



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0105638
(43) 공개일자 2022년07월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) C01G 33/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/485 (2013.01)
C01G 33/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7016654
(22) 출원일자(국제) 2020년10월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년05월18일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2020/052486
(87) 국제공개번호 WO 2021/074593
국제공개일자 2021년04월22일
(30) 우선권주장
1915151.3 2019년10월18일 영국(GB)
(뒷면에 계속)
- (71) 출원인
에키온 테크놀로지스 리미티드
영국 씨비22 3에프취 케임브리지 소스턴 웨스트
웨이 케임브리지 싸우쓰 9
- (72) 발명자
그롬브릿지 알렉산더 에스.
영국 씨비22 3에프취 케임브리지 소스턴 웨스트
웨이 케임브리지 싸우쓰 9
드 라 베호필리에호 장
영국 씨비22 3에프취 케임브리지 소스턴 웨스트
웨이 케임브리지 싸우쓰 9
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 발명의 명칭 리튬/나트륨 이온 전지 애노드 물질

(57) 요약

본 발명은 활성 전극 물질 및 활성 전극 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 물질은 리튬 이온 또는 나트륨 이온 전지의 활성 전극 재료로 주목되고 있다. 본 발명은 일반식 $[M][Nb]_y[O]_z$ 으로 표시되는 활성 전극 물질을 제공한다; 상기 활성 전극 물질은 산소 결핍된 것이고; 여기서 M은 Mg, Cr, W, Mo, Cu, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Sb, Y, La, Hf, Ta, Zn, In, 또는 Cd 중 하나로 구성되고; y는 $0.5 \leq y \leq 49$ 를 충족하고; z는 $4 \leq z \leq 124$ 를 충족한다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
C01P 2002/72 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

샌썬 수미트라

영국 썬비22 3에프취 케임브리지 소스턴 웨스트 웨
 이 케임브리지 싸우쓰 9

장 완웨이

영국 썬비22 3에프취 케임브리지 소스턴 웨스트 웨
 이 케임브리지 싸우쓰 9

후크 모릿츠 이.

영국 썬비22 3에프취 케임브리지 소스턴 웨스트 웨
 이 케임브리지 싸우쓰 9

(30) 우선권주장

2002487.3	2020년02월21일	영국(GB)
2008352.3	2020년06월03일	영국(GB)
2011681.0	2020년07월28일	영국(GB)
2013576.0	2020년08월28일	영국(GB)

명세서

청구범위

청구항 1

일반식 $[M][Nb]_y[O]_z$ 로 표시되는 활성 전극 물질로서,

상기 활성 전극 물질은 산소 결핍된 것이고;

M은 Mg, Cr, W, Mo, Cu, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Sb, Y, La, Hf, Ta, Zn, In, 또는 Cd 중 하나로 구성되고;

y는 $0.5 \leq y \leq 49$ 를 충족하고;

z는 $4 \leq z \leq 124$ 를 충족하는,

활성 전극 물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

z가 $z=(z'-z'\alpha)$ 로 정의되며, 여기서 α 는 $0 < \alpha \leq 0.05$ 를 충족하는, 활성 전극 물질.

청구항 3

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 있어서,

(i) M은 Mo, W, Al, Zn, Ga, Ge, Ta, Cr, Cu, K, Mg, Ni, 또는 Hf 중 하나로 구성되거나; 또는

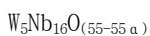
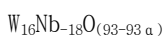
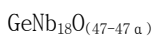
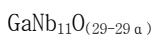
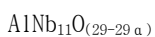
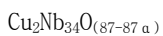
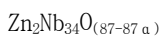
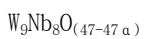
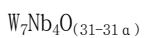
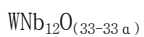
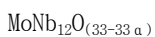
(ii) M은 Mo, W, Al, Zn, Ga 또는 Ge 중 하나로 구성되거나; 또는

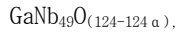
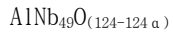
(iii) M은 Mo, W, Al 또는 Zn 중 하나로 구성되는, 활성 전극 물질.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 $[M]_x[Nb]_y[O]_{(z'-z'\alpha)}$ 로 표시되고, 하기로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인, 활성 전극 물질:



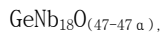
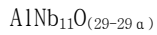
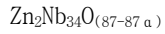
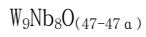
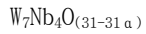
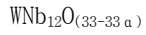
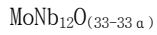


여기서 α 는 $0 < \alpha \leq 0.05$ 를 충족한다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 $[\text{M}]_x[\text{Nb}]_y[\text{O}]_{(z'-z'\alpha)}$ 로 표시되고, 하기로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인, 활성 전극 물질:

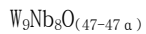
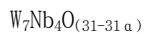
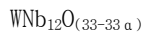
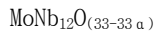


여기서 α 는 $0 < \alpha \leq 0.05$ 를 충족한다.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

일반식 $[\text{M}]_x[\text{Nb}]_y[\text{O}]_{(z'-z'\alpha)}$ 로 표시되고, 하기로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인, 활성 전극 물질:



여기서 α 는 $0 < \alpha \leq 0.05$ 를 충족한다.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 활성 전극 물질이 화학식 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{(33-33\alpha)}$ 를 가지며, 여기서 α 는 $0 \leq \alpha \leq 0.05$ 를 충족하는, 활성 전극 물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 활성 전극 물질이 화학식 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{(33-33\alpha)}$ 를 가지며, 여기서 α 는 $0 \leq \alpha \leq 0.05$ 를 충족하는, 활성 전극 물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 활성 전극 물질이 화학식 $W_5Nb_{16}O_{(55-55\alpha)}$ 를 가지며, 여기서 α 는 $0 \leq \alpha \leq 0.05$ 를 충족하는, 활성 전극 물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 활성 전극 물질이 화학식 $W_7Nb_4O_{(31-31\alpha)}$ 를 가지며, 여기서 α 는 $0 \leq \alpha \leq 0.05$ 를 충족하는, 활성 전극 물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 활성 전극 물질이 화학식 $Zn_2Nb_{34}O_{(87-87\alpha)}$ 를 가지며, 여기서 α 는 $0 \leq \alpha \leq 0.05$ 를 충족하는, 활성 전극 물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 활성 전극 물질이 화학식 $AlNb_{11}O_{(29-29\alpha)}$ 를 가지며, 여기서 α 는 $0 \leq \alpha \leq 0.05$ 를 충족하는, 활성 전극 물질.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 활성 전극 물질이 일반식 $[W][Nb]_y[O]_z$ 로 표시되고; 선택적으로 상기 활성 전극 물질은 $WNb_{12}O_{(33-33\alpha)}$, $W_7Nb_4O_{(31-31\alpha)}$, $W_9Nb_8O_{(47-47\alpha)}$, $W_{16}Nb_{18}O_{(93-93\alpha)}$, 및 $W_5Nb_{16}O_{(55-55\alpha)}$ 로부터 선택되고, 여기서 α 는 $0 < \alpha \leq 0.05$ 를 충족하는, 활성 전극 물질.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

X-선 회절에 의해 결정된 상기 활성 전극 물질의 결정 구조가 비변형된 형태의 상기 활성 전극 물질의 결정 구조에 상응하고, 상기 비변형된 형태는 식 $[M][Nb]_y[O]_z$ 으로 표시되고, 상기 비변형된 형태는 산소 결핍된 것이 아니고, 상기 비변형된 형태는 $M_2^I Nb_5 O_{13}$, $M_2^I Nb_{10.8} O_{30}$, $M_2^{II} Nb_2 O_6$, $M_2^{II} Nb_{34} O_{87}$, $M_2^{III} Nb_{11} O_{29}$, $M_2^{III} Nb_{49} O_{124}$, $M_2^{IV} Nb_{24} O_{62}$, $M_2^{IV} Nb_2 O_7$, $M_2^{IV} Nb_{10} O_{29}$, $M_2^{IV} Nb_{14} O_{39}$, $M_2^{IV} Nb_{14} O_{37}$, $M_2^{IV} Nb_6 O_{17}$, $M_2^{IV} Nb_{18} O_{47}$, $M_2^V Nb_9 O_{25}$, $M_2^V Nb_{18} O_{55}$, $M_2^V Nb_{17} O_{50}$, $M_2^{VI} Nb_{12} O_{33}$, $M_2^{VI} Nb_{26} O_{77}$, $M_2^{VI} Nb_{14} O_{44}$, $M_2^{VI} Nb_{16} O_{55}$, $M_2^{VI} Nb_{18} O_{69}$, $M_2^{VI} Nb_2 O_8$, $M_2^{VI} Nb_{16} O_{93}$, $M_2^{VI} Nb_{20} O_{115}$, $M_2^{VI} Nb_8 O_{47}$, $M_2^{VI} Nb_{54} O_{381}$, $M_2^{VI} Nb_{31} O_{143}$, $M_2^{VI} Nb_4 O_{31}$, $M_2^{VI} Nb_2 O_{50}$, $M_2^{VI} Nb_2 O_{14}$, 및 $M_2^{VI} Nb_{11} O_{63}$ 으로부터 선택되고, 여기서 숫자 I, II, III, IV, V, 및 VI는 M_2 의 산화 상태를 나타내는, 활성 전극 물질.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 물질의 적어도 일부가 Wadsley-Roth 결정 구조 및/또는 정방정계 텅스텐 브론즈 결정 구조를 갖거나, 또는 실질적으로 모든 활성 전극 물질이 Wadsley-Roth 결정 구조 및/또는 정방정계 텅스텐 브론즈 결정 구조를 갖는, 활성 전극 물질.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 활성 전극 물질이 복수의 1차 결정립을 포함하고, 상기 1차 결정립의 일부 또는 전부가 선택적으로 2차 입자로 응집되는 것인, 활성 전극 물질.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 1차 결정립의 평균 직경은 10 nm 내지 10 μm 인, 활성 전극 물질.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서,

상기 1차 결정립의 일부 또는 전부가 2차 입자로 응집되어 있고, 상기 2차 입자의 평균 직경이 1 μm 내지 30 μm 인, 활성 전극 물질.

청구항 19

제16항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 활성 전극 물질이 1차 결정립 및/또는 2차 입자의 표면에 형성된 탄소 코팅을 포함하는, 활성 전극 물질.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 탄소 코팅이, 상기 활성 전극 물질의 총 중량을 기준으로, 최대 5 w/w%의 양으로 존재하는, 활성 전극 물질.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 활성 전극 물질이 0.1-100 m^2/g , 또는 0.5-50 m^2/g , 또는 1-20 m^2/g 범위의 BET 표면적을 갖는, 활성 전극 물질.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

X-선 회절 분석에 의해 결정된, 상기 활성 전극 물질의 결정 구조가 하기 중 하나 이상의 결정 구조에 상응하는 것인, 활성 전극 물질:

(i) $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$

$\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$

$\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$

$\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$

$\text{Cu}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$

$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$

$\text{GaNb}_{11}\text{O}_{29}$

$\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$

$\text{W}_{16}\text{Nb}_{18}\text{O}_{93}$

$W_5Nb_{-16}O_{55}$

$AlNb_{49}O_{124}$

$GaNb_{49}O_{124}$; 또는

(ii) $MoNb_{12}O_{33}$

$WNb_{12}O_{33}$

$W_4Nb_7O_{31}$

$W_9Nb_8O_{47}$

$Zn_2Nb_{34}O_{87}$

$AlNb_{11}O_{29}$

$GeNb_{18}O_{47}$; 또는

(iii) $MoNb_{12}O_{33}$

$WNb_{12}O_{33}$

$W_7Nb_4O_{31}$

$W_9Nb_8O_{47}$.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

Li 및/또는 Na를 추가로 포함하는, 활성 전극 물질.

청구항 24

애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 배치된 전해질을 포함하는 전기화학 디바이스로서, 상기 애노드는 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 전극 활성 물질을 포함하는, 전기화학 디바이스.

청구항 25

(i) 리튬 이온 전지의 충전 및 방전을 위한 리튬 이온 전지; 또는 (ii) 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전을 위한 나트륨 이온 전지에서, 캐소드 및 전해질과 함께 애노드에서, 애노드 활성 물질로서 또는 애노드 활성 물질의 성분으로서, 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 전극 활성 물질의 용도.

청구항 26

애노드 활성 물질로서 또는 애노드 활성 물질 중에서 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 전극 활성 물질의 처리 방법으로서,

(i) 리튬 이온 전지의 경우, 상기 방법은 리튬 이온을 상기 애노드 활성 물질 내로 확산시키는 단계를 포함하고; 또는 (ii) 나트륨 이온 전지의 경우, 상기 방법은 나트륨 이온을 상기 애노드 활성 물질 내로 확산시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 27

제1항 내지 제23 항 중 어느 한 항에 따른 활성 전극 물질을 제조하는 방법으로서, 상기 방법은,

하나 이상의 전구체 물질을 제공하는 단계;

상기 전구체 물질을 혼합하여 전구체 물질 혼합물을 형성하는 단계; 및

400℃ 내지 1350℃의 온도 범위에서 상기 전구체 물질 혼합물을 열처리하여 상기 활성 전극 물질을 형성하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 하나 이상의 전구체 물질이 M의 공급원 및 Nb의 공급원을 포함하는 것인, 활성 전극 물질의 제조 방법.

청구항 29

제27항 또는 제28항에 있어서,

상기 전구체 물질이 하나 이상의 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 염 또는 옥살레이트를 포함하는 것인, 활성 전극 물질의 제조 방법.

청구항 30

제27항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 전구체 물질이 미립자 물질이고, 선택적으로 직경이 < 20 μm 인 평균 입자 크기를 갖는 것인, 방법.

청구항 31

제27항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 물질을 혼합하여 전구체 물질 혼합물을 형성하는 단계가 건식 또는 습식 유성 볼 밀링, 물링 볼 밀링, 고전단 밀링, 에어 제트 밀링, 및/또는 충돌 밀링으로부터 선택된 방법에 의해 수행되는 것인, 방법.

청구항 32

제27항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계가 1 내지 14시간의 시간 동안 수행되는 것인, 방법.

청구항 33

제27항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계가 기체 분위기에서 수행되고, 기체는 공기, N_2 , Ar, He, CO_2 , CO, O_2 , H_2 , 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 방법.

청구항 34

제27항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법이,

(i) 상기 활성 전극 물질을 열처리하는 단계;

(ii) 상기 활성 전극 물질을 탄소 공급원과 혼합하고, 그리고, 선택적으로, 상기 혼합물을 추가로 가열하여, 상기 활성 전극 물질 상에 탄소 코팅을 형성하는 단계;

(iii) 상기 활성 전극 물질을 분무 건조하는 단계; 및/또는

(iv) 상기 활성 전극 물질을 밀링하여 상기 활성 전극 물질 입자 크기를 변경하는 단계

로부터 선택된 하나 이상의 후처리 단계를 포함하는, 방법.

청구항 35

제27항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법이 불활성 또는 환원 기체 분위기에서 상기 활성 전극 물질을 열처리하는 후처리 단계를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극 활성 물질 및 전극 활성 물질의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 물질은, 예를 들어, 리튬 이온 또는 나트륨 이온 전지의 전극 활성 물질로 주목되고 있다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온(Li-ion) 전지는 일반적으로 사용되는 충전식 전지 유형으로, 세계 시장은 2018년에 400억 달러로 추산되며 2030년에는 2,000억 달러로 성장할 것으로 예상된다. 이 거대 시장은, 운송 및 유틸리티-규모 에너지 저장에서 소비자 전자제품 및 전동 공구에 이르는, 다양한 애플리케이션으로 나뉜다. 따라서, 재충전가능한 (2차) 리튬 이온 전지는 현재 기술의 산업적 요구에 부응하기 위해 성능을 향상시키기 위한 집중적인 연구와 개발이 진행되고 있다[Goodenough and Park(2013)]. 특히, 리튬 이온 전지는 기술 성능에서 환경 영향에 이르기까지 다양한 요구 사항이 있는 전기 자동차에 선택되는 기술로, 친환경 자동차 산업을 위한 실행가능한 경로를 제공한다.

[0003] 일반적인 리튬 이온 전지는 직렬 또는 병렬로 연결된 여러 개의 전지로 구성된다. 각 개별 전지는 일반적으로 애노드(음의 극성 전극)와 캐소드(양의 극성 전극)로 구성되며, 다공성의 전기 절연막(분리막이라고 함)으로 분리되어, 리튬 이온 수송을 가능하게 하는 액체(전해질이라고 함)에 잠겨 있다.

[0004] 대부분의 시스템에서, 전극은 전기화학적 활성 물질 - 이것은 리튬 이온과 화학적으로 반응하여 이들을 제어된 방식으로 가역적으로 저장 및 방출할 수 있음을 의미함 - 으로 구성되며, 필요한 경우 전기 전도성 첨가제(예컨대, 탄소)와 폴리머 바인더와 혼합된다. 이러한 성분의 슬러리는 집전체(일반적으로 구리 또는 알루미늄의 얇은 호일)에 박막으로 코팅되어, 건조 시 전극을 형성한다.

[0005] 알려진 리튬 이온 전지 기술에서, 전지 충전 시 흑연 애노드의 불량한 속도 성능은 고전력 전자제품, 자동차 및 산업 분야에서의 애플리케이션에 심각한 장애물이다. 최근에 제안된 다양한 잠재적 대안 중에서, Si, Si 합금, 리튬 티타네이트(LTO), 산화나트륨 기반 물질은 고전력 애플리케이션에서 선택되는 활성 물질로 흑연을 대체할 주요 경쟁제이다.

[0006] 전지 충전율은 일반적으로 "C-속도(rate)"로 표시된다. 1C 충전율은 전지가 1시간 안에 완전히 충전될 수 있는 충전 전류를 의미하고, 10C 충전은 전지가 1/10시간(6분)에 완전히 충전되는 것을 의미한다.

