



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월30일
(11) 등록번호 10-2802347
(24) 등록일자 2025년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 45/00 (2025.01) C01G 23/00 (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01) C01G 37/00 (2006.01)
C01G 45/12 (2025.01) C01G 51/00 (2025.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(52) CPC특허분류
C01G 45/22 (2025.01)
C01G 23/002 (2025.01)

(21) 출원번호 10-2022-7028536

(22) 출원일자(국제) 2021년02월03일
심사청구일자 2022년08월18일

(85) 번역문제출일자 2022년08월18일

(65) 공개번호 10-2022-0130187

(43) 공개일자 2022년09월26일

(86) 국제출원번호 PCT/US2021/016357

(87) 국제공개번호 WO 2021/158620

국제공개일자 2021년08월12일

(30) 우선권주장
62/971,598 2020년02월07일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌
Nature vol.556, no.7700,
p185-190(2018.04.01.)*
Energy&Environmental Science, vol.11, no.8,
p2159-2171(2018.01.01.)*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
더 리첸츠 오브 더 유니버시티 오브 캘리포니아
미국 캘리포니아주 94607-5200 오크랜드 5층 프랭클린 스트리트 1111

(72) 발명자
시더 거브란드
미국 94563 캘리포니아주 오리다 알타 비스타 드라이브 67

룬 쟁안
미국 94706 캘리포니아주 알바니 리버티 쉽 웨이 425 넘버 200

(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 강민구

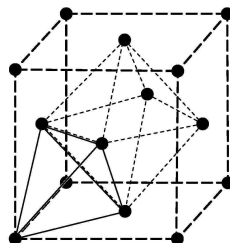
(54) 발명의 명칭 Li 이온 배터리용 감소된 단거리 질서를 갖는 양이온 무질서 압연형 고엔트로피 캐소드

(57) 요약

일반식 LiTM[n]OF(식 중, TM[n]은 전하 또는 d⁰ 전자 껍질 컨포메이션에 의해 구별되는 전이 금속 화학종을 포함하는 전이 금속 화학종의 수를 나타내고, [n]은 적어도 4종의 상이 전이 금속 화학종임을 갖는 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드 화합물을 포함하는 조성물의 부류가 제공되며, 여기서 상이 리튬 금속 옥사이드 또

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



는 옥시플루오라이드는 양이온 무질서 암염(DRX) 구조, 및 고엔트로피 DRX 설계 전략을 통한 완화된 SRO를 갖는다. 고엔트로피 DRX 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드 화합물의 합성 방법 뿐 아니라, Li 이온 배터리에서의 이의 사용, 특히 이러한 Li 이온 배터리의 캐소드에서의 유용성도 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

C01G 33/006 (2025.01)

C01G 37/006 (2025.01)

C01G 45/1214 (2025.01)

C01G 51/82 (2025.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

일반식 $\text{Li}_{1+x}\text{TM}[n]_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ 를 갖는 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드 화합물로서, 식 중, TM[n]은 산화환원 활성 화학종 또는 d^0 산화환원 불활성 전하 보상체(redox-inactive charge compensator)에 의해 구별되는 전이 금속 화학종을 포함하는 전이 금속 화학종의 수를 나타내고,

TM[n]은 적어도 4종의 상기 전이 금속 화학종으로, TM[1]_a, TM[2]_b, TM[3]_c, 및 TM[4]_d를 가지며, 식 중, $0.05 \leq x \leq 0.35$, $0.1 \leq a \leq 0.3$, $0.1 \leq b \leq 0.3$, $0.1 \leq c \leq 0.3$, $0.1 \leq d \leq 0.3$, 및 $0 \leq y \leq 0.5$ 이고, 상기 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드는 양이온 무질서 암염(cation-disordered rocksalt)(DRX) 구조를 갖는 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서, TM[n]은 적어도 Mn^{3+} 및 Ti^{4+} 를 포함하는 화합물.

청구항 3

일반식 $\text{Li}_{1+x}\text{TM}[n]_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ 를 갖는 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드 화합물로서, 식 중, TM[n]은 산화환원 활성 화학종 또는 d^0 산화환원 불활성 전하 보상체에 의해 구별되는 전이 금속 화학종을 포함하는 전이 금속 화학종의 수를 나타내고, TM[n]은 적어도 6종의 상기 전이 금속 화학종이며, 상기 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드는 양이온 무질서 암염(DRX) 구조를 갖는 화합물.

청구항 4

제3항에 있어서, TM[n]은 6 내지 10종의 상기 전이 금속 화학종인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서, TM[n]은 Mn^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Nb^{5+} , Co^{2+} , 및 Cr^{3+} 의 군에서 선택되는 4종 이상의 TM 화학종을 나타내는 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서, 화합물은 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Mn}^{3+}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$ 인 화합물.

청구항 7

제1항에 있어서, 화합물은 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}^{2+}_{0.1}\text{Co}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$ 인 화합물.

청구항 8

제1항에 있어서, 캐소드에 제공시에 20 mA/g의 속도로 1.5 내지 4.7 V로 사이클링시, 적어도 307 mAh/g(955 Wh/kg)의 용량을 전달하는 화합물.

청구항 9

제8항에 있어서, 캐소드에 제공시, 2 A/g의 사이클링 속도에서 적어도 170 mA/g의 용량을 보유하는 화합물.

청구항 10

제1항에 있어서, 양이온 이온 질서는, TEM 전자 회절 패턴에서, 단거리 질서(short range order)(SRO) 확산 산란 패턴 강도(diffuse scattering pattern intensity)가 배경 강도(background intensity)보다 0.31 a.u. 이하로 크다는 사실을 특징으로 하는 완화된(mitigated) SRO를 반영하는 화합물.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 전극 재료.

청구항 13

전해질; 및

제12항의 전극 재료

를 포함하는 리튬 이온 배터리.

청구항 14

제13항에 있어서, 전극 재료는 캐소드를 형성하는 리튬 이온 배터리.

청구항 15

삭제

청구항 16

일반식 $\text{LiTM}[n]\text{OF}$ (식 중, $\text{TM}[n]$ 은 전하 또는 d^0 전자 껍질 컨포메이션에 의해 구별되는 전이 금속 화학종을 포함하는 전이 금속 화학종의 수를 나타냄)를 갖는 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드 화합물의 제조 방법으로서,

Li, $\text{TM}[n]$, O, 및 임의로 F로 이루어진 화합물의 집단을, 과량으로 존재하는 Li와 배합하여 전구체 분말을 얻는 단계로서, 여기서 $\text{TM}[n]$ 은 적어도 4종의 상기 전이 금속 화학종을 포함하고, $\text{TM}[1]_a$, $\text{TM}[2]_b$, $\text{TM}[3]_c$, 및 $\text{TM}[4]_d$ 를 가지며, 식 중, $0.1 \leq a \leq 0.3$, $0.1 \leq b \leq 0.3$, $0.1 \leq c \leq 0.3$, 및 $0.1 \leq d \leq 0.3$ 인 단계; 및

전구체 분말을 혼합하여 기계화학적 합금법을 통해 상 순수(phase pure) 분말을 얻는 단계

를 포함하는 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 4종 이상의 전이 금속 화학종은 Mn^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Nb^{5+} , Co^{2+} , 및 Cr^{3+} 에서 선택되는 제조 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 전구체 분말을 유성형 불밀에 제공함으로써 전구체 분말에 대해 기계적 혼합을 실시하는 제조 방법.

청구항 19

제16항에 있어서, $\text{TM}[n]$ 은 Mn^{3+} 및 Ti^{4+} 를 포함하는 제조 방법.

청구항 20

제16항에 있어서, 화합물은 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}^{3+}_a\text{Ti}_b\text{TM}[3]_c\text{TM}[4]_d\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$ 인 제조 방법.

청구항 21

제16항에 있어서, 화합물은 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Mn}^{3+}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$ 인 제조 방법.

청구항 22

제16항에 있어서, 화합물은 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}^{2+}_{0.1}\text{Co}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$ 인 제조 방법.

청구항 23

삭제

청구항 24

일반식 LiTMOF를 갖는 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드 화합물로서, 화합물은 양이온 무질서 암염(DRX) 구조를 가지며, TM은 적어도 Mn^{3+} 및 Ti^{4+} 를 포함하는 다수의 전이 금속 화학종을 포함하고, 전하 또는 d^0 전자 껍질 컨포메이션에 의해 구별되고 Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 2종의 추가의 전이 금속 화학종을 더 포함하는 화합물.

청구항 25

삭제

청구항 26

제24항에 있어서, 화합물은 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}^{2+}_{0.2}\text{Mn}^{3+}_{0.2}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$ 인 화합물.

청구항 27

제24항에 있어서, 화합물은 $\text{Li}_{1.3}\text{Mn}^{2+}_{0.1}\text{Co}^{2+}_{0.1}\text{Cr}^{3+}_{0.1}\text{Mn}^{3+}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{1.7}\text{F}_{0.3}$ 인 화합물.

청구항 28

제24항에 있어서, 양이온 이온 질서는, TEM 전자 회절 패턴에서, 단거리 질서(SRO) 확산 산란 패턴 강도가 배경 강도보다 1.07 a.u. 이하로 크다는 사실을 특징으로 하는 완화된 SRO를 반영하는 화합물.

청구항 29

제1항 내지 제10항, 제24항, 및 제26항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물은, 화합물에 포함된 임의의 특정 전이 금속 화학종에 관계없이, 화합물에 포함된 전이 금속 화학종 TM[n]의 수에 상응하는 전체 엔트로피를 기준으로 하여 향상된 하전 용량을 나타내는 화합물.

청구항 30

제1항 내지 제10항, 제24항, 및 제26항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물은 일반식 $\text{Li}_{1+x}\text{TM}[n]_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ 를 가지며, 식 중 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 및 $0 \leq y \leq 0.5$ 인 화합물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 감소된 단거리 질서(short-range order)(SRO) 캐소드를 제공하기 위한 전이 금속(TM) 화학종의 수를 전략적으로 증가시킨 고엔트로피 양이온 무질서 암염(cation-disordered rocksalt)(DRX) 캐소드의 설계 및 합성에 관한 것이다. TM 화학종의 증가된 수는 SRO를 완화하고 DRX 캐소드의 용량 및 속도 능력을 개선한다. 본 발명은 테스트를 통한 고용량 및 고속 성능 리튬 이온 캐소드의 설계를 위한 새로운 방법으로서 고엔트로피를 확인시켜준다.

배경 기술

[0001]

[0002] 개인 기기, 운송 및 전기 그리드를 위한 저렴하고 휴대 가능한 고밀도 에너지 저장 장치에 대한 수요 증가는 고급 리튬 이온 배터리 시스템의 개발을 주도하였다[1-3]. 최신 기술의 고에너지 밀도 배터리 시스템은 현재 Co, Mn 및 Ni에 대한 고전압 산화환원 활성을 목표로 하는 층상 산화물을 기반으로 한다.

[0003] 최근 연구에서는, DRX 시스템이 조성 및 산화환원 거동에 유연성을 제공하면서 양이온 하위 격자의 최소 55%가 Li로 채워져 있는 경우 속도 능력의 감소를 방지하기 때문에, 잠재적인 고용량 캐소드로서의 무질서 암염(DRX) 시스템을 확인하였다[4-5]. DRX 재료의 Li 수송은 주로 0-TM 네트워크(침투 네트워크)에 의존하는 것으로 나타났다으며, 여기서 Li 이동 경로의 사면체 사이트는 제로 전이 금속에 의해 조정된다. 침투 네트워크에 연결된 Li를 "침투 Li"라고 한다. 침투 Li의 양은 DRX 재료의 전체 Li 수송 특성의 중요한 지표이다. 이러한 DRX 캐소드 재료에서, 장거리 질서(LRO)가 부족하지만, 국부 양이온 단거리 질서(SRO)의 존재는 투과 전자 현미경(TEM) 전자 회절 기술을 사용하여 확인되었으며, 이들의 존재는 DRX 재료의 용량 및 속도 능력에 상당한 영향을 미칠 수 있다[6]. 현재까지 SRO는 이전 Monte Carlo 연구[6]에서 볼 수 있듯이 대부분의 경우 DRX 재료에서의 침투 Li의 양을 감소시키는 것으로 간주된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, DRX 캐소드의 용량 및 속도 성능이 향상될 수 있도록 양이온 SRO를 감소시키는 것이 과제이다.

