 음이온의 사용을 통해 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0398] 혼합된 니오븀 산화물은 불활성 또는 환원 분위기에서 열 처리에 의해 샘플 F3을 제공하기 위해 유도된 산소 결핍에 의해 변형되었다. 이러한 물질을 불활성 또는 환원 분위기에서 고온으로 처리함으로써, 이들은 부분적으로 환원될 수 있으며, 실온으로 돌아와 공기 분위기에 노출 시 이를 유지할 수 있다. 이는 표 F4에 반영되어 있으며, 샘플 F3은 특히 5C 이상에서 샘플 F1*에 비해 용량 유지율이 더욱 향상되었고, 셀 저항도 더욱 향상되었다.

[0399] 유도된 산소 결핍은 예를 들어, 산소 음이온이 제거되고 양이온의 전체 산화환원 상태가 차례로 감소되는 경우, 결정 구조의 결함이다. 이는 물질의 전기 전도도를 크게 향상시키는 추가적인 에너지 상태를 제공하고, 밴드 갭 에너지를 변경시킨다. 유도된 산소 결핍이 5 원자% 이상(즉, $c > 1.45$) 존재하면, 결정 구조가 덜 안정적일 수 있다.

[0400] 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 한도 내에서 M4, M5, Q, a, b, c 및 d의 임의의 조합을 활용하는 설명된 혼합된 MNO 구조 중 어느 하나에서 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0401] 화학식 3과 관련된 레퍼런스 예

[0402] 기본 인 니오븀 산화물 물질은 고체 상태 경로에 의해 합성되었다. 제1 단계에서는 전구체 물질(Nb_2O_5 , $NH_4H_2PO_4$, TiO_2 , MoO_3 , H_3BO_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , GeO_2 , Ga_2O_3 , Cr_2O_3)은 화학양론적 비율(총 350g)로 혼합하고 불과 분말의 비율이 10:1이 되도록 550rpm에서 3시간 동안 볼 밀링되었다. 결과적으로 생성된 분말은 공기 중에서 머플로에 있는 알루미늄 도가니에서 $T_{1a} = 250$ 내지 600 Å에서 1 내지 12시간 동안 열 처리한 다음 $T_{1b} = 800$ 내지 1350 Å에서 4 내지 24 시간 동안 열 처리하여, 원하는 와드슬레이-로스 상을 제공했다. 일부 경우에는 $T_2 = 800$ 내지 1350 Å에서 1 내지 12 시간 동안 N_2 분위기 하에서 추가 열 처리 단계가 적용되어 기본 결정 구조에서 유도된 산소 결핍(산소 빈자리)이 발생했다. 음이온을 포함시키기 위해, $T_2 = 400$ 내지 1200 Å에서 1 내지 24 시간 동안 N의 경우 N_2 분위기에서 그리고 F의 경우 공기 분위기에서 열 처리하기 전에 전구체(N의 경우 NH_4HCO_3 를 1:3 질량 비율로, F의 경우 PVDF를 1:10 질량 비율로)와 추가 밀링/혼합 단계가 있었다.

[0403] 최종 탈응집(de-agglomeration) 단계는 필요한 경우 임팩트 밀링이나 제트 밀링에 의해 원하는 입자 크기 분포로 조정하는 데 활용되었다. 구체적으로, 물질은 10초 동안 20,000 RPM의 임팩트 밀링에 의해 탈응집되었다.

샘플	물질	T _{1a} (°C; h)	T _{1b} (°C; h)	T ₂ (°C; h)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
G1*	PNb ₉ O ₂₅	380; 6	1200; 12	-	2.7	5.7	11.0
G2	PNb ₉ O _{24.990} **	380; 6	1200; 24	1200; 5	4.0	6.9	11.5
G3	Ti _{0.05} Mo _{0.05} P _{0.90} Nb ₉ O ₂₅	380; 6	1200; 12	-	2.6	5.4	10.0
G4	PTi _{0.45} Mo _{0.45} Nb _{8.10} O ₂₅	380; 6	1200; 12	-	3.9	6.8	12.1
G5	PTi _{0.225} Mo _{0.225} Nb _{8.45} O ₂₅	380; 6	1200; 16	-	3.7	6.6	11.7
G6	Al _{0.05} P _{0.95} Ti _{0.225} Mo _{0.225} Nb _{8.55} O _{24.95} **	380; 6	1200; 16	-	4.5	7.9	13.5
G7	Al _{0.05} P _{0.95} Ti _{0.225} Mo _{0.225} Nb _{8.55} O _{24.937} **	380; 6	1200; 12	1200; 5	4.2	7.0	11.7
G8	PTi _{0.225} Mo _{0.225} Nb _{8.55} O _{25-d} N _d	380; 6	1200; 16	900; 1	5.0	9.0	17.6
G9	B _{0.05} P _{0.95} Nb ₉ O _{24.95} **	380; 6	1200; 12	-	2.8	6.0	11.3
G10	PNb ₉ O _{25-d} F _d	380; 6	1200; 12	435; 24	2.7	5.7	11
G11	Mo _{0.05} P _{0.95} Nb ₉ O _{25.025} **	380; 6	1200; 12	-	2.5	4.8	8.5
G12	PZr _{0.05} Nb _{8.95} O _{24.975} **	380; 6	1200; 12	-	2.4	5.5	12.1
G13	PGe _{0.05} Nb _{8.95} O _{24.975} **	380; 6	1200; 12	-	2.6	5.7	13.9
G14	Gd _{0.05} P _{0.95} Nb ₉ O _{24.975} **	380; 6	1200; 12	-	1.9	5.0	18.8
G15	PGa _{0.05} Nb _{8.95} O _{24.95} **	380; 6	1200; 12	-	1.9	4.8	12.3
G16	PCr _{0.05} Nb _{8.95} O _{24.95} **	380; 6	1200; 12	-	2.9	6.0	11.2
G17	Cr _{0.05} P _{0.95} Nb ₉ O _{24.95} **	380; 6	1200; 12	-	2.9	5.8	10.9

[0404]

[0405]

* 비교 샘플 - 변형되지 않음

[0406]

** TGA 질량 손실로부터 계산된 유도된 산소 결핍 및 전하 균형 구조(charge-balanced structure)와 자리별 치환(site-specific substitution)을 가정하여 양이온이나 음이온 교환으로부터 계산된 고유 산소 결핍 또는 과잉.

[0407]

표 G1: 합성된 물질의 요약. 입자 크기 분포는 건식 분말 레이저 회절에 의해 평가되었음.

[0408]

물질 특성화

[0409]

샘플의 상 순도는 1° /분 스캔 속도로 2θ 범위(20 내지 70°)에서 리가쿠 미니플렉스 분말 X선 회절계를 사용하여 분석되었다.

[0410]

도 18a는 샘플 G1 내지 G9에 대한 측정된 XRD 회절 패턴을 도시한다. 도 18b는 샘플 G10 내지 G17에 대한 측정된 XRD 회절 패턴을 도시한다. 회절 패턴은 동일한 위치에 피크가 있고(도핑으로 인해 약 0.2° 까지 약간 시프트), PNB₉O₂₅에 대응되는 ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 81-1304와 일치한다. 비정질 백그라운드 노이즈가 없으며, 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플은 순수 상(phase-pure) 및 결정질이며, 셰러 방정식에 따라 결정립 크기가 30 내지 60 nm이고 결정 구조가 PNB₉O₂₅와 일치한다는 것을 의미한다. 이는 와드슬레이-로스 결정 구조의 존재를 확인해준다.

샘플	a=b[Å]	c[Å]	$\alpha=\beta$ [°]	γ [°]	결정립 크기	
					χ^2_{**}	[nm]
레퍼런스 ⁸	15.639	3.831	90	90	-	-
G1*	15.6237	3.8377	90	90	7.4	48 ± 5
G2	15.6272	3.8373	90	90	4.0	51 ± 7
G3	15.6312	3.8347	90	90	2.6	47 ± 9
G4	15.6410	3.8312	90	90	4.2	47 ± 8
G5	15.6319	3.8346	90	90	7.9	51 ± 8
G6	15.6279	3.8328	90	90	3.5	35 ± 4
G7	15.6225	3.8328	90	90	8.3	40 ± 6
G8	15.6032	3.8355	90	90	2.4	49 ± 9
G9	15.6292	3.8362	90	90	6.9	48 ± 8
G10	15.6254	3.8381	90	90	4.8	53 ± 6
G11	15.6154	3.8352	90	90	10.0	53 ± 7
G12	15.6236	3.8338	90	90	10.0	51 ± 6
G13	15.6228	3.8306	90	90	8.0	50 ± 6
G14	15.6587	3.8400	90	90	5.8	48 ± 6
G15	15.6299	3.8350	90	90	9.7	51 ± 8
G16	15.6217	3.8362	90	90	5.0	53 ± 6
G17	15.6359	3.8388	90	90	5.6	53 ± 8

[0411]

[0412]

표 G2 소프트웨어 GSASII를 이용해 분말 XRD 스펙트럼을 리트벨트 정제에 의해 계산된 각 샘플의 단위 셀 파라미터, 및 스펙트럼 전체에 걸쳐 세러 방정식에 의해 계산된 평균 결정립 크기의 요약 표. ** χ^2 는 적합도와 리트벨트 정제의 정확도값 얼마나 정확한지의 표면이며, 값 <10은 데이터의 정확도를 지원함.

[0413]

퍼킨 엘머 피리스(Perkin Elmer Pyris) 1 시스템을 사용하여 공기 분위기에서 일부 샘플에 대한 열중량 측정 분석(TGA)이 수행되었다. 샘플은 5 °C/분의 속도로 30 °C 내지 900 °C까지 가열되었고, 20 mL/분의 공기 흐름으로 900 °C에서 30분 동안 유지되었다. 샘플 G2와 G7에 대해 TGA를 수행하여 산화에 대한 질량 변화 정량화했다. 측정된 질량 이득은 존재하는 유도된 산소 결핍의 정도에 대응된다고 가정되었다.

샘플	TGA 분석에 의한 질량 이득 [w/w%]
G2	0.041
G7	0.054

[0414]

[0415]

표 G3: 공기 중에서 일부 샘플에 대해 수행된 TGA 분석의 요약.

[0416]

입자 크기 분포는 건식 분말의 경우 호리바(Horiba) 레이저 회절 입자 분석기를 사용하여 획득되었다. 공기압은 0.3 MPa로 유지되었다. 결과는 표 G1에 정리되어 있다.

[0417]

전기화학적 특성

[0418]

분석을 위해 하프-코인(half-coin) 셀(CR2032 크기)에서 전기화학적 테스트가 수행되었다. 하프-코인 테스트에서, 활성 물질은 전극 대 Li 금속 전극에서 테스트되어 그 기본적인 성능을 평가한다. 아래의 레퍼런스 예에서, 테스트될 활성 물질 조성물은 N-메틸 피롤리돈(NMP), 전도성 첨가제로 작용하는 카본 블랙, 및 폴리(비닐리덴플루오라이드)(PVDF) 바인더와 결합되고 랩-스케일 원심 유전형 혼합기를 사용하여 슬러리를 형성하도록 혼합되었다. 슬러리의 비-NMP 조성물은 90 중량% 활성 물질, 6 중량% 전도성 첨가제, 4 중량% 바인더였다. 슬러리는 Al 호일 집전체에 70 g m⁻²의 원하는 로딩량으로 닥터 블레이드 코팅에 의해 코팅되고 가열되었다. 그런 다

음 전극은 80 °C에서 2.6 내지 3.2 g cm⁻³의 밀도로 캘린더링되어 35 내지 40%의 목표 다공성을 달성했다. 전극은 원하는 크기로 펀칭되고 분리막(Celgard 다공성 PP/PE), Li 금속 및 스틸 코인 셀 케이싱 내부에 전해질(EC/DEC의 1.3 M LiPF₆)과 결합되고 압력 하에서 밀봉되었다. 그런 다음 샘플 G1 내지 G9의 경우 1.0 내지 2.5 V 사이에서 그리고 샘플 G10 내지 G17의 경우 1.0 내지 3.0 V 사이에서 리튬화와 탈리튬화의 2회 전체 사이클 동안 낮은 전류 속도(C/10)로 23 °C에서 사이클링이 수행되었다. 그 후, 셀은 증가하는 전류 밀도에서 그 성능이 테스트되었다. 속도 테스트 동안, 셀은 23 °C에서 비대칭적으로 사이클되었으며, 느린 충전(리튬화, C/5) 후 방전 속도를 높여(탈리튬화, 예를 들어, 1C, 그런 다음 2C, 그런 다음 5C, 그런 다음 10C) 방전성 테스트(예를 들어, 용량 유지율 측정)를 실시했다. 공칭 전압 대 Li/Li⁺는 탈리튬화 동안 5C에서 총 용량으로 나누어진 V/Q 곡선의 적분으로부터 계산되었다. 샘플 G10 내지 G17은 적어도 3번 평가되었으며, 오차는 그 표준 편차로 제시되어 있다.

[0419] 전극 조성물의 전기 저항률은 오실라 기기를 사용하여 4-포인트-프로브 방법에 의해 평가되었다. 전극 조성물은 70g cm⁻²의 질량 로딩량으로 제조되었고, 모든 샘플에 대해 절연 마일러 시트에 35 내지 40%의 다공성으로 캘린더링되었다. 그런 다음 시트 저항은 23 °C의 일정한 온도에서 제공당 Ω 단위로 15 mm 직경의 디스크에서 측정되었다.

[0420] Cu와 Al 집전체 호일 모두에 균질하고 매끄러운 코팅, 눈에 보이는 결함이나 응집물이 없는 코팅은 또한 최대 94 중량% 활성 물질, 4 중량% 전도성 첨가제, 2 중량% 바인더의 조성물로 원심 유성형 혼합기를 사용하여 선택된 샘플에 대해 위와 같이 제조되었다. 이들은 PVDF와 CMC:SBR 기반 바인더 시스템을 모두 사용하여 제조되었다. 코팅은 PVDF의 경우 80 °C에서, 그리고 CMC:SBR의 경우 50 °C에서 1.0 내지 3.5 mAh cm⁻²의 로딩량의 35 내지 40%의 다공성으로 캘린더링되었다. 이는 이러한 물질이 고에너지와 고출력 응용 분야 모두에 상업적으로 초점을 맞춘 전극에서 실행 가능하다는 것을 보여주는 중요한 증거이다.

샘플	시트 저항 [Ω/제곱]
G1*	763 ± 53
G2	454 ± 25
G3	745 ± 26
G4	576 ± 27
G5	668 ± 18
G6	517 ± 15
G7	559 ± 8
G8	751 ± 31
G9	644 ± 39

[0421]

[0422] * 비교 샘플

[0423] 표 G4: 설명된 바와 같이 수행된 전기 저항 측정치의 요약. 저항률은 마일러 상의 등가 코팅에서 4-포인트 프로브 기술에 의해 측정되었음.