[0007] 흑연 애노드에 의존하는 전지는 충전 속도 측면에서 근본적으로 한계가 있다. 공칭 조건에서 리튬 이온은 충전 시 애노드 활성 물질에 삽입된다. 충전 속도가 증가할 때, 전형적인 흑연 전압 프로파일은 과전위가 애노드의 전위를 Li/Li+에 대해 < 0V가 되도록 하는 높은 위험이 있으며, 이는 리튬 수지상 전기도금(lithium dendrite electroplating)이라고 하는 현상을 초래하여, 리튬 이온 대신 리튬 금속이 흑연 전극의 표면에 증착된다. 이것은 활성 리튬의 비가역적 손실로 이어지며 이에 따라 전지의 급속한 용량 퇴화를 초래한다. 일부 경우에는 이러한 수지상 침전물이 전지 분리막을 관통하여 전지의 단락을 유발할 정도로 큰 크기로 성장할 수 있다. 이것은 화재나 폭발로 이어지는 전지의 치명적인 고장을 촉발할 수 있다. 따라서, 흑연 애노드를 갖는 가장 빠르게 충전되는 전지는 충전 속도가 5-7C로 제한되지만, 종종 더 적다. 그럼에도 불구하고, 흑연 애노드는 2018년 리튬 이온 전지 시장의 90% 이상을 차지했다.

[0008] Si 및 Si 합금은 비용량이 크지만 높은 속도로 충전 및 방전할 때 수명이 짧고, 낮은 속도(예를 들어, 0.5C)에서 더 높은 속도(예를 들어, 5C)로 속도를 높일 때 용량 유지가 불량하다. 이는 입자 내 리튬 이온의 제한된 확산 속도로 인해 충전 시 활성 물질 입자의 불균일한 리튬화 때문이다. 활성 물질 입자의 코어(일반적으로 1-20 μm 구체)는 리튬 이온이 입자 표면으로부터 확산되어야 하므로 급속 충전 시 리튬화될 시간이 없을 수 있으며, 따라서 충전 속도를 증가시킬 때 용량 유지가 불량하다. 더욱이, Si 및 Si 합금 활성 물질은 리튬화 시 부피 기준으로 최대 400%까지 물리적으로 팽창한다. 따라서 불균일한 입자 리튬화는 입자 내에서 내부 기계적 응력을 유발하여 입자의 분해 및 전극 분쇄로 이어질 수 있으므로, 급속 충전 시 전극의 불량한 사이클 수명을 야기한다.

다.

- [0009] 리튬 티타네이트(LTO) 애노드는 높은 전위(1.6V 대 Li/Li+)로 인해 높은 충전 속도에서 수지상 전기도금을 겪지 않으며, 리튬화 시 부피 팽창을 겪지 않아 우수한 사이클 수명을 갖는다. LTO 전지는 일반적으로 이러한 두 가지 이유로 고 안전성 전지로 간주된다. 그러나, LTO는 상대적으로 불량한 전자 및 이온 전도체이며, 비표면적을 증가시키기 위해 물질을 나노사이즈화하고, 전자 전도도를 증가시키기 위해 탄소-코팅하지 않는 한, 높은 속도에서 용량 유지가 제한된다. 이 입자-수준 물질 공학은 물질 입자 비용을 증가시키고, 활성 물질 LTO 분말의 탭-밀도(tapped-density)를 감소시킨다. 이는 저 밀도 전극과 더 높은 분율의 전기화학적으로 비활성인 물질(예를 들어, 바인더, 탄소 첨가제)을 야기하기 때문에 중요하다.
- [0010] 애노드 성능의 주요 척도는 체적 용량(mAh/cm³), 즉 애노드의 단위 체적당 저장할 수 있는 전하(즉, 리튬 이온)의 양이다. 이것은 체적 기준(Wh/L)으로 전체 전지 에너지 밀도를 결정하는 중요한 요소이다. 체적 용량은 전극 밀도, 활성 물질 비용량, 및 전극의 활성 물질 비율의 곱으로 추산할 수 있다. LTO 애노드는 일반적으로 상대적으로 낮은 비용량(흑연의 경우 c. 330 mAh/g와 비교하여, c. 170 mAh/g)을 가지며, 이는 위에서 설명한 낮은 전극 밀도(일반적으로 1.9 g/cm³) 및 낮은 활성 물질 분율(<87%)과 조합되어, 매우 낮은 체적 용량(<300 mAh/cm³)과 그에 따라 낮은 전지 에너지 밀도와 높은 \$/kWh 비용을 야기한다. 결과적으로, LTO 전지/전지는, 이들의 긴 사이클 수명, 고속-충전 용량, 및 높은 안전성에도 불구하고, 일반적으로 특정 틈새 애플리케이션으로 제한된다.
- [0011] 혼합 니오븀 산화물(MNO)은 1980년대 학술 문헌[Cava et al. (1983); Cava et al. (1984)]에서 잠재적인 전지 물질로 처음 확인되었으나, 이들의 속도 성능과 부합하는 상업적으로 이용가능한 캐소드가 없기 때문에 당시에는 제한된 관심을 유발하였다.
- [0012] MNO 애노드에 대한 관심은, TiNb₂O₇ 애노드와 상업적으로 이용가능한 LNMNO 캐소드를 조합한 실용적인 전지가 속도 성능, 사이클 수명, 및 에너지 밀도 측면에서 유망한 성능을 나타냄을 입증함으로써 2010년대 초에 되살아났다[Goodenough and Park(2013)]. TiNb₂O₇과 같은 선택된 MNO 애노드는 Li/Li+에 비해 높은 작동 전위(1.6V) 및 낮은 부피 팽창(<5%)의 측면에서 LTO와 유사한 특성을 제공하여, 안전한 고속 충전 및 긴 사이클 수명(>10,000 사이클)을 야기한다. MNO 애노드의 주요 이점은 LTO보다 유의하게 더 높은 비용량을 달성할 수 있다는 것이며(예를 들어, TiNb₂O₇의 경우 c. 300mAh/g), 이는 전지 에너지 밀도를 향상시킨다. 그러나, 전자 전도도는 TiNb₂O₇과 같은 MNO 물질에서 일반적으로 너무 낮아 입자 공학 및 탄소 코팅 없이는 고속 충전 속도를 유지하지 못하기 때문에, LTO와 유사한 한계가 있다.
- [0013] 다른 한편으로는, 일반적으로 소위 "Wadsley-Roth" 또는 "브론즈(bronze)" 결정 구조를 갖는, 1980년대에 연구된 전지인, Nb₂O₅와 같은 다른 MNO는 극도로 빠른 리튬 이온 확산 속도 10⁻¹⁴-10⁻¹⁰ cm² s⁻¹(LTO는 일반적으로 10⁻¹⁷ cm² s⁻¹임)를 제공할 수 있음이 최근 밝혀졌다[Griffith et al. (2016)]. 이는 잠재적으로 전극 밀도(즉, >2.5g/cm³)를 개선시킬 수 있고, 따라서 체적 용량(>600 mAh/cm³) 및 전지 에너지 밀도를 개선할 수 있다. 그러나, 낮은 전자 전도도, "미세물질(micromaterial)"(크기가 1-10 μm 정도인 결정)에 따른 수명 문제, 및 "경사(sloping)" 리튬화 전압 프로파일과 같은, 몇 가지 문제가 이러한 물질의 상업적 배치를 제한한다. 리튬화 전압 프로파일은 애노드 전위의 모양 대 애노드에 삽입된 리튬의 양을 지칭한다. LTO 및 TiNb₂O₇은 "평평한(flat)" 전압 프로파일을 갖는 반면 Nb₂O₅와 같은 물질은 일반적으로 "경사" 전압 프로파일을 갖는다. 너무 경사진 전압 프로파일은 전압 창을 크게 만들어 상용 전지에서 전체 전지 밸런싱을 어렵게 만든다.
- [0014] 특히 TiNb₂O₇은 고전력 전지 기술에서의 애플리케이션에 대한 추가 제한이 있다. 다른 MNO(예를 들어, Nb₁₂MoO₃₃ = 4.0x10⁻¹⁴ cm² s⁻¹)[Zhu 2019]에 비해 리튬 이온 확산 속도(8.0x10⁻¹⁶ cm² s⁻¹)가 제한되어 있어, 고전력에서 성능이 제한된다. 특히 이것은 고전력용 MNO 사용의 주요 이점인 유사용량(pseudocapacitive) 전하 저장 메커니즘의 활용을 제한한다[Yang 2017].
- [0015] US9515319B2는 TiNb₂O₇에 대해 논의하고 이 물질의 변형을 고려하지만 예시하지는 못하고 있다. 그러나 이 개시에 사용된 공급원료 및 방법은 고가이며(1500 °C에서 최대 50시간까지 퍼니스 처리), 생산된 물질은 낮은 초기 쿨롱 효율(84.7%, 86.5%)을 나타낸다. US2015/0270543A1 및 KR20150131800A는 TiNb₂O₇의 변형을 개시하고 있다.
- [0016] US2019/0288283A1은 리튬 니오븀 복합산화물을 개시하고 있으며, 여기서 필수적 특징으로서 니오븀의 일부는 Fe, Mg, Al, Cu, Mn, Co, Ni, Zn, Sn, Ti, Ta, V, 및 Mo으로부터 선택된 적어도 하나의 원소로 치환되어야 한

다.

[0017] 본 발명은 상기 고려사항에 비추어 고안된 것이다.

발명의 내용

[0018] 본 발명자들은 선행 기술에 의해 제시된 명백한 과제들에도 불구하고, 위에서 논의된 종래 물질에 의해 제시된 문제의 일부 또는 전부를 극복하는 활성 전극 물질을 제공하는 것이 가능하다는 것을 깨달았다.

[0019] 따라서, 제1 양태에서, 본 발명은 일반식 $[M1]_x[M2]_{(1-x)}[Nb]_y[O]_z$ 로 표시되는 활성 전극 물질을 제공하며, 여기서:

[0020] M1과 M2는 다르고;

[0021] M1은 Ti, Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Cu, Fe, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Te, Se, Si, Sb, Y, La, Hf, Ta, Re, Zn, In, 또는 Cd 중 하나 이상을 나타내고;

[0022] M2는 Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Cu, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Sb, Y, La, Hf, Ta, Zn, In, 또는 Cd 중 하나 이상을 나타내고; 여기서

[0023] x 는 $0 < x < 0.5$ 를 충족하고;

[0024] y 는 $0.5 \leq y \leq 49$ 를 충족하고;

[0025] z 는 $4 \leq z \leq 124$ 를 충족한다.

[0026] M1과 M2가 다른 물질은 혼합된 양이온 활성 물질, 또는 복합 산화물 활성 물질이라고도 지칭될 수 있다. 이들 용어는 본 개시에서 상기 기재된 바와 같은 일반식의 물질을 지칭하기 위해 상호교환가능하게 사용된다. 이러한 물질은 비-혼합된 양이온 활성 물질(예를 들어, 일반식 $[M]_x[Nb]_y[O]_z$ 를 갖는 물질, 여기서 M은 단일 이온을 나타냄)과 비교하여 개선된 전기화학적 특성을 제공할 수 있다.

[0027] 특히, 실시예에 의해 나타난 바와 같이, 본 발명자들은 혼합된 양이온 구조를 형성하기 위해 비-Nb 양이온을 대체함으로써 결정 구조에서 엔트로피가 증가할 수 있고, 경미한(minor) 결함 도입을 통해 Li 이온 확산에 대한 전위 에너지 장벽을 감소시킬 수 있음을 발견하였다. 비변형된 결정 구조와 동일한 전체 산화 상태를 유지하는 혼합된 양이온 구조를 생성함에 의한 변형은 이온 반경을 변경하여 잠재적인 개선을 보여주며, 이는 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있는 결정 파라미터 및 리튬 이온 공동에 경미한 변화를 일으킬 수 있다. 예를 들어, 더 큰 이온 반경의 양이온으로 대체함으로써, 단위 전지는 비변형된 구조에 비해 확장될 수 있으며, 이는 더 높은 Li 이온 확산 속도를 초래할 수 있다. 증가된 산화 상태를 초래하는 혼합된 양이온 구조를 생성함에 의한 변형은, 전기 전도성을 돕기 위해 구조에 추가 전자 정공의 도입과 컴파운딩되며, 변경된 이온 반경에 따른 유사한 잠재적 이점이 나타난다. 감소된 산화 상태를 초래하는 혼합된 양이온 구조를 생성함에 의한 변형은, 전기 전도성을 돕기 위해 구조에 산소 결손 및 추가 전자의 도입과 컴파운딩되며, 변경된 이온 반경에 따른 유사한 잠재적 이점이 나타난다. 불활성 또는 환원 조건에서 고온 처리에서 산소 결핍을 유도함에 의한 변형은 훨씬 개선된 전기 전도도의 감소된 구조를 제공한다. 혼합된 양이온 구조와 유도된 산소 결핍의 조합은 여러 유익한 효과를 허용한다.

[0028] 위에서 설명한 바와 같이, M1은 Ti, Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Cu, Fe, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Te, Se, Si, Sb, Y, La, Hf, Ta, Re, Zn, In, 또는 Cd 중 하나 이상을 나타낸다. M2는 Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Cu, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Sb, Y, La, Hf, Ta, Zn, In, 또는 Cd 중 하나 이상을 나타낸다. '하나 이상을 나타냄(represents one or more of)'은 M1 또는 M2가 각각의 목록에서 둘 이상의 요소를 각각 나타낼 수 있음을 의도한 것이다. 이러한 물질의 예는 $Ti_{0.05}W_{0.25}Mo_{0.70}Nb_{12}O_{33}$ 이다. 여기서, M1은 $Ti_{x'}W_{x''}$ (여기서, $x' + x'' = x$)이고, M2는 Mo, $x=0.3$, $y=12$, $z=33$ 을 나타낸다. 이러한 물질의 다른 예는 $Ti_{0.05}Zr_{0.05}W_{0.25}Mo_{0.65}Nb_{12}O_{33}$ 이다. 여기서, M1은 $Ti_{x'}Zr_{x''}W_{x'''}$ (여기서 $x' + x'' + x''' = x$)이고, M2는 Mo, $x=0.35$, $y=12$, $z=33$ 을 나타낸다.

[0029] 선택적으로 M1은 K, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Sb 중 하나 이상을 나타낸다. M1은 Ti, Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Cu, Ga, Ge, K, Ni, Al, Hf, Ta, 또는 Zn 중 하나 이상을 나타낸다. 바람직하게는, M1은 Ti, Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Ga, Ge, Al, 또는 Zn 중 하나 이상

을 나타낸다.

- [0030] M2는 Ti를 나타내지 않는다. 다시 말해서, 바람직하게는, Ti는 활성 전극 물질에서 주요 비-Nb 양이온이 아니다. M1이 Ti 단독을 나타내는 경우, 바람직하게는 x는 0.05 이하이다. M1이 Ti를 포함하는 하나 이상의 양이온을 나타내는 경우, 바람직하게는 비-Nb 양이온의 총량에 대한 Ti의 양은 0.05:1 이하이다.
- [0031] 선택적으로 M2는 Mo, W, V, Zr, Al, Zn, Ga, Ge, Ta, Cr, Cu, K, Mg, Ni, 또는 Hf 중 하나 이상에서 선택되고, M2는 Mo, W, V, Zr, Al, Zn, Ga, 또는 Ge 중 하나 이상에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, M2는 Mo, W, V, 또는 Zr 중 하나 이상에서 선택된다. 본 발명자들은 M2가 이들 원소 중 하나로부터 선택될 때, 활성 전극 물질이 개선된 전기화학적 특성을 가질 수 있음을 발견하였다. M2는 단일 요소로 구성될 수 있다.
- [0032] x가 $0 < x < 0.5$ 를 충족함에 따라, M2는 활성 전극 물질의 주요 비-Nb 양이온이다. 바람직하게는 x는 $0.01 \leq x \leq 0.4$ 를 충족하고, 보다 바람직하게는 x는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 를 충족하며, 예를 들어, x는 약 0.05일 수 있다.
- [0033] 정의된 범위 내의 y 및 z의 정확한 값은 전하 균형, 또는 실질적으로 전하 균형 결정 구조를 제공하도록 선택될 수 있다. 추가적으로 또는 대안적으로, 정의된 범위 내의 y 및 z의 정밀한 값은 열역학적으로 안정하거나, 또는 열역학적으로 준안정한 결정 구조를 제공하도록 선택될 수 있다.
- [0034] 일부 경우에, z는 $z=(z'-z'a)$ 형식으로 정의될 수 있고, 여기서 a는 1보다 작은 정수가 아닌 값이고, 예를 들어, a는 $0 \leq a \leq 0.05$ 를 충족하는 경우, a는 0보다 클 수 있으며, 즉, a는 $0 < a \leq 0.05$ 를 충족할 수 있다. a가 0보다 크면, 활성 전극 물질은 산소 결핍 물질, 즉 물질은 산소 결손(vacancies)을 갖는다. 이러한 물질은 정밀한 전하 균형을 갖지 않지만, 위에 표시된 대로 "실질적으로 전하 균형을 이룬" 것으로 간주된다. 대안적으로, a는 0과 같을 수 있으며, 이 경우 물질은 산소 결핍 물질이 아니다.
- [0035] a가 0.05일 때, 산소 결손의 수는 결정 구조의 전체 산소의 5%에 해당한다. 일부 실시형태에서, a는 0.001 초과(0.1% 산소 결손), 0.002 초과(0.2% 산소 결손), 0.005 초과(0.5% 산소 결손), 또는 0.01 초과(1% 산소 결손)일 수 있다. 일부 실시형태에서, a는 0.04 미만(4% 산소 결손), 0.03 미만(3% 산소 결손), 0.02 미만(2% 산소 결손), 또는 0.1 미만(1% 산소 결손)일 수 있다. 예를 들어, a는 $0.001 \leq a \leq 0.05$ 를 충족할 수 있다. 물질이 산소 결핍일 때, 물질의 전기화학적 특성이 개선될 수 있다. 예를 들어, 저항 측정은 동등한 비-산소 결핍 물질과 비교하여 개선된 전도도를 나타낼 수 있다. 이해되는 바와 같이, 여기에 표현된 백분율 값은 원자 백분율로 표시된다.
- [0036] 물질의 산소 결핍(예를 들어, 산소 결핍의 백분율로 표시)은, 예를 들어, 산소가 풍부한 대기에서 열중량 분석(TGA)에 의해, 산소 결손에 산소의 재-도입(re-inclusion)으로 인해 시간이 지남에 따라 샘플 질량이 어떻게 변하는지 측정함으로써 측정될 수 있다. 대안적으로 또는 추가로, 산소 결핍은 동일한 물질의 비-산소 결핍 샘플에 대한 물질의 색상을 평가함으로써 정성적으로 측정될 수 있다. 예를 들어, 비-산소 결핍 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ 은 흰색, 회백색 또는 노란색을 띤다. 산소-결핍 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ 은 보라색을 띤다. $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ 의 산소 결핍 결정 생성 시 백색/회백색/황색에서 자주색으로의 색상 변화가 관찰될 수 있다.
- [0037] M1은 M2와 같거나 낮은 산화 상태를 가질 수 있다. 바람직하게는, M1은 M2보다 낮은 산화 상태를 갖는다. 하나 이상의 원소가 M1 및/또는 M2로 존재할 때 산화 상태는 전체로서 M1 및/또는 M2를 지칭하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들어, M1의 25 원자%가 Ti이고 M1의 75 원자%가 W인 경우 M1의 산화 상태는 $0.25 \times 4(\text{Ti의 기여}) + 0.75 \times 6(\text{W의 기여})$ 이다.
- [0038] 유리하게는, M1이 M2보다 낮은 산화 상태를 가질 때, 이것은 산소 결손의 형성, 즉 산소 결핍 활성 전극 물질을 형성함으로써 보상된다. 산소 결손의 존재는 실시예에 의해 입증된 바와 같이 활성 전극 물질의 전도도를 개선하고 추가 이점을 제공하는 것으로 믿어진다. 선택적으로, M1은 4+ 산화 상태를 갖는 적어도 하나의 양이온을 포함하고 M2는 6+ 산화 상태를 갖는 적어도 하나의 양이온을 포함한다. 선택적으로, M1은 4+의 산화 상태를 갖고 M2는 6+의 산화 상태를 갖는다. M1은 바람직하게는 M2와 상이한 이온 반경, 가장 바람직하게는 더 큰 이온 반경을 갖는다. 이로 인해 단위 전지 크기가 변경되고 결정 구조에서 국부적인 왜곡이 발생한다. 이것은 공동(cavity) 크기를 변경하고 가역적 리튬화에 대한 에너지 장벽을 감소시켜 Li 이온 사이트 가용성을 변경함으로써 비용량 및 쿨롱 효율과 같은 전기화학적 특성을 개선하는 것으로 믿어진다. 이온 반경은 이온이 활성 전극 물질의 결정 구조에서 채택할 것으로 예상되는 배위 및 원자가에서의 Shannon 이온 반경(R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 1976, 751-76에서 입수가 가능함)일 수 있다.
- [0039] 활성 전극 물질은 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택된 물질일 수 있다:

[0040]	(i) $M_{1-x}Mo_{(1-x)}Nb_{12}O_{(33-33\ a)}$
[0041]	$M_{1-x}W_{(1-x)}Nb_{12}O_{(33-33\ a)}$
[0042]	$M_{1-x}V_{(1-x)}Nb_9O_{(25-25\ a)}$
[0043]	$M_{1-x}Zr_{(1-x)}Nb_{24}O_{(62-62\ a)}$
[0044]	$M_{1-x}W_{(1-x)}Nb_{0.57}O_{(4.43-4.43\ a)}$
[0045]	$M_{1-x}W_{(1-x)}Nb_{0.89}O_{(5.22-5.22\ a)}$
[0046]	$M_{1-x}Zn_{(1-x)}Nb_{17}O_{(43.5-43.5\ a)}$
[0047]	$M_{1-x}Cu_{(1-x)}Nb_{17}O_{(43.5-43.5\ a)}$
[0048]	$M_{1-x}Al_{(1-x)}Nb_{11}O_{(29-29\ a)}$
[0049]	$M_{1-x}Ga_{(1-x)}Nb_{11}O_{(29-29\ a)}$
[0050]	$M_{1-x}Ge_{(1-x)}Nb_{18}O_{(47-47\ a)}$
[0051]	$M_{1-x}W_{(1-x)}Nb_{-1.125}O_{(5.81-5.81\ a)}$
[0052]	$M_{1-x}W_{(1-x)}Nb_{-3.2}O_{(11-11\ a)}$
[0053]	$M_{1-x}Al_{(1-x)}Nb_{49}O_{(124-124\ a)}$
[0054]	$M_{1-x}Ga_{(1-x)}Nb_{49}O_{(124-124\ a)}$; 또는
[0055]	(i i) $M_{1-x}Mo_{(1-x)}Nb_{12}O_{(33-33\ a)}$
[0056]	$M_{1-x}W_{(1-x)}Nb_{12}O_{(33-33\ a)}$
[0057]	$M_{1-x}V_{(1-x)}Nb_9O_{(25-25\ a)}$
[0058]	$M_{1-x}Zr_{(1-x)}Nb_{24}O_{(62-62\ a)}$
[0059]	$M_{1-x}W_{(1-x)}Nb_{0.57}O_{(4.43-4.43\ a)}$
[0060]	$M_{1-x}W_{(1-x)}Nb_{0.89}O_{(5.22-5.22\ a)}$
[0061]	$M_{1-x}Zn_{(1-x)}Nb_{17}O_{(43.5-43.5\ a)}$
[0062]	$M_{1-x}Al_{(1-x)}Nb_{11}O_{(29-29\ a)}$
[0063]	$M_{1-x}Ge_{(1-x)}Nb_{18}O_{(47-47\ a)}$; 또는 바람직하게는
[0064]	(i i i) $M_{1-x}Mo_{(1-x)}Nb_{12}O_{(33-33\ a)}$
[0065]	$M_{1-x}W_{(1-x)}Nb_{12}O_{(33-33\ a)}$
[0066]	$M_{1-x}V_{(1-x)}Nb_9O_{(25-25\ a)}$
[0067]	$M_{1-x}Zr_{(1-x)}Nb_{24}O_{(62-62\ a)}$
[0068]	$M_{1-x}W_{(1-x)}Nb_{0.57}O_{(4.43-4.43\ a)}$
[0069]	$M_{1-x}W_{(1-x)}Nb_{0.89}O_{(5.22-5.22\ a)}$,

- [0070] 여기서 M1은 Ti, Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Cu, Fe, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Te, Se, Si, Sb, Y, La, Hf, Ta, Re, Zn, In, 또는 Cd 중 하나 이상을 나타내고; x 는 $0 < x < 0.5$ 를 충족하고; a 는 $0 \leq a \leq 0.05$ 를 충족한다.
- [0071] 특히 바람직한 양태에서, 활성 전극 물질은 $M_1xMo_{(1-x)}Nb_{12}O_{(33-33a)}$ 이다. 또 다른 특히 바람직한 양태에서, 활성 전극 물질은 $M_1xW_{(1-x)}Nb_{0.57}O_{(4.43-4.43a)}$ 이다. 또 다른 특히 바람직한 양태에서, 활성 전극 물질은 $M_1xZn_{(1-x)}Nb_{17}O_{(43.5-43.5a)}$ 이다. 또 다른 특히 바람직한 양태에서, 활성 전극 물질은 $M_1xAl_{(1-x)}Nb_{11}O_{(29-29a)}$ 다. 실시예는 이들 물질이 활성 전극 물질로서 사용하기에 특히 유리한 특성을 갖는다는 것을 보여준다.
- [0072] 그룹 (i), (ii), 및 (iii) 및 특히 바람직한 양태에서 상기 물질은 M2의 절반 미만을 다른 원소 M1로 치환함으로써 혼합된 양이온 활성 물질로 변형된 특정 비혼합된 양이온 활성 물질(즉, $x = 0$ 임)을 나타낸다. 선택적으로, 이러한 물질에서, M2는 또한 결정 구조의 비-Nb 사이트에서 Nb로 치환될 수 있다. 즉, M1은 Ti, Mg, V, Cr, W, Zr, Mo, Cu, Fe, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Te, Se, Si, Sb, Y, La, Hf, Ta, Re, Zn, In, Cd, 또는 Nb 중 하나 이상을 나타낼 수 있다. M1은 또한 상기 및 청구범위에 언급된 추가 요소 목록을 나타낼 수 있다.
- [0073] 제2 양태에서, 본 발명은 일반식 $[M][Nb]_y[O]_z$ 로 표시되는 활성 전극 물질을 제공하고; 활성 전극 물질은 산소 결핍이고; 여기서 M은 Mg, Cr, W, Mo, Cu, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Sb, Y, La, Hf, Ta, Zn, In, 또는 Cd 중 하나로 구성되고; y 는 $0.5 \leq y \leq 49$ 를 충족하고; z 는 $4 \leq z \leq 124$ 를 충족한다.
- [0074] 본 발명의 제2 양태에 따른 물질은 $MoNb_{12}O_{33}$, $WNb_{12}O_{33}$, $W_7Nb_4O_{31}$, 및 $W_9Nb_8O_{47}$ 과 같은 공지된 '베이스' 물질의 산소 결핍 유사체이다. z 는 $z=(z'-z'a)$ 로 정의될 수 있으며, 여기서 a 는 $0 < a \leq 0.05$ 를 충족한다. $z=(z'-z'a)$ 로 정의될 때 a 에 대한 가능한 범위를 지정하는 제1 양태에 따른 물질과 관련하여 위에서 제시된 설명은 또한 본 발명의 제2 양태의 물질에도 적용된다. 예를 들어, a 는 $0.001 \leq a \leq 0.05$ 를 충족할 수 있다. 제2 양태에 따른 산소 결핍 물질은 화학량론적 '베이스' 물질에 비해 활성 전극 물질로 사용하기 위한 개선된 특성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 제2 양태에 따른 물질은 개선된 전기 전도도를 나타낸다.
- [0075] M은 Mo, W, Al, Zn, Ga, Ge, Ta, Cr, Cu, K, Mg, Ni, 또는 Hf 중 하나로 구성될 수 있거나; 또는 M은 Mo, W, Al, Zn, Ga, 또는 Ge 중 하나로 구성될 수 있거나; 또는 바람직하게는 M은 Mo, W, Al, 또는 Zn 중 하나로 구성될 수 있다.
- [0076] 제2 양태의 활성 전극 물질은 일반식 $[M]_x[Nb]_y[O]_{(z'-z'a)}$ 로 표시되고, 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다:
- [0077] $MoNb_{12}O_{(33-33a)}$
- [0078] $WNb_{12}O_{(33-33a)}$
- [0079] $W_7Nb_4O_{(31-31a)}$
- [0080] $W_9Nb_8O_{(47-47a)}$
- [0081] $Zn_2Nb_{34}O_{(87-87a)}$
- [0082] $Cu_2Nb_{34}O_{(87-87a)}$
- [0083] $AlNb_{11}O_{(29-29a)}$
- [0084] $GaNb_{11}O_{(29-29a)}$
- [0085] $GeNb_{18}O_{(47-47a)}$
- [0086] $W_{16}Nb_{-18}O_{(93-93a)}$
- [0087] $W_5Nb_{16}O_{(55-55a)}$

- [0088] $\text{AlNb}_{49}\text{O}_{(124-124\text{ a})}$
- [0089] $\text{GaNb}_{49}\text{O}_{(124-124\text{ a})}$,
- [0090] 여기서 α 는 $0 < \alpha \leq 0.05$ 를 충족한다.
- [0091] 이들은 산소 결핍 혼합 니오븀 산화물로 변형된 특정 화학량론적 혼합 니오븀 산화물을 나타낸다.
- [0092] 제2 양태의 활성 전극 물질은 일반식 $[\text{M}]_x[\text{Nb}]_y[\text{O}]_{(z'-z'\text{ a})}$ 로 표시되고, 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다:
- [0093] $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{(33-33\text{ a})}$
- [0094] $\text{WNb}_{12}\text{O}_{(33-33\text{ a})}$
- [0095] $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{(31-31\text{ a})}$
- [0096] $\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{(47-47\text{ a})}$
- [0097] $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{(87-87\text{ a})}$
- [0098] $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{(29-29\text{ a})}$
- [0099] $\text{GeNb}_{18}\text{O}_{(47-47\text{ a})}$,
- [0100] 여기서 α 는 $0 < \alpha \leq 0.05$ 를 충족한다.
- [0101] 제2 양태의 활성 전극 물질은 일반식 $[\text{M}]_x[\text{Nb}]_y[\text{O}]_{(z'-z'\text{ a})}$ 로 표시되고, 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다:
- [0102] $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{(33-33\text{ a})}$
- [0103] $\text{WNb}_{12}\text{O}_{(33-33\text{ a})}$
- [0104] $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{(31-31\text{ a})}$
- [0105] $\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{(47-47\text{ a})}$
- [0106] 여기서 α 는 $0 < \alpha \leq 0.05$ 를 충족한다.
- [0107] 선택적으로, M은 W이다. 즉, 활성 전극 물질은 일반식 $[\text{W}][\text{Nb}]_y[\text{O}]_z$ 로 표시될 수 있다. 예를 들어, 활성 전극 물질은 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{(33-33\text{ a})}$, $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{(31-31\text{ a})}$, $\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{(47-47\text{ a})}$, $\text{W}_{16}\text{Nb}_{18}\text{O}_{(93-93\text{ a})}$, 및 $\text{W}_5\text{Nb}_{16}\text{O}_{(55-55\text{ a})}$ 로부터 선택될 수 있다. 실시예는 여러 다른 텅스텐 니오븀 산화물에서 산소 결핍을 유도하면 개선된 특성, 예를 들어, 화학양론적 기재 산화물과 비교하여 향상된 전기 전도도를 야기함을 입증한다.
- [0108] 특히 바람직한 양태에서, 활성 전극 물질은 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{(33-33\text{ a})}$ 이다. 또 다른 특히 바람직한 양태에서, 활성 전극 물질은 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{(33-33\text{ a})}$ 이다. 또 다른 특히 바람직한 양태에서, 활성 전극 물질은 $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{(31-31\text{ a})}$ 이다. 또 다른 특히 바람직한 양태에서, 활성 전극 물질은 $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{(87-87\text{ a})}$ 이다. 또 다른 특히 바람직한 양태에서, 활성 전극 물질은 $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{(29-29\text{ a})}$ 이다. 실시예는 이들 물질이 활성 전극 물질로서 사용하기에 특히 유리한 특성을 갖는다는 것을 보여준다.
- [0109] 본 발명자들은, 다수의 비-Nb 양이온을 혼입하여 혼합된 양이온 활성 물질/복합 산화물 활성 물질을 형성하고/하거나(본 발명의 제1 양태에 따라), 산소 결핍을 생성하여(본 발명의 제2 양태에 따라) $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$, $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$, $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$, $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$, $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$, 및 $\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$ 과 같은 물질을 변형함으로써, 개선된 전기화학적 특성, 특히 애노드 물질로서 사용될 때 개선된 전기화학적 특성을 갖는 활성 전극 물질을 생성하는 것이 가능하다는 것을 밝혀냈다.
- [0110] 본 발명에 따른 활성 전극 물질의 비용량/가역적 탈리튬화 용량은 200 mAh/g 이상, 225 mAh/g 이상, 250 mAh/g

이상, 최대 약 300 mAh/g 이상일 수 있다. 여기서, 비용량은 Li/Li⁺에 대해 1.1-3.0V의 전압 창으로 0.05C의 속도로 반쪽 전지 정전류 사이클링 테스트의 2번째 사이클에서 측정된 것으로 정의된다. 높은 비용량을 갖는 물질을 제공하는 것이 유리할 수 있는데, 이는 이것이 활성 전극 물질을 포함하는 전기화학 장치에서 개선된 성능을 제공할 수 있기 때문이다.

[0111] 또한, 본 발명에 따른 활성 전극 물질은 Li/Li⁺에 대해 1.1-3.0V의 전압 창으로 0.05C의 속도에서 반쪽 전지 정전류식 사이클링 테스트의 2번째 사이클에서 측정된 적절한 전압 프로파일을 가질 수 있다. 즉, 물질의 용량은 리튬화 >180mAh/g에서 2.0V와 1.1V 사이일 수 있고, 물질의 용량은 리튬화 >180mAh/g에서 1.1V와 2.0V 사이일 수 있다.

[0112] 전극(선택적으로 전도성 탄소 첨가제 및 결합제 물질과 함께)으로서 제형화되거나 코팅되는 경우, 본 발명에 따른 활성 전극 물질의 벌크 저항률(resistivity)은 5kΩ.cm 이하, 보다 바람직하게는 2kΩ.cm 이하일 수 있다. 벌크 저항률은 그러한 물질의 전자 전도도에 대한 유용한 프록시 측정이 될 수 있다. 적절하게 낮은 벌크 저항률을 갖는 물질을 제공하는 것이 유리할 수 있는데, 이는 이것이 활성 전극 물질을 포함하는 전기화학 장치에서 개선된 성능을 제공할 수 있기 때문이다.

[0113] 설명된 전극을 사용하여 리튬-이온 하프 코인 전지에서 측정할 때 활성 전극 물질의 직류 내부 저항(DCIR) 및 생성된 면적 비임피던스(ASI; area specific impedance)는 90Ω 이하(DCIR의 경우) 및 170Ω.cm² 이하(ASI의 경우)일 수 있다. 적절하게 낮은 DCIR 및/또는 ASI를 갖는 물질을 제공하는 것이 유리할 수 있는데, 이는 이것이 활성 전극 물질을 포함하는 전기화학 디바이스에서 개선된 성능을 제공할 수 있기 때문이다. 그러나, DCIR/ASI 값의 추가 개선이 나타날 수 있는데, 예를 들어, 탄소 코팅된 활성 전극 물질인 경우, 또는 활성 전극 물질이 캐소드가 있는 상용 전원 전지에 도입된 경우, 캘린더링되고 일반적인 공지 방식으로 제조된 전극에서 그럴 수 있다. 코인 전지에서 이러한 배열로 측정할 때, 본 발명자들은 ASI가, 예를 들어, 26Ω.cm² 이하 만큼 낮을 수 있다는 이론을 세웠다.