과제의 해결 수단

[0005] 발명의 개요

[0006] 본 발명은 SRO가 감소될 때 DRX 재료의 용량 및 속도 성능의 개선이 가능함을 확립한다. 이를 달성하기 위한 접근 방식은 "고엔트로피" 혼합물을 사용하여 DRX 재료를 합성하는 것, 즉 고엔트로피 DRX 설계 전략을 포함한다. 이 전략은 상대적으로 많은 수의 성분을 사용하여 양이온이 특정 단거리 질서를 형성하는 능력을 제한한다. 이것은 단거리 질서를 감소시키는 효과가 있어서, 계를 양이온 하위 격자에 있는 이온의 무작위 혼합물처럼 만든다. 이는 완화되지 않은 SRO가 있는 DRX 캐소드와 달리 Li 침투를 개선한다.

[0007] 본 발명의 양태가 하기 포인트 1 내지 31에 의해 예시된다:

[0008] 1. 일반식 $Li_{1+x}TM[n]_{1-x}O_{2-y}F_y$ 를 갖는 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드 화합물로서, 식 중, TM[n]은 산화환원 활성 화학종 또는 d^0 산화환원 불활성 전하 보상체(redox-inactive charge compensator)에 의해 구별되는 전이 금속 화학종을 포함하는 전이 금속 화학종을 포함하고, [n]은 적어도 4종의 상기 전이 금속 화학종이며, 상기 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드는 양이온 무질서 암염(DRX) 구조를 갖는 화합물.

[0009] 2. 예시 포인트 1에 있어서, TM[n]은 적어도 Mn^{3+} 및 Ti^{4+} 를 포함하는 화합물.

[0010] 3. 예시 포인트 1에 있어서, [n]은 적어도 6종의 상기 전이 금속 화학종인 화합물.

[0011] 4. 예시 포인트 1에 있어서, [n]은 4 내지 10종의 상기 전이 금속 화학종인 화합물.

[0012] 5. 예시 포인트 1에 있어서, 적어도 4종의 상기 전이 금속 화학종은 Mn^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Nb^{5+} , Co^{2+} , 및 Cr^{3+} 의 군에서 선택되는 화합물.

[0013] 6. 예시 포인트 1에 있어서, 화합물은 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.2}Mn^{3+}_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 인 화합물.

[0014] 7. 예시 포인트 1에 있어서, 화합물은 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.1}Co^{2+}_{0.1}Cr^{3+}_{0.1}Mn^{3+}_{0.1}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 인 화합물.

[0015] 8. 예시 포인트 5에 있어서, 20 mA/g의 사이클링 속도에서 307 mAh/g의 고용량을 전달하는 화합물.

[0016] 9. 예시 포인트 5에 있어서, 2 A/g의 사이클링 속도에서 170 mAh/g의 용량을 보유하는 화합물.

[0017] 10. 예시 포인트 1에 있어서, 양이온 이온 질서는, TEM 전자 회절 패턴에서, 단거리 질서(short range order)(SRO) 확산 산란 패턴 강도(diffuse scattering pattern intensity)가 배경 강도(background intensity)보다 대략 0.31 a.u. 이하 크고, 바람직하게는 배경 강도보다 대략 0.19 a.u. 이하 크다는 사실을 특징으로

하는 완화된(mitigated) SRO를 반영하는 화합물.

- [0018] 11. 예시 포인트 1에 있어서, 화학식 $Li_{1+x}TM[1]_aTM[2]_bTM[3]_cTM[4]_d = (1-x-a-b-c)O_{2-y}F_y$ 를 가지며, 식 중, $0.05 \leq x \leq 0.35$, $0.1 \leq a \leq 0.4$, $0.1 \leq b \leq 0.4$, $0.1 \leq c \leq 0.4$, $0.1 \leq d \leq 0.4$, 및 $0 \leq y \leq 0.7$ 이거나; 또는 더욱 바람직하게는 $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.1 \leq a \leq 0.3$, $0.1 \leq b \leq 0.3$, $0.1 \leq c \leq 0.3$, $0.1 \leq d \leq 0.3$, 및 $0 \leq y \leq 0.5$ 인 화합물.
- [0019] 12. a. 예시 포인트 1-11 중 어느 하나에 따른 화합물
- [0020] 을 포함하는 전극 재료.
- [0021] 13. a. 전해질; 및
- [0022] b. 예시 포인트 12의 전극 재료
- [0023] 를 포함하는 리튬 이온 배터리.
- [0024] 14. 예시 포인트 13에 있어서, 전극 재료는 캐소드를 형성하는 리튬 이온 배터리.
- [0025] 15. a. 예시 포인트 14의 리튬 이온 배터리
- [0026] 를 포함하는 휴대용 전자 기기, 자동차 또는 에너지 저장 시스템.
- [0027] 16. 일반식 : $Li_{1+x}TM[n]_{1-x}O_{2-y}F_y$ (식 중, TM[n]은 산화환원 활성 화학종 또는 d^0 산화환원 불활성 전하 보상체에 의해 구별되는 전이 금속 화학종을 포함할 수 있고, [n]은 적어도 4종의 상기 전이 금속 화학종(임)을 갖는 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드 화합물의 제조 방법으로서,
- [0028] a. 화학량론적 또는 실질적으로 화학량론적, Li, TM[n], O 및 임의로 F로 이루어진 화합물의 집단을 과량으로 존재하는 Li와 배합하여 전구체 분말을 얻는 단계; 및
- [0029] b. 전구체 분말을 혼합하여 상 순수(phase pure) 분말을 얻는 단계로서, 혼합은 바람직하게는 기계화학적 합금법을 통하는 단계
- [0030] 를 포함하는 방법.
- [0031] 17. 예시 포인트 16에 있어서, TM[n] 화학종은 Mn^{3+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Nb^{5+} , Co^{2+} , 및 Cr^{3+} 에서 선택되는 방법.
- [0032] 18. 예시 포인트 16에 있어서,
- [0033] a. 전구체 분말을 유성형 볼밀에 제공함으로써 전구체 분말에 대해 기계적 혼합을 실시하는 방법.
- [0034] 19. 예시 포인트 16에 있어서, 화합물은 Mn^{3+} 및 Ti^{4+} 를 포함하는 방법.
- [0035] 20. 예시 포인트 19에 있어서, TM[n]은 Mn^{2+} , Nb^{5+} , Co^{2+} , 및 Cr^{3+} 중 적어도 2종을 더 포함하는 방법.
- [0036] 21. 예시 포인트 16에 있어서, 화합물은 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.2}Mn^{3+}_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 인 방법.
- [0037] 22. 예시 포인트 16에 있어서, 화합물은 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.1}Co^{2+}_{0.1}Cr^{3+}_{0.1}Mn^{3+}_{0.1}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 인 방법.
- [0038] 23. 예시 포인트 16에 있어서, 화합물은 화학식 $Li_{1+x}TM[1]_aTM[2]_bTM[3]_cTM[4]_d = (1-x-a-b-c)O_{2-y}F_y$ 를 가지며, 식 중, $0.05 \leq x \leq 0.3$, $0.1 \leq a \leq 0.3$, $0.1 \leq b \leq 0.3$, $0.1 \leq c \leq 0.3$, $0.1 \leq d \leq 0.3$, 및 $0 \leq y \leq 0.5$ 인 방법.
- [0039] 24. 예시 포인트 23에 있어서, 화합물은 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.2}Mn^{3+}_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 인 방법.
- [0040] 25. 예시 포인트 23에 있어서, 화합물은 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.1}Co^{2+}_{0.1}Cr^{3+}_{0.1}Mn^{3+}_{0.1}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 인 방법.
- [0041] 26. 일반식 $Li_{1+x}TM[n]_{1-x}O_{2-y}F_y$ 를 갖는 리튬 금속 옥사이드 또는 옥시플루오라이드 화합물로서, 화합물은 양이온 무질서 암염(DRX) 구조를 가지며, TM[n]은 적어도 Mn^{3+} 및 Ti^{4+} 를 포함하는 다양한 전이 금속 화학종의 수를 나

타내는 화합물.

- [0042] 27. 예시 포인트 26에 있어서, 산화환원 활성 화학종 또는 d^0 산화환원 불활성 전하 보상체에 의해 구별되고 Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 2종의 추가의 전이 금속 화학종을 더 포함하는 화합물.
- [0043] 28. 예시 포인트 26에 있어서, 화합물은 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.2}Mn^{3+}_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 인 화합물.
- [0044] 29. 예시 포인트 26에 있어서, 화합물은 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.1}Co^{2+}_{0.1}Cr^{3+}_{0.1}Mn^{3+}_{0.1}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 인 화합물.
- [0045] 30. 예시 포인트 26에 있어서, 양이온 이온 질서는, TEM 전자 회절 패턴에서, 단거리 질서(SRO) 확산 산란 패턴 강도가 배경 강도보다 대략 1.07 a.u. 이하 크고, 바람직하게는 배경 강도보다 대략 0.31 a.u. 이하 크며, 더욱 바람직하게는 배경 강도보다 대략 0.19 a.u. 이하 크다는 사실을 특징으로 하는 완화된 SRO를 반영하는 화합물.
- [0046] 31. 예시 포인트 1-11 및 26-30 중 어느 하나에 있어서, 화합물은, 화합물에 포함된 임의의 특정 전이 금속 화학종에 관계없이, 화합물에 포함된 전이 금속 화학종 $TM[n]$ 의 수에 상응하는 전체 엔트로피를 기준으로 하여 향상된 하전 용량을 나타내는 화합물.
- [0047] 또한, 상기 열거된 포인트 1 내지 31의 모든 이용 가능한 예시적 조합이 (포인트 12는 포인트 1-11 각각을 다시 언급하고 포인트 31은 포인트 1-11 및 26-30을 다시 언급함으로써 제공된 대표적인 예에서와 같이) 본 발명 내에 포함되도록 의도된다.
- [0048] 따라서, 본 발명의 구체예에서는 일반식 $Li_{1+x}TM[n]_{1-x}O_{2-y}F_y$ 로 표시되며, 여기서 $TM[n]$ 은 다양한 전하 또는 d^0 전자 껍질 전포매이션을 갖는 다양한 전이 금속 화학종을 포함한다. 본 발명에 따른 $Li_{1+x}TM[n]_{1-x}O_{2-y}F_y$ 조성물은 과량의 리튬, 산화환원 중심, d^0 전하 보상체 및 임의로 플루오르화제를 포함한다. 특정 전이 금속(TM) 화학종 뿐만 아니라 그 수가 산화환원 중심 TM 또는 d^0 전하 보상체 TM으로 사용하기 위해 전략적으로 선택되며, TM 화학종의 수는 SRO를 감소시키는 고엔트로피 DRX 설계 전략을 구현하기에 충분하다.
- [0049] 따라서, 본 발명은 일반식 $Li_{1+x}TM[n]_{1-x}O_{2-y}F_y$ 를 갖는 리튬 금속 옥사이드를 포함하며, 상기 리튬 금속 옥사이드는 양이온 무질서 압입 구조를 가지며, 여기서 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 및 $0 \leq y \leq 0.5$ 이고, $TM[n]$ 은 전이 금속 화학종의 수를 나타낸다(산화환원 활성 화학종 또는 d^0 산화환원 불활성 전하 보상체에 의해 구별되는 것을 포함). 일 구체예에서, 상기 일반식은 $0.09 \leq x \leq 0.3$ 및 $0.10 \leq y \leq 0.35$ 를 포함할 수 있다. 다른 구체예에서, $[n]$ 은 4종 이상의 TM이고, 4종 이상의 TM은 바람직하게는 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo, Sn 및 Sb로 이루어진 군에서 선택된다. 예컨대, TM은 Mn, Nb, Ti, Cr 및 Co로 이루어진 보다 바람직한 군에서 선택될 수 있다. 또 다른 구체예에서, $[n]$ 의 값은 6 이상이고, 값이 높을수록 엔트로피 특성이 더 높음을 나타내고, 상한은 잠재적으로 처리 및 추가된 복잡성 합성 제한에 의해 제한된다. 따라서, SRO 형성 완화와 함께 더 고엔트로피를 위해 설계된 적합한 조성물의 일부 비제한적 예에는 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.2}Mn^{3+}_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 뿐만 아니라, $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.1}Co^{2+}_{0.1}Cr^{3+}_{0.1}Mn^{3+}_{0.1}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 이 포함된다.
- [0050] 고엔트로피 DRX 설계 전략이 SRO를 감소시키는 방법에 대한 이해를 돕기 위해 화학종 분포에 대한 몇 가지 논의가 제공된다. 즉, 임의의 혼합물은 일련의 사이트에 분포하는 화학종이 인접 사이트의 점유를 고려하지 않고 주어진 사이트에 무작위로 할당되는 것이다. 예컨대, 몰분율이 X_A 와 X_B 인 A와 B 양이온의 무작위 혼합물에서 사이트가 A에 의해 점유될 확률은 $P_A = X_A$ 이다. 유사하게, 사이트가 B에 의해 점유될 확률은 $P_B = X_B$ 이다. 각 사이트의 점유는 상관 관계가 없기 때문에, 특정의 가장 가까운 이웃이 AA 유형일 확률은 $P_{AA} = P_A * P_A = X_A^2$ 와 같다. P_{BB} 및 P_{AB} 에 대해 유사한 표현이 존재한다.
- [0051] SRO와 혼합된 경우, 특정 화학종에 의해 사이트가 점유될 확률은 부분적으로 인접 사이트의 점유에 의해 결정된다. 결과적으로 $P_{AB} \neq P_A * P_B$ 인데, 이는 A가 제1 사이트에 있다는 사실이 B가 인접 사이트에 존재할 확률에 영향을 미치기 때문이다. 이러한 SRO 상관관계는 가장 가까운 인접 결합에 제한되지 않고 더 먼 거리까지 확장될