샘플	탈리튬화 비용량	C/10에서 쿨롱 효율		50에서의 공칭 탈리튬화 전압 대 Li/Li ⁺ [V]
	2차 C/10 사이클 [mAh/g]	1차 사이클/ 2차 차이클 [%]		
G1*	212	97.41 / 98.40		1.76**
G2	234	98.13 / 98.82		1.72**
G3	224	96.75 / 98.93		1.72**
G4	206	91.06 / 97.82		1.75**
G5	218	95.58 / 98.88		1.73**
G6	217	93.84 / 98.92		1.77**
G7	221	95.97 / 99.09		1.72**
G8	208	94.69 / 98.81		1.71**
G9	227	97.77 / 99.21		1.75**
G10	205 ± 2	95.97 ± 0.21 / 97.92 ± 0.38		1.78 ± 0.01**
G11	217 ± 1	97.30 ± 0.16 / 98.80 ± 0.21		1.77 ± 0.01**
G12	213 ± 3	95.30 ± 0.71 / 96.85 ± 0.70		1.77 ± 0.03**
G13	208 ± 0	94.65 ± 0.18 / 97.70 ± 0.16		1.79 ± 0.01**
G14	212 ± 2	93.73 ± 0.29 / 97.21 ± 0.28		1.84 ± 0.01**
G15	211 ± 2	94.21 ± 0.56 / 96.82 ± 0.80		1.82 ± 0.00**
G16	215 ± 1	97.17 ± 0.80 / 98.75 ± 0.24		1.82 ± 0.00**
G17	215 ± 2	97.79 ± 0.18 / 98.91 ± 0.22		1.77 ± 0.01**

[0424]

[0425]

* 비교 샘플

[0426]

** 샘플 G1 내지 G9는 전압 범위 1.0 내지 2.5 V에서 평가되었고, 샘플 G10 내지 G17은 전압 범위 1.0 내지 3.0 V에서 평가되었음; 이는 공칭 전압의 절대값에는 영향을 미치지 않지만 추세에는 영향을 미치지 않음.

[0427]

표 G5: 리튬 이온 하프 코인 셀로부터의 전기화학적 테스트 결과의 요약. 일반적으로 (배타적인 것은 아니지만) 용량이 클수록, ICE가 높을수록, 그리고 공칭 전압이 낮을수록 유리함.

샘플	1C/0.5C	2C/0.5C	5C/0.5C	10C/0.5C
	탈리튬화	탈리튬화	탈리튬화	탈리튬화
	용량 유지율 [%]	용량 유지율 [%]	용량 유지율 [%]	용량 유지율 [%]
G1*	94.7	89.3	82.9	68.4
G2	-	-	95.3	87.6
G3	98.1	96.1	94.2	89.8
G4	98.4	97.4	94.8	89.6
G5	-	-	96.8	92.4
G6	-	-	95.2	82.4
G7	-	-	96.2	89.6
G8	100	99.7	98.5	96.6
G9	98.6	96.7	94.3	83.9
G10	97.6 ± 0.8	95.2 ± 1.5	91.6 ± 2.4	84.9 ± 2.7
G11	98.6 ± 0.5	97.2 ± 0.6	95.0 ± 0.7	90.0 ± 1.2
G12	96.7 ± 0.5	93.6 ± 1.1	89.4 ± 2.0	83.5 ± 2.7
G13	96.8 ± 0.1	93.7 ± 0.2	89.5 ± 0.4	84.1 ± 0.4
G14	96.3 ± 0.2	92.5 ± 0.4	86.9 ± 0.7	79.6 ± 0.9
G15	96.4 ± 0.1	93.0 ± 0.2	88.3 ± 0.3	80.9 ± 1.0
G16	97.8 ± 0.1	95.4 ± 0.3	91.7 ± 0.4	86.5 ± 0.6
G17	98.0 ± 1.0	96.3 ± 1.0	93.4 ± 1.3	89.4 ± 1.3

* 비교 샘플

표 G6: 리튬 이온 하프 코인 셀로부터의 전기화학적 테스트 결과의 요약. 더 높은 용량 유지율을 갖는 것이 유리함.

레퍼런스 예 3A - 샘플 G1* 및 G3

비교 샘플 G1*은 P^{5+} 양이온으로 양이온 치환을 통해 변형되었으며, 샘플 G3에서와 마찬가지로 전반적인 원자는 유지되었습다(즉, $a > 0$ 인 등가 M6 치환). 원자가가 유지됨에 따라, PNb_9O_{25} 활성 물질에 미치는 영향은 사용된 양이온의 서로 다른 이온 반경의 결과로서 단위 셀 크기가 달라지고 결정 구조에서의 국부적 왜곡으로 인한 것이다. 예를 들어, 4-배위 P^{5+} 양이온의 이온 반경은 0.17 Å인 반면 4-배위 Ti^{4+} 양이온의 이온 반경은 0.42 Å이다. 이를 통해 캐비티 크기(이 경우 특히 유형 VI 캐비티일 수 있음)를 변경하여 리튬 이온 자리 가용성을 변경하여 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있으며, 가역적 리튬화에 대한 에너지 장벽의 감소를 통해 비용량 향상이나 쿨롱 효율 향상과 같은 결과적인 전기화학적 특성을 야기할 수 있다. 이는 또한 결정 특성의 변화를 통해 전기 전도도가 향상되고, 리튬 이온 확산을 개선하여 전기화학적으로 임피던스/분극을 감소시킬 수 있다.

P^{5+} 양이온을 Ti^{4+} 나 Mo^{6+} 와 같은 대체 전기화학적 활성 양이온으로 교환하면 물질의 산화환원 특성을 조정하는데 도움이 될 수 있다. 예컨대, 전체 셀 에너지 밀도를 높이기 위해 Li/Li^+ 대비 공칭 전압을 낮추거나, 더 효율적이고 가역적인 산화환원 프로세스를 통해 용량과 쿨롱 효율을 개선할 수 있다.

표 G2는 샘플 G1*과 G3 사이의 단위 셀 파라미터에서 발생한 변화를 보여준다. 특히 a와 b 파라미터는 0.0075 Å씩 증가하고, c 파라미터는 0.0030 Å씩 약간 감소하는 변화가 있었다. 이는 더 큰 이온 반경의 물질을 사용한 등가 치환이 a 및 b 방향으로 격자의 확장을 일으킬 수 있음을 보여준다. 이는 표 G4에 나와 있는 전기 저항의 미세한 개선으로 이어져 샘플 G1*에서 샘플 G3까지는 제곱당 18 Ω씩 감소한다. 전기화학적 성능은 표 G5와 표 G6에서 큰 개선점을 보여주며, 비용량이 개선되고, 2차 사이클 쿨롱 효율이 향상되었으며, 고전압(5C에서 공칭 전압으로 표현됨)에서의 분극이 감소했다. 추가로, 비용량 유지율의 10 C까지의 증가 속도로 증가하고, 이를

넘어 20 C 이상, 또는 50 C 이상, 또는 100 C 이상의 속도로 개선될 가능성이 있다.

[0435] 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 M6 도펀트를 사용하면 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0436] 레퍼런스 예 3B - 샘플 G1*, G4 및 G5

[0437] 비교 샘플 G1*은 Nb^{5+} 양이온으로 양이온 치환을 통해 변형되었으며, 샘플 G4 및 G5에서와 마찬가지로 전반적인 원자가를 유지하였다(즉, $b > 0$ 인 등가 M7 치환). 유사한 이점은 단위 셀 크기, 전기적 및 전기화학적 특성이 변경된 결과로서, 레퍼런스 예 3A에서와 같이 관찰될 수 있다. 구체적으로, 샘플 G4 및 G5는 표 G4에서 샘플 G1*에 비해 전기 저항이 향상되었으며, 표 G6에서 10C까지의 증가 속도에서 비용량 유지율이 향상되었으며, 이를 넘어서는 20 C 이상, 또는 50 C 이상, 또는 100 C 이상의 속도로 향상되었을 가능성이 있다.

[0438] 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 M7 도펀트를 사용하면 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0439] 레퍼런스 예 3C - 샘플 G1*, G6, G9 및 G11 내지 G17

[0440] 비교 샘플 G1*은 샘플 G6, G9 및 G11 내지 G17에서 전체적인 원자가를 유지하지 않고 양이온 치환을 통해 변형되었다. 예를 들어, 샘플 G6 및 G9에서, 샘플 G6의 경우와 같이 낮은 원자의 양이온이 활용되었다. 레퍼런스 예 3A 및 3B에 설명된 바와 같이 치환에 의해 이온 반경을 변경하는 이점이 유지된다. 샘플 G6 및 G9의 경우, 원자가가 낮아져 결정 구조가 변경되고 전자 구조도 변경된다. 동일한 양이온 자리에서 치환이 일어나는 경우, 예를 들어 P^{5+} 가 Al^{3+} 와 직접 치환되는 경우, 물질의 O 함량은 전하 균형 구조(즉, 기본 PNb_9O_{25} 구조에 비해 산소 결핍)를 유지하기 위해 비례적으로 감소될 것이다. 이로 인해 구조 내에 결함과 추가적인 전하 캐리어(예를 들어, 전자 홀)가 생성되어 전기 전도도가 향상된다. 이는 또한 O 음이온과 주변 P/Nb 양이온과의 배위가 변경으로 인한 결정 왜곡을 유발할 수 있으며, 설명된 바와 같이 이온 반경을 바꾸는 것과 유사한 방식으로 전기적 및 전기화학적 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0441] 이는 표 G2에서 관찰되는데, 단위 셀 파라미터는 a와 b 파라미터가 감소하고, c 파라미터도 감소하여, 전체적으로 미미한 결정 구조 수축을 보여준다. 표 G4의 전기 저항 측정치는 샘플 G1에 비해 관찰된 시트 저항이 크게 감소하면서 개선된 것을 보여준다. 전기화학적 측정치는 표 G5와 표 G6에서 샘플 G6와 G9 모두에서 비용량, 2차 사이클 쿨롱 효율, 분극, 및 높은 속도에서의 용량 유지율에서 이점을 추가로 보여준다.

[0442] 샘플 G11 내지 G17은 전반적인 원자가를 유지하지 않고도 M6에 의한 P^{5+} 의 추가 치환 또는 M7에 의한 Nb^{5+} 의 추가 치환을 보여준다. 샘플 G11 내지 G17 각각은 비교 샘플 G1*에 비해 높은 속도로 상당히 향상된 용량 유지율을 제공했다(표 G6).

[0443] 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 P^{5+} 또는 Nb^{5+} 에 비해 낮거나 증가된 원자의 양이온 또는 음이온 교환을 사용하면 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0444] 레퍼런스 예 3D - 샘플 G1*, G6 및 G7

[0445] 비교 샘플 G1* 및 샘플 G6은 불활성 또는 환원 분위기에서 열 처리에 의해 유도된 산소 빈자리 결함(산소 결핍 참조)의 도입을 통해 변형되어 샘플 G2 및 G7을 제공했다. 이러한 물질을 불활성 또는 환원 분위기에서 고온으로 처리함으로써, 이들은 부분적으로 환원될 수 있으며, 실온으로 돌아와 공기 분위기에 노출 시 이를 유지할 수 있다. 이는 명백한 색상 변화를 동반하는데, 예를 들어, 샘플 G2는 샘플 G1*의 경우 백색인 것과 대비하여 색상이 밝은 파란색이다. 이러한 색상 변화는 물질의 전자 구조에 상당한 변화가 있음을 보여주며, 이를 통해 감소된 밴드갭으로 인해 서로 다른 에너지(즉, 파장)의 가시광선과 상호작용할 수 있다.

[0446] 유도된 산소 빈자리는 구체적으로 산소 음이온이 제거된 결정 구조의 결함이다. 이는 물질의 전기 전도도를 크게 향상시키는 과잉 전자를 제공하고, 색상 변화로 입증되는 바와 같이 밴드 갭 에너지를 변경시킨다. 유도된 산소 빈자리가 5 원자% 이상(즉, $c > 1.25$) 존재하면, 안정성의 상실로 인해 결정 구조가 붕괴된다. 이러한 유도된 산소 빈자리는 샘플 G7에서 보이는 바와 같이, 서브 원자가 양이온 교환의 사용으로 인한 산소 결핍 외에도 존재할 수 있다. 공기 중에서 TGA 분석에 의해 산소 결핍의 증거가 제공되며, 온도가 증가함에 따라 질량이 증가하는 것으로 나타났으며; 이는 샘플 G1* 및 G6과 다시 한 번 유사한 구조를 제공하기 위해 산화됨에 따라 존재하는 산소 결핍의 정도에 대응하는 것으로 가정되었다. 위에서 설명한 바와 같이 산소 결핍을 정량화하기 위해 많은 다른 기술도 사용될 수 있다.

[0447] 표 G2는 샘플 G2와 G7에 산소 빈자리를 유도 시 발생하는 단위 셀 파라미터에서의 변화를 보여준다. 전기 저항

측정치는 표 G4에서 샘플 G2가 샘플 G1*보다 개선되었음을 보여준다. 샘플 G6와 G7 사이에서는 유사한 시트 저항이 관찰되었는데, 이는 샘플 G6이 이미 P^{5+} 를 Al^{3+} 로의 서브 원자가 치환으로 인한 산소 결핍이 있기 때문이다. 전기화학적 측정치는 표 G5와 표 G6에서 샘플 G6에 비해 샘플 G7에서 비용량, 1차 및 2차 사이클 쿨롱 효율, 분극, 및 높은 속도에서의 용량 유지율에서 상당한 이점을 추가로 보여준다.

[0448] 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 산소 결핍을 유도한 설명된 PNO 구조 중 어느 하나를 사용하면 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0449] **레퍼런스 예 3E - 샘플 G1*, G5, G8 및 G10**

[0450] 샘플 G5는 N^{3-} 음이온의 도입(질화 참조)을 통해 변형되어 샘플 G8을 제공했다. 이는 고체 합성 경로에 의해 수행되었지만, 고온에서 NH_3 가스를 이용하는 기체 경로로 또는 용매에 용해된 N-함유 물질의 사용을 통해 동일하게 수행될 수 있으며, 이후 증발시킨 후 고온 열 처리에 의해 수행될 수 있다. 샘플 G8은 황백색/밝은 황색인 샘플 G5에 비해 갈색을 띠며, 이는 레퍼런스 예 3D와 유사한 방식으로 활성 물질 전자 구조로 변화되었음을 보여준다.

[0451] 레퍼런스 예 3A 내지 3C와 유사한 방식으로, 이 교환은 O^{2-} 음이온 자리에서 일어날 수 있으며, 이 경우에 원자가가 증가하면 물질의 전자 전도도가 높아질 수 있다. 이는 또한 결정 구조 내의 침입형 자리에서 발생할 수 있다. 두 경우 모두에서, 이는 또한 음이온의 이온 반경과 원자가가 달라 단위 셀 크기가 달라지고 연관된 결정학적 왜곡이 발생할 수 있으며, 이는 레퍼런스 예 3A 내지 3D와 유사한 잠재적 이점을 제공한다.

[0452] 표 G2는 샘플 G5에 비해 샘플 G8에 N^{3-} 음이온의 도입 시 일어나는 단위 셀 파라미터의 변화를 보여주며, a와 b 파라미터는 크게 감소하고, c 파라미터는 약간 증가하여, 결정 구조 내에 N^{3-} 혼입에 대한 증거를 제공한다. 전기화학적 측정치는 샘플 G5에 비해 샘플 G8에 대해 높은 속도로 용량 유지율이 향상되었음을 보여준다(표 G6). 레퍼런스 샘플 G1*과 비교했을 때, 샘플 G8은 높은 속도에서 용량 유지율이 크게 향상되었다.

[0453] 비교 샘플 G1*은 샘플 G10을 제공하기 위해 F^- 음이온을 도입하도록 변형되었다. 전기화학적 측정치는 샘플 G1*에 비해 샘플 G10보다 높은 속도에서 용량 유지율이 상당히 향상되었음을 보여준다(표 G6).

[0454] Li 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 PNO 구조 중 하나와 서로 다른 전기음성도 및 원자가의 음이온의 사용을 통해 유사한 이점이 있을 것으로 예상된다.