[0114] 본 발명에 따른 활성 전극 물질은 10⁻¹⁴ cm² S⁻¹ 초과의 리튬 확산 속도를 가질 수 있다. 적절하게 높은 리튬 확산 속도를 갖는 물질을 제공하는 것이 유리할 수 있으며, 이는 활성 전극 물질을 포함하는 전기화학 디바이스에서 개선된 성능을 제공할 수 있기 때문이다.

[0115] 본 발명에 따른 활성 전극 물질은 캘린더링 후에 2.5 g/cm³ 이상의 전극 밀도를 가질 수 있다. 예를 들어, 캘린더링 후 최대 3.0 g/cm³ 이상의 전극 밀도가 달성되었다. 활성 전극 물질을 포함하는 전기화학 장치에서 개선된 성능을 제공할 수 있기 때문에 이러한 전극 밀도를 갖는 물질을 제공하는 것이 유리할 수 있다. 구체적으로, 전극 밀도가 높을 때, 중량 용량 x 전극 밀도 x 활성 물질 분율 = 체적 용량과 같이 높은 체적 용량을 달성할 수 있다.

[0116] 본 발명에 따른 활성 전극 물질의 초기 쿨롱 효율은 88% 초과, 보다 바람직하게는 90% 초과일 수 있다. 일부 경우에, 활성 전극 물질의 초기 쿨롱 효율은 92% 이상, 93% 이상 또는 94% 이상만큼 높을 수 있다. 이것은 활성 전극 물질을 포함하는 전기화학 장치에서 개선된 성능을 제공할 수 있기 때문에, 적절하게 높은 초기 쿨롱 효율을 갖는 물질을 제공하는 것이 유리할 수 있다. 초기 쿨롱 효율은 반쪽 전지의 C/10에서 첫 번째 충전/방전 주기의 리튬화 및 탈리튬화 용량의 차이로 측정할 수 있다.

[0117] 본 발명의 제1 및 제2 양태의 추가의 선택적인 특징이 아래에 설명되어 있다.

[0118] X-선 회절에 의해 측정된, 제1 양태의 활성 전극 물질의 결정 구조는 활성 전극 물질의 비변형(unmodified) 형태의 결정 구조에 상응할 수 있으며, 여기서 비변형된 형태는 식 [M2][Nb]_y[O]_z로 표시되고, 여기서 M2는 단일 원소로 구성되고, 비변형된 형태는 산소 결핍이 아니며, 비변형된 형태는 다음 중 하나 이상에서 선택된다: M2^INb₅O₁₃, M2^INb_{10.8}O₃₀, M2^{II}Nb₂O₆, M2^{II}Nb₃₄O₈₇, M2^{III}Nb₁₁O₂₉, M2^{III}Nb₄₉O₁₂₄ (M2^{III}_{0.5}Nb_{24.5}O₆₂), M2^{IV}Nb₂₄O₆₂, M2^{IV}Nb₂O₇, M2^{IV}Nb₁₀O₂₉, M2^{IV}Nb₁₄O₃₉, M2^{IV}Nb₁₄O₃₇, M2^{IV}Nb₆O₁₇, M2^{IV}Nb₁₈O₄₇, M2^VNb₉O₂₅, M2^VNb₁₈O₅₅, M2^VNb₁₇O₅₀, M2^{VI}Nb₁₂O₃₃, M2^{VI}Nb₂₆O₇₇, M2^{VI}Nb₁₄O₄₄, M2^{VI}Nb₁₆O₅₅, M2^{VI}Nb₁₈O₆₉, M2^{VI}Nb₂O₈, M2^{VI}Nb₁₆O₉₃, M2^{VI}Nb₂₂O₁₁₅, M2^{VI}Nb₈O₄₇, M2^{VI}Nb₅₄O₃₈₁, M2^{VI}Nb₃₁O₁₄₃, M2^{VI}Nb₇O₃₁, M2^{VI}Nb₁₅O₅₀, M2^{VI}Nb₃O₁₄, 및 M2^{VI}Nb₁₁O₆₃, 여기서 숫자 I, II, III, IV, V 및 VI는 M2의 산화 상태를 나타낸다. 이로써, 결정 구조에 유의하게 영향을 미치지 않으면서 비변형된 형태가 변형되었음을 확인할 수 있다.

- [0119] X-선 회절에 의해 측정된 제2 양태의 활성 전극 물질의 결정 구조는 활성 전극 물질의 비변형된 형태의 결정 구조에 해당할 수 있으며, 여기서 비변형된 형태는 일반식 $[M][Nb]_y[O]_z$ 로 표시되고, 여기서 비변형된 형태는 산소 결핍이 아니며, 여기서 비변형된 형태는 $M_2^I Nb_5 O_{13}$, $M_2^I Nb_{10.8} O_{30}$, $M_2^{II} Nb_2 O_6$, $M_2^{II} Nb_{34} O_{87}$, $M_2^{III} Nb_{11} O_{29}$, $M_2^{III} Nb_{49} O_{124}$, $M_2^{IV} Nb_{24} O_{62}$, $M_2^{IV} Nb_2 O_7$, $M_2^{IV} Nb_{10} O_{29}$, $M_2^{IV} Nb_{14} O_{39}$, $M_2^{IV} Nb_{14} O_{37}$, $M_2^{IV} Nb_6 O_{17}$, $M_2^{IV} Nb_{18} O_{47}$, $M_2^V Nb_9 O_{25}$, $M_2^V Nb_4 Nb_{18} O_{55}$, $M_2^V Nb_{17} O_{50}$, $M_2^{VI} Nb_{12} O_{33}$, $M_2^{VI} Nb_{26} O_{77}$, $M_2^{VI} Nb_{14} O_{44}$, $M_2^{VI} Nb_{16} O_{55}$, $M_2^{VI} Nb_{18} O_{69}$, $M_2^{VI} Nb_2 O_8$, $M_2^{VI} Nb_{16} O_{93}$, $M_2^{VI} Nb_{20} Nb_{22} O_{115}$, $M_2^{VI} Nb_8 O_{47}$, $M_2^{VI} Nb_{82} Nb_{54} O_{381}$, $M_2^{VI} Nb_{31} Nb_{20} O_{143}$, $M_2^{VI} Nb_7 Nb_4 O_{31}$, $M_2^{VI} Nb_{15} Nb_2 O_{50}$, $M_2^{VI} Nb_3 Nb_2 O_{14}$, 및 $M_2^{VI} Nb_{11} Nb_{12} O_{63}$ 로부터 선택되고, 여기서 숫자 I, II, III, IV, V 및 VI는 M의 산화 상태를 나타낸다. 이로써, 결정 구조에 유의하게 영향을 미치지 않으면서 비변형된 형태가 변형되었음을 확인할 수 있다.
- [0120] X-선 회절 분석에 의해 결정된, 활성 전극 물질의 결정 구조는 다음 중 하나 이상의 결정 구조에 상응할 수 있다:
- [0121] (i) $MoNb_{12}O_{33}$
- [0122] $WNb_{12}O_{33}$
- [0123] VNb_9O_{25}
- [0124] $ZrNb_{24}O_{62}$
- [0125] $W_7Nb_4O_{31}$
- [0126] $W_9Nb_8O_{47}$
- [0127] $Zn_2Nb_{34}O_{87}$
- [0128] $Cu_2Nb_{34}O_{87}$
- [0129] $AlNb_{11}O_{29}$
- [0130] $GaNb_{11}O_{29}$
- [0131] $GeNb_{18}O_{47}$
- [0132] $W_{16}Nb_{18}O_{93}$
- [0133] $W_5Nb_{-16}O_{55}$
- [0134] $AlNb_{49}O_{124}$
- [0135] $GaNb_{49}O_{124}$; 또는
- [0136] (ii) $MoNb_{12}O_{33}$
- [0137] $WNb_{12}O_{33}$
- [0138] VNb_9O_{25}
- [0139] $ZrNb_{24}O_{62}$
- [0140] $W_4Nb_7O_{31}$
- [0141] $W_9Nb_8O_{47}$
- [0142] $Zn_2Nb_{34}O_{87}$

- [0143] $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$
- [0144] $\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$; 또는 바람직하게는
- [0145] (iii) $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$
- [0146] $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$
- [0147] $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$
- [0148] $\text{V Nb}_9\text{O}_{25}$
- [0149] $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$
- [0150] $\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$.
- [0151] 여기에서 '상응하다(corresponds)'라는 용어는 활성 전극 물질의 X선 회절 분석에 의해 식별된 피크가 하나 이상의 참조 결정 구조(예를 들어, $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$, $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$, $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$, $\text{V Nb}_9\text{O}_{25}$, $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$, 및/또는 $\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$)의 X선 회절 분석에서 상응하는 피크로부터 0.5도 이하로 편이(바람직하게는 0.2도 이하로, 보다 바람직하게는 0.1도 이하로 편이)될 수 있음을 반영하기 위해 의도된 것이다. 바람직하게는 활성 전극 물질의 결정 구조는 TiNb_2O_7 의 결정 구조와 상응하지 않으며, 예를 들어, 바람직하게는 활성 전극 물질의 측정된 XRD 회절 패턴은 TiNb_2O_7 의 경우 JCPDS 결정학 데이터베이스 항목 데이터베이스 00-039-1407에 상응하지 않는다. 선택적으로, 활성 전극 물질의 결정 구조는 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ 의 결정 구조와 상응하지 않는다. 선택적으로, 활성 전극 물질의 결정 구조는, $\text{M}^{\text{III}}\text{Nb}_{11}\text{O}_{29}$, 예를 들어, $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{GaNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{CrNb}_{11}\text{O}_{29}$, 및 $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 의 결정 구조와 상응하지 않는다.
- [0152] 활성 전극 물질의 적어도 일부는 Wadsley-Roth 결정 구조 및/또는 TTb(tetragonal Tungsten Bronze) 결정 구조를 가질 수 있다. 바람직하게는, 활성 전극 물질의 대부분은 Wadsley-Roth 결정 구조 및/또는 정방정계 텅스텐 브론즈(TTB) 결정 구조를 가지며, 예를 들어, 부피를 기준으로 적어도 50%, 적어도 60%, 적어도 70%, 적어도 80%, 또는 적어도 90%의 Wadsley-Roth 결정 구조 및/또는 정방정계 텅스텐 브론즈(TTB) 결정 구조를 가질 수 있다. 바람직한 실시형태에서, 실질적으로 모든 활성 전극 물질은 Wadsley-Roth 결정 구조 및/또는 정방정계 텅스텐 브론즈(TTB) 결정 구조를 가질 수 있다. 물질이 이러한 결정 구조를 가질 때, 개선된 전기화학적 특성을 가질 수 있다.
- [0153] 전하 균형을 이루고 열역학적으로 안정한 Wadsley-Roth 결정 구조의 결정 식은 다음 식을 따른다:
- [0154] (1) $(\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3, \dots)_{\text{mnp}+1}\text{O}_{3\text{mnp}-(\text{m}+\text{n})\text{p}+4}$
- [0155] 이 식에서, 0는 산소(음이온)이고 M(양이온)은 Ti, Mg, V, Cr, W, Zr, Nb, Mo, Cu, Fe, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Te, Se, Si, Sb, Y, La, Hf, Ta, Re, Zn, In, 또는 Cd로부터 선택되는 원소의 임의의 조합이다. 본 발명에 따른 물질에서, (M_1 , M_2 , M_3 ...) 중 적어도 하나는 Nb를 포함한다.
- [0156] 식 (1)은 결정 토폴로지(topography)를 기반으로 한다: m 및 n은 3 내지 5(정수) 범위의, 형성된 모서리 공유 초구조(superstructure) 블록의 치수이다. 코너에서, 블록은 모서리-공유에 의해서만 무한 리본($p=\infty$)으로 연결되고, 부분적으로 모서리-공유와 부분적으로 사면체에 의해 쌍으로($p=2$) 또는 사면체에 의해서만 고립된 블록($p=1$)으로 연결된다. p가 무한대일 때 식은 다음과 같다:
- [0157] (2) $(\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3, \dots)_{\text{mn}}\text{O}_{3\text{mn}-(\text{m}+\text{n})}$
- [0158] 함께, 식 (1)과 (2)는 Wadsley-Roth 결정 구조에 대한 전체 조성 샘플을 정의한다. 바람직하게는 전체 결정 조성은 또한 전하 중성이어야 하고 열역학적으로 유리해야 한다.
- [0159] 더 많은 정보는 문헌[Griffith et al. (2017)]의 연구에서 찾을 수 있다.
- [0160] 본 개시에서 정방정계 텅스텐 브론즈(TTB) 결정 구조(또는 단순히 '브론즈' 구조)에 대한 언급은 부분적으로 채워진 터널을 갖는 정방정 텅스텐 브론즈(TTB) 구조를 의미한다. 문헌[Montemayor 1998]에 설명된 대로, 이러한

단계는 3면, 4면 및 5면 터널이 형성되는 방식으로 연결된 NbO₆ 팔면체 공유 모서리의 프레임워크로 구성된다. 다수의 5면 터널이 W, Nb, O, 또는 적절한 금속 양이온으로 채워져 구조를 형성한다.

[0161] 활성 전극 물질은 Li 및/또는 Na를 추가로 포함할 수 있다. 다시 말해서, 활성 전극 물질은 리튬화 및/또는 나트륨화 활성 전극 물질일 수 있다. 제1 양태의 활성 전극 물질은 일반식 $[Li]_{\lambda}[M1]_x[M2]_{(1-x)}[Nb]_y[O]_z$ 또는 $[Na]_{\lambda}[M1]_x[M2]_{(1-x)}[Nb]_y[O]_z$ 로 표시될 수 있다. 제2 양태의 활성 물질은 일반식 $[Li]_{\lambda}[M][Nb]_y[O]_z$ 또는 $[Na]_{\lambda}[M][Nb]_y[O]_z$ 로 표시될 수 있다. x, y, 및 z는 위에서 논의된 범위를 충족하고, λ는 전하 균형을 이루거나, 또는 실질적으로 전하 균형을 이룬 결정 구조, 및/또는 열역학적으로 안정하거나, 또는 열역학적으로 준안정한 결정 구조를 제공하도록 선택된다.

[0162] 활성 전극 물질은 0.1-100 m²/g, 또는 0.5-50 m²/g, 또는 1-20 m²/g 범위의 BET 표면적을 가질 수 있다. 일반적으로, 활성 전극 물질과 전해질, 예를 들어 BET의 반응을 최소화하기 위해 낮은 BET 표면적이 바람직하다. 물질을 포함하는 전극의 제1 충전-방전 사이클 동안 고체 전해질 계면(SEI) 층의 형성을 최소화하는 단계를 포함한다. 그러나, 너무 낮은 BET 표면적은 주변 전해질의 금속 이온에 대한 대부분의 활성 전극 물질의 접근 불가능성으로 인해 허용할 수 없을 정도로 낮은 충전 속도 및 용량을 초래한다. "BET 표면적"이라는 용어는 Brunauer-Emmett-Teller 이론을 이용하여, 고체 표면에 대한 기체 분자의 물리적 흡착 측정에서 계산된 단위 질량당 표면적을 나타낸다. 예를 들어, BET 표면적은 ISO 9277:2010에 따라 결정할 수 있다.

[0163] 활성 전극 물질은 복수의 1차 결정립(crystallite)(때때로 미세결정(microcrystals) 또는 미세결정립(microcrystallites)으로 지칭됨)을 포함할 수 있다. 1차 결정립의 평균 직경은 10 nm 내지 10 μm, 바람직하게는 100 nm 내지 5 μm일 수 있지만, 1차 결정립의 가장 바람직한 직경은 의도된 용도에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 활성 전극 물질이 초고출력 제품에 사용하도록 의도된 경우, 1차 결정립 크기가 작은 것, 예를 들어, 50 nm 이하, 또는 30 nm 이하가 유리할 수 있다. 활성 전극 물질이 "고에너지 전력 전지"를 개발하는 데 사용하도록 의도된 경우, 결정립 크기가 더 큰 것, 예를 들어, 5 μm 이상, 또는 7 μm 이상이 유리할 수 있다.

[0164] 이들 1차 결정립의 일부 또는 전부는 2차 입자로 응집될 수 있다. 대안적으로, 1차 결정립은 실질적으로 응집되지 않을 수 있다. 이들 1차 결정립의 일부 또는 전부가 2차 입자로 응집되는 경우, 2차 입자의 평균 직경(예를 들어, 고체 상태 분말 레이저 회절을 사용하여 측정할 때 D₅₀ 직경)은 1 μm 내지 30 μm, 바람직하게는 2 μm 내지 15 μm이지만, 2차 입자의 가장 바람직한 직경은 의도된 용도에 따라 다를 수 있다. 예를 들어, 활성 전극 물질이 초고출력 제품에 사용하도록 의도된 경우, 2차 입자 크기가 작은 것, 예를 들어, 4 μm 이하, 2 μm 이하, 1.5 μm 이하인 것이 유리할 수 있다. 활성 전극 물질이 "고에너지 전력 전지"를 개발하는 데 사용하도록 의도된 경우, 2차 입자 크기가 더 큰 것, 예를 들어, 8 μm 이상, 12 μm 이상, 또는 15 μm 이상인 것이 유리할 수 있다. 2차 입자는 다공성일 수 있다.

[0165] 1차 결정립 및/또는 2차 입자의 평균 직경은 임의의 통상적인 공지된 기술, 예를 들어, SEM 이미지를 사용하여 물질 샘플을 조사하는 단계, 1차 결정립 및/또는 2차 입자의 수(n)를 선택하는 단계, 측정된 n개의 1차 결정립/2차 입자의 평균 직경으로서 평균 직경을 계산하는 단계를 이용하여 측정될 수 있으며, 예를 들어 여기서 n은 30이다.

[0166] 2차 입자 크기를 측정하기 위한 다른 방법은 고체 상태 분말 레이저 회절을 사용하는 것이며, 예를 들어, 0.3 MPa로 유지되는 공기압으로 건조 분말에 대해 Horiba 레이저 회절 입자 분석기를 사용한다.