수 있다. 이러한 무작위성 편차를 단거리 질서 또는 "SRO"라고 하며, 이는 단결정 X선 산란 및 TEM의 전자 회절을 비롯한 다양한 기술로 측정할 수 있다[7-8]. SRO는 중성자 회절에서 얻은 쌍 분포 함수를 비롯한 다양한 다른 기술에서도 추론할 수 있다[6]. 본 발명의 고엔트로피 DRX 설계 전략은 SRO 형성을 완화하는 것에 관한 것이며, 결과적인 완화는 본 발명에 따른 테스트에 의해 검증 가능하며, 용량 및 속도 성능의 개선을 산출하며, 이는 또한 본 발명에 의해 수행된 테스트에 의해 검증될 수 있다.

[0052] 본 발명의 고엔트로피 DRX 설계 전략의 장점을 설명하기 위해, 3종의 프로토타입 조성물 TM2, TM4 및 TM6이 형성되었다. 이러한 조성물은 존재하는 전이 금속 화학종이 상이하다. Li, O 및 F는 이 3가지 조성물에서 일정하게 유지되며, Li는 각각 과량으로 존재한다. 동일한 프로토타입 조성을 가진 6종의 추가의 화합물도 설계하여 용량 향상으로 이어지는 전체 엔트로피 효과를 확인하였다.

[0053] 테스트를 위해 설계된 모든 프로토타입 조성물(TM2, TM4 및 TM6)은 모두, 한편으로는 TM 산화환원 용량에 대한 많은 제한을 회피하면서, 우수한 Li 수송을 가능하게 하기 위해 충분한 양으로 30% Li 과량(즉, 화학식 단위당 $Li_{1.3}$)을 특징으로 하였다. 테스트를 위해 설계된 프로토타입 조성물에는, TM 산화환원 저장소를 추가로 증가시키기 위해 15% 불소 치환이 있었다. Mn^{3+} 및 Ti^{4+} 의 조합은 기준 조성물로 설계되었다(예컨대, 본 발명에서 고기능 기준 조합인 것에 추가하여, 본 발명 테스트에서 더 고엔트로피 개선을 나타내는 데에 도움이 됨). 따라서, 기준 조합 단독으로, 이하 TM2로 지칭되는 화합물 화학식 $Li_{1.3}Mn^{3+}_{0.4}Ti_{0.3}O_{1.7}F_{0.3}$ 이 제공된다. 본 발명에서, Mn^{2+} 및 Nb^{5+} 가 기준 조성물에 추가로 통합되어 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.2}Mn^{3+}_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 을 형성하였고, 이는 이하 TM4로 지칭되는 4종의 TM 화학종을 함유한다. 다른 예에서는, TM Mn^{2+} , Nb^{5+} , Co^{2+} 및 Cr^{3+} 를 추가하여 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.1}Co^{2+}_{0.1}Cr^{3+}_{0.1}Mn^{3+}_{0.1}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 을 형성했으며, 이는 이하 TM6으로 지칭되는 6종의 TM 화학종을 함유한다.

[0054] 3종의 프로토타입 조성물 모두 종래의 고체 상태 방법을 사용하여 성공적으로 합성되었다. 주사 전자 현미경(SEM)은 합성된 물질의 입자 크기가 약 5-10 μm 에 도달하고 전극 제조 동안 탄소와 함께 진탕 밀링 후 200-500 nm로 감소될 수 있음을 보여준다. 싱크로트론 X선 회절(XRD) 패턴 및 비행 시간(TOF) 중성자 회절 패턴은 관찰 가능한 불순물 피크가 없는 순수한 DRX 구조의 형성을 확인시켜준다. Rietveld 정제는 TM2, TM4 및 TM6에 대해 각각 4.1918Å, 4.2286Å 및 4.2544Å의 격자 상수를 산출한다. 투과 전자 현미경(TEM)을 사용한 에너지 분산 분광법(EDS) 매핑을 적용하여 재료에서 다원소의 균일한 분포를 확인하였다.

[0055] 본 발명의 화합물은 전극, 특히 캐소드의 제조에 사용하기에 적합하다. 화합물은 증가된 수의 TM 화학종(예컨대 $TM[n]$, 여기서 $[n]$ 은 4 이상(예컨대 4-10)이고, 더욱 바람직하게는 일부 환경에서는 6 이상(예컨대 6-10)임)을 갖는다. TM의 증가된 수는 결과적인 DRX 캐소드의 용량 및 속도 능력을 개선하기 위해 본 발명에서 보여지는 SRO를 완화한다. 화학종은 전하 및/또는 d 겹질 컨포메이션이 상이할 수 있다. DRX 캐소드는, 20 mA g^{-1} 의 속도로 1.5V와 4.7V 사이에서 사이클링될 때, TM2 프로토타입이 220 mAh g^{-1} (704 Wh kg^{-1})의 비교적 높은 용량(비에너지)을 전달한다는 점에서 볼 수 있는 것처럼, 향상된 성능을 특징으로 하고, 더 많은 수의 TM 화학종을 갖는 TM4 프로토타입은 269 mAh g^{-1} (849 Wh kg^{-1})의 훨씬 더 높은 용량을 나타내는 반면, 더 많은 수의 TM 화학종을 갖는 TM6 프로토타입은 307 mAh g^{-1} (955 Wh kg^{-1})로 더 증가한다. 고엔트로피 TM6 화합물은, 20 mA g^{-1} 의 속도로 2.0 - 4.5V의 더 작은 전압 창에서 사이클링하더라도, 246 mAh g^{-1} (803 Wh kg^{-1})의 비교적 높은 방전 용량을 계속 전달할 수 있다. 동일한 프로토타입 조성을 가진 6종의 추가의 화합물도 (특정 전이 금속 이온보다) 용량 향상으로 이어지는 전체 엔트로피 효과의 역할을 보여주는 것으로 나타났다. 이러한 화합물의 성능은 고용량 및 고속 성능 리튬 이온 캐소드를 위한 새로운 설계 방법으로서의 고엔트로피를 확인시켜준다. 이러한 캐소드를 사용하는 리튬 이온 배터리는 또한 성능 향상을 입증하므로, 이러한 배터리를 사용하는 휴대용 전자 기기, 차량(예컨대 우주선 및 자동차) 및 에너지 저장 시스템도 마찬가지로 향상된 성능을 나타낼 것이다.

[0056] 또한, 본 발명에 따른 화합물은, 기계화학적 합금법을 통해 순수한 상 분말을 얻기 위해 바람직하게는 나중에 기계적으로 혼합되는 전구체 분말을 생성하기 위해, 예컨대 Li, Mn, Ti, Nb, O 및 F로 이루어진 화학량론적 화합물의 전략적 수(및 조합)("수집")를 조합함으로써 통상적인 기술을 사용하여 용이하게 합성될 수 있다. Li는 유리하게 과량으로 존재한다. Mn, Ti, Nb, Co 및 Cr의 조합을 전구체 분말에 포함함으로써 추가의 개선이 도입된다. 사용되는 불필은 바람직하게는 유성형 불필이다.

[0057] 기술한 일반적인 설명과 하기 상세한 설명은 모두 예시적이고 설명을 위한 것이며, 청구된 바와 같은 본 발명의 추가의 설명을 제공하기 위한 것이다. 첨부 도면은 본 발명의 추가의 이해를 제공하기 위해 포함되며; 본 명세서에 통합되어 이 명세서의 일부를 구성하며; 본 발명의 구체예를 예시하고; 명세서와 함께 본 발명의 원리를 설명하는 역할을 한다.

도면의 간단한 설명

[0058] 본 발명의 추가의 특징 및 이점은 아래에서 설명되는 도면과 관련하여 제공되는 하기 상세한 설명으로부터 확인될 수 있다.

도 1은 면심 입방(FCC) 단위 셀 양이온 하위 격자를 나타낸다. 양이온 팔면체와 사면체 구조 사이의 관계도 표시된다.

도 2a-f는 합성된 프로토타입 재료 TM2, TM4 및 TM6의 설계 및 구조적 특성을 보여준다. 도 2a는 각각의 조성물에서 상이한 수의 TM을 갖는 DRX 캐소드의 프로토타입 조성물 설계를 나타낸다. 도 2b는 $\lambda=0.18208\text{\AA}$ 에서 합성된 프로토타입 조성물의 싱크로트론 XRD 패턴 및 정제된 격자 상수를 보여준다. 도 2c는 합성된 프로토타입 조성물의 중성자 회절 패턴을 보여준다. 도 2d는 합성된 상태(상단 패널) 및 카본 블랙과 함께 진탕 밀링된 상태(하단 패널)의 TM6의 SEM 이미지를 보여준다. 도 2e는 합성된 TM6의 입자 클러스터에서 원소 분포의 TEM/EDS 매핑을 보여준다. 도 2f는 상이한 여기 주파수에서 얻은 여러 스핀 에코 하위 스펙트럼을 합산하여 얻은 ^{19}F 주파수 스텝핑 NMR 스펙트럼을 보여주며, 스펙트럼은 로터의 샘플 양에 따라 조정되었고, 중첩된 ^{19}F 스핀 에코 스펙트럼은 비교를 위해 LiF 분말 위에 수집되었다.

도 3a-e는 TM2, TM4 및 TM6 프로토타입 조성물의 전기화학적 성능을 보여준다. 도 3a-3c는 각각 TM2, TM4, TM6 조성물에 대한 전압 프로파일 및 용량 보유(1.5-4.7V, 20 mA g⁻¹; RT)를 보여준다. 도 3d는 TM6(20 mA g⁻¹에서 2.0-4.5V, RT)의 전압 프로파일 및 용량 보유를 보여준다. 도 3e는 정전류 간헐 적정 테스트(GITT)에서 얻은 TM2, TM4 및 TM6 조성물의 제1 사이클 전압 프로파일을 보여준다.

도 4a-f는 TM2, TM4 및 TM6 조성물의 단거리 질서 및 Li 수송 분석을 보여준다. 도 4a-4c는 구역 축[100]을 따라 각각 TM2, TM4, TM6 조성물에 대한 TEM 전자 회절(ED) 패턴을 보여준다. 도 4d-4f는 다양한 속도에서 1.5-4.7V 사이에서 사이클링된 TM2, TM4 및 TM6 조성물의 속도 용량을 각각 보여준다.