[0455] **논의**

[0456] 비교 샘플 G1*은 하나 이상의 유형의 양이온/음이온 치환 또는 유도된 산소 결핍(즉, $a > 0$ 및 $b > 0$ 이거나; 또는 $a > 0$, $d > 0$ 이거나; 또는 $a > 0$, $b > 0$, $c > 0$ 등 임)으로 변형될 수도 있다. 샘플 G6는 $a > 0$ 및 $b > 0$ 을 갖는 효과를 보여주며; 샘플 G7은 $a > 0$, $b > 0$ 및 $c > 0$ 을 갖는 효과를 보여준다. 추가적으로 $d > 0$ 인 물질은 활성 물질의 성능에서 추가적인 이점을 제공할 것으로 예상된다. 레퍼런스 예 3A 내지 3E에 대해 설명된 바와 같이 여러 유형의 변형을 입증하는 이러한 물질에 대한 향상이 예상된다.

[0457] 표 G2는 발생한 물질에 대한 변경을 반영하는 단위 셀 파라미터의 변화를 보여준다. 샘플 G6 및 G7은 두 표 G4에 나타난 바와 같이 샘플 G1*에 비해 전기 저항이 크게 향상된 것을 보여준다. 전기화학적 측정치는 표 G5와 표 G6에서 샘플 1*에 비해 샘플 G6와 G7 모두에서 비용량, 2차 사이클 쿨롱 효율, 분극(샘플 G7의 경우), 및 높은 속도에서의 용량 유지율에서 상당한 이점을 추가로 보여준다.

[0458] 결정 구조에 증가된 무질서(엔트로피 참조)의 정도를 도입함으로써, 가역적 리튬화에 대한 에너지 장벽을 덜 제공하여 가역적 리튬화 프로세스에 도움이 될 수 있으며, 부분적으로 리튬화된 결정 내에서 Li 이온 순서를 방지할 수 있다. 이는 또한 Li 이온 삽입을 위한 에너지 상태의 확산을 생성하는 것으로 정의될 수 있으며, 이로 인해 불리한 리튬 순서 및 엔트로피 에너지 장벽이 방지하는 것으로 정의될 수 있다.

[0459] Li 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 한도 내에서 M6, M7, Q, a, b, c 및 d의 임의의 조합을 활용하는 설명된 PNO 구조 중 어느 하나에서 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0460] **화학식 4과 관련된 레퍼런스 예**

[0461] 다음의 레퍼런스 예는 Nb를 M10로의 치환 및/또는 Q를 O로의 치환, 선택적으로는 M9를 M8로의 추가 치환 및/또

는 유도된 산소 결핍에 의해 달성되는 변형되지 않은 '기본' $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ 및 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ 의 특성에 있어서의 향상을 보여준다. 본 발명에 따라 변형된 혼합된 니오븀 산화물이 니오븀 산화물과 결합될 때 동일한 개선이 나타날 것으로 예상된다.

[0462] 혼합된 니오븀 산화물은 고체 상태 경로에 의해 합성되었다. 제1 단계에서는, 전구체 물질(Nb_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, MoO_3 , Al_2O_3 , WO_3 , ZrO_2 , ZnO)은 화학양론적 비율(총 50g)로 혼합되고 볼과 분말의 비율이 10:1이 되도록 350 rpm에서 1 시간 동안 볼 밀링되었다. 결과적으로 생성된 분말은 공기 중에서 머플로에 있는 알루미늄 도가니에서 $T_{1a} = 250$ 내지 900°C 에서 1 내지 12시간 동안 열 처리한 다음 $T_{1b} = 700$ 내지 1350°C 에서 2 내지 16 시간 동안 열 처리하여, 원하는 와드슬레이-로스 상을 제공했다. 일부 경우에는 $T_2 = 800$ 내지 1350°C 에서 N_2 분위기에서 1 내지 12 시간 동안 추가적인 열 처리 단계가 적용되었다. 음이온을 포함시키기 위해, $T_2 = 300$ 내지 1200°C 에서 1 내지 24 시간 동안 N_2 또는 공기 분위기에서 열 처리하기 전에 전구체(N의 경우 모재에 비해 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 를 1:3 질량 비율로, F의 경우 PVDF를 1:10 질량 비율로)와 추가 밀링/혼합 단계가 있었다.

[0463] 최종 탈응집(de-agglomeration) 단계는 필요한 경우 임팩트 밀링이나 제트 밀링에 의해 원하는 입자 크기 분포로 조정하는 데 활용되었다. 구체적으로, 물질은 10초 동안 20,000 RPM의 임팩트 밀링에 의해 탈응집되었다.

샘플	물 질	T_{1a} ($^\circ\text{C}$; h)	T_{1b} ($^\circ\text{C}$; h)	T_2 ($^\circ\text{C}$; h)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
H1*	$\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$	-	900; 12	-	1.3	4.8	11.0
H2**	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	-	900; 12	-	1.5	4.7	9.7
H3	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{32.975}$	-	900; 12	-	-	-	-
H4	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{32.95}$	-	900; 12	-	2.4	5.3	9.9
H5	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{32.95}$	-	900; 12	-	1.3	4.7	10.3
H6	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{32.925}$	-	900; 12	-	-	-	-
H7	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{33.025}$	-	900; 12	-	-	-	-
H8	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.95}\text{W}_{0.05}\text{O}_{33.025}$	-	900; 12	-	-	-	-
H9	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.95}\text{P}_{0.05}\text{O}_{33}$	380; 3	900; 12	-	-	-	-
H10	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33-y}\text{N}_y$	-	900; 12	700; 10†	2.1	5.9	12.2
H12	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{32.95-y}\text{F}_y$	900; 12	950; 5†	375; 24	0.8	5.5	16.7
H13	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{32.95-y}\text{F}_y$	900; 12	950; 5†	375; 24	-	-	-
H14***	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{32.95-y}$	900; 12	950; 5†	-	0.9	4.7	13.8
H15***	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{33.025-y}$	900; 12	950; 5†	-	0.8	3.6	9.8
H16***	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{11.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{32.95-y-z}\text{N}_z$	900; 12	700; 10†	950; 5†	-	-	-
H17***	$\text{Mo}_{0.75}\text{W}_{0.25}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33-y-z}\text{N}_z$	900; 12	700; 10†	950; 5†	-	-	-

[0464]

[0465] * 비교 샘플 - 변형되지 않은 '기본' $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

[0466] ** 비교 샘플 - M9 자리에 양이온 교환이 있는 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

[0467] *** 유도된 산소 결핍은 예를 들어 TGA로부터 계산될 수 있음.

[0468] † 이 열 처리 단계는 N_2 분위기에서 수행되었음. 나머지는 모두 공기 분위기에서 수행되었음.

[0469] 표 H1: 합성된 물질의 요약. 입자 크기 분포는 건식 분말 레이저 회절에 의해 평가되었음.

[0470] 물질 특성화

[0471] 샘플의 상 순도(phase purity)는 1° /분 스캔 속도로 2θ 범위(10 내지 70°)에서 리가쿠 미니플렉스(Rigaku Miniflex) 분말 X선 회절계를 사용하여 분석되었다.

[0472] 도 19a는 샘플 H1, H2, H5, H10, H13, H14, H17에 대한 측정된 XRD 회절 패턴을 도시한다. 회절 패턴은 동일한

위치에 피크가 있고(결정 변형으로 인해 약 0.2° 까지 약간 시프트), JCPDS 73-1322에 대응되는 ICDD 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS와 일치한다. 비정질 백그라운드 노이즈가 없으며, 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플은 결정질이며, 세러 방정식에 따라 결정립 크기가 35 내지 42 nm이고 결정 구조가 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ 또는 동등 구조 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ 와 일치한다는 것을 의미한다. 이는 와드슬레이-로스 결정 구조의 존재를 확인해준다.

샘플	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	Vol[Å ³]	χ^2	결정립 크기[nm]
레퍼런스	22.370	3.825	17.870	123.60	1273.58	-	-
H1*	22.285	3.826	17.744	123.3	1264.81	9	37.9
H2**	22.327	3.833	17.794	123.28	1273.27	10	38.3
H4	22.314	3.833	17.781	123.28	1271.72	8	41.4
H5	22.312	3.836	17.786	123.29	1271.26	9	40.2
H10	22.322	3.834	17.806	123.22	1275.07	10	35.5
H13	22.315	3.829	17.799	123.31	1271.20	9	36.2
H14	22.316	3.832	17.797	123.23	1273.16	10	36.0

[0473]

[0474]

표 H2 소프트웨어 GSASII를 이용해 분말 XRD 스펙트럼을 리트벨트 정제에 의해 계산된 각 샘플의 단위 셀 파라미터, 및 스펙트럼 전체에 걸쳐 세러 방정식에 의해 계산된 평균 결정립 크기의 요약 표. χ^2 는 적합도와 리트벨트 정제의 정확도값 얼마나 정확한지의 표면이며, 값 ≤ 10 은 데이터의 정확도를 지원함.

[0475]

입자 크기 분포는 건식 분말의 경우 호리바(Horiba) 레이저 회절 입자 분석기를 사용하여 획득되었다. 공기압은 0.3 MPa로 유지되었다. 결과는 표 H1에 정리되어 있다.

[0476]

선택된 샘플에 대해 공초점 라만 분광법이 수행되었다. 호리바 엑스플로라 플러스 라만 현미경에서 532 nm의 레이저 여기, 10%의 감쇠 및 50배의 배율이 사용되었고, 샘플을 10 MPa 압력에서 펠릿으로 가압하여 유리 슬라이드 위에 놓았다. 스펙트럼은 스캔당 평균 15초의 획득 시간, 3번의 반복 및 0 내지 2500cm^{-1} 의 스펙트럼 범위에서 3개의 서로 다른 샘플 위치로 기록되었다. Nb_xO_y 종을 포함하는 구조의 특징적인 피크는 500 내지 700cm^{-1} 영역에서 찾을 수 있으며, 이들은 760cm^{-1} 에서 모서리 공유 팔면체 단위의 더 긴 Nb-O 본드, 890 내지 900cm^{-1} 에서 $\text{O}=\text{Nb}-\text{O}$ 와 관련된 왜곡된 팔면체 종, 및 1000cm^{-1} 에서 모서리 공유 팔면체와 같은 더 짧은 Nb-O 본드와 관련된다. 특히, 샘플 H2**에는 샘플 H13, H15, H16 및 H17에는 없는 $\sim 650\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 포함되어 있다. 이는 물질 내 Nb-O 본드의 변화에 대한 증거를 제공하는 것으로 여겨지며, 이는 유도된 산소 빈자리 및/또는 O를 N이나 F로의 치환으로 인한 결정 구조에 대한 변형의 증거이다.

[0477]

전기화학적 특성

[0478]

분석을 위해 하프-코인(half-coin) 셀(CR2032 크기)에서 전기화학적 테스트가 수행되었다. 하프-코인 테스트에서, 활성 물질은 전극 대 Li 금속 전극에서 테스트되어 그 기본적인 성능을 평가한다. 아래의 레퍼런스 예에서, 테스트될 활성 물질 조성물은 N-메틸 피롤리돈(NMP), 전도성 첨가제로 작용하는 카본 블랙(Super P), 및 폴리(비닐 디플루오라이드)(PVDF) 바인더와 결합되고 랩-스케일 원심 유성형 혼합기를 사용하여 슬러리를 형성하도록 혼합되었다. 슬러리의 비-NMP 조성물은 92 중량% 활성 물질, 3 중량% 전도성 첨가제, 5 중량% 바인더였다. 슬러리는 Al 호일 집전체에 69 내지 75g m^{-2} 의 원하는 로딩량으로 닥터 블레이드 코팅에 의해 코팅되고 가열에 의해 건조되었다. 그런 다음 전극은 80°C 에서 $2.6\text{ 내지 }3.2\text{ g cm}^{-3}$ 의 밀도로 캘린더링되어 35 내지 40%의 목표 다공성을 달성했다. 전극은 원하는 크기로 편칭되고 분리막(Celgard 다공성 PP/PE), Li 금속 및 스틸 코인 셀 케이싱 내부에 전해질(EC/DEC의 1.3 M LiPF_6)과 결합되고 압력 하에서 밀봉되었다. 그런 다음 1.1 내지 3.0 V 사이에서 리튬화와 탈리튬화의 2회 전체 사이클 동안 낮은 전류 속도(C/10)로 23°C 에서 사이클링이 수행되었다. 그 후, 셀은 증가하는 전류 밀도에서 그 성능이 테스트되었다. 이러한 테스트 동안, 셀은 23°C 에서 비대칭으로 사이클링되었으며, 느린 리튬화(C/5)에 이어 탈리튬화 속도를 높여(예를 들어, 5C) 5C에서의 공칭 전압을 제공했다. 공칭 전압 대 Li/Li+는 탈리튬화 동안 5C에서 총 용량으로 나뉘어진 V/Q 곡선의 적분으로부터 계산되었다. 정전압 단계는 사용되지 않았다. 데이터는 동일한 전극 조성물로부터 제조된 5개 셀로부터 평균이

산출되었으며, 표준 편차로부터 오차가 나타난다. 따라서, 데이터는 이전 물질과 비교하여 변형된 혼합된 니오븀 산화물에 의해 달성된 개선점을 보여주는 강력한 연구를 나타낸다.

[0479] 전극 조성물의 전기 저항률은 오실라 기기를 사용하여 4-포인트-프로브 방법에 의해 개별적으로 평가되었다. 전극 조성물은 69 내지 75g cm⁻²의 질량 로딩량으로 제조되었고, 모든 샘플에 대해 절연 마일러 시트에 35 내지 40%의 다공성으로 캘린더링되었다. 그런 다음 시트 저항은 23 °C의 일정한 온도에서 제곱당 Ω 단위로 14 mm 직경의 디스크에서 측정되었다.

[0480] Cu와 Al 집전체 호일 모두에 균질하고 매끄러운 코팅, 눈에 보이는 결함이나 응집물이 없는 코팅은 또한 최대 94 중량% 활성 물질, 4 중량% 전도성 첨가제, 2 중량% 바인더의 조성물로 원심 유전형 혼합기를 사용하여 이러한 샘플에 대해 위와 같이 제조될 수 있다. 이들은 PVDF(즉, NMP 기반) 및 CMC:SBR 기반(즉, 수성 기반) 바인더 시스템 둘 모두로 제조될 수 있다. 코팅은 PVDF의 경우 80 °C에서, 그리고 CMC:SBR의 경우 50 °C에서 1.0 내지 5.0 mAh cm⁻²의 로딩량의 35 내지 40%의 다공성으로 캘린더링될 수 있다. 이는 활성 물질 함량이 높은, 고에너지 및 고출력 응용 분야 모두에서 이러한 물질의 실행 가능성을 입증하는 데 중요하다.

샘플	시트 저항 [kΩ/제곱]
H1*	2.96 ± 0.31
H2**	1.26 ± 0.04
H5	1.43 ± 0.09
H10	1.29 ± 0.11
H12	1.20 ± 0.14
H14	1.41 ± 0.04

[0481]

[0482] 표 H3: 설명된 바와 같이 수행된 전기 저항 측정치의 요약. 저항률은 마일러 상의 등가 코팅에서 4-포인트 프로브 기술에 의해 측정되었음.