[0167] 활성 전극 물질은 고체 상태 분말 레이저 회절을 사용하여 측정할 때 D₁₀ 이차 입자 직경이 적어도 0.05 μm, 또는 적어도 0.1 μm, 또는 적어도 0.5 μm, 또는 적어도 1 μm일 수 있다. D₁₀ 입자 직경을 이러한 범위 내로 유지함으로써, Li 이온 전지에서 기생 반응의 가능성이 감소된 표면적을 갖는 것으로부터 감소되고, 전극 슬러리에서 더 적은 바인더로 처리가 더 쉬워진다. "D_n"이라는 용어는 입자 집단의 부피를 기준으로 n% 이하로 확인되는 직경을 나타낸다.

[0168] 활성 전극 물질은 고체 상태 분말 레이저 회절을 사용하여 측정할 때 D₉₀ 이차 입자 직경이 < 50 μm, < 20 μm, < 10 μm, 또는 < 5 μm일 수 있다. D₉₀ 입자 직경을 이러한 범위 내로 유지함으로써, 입자 크기가 큰 입자 크기 분포의 비율을 최소화하여, 물질을 균질한 전극으로 쉽게 제조할 수 있다.

[0169] 활성 전극 물질은 1차 결정립 및/또는 2차 입자의 표면에 형성된 탄소 코팅을 포함할 수 있다. 1차 결정립 및/

또는 2차 입자의 표면에 탄소 코팅을 형성하기 위한 몇 가지 적절한 방법은 문헌, 예를 들어, Zhou (2012)에 제시되어 있다. 다른 적절한 방법은 아래에 설명되어 있다. 탄소 코팅은 활성 전극 물질의 총 중량을 기준으로 5 w/w% 이하의 양으로 존재할 수 있다. 탄소 코팅은 흑연 탄소를 포함할 수 있다.

- [0170] 활성 전극이 복수의 1차 결정립의 형태를 갖고 이들 1차 결정립의 일부 또는 전부가 다공성 2차 입자로 응집되는 경우, 2차 입자는 적어도 2차 입자의 기공 표면에 형성된 탄소 코팅을 포함할 수 있다.
- [0171] 제3 양태에서, 본 발명은 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 배치된 전해질을 포함하는 전기화학 디바이스를 제공하며, 여기서 애노드는 본 발명의 제1 또는 제2 양태에 따른 전극 활성 물질을 포함한다.
- [0172] 전해질은 액체 전해질일 수 있다. 대안적으로 또는 추가적으로 전해질은 고체 상태 전해질일 수 있다.
- [0173] 애노드는 전도성 첨가제 및/또는 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 애노드는 활성 물질 약 80wt%, 전도성 첨가제 약 10wt% 및 바인더 약 10wt%의 조성을 가질 수 있다. 대안적으로, 애노드는 약 91wt% 활성 물질, 약 5wt% 전도성 첨가제, 및 약 4wt% 바인더의 조성을 가질 수 있다. 애노드에서 활성 전극 물질의 양은 70wt% 내지 99wt% 범위, 보다 바람직하게는 75wt% 내지 98wt% 범위, 더욱 더 바람직하게는 85wt% 내지 96wt% 범위일 수 있다.
- [0174] 제4 양태에서, 본 발명은 (i) 리튬 이온 전지의 충전 및 방전을 위한 리튬 이온 전지; 또는 (ii) 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전을 위한 나트륨 이온 전지에서 캐소드 및 전해질과 함께 애노드에서 애노드 활성 물질, 또는 애노드 활성 물질의 성분으로서의 본 발명의 제1 또는 제2 양태에 따른 전극 활성 물질의 용도를 제공한다.
- [0175] 제5 양태에서, 본 발명은 하기의 것을 위한 애노드 활성 물질로서 또는 애노드 활성 물질 중에서 본 발명의 제1 또는 제2 양태에 따른 전극 활성 물질을 처리하는 방법을 제공한다: (i) 리튬 이온 전지, 여기서 상기 방법은 리튬 이온을 상기 애노드 활성 물질 내로 확산시키는 단계를 포함함; 또는 (ii) 나트륨 이온 전지, 여기서 상기 방법은 나트륨 이온을 상기 애노드 활성 물질 내로 확산시키는 단계를 포함함.
- [0176] 제6 양태에서, 본 발명은 본 발명의 제1 또는 제2 양태에 따른 활성 전극 물질의 제조 방법을 제공하며, 상기 방법은,
- [0177] 하나 이상의 전구체 물질을 제공하는 단계;
- [0178] 상기 전구체 물질을 혼합하여 전구체 물질 혼합물을 형성하는 단계; 및
- [0179] 400°C 내지 1350°C의 온도 범위에서 상기 전구체 물질 혼합물을 열처리하여 활성 전극 물질을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0180] 본 발명의 제1 양태에 따른 물질을 제조하는 것이 바람직한 경우, 바람직하게는 하나 이상의 전구체 물질은 M1 이온 공급원, M2 이온 공급원, 및 Nb의 공급원을 포함한다.
- [0181] 본 발명의 제2 양태에 따른 물질을 제조하는 것이 바람직한 경우, 바람직하게는 하나 이상의 전구체 물질은 M 공급원 및 Nb 공급원을 포함한다.
- [0182] 'M1 이온 공급원'이라는 문구는 M1 이온/원자를 포함하는 물질을 설명하기 위해 본 명세서에서 사용된다. 'M2 이온 공급원'이라는 문구는 M2 이온/원자를 포함하는 물질을 설명하기 위해 본 명세서에서 사용된다. 예를 들어, 'Mo/W/Zr/V/Nb의 공급원'이라는 문구는, 적절한 경우, Mo/W/Zr/V/Nb 이온/원자를 포함하는 물질을 설명하기 위해 본 명세서에서 사용된다.
- [0183] 전구체 물질은 하나 이상의 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 염 또는 옥살레이트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 전구체 물질은 상이한 산화 상태 및/또는 상이한 결정 구조의 하나 이상의 금속 산화물을 포함할 수 있다. 적합한 금속 산화물 전구체 물질의 예는 Nb₂O₅, NbO₂, WO₃, TiO₂, MoO₃, V₂O₅, ZrO₂, 및 MgO를 포함하지만 이에 제한되는 것은 아니다. 그러나, 전구체 물질은 금속 산화물을 포함하지 않을 수 있거나 산화물 이외의 이온 공급원을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전구체 물질은 금속 염(예를 들어, NO₃⁻, SO₃⁻) 또는 기타 화합물(예를 들어, 옥살레이트)을 포함할 수 있다. 바람직하게는 하나 이상의 전구체 물질은 Nb 공급원, Mo 공급원, W 공급원, Zr 공급원, 및/또는 V 공급원 중 하나 이상을 포함한다.
- [0184] 전구체 물질의 일부 또는 전부는 미립자(particulate) 물질일 수 있다. 미립자 물질인 경우, 이들은 바람직하게는 직경(예를 들어, 고체 상태 분말 레이저 회절을 사용하여 측정할 때 D₅₀ 직경)이 < 20 μm인 평균 입자 크기를

갖는다. 평균 입자 크기는, 예를 들어, 10 nm 내지 20 μm 일 수 있다. 이러한 평균 입자 크기를 갖는 미립자 물질을 제공하는 것은 전구체 물질의 보다 친밀한 혼합을 촉진하는 데 도움이 될 수 있으며, 그에 따라 열처리 단계 동안 보다 효율적인 고체 상태 반응을 야기할 수 있다. 그러나, 하나 이상의 전구체 물질의 입자 크기가 전구체 물질 혼합물을 형성하기 위해 상기 전구체 물질을 혼합하는 단계 동안 기계적으로 감소될 수 있기 때문에, 전구체 물질이 직경이 < 20 μm 인 초기 입자 크기를 가질 필요는 없다.

[0185] 전구체 물질을 혼합/밀링하여 전구체 물질 혼합물을 형성하는 단계는 (이로만 제한되는 것은 아니지만) 건식 또는 습식 유성 볼 밀링, 롤링 볼 밀링, 고전단 밀링, 에어 제트 밀링, 및/또는 충돌(impact) 밀링으로부터 선택된 방법에 의해 수행될 수 있다. 혼합/밀링에 사용되는 힘은 전구체 물질의 형태에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 전구체 물질의 일부 또는 전부가 더 큰 입자 크기(예를 들어, 직경이 20 μm 초과인 평균 입자 크기)를 갖는 경우, 밀링력은 전구체 물질의 평균 입자 크기를 감소시키도록 선택될 수 있으며, 전구체 물질 혼합물의 평균 입자 크기는 직경이 20 μm 이하로 감소된다. 전구체 물질 혼합물 중의 입자의 평균 입자 크기가 20 μm 이하인 경우, 열처리 단계에서 전구체 물질 혼합물 중의 전구체 물질의 고상 반응을 보다 효율적으로 촉진할 수 있다.

[0186] 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계는 1시간 내지 24시간, 보다 바람직하게는 3시간 내지 14시간 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, 14시간 이하, 또는 12시간 이하로 수행될 수 있다.

[0187] 일부 방법에서는 2단계 열처리를 수행하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 전구체 물질 혼합물은 제1 시간 동안 제1 온도에서 가열되고, 이어서 제2 시간 동안 제2 온도에서 가열될 수 있다. 바람직하게는 제2 온도는 제1 온도보다 높다. 이러한 2단계 열처리를 수행하면 고체 상태 반응이 원하는 결정 구조를 형성하는 데 도움이 될 수 있다.

[0188] 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계는 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 기체 분위기는 불활성 분위기일 수 있거나 환원 분위기일 수 있다. 산소 결핍 물질을 제조하는 것이 바람직한 경우, 바람직하게는 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계는 불활성 또는 환원 분위기에서 수행된다. 적절한 기체 분위기는 공기, N_2 , Ar, He, CO_2 , CO, O_2 , H_2 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0189] 본 방법은 활성 전극 물질의 형성 후에 하나 이상의 후처리 단계를 포함할 수 있다.

[0190] 일부 경우에, 본 방법은 활성 전극 물질을 열처리하는 후처리 단계를 포함할 수 있으며, 때때로 '어닐링(annealing)'이라고 지칭한다. 이러한 후처리 열처리 단계는 전구체 물질 혼합물을 열처리하여 활성 전극 물질을 형성하는 단계와 다른 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 후처리 열처리 단계는 불활성 또는 환원성 기체 분위기에서 수행될 수 있다. 이러한 후처리 열처리 단계는 500 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도, 예를 들어, 약 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행될 수 있다. 후처리 열처리 단계를 포함하면, 예를 들어, 활성 전극 물질에 결핍 또는 결함을 형성하여, 예를 들어, 산소 결핍을 형성한다. 유리하게는, 불활성 또는 환원 기체 분위기에서 수행되는 후처리 열처리 단계는 활성 전극 물질의 전기 전도도를 향상시킬 수 있다. 이와 같이 하여, 제2 양태에 따른 활성 전극 물질을 합성할 수 있다.

[0191] 일부 경우에, 상기 방법은 활성 전극 물질과 탄소 공급원을 혼합하여, 활성 전극 물질 상에 탄소 코팅을 형성하는 후처리 단계를 포함할 수 있다. 선택적으로, 활성 전극 물질과 탄소원의 혼합물을 가열하여 활성 전극 물질 상에 탄소 코팅을 형성할 수 있다. 적합한 탄소원은 이로만 제한되는 것은 아니지만 탄소화물 물질(예를 들어, 당, 중합체); 전도성 탄소(예를 들어, 카본 블랙); 및/또는 방향족 탄소 물질(예를 들어, 피치 탄소)를 포함한다.

[0192] 탄소 코팅을 형성하는 한 가지 바람직한 방법은 활성 전극 물질을 탄소 공급원과 함께 밀링한 후, (예를 들어, 퍼니스에서) 불활성 또는 환원 분위기 하에 활성 전극 물질 및 탄소 공급원을 열분해하는 단계를 포함한다.

[0193] 탄소 코팅을 형성하는 또 다른 바람직한 방법은 활성 전극 물질과 탄소 공급원의 혼합, 활성 전극 물질 및 탄소 공급원을 수성 슬러리에 분산시킨 후, 분무 건조를 포함한다. 생성된 분말은 선택적으로 열분해될 수 있다. 탄소원이, 예를 들어, 전도성 카본 블랙인 경우, 분무 건조 후 물질을 열분해할 필요가 없다.

[0194] 일부 경우에, 방법은 활성 전극 물질 입자 크기를 변경하기 위해 활성 전극 물질을 밀링하는 후처리 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 활성 전극 물질은 에어 제트 밀링, 충돌(impact) 밀링, 고전단 밀링, 체질, 또는 볼 밀링을 포함하는 하나 이상의 공정에 의해 처리될 수 있다. 이것은 활성 전극 물질의 원하는 용도에 사용하기

위한 보다 적합한 입자 크기를 제공할 수 있다.

- [0195] 추가 양태에서, 본 발명은 금속-이온 전지 애노드용 활성 물질로서 사용하기 위한 베이스 물질의 특성을 개선하기 위한 도펀트 M1의 용도를 제공하며, 여기서 베이스 물질은 구조 $M_2Nb_yO_z$ 를 가지며, 도펀트가 변형 물질 $[M1]_x[M2]_{(1-x)}[Nb]_y[O]_z$ 를 제공하기 위해 사용되고, 여기서 변형된 물질은 베이스 물질에 비해 개선된 특성을 갖는다. 개선된 특성은 개선된 초기 쿨롱 효율(반쪽 전지의 C/10에서 1차 충전/방전 사이클에서 리튬화 및 탈리튬화 용량의 차이로 예시됨)을 개선할 수 있다. 개선된 특성은 고율 충전/방전과 더 낮은 비율(5C 또는 10C 대 0.5C로 예시됨)을 비교할 때 개선된 용량 유지일 수 있다. 개선된 특성은 낮은 충방전 속도(본 명세서에서 0.1C로 예시됨)에서 개선된 비용량일 수 있다. M1, M2, x, y 및 z는 본 명세서에 정의된 바와 같다.
- [0196] 본 발명은 조합이 명백히 허용될 수 없거나 명시적으로 회피되는 경우를 제외하고는 위에서 설명된 양태 및 특징 및 바람직한 특징의 조합을 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0197] 본 발명의 원리를 예시하는 실시형태 및 실험이 이제 첨부 도면을 참조하여 논의될 것이다:
- 도 1은 샘플 1, 4, 14, 2, 5, 15, 16, 18 및 22의 XRD 회절 패턴을 나타낸다.
- 도 2는 샘플 8 및 9의 XRD 회절 패턴을 나타낸다.
- 도 3은 샘플 6, 7, 17, 19 및 20의 XRD 회절 패턴을 나타낸다.
- 도 4는 샘플 10, 11 및 21의 XRD 회절 패턴을 나타낸다.
- 도 5는 샘플 12 및 13의 XRD 회절 패턴을 나타낸다.
- 도 6은 샘플 3의 공기 중 TGA 특성화를 나타낸다.
- 도 7은 샘플 1, 2, 15 및 16의 입자 크기 분포를 나타낸다.
- 도 8은 샘플 3의 입자 크기 분포를 나타낸다.
- 도 9는 열분해 전의 샘플 3의 SEM 이미지이고 이미징을 위해 전도성 Au로 코팅되어 있다.
- 도 10은 열분해 후 샘플 3의 SEM 이미지이다(전도성 코팅 없음).
- 도 11은 샘플 1 및 2의 SEM 이미지이고;
- 도 12는 샘플 1 및 16에 대해 0.05C 속도로 반쪽 전지 구성, 1.1-3.0 V 전압 창, 처음 2 사이클에서 정전류 사이클링에 의해 얻은 대표적인 리튬화 및 탈리튬화 전압 프로파일을 나타낸다.
- 도 13은 샘플 6 및 7에 대해 0.05C 속도로 반쪽 전지 구성, 1.1-3.0 V 전압 창, 처음 2 사이클에서 정전류 사이클링에 의해 얻은 대표적인 리튬화 및 탈리튬화 전압 프로파일을 나타낸다;
- 도 14는 샘플 1, 4, 16에 대한 전류 밀도 0.5C, 1C, 2C, 5C(데이터의 단계적 변화로 표시)에서 반쪽 전지 구성, 1.1-3.0V 전압 창에서 정전류 순환으로 얻은 리튬화 및 탈리튬화 용량을 나타낸다;
- 도 15는 샘플 6, 7, 17에 대한 전류 밀도 0.5C, 1C, 2C, 5C, 0.5C(데이터의 단계적 변화로 표시)에서 반쪽 전지 구성, 1.1-3.0V 전압 창에서 정전류 사이클링으로 얻은 리튬화 용량을 나타낸다;
- 도 16(a)와 (b)는 서로 다른 축 스케일에서 샘플 1, 7, 16의 EIS 측정값을 나타낸다;
- 도 17은 후처리 전과 후의 샘플 16의 입자 크기 분포를 나타낸다;
- 도 18은 활성 물질 입자의 표면에 초점을 맞춘 샘플 22의 전극 표면의 SEM 이미지이다;
- 도 19는 샘플 12 및 13에 대해 0.05C 속도로 반쪽 전지 구성, 1.1-3.0 V 전압 창, 처음 2 사이클에서 정전류 사이클링에 의해 얻은 대표적인 리튬화 및 탈리튬화 전압 프로파일을 나타낸다;
- 도 E1은 샘플 E1, E2의 XRD 회절 패턴을 나타낸다.
- 도 E2는 샘플 E3, E4, E5의 XRD 회절 패턴을 나타낸다.
- 도 E3은 샘플 E6, E7, E8의 XRD 회절 패턴을 나타낸다.

도 E4는 샘플 E9, E10의 XRD 회절 패턴을 나타낸다.

도 E5는 샘플 E2, E4, E7, E10의 입자 크기 분포를 나타낸다.

도 E6은 샘플 E1 및 E2에 대해 0.1C 속도로 반쪽 전지 구성, 1.1-3.0V 전압 창, 처음 2주기에서 정전류 사이클링으로 얻은 대표적인 리튬화 및 탈리튬화 전압 프로파일을 나타낸다.

도 E7은 샘플 E3 및 E5에 대해 0.1C 속도로 반쪽 전지 구성, 1.1-3.0V 전압 창, 처음 2주기에서 정전류 사이클링으로 얻은 대표적인 리튬화 및 탈리튬화 전압 프로파일을 나타낸다.