도 5a-5b는 SRO 강도 패턴을 보여주고, 도 5a는 도 4a-4c의 TEM 회절 패턴의 정규화에 기초한 SRO 강도를 보여주며, 도 5b는 도 4a-4c의 개별 프로토타입 재료의 비교 SRO 최대 강도를 보여준다.

도 6a-6c는 비교 DRX 재료 TM2-Mn²⁺Nb 및 TM2-Mn³⁺Nb의 세부사항을 도시하며, 도 6a는 2종의 비교 DRX 재료의 XRD 패턴을 보여주며, 도 6b는 TM2-Mn²⁺Nb의 전압 프로파일 및 용량 보유를 보여주고, 도 6c는 TM2-Mn³⁺Nb의 전압 프로파일 및 용량 보유를 보여준다.

도 7a-7c는 비교 DRX 재료 TM4-Co 및 TM5의 세부사항을 도시하며, 도 7a는 2종의 비교 DRX 재료의 XRD 패턴을 보여주고, 도 7b는 TM4-Co의 전압 프로파일 및 용량 보유를 보여주고, 도 7c는 TM5의 전압 프로파일 및 용량 보유를 보여준다.

도 8a-8c는 비교 DRX 재료 MCN 및 MCT의 세부사항을 도시하고, 도 8a는 2종의 비교 DRX 재료의 XRD 패턴을 보여주고, 도 8b는 MCN의 전압 프로파일 및 용량 보유를 보여주고, 도 8c는 MCT의 전압 프로파일 및 용량 보유를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 발명의 상세한 설명

[0060] 하기 개시는 첨부 도면에 도시된 예를 참조하여 본 발명을 논의하지만, 본 발명을 이들 예로 제한하지는 않는다.

[0061] 수행된 테스트와 본 발명의 고엔트로피 DRX 설계 전략 하에서 가능해진 개선의 구조적 기원에 대한 더 양호한 이해를 용이하게 하기 위해, 도 1을 참조한다. 도 1은 양이온 팔면체와 사면체 구조 사이의 관계를 가진 면심 입방(FCC) 단위 셀 양이온 하위 격자를 보여준다.

- [0062] 단거리 질서(SRO)를 갖는 무작위 혼합물에서, (도 1에 도시된 것과 같은) 사이트가 특정 화학종에 의해 점유될 확률은 부분적으로 인접 사이트의 점유에 의해 결정된다. 일반적으로 무작위 혼합물은 일련의 사이트에 분포하는 화학종이 인접 사이트의 점유를 고려하지 않고 무작위로 할당되는 것이다. 예컨대, 몰분율이 X_A 와 X_B 인 A와 B 양이온의 일반적인 무작위 혼합물에서, 사이트가 A에 의해 점유될 확률은 $P_A = X_A X_A$ 이고, 사이트가 B에 의해 점유될 확률은 $P_B = X_B$ 이다. 사이트의 점유는 상관 관계가 없기 때문에, 가장 가까운 인접 사이트의 특정 쌍이 유형 AA일 확률은 $P_{AA} = P_A * P_A = X_A^2$ 와 같다. BB 유형($P_{BB} = P_B * P_B = X_B^2$) 및 AB형($P_{AB} = P_A * P_B = X_A X_B$)의 가장 가까운 인접 사이트 쌍에도 유사한 표현이 적용된다.
- [0063] 그러나, SRO를 갖는 무작위 혼합물에서, 사이트가 특정 화학종에 의해 점유될 확률은 인접 사이트의 점유에 부분적으로 영향을 받기 때문에, 특정 쌍의 가장 가까운 인접 사이트가 유형 AB일 확률은 일반 무작위 혼합물과 동일하다. 즉, A가 제1 사이트에 존재한다는 사실이 B가 인접 사이트에 존재할 확률에 영향을 미치기 때문에, 확률 $P_{AB} \neq P_A * P_B$ 이다. SRO 상관 관계의 이러한 영향은 가장 가까운 인접 결합에만 제한되지 않고, 더 멀리 떨어진 사이트까지 더 먼 거리로 확장할 수 있다. 이러한 무작위성 편차를 단거리 질서 또는 "SRO"라고 하며, 이는 단결정 X선 산란 및 TEM의 전자 회절을 비롯한 다양한 기술로 측정할 수 있다[7-8]. SRO는 중성자 회절에서 얻은 쌍 분포 함수를 비롯한 다양한 다른 기술에서도 추론할 수 있다[6]. 본 발명에 따른 고엔트로피 DRX 설계 전략은 본 발명에 따라 수행된 테스트에 의해 나타난 바와 같이 용량 및 속도 성능의 개선을 산출하기 위해 SRO 형성을 완화하는 것에 관한 것이다.
- [0064] 고엔트로피 DRX 설계 전략의 장점을 설명하기 위해, 3종의 프로토타입 조성물 TM2, TM4 및 TM6이 형성되었다. 도 2a에 도시된 바와 같이, 이들 예시적인 조성물은 존재하는 전이 금속 화학종이 상이하지만, Li, O 및 F(존재하는 경우는 일정하게 유지되고 Li는 과량으로 존재한다).
- [0065] 각각의 프로토타입 조성물(TM2, TM4 및 TM6)은 TM 산화환원 용량에 대한 바람직하지 않은 제한을 피하면서, 우수한 Li 수송을 가능하게 하기에 충분한 양으로 30% Li 과량(즉, 화학식 단위당 $Li_{1.3}$)을 특징으로 한다. 프로토타입 조성물에는, TM 산화환원 저장소를 추가로 증가시키기 위해 15% 불소 치환이 있었다. 제1 프로토타입 조성물에서, Mn^{3+} 와 Ti^{4+} 의 조합은 예시적인 테스트 목적을 위해 기준 TM 조성물로 설계되었으며, 결과적으로 $Li_{1.3}Mn^{3+}_{0.4}Ti^{4+}_{0.3}O_{1.7}F_{0.3}$ (이하 TM2라고 지칭됨)이 생성되었다. 다른 프로토타입 조성물에서, Mn^{2+} 및 Nb^{5+} 는 기준 조성물 TM에 추가로 통합되어 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.2}Mn^{3+}_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 을 형성하여 4종의 TM 화학종(이하 TM4라고 지칭됨)을 갖는 조성물을 생성하였다. 추가의 프로토타입 조성물에서, Mn^{2+} , Nb^{5+} , Co^{2+} 및 Cr^{3+} 가 기준 조성물에 첨가되어 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.1}Co^{2+}_{0.1}Cr^{3+}_{0.1}Mn^{3+}_{0.1}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 을 형성하였고, 이에 의해 6종의 TM 화학종(이하 TM6이라고 지칭됨)을 갖는 조성물이 생성되었다.
- [0066] 본 발명은 각각 2, 4 및 6종의 TM 화학종을 갖는 3종의 프로토타입 조성물을 다루지만, 본 발명은 다른 수의 TM 화학종을 갖는 조성물을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예컨대, 본 발명은 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.1}Co^{2+}_{0.1}Mn^{3+}_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$, 또는 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.2}Cr^{3+}_{0.1}Mn^{3+}_{0.1}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}$ 과 같은 5종의 TM 화학종을 갖는 조성물을 포함할 수 있고, 또한 $Li_{1.3}Mn^{2+}_{0.1}Co^{2+}_{0.1}Cr^{3+}_{0.1}Mn^{3+}_{0.1}Ti_{0.1}Nb_{0.1}Ta_{0.1}O_{1.7}F_{0.3}$ 과 같은 7종의 TM 화학종을 갖는 조성물을 포함할 수도 있다. 이들 5 및 7종의 TM 화학종 예(즉, TM[5] 및 TM[7])는 비제한적이며, 본 발명은 마찬가지로 본원에 기재된 추가의 기준을 충족하는 임의의 수의 TM 화학종의 조성물을 포함할 수 있다.
- [0067] 합성
- [0068] 본 발명에 따른 화합물은 Li, TM, O, 및 임의로 F로 이루어진 화학량론적 화합물의 집합을 조합하여 전구체 분말을 얻은 다음 이를 기계적으로 혼합하여 기계화학적 합금법 통해 상 순수 분말을 얻음으로써 통상적인 기술을 사용하여 합성될 수 있다. 본 명세서에 기재된 DRX 옥시플루오라이드 화합물 예는 본 발명의 도 2a의 상이한 수의 TM(TM[n])을 갖는 DRX 캐소드의 프로토타입 조성물 설계에 의해 제공되는 지침에 따라, 언급된 종래의 고체상태 방법에 의해 합성되었다.
- [0069] 프로토타입 조성물 TM2, TM4 및 TM6과 비교용의 추가의 6종의 DRX 화합물은 각각 Li_2CO_3 (Alfa Aesar, ACS, 99%

min), MnO(Alfa Aesar, 99%), CoCO₃(Alfa Aesar, 99.5%), Mn₂O₃(Alfa Aesar, 99.9%), Cr₂O₃(Sigma-Aldrich, 98%), TiO₂(Alfa Aesar, 99.9%), Nb₂O₅(Sigma-Aldrich, 99.99%) 및 LiF(Alfa Aesar, 99%)를 전구체로 사용하여 합성되었다. 모든 전구체는 12시간 동안 180 rpm의 속도로 Retsch PM 400 유성형 볼밀을 사용하여 화학양론적으로 혼합되었다(합성 중 발생할 수 있는 손실을 보상하기 위해 Li₂CO₃ 10% 추가의 및 CoCO₃ 5% 추가의 제외). 그 다음 전구체를 70°C 오븐에서 밤새 건조하고 펠릿화하였다. 전구체 펠릿을 600°C에서 3시간 동안 예열한 후, 1,050°C에서 소결된 모든 TM2 화합물, MCN 및 MCT를 제외하고, 아르곤 분위기에서 1,000°C에서 소결하였다. 소결 시간은 6시간이었다. 그 다음, 펠릿을 아르곤 분위기에서 급속 냉각하고, 글로브 박스로 옮기고, 분말로 분쇄하였다. 모든 DRX 조성물은 종래의 고체 상태 방법을 사용하여 성공적으로 합성되었다.

[0070] 전기화학

[0071] 캐소드로서 사용되는 예의 예시를 가능하게 하기 위해, 언급된 합성 화합물을 포함하는 캐소드 필름을 제조하였다. 이렇게 제조된 애노드 필름은 모두 70:20:10의 중량비의 활물질, SUPER C65(Timcal)와 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, DuPont, Teflon 8A)로 이루어졌다. 캐소드 필름을 제조하기 위해, 합성된 활성 물질 280 mg과 SUPER C65 80 mg을 혼합하고, SPEX 800M Mixer/Mill을 사용하여 아르곤 분위기에서 90분 동안 진탕 밀링한 다음, PTFE를 나중에 추가하고, 40분 동안 혼합물을 진탕 밀링한 혼합물과 수동 혼합하였다. 그 다음, 성분을 글로브박스 내부에서 얇은 필름으로 감았다. 상용화된 탄산에틸(EC)과 탄산디메틸(DMC) 용액(부피비 1:1) 중 1M LiPF₆을 전해질로 사용하였다. 유리 극세사(Whatman)를 분리막으로 사용하였다. FMC Li 금속박을 애노드로 사용하였다. 코인 셀을 글로브박스 내부에 조립하고, 실온에서 Arbin 배터리 테스트 기기에서 테스트하였다. 필름의 로딩 밀도는 활성 물질을 기준으로 약 3 - 4 mg/cm²였다. 속도 능력 테스트를 위해, 활물질을 기준으로 약 2.5 mg/cm²의 더 작은 하중 밀도를 사용하였다. 그 다음, 캐소드 필름의 활물질 중량(70%)을 기준으로 비용량을 계산하였다. 도 3e는 정전류 간헐 적정테스트(GITT)로부터의 TM2, TM4 및 TM6 프로토타입 조성물에 대한 사이클 전압 프로파일을 보여준다. 이러한 GITT 측정의 경우, 전압 프로파일의 각 단계는 20 mA/g의 속도로 10 mAh/g의 정전류 충전/방전 후 6시간 이완 단계에 해당한다. 100 mAh g⁻¹ 충전 상태와 최고 충전 상태 상태 사이의 각 단계에서의 과전위가 계산되어 도면에 점으로 표시된다.