샘플	탈리튬화 비용량 2차 C/10 사이클 [mAh/g]	C/10에서의 쿨롱 효율 1차 사이클 [%]	C/10에서의 쿨롱 효율 2차 사이클 [%]	5C에서의 공칭 탈리튬화 전압 대 Li/Li ⁺ [V]
H1*	200.5 ± 2.8	87.7 ± 0.7	98.8 ± 0.1	1.910
H2**	199.4 ± 3.2	88.8 ± 0.2	99.4 ± 0.1	1.878
H5	201.2 ± 2.6	88.4 ± 0.1	99.7 ± 0.0	1.901
H10	203.6 ± 7.0	88.3 ± 0.6	98.8 ± 0.2	1.938
H12	205.1 ± 7.5	90.4 ± 0.2	99.3 ± 0.2	1.894
H14	206.9 ± 10.1	90.6 ± 1.0	99.3 ± 0.2	1.901

[0483]

[0484] 표 H4: 리튬 이온 하프 코인 셀로부터의 전기화학적 테스트 결과의 요약. 일반적으로 용량이 클수록, 쿨롱 효율이 높을수록, 그리고 공칭 전압이 낮을수록 유리함.

[0485] **레퍼런스 예 4A - 양이온 교환**

[0486] 혼합된 니오븀 산화물은 NbO₆ 팔면체의 3x4 블록 내에 있는 Nb⁵⁺ 양이온에 초점이 맞춰진, 샘플 H3 내지 H9에서 양이온 치환 접근 방식을 통해 변형되었다. 샘플 H3 내지 H6의 경우, 교환은 원자가가 감소된 양이온으로 수행되었다. 샘플 H7 내지 H8은 원자가가 증가한 것을 보여주고, 샘플 H9는 등가 교환을 보여준다. 이는 (a) 변경된 이온 반경, (b) 변경된 원자가 및 (c) 변경된 전압의 조합을 통해 샘플 H1의 기본 결정 구조에 비해 이점을 제공할 것으로 예상된다. 변경된 이온 반경은 단위 셀 크기의 변경과 사용 가능한 리튬화 부위 또는 리튬화 경로를 변경하는 결정 구조의 국부적 왜곡으로 인해 전기화학적 성능에 유리한 변화를 초래할 수 있다 - 잠재적으로는 쿨롱 효율, 용량, 고속 성능 및 수명을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 샘플 H5에서 6배위 Nb⁵⁺ 양이온의 이

온 반경은 0.62 Å인 반면 6-배위 Al^{3+} 양이온의 이온 반경은 0.54 Å이다. 양이온 교환은 변형되지 않은 샘플 H1*에 비해 물질의 전기 전도도를 상당히 향상시키며, 이는 표 H3에 표시된 바와 같이, 전하 캐리어에게 사용 가능한 중간 에너지 준위를 제공하기 때문인 것으로 여겨진다. 이는 또한 높은 충전 및 방전 속도에서 성능이 더욱 향상되고, 셀의 분극이 낮아져 높은 속도에서 공칭 전압이 낮아지는 것으로 여겨진다. 동일한 양이온 자리에서 치환이 일어나는 경우, 물질의 O 함량은 전하 균형 구조(즉, 기본 $MoNb_{12}O_{33}$ 구조에 비해 산소 결핍)를 유지하기 위해 비례적으로 감소될 것이다. 전기화학적 산화환원 전위가 다른 양이온의 도입을 통해 전압이 더욱 수정될 수 있으며, 이를 통해 물질의 설계가 더 낮은 공칭 전압을 제공할 수 있다.

[0487] 표 H2는 이러한 물질의 이온 반경과 전자 구조의 변경으로 인해 관찰된, 양이온 교환 시 관찰된 단위 셀 파라미터의 변경을 보여준다.

[0488] 이 물질을 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 양이온 교환 접근 방식을 사용하면 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0489] 레퍼런스 예 4B - 음이온 교환

[0490] 혼합된 니오븀 산화물은 N^{3-} 음이온의 도입(질화 참조)을 통해 변형되어 샘플 H10을 제공했다. 이는 고체 합성 경로에 의해 수행되었지만, 고온에서 NH_3 가스를 이용하는 기체 경로로 또는 용매에 용해된 N-함유 물질의 사용을 통해 동일하게 수행될 수 있으며, 이후 증발시킨 후 고온 열 처리에 의해 수행될 수 있다. 샘플 H10은 황백색인 샘플 H2**에 비해 회색/파란색을 띠며, 이는 레퍼런스 예 4A와 유사한 방식으로 활성 물질 전자 구조로 변화되었음을 보여준다.

[0491] 양이온 교환을 사용한 레퍼런스 예 4A와 유사한 방식으로, 이 교환은 O^{2-} 음이온 자리에서 일어날 수 있으며, 이 경우에 원자가가 증가하면 물질의 전자 전도도가 높아질 수 있다. 이는 또한 결정 구조 내의 침입형 자리에서 발생할 수 있다. 두 경우 모두에서, 이는 또한 음이온의 이온 반경과 원자가가 달라 단위 셀 크기가 달라지고 연관된 결정학적 왜곡이 발생할 수 있으며, 이는 레퍼런스 예 4A와 유사한 잠재적 이점을 제공한다.

[0492] 유사한 방식으로, 혼합된 니오븀 산화물은 F^- 음이온의 도입을 통해 변형되어 샘플 H12 및 H13을 제공할 수 있으며, 이는 레퍼런스 샘플 H1과 H2에 비해 쿨롱 효율에서 이점을 제공한다.

[0493] 표 H2는 N^{3-} 음이온 또는 F^- 음이온의 도입 시 발생하는 단위 셀 파라미터의 변화를 보여주며, 이는 결정 구조 내 음이온 혼입에 대한 추가 증거를 제공한다.

[0494] 도 19b는 라만 스펙트럼에서 500 내지 700 cm^{-1} 의 Nb-O 본드에 대응되는 특성 피크의 변화에 의한 N 또는 F 혼입의 증거를 추가로 도시한다.

[0495] 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 MNO 구조 중 어느 하나와 서로 다른 전기음성도 및 원자가의 음이온의 사용을 통해 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0496] 레퍼런스 예 4C - 유도된 산소 빈자리 결함

[0497] 샘플 H5, H7 및 H10은 불활성 또는 환원 분위기에서 열 처리에 의해 유도된 산소 빈자리 결함(산소 결핍 참조)의 도입을 통해 변형되어 샘플 H14, H15 및 H17을 제공했다. 이러한 물질을 불활성 또는 환원 분위기에서 고온으로 처리함으로써, 이들은 부분적으로 환원될 수 있으며, 실온으로 돌아와 공기 분위기에 노출 시 이를 유지할 수 있다. 이는 명백한 색상 변화를 동반하는데, 예를 들어, 샘플 H15는 샘플 H7의 경우 백색인 것과 대비하여 색상이 보라색/파란색이다. 이러한 색상 변화는 물질의 전자 구조에 상당한 변화가 있음을 보여주며, 이를 통해 감소된 밴드갭으로 인해 서로 다른 에너지(즉, 파장)의 가시광선과 상호작용할 수 있다. 이는 샘플 H14에 반영되어, 셀 내의 감소된 분극 레벨에 대응되는 5C의 속도로 감소된 공칭 전압을 보여준다.

[0498] 유도된 산소 빈자리는 구체적으로는 산소 음이온이 제거되고 양이온의 전체 산화환원 상태가 차례로 감소되는 경우, 결정 구조의 결함이다. 이는 물질의 전기 전도도를 크게 향상시키는 추가적인 에너지 상태를 제공하고, 색상 변화로 입증되는 바와 같이 밴드 갭 에너지를 변경시킨다. 유도된 산소 빈자리가 5 원자% 이상(즉, $c > 1.65$) 존재하면, 결정 구조가 덜 안정적일 수 있다. 이러한 유도된 산소 빈자리는 샘플 H14에서 보이는 바와 같이, 서브 원자가 양이온 교환의 사용으로 인한 산소 결핍 외에도 존재할 수 있다.

[0499] 산소 결핍의 증거는 레퍼런스 예 4B에서와 마찬가지로 도 19b의 라만 스펙트럼에 의해 여기에 제공된다. 위에서

설명한 바와 같이 산소 결핍을 정량화하기 위해 많은 다른 기술도 사용될 수 있다.

[0500] 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 이 물질에 대한 산소 빈자리 결함을 유도하기 위한 설명된 접근 방식을 사용하면 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0501] **논의**

[0502] 비교 샘플 H1* 또는 H2**는 하나 이상의 유형의 양이온/음이온 치환 또는 유도된 산소 결핍(즉, $a > 0$ 및 $b > 0$ 이거나; 또는 $a > 0$, $d > 0$ 이거나; 또는 $a > 0$, $b > 0$, $c > 0$ 등 임)으로 변형될 수도 있다. 샘플 H3 내지 H9는 $a > 0$ 및 $b > 0$ 을 갖는 효과를 보여주며; 샘플 H16은 $a > 0$, $b > 0$, $c > 0$ 및 $d > 0$ 을 갖는 효과를 보여준다. 레퍼런스 예 4A 내지 4C에 대해 설명된 바와 같이 여러 유형의 변형을 입증하는 이러한 물질에 대한 향상이 예상된다.

[0503] 표 H2는 결정 레벨에서 발생한 물질의 변경을 반영하는 변형된 물질의 단위 셀 파라미터의 변화를 보여준다. 모든 샘플은 표 H3에 나타난 바와 같이 샘플 H1*에 비해 전기 저항이 크게 향상된 것을 보여준다. 전기화학적 측정은 표 H4에서 샘플 H1*에 비해 변형된 샘플에서 1차 및 2차 사이클 쿨롱 효율, 5C 탈리튬화 속도에서의 그 공칭 전압에서 상당한 이점을 추가로 보여준다. 더욱이, Nb 자리밋/또는 O 자리에 변전소를 포함하여 샘플 H2**를 변경하면 비용량이 향상되고, 활성 전극 물질로 사용하기 위한 변형된 물질의 유용성을 입증하는 중요한 결과를 얻을 수 있다.

[0504] 결정 구조에 증가된 무질서(엔트로피 참조)의 정도를 도입하여 '기본' 물질을 변형하면 가역적 리튬화에 대한 상당한 에너지 장벽을 덜 제공하여 가역적 리튬화 프로세스에 도움이 될 수 있으며, 부분적으로 리튬화된 결정 내에서 Li 이온 순서를 방지할 수 있다. 이는 또한 Li 이온 삽입을 위한 에너지 상태의 확산을 생성하는 것으로 정의될 수 있으며, 이로 인해 불리한 리튬 순서 및 엔트로피 에너지 장벽이 방지하는 것으로 정의될 수 있다. 이는 dQ/dV 또는 순환 전압 전류법 플롯을 조사하는 것으로부터 추론될 수 있다.

[0505] 리튬 이온 셀에 사용하기 위해 설명된 한도 내에서 M8, M9, M10, Q, a, b, c 및 d의 임의의 조합을 활용하는 설명된 MNO 구조 중 어느 하나에서 유사한 이점이 관찰될 것으로 예상된다.

[0506] **화학식 4과 관련된 추가 레퍼런스 예**

[0507] 다음의 레퍼런스 예는 M8을 M9로의 치환 및/또는 유도된 산소 결핍에 의해 달성되는 변형되지 않은 '기본' $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ 및 $\text{WbNb}_{12}\text{O}_{33}$ 의 특성에 있어서의 향상을 보여준다. 본 발명에 따라 변형된 혼합된 니오븀 산화물이 니오븀 산화물과 결합될 때 동일한 개선이 나타날 것으로 예상된다.

[0508] 아래 표 I1에 요약된 바와 같이, 다양한 사로 다른 물질이 제조되었고 특성화되었다. 대체로, 이러한 샘플은 다수의 그룹으로 나눌 수 있다. 샘플 I1, I2, I3, I4, I5, I8, I9, I10, I11 및 I12는 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}(\text{M}^{6+}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33})$, 각 블록 모서리에 사면체가 있는 팔면체의 3x4 블록)을 기반으로 한 동일한 와드슬레이-로스 상 계열에 속한다. 블록은 NbO_6 팔면체 사이의 모서리 공유, 뿐만 아니라 M^{6+}O_4 사면체와 NbO_6 팔면체 사이의 모서리 공유에 의해 서로 링크된다. 샘플 I1은 기본 결정 구조이며, 이는 샘플 I2 내지 I4에서는 하나 또는 다수의 양이온을 교환하여 혼합된 금속 양이온 구조로 변형되고/되거나 샘플 I8, I9, I10, I11 및 I12에서는 혼합된 결정 구성(동등 구조의 $\text{WbNb}_{12}\text{O}_{33}$ 과 블렌딩)으로 변형된다. 산소 결핍은 샘플 R5의 기본 결정과 혼합된 금속 양이온 구조 I11에서 생성된다. 샘플 I3은 샘플 I2에서 만들어진 결정을 분무 건조되고 탄소 코팅된 버전이고, 샘플 I12는 샘플 I10에서 만들어진 결정의 분무 건조되고 탄소 코팅된 버전이다. 샘플 I6, I7 및 I13은 $\text{WbNb}_{12}\text{O}_{33}(\text{M}^{6+}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33})$, 각 블록 모서리에 사면체가 있는 3x4 NbO_6 팔면체 블록)을 기반으로 하는 동일한 와드슬레이-로스 상 계열에 속한다.

샘플 번호	조성물	물질 합성
I1*	MoNb ₁₂ O ₃₃	고체 상태
I2	Ti _{0.05} Mo _{0.95} Nb ₁₂ O _{32.95}	고체 상태
I3	Ti _{0.05} Mo _{0.95} Nb ₁₂ O _{32.95} + C	고체 상태, 분무 건조, 탄소 열분해
I4	Zr _{0.05} Mo _{0.95} Nb ₁₂ O _{32.95}	고체 상태
I5	MoNb ₁₂ O ₃₃	고체 상태
I6*	WNb ₁₂ O ₃₃	고체 상태
I7	Ti _{0.05} W _{0.95} Nb ₁₂ O _{32.95}	고체 상태
I8	W _{0.25} Mo _{0.75} Nb ₁₂ O ₃₃	고체 상태
I9	Ti _{0.05} W _{0.25} Mo _{0.70} Nb ₁₂ O _{32.95}	고체 상태
I10	Ti _{0.05} Zr _{0.05} W _{0.25} Mo _{0.65} Nb ₁₂ O _{32.9}	고체 상태
I11	Ti _{0.05} Zr _{0.05} W _{0.25} Mo _{0.65} Nb ₁₂ O _{32.9}	고체 상태
I12	Ti _{0.05} Zr _{0.05} W _{0.25} Mo _{0.65} Nb ₁₂ O _{32.9} + C	고체 상태, 분무 건조, 탄소 열분해
I13	WNb ₁₂ O _{33-a}	고체 상태

[0509]

[0510]

표 I1: 합성된 서로 다른 조성물의 요약. *로 표시된 샘플은 비교 샘플임.

[0511]

물질 합성

[0512]

표 I1에 나열된 샘플은 고체 상태 경로를 사용하여 합성되었다. 제1 단계에서는, 금속 산화물 전구체 상업용 분말(Nb₂O₅, NbO₂, MoO₃, ZrO₂, TiO₂, WO₃, V₂O₅, ZrO₂, K₂O, CoO, ZnO 및/또는 MgO)은 화학양론적 비율로 혼합되고, 불과 분말의 비율이 10:1인 밀링 매체와 지르코니아 용기에서 550 rpm으로 3 시간 동안 유성형 볼 밀링되었다. 그런 다음 결과적으로 생성된 분말은 공기 중에서 정적 머플로 가열되어 원하는 결정 상을 형성했다. 샘플 I1 내지 I5 및 I8 내지 I12는 900 °C에서 12 시간 동안 열 처리되었고; 샘플 I6 내지 I7은 1200 °C에서 12시간 동안 열 처리되었다. 샘플 I3 및 I12는 탄소화물 전구체(예컨대, 자당, 말토덱스트린 또는 기타 수용성 탄소화물)와 추가로 혼합되고, 이온성 계면활성제로 5, 10, 15 또는 20 w/w% 농도로 수성 슬러리에 분산시키고, 실험실 규모의 분무 건조기(입구 온도 220 °C, 출구 온도 95 °C, 샘플 도입 속도 500 mL/h)에서 분무 건조되었다. 결과적으로 생성된 분말은 질소에서 600 °C에서 5 시간 동안 열분해되었다. 샘플 I5 및 I11은 900 °C의 질소에서 4 시간 동안 추가로 어닐링되었다.