도 E8은 샘플 E6 및 E7에 대해 0.1C 속도로 반쪽 전지 구성, 1.1-3.0V 전압 창, 처음 2주기에서 정전류 사이클링으로 얻은 대표적인 리튬화 및 탈리튬화 전압 프로파일을 나타낸다.

도 E9는 샘플 E9 및 E10에 대해 0.1C 속도로 반쪽 전지 구성, 1.1-3.0V 전압 창, 처음 2주기에서 정전류 사이클링으로 얻은 대표적인 리튬화 및 탈리튬화 전압 프로파일을 나타낸다. x 축은 SOC(충전 상태)를 기준으로 하여, 곡선을 최대 용량으로 정규화하고 곡선 모양을 평가할 수 있다.

도 E10은 E11-E14의 XRD 회절 패턴을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0198] 이제 본 발명의 양태 및 실시형태가 첨부 도면을 참조하여 논의될 것이다. 추가 양태 및 실시형태는 당업자에게 명백할 것이다. 이 텍스트에 언급된 모든 문서는 참조로 본 명세서에 통합된다.
- [0199] 아래 표 1에 요약된 바와 같이 다수의 상이한 물질이 제조되고 특성화되었다. 일반적으로 이러한 샘플은 여러 그룹으로 나눌 수 있다.
- [0200] 샘플 1, 2, 3, 4, 5, 14, 15, 16, 18 및 22는 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}(\text{M}^{6+}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33})$, 각 블록 코너에 사면체가 있는 3x4 팔면체 블록)을 기반으로 하는 Wadsley-Roth 상의 동일한 패밀리에 속한다. 블록은 NbO_6 팔면체 사이의 모서리 공유를 비롯하여, M^{6+}O_4 사면체와 NbO_6 팔면체 사이의 모서리 공유에 의해 서로 연결된다. 샘플 1은 샘플 2 내지 4 및/또는 샘플 14, 15, 16, 18 및 22에서 혼합 결정 구성(등구조 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$ 과 혼합)에서 하나 이상의 양이온을 교환하여 혼합 금속 양이온 구조로 변형된 기본 결정 구조이다. 산소 결핍은 샘플 5의 기본 결정과 혼합 금속 양이온 구조 18에서 생성된다. 샘플 3은 샘플 2에서 형성된 결정의 분무 건조 및 탄소 코팅된 버전이고, 샘플 22는 샘플 16에서 형성된 결정의 분무 건조 및 탄소 코팅 버전이다.
- [0201] 샘플 6, 7, 17, 19, 20은 $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}(\text{M}^{4+}\text{Nb}_{24}\text{O}_{62})$, 각 블록 모서리에 사면체의 절반이 있는 3x4 블록의 8면체)를 기반으로 하는 Wadsley-Roth 상의 동일한 패밀리에 속한다.
- [0202] 샘플 8, 9 및 E11은 $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}(\text{M}^{6+}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33})$, 각 블록 모서리에 사면체가 있는 3x4 NbO_6 팔면체 블록)을 기반으로 하는 Wadsley-Roth 상의 동일한 패밀리에 속한다.
- [0203] 샘플 10, 11 및 21은 $\text{VNb}_9\text{O}_{25}(\text{M}^{5+}\text{Nb}_9\text{O}_{25})$, 각 블록 모서리에 4면체가 있는 3x3 NbO_6 8면체 블록)를 기반으로 하는 Wadsley-Roth 상의 동일한 패밀리에 속한다.
- [0204] 샘플 12, 13 및 E14는 $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}(\text{M}^{6+}\text{Nb}_4\text{O}_{31})$ 을 기반으로 하는 동일한 TTB(tungsten tetragonal 브론즈) 제품군에 속한다. 이것은 $\text{MO}_6(\text{M} = 0.4 \text{ Nb} + 0.6 \text{ W})$ 팔면체가 3, 4 및 5면 터널과 함께 독점적으로 모서리를 공유하는 정방형 텅스텐 브론즈 구조이다. 이 터널 중 일부는 -O-M-O- 사슬로 채워져 있는 반면 다른 터널은 리튬 이온 수송 및 저장을 위해 열려 있다.
- [0205] 샘플 E1, E2, E13은 $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}(\text{M}^{2+}\text{Nb}_{34}\text{O}_{87})$ 을 기반으로 하는 Wadsley-Roth 상의 동일한 패밀리에 속한다. 이 사방정계 상은 MO_6 팔면체($\text{M}=\text{Zn}^{+2}/\text{Nb}^{+5}$)의 3x4 블록으로 구성되며, 블록은 모서리 공유에 의해 전적으로 연결되고 사면체는 없다.

[0206] 샘플 E3, E4, E5, E12는 $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}(\text{M}^{3+}\text{Nb}_{11}\text{O}_{29})$ 를 기반으로 하는 Wadsley-Roth 상의 동일한 패밀리에 속한다. 구조는 3×4 8면체 블록이 전적으로 모서리-공유를 통해 연결된 단사정 전단 구조에 속하며 사면체는 없다.

[0207] 샘플 E6, E7, E8은 $\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}(\text{M}^{4+}\text{Nb}_{18}\text{O}_{47})$ 을 기반으로 하는 Wadsley-Roth 상의 동일한 패밀리에 속한다. 구조는 $3 \times 3 \text{ NbO}_6$ 팔면체 블록과 모서리에 블록을 연결하는 하나의 사면체 블록이 있는 샘플 10과 유사하다. 그러나, 구조는 V^{5+} 대신 Ge^{4+} 로 인한 고유 결함을 포함한다.

[0208] 샘플 E9, E10은 $\text{W}_5\text{Nb}_{16}\text{O}_{55}(\text{M}^{6+}\text{Nb}_{16}\text{O}_{55})$ 를 기반으로 하는 Wadsley-Roth 상의 동일한 패밀리에 속한다. 구조는 모서리 공유 (W,Nb) O_6 에 의해 측면(sides)에서 연결되고 WO_4 사면체에 의해 모서리에서 연결되는 4×5 블록으로 구성된다. 이 구조는 샘플 8 및 9와 유사하지만 블록 크기가 더 크다.

샘플 번호	조성	물질 합성
1 *	$\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$	고체 상태
2	$\text{Ti}_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	고체 상태
3	$\text{Ti}_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33} + \text{C}$	고체 상태, 분무 건조, 탄소 열분해
4	$\text{Zr}_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	고체 상태
5	$\text{MoNb}_{12}\text{O}_{<33}$	고체 상태
6 *	$\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$	고체 상태
7	$\text{V}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Nb}_{24}\text{O}_{62}$	고체 상태
8 *	$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$	고체 상태
9	$\text{Ti}_{0.05}\text{W}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	고체 상태
10 *	$\text{VNb}_9\text{O}_{25}$	고체 상태
11	$\text{Ti}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	고체 상태
12 *	$\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31} (\text{WNb}_{0.57}\text{O}_{4.43})$	고체 상태
13	$\text{Ti}_{0.05}\text{W}_{0.95}\text{Nb}_{0.57}\text{O}_{4.43} (\text{Ti}_{0.35}\text{W}_{6.65}\text{Nb}_4\text{O}_{31})$	고체 상태
14	$\text{W}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	고체 상태
15	$\text{Ti}_{0.05}\text{W}_{0.25}\text{Mo}_{0.70}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	고체 상태
16	$\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{W}_{0.25}\text{Mo}_{0.65}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	고체 상태
17	$\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Nb}_{24}\text{O}_{62}$	고체 상태
18	$\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{W}_{0.25}\text{Mo}_{0.65}\text{Nb}_{12}\text{O}_{<33}$	고체 상태
19	$\text{Mo}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Nb}_{24}\text{O}_{62}$	고체 상태

[0209]

20	$\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Nb}_{24}\text{O}_{62}$	고체 상태
21	$\text{Mo}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	고체 상태
22	$\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{W}_{0.25}\text{Mo}_{0.65}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33} + \text{C}$	고체 상태, 분무 건조, 탄소 열분해
E1*	$\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$	고체 상태
E2	$\text{Ge}_{0.1}\text{Zn}_{1.9}\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$	고체 상태
E3*	$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$	고체 상태
E4	$\text{Fe}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{Nb}_{11}\text{O}_{29}$	고체 상태
E5	$\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.95}\text{Nb}_{11}\text{O}_{29}$	고체 상태
E6*	$\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$	고체 상태
E7	$\text{K}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{Ge}_{0.96}\text{Nb}_{18}\text{O}_{47}$	고체 상태
E8	$\text{K}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{Ge}_{0.96}\text{Nb}_{18}\text{O}_{47-\alpha}$	고체 상태
E9*	$\text{W}_5\text{Nb}_{16}\text{O}_{55}$	고체 상태
E10	$\text{W}_5\text{Nb}_{16}\text{O}_{55-\alpha}$	고체 상태
E11	$\text{WNb}_{12}\text{O}_{33-\alpha}$	고체 상태
E12	$\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29-\alpha}$	고체 상태
E13	$\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87-\alpha}$	고체 상태
E14	$\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31-\alpha}$	고체 상태

[0210]

[0211] 표 1 - 합성된 다양한 조성의 요약. *로 표시된 샘플은 비교 샘플이다.

[0212] 물질 합성

[0213] 표 1에 나열된 샘플은 고체 상태 경로를 이용하여 합성하였다. 첫 번째 단계에서, 금속 산화물 전구체 상용 분말(Nb_2O_5 , NbO_2 , MoO_3 , ZrO_2 , TiO_2 , WO_3 , V_2O_5 , ZrO_2 , K_2O , CoO , Fe_2O_3 , GeO_2 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO 및/또는 MgO)을 화학양론적 비율로 혼합하고 지르코니아 병 및 볼 대 분말 비율이 10:1인 밀링 매체에서 550rpm으로 3시간 동안 유성(planetary) 볼 밀링했다. 그런 다음 생성된 분말을 공기 중에서 정적 머플 퍼니스에서 가열하여 원하는 결정상을 형성하였다. 샘플 1 내지 5 및 12 내지 16, 18 및 22는 900℃에서 12시간 동안 열처리하였고; 샘플 6 내지 9, 17, 19 및 20은 1200℃에서 12시간 동안 열처리하였고, 샘플 6, 7, 17, 19 및 20은 추가 4시간 동안 1350℃에서 추가 열처리 단계를 거쳤고; 샘플 10, 11 및 21은 1000℃에서 12시간 동안 열처리하였다. 샘플 3 및 22를 탄수화물 전구체(예컨대, 수크로스, 말토덱스트린 또는 기타 수용성 탄수화물)와 추가로 혼합하고, 이온성 계면활성제와 함께 5, 10, 15, 또는 20w/w%의 농도로 수성 슬러리에 분산시키고, 실험실 규모의 분무 건조기에서 분무 건조시켰다(입구 온도 220℃, 출구 온도 95℃, 500mL/h 샘플 도입 속도). 생성된 분말을 질소 중에서 5시간 동안 600℃에서 열분해하였다. 샘플 5 및 18은 4시간 동안 900℃에서 질소에서 추가로 어닐링시켰다.

[0214] 샘플 E1, E2, E6, E7, E8, E9, E10은 위와 같이 볼밀링을 하고, 필요에 따라 20,000rpm으로 충돌 밀링하여 $D_{90} < 20\mu\text{m}$ 의 입도 분포를 갖도록 한 후, 머플 퍼니스에서 1200℃로 공기 중에서 12시간 동안 열처리하였고; 샘플 E8, E10, E11, E12, E13은 1000℃로 4시간 동안 질소에서 추가로 어닐링시켰고; E14는 900℃로 5시간 동안 질소에서 어닐링되었고; 샘플 E3, E4, E5는 1300℃로 12시간 동안 열처리하였다. 샘플 E1 내지 E10은 합성 후 충돌 밀링 또는 제트 밀링로 원하는 입자 크기 범위로 탈응집시켰다.

[0215] 샘플의 원소 분석

[0216] 원소 분석을 ICP-MS/OES(Inductively-Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy)로 수행하였다. 측정을 Thermo Scientific ICP-OES Duo iCAP 7000 시리즈에서 수행하였다. 샘플을 질산 5mL와 HF산 1mL를 사용하여 분해시키고 내부 표준을 사용하여 임의의 기기 변화를 해소하였다. 이 과정에서 플라즈마는 물질을 원소의 원자/이온 상태로 증발시키는 데 사용된다. 원자는 고온으로 인해 여기 상태에 있고 에너지 전이를 통해 정상 상태로 붕괴된다. 각 여기 이온에서 방출되는 특징적 방사선을 측정 분석한다. 결과는 하기 표 2에 제시되어 있다.

샘플	조성	원소 비	예상	측정
1*	$\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$	Nb/Mo	12	12
2	$\text{Ti}_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	Mo/Ti	19	18
4	$\text{Zr}_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	Mo/Zr	19	18
14	$\text{W}_{0.25}\text{Mo}_{0.75}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	Mo/W	3	3.1
3	$\text{Ti}_{0.05}\text{Mo}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33} + \text{C}$	Mo/Ti	19	18
16	$\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.05}\text{W}_{0.25}\text{Mo}_{0.65}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	Mo/Zr ; Mo/Ti	13; 13	11.4; 13.5
9	$\text{Ti}_{0.05}\text{W}_{0.95}\text{Nb}_{12}\text{O}_{33}$	W/Ti	19	18
11	$\text{Ti}_{0.05}\text{V}_{0.95}\text{Nb}_9\text{O}_{25}$	V/Ti	19	19
17	$\text{Ti}_{0.05}\text{Zr}_{0.95}\text{Nb}_{24}\text{O}_{62}$	Zr/Ti	19	19

표 2: 샘플 1, 2, 4, 14, 3, 16, 9, 11 및 17에 대한 ICP-OES 원소 분석 결과의 요약.

이 원소 분석 표는 테스트된 각 조성에 대해 실질적으로 예상되는 양이온 비율이 달성되었음을 입증한다.

샘플의 XRD 특성화

일부 샘플의 위상 순도는 $1^\circ/\text{min}$ 스캔 속도로 2θ 범위($10-70^\circ$)에서 Rigaku Miniflex 분말 X선 회절계를 이용하여 분석하였다.

도 1은 비교 연구 A와 관련된 샘플 1, 4, 14, 2, 5, 15, 16, 18, 22에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 모든 회절 패턴은 동일한 위치(기기 오차 이내, 즉 0.1°)이고 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ 에 상응하는 JCPDS 결정학 데이터베이스 항목 JCPDS 73-1322와 일치한다. 무정형 배경 노이즈가 없으며 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플이 순수한 상이고 결정질이며, 결정립 크기가 Scherrer 방정식에 따라 $\sim 200\text{nm}$ 이고 결정 구조는 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ 과 일치함을 의미한다.

도 2는 샘플 8과 9에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 도 E10은 샘플 E11에 대한 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 회절 패턴은 동일한 위치(기기 오차 이내, 즉 0.1°)에서 피크를 가지며 $\text{WNB}_{12}\text{O}_{33}$ 에 상응하는 JCPDS 결정학 데이터베이스 항목 JCPDS 73-1322와 일치한다. 무정형 배경 노이즈가 없으며 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플이 순수한 상이고 결정질이며, 결정립 크기가 Scherrer 방정식에 따라 $\sim 200\text{nm}$ 이고 결정 구조는 $\text{WNB}_{12}\text{O}_{33}$ 과 일치함을 의미한다.

도 3은 비교 연구 B와 관련된 샘플 6, 7, 17, 19, 20에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 모든 회절 패턴은 동일한 위치(기기 오차 이내, 즉 0.1°)에서 피크를 가지며, $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$ 에 상응하는 JCPDS 결정학 데이터베이스 항목 JCPDS 01-072-1655와 일치한다. 무정형 배경 노이즈가 없으며 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플이 순수한 상이고 결정질이며, 결정립 크기가 Scherrer 방정식에 따라 $\sim 200\text{nm}$ 이고 결정 구조는 $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$ 과 일치함을 의미한다.

도 4는 샘플 10, 11, 21에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 모든 회절 패턴은 동일한 위치(기기 오차 이내, 즉 0.1°)에서 피크를 가지며, $\text{VNB}_9\text{O}_{25}$ 에 상응하는 JCPDS 결정학 데이터베이스 항목 JCPDS 00-049-0289와 일치한다. 무정형 배경 노이즈가 없으며 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플이 순수한 상이고 결정질이며, 결정립 크기가 Scherrer 방정식에 따라 $\sim 200\text{nm}$ 이고 결정 구조는 $\text{VNB}_9\text{O}_{25}$ 과 일치함을 의미한다.

도 5는 샘플 12 및 13에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 도 E10은 샘플 E14에 대한 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 회절 패턴은 동일한 위치(기기 오차 내, 즉 0.1°)에서 피크를 가지며, $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$ 에 상응하는 JCPDS 결정학 데이터베이스 항목 JCPDS 00-020-1320과 일치한다. 무정형 배경 노이즈가 없으며 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플이 순수한 상이고 결정질이며, 결정립 크기가 Scherrer 방정식에 따라 $\sim 200\text{nm}$ 이고 결정 구조는 $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$ 과 일치함을 의미한다.