[0072] 특성화

[0073] 합성된 화합물에 대한 싱크로트론 X선 회절(XRD) 패턴은 Brookhaven National Lab의 Beamline 28-ID-2에서 수집하였다. Rietveld 정제는 PANalytical X'pert HighScore Plus 소프트웨어로 수행하였다. 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는 Lawrence Berkeley National Lab(LBNL)의 Molecular Foundry의 Zeiss Gemini Ultra-55 Analytical Field Emission SEM을 사용하여 수집하였다. LBNL의 Molecular Foundry의 X-mas EDS 검출기가 장착된 JEM-2010F 현미경에서 주사 투과 전자 현미경(STEM), 에너지 분산 분광법(EDS) 및 전자 회절(ED) 측정을 수행하였다. 중성자 분말 회절은 Oak Ridge 국립 연구소의 Spallation Neutron Source의 Nanoscale Ordered Materials Diffractometer(NOMAD)에서 측정하였다. 중성자 회절 실험을 위한 샘플은 ⁷Li가 풍부한 전구체(⁷LiF 및 ⁷Li₂CO₃)를 사용하여 준비하였다. 정제는 TOPAS 소프트웨어를 사용하여 수행되었다.

[0074] 고체 상태 핵 자기 공명(NMR) 분광법

[0075] ssNMR 데이터를 실온에서 Larmor 주파수가 각각 282.40 MHz 및 116.64 MHz인 Bruker Avance 300 MHz(7.05T) 광구 NMR 분광기를 사용하여 TM2, TM4 및 TM6 원시 분말에 대해 수집하였다. 데이터를 1.3 mm 이중 공진 HX 프로브를 사용하여 60 kHz MAS(Magic-Angle Spinning)에서 얻었다. ¹⁹F 및 ⁷Li NMR 데이터를 불화리튬에 대해 참조하였다(LiF, δ(¹⁹F) = -204 ppm 및 δ(⁷Li) = -1 ppm). Lineshape 분석을 SOLA lineshape 시뮬레이션 패키지를 사용하여 Bruker Topspin 소프트웨어 내에서 수행하였다. TM2, TM4 및 TM6에서 ¹⁹F 핵의 공진 주파수 범위는 NMR 실험에 사용된 RF 펄스의 여기 대역폭보다 컸다. 전체 스펙트럼을 얻기 위해, TM2에 대해 11개의 스핀 에코 스펙트럼을 수집하고, TM4 및 TM6에 대해 9개의 스핀 에코 스펙트럼을 수집하였다. 이는 -759에서 361 ppm까지 140 ppm(739.5 kHz)의 주파수 단계로 수행하였으며, 여기서 단계 크기는 RF 펄스의 여기 대역폭보다 약간 작았다. 개별 하위 스펙트럼을 0차 위상 보정을 사용하여 처리한 다음, 추가의 위상 보정이 필요하지 않은 흡수 모드에서 전체 합계 스펙트럼을 제공하기 위해 추가하였다. '주파수 스텝핑', '스핀 에코 매핑' 또는 'VOCS'(가변 오프셋 누적 스펙트럼)라고 하는 이 방법은, 큰 여기 대역폭을 제공하여 넓은 ¹⁹F 신호를 균일하게 여기한다. 개

별 ^{19}F 스핀 에코 스펙트럼을 30 ms의 재사이클링 지연과 함께 100 W에서 5.2 μs 의 90° RF 펄스 및 10.4 μs 의 180° RF 펄스를 사용하여 수집하였다. 참고로, 유사한 RF 펄스를 사용하지만 30초의 리사이클 지연을 사용하여, LiF에서 스핀 에코 스펙트럼을 수집하였다. DRX 샘플에서 수집된 ^{19}F 스펙트럼과 유사한 수집 매개변수를 사용하여 빈 프로브에서 얻은 ^{19}F 스펙트럼은 중요한 배경 신호를 나타내지 않았다.

[0076] 결과 및 논의

[0077] 고엔트로피 DRX 설계 전략은 3종의 프로토타입 조성물 TM2, TM4 및 TM6을 사용하여 확인되었으며, 각각은 과량의 리튬, 산화환원 중심, d0 보상체 및 일반식 LiTMOF에 따른 플루오르화제로 특징지어지며, TM 화학종이 산화환원 중심과 d⁰ 전하 보상체의 성분으로서 포함된다.

[0078] 주사 전자 현미경(SEM)은 합성된 물질의 입자 크기가 약 5-10 μm 에 도달하고(도 2d, 상단 패널), 전극 제조 중 탄소와 함께 진탕 밀링 후에 200-500 nm(도 2d, 하단 패널)로 감소될 수 있음을 보여준다. 싱크로트론 X-선 회절(XRD) 패턴 및 비행 시간(TOF) 중성자 회절 패턴은 각각 2b 및 2c에 도시된 바와 같이 관찰 가능한 불순물 피크가 없는 순수한 DRX 구조의 형성을 확인시켜준다. 조성물의 Rietveld 정제는 TM2, TM4 및 TM6에 대해 각각 4.1918 Å, 4.2286 Å 및 4.2544 Å의 격자 상수를 산출하였다.

[0079] 투과 전자 현미경(TEM)을 사용한 에너지 분산 분광법(EDS) 매핑을 적용하여 재료에서 다원소의 균일한 분포를 확인하였다. 도 2e는 합성된 TM6의 대표적인 입자에 대한 TEM/EDS 매핑을 나타내며, 이미지로부터 F 뿐 아니라 상이한 TM이 전체 입자에 균일하게 분포되어 있음이 분명하다. ^{19}F 핵자기 공명(NMR) 측정을 더 수행하여 도 2f에 도시된 바와 같이 DRX 격자에의 F의 벌크 혼입을 확인하였다. 합성된 DRX 재료에서 수집된 ^{19}F NMR 스펙트럼은 LiF 기준의 스펙트럼과 크게 상이함을 알 수 있으며, 전자의 스펙트럼은 TM 이온 상의 짝을 이루지 않은 d 전자와 F 핵 사이의 단거리 상자성 상호작용으로부터의 강력한 상자성 상호작용에서 발생하며, -204 ppm에서 LiF의 공명 주파수에서 멀어지는 여러 개의 광범위하고 겹치는 신호로 이루어진다. 이것은 대다수의 F 이온이 DRX 위상에 통합되었음을 확인시켜준다.

[0080] 3종의 프로토타입 재료의 전기화학적 성능이 먼저 정전류 사이클링 테스트를 사용하여 평가되었다. 20 mA/g의 속도로 1.5V와 4.7V 사이에서 사이클링될 때, TM2는 도 3a에 도시된 바와 같이 220 mAh/g(704 Wh/kg)의 고용량(비에너지)을 전달한다. DRX 구조에서 TM 화학종의 수가 증가시, TM4는 도 3b에 도시된 바와 같이 269 mAh/g(849 Wh/kg)의 더 높은 용량을 나타내고; 더 많은 수의 TM 화학종의 경우, TM6의 용량은 도 3c에 도시된 바와 같이 307 mAh/g(955 Wh/kg)으로 추가로 증가한다. 더 고엔트로피 TM6 화합물의 경우, 2.0 - 4.5V의 더 작은 전압 창에서 사이클링될 때에도, 화합물은 도 3d에 도시된 바와 같이 여전히 246 mAh/g(803 Wh/kg)의 높은 방전 용량(비에너지)을 제공한다.

[0081] 특정 전이 금속 이온을 포함하는 것보다 전반적인 엔트로피 효과에서 우수한 성능 결과가 나온다는 것이, 저엔트로피 설계를 이용하지만 TM6과 유사하게 다수의 비교 화합물을 합성한 테스트에 의해 뒷받침된다. TM6과 유사한 화합물을 평가함으로써, 고엔트로피 설계의 이점을 느슨하게 하는 더 적은 수의 성분을 가진 설계를 이용하지만 고엔트로피 설계에 사용되는 상이한 전이 금속의 산물인 효과와는 별도로 고엔트로피의 효과를 더 잘 인식할 수 있다.

[0082] 제1 테스트에서, 도 3b에 도시된 TM4(Li_{1.3}Mn²⁺_{0.2}Mn³⁺_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3})의 성능을 TM4에서 사용된 4종의 TM의 하위 그룹을 포함하는 이원 DRX의 성능과 비교하였다. 이원 DRX는 도 3a에 도시된 바와 같이 이전에 논의된 TM2(Li_{1.3}Mn³⁺_{0.4}Ti_{0.3}O_{1.7}F_{0.3}) 뿐 아니라, 도 6a-6c에 도시된 Li_{1.3}Mn²⁺_{0.367}Nb_{0.333}O_{1.7}F_{0.3}(TM2-Mn²⁺Nb) 및 Li_{1.3}Mn³⁺_{0.55}Nb_{0.15}O_{1.7}F_{0.3}(TM2-Mn³⁺Nb)의 2종의 추가의 이원 화합물을 포함한다. 이 4가지 화합물은 각각 동일한 프로토타입 조성 "Li_{1.3}TM_{0.7}O_{1.7}F_{0.3}"을 공유하며, 동일한 고체 상태 방법을 사용하여 합성하였다. 다른 이원 화합물 Li_{1.3}Mn²⁺_{0.2}Ti_{0.5}O_{1.7}F_{0.3}은 순수한 상으로 얻을 수 없음이 주지되는데, 이 생성물은 LiF의 제2 상을 포함하기 때문이다. 이 4가지 화합물 중에서 3가지 이원 화합물(TM2; TM2-Mn²⁺Nb; 및 TM2-Mn³⁺Nb)은 사원 화합물(TM4)에 존재하는 모든 원소를 포함한다.

[0083] 각각의 이원 화합물은 사원 화합물보다 더 작은 용량을 나타내는 것으로 밝혀졌으며, TM2는 220 mAh g⁻¹의 용량

을 나타내고(도 3a), TM2-Mn²⁺Nb는 236 mAh g⁻¹의 용량을 제공하고(도 6b), TM2-Mn³⁺Nb는 247 mAh g⁻¹의 용량을 가지며(도 6c), 이는 각각 269 mAh g⁻¹에서 TM4의 용량(도 3b)보다 작다. 이러한 결과는 TM 혼합물만 단독으로 혼합함으로써 발생하는 상호작용과는 별도로, TM 화학종을 고엔트로피 구성으로 혼합함으로써 더 양호한 전기화학적 성능이 달성된다는 것을 확인시켜준다.

[0084] TM4에는 포함되지 않았지만 TM6에는 포함된 금속 화학종 Co²⁺ 및 Cr³⁺를 포함하여 얻은 결과를 평가하기 위해, 추가의 테스트가 수행되었다.

[0085] Co²⁺ 화학종의 효과를, 도 3b에 도시된 TM4(Li_{1.3}Mn_{0.2}Mn_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3})에 대한, 도 7a-7c에 도시된 Li_{1.3}Co_{0.2}Mn_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}(TM4-Co) 및 Li_{1.3}Co_{0.1}Mn_{0.1}Mn_{0.2}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}(TM5)의 2가지 조성물 비교를 기반으로 연구하였다. 재차, 더 높은 엔트로피의 조성물은 우수한 용량을 갖는 것으로 관찰되었으며, 269 mAh g⁻¹에서의 TM4(도 3b) 및 250 mAh g⁻¹에서의 TM4-Co(도 7b)의 더 낮은 용량과 비교하여, TM5(도 7c)는 288 mAh g⁻¹의 용량을 나타냈다. 이러한 결과는, Co²⁺ 자체의 포함으로 인한 상호작용과는 별도로, 다수의 TM 화학종을 고엔트로피 구성으로 혼합하여 더 양호한 전기 화학적 성능을 얻을 수 있음을 확인시켜준다.