[0513]

샘플 I13은 위와 같이 볼 밀링에 의해 그리고 필요에 따라 D90 < 20 μm의 입자 크기 분포로 20,000 rpm으로 임팩트 밀링에 의해 제조되었고, 얻고, 1200 °C의 공기 중에서 12 시간 동안 머플로에서 열 처리된 후, 질소에서 1000 °C의 4 시간 동안 추가로 어닐링되었다.

[0514]

샘플의 XRD 특성화

[0515]

일부 샘플의 상 순도는 1° /분 스캔 속도로 2θ 범위(10 내지 70°)에서 리가쿠 미니플렉스 분말 X선 회절계를 사용하여 분석되었다.

[0516]

도 20a는 비교 연구 A와 관련된 샘플 I1, I4, I8, I2, I5, I9, I10, I11, I12에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 도시한다. 모든 회절 패턴은 동일한 위치(기기 오차, 즉 0.1° 이내)에 피크를 갖고, JCPDS 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 73-1322와 일치한다. 비정질 백그라운드 노이즈가 없으며, 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플은 순수 상 및 결정질이며, 세러 방정식에 따라 결정립 크기가 ~ 200 nm이고 결정 구조가 MoNb₁₂O₃₃와 일치한다는 것을 의미한다.

[0517]

도 20b는 샘플 I6 및 I7에 대한 측정된 XRD 회절 패턴을 도시한다. 모든 회절 패턴은 동일한 위치(기기 오차, 즉 0.1° 이내)에 피크를 갖고, JCPDS 결정학 데이터베이스 엔트리 JCPDS 73-1322와 일치한다. 비정질 백그라운드 노이즈가 없으며, 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플은 순수 상 및 결정질이며, 세러 방정식에 따라 결정립 크기가 ~ 200 nm이고 결정 구조가 WNb₁₂O₃₃와 일치한다는 것을 의미한다.

[0518]

산소 결핍의 정성적 평가

[0519] 위에서 논의한 바와 같이, 샘플 I5 및 I11은 900 °C에서 12 시간 동안 열 처리되어 활성 전극 물질을 형성된 다음, 후처리 열 처리 단계에서 900 °C의 질소(환원 분위기)에서 추가로 어닐링되었다. 질소에서 후처리 열 처리를 한 후 백색에서 짙은 보라색으로의 색상 변화가 관찰되었으며, 이는 샘플의 산소 결핍으로 인해, 물질의 산화 상태와 밴드 구조의 변화를 나타낸다.

[0520] 샘플 I13은 1000 °C의 질소에서 4 시간 동안 추가로 어닐링되었다. 샘플 I6은 I13에서 황백색에서 밝은 파란색으로 전환된다.

[0521] 샘플의 전기화학적 테스트

[0522] 초기 분석을 위해 하프-코인 셀(CR2032 크기)에서 전기화학적 테스트가 수행되었다. 하프-코인 테스트에서, 물질은 전극 대 Li 금속 전극에서 테스트되어 그 기본적인 성능을 평가한다. 아래의 레퍼런스 예에서, 테스트될 활성 물질 조성물은 N-메틸 피롤리돈(NMP), 전도성 첨가제로 작용하는 카본 블랙, 및 폴리(비닐리덴플루오라이드)(PVDF) 바인더와 결합되고 랩-스케일 원심 유전형 혼합기를 사용하여 (NMP가 아닌 물을 사용하여 수성 슬러리를 형성하는 것도 가능하지만) 슬러리를 형성하도록 혼합되었다. 슬러리의 비-NMP 조성물은 80 중량% 활성 물질, 10 중량% 전도성 첨가제, 10 중량% 바인더였다. 슬러리는 Al 호일 집전체에 1 mg/cm²의 원하는 로딩량으로 닥터 블레이드 코팅에 의해 코팅되고 진공 오븐에서 12 시간 동안 건조되었다. 전극은 원하는 크기로 편칭되고 분리막(Celgard 다공성 PP/PE), Li 금속 및 스틸 코인 셀 케이싱 내부에 전해질(EC/DEC의 1 M LiPF₆)과 결합되고 압력 하에서 밀봉되었다. 그런 다음 2회 풀 충전 및 방전 사이클 동안 낮은 전류 속도(C/20)로 형성 사이클링이 수행되었다. 형성 후, 필요에 따라 고정 또는 가변 전류 밀도로 추가 사이클링이 수행될 수 있다. 이러한 테스트는 향후 레퍼런스를 위해 "하프-셀 정전류식 사이클링(half-cell galvanostatic cycling)"이라고 명명되었다. 집전체 호일에 균질하고 매끄러운 코팅, 눈에 보이는 결함이 없는 코팅은 또한 94 중량% 활성 물질, 4 중량% 전도성 첨가제, 2 중량% 바인더의 조성물로 원심 유전형 혼합기를 사용하여 위와 같이 제조되었다. 코팅은 C/20에서 전압 범위 0.7 내지 3.0 V의 > 700 mAh/cm³, 및 C/5에서 전압 범위 1.1 내지 3.0 V의 > 640 mAh/cm³의 가능한 체적 용량을 보여주기 위해 1.3 내지 1.7 mAh/cm²의 로딩량으로 최대 3.0 g/cm³의 밀도로 80 °C에서 캘린더링되었다. 이는 이러한 물질이 상업적으로 초점을 맞춘 전극 전력 셀 체형에서 실행 가능하다는 것을 보여주는 중요한 증거로, 높은 전극 밀도로 캘린더링한 후에도 성능을 유지하면 높은 체적 용량이 가능하다. 최대 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 또는 3.0 mAh/cm²의 로딩량은 전력 성능에 초점을 맞춘 리튬 이온 셀에 유용할 수 있으며; 3.0, 4.0 또는 5.0 mAh/cm²보다 큰 로딩량은 리튬 이온 셀에서 에너지에 초점이 맞춰진 성능에 유용하다. 이러한 물질의 캘린더링은 전극 다공성 값이 35%까지, 일반적으로 35 내지 40% 범위까지 입증되었으며; 이는 측정된 전극 밀도를 w/w%로 조정된 각 전극 컴포넌트의 실제 밀도 평균으로 나누어 값으로 정의된다. 화학식 4와 관련된 추가 레퍼런스 예에 대해 획득된 데이터의 일부는 레퍼런스 예에 대해 획득된 데이터와 동일한 조건 하에서 획득되지 않았을 수 있다. 따라서, 레퍼런스 예와 추가 레퍼런스 예에 대해 획득된 절대값은 직접적으로 비교할 수 없다.

[0523] 표 I1에 나열된 샘플로 만들어진 전극의 전기 전도도는 4-포인트 프로브 박막 저항 측정 장치를 사용하여 측정되었다. 슬러리는 위에 설명된 절차에 따라 제형화되고 1 mg/cm²의 로딩량으로 유전체 마일러 필름에 코팅되었다. 그런 다음 전극 크기의 디스크가 편칭되었으며 4-포인트 프로브를 사용하여 코팅된 필름의 저항이 측정되었다. 다음 방정식을 사용하여 측정된 저항으로부터 벌크 저항률이 계산될 수 있다:

[0524] (3) 벌크 저항률 (ρ)= $2\pi s(V/I)$; $R=V/I$; $s=0.1\text{cm}$

[0525] $= 2\pi \times 0.1 \times R \text{ (}\Omega\text{)}$

[0526] 이 테스트의 결과는 아래 표 I2에 나와 있다:

샘플	저항 [kΩ]	벌크 저항률 [kΩ.cm]
I1*	8.5	5.3
I2	1.7	1.1
I4	3.2	2.0
I5	0.52	0.33
I8	2.7	1.7
I9	1.2	0.75
I10	1.3	0.82
I11	0.89	0.56
I12	0.33	0.21

[0527]

[0528] 표 I2 - 샘플 I1, I2, I4, I5 및 I8 내지 I12에 대한 4-포인트 프로브 저항률 측정 결과의 요약.

[0529] 이 테스트의 결과는 아래 표 I3에 나와 있다:

샘플	ASI/Ω.cm ²
I1*	141
I2	125
I4	120
I8	99
I10	74
I11	75
I12	121

[0530]

[0531] 표 I3 - 샘플 I1, I2, I4, I8, I10 내지 I12에 대한 DCIR/ASI 측정 결과의 요약.

[0532] 다수의 샘플에 대한 가역적 비용량 C/20, 초기 쿨롱 효율, 공칭 리튬화 전압 대 C/20에서의 Li/Li⁺, 5C/0.5C 용량 유지율 및 10C/0.5C 용량 유지율이 또한 테스트되었으며, 그 결과는 아래 표 I4에 제시되어 있다. 공칭 리튬화 전압 대 Li/Li⁺는 V/Q 곡선의 적분을 2차 사이클 C/20 리튬화의 총 용량으로 나눈 값으로부터 계산되었다. 10C와 5C에서의 용량 유지율은 10C 또는 5C에서의 비용량을 취하여 0.5C에서의 비용량으로 나누어 계산되었다. 용량 유지율은 리튬화와 탈리튬화에 대해 동등한 C-속도를 사용하여 대칭 사이클링 테스트로 테스트되었다는 점에 유의해야 한다. 비대칭 사이클링 프로그램으로 테스트 시, 89% 이상의 10C/0.5C 용량 유지율이 정례적으로 관찰된다.

샘플	가역적 비용량 C/20 [mAh/g]	초기 쿨롱 효율 [%]	공칭 리튬화 전압 대 Li/Li ⁺ [V]	5C/0.5C 용량 유지율 [%]	10C/0.5C 용량 유지율 [%]
I1*	214	87.8	1.61	62	35
I2	240	90.9	1.61	64	45
I3	203	84.9	1.58	79	68
I4	286	90.7	1.59	68	54
I5	253	86.0	1.60	63	43
I6*	192	82.0	1.60	54	36
I7	188	86.8	1.61	64	54
I8	278	91.0	1.59		
I9	228	89.2	1.59		
I10	281	90.8	1.58	72	58
I11	228	90.1	1.59	84	68
I12	267	86.9	1.57	71	62

[0533]

[0534]

표 I4: 다수의 샘플을 사용한 리튬 이온 하프 코인 셀로부터의 전기화학적 테스트 결과의 요약. 일반적으로 (배타적인 것은 아니지만) 용량이 클수록, ICE가 높을수록, 공칭 전압이 낮을수록, 그리고 용량 유지율이 높을수록 유리함.

[0535]

위에 나타난 바와 같이 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ 및 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ 의 변형은 양이온 치환이 리튬 이온 셀에서 활성 물질 성능을 향상시키는 데 적용 가능하다는 것을 보여준다. 설명된 바와 같이 혼합된 양이온 구조를 형성하기 위해 비-Nb 양이온을 치환함으로써, 결정 구조의 엔트로피(무질서 참조)가 증가하여, 사소한 결함 도입(예를 들어, I10)을 통해 Li 이온 확산에 대한 잠재적인 에너지 장벽을 줄일 수 있다. 동일한 전체 산화 상태를 유지하는 혼합된 양이온 구조를 생성하여 변경하는 것은 이온 반경을 변경하여, 예를 들어, 샘플 I8에서 Mo^{6+} 양이온을 W^{6+} 로 대체하여 잠재적인 개선점을 보여주며, 이는 비용량, Li 이온 확산을 향상시키고 Li 이온 트래핑을 줄여 사이클링의 쿨롱 효율을 높일 수 있는 결정 파라미터와 Li 이온 캐비티 내 사소한 변화(예를 들어, 와드슬레이-로스 구조에서 유형 VI 캐비티의 가역성 조정)를 유발할 수 있다. 산화 상태를 증가시키는 혼합된 양이온 구조를 생성하여 변형하면 구조에 추가적인 전자 홀의 도입에 의해 배합되어 전기 전도도를 높이는 데 도움이 되는, 용량 및 효율과 관련된 이온 반경의 변경과 유사한 잠재적 이점을 보일 것으로 예상된다. 산화 상태를 감소시키는 혼합된 양이온 구조를 생성하여 변형(예를 들어, 샘플 I2에서 Mo^{6+} 를 대체하기 위한 Ti^{4+})하면 구조에 산소 빈자리 및 추가적인 전자의 도입에 의해 배합되어 전기 전도도에 도움이 되는, 용량 및 효율과 관련된 이온 반경의 변경과 유사한 잠재적 이점을 보인다. 불활성 또는 환원 조건에서 고온 처리로부터 산소 빈자리를 유도하여 변형하면 훨씬 개선된 전기 전도도(예를 들어, 샘플 I5) 및 높은 C-속도에서의 용량 유지율과 같은 개선된 전기화학적 특성(예를 들어, 샘플 I5)의 감소된 구조를 제공하는, 구조로부터 산소의 작은 비율의 상실을 보여준다. 혼합된 양이온 구조와 유도된 산소 결핍의 조합은 다수의 유리한 효과(예를 들어, 비용량 증가, 전기 저항 감소)가 배합되도록 할 수 있다(예를 들어, 샘플 I11).

[0536]

복합 금속 산화물 샘플 I10은 변형되지 않은 결정 샘플 I1에 비해 향상된 비용량을 보여준다. 이는 복잡한 구조에 포함된 양이온이 Li 이온이 서로 다른 이온 반경과 산화 상태로 인해 수용할 수 있는 결정 내 자리의 수를 증가시켜, 용량이 증가하기 때문이다. 샘플 I1과 I10 사이에서 ICE의 증가가 관찰되었으며, 이는 변형된 결정 구조에 삽입된 Li 이온이 Li 이온 자리가 변형되어 탈리될 수 있으므로 더욱 효율적으로 탈리/삽입될 수 있음을 추가로 보여준다.

[0537]

테스트된 모든 물질에 걸쳐, 변형된 각 물질은 변형되지 않은 '기본' 결정 구조에 비해 개선된 것으로 나타났다. 이는 두 가지 서로 다른 방법에 의해 저항률/임피던스의 측정치, 및 또한 리튬 이온 하프 코인 셀에서 수행된 전기화학적 테스트, 특히 전류 밀도 증가 시 용량 유지율(속도 참조, 표 I4)로부터 추론될 수 있다. 이론에 얽매이고 싶지는 않지만, 본 발명자들은 이것이 결함이 도입됨에 따라, 또는 이온 반경 변화에 의해 결정 격자에 대한 변경에 의해 물질의 이온 전도도 및 전자 전도도가 증가한 결과라고 제안하며; 또한 물질 변형 시 감소

된 저항 또는 임피던스를 나타내도록 DCIR/ASI(표 I3) 측정치에 의해 입증된다. 리튬 이온 확산 속도는 변형되지 않은 '기본' 물질에 비해 변형된 물질에서 증가될 가능성이 높다. 비용량 자체는 또한 서로 다른 크기의 금속 이온으로 도핑/교환하면 결정 격자를 확장시키거나 수축시켜 변형되지 않은 구조에서 가능한 것보다 더 많은 Li 이온의 삽입 또는 삽입의 가역성이 가능해지기 때문에, 표 I4에 나타난 바와 같이 일부 경우에 증가할 수 있다.