- [0227] 도 E1은 샘플 E1, E2에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 도 E10은 샘플 E13에 대한 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 회절 패턴은 동일한 위치($0.1-0.2^\circ$ 이내)에서 피크를 가지며 JCPDS 결정학 데이터베이스 항목 JCPDS 22-353과 일치한다. 무정형 배경 노이즈가 없으며 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플이 순수한 상이고 결정질이며, 결정립 크기가 Scherrer 방정식에 따라 52 ± 12 nm이고 결정 구조는 $\text{Zn}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$ 과 일치함을 의미한다.
- [0228] 도 E2는 샘플 E3, E4, E5에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 도 E10은 샘플 E12에 대한 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 회절 패턴은 동일한 위치($0.1-0.2^\circ$ 이내)에서 피크를 가지며 JCPDS 결정학 데이터베이스 항목 JCPDS 72-159(등구조 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$)와 일치한다. 무정형 배경 노이즈가 없으며 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플이 순수한 상이고 결정질이며, 결정립 크기가 Scherrer 방정식에 따라 53 ± 16 nm이고 결정 구조가 $\text{AlNb}_{11}\text{O}_{29}$ 와 일치함을 의미한다.
- [0229] 도 E3은 샘플 E6, E7, E8에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 모든 회절 패턴은 동일한 위치($0.1-0.2^\circ$ 이내)에서 피크를 가지며 ICSD 결정학 데이터베이스 항목 72683(등구조 $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$)과 일치한다. 무정형 배경 노이즈가 없으며 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플이 순수한 상이고 결정질이며, 결정립 크기가 Scherrer 방정식에 따라 53 ± 3 nm이고 결정 구조가 $\text{GeNb}_{18}\text{O}_{47}$ 와 일치함을 의미한다.
- [0230] 도 E4는 샘플 E9, E10에 대해 측정된 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 모든 회절 패턴은 동일한 위치($0.1-0.2^\circ$ 이내)에서 피크를 가지며 JCPDS 결정학 데이터베이스 항목 JCPDS 44-0467과 일치한다. 무정형 배경 노이즈가 없으며 피크는 날카롭고 강렬하다. 이는 모든 샘플이 순수한 상이고 결정질이며, 결정립 크기가 Scherrer 방정식에 따라 37 ± 11 nm이고 결정 구조가 $\text{W}_5\text{Nb}_{16}\text{O}_{55}$ 와 일치함을 의미한다.
- [0231] 샘플의 TGA 특성화
- [0232] 합성 공기 분위기에서 Perkin Elmer Pyris 1 시스템을 사용하여 일부 샘플에 대해 열중량 분석(TGA)을 수행했다. 샘플을 먼저 30°C 에서 15분 동안 유지한 다음 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 30°C 에서 950°C 로 가열하고 마지막으로 950°C 에서 30분 동안 유지했다. 탄소 함량을 정량화하기 위해 샘플 3에 대해 TGA를 수행하고 산소 결손이 채워짐에 따라 질량 증가를 나타내기 위해 샘플 5에 대해 TGA를 수행했다.
- [0233] 도 6은 샘플 3의 공기 중의 TGA 특성을 나타낸다. $\sim 400^\circ\text{C}$ 와 500°C 사이의 급격한 질량 강하는 탄소 코팅의 분해에 기인한다. 분해 온도는 비정질 탄소와 흑연 탄소의 혼합물에 해당한다. 질량 손실의 양은 샘플 3이 1.1w.%의 탄소 코팅을 포함한다는 것을 나타내며, 이는 전구체의 화학량론에서 예상되는 양과 일치한다.
- [0234] 산소 결핍의 정성적 평가
- [0235] 상기 논의된 바와 같이, 샘플 5 및 18은 900°C 에서 12시간 동안 열처리되어 활성 전극 물질을 형성한 다음, 후처리 열처리 단계에서 900°C 에서 질소(환원 분위기)에서 추가로 어닐링시켰다. 질소에서 열처리 후 백색에서 짙은 보라색으로 색상 변화가 관찰되었으며, 이는, 샘플의 산소 결핍의 결과로서, 물질의 산화 상태 및 밴드 구조의 변화를 나타낸다.
- [0236] 샘플 E8, E10, E11, E12, E13은 1000°C 에서 4시간 동안 질소에서 추가로 어닐링되었고, 샘플 E14는 900°C 에서 5시간 동안 질소에서 어닐링되었다. 샘플 E7은 샘플 E8에 유도된 산소 결핍이 도입되면 흰색에서 진한 노란색으로 전환되고; 샘플 E9는 샘플 E10에 유도된 산소 결핍이 도입되면 회백색에서 청회색으로 전환되고; 샘플 8은 E11에서 회백색에서 밝은 파란색으로 전환되고; 샘플 E3은 E12에서 흰색에서 회색/검정색으로 전환되고; 샘플 E1은 E3에서 흰색에서 회색/검정색으로 전환되고; 샘플 12는 E14에서 밝은 노란색에서 진한 파란색으로 전환된다.
- [0237] 샘플의 입자 크기 분포 분석
- [0238] 입자 크기 분포를 건조 분말에 대한 Horiba 레이저 회절 입자 분석기로 얻었다. 공기 압력은 0.3 MPa로 유지되었다. 결과는 아래 표 3에 제시되어 있다.

샘플	D ₁₀ [μm]	D ₅₀ [μm]	D ₉₀ [μm]
1*	3.8	11.2	50.0
2	2.6	10.9	87.4
15	3.6	21.2	55.3
16	4.7	31.2	82.9
18	5.1	57.7	176
열분해 전 3	4.2	8.2	16.3
열분해 후 3	6.7	12.7	51.1
충돌 밀링 후 16	1.0	2.6	4.8
충돌 밀링 후 18	1.4	4.4	9.6
E1*	3.7	5.9	9.3
E2	5.1	9.2	16.5
E3*	3.6	6.6	12.0
E4	4.3	7.7	13.9
E5	3.7	7.0	15.5
E6*	4.3	8.1	16.5
E7	4.3	9.7	20.4
E8	5.3	10.8	21.3
E9*	3.1	5.5	9.3
E10	2.7	5.1	9.3

E11	3.3	5.5	8.7
E12	4.2	7.8	18.4
E13	4.2	6.8	10.8
E14	1.2	4.5	10.1

표 3: 1, 2, 15, 16, 18, 열분해 전 3, 열분해 후 3, 후처리 후 샘플 16 및 18, 샘플 E1-E14에 대한 입자 크기 분포 통계의 요약

도 7은, 이 연구에서 추가 처리 또는 크기 최적화 없이 고체 상태 경로에 의해 얻은 입자 크기 분포의 대표적인 예로서, 샘플 1, 2, 15 및 16에 대한 입자 크기 분포(측정된 입자 크기는 결정 또는 결정립 크기가 아닌 2차 입자 크기임)를 나타낸다. 입자 크기 분포는 일반적으로 첫 번째 모드가 ~10 μm이고, 두 번째 모드가 ~90 μm인 이중 모드이다. 샘플 3은 분무 건조 및 열분해 후처리 단계로 인해 도 8에 도시된 바와 같이 입자 크기 분포 양태에서 상당한 차이를 나타낸다.

모든 입자 크기 분포는 도 17 및 표 3에 나타낸 바와 같이 원하는 범위(예를 들어, d₉₀ < 20 μm, < 10 μm 또는 < 5 μm)로 입자 크기 분포를 줄이기 위해 분무 건조, 볼 밀링, 고전단 밀링, 제트 밀링 또는 충격 밀링과 같은 추가 처리 단계를 통해 정제할 수도 있다. 일반적으로 입자 크기 분포는 표적 애플리케이션에 대한 상형성 프로세스(즉, 고체 상태 합성 경로) 및 후처리 단계를 최적화하여 조정된다. 예를 들어, 고출력의 Li 이온전극의 경우 일반적으로 다른 고려 사항 중에서 더 낮은 평균 입자 크기를 타겟으로 한다.

도 E5는 최종 형태의 샘플 E2, E4, E7, E10에 대한 입자 크기 분포를 보여주며, 이는 전극 슬러리 및 잉크로 처리된다.

샘플의 SEM 특성화

일부 샘플의 형태는 주사 전자 현미경(SEM)으로 분석되었다.

[0247] 도 9 및 10은 열분해 전후의 샘플 3의 SEM 이미지를 나타낸다. 탄소 코팅된 다공성 미소구 형태가 관찰되며, 1차 결정립은 2차 입자로 조직화된다. 물질은 고밀도 전극을 형성하기 위해 효율적으로 패킹할 수 있는 균질한 다공성 입자를 가지고 있음을 알 수 있다. SEM 이미지를 수행하기 위해 전도성 코팅을 적용할 필요가 없으므로 전도성이 질적으로 크게 향상되어 물질 표면 전도성이 크게 개선됨을 의미한다. 도 18은 샘플 22의 전극에서 입자 표면의 SEM 이미지이며, 전극에 포함된 전도성 카본 블랙 입자는 이미지의 오른쪽에서도 확인할 수 있다. 이것은 MNO 물질 주위에 등각 탄소 코팅의 증거를 가시적으로 보여준다.

[0248] 도 11은 샘플 1과 2의 SEM 이미지를 보여주고, XRD 및 PSD 데이터를 제공하며, ~200 nm 1차 결정립으로 구성된 조밀한 2차 입자 마이크론 크기 입자를 보여준다.

[0249] 샘플의 전기화학적 테스트

[0250] 전기화학적 테스트는 초기 분석을 위해 하프 코인 전지(CR2032 크기)에서 수행하였다. 하프 코인 테스트에서, 물질은 기본 성능을 평가하기 위해 전극 대 Li 금속 전극에서 테스트된다. 하기 실시예에서, (NMP 대신 물을 사용하여 수성 슬러리를 형성하는 것도 가능하지만) 테스트하고자 하는 활성 물질 조성을 N-메틸 피롤리돈(NMP), 전도성 첨가물로 작용하는 카본블랙, 폴리(비닐리덴플루오라이드(PVDF) 바인더와 혼합하고 실험실 규모의 원심 유성 혼합기를 사용하여 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 슬러리의 비-NMP 조성은 80w.% 활성 물질, 10w.% 전도성 첨가제, 10w.% 바인더였다. 그런 다음, 슬러리를 닥터 블레이드 코팅에 의해 1mg/cm²의 원하는 로딩량으로 Al 호일 집전체 상에 코팅하고 12시간 동안 진공 오븐에서 건조시켰다. 전극을 원하는 크기로 편칭하고 강철 코인 전지 케이싱 내부에서 분리기(Celgard 다공성 PP/PE), Li 금속 및 전해질(EC/DEC의 1M LiPF₆)과 결합하고 압력 하에 밀봉했다. 그런 다음, 형성 사이클링을 2회의 완전 충전 및 방전 사이클 동안 낮은 전류속도(C/20)에서 수행하였다. 형성 후, 필요에 따라 고정 또는 가변 전류 밀도에서 추가 순환을 수행할 수 있다. 이 테스트는 향후 참조를 위해 "반쪽 전지 정전류 사이클링(half-cell galvanostatic cycling)"으로 지칭된다. 샘플 E1-E10의 경우, 전해질을 3:7 EC/DEC에서 1.3M LiPF₆로 변경하였고, 형성 사이클링을 C/10에서 1.1 내지 3.0V 한도 내에서 2회 충전/방전 사이클 동안 수행되었다. 이 샘플에 대해 표시된 값은 3회 측정의 평균이며 오차는 표준 편차이다.

[0251] 집전체 호일 상의 균일하고 매끄러운 코팅, 가시적 결함이 없는 코팅은 또한 원심 유성 혼합기를 사용하여 94w.% 활성 물질, 4w.% 전도성 첨가제, 2w.% 바인더의 조성으로 상기와 같이 제조하였다. C/20에서 0.7 내지 3.0V의 전압 범위에서 가능한 체적 용량 > 700mAh/cm³, 및 C/5에서 전압 범위 1.1 내지 3.0 V에서 > 640 mAh/cm³를 입증하기 위해 코팅을 80°C에서 1.3 - 1.7mAh/cm²의 부하에서 최대 3.0g/cm²의 밀도로 캘린더링했다. 이것은 높은 전극 밀도로 캘린더링한 후 성능을 유지하면 높은 체적 용량을 허용하는 상업적으로 집중된 전극 전원 전지 포물레이션에서 이러한 물질이 실행가능하다는 중요한 실증이다. 최대 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 또는 3.0mAh/cm²의 부하는 전력 성능에 집중된 둔 리튬 이온 전지에 유용할 수 있으며; 3.0, 4.0 또는 5.0 mAh/cm²보다 큰 부하는 리튬 이온 전지의 에너지-집중된 성능에 유용하다. 이들 물질의 캘린더링은 35%, 일반적으로 35-40% 범위의 전극 다공성 값까지 입증되었으며; w/w로 조정된 각 전극 구성요소의 실제 밀도의 평균으로 나눈 측정된 전극 밀도로 정의된다.

[0252] 표 1에 기재된 샘플로 만든 전극의 전기 전도도는 4점 탐침 박막저항 측정기를 이용하여 측정하였다. 위에서 설명한 절차에 따라 슬러리를 제형화하고 1 mg/cm²의 부하로 유전체 마일라 필름 상에 코팅했다. 그런 다음 편칭된 전극 크기의 디스크와 코팅된 필름의 저항을 4점 프로브를 사용하여 측정했다. 벌크 저항률은 다음 방정식을 사용하여 측정된 저항으로부터 계산할 수 있다.

[0253] (3) 벌크 저항률(ρ)= $2\pi s(V/I)$; $R=V/I$; $s=0.1\text{cm}$

[0254] $= 2\pi \times 0.1 \times R \text{ (}\Omega\text{)}$

[0255] 이 테스트의 결과는 아래 표 4에 나와 있다.

샘플	저항 [kΩ]	벌크 저항률 [kΩ.cm]
1*	8.5	5.3
2	1.7	1.1
4	3.2	2.0
5	0.52	0.33
6*	0.37	0.23
7	0.52	0.33
13	0.45	0.28
14	2.7	1.7
15	1.2	0.75
16	1.3	0.82
17	0.34	0.21
18	0.89	0.56
19	0.18	0.11
20	0.20	0.13
22	0.33	0.21

[0256]

[0257] 표 4 - 샘플 1, 2, 4, 5, 6, 7, 13 내지 20, 22에 대한 4-점 프로브 저항률 측정 결과의 요약

[0258] 샘플 E1-E14도 전기 저항을 정량화하기 위해 4점 프로브 저항을 측정했다. 이것은 1.0 mg/cm²의 부하에서 마일라 필름 상의 코팅을 위해 23°C에서 다른 Ossila 기기(T2001A3-UK)로 수행되었다. 면저항(Ω/스퀘어)에 대한 결과는 표 4a에 요약되어 있으며, 오차는 3회 측정의 표준 편차에 기초한다.

샘플	시트 저항률 [Ω/스퀘어]
E1*	1242 ± 156
E2	1041 ± 103
E3*	1396 ± 74
E4	1215 ± 52
E5	1057 ± 35

[0259]

E6*	1092 ± 52
E7	1009 ± 89
E8	965 ± 83
E9*	1135 ± 92
E10	1113 ± 99
E12	891 ± 61
E13	1027 ± 13
12*	853 ± 51
E14	846 ± 57
6*	880 ± 29

[0260]

[0261] 표 4a - 샘플 E1 내지 E14에 대한 4-점 프로브 저항률 측정 결과의 요약.

[0262] DCIR(직류 내부 저항)과 생성된 ASI(면적 특정 임피던스)는 리튬 이온 전지의 전극에서 내부 저항을 측정하는 핵심 요소이다. 일반적인 측정에서, 이미 성형을 거친 전지는 C/2에서 3 사이클 동안 사이클링될 수 있다. 전극

이 탈리튬화된 상태에서 C/2 방전 전류가 1시간 동안 적용되어 ~50% 리튬화가 달성된다. 전지는 OCV(개방 회로 전압)에서 평형을 이루기 위해 30분 동안 휴지된 다음, 5C 전류 펄스를 10초 동안 적용한 후, 이어서 30분 휴지하여 OCV에 도달된다. 10초 펄스 동안 전압 응답은 평균 내부 저항을 정확하게 결정하기 위해 더 높은 주파수에서 샘플링된다. 그런 다음 저항은 OCV(펄스 이전의 초기 OCV와 이후의 OCV 사이의 선형 평균)와 측정된 전압 사이의 차이를 이용하여 $V = IR$ 로부터 계산된다. 그런 다음 저항에 전극 면적을 곱하여 ASI를 생성한다.

[0263] 이 테스트의 결과는 아래 표 5에 제시되어 있다.

샘플	ASI / $\Omega \cdot \text{cm}^2$
1*	141
2	125
4	120
6*	126
7	162
13	67
14	99
16	74
17	162
18	75
19	164

[0264]

22	121
----	-----

[0265]

[0266] 표 5 - 샘플 1, 2, 4, 7, 14, 16, 및 17에 대한 DCIR/ASI 측정 결과의 요약.

[0267] 다수의 샘플에 대해서 가역적 비용량 C/20, 초기 쿨롱 효율, 공칭 리튬화 전압 대 C/20에서 Li/Li+, 5C/0.5C 용량 유지, 및 10C/0.5C 용량 유지를 또한 테스트하였고, 결과는 아래 표 6에 나타나 있다. 공칭 리튬화 전압 대 Li/Li+는 V/Q 곡선의 적분을 2차 사이클 C/20 리튬화의 총 용량으로 나눈 값으로 계산하였다. 10C 및 5C에서의 용량 유지는 10C 또는 5C에서의 비용량을 0.5C에서의 비용량으로 나누어 계산하였다. 용량 유지는 리튬화 및 탈리튬화에 대해 동등한 C-속도를 이용하여 대칭 사이클링 테스트로 테스트되었다는 점에 유의해야 한다. 비대칭 사이클링 프로그램으로 테스트할 때, 89%보다 큰 10C/0.5C 용량 유지가 일상적으로 관찰된다.

[0268] 샘플 E1-E10은 표 6a에서 약간의 차이가 있는 것으로 테스트되었고, 나타난 가역적 비용량은 C/10에서 2차 사이클 탈리튬화 용량이고, 공칭 리튬화 전압 대 Li/Li+은 2차 사이클에서 C/10이며, 속도 테스트는, C/5에서 리튬화 및 증가하는 C-속도에서 탈리튬화와 함께, 정전압 단계(즉, 정전류)가 없는 비대칭 사이클링 프로그램으로 수행되었다.