[0086] Cr³⁺ 화학종의 효과를, 도 3c에 도시된 TM6(Li_{1.3}Mn_{0.1}Co_{0.1}Mn_{0.1}Cr_{0.1}Ti_{0.1}Nb_{0.2}O_{1.7}F_{0.3}) 화합물에 대한, 도 8a-8c에 도시된 2가지 Cr 함유 삼원 화합물인 Li_{1.3}Mn_{0.3}Cr_{0.1}Nb_{0.3}O_{1.7}F_{0.3}(MCN) 및 Li_{1.3}Mn_{0.3}Cr_{0.1}Ti_{0.3}O_{1.7}F_{0.3}(MCT)를 비교하여 연구하였다. 2가지 삼원 화합물의 Cr³⁺ 농도(f.u.당 0.1)는 TM6 화합물의 농도와 동일하다. DRX에서 Cr³⁺의 낮은 용해도는 앞서 언급한 화합물이 생성되는 것과 동일한 합성 방법을 사용하는 상 순수 Cr 기반 이원 DRX 화합물을 배제하므로, 이원 화합물은 이 비교에 사용되지 않았다. 이러한 화합물을 비교하면, 더 고엔트로피 조성물이 우수한 용량을 제공한다는 것이 재차 밝혀졌으며, 244 mAh g⁻¹에서의 MCN(도 8b) 및 243 mAh g⁻¹에서의 MCT(도 8c)의 더 낮은 용량과 비교하여, TM6이 훨씬 더 큰 용량의 pf 307 mAh g⁻¹(도 3c)을 갖는다. 이전 테스트와 유사하게, 이러한 결과는 Cr³⁺ 자체의 포함으로 인한 상호작용과는 별도로, 다수의 TM 화학종을 고엔트로피 구성으로 혼합하여 더 양호한 전기 화학적 성능을 얻을 수 있음을 확인시켜준다.

[0087] 이론에 의해 구속되지 않으며, 이 일련의 실험은 TM2에서 TM4으로, TM6으로 가면서 실현되는 증가하는 개선이, 특정 TM의 직접적 또는 간접적 효과(예컨대 전자 구조 또는 크기), 또는 심지어 TM의 특정 조합이 아니라, 대신에 고엔트로피 설계에서 점점 더 많은 수의 TM을 함께 갖는 시너지 효과의 결과임을 확인시켜준다.

[0088] 정전류 간헐 적정 테스트(GITT)를 또한 도 3e에 도시된 바와 같이 3종의 프로토타입 재료의 분극을 조사하기 위해 수행하였다. 100 mAh/g 충전 상태와 최고 충전 상태 사이의 각 GITT 단계에서의 과전위도 계산되었다. 감소된 전압 이완에 의해 입증되는 바와 같이, 더 많은 TM 화학종이 DRX 격자에 통합될 때, 분극이 크게 감소하는 것을 관찰할 수 있다.

[0089] 3종의 프로토타입 재료의 국부적 SRO를 4a-4c에 도시된 바와 같이 TEM 전자 회절(ED)을 사용하여 평가하였다. 재료의 장거리 질서에서 비롯된 둥근 점은 Fm-3m 공간군으로 색인된다. 정사각형 모양의 확산 산란 패턴은 SRO에 기인한다. 점선 직사각형 영역 내의 카운트를 통합하여 얻은 SRO 패턴 강도의 정량화가 해당 ED 패턴의 오른쪽에 표시된다.

[0090] 각 프로토타입 재료에 대한 SRO 강도의 비교 차이를 설명하기 위해, 각 재료에 대한 TEM 회절 패턴을 중심 왼쪽의 제1 열에 있는 브래그 회절 패턴의 브래그 회절 강도를 통합하여 정규화하였다. 정규화된 SRO 강도는 수평축을 따른 거리(1/nm) 및 수직축을 따른 강도(원자 단위 - a.u.)로 도 5a에 도시되어 있다. 그 다음, 개별 재료의 상대적 SRO 강도를 각각의 이미지에 대한 전체 통합 강도에 대한 중심 왼쪽의 제2 열(도 4a-4c에서 직사각형 섹션으로 표시됨)의 최대 강도 값을 평가하여 비교하였다.

[0091] 프로토타입 재료의 비교 SRO 강도는 도 4a-4c로부터의 SRO 강도의 오버레이를 제공하는 도 5b로부터 알 수 있으며, 근사 최대 강도는 긴 대시 파선으로 식별되고 근사 기준 강도는 짧은 대시 파선으로 식별된다. 도 5b에 도시된 바와 같이, 약 1.13 a.u의 기본 강도에 대해 TM2 샘플은 약 2.20 a.u의 최대 강도(배경 강도보다 약 1.07 a.u. 더 큰 SRO 강도)를 생성하는 것으로 관찰되었고; 약 1.25 a.u의 기본 강도에 비해 TM4 샘플은 약 1.56 a.u

의 최대 강도(배경 강도보다 약 0.31 a.u. 더 큰 SRO 강도)를 생성하는 것으로 관찰되었고; 약 1.19 a.u의 기본 강도에 비해 TM6 샘플은 약 1.38 a.u의 최대 강도(배경 강도보다 약 0.19 a.u. 더 큰 SRO 강도)를 생성하는 것으로 관찰되었다. 따라서, 도 5b의 예에 의해 예시된 바와 같이, 프로토타입 재료 TM2, TM4 및 TM6에서 엔트로피와 SRO 강도 사이의 역 관계가 관찰되었으며, 엔트로피가 증가하면 SRO 강도가 감소하는 것과 상관 관계가 있다. 따라서, TM2에서 TM4로, TM6으로 TM 화학종의 수가 증가함에 따라, 전자 회절에서 감소된 SRO 신호 강도에 의해 입증되는 바와 같이, DRX 구조의 SRO가 크게 감소된다.

[0092] 어떤 이론에 의해 구속되지는 않지만, 감소된 SRO는 개선된 Li 수송 특성, 및 이에 따른 더 높은 용량 및 개선된 속도 능력으로 이어지는 것으로 간주된다. 이것은 4d-4f의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이, 3가지 재료의 속도 성능 측정의 차이에 의해 뒷받침된다. 도 4d에 도시된 바와 같이, TM2의 경우, 20 mA/g 및 2000 mA/g에서 각각 사이클링될 때 220 mAh/g 및 58 mAh/g의 방전 용량이 관찰되며, 이는 더 낮은 속도에서 더 높은 속도로의 74% 용량 손실에 해당한다. 도 4e에서 알 수 있는 바와 같이, 각각 20 mA/g 및 2000 mA/g에서 사이클링될 때 269 mAh/g 및 114 mAh/g의 방전 용량 사이의 58% 손실에 의해 입증된 바와 같이, TM4로 개선된 용량 보유가 달성된다. TM6을 사용하여 추가의 개선이 달성되었으며, 도 4f에서 알 수 있는 바와 같이, 각각 20 mA/g 및 2000 mA/g에서 사이클링될 때 307 mAh/g 및 170 mAh/g의 방전 용량 사이에서 45%의 더 낮은 용량 손실이 달성되었다.

[0093] 본 발명은 특정 구체예를 참조하여 설명되지만, 전술한 개시 내용은 예시적인 구체예만을 다루며; 본 발명의 범위는 개시된 구체예로 제한되지 않으며; 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위 및 그에 대한 균등물에 정의된 본 발명의 범위를 벗어나지 않으면서, 본 명세서에 개시된 예에 대한 다양한 변경 및 수정을 포함하는 추가의 구체예를 포함할 수 있다는 것이 당업자에게 이해될 것이다. 예컨대, 전술한 논의가 캐소드의 맥락에서 본 발명에 대해 말하고 있지만, 본 발명에 따른 조성물은 캐소드에만 제한되지 않고, 언급된 이점을 제공하기 위해 본 발명의 고엔트로피 설계가 적용 가능한 다른 구조를 포함할 수 있음을 이해할 것이다.

[0094] 개시된 방법은, 개시된 모든 단계를 임의의 중간 단계 없이 개시된 정확한 순서로 수행함으로써 수행될 수 있지만, 당업자는 개시된 단계 사이에 추가의 단계가 개재되거나; 공개된 단계를 공개된 정확한 순서와 다른 순서로 수행하여; 하나 이상의 개시된 단계를 동시에 수행하여; 그리고 하나 이상의 공개된 단계를 생략하여, 상기 방법이 또한 수행될 수 있음을 이해할 것이다.

[0095] 본 발명의 개시 내용을 이해하거나 완료하는 데 필요한 정도로, 본원에 언급된 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은 각각이 개별적으로 그렇게 통합된 것과 동일한 정도로 본원에 참조에 의해 명시적으로 통합된다(이러한 통합은 모든 공통 소유 참조에 대한 라이선싱 의도가 없음). 본 개시내용에서 표현되는 범위는 각 범위의 종점, 종점 사이의 모든 값, 및 종점에 포함되는 모든 중간 범위를 포함한다. 본원에서 사용된 용어는 단지 특정한 구체예를 설명하는 목적을 위한 것으로, 본 개시내용을 제한하려는 의도가 아니다. 본 명세서에 사용된 단수 형태, 및 본 발명은 첨부된 청구범위에 의해 특징지어진다.

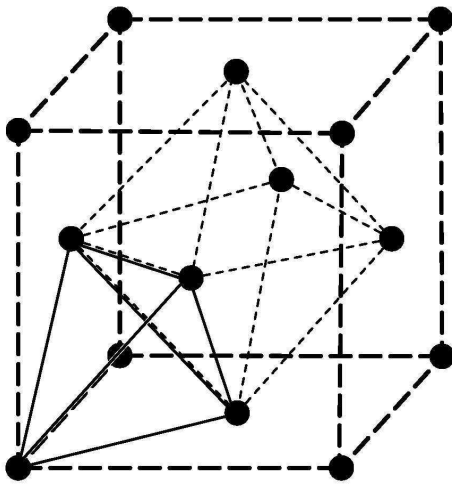
[0096] 참고문헌

[1] B. Kang, G. Ceder, *Nature* **458**, 190-193 (2009).
 [2] P. Barpanda, *et al. Nature materials* **10**, 772-779 (2011).
 [3] K. Kang, Y. S. Meng, J. Breger, C. P. Grey, G. Ceder, *Science* **311**, 977-980 (2006).
 [4] J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier, G. Ceder, *Science* **343**, 519-522 (2014).
 [5] A. Urban, J. Lee, G. Ceder, *Advanced Energy Materials* **4**, 1400478 (2014).
 [6] Ji, H., Urban, A., Kitchaev, D.A., Kwon, D.-H., Artrith, N., Ophus, C., Huang, W., Cai, Z., Shi, banerT., Kim, J.C., *et al. Nature Communications* **10**, 592. (2019).
 [7] R. De Ridder, G. van Tendeloo and S. Amelinckx, *Acta Crystallogr. A* **32**, 216-224. (1976).
 [8] Banerjee, S., K. Urban, and M. Wilkens. *Acta Metallurgica* **32**, 3, 299-311 (1984).