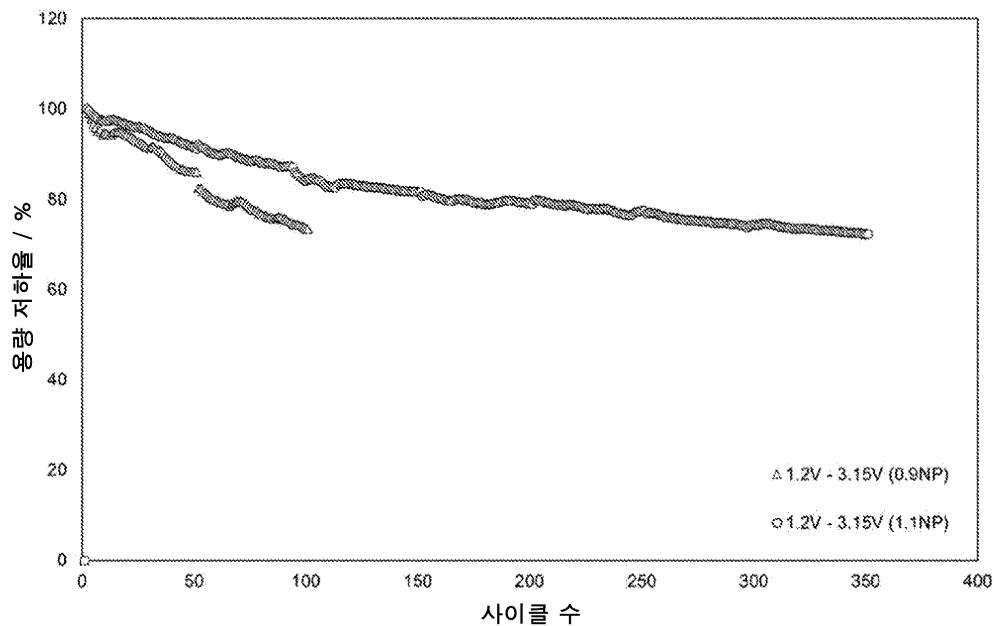
[0538] 표 I2의 데이터는 샘플 I1(비교)과 샘플 I2, I4, I5, I8, I9, I10, I11, I12 사이의 저항률이 크게 감소한 것을 보여주며, 이는 양이온 교환, 산소 결핍 및 탄소 코팅을 통해 결정 구조의 전기 전도도가 향상되는 변형 효과를 보여준다.

[0539] 표 I3의 데이터는 샘플 I1(비교)에서 샘플 I2, I4, I8, I10, I11 및 I12로 DCIR/ASI가 크게 감소한 것을 보여주며, 이는 표 I2에 나타난 추세를 반영한다.

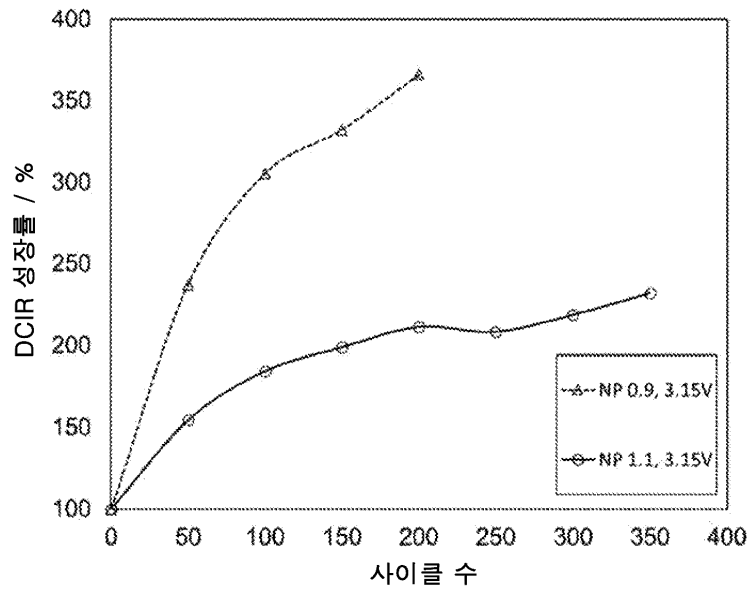
[0540] 표 I4에서, 대부분 샘플에 걸쳐 비교 '기본' 물질(예를 들어, 샘플 I1, I8)에 비해 변형된 물질의 경우 비용량, 초기 쿨롱 효율(ICE), Li/Li⁺에 대한 공칭 리튬화 전압, 및 0.5C에서의 용량 유지율에 대한 5C와 10C에서의 용량 유지율이 향상되는 경향이 있다. 예를 들어, 샘플 I2, I3, I4, I5, I8, I9, I10, I11, I12는 모두 샘플 I1에 비해 이러한 파라미터 중 하나 이상에서의 향상을 보여준다. 이는 또한 샘플 I7과 I6의 경우에도 마찬가지이며, ICE와 용량 유지율이 향상된다.

도면

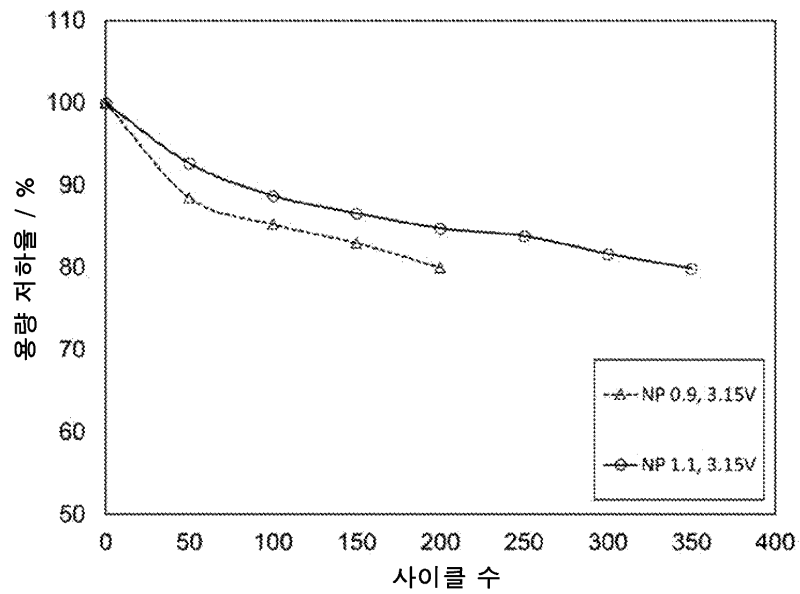
도면1



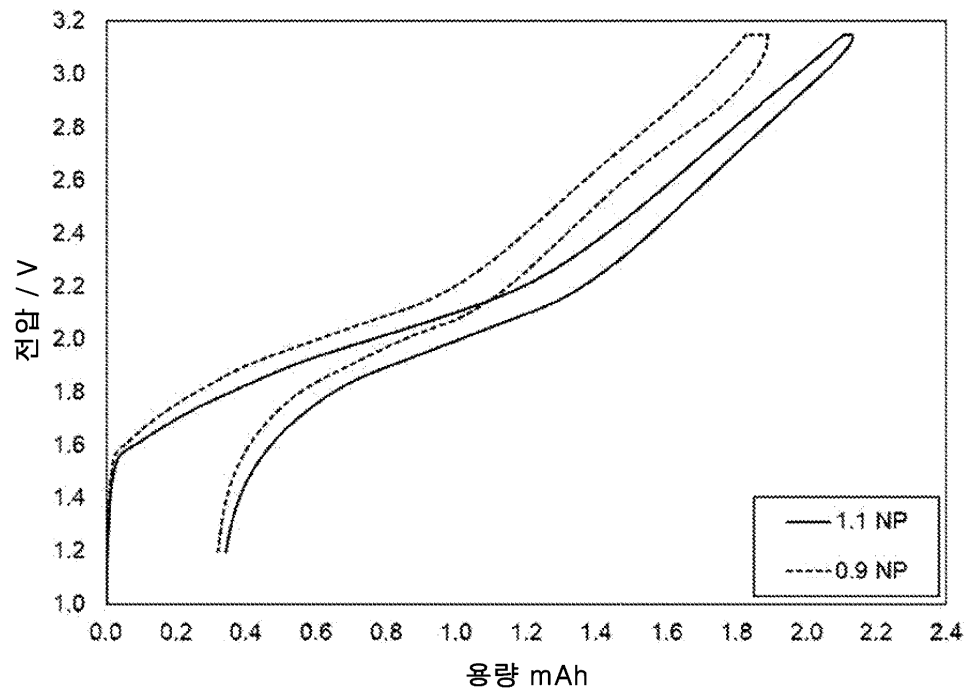
도면2



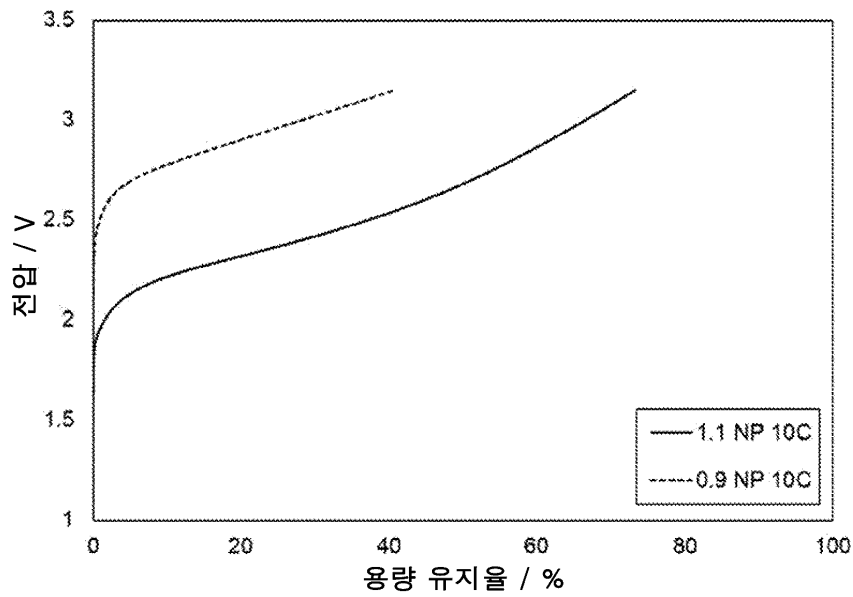
도면3



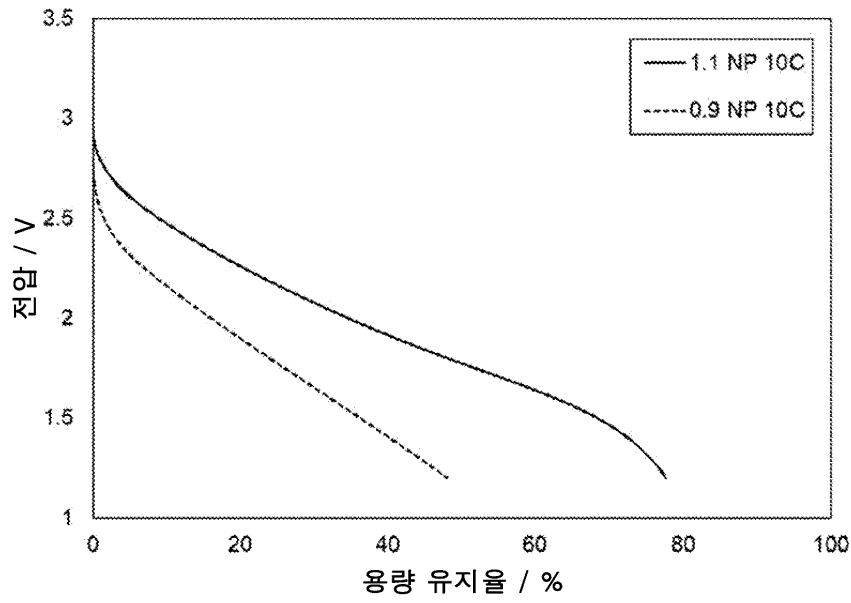
도면4



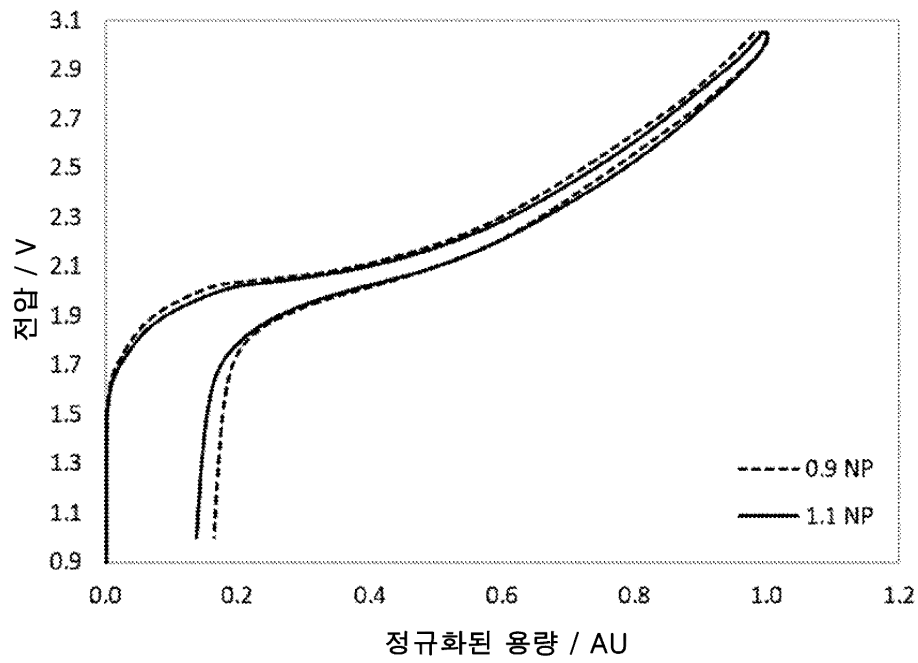
도면5



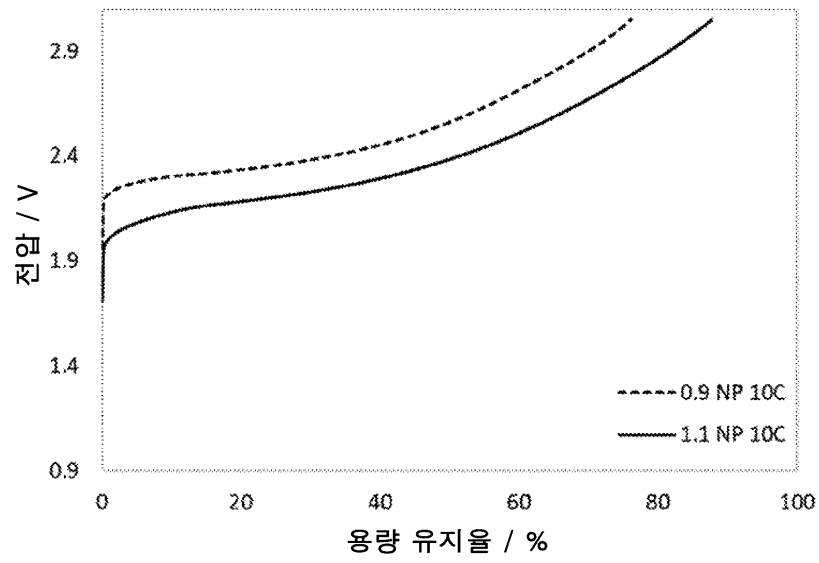
도면6



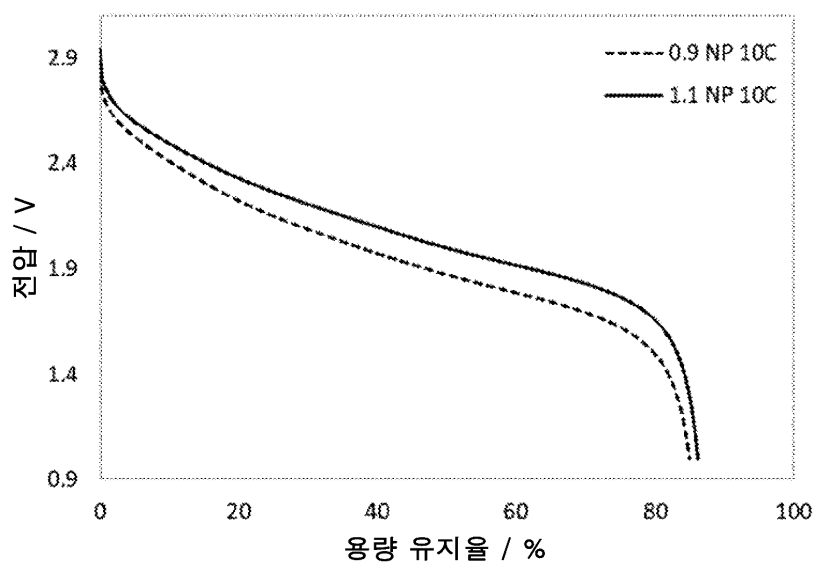
도면7



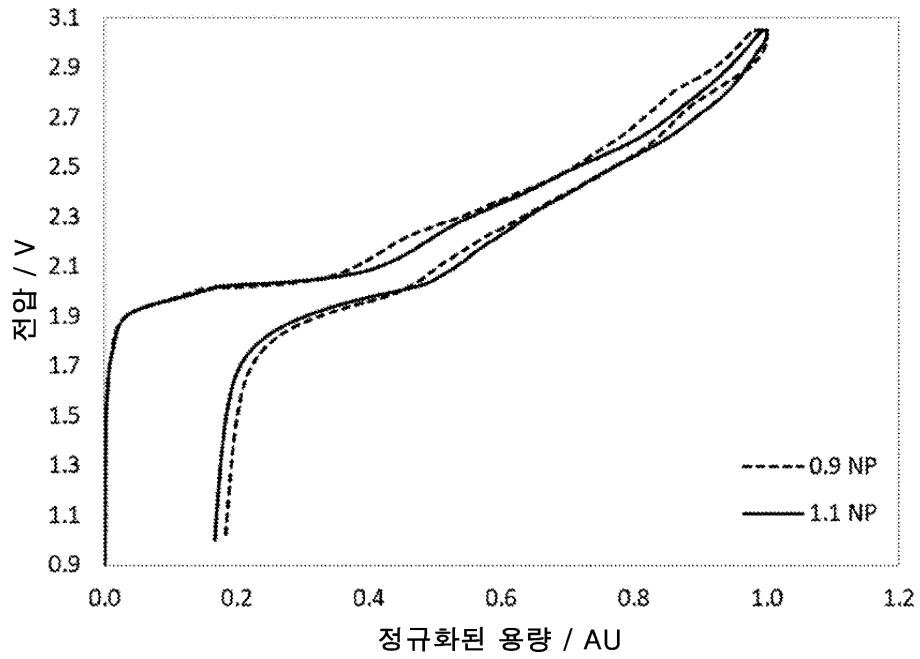
도면8



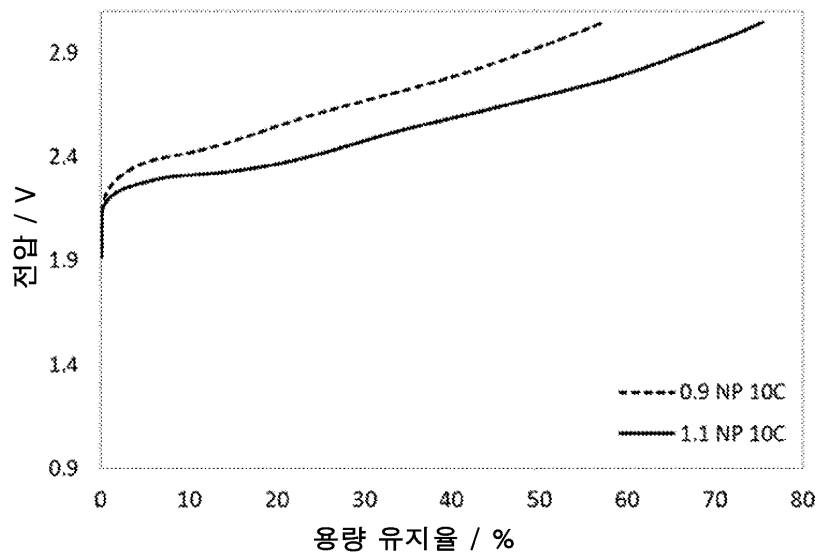
도면9



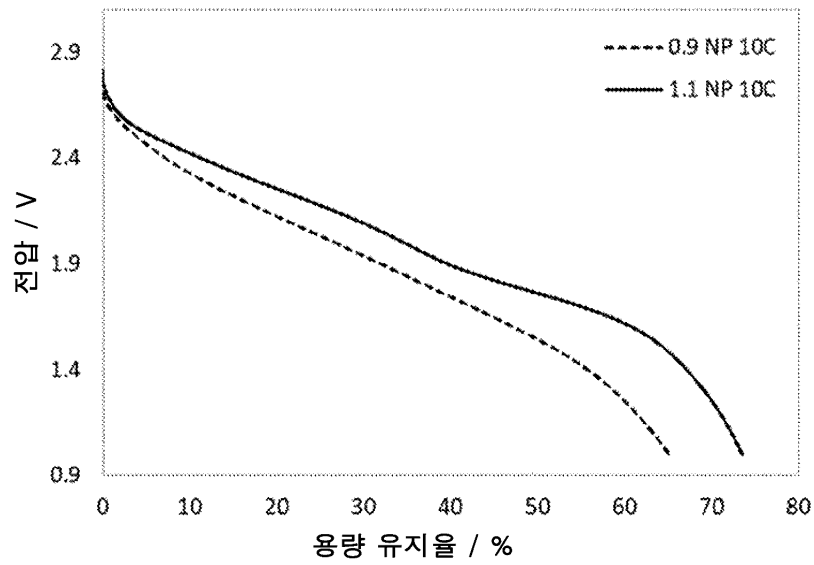
도면10



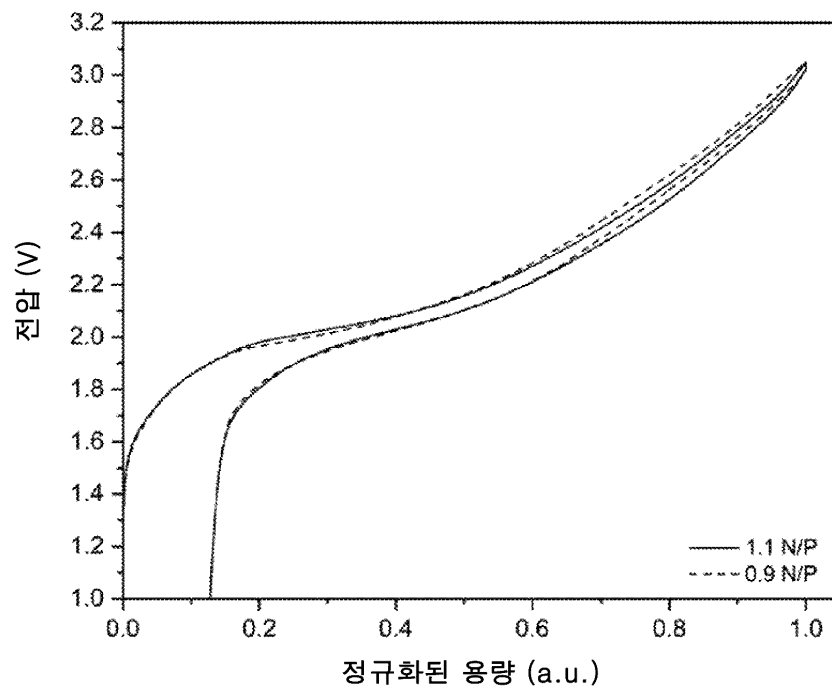
도면11