[0097]

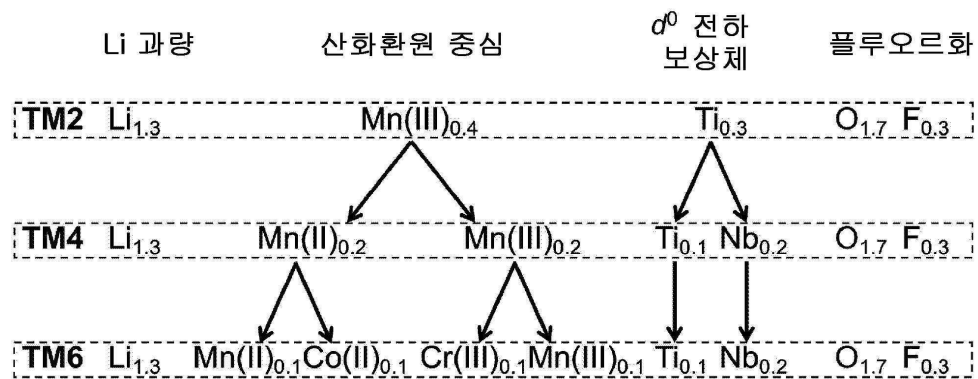
도면

도면1

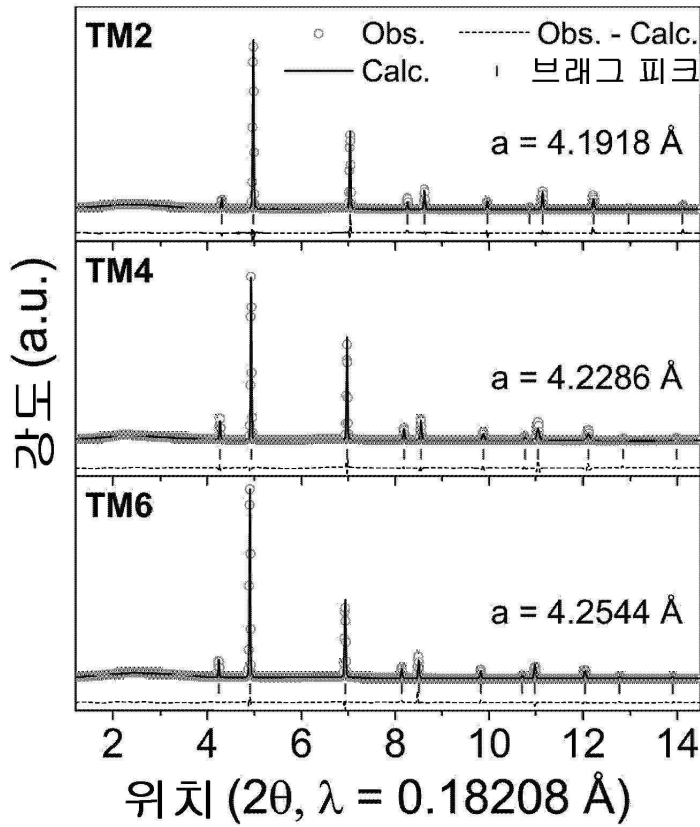


도면2a

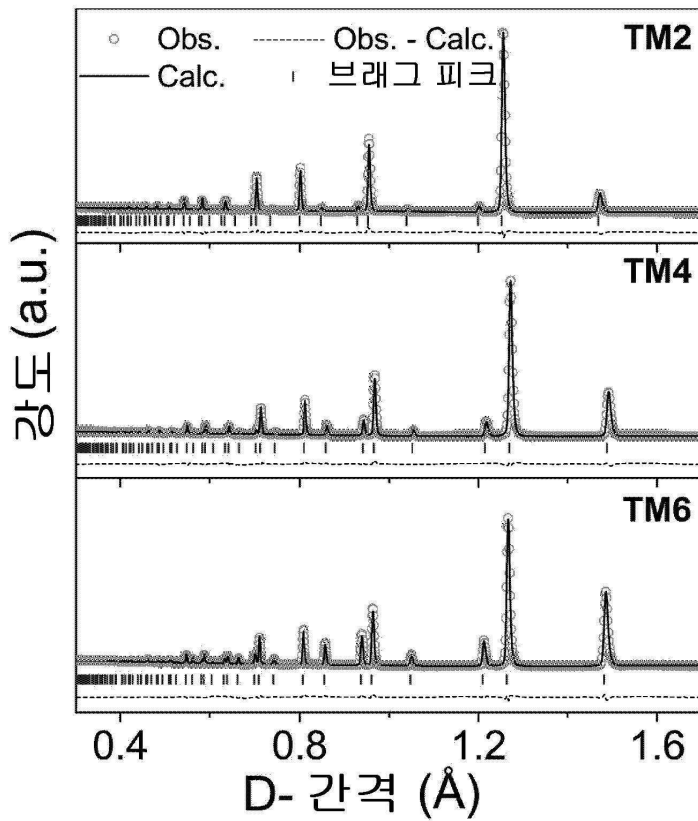
프로토타입 조성물 설계



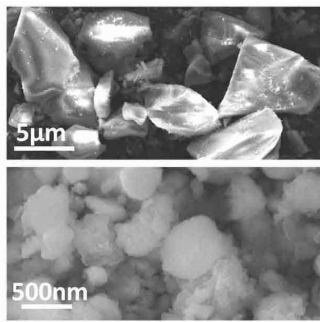
도면2b



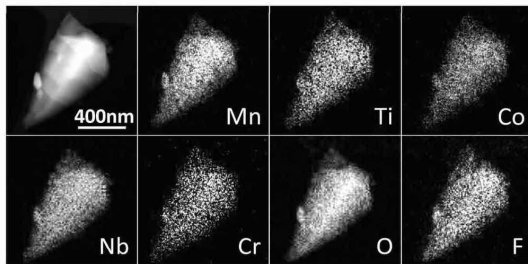
도면2c



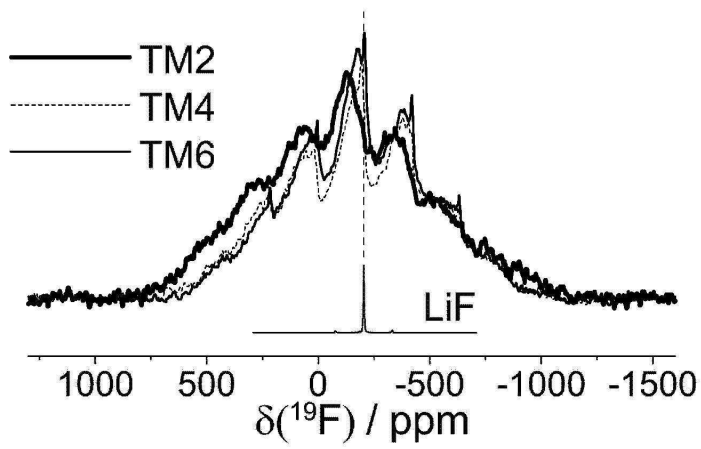
도면2d



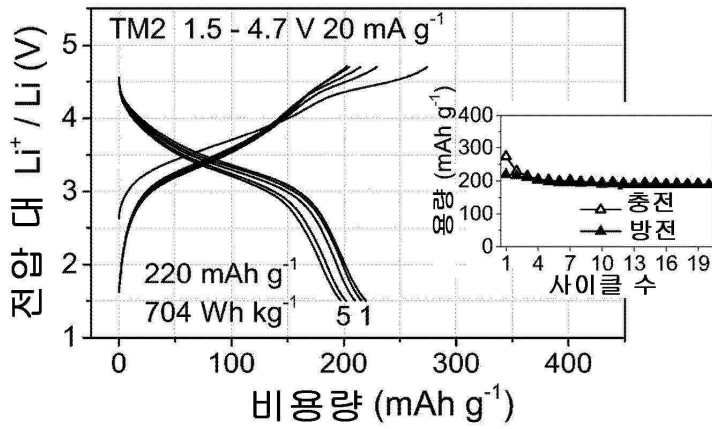
도면2e



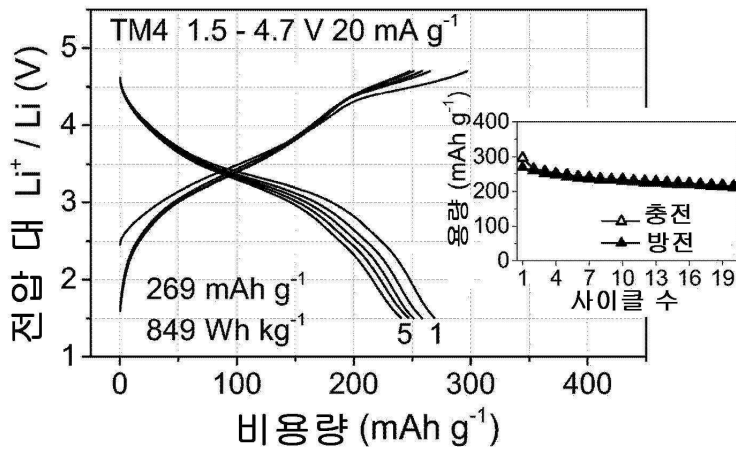
도면2f



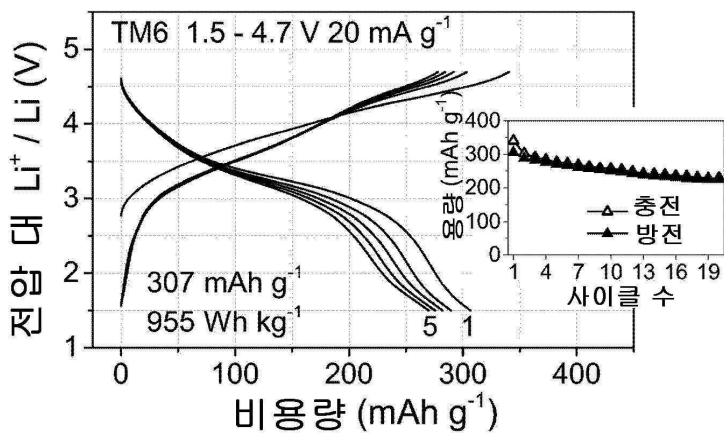
도면3a



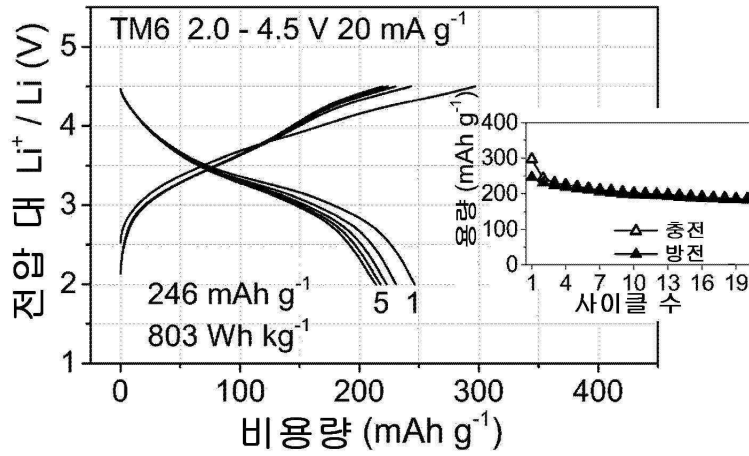
도면3b



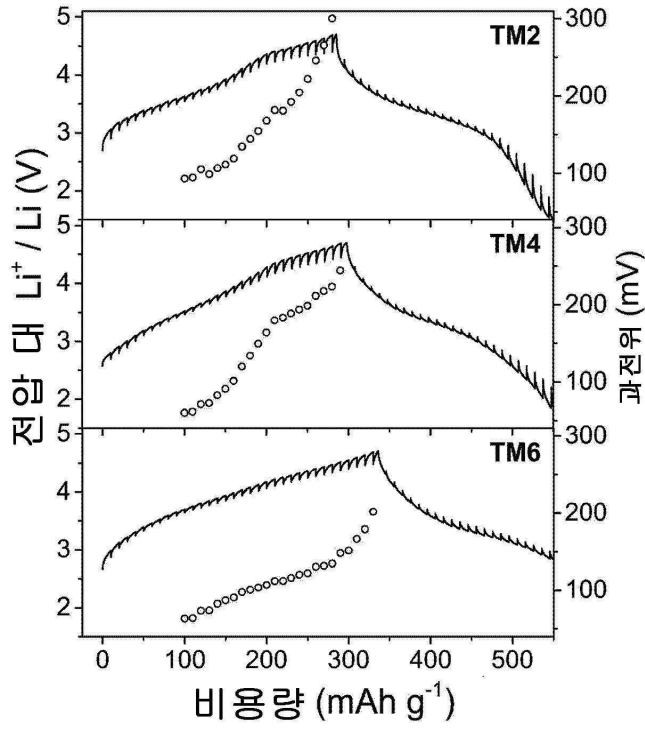
도면3c



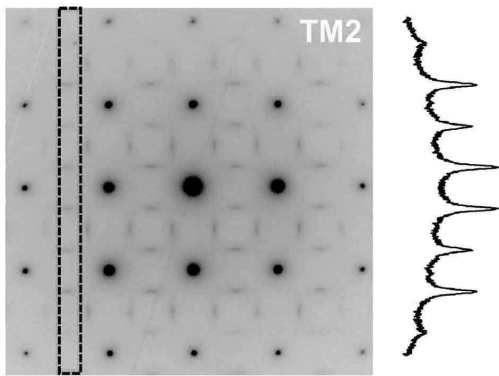
도면3d



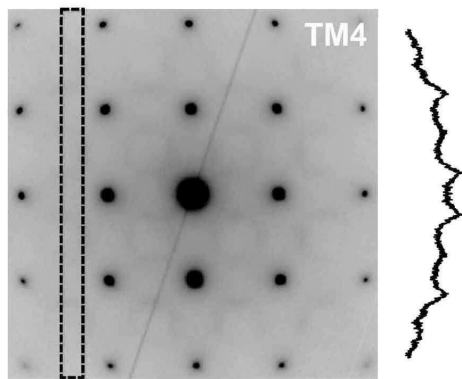
도면3e



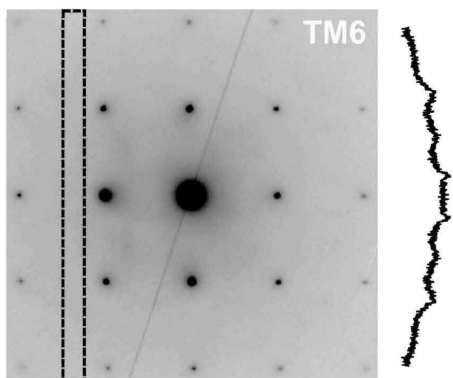