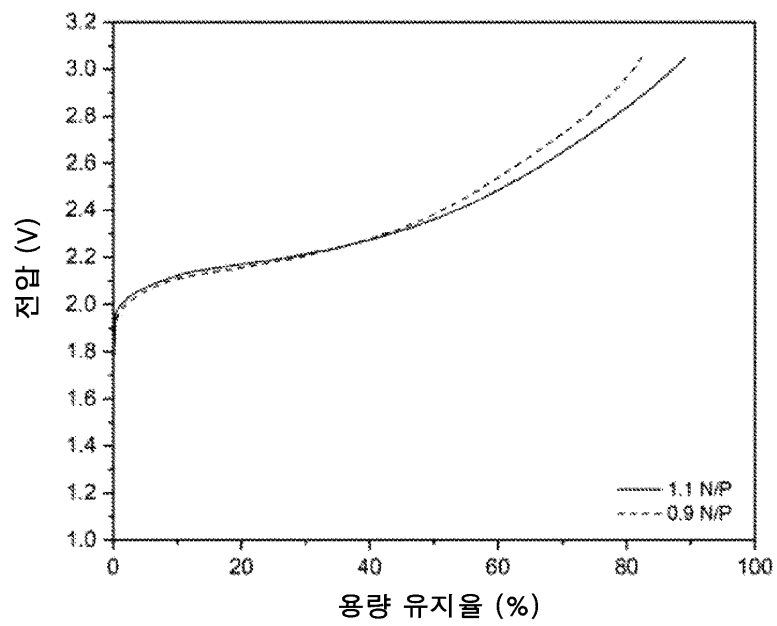
도면12



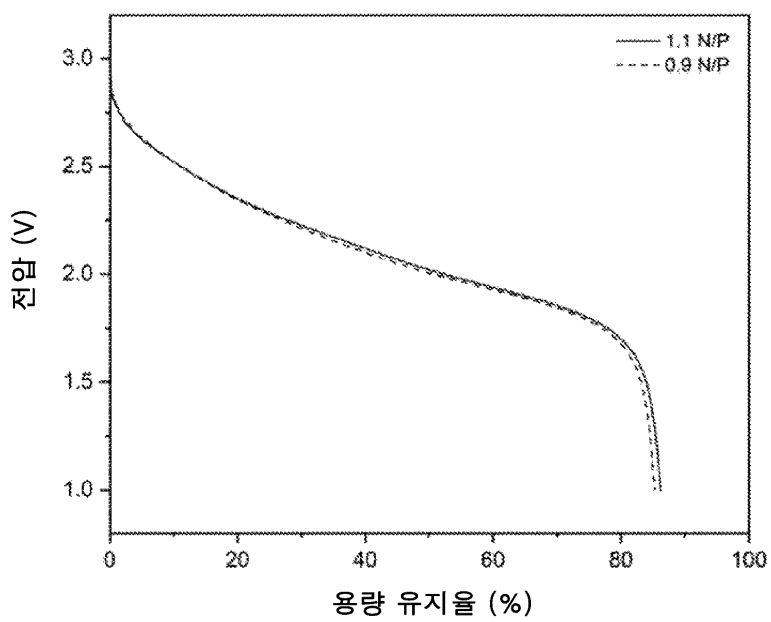
도면13



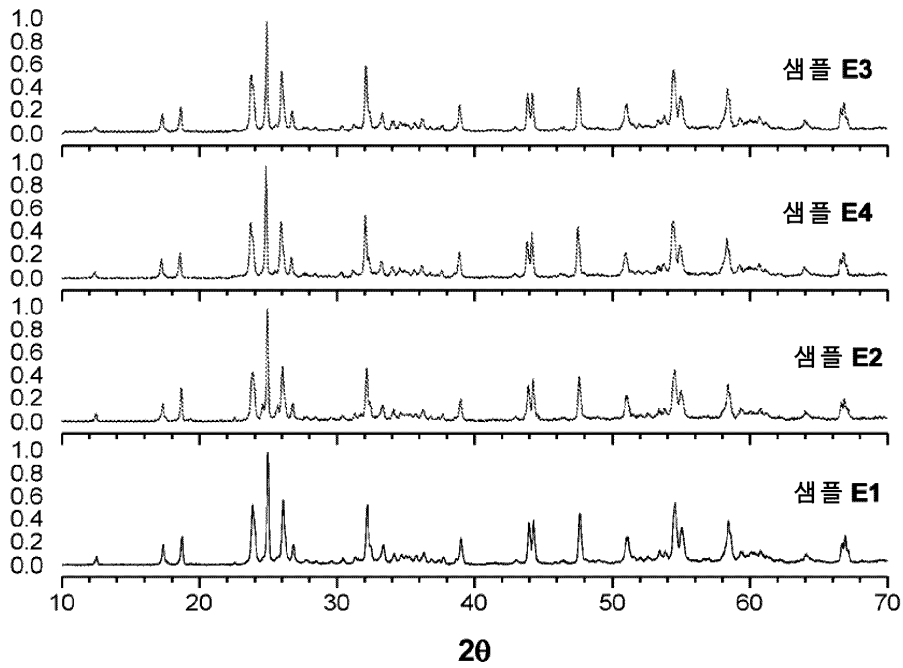
도면14



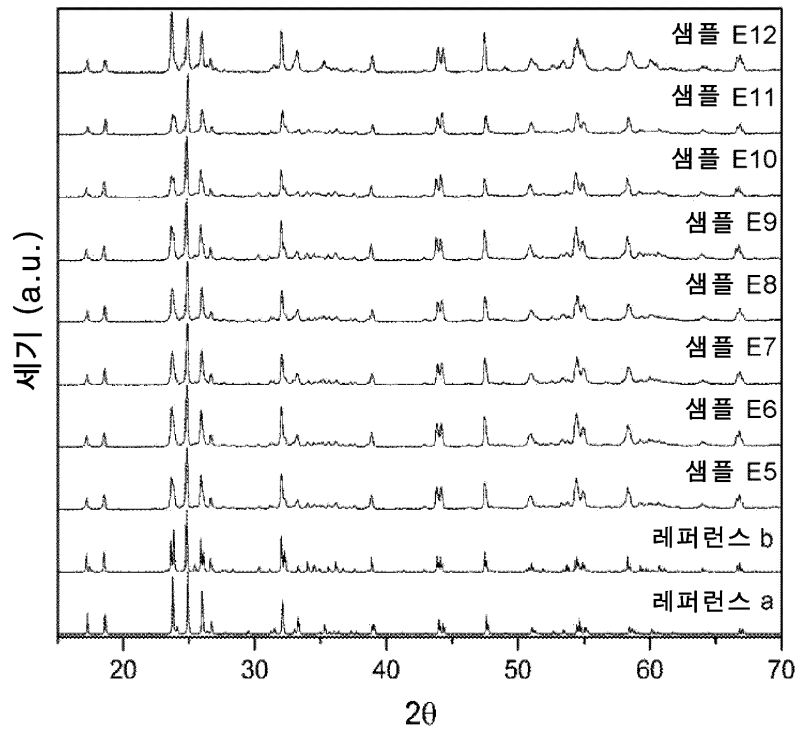
도면15



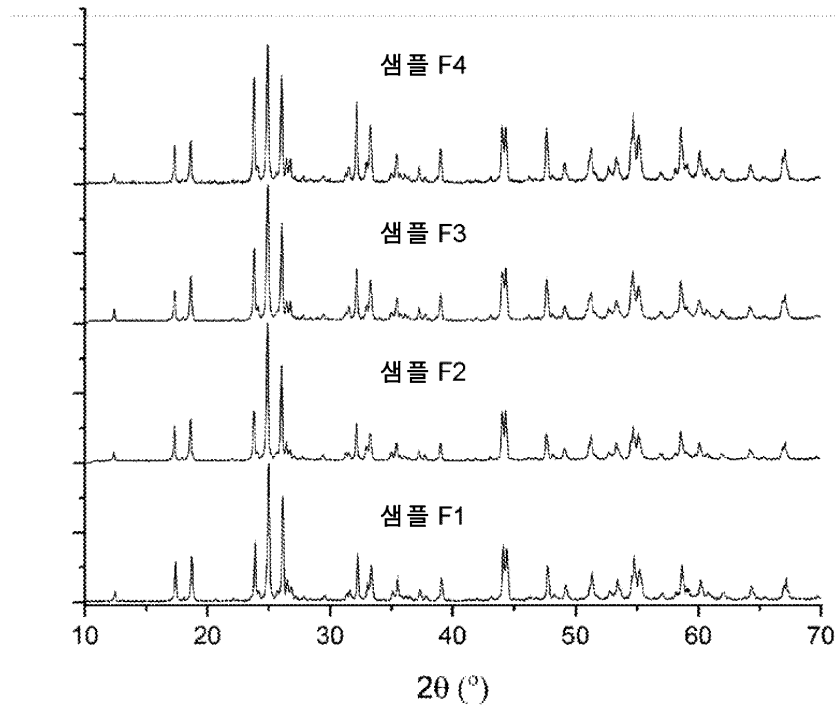
도면16a



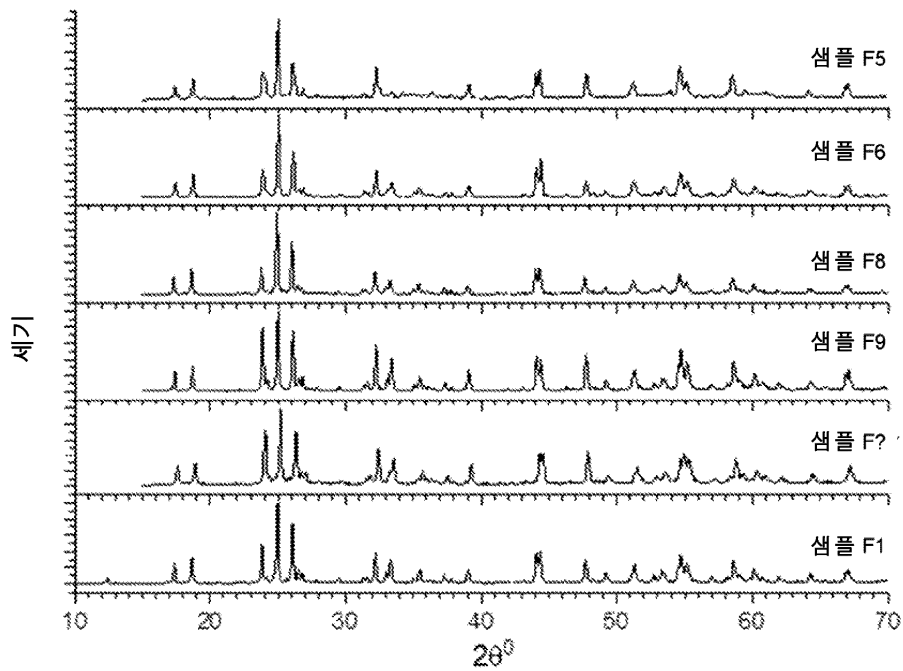
도면16b



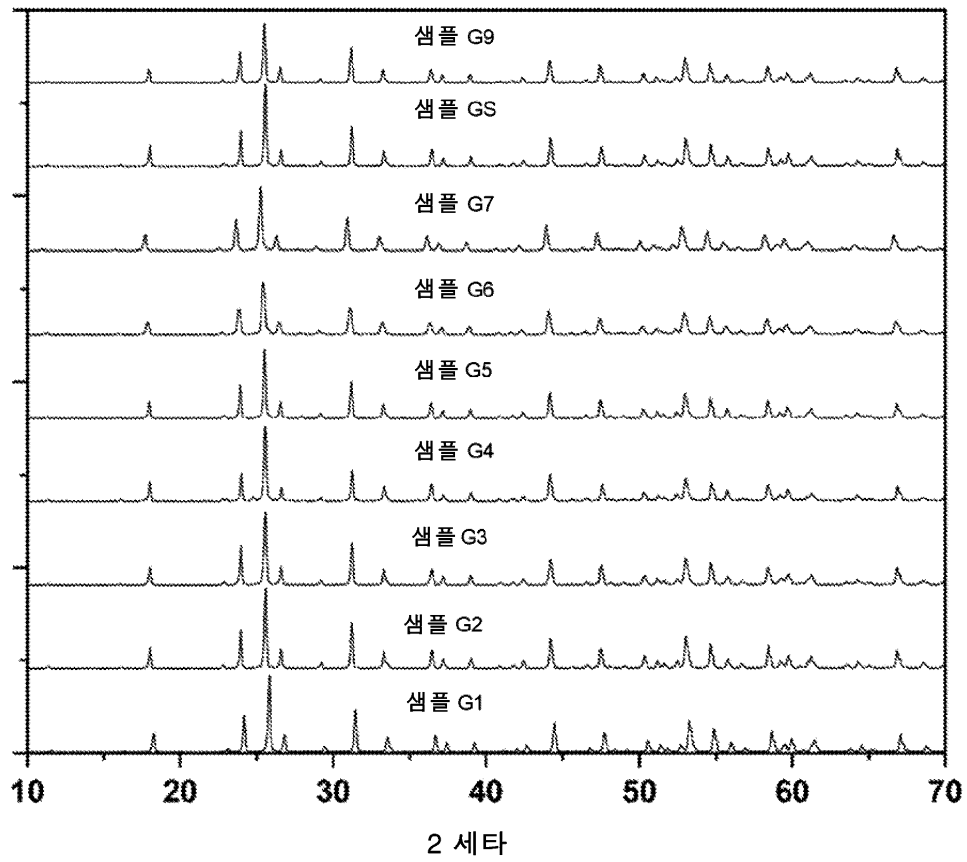
도면17a



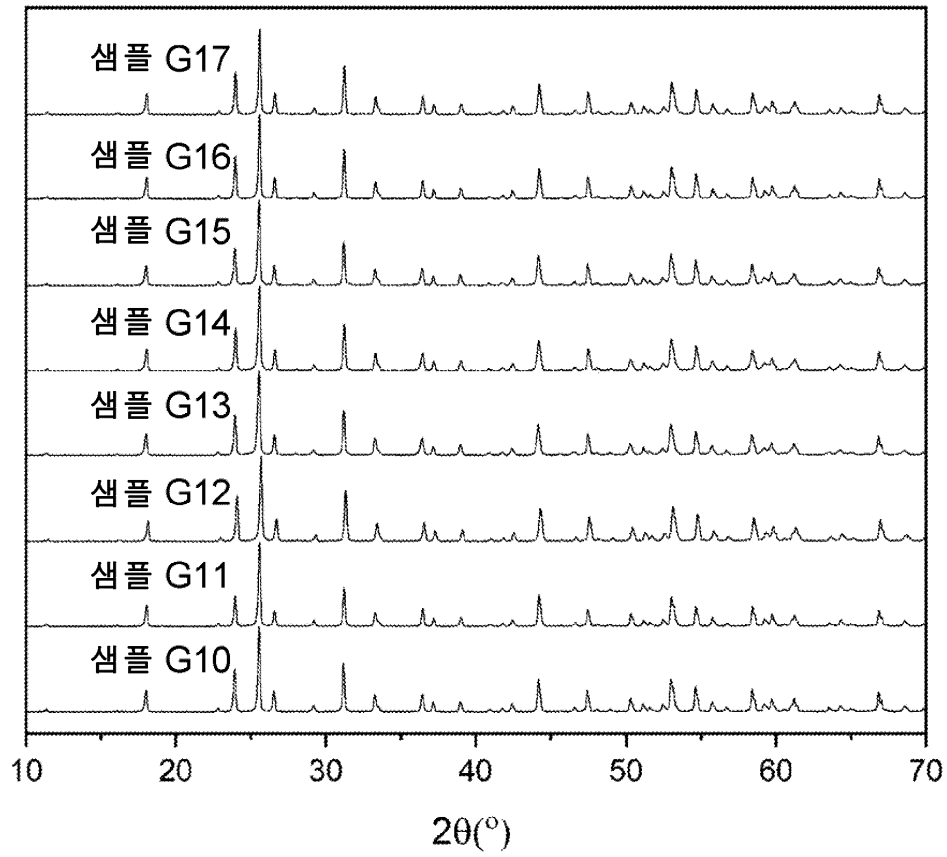
도면17b



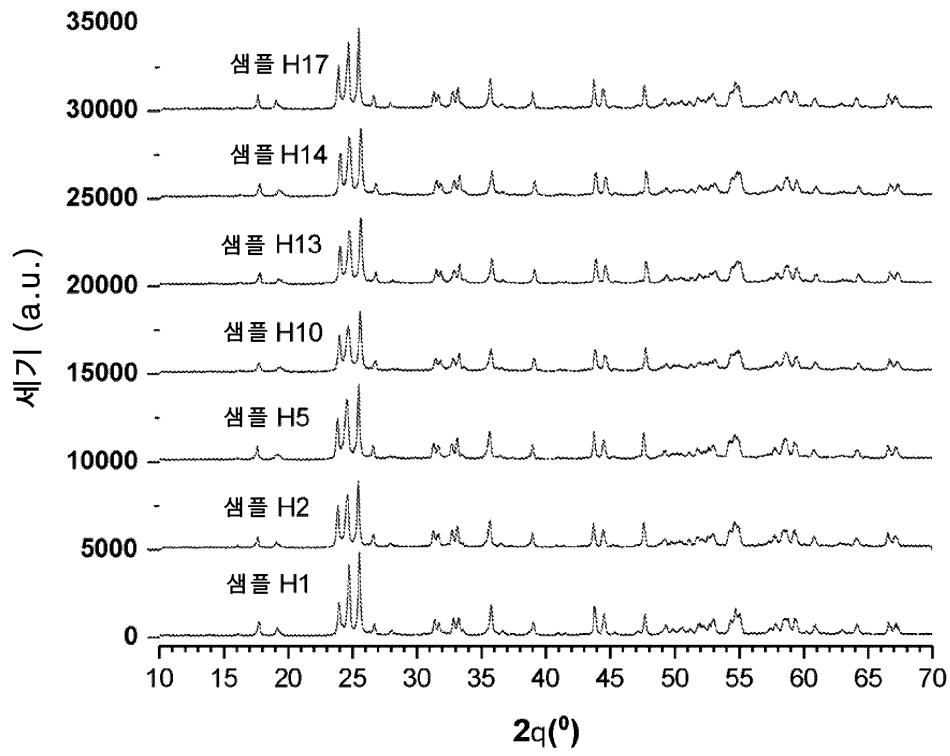
도면 18a



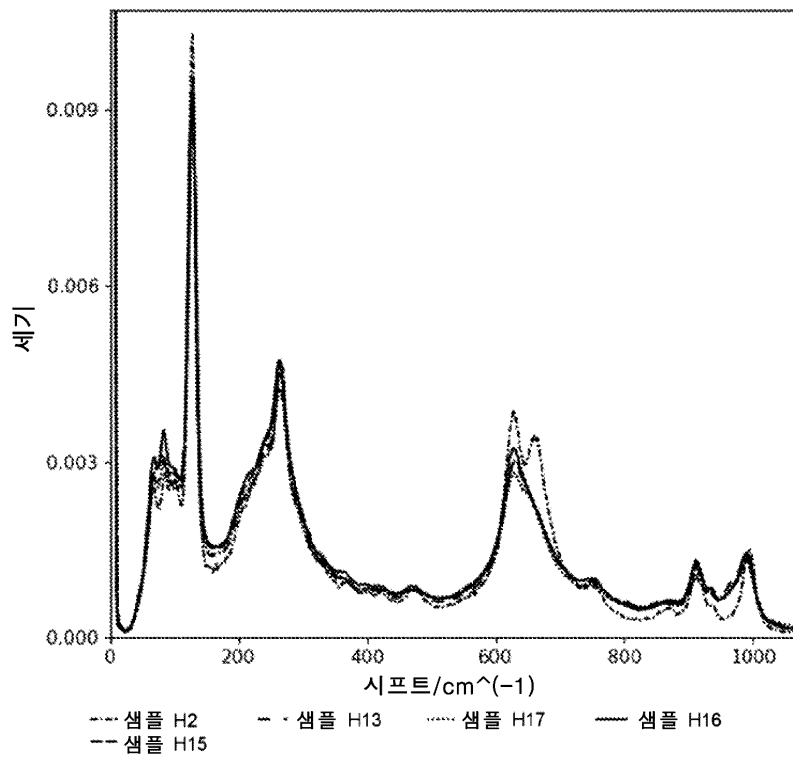
도면 18b



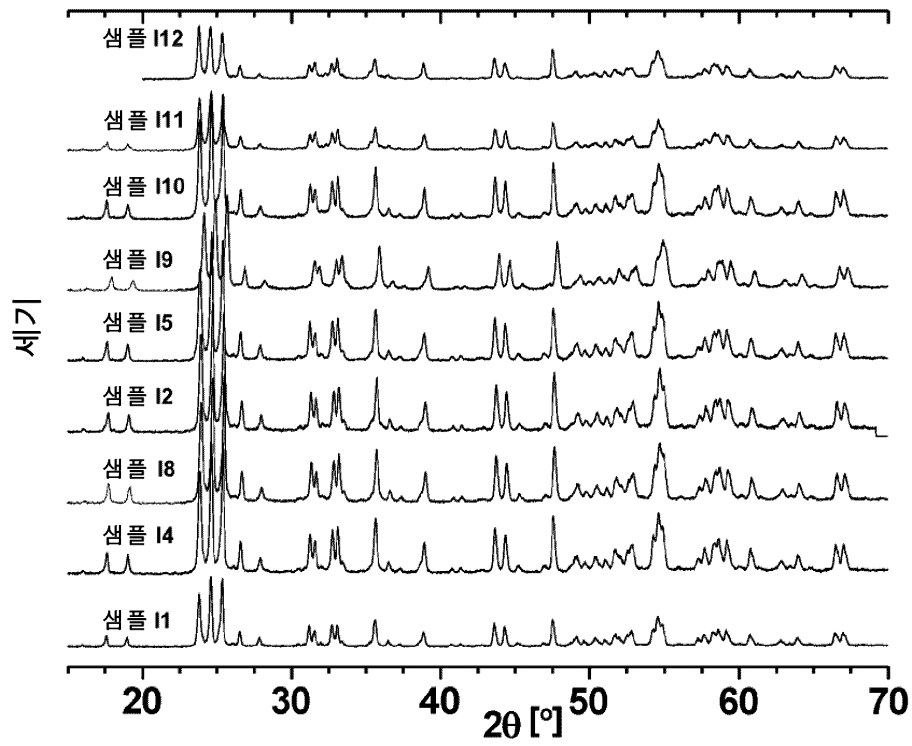
도면19a



도면19b



도면20a



도면20b