도면4a



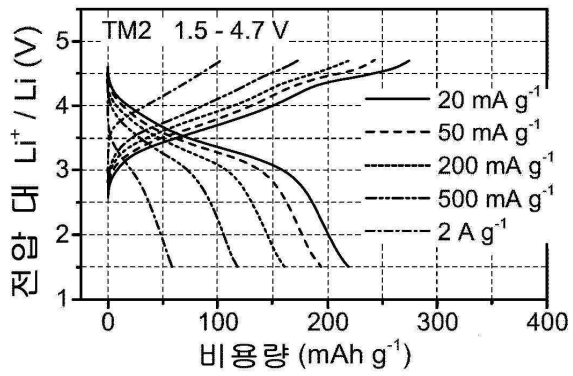
도면4b



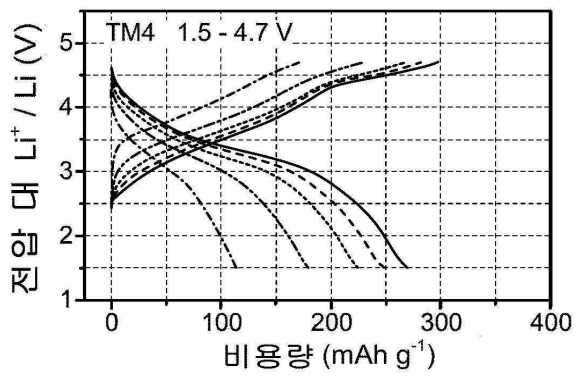
도면4c



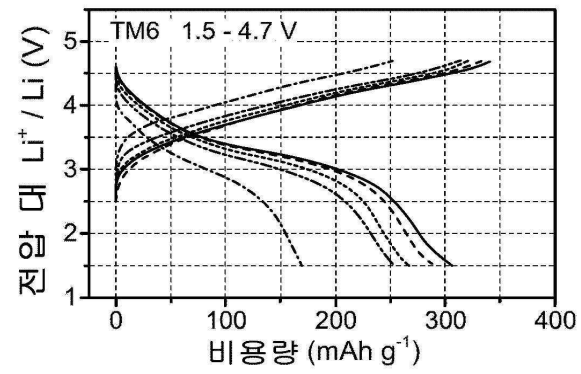
도면4d



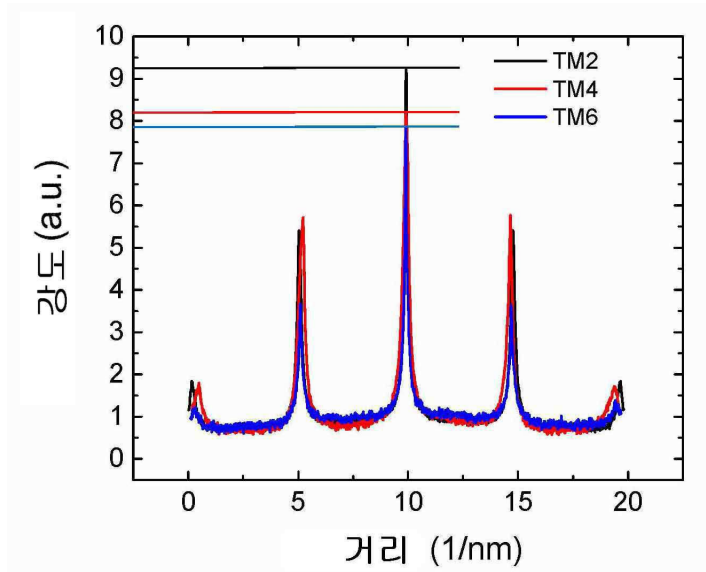
도면4e



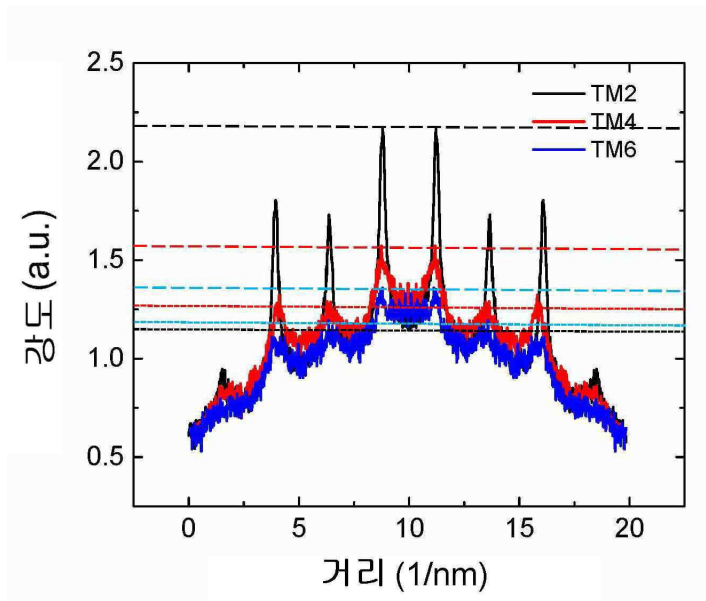
도면4f



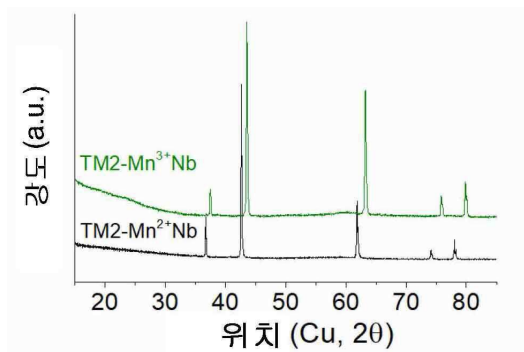
도면5a



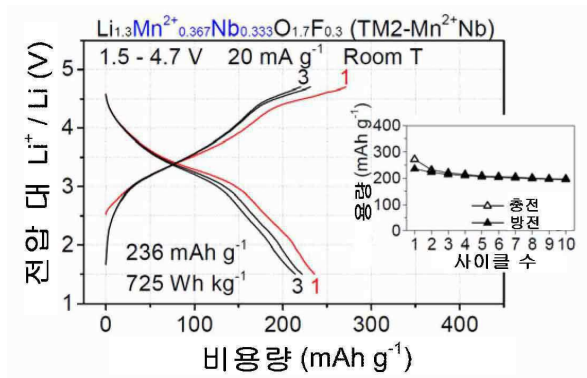
도면5b



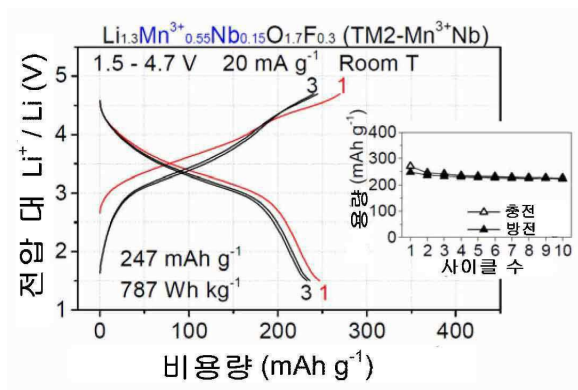
도면6a



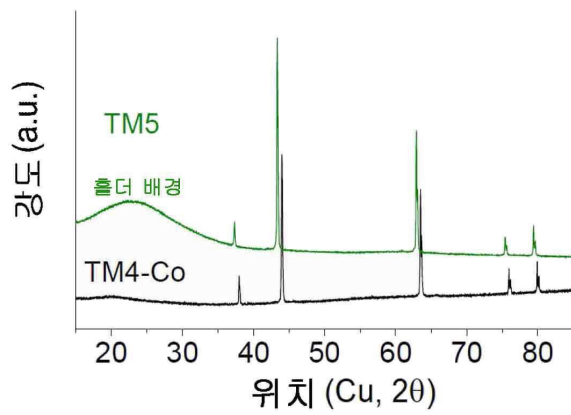
도면6b



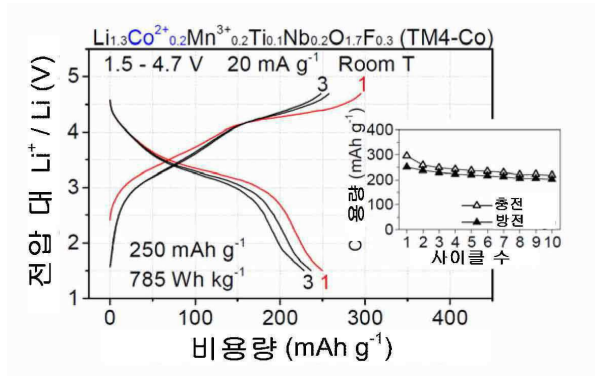
도면6c



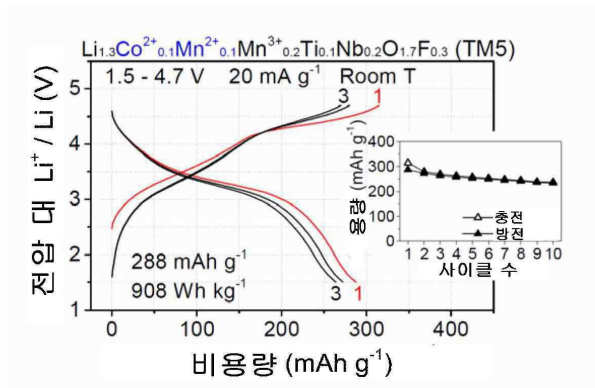
도면7a



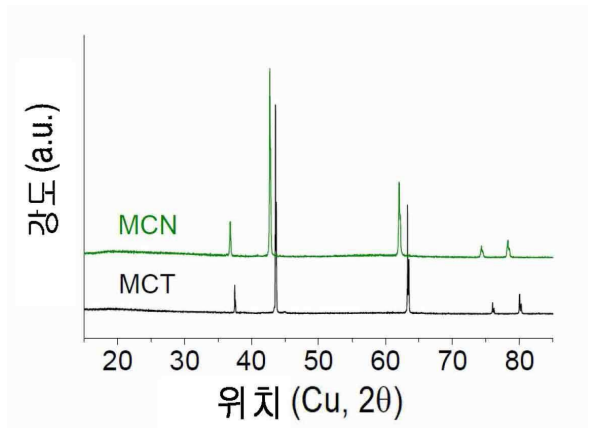
도면7b



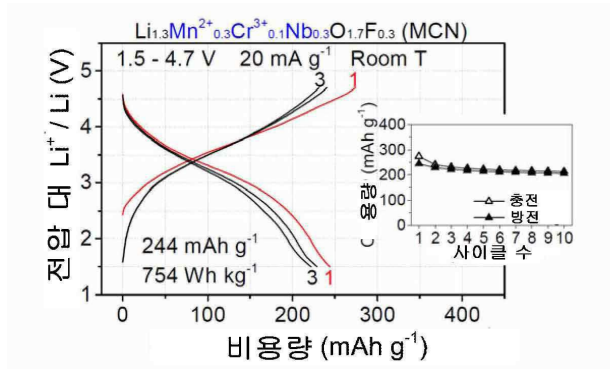
도면7c



도면8a



도면8b



도면8c