샘플	가역적 비용량 C/20 [mAh/g]	초기 쿨롱 효율 [%]	공칭 리튬화 전압 대 Li/Li ⁺ [V]	5C/0.5C 용량 유지 [%]	10C/0.5C 용량 유지 [%]
1*	214	87.8	1.61	62	35
2	240	90.9	1.61	64	45
3	203	84.9	1.58	79	68
4	286	90.7	1.59	68	54
5	253	86.0	1.60	63	43
6*	224	93.5	1.57	61	38
7	263	93.6	1.58	74	67
8*	192	82.0	1.60	54	36
9	188	86.8	1.61	64	54
10*	172	74.3	1.55	64	54
11	176	71.6	1.59	56	45
12*	164	93.9	1.77	86	81
13	184	95.4	1.75	86	80
14	278	91.0	1.59		
15	228	89.2	1.59		
16	281	90.8	1.58	72	58
17	203	94.6	1.58		
18	228	90.1	1.59	84	68

19	193	87.0	1.56	63	44
21	169	70.9	1.59	67	56
22	267	86.9	1.57	71	62

표 6 - 다수의 샘플을 사용한 Li-이온 하프 코인 전지의 전기화학적 테스트 결과의 요약. 일반적으로(전적이지는 않지만), 더 높은 용량, 더 높은 ICE, 더 낮은 공칭 전압, 및 더 높은 용량 유지를 갖는 것이 유리하다.

샘플	비용량 C/10 [mAh/g]	초기 쿨롱 효율 [%]	공칭 리튬화 전압 C/10 [V]	ASI [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	5C/0.5C 용량 유지 [%]	10C/0.5C 용량 유지 [%]
E1*	222 $\pm$ 7	98.23 $\pm$ 0.51	1.543 $\pm$ 0.001	169 $\pm$ 10	96.5 $\pm$ 0.1	95.9 $\pm$ 0.1
E2	273 $\pm$ 17	98.52 $\pm$ 0.45	1.550 $\pm$ 0.001	106 $\pm$ 18	97.3 $\pm$ 0.4	96.2 $\pm$ 0.7
E3*	244 $\pm$ 26	96.75 $\pm$ 0.31	1.549 $\pm$ 0.002	166 $\pm$ 17	96.1 $\pm$ 0.6	95.2 $\pm$ 0.8
E4	252 $\pm$ 9	98.80 $\pm$ 0.86	1.549 $\pm$ 0.001	109 $\pm$ 9	98.4 $\pm$ 0.0	97.4 $\pm$ 0.1
E5	272 $\pm$ 21	99.69 $\pm$ 1.56	1.549 $\pm$ 0.001	122 $\pm$ 3	96.3 $\pm$ 0.3	94.8 $\pm$ 0.4
E6*	134 $\pm$ 14	80.97 $\pm$ 1.55	1.539 $\pm$ 0.007	485 $\pm$ 75	72.8 $\pm$ 5.7	64.1 $\pm$ 7.2
E7	150 $\pm$ 8	82.15 $\pm$ 0.12	1.531 $\pm$ 0.000	390 $\pm$ 32	67.0 $\pm$ 0.4	56.8 $\pm$ 0.5
E8	144 $\pm$ 2	81.64 $\pm$ 1.35	1.530 $\pm$ 0.001	400 $\pm$ 42	72.9 $\pm$ 1.2	63.3 $\pm$ 1.5
E9*	211 $\pm$ 5	94.53 $\pm$ 0.18	1.630 $\pm$ 0.001	129 $\pm$ 13	96.2 $\pm$ 0.4	95.1 $\pm$ 0.5
E10	201 $\pm$ 7	98.42 $\pm$ 1.12	1.626 $\pm$ 0.000	118 $\pm$ 16	96.2 $\pm$ 0.1	94.9 $\pm$ 0.2
E12	198 $\pm$ 13	97.71 $\pm$ 0.25	1.544 $\pm$ 0.001	208 $\pm$ 8	95.2 $\pm$ 0.8	92.9 $\pm$ 1.0
E13	203 $\pm$ 15	98.22 $\pm$ 0.12	1.546 $\pm$ 0.001	199 $\pm$ 10	97.7 $\pm$ 0.0	97.7 $\pm$ 0.5

표 6a - 다수의 샘플을 사용한 Li-이온 하프 코인 전지의 전기화학적 테스트 결과의 요약.

청구범위에 제시된 것과 같은 혼합된 니오븀 산화물 기반 Wadsley-Roth 및 Bronze 구조의 변형은 Li-이온 전지에서 활성 물질 성능을 개선하기 위한 본 발명의 적용가능성을 입증한다. 설명된 대로 혼합된 양이온 구조를 형성하기 위해 비-Nb 양이온을 대체함으로써, 엔트로피(참조(cf) 무질서)는 결정 구조에서 증가할 수 있으며, 경미한 결함 도입을 통해 Li 이온 확산에 대한 잠재적 에너지 장벽을 감소시킬 수 있다(예를 들어, 샘플 E7, 16). 동일한 전체 산화 상태를 유지하는 혼합된 양이온 구조를 생성함에 의한 변형은 이온 반경을 변경하여 잠재적 개선을 나타내며, 예를 들어, 샘플 14에서 Mo^{6+} 양이온을 W^{6+} 로 대체하거나 샘플 E4 및 E5에서 Al^{3+} 에 대해 Fe^{3+} 또는 Ga^{3+} 로 대체하여, 비용량, Li-이온 확산을 개선하고, Li 이온 트래핑을 감소시켜 사이클링의 쿨롱 효율을 증가시킬 수 있는 결정 파라미터 및 리튬 이온 공동에서의 경미한 변화(예를 들어, Wadsley-Roth 구조에서 Type VI 공동의 가역성 조정)를 유발할 수 있다. 증가된 산화 상태를 초래하는 혼합된 양이온 구조를 생성함에 의한 변형(예를 들어, 샘플 E2에서 Zn^{2+} 를 대체하기 위한 Ge^{4+} 또는 샘플 19에서 Zr^{4+} 에 대해 Mo^{6+})은, 전기 전도도에 도움이 되도록 구조 내에 추가 전자 정공을 도입함으로써 컴파운딩되며, 용량 및 효율과 관련된 변경된 이온 반경에 따른 유사한 잠재적 이점을 나타낸다. 산화 상태를 감소시키는 혼합된 양이온 구조를 생성함에 의한 변형(예를 들어, 샘플 E7에서 Ge^{4+} 를 대체하기 위해 K^+ 및 Co^{3+} , 샘플 2에서 Mo^{6+} 를 대체하기 위해 Ti^{4+})은, 전기 전도도에 도움이 되도록 구조 내에 산소 결손과 추가 전자를 도입함으로써 컴파운딩되며, 용량 및 효율과 관련된 변경된 이온 반경에 따른 유사한 잠재적 이점을 나타낸다. 불활성 또는 환원 조건에서 고온 처리에서 산소 결핍을 유도함에 의한 변형은 구조에서 적은 비율의 산소 손실을 입증하며, 이는 훨씬 개선된 전기 전도도(예를 들어, 샘플 5, E10 및 E12-14) 및 높은 C-속도에서의 용량 유지와 같은 개선된 전기 화학적 특성(예를 들어 샘플 5, E13)의 환원된(reduced) 구조를 제공한다. 혼합된 양이온 구조와 유도된 산소 결핍의 조합은 여러 유익한 효과(예를 들어, 비용량 증가, 전기 저항 감소)가 컴파운딩되도록 한다(예를 들어, 샘플 18, E8).

도 12, 13 및 19는 C/20 속도로 처음 두 성형 사이클에서의 비변형 및 변형된 $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ (도 12 - 샘플 1 및 6)

ZrNb₂₄O₆₂(도 13 - 샘플 6 및 7) 및 W₇Nb₄O₃₁(도 19 - 샘플 12 및 13)에 대한 대표적인 리튬화/탈리튬화 곡선을 나타낸다. 도 12에서, 시연된(demonstrated) 샘플 16에 대한 비용량의 대략 90%는 캐소드(ca.) 1.2 내지 2.0V의 좁은 전압 범위에 있는 것으로 나타나고, 도 13에서 시연된 샘플 7에 대한 용량의 약 90%가 캐소드(ca.) 1.25 내지 1.75V의 좁은 범위 내에 있는 것으로 나타나고; 이 데이터는 Wadsley-Roth 결정 구조를 기반으로 하는 MNO 결정으로 달성할 수 있는 매력적인 전압 프로파일을 강조한다. 도 19에서, 샘플 13에 대한 비용량의 대략 90%는 캐소드(ca.) 1.2 내지 2.2V의 좁은 범위에 있는 것으로 나타나고; 이것은 정방형 브론즈 결정 구조를 기반으로 하는 MNO 결정으로 매력적인 전압 프로파일이 달성된다는 것을 입증한다. 둘째, 복합 금속 산화물 샘플 7, 16, 및 13은 비변형된 결정 샘플 1, 6 및 12와 비교하여 개선된 비용량을 입증한다. 이는 복합 구조에 포함된 양이온에 기인하며 서로 다른 이온 반지름과 산화 상태로 인해 Li 이온이 수용될 수 있는 결정 내 사이트의 수가 증가하여, 용량이 증가하기 때문이다. ICE의 증가가 샘플 1과 16과 샘플 12와 13 사이에서 관찰되었으며, 이는 Li 이온 사이트가 변경되어 이들의 탈-삽입(de-intercalation)이 가능하게 됨에 따라 변형된 결정 구조에 삽입된 Li 이온이 더 효율적으로 탈리튬화될 수 있음을 추가로 입증한다.

[0276] 도 E5는 좁은 분포를 갖는 단일 피크를 주로 포함하는 샘플 E2, E4, E8, E11의 입자 크기 분포를 입증하며, 즉, D₁₀ 및 D₉₀은 D₅₀과 값이 유사하다. 이것은 물질의 효율적인 패키징을 위해 전극 슬러리에서 물질을 처리하고 균질한 전기화학적 성능을 유지하는 데 유리하다(예를 들어, 더 작은 입자는 더 짧은 확산 거리로 인해 더 큰 입자보다 먼저 완전히 리튬화된다).

[0277] 도 E6은 특히 Zn²⁺ 양이온을 더 높은 원자가의 Ge⁴⁺ 양이온으로 대체하여 관찰된 비용량을 개선하는 것과 관련하여 샘플 E1 변형시의 이점을 나타낸다. 도 E7은 Ge⁴⁺를 K 및 Co 양이온, 즉 감소된 원자가의 양이온으로 대체하여 샘플 E6을 변형할 때 관찰된 개선된 비용량을 나타낸다. 도 E9는 E9는 리튬화/탈리튬화 공정의 가역성을 개선함으로써, 그리고 전도도 개선을 통해 분극 효과를 줄이는 유도 산소 결손의 도입으로 가능한 ICE의 개선 및 공칭 리튬화 전압의 감소를 입증한다.

[0278] 테스트된 모든 물질에서, 본 발명에 따른 각 물질은 비변형된 '베이스' 결정 구조에 비해 개선된 것으로 나타났다. 이것은 2가지 다른 방법에 의한 저항률/임피던스 측정과, 리튬 이온 하프 코인 전지에서 수행된 전기화학적 테스트, 특히 증가된 전류 밀도에서 용량 유지를 통해 추론된다(속도, 표 6, 도 14 및 15 참조). 이론에 구속됨을 원치 않으면서, 본 발명자들은 이것이 결합 도입에 따라 물질의 이온 및 전자 전도도가 증가하거나, 이온 환경이 변화함에 따른 결정 격자가 변경된 결과인 것으로 제안하며; 이는 물질 변경 시 감소된 저항 또는 임피던스를 나타내는 DCIR/ASI(표 5) 및 EIS(그림 16) 측정에 의해서도 입증된다. 비변형된 '베이스' 물질과 비교하여, 본 발명에 따른 물질에서 Li 이온 확산 속도도 증가할 가능성이 있다. 다른 크기의 금속 이온과의 도핑/교환이 결정 격자를 확장 또는 수축시킬 수 있고 비변형된 구조에서 가능한 한 더 많은 Li-이온의 삽입 또는 삽입의 더 많은 가역성을 허용하기 때문에, 비용량 자체도 또한 표 6에 나타난 바와 같이 일부 경우에 증가할 수 있다.

[0279] 표 4의 데이터는 샘플 1(비교)과 샘플 2, 4, 5, 14, 15, 16, 18, 22 사이의 저항률의 큰 감소를 나타내며, 이는 양이온 교환, 산소 결핍, 및 탄소 코팅 둘 다를 통해 결정 구조의 전기 전도도를 개선하는 본 발명의 실시형태의 효과를 입증한다. 샘플 17, 19, 및 20도 샘플 6에 비해 유사하게 낮은 저항률을 나타낸다. 샘플 7의 베이스 결정에 0.05 당량의 V 종의 도입 시 저항률이 약간 증가했지만, Zr에 대한 V의 상이한 이온 반경의 결과로서 가능한 결정 격자에서 이용가능한 리튬 이온 사이트의 변화로 인해 비용량의 개선이 관찰되었다(표 6 참조).

[0280] 표 5의 데이터는 표 4에 나타난 경향을 반영하여 샘플 1(비교)에서부터 샘플 2, 4, 14, 16, 18, 및 22까지 DCIR/ASI의 큰 감소를 보여준다. 샘플 7, 17 및 19은 이들에 비해 더 높은 DCIR을 나타내지만, 이들은 다른 베이스 결정 구조와 관련이 있다. 이론에 구속됨을 원치 않으면서, 본 발명자들은 이온 반경이 상이한 도입된 양이온에 따른 결정 격자의 변화로 인해 샘플 7, 17 및 19가 샘플 6의 비교 물질(ZrNb₂₄O₆₂)에 비해 DCIR/ASI의 증가를 나타낸다고 가정한다. 그러나, 표 4에 나타나 있는 바와 같이 전기 저항률이 감소하며, 그로 인해 주울 가열을 최소화하고 물질 전체에 보다 균일한 전류 분포를 가능하게 하며, 이는 차례로 Li 이온 시스템의 안전성과 수명을 개선할 수 있으므로, 샘플 17 및 19에 대한 이러한 구조의 전도성 양태에서 여전히 유리하다. 샘플 7의 경우, Zr과 교환하기 위해 V를 사용하는 입증된 개선이 없지만, 위에서 논의한 바와 같이, 비용량이 증가한다.

[0281] 표 6에서, 대부분의 샘플에 걸쳐, 개선된 비용량, 초기 쿨롱 효율(ICE), 공칭 리튬화 전압 대 Li/Li⁺, 및 중요하게는 비교 '베이스' 물질 대 본 발명에 따른 물질에 대한 5C 및 10C 대 0.5C에서의 용량 유지에 대한 경향이 있다(예를 들어, 샘플 1, 6, 8, 10, 12). 예를 들어, 샘플 2, 3, 4, 5, 14, 15, 16, 18, 22는 모두 샘플 1에

비해 이러한 파라미터 중 하나 이상에서 개선을 나타낸다. 이는 여러 파라미터에 대한 샘플 7, 17, 19 대 샘플 6; 비용량 또는 용량 유지의 개선이 관찰된 샘플 11 및 21 대 10; ICE 및 용량 유지가 개선된 샘플 9 대 8; 모든 파라미터가 개선된 샘플 13 대 12*의 경우이기도 하다.

[0282] 도 14 및 15는 비교 물질(샘플 1 및 6)에 비해 본 발명에 따른 물질(샘플 4, 16, 7, 17)의 더 높은 사이클링 속도에서의 개선된 용량 유지를 입증한다.

[0283] Li-이온 전지의 전극에 존재하는 임피던스에 대한 추가 이해를 얻기 위해 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 측정을 또한 수행하였다. 일반적인 측정에서, 전지는 DCIR 측정을 위해 ~50% 리튬화로 준비되고 그런 다음 임피던스를 측정하는 동안 교류 충전/방전 전류 펄스의 주파수가 변경된다. 실수 및 허수 성분을 축으로 플로팅하고, AC 주파수를 변경하면, 나이퀴스트(Nyquist) 플롯이 생성된다. Li 이온 전지에 대한 이 플롯에서, 전지의 다양한 유형의 임피던스를 식별할 수 있지만, 일반적으로 해석하기가 복잡하다. 예를 들어, 옴(Ohmic) 저항은 전기화학적 이중층 효과와 부분적으로 분리될 수 있고 확산 효과와도 분리될 수 있다.

[0284] 도 16(a) 및 (b)는 (비교) 샘플 1 및 샘플 16 및 7(본 발명에 따른 샘플)에 대한 EIS 스펙트럼을 나타낸다.

[0285] ***

[0286] 전술한 설명, 또는 아래 청구범위, 또는 첨부 도면에 개시되고, 특정한 형태로 또는 개시된 기능을 수행하기 위한 수단, 또는 개시된 결과를 얻기 위한 방법 또는 프로세스의 양태에서 표현된 특징은, 적절한 경우, 개별적으로, 또는 이러한 특징의 임의의 조합으로 다양한 형태로 본 발명을 실현하는 데 사용될 수 있다.

[0287] 본 발명이 위에서 설명된 예시적인 실시형태와 관련하여 설명되었지만, 본 개시가 주어질 때 많은 등가의 수정 및 변형이 당업자에게 명백할 것이다. 따라서, 상술한 본 발명의 예시적인 실시형태들은 예시적이며 제한적이지 않은 것으로 간주된다. 설명된 실시형에 대한 다양한 변경이 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 이루어질 수 있다.

[0288] 의심의 여지를 없애기 위해, 본 명세서에 제공된 모든 이론적 설명은 독자의 이해를 향상시키기 위한 목적으로 제공된다. 본 발명자들은 이러한 이론적 설명에 구속되기를 원하지 아니한다.

[0289] 본 명세서에 사용된 모든 섹션 제목은 구성 목적으로만 사용되며 설명된 발명 주제를 제한하는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0290] 아래 청구범위를 포함하여 본 명세서 전반에 걸쳐, 문맥에서 달리 요구하지 않는 한, "포함하다(comprise)" 및 "포함하다(include)"라는 단어와 "포함하다(comprises)", "포함하는(comprising)" 및 "포함하는(including)"과 같은 변형어는 명시된 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계의 그룹을 포함하나 임의의 다른 정수 또는 단계 또는 정수 또는 단계의 그룹을 배제하지 않는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0291] 명세서 및 첨부된 청구범위에 사용된 바와 같이, 단수 형태("a", "an" 및 "the")는 문맥에서 명백하게 달리 지시하지 않는 한 복수 지시 대상을 포함한다는 점에 유의해야 한다. 범위는 본원에서 "약" 하나의 특정 값 및/또는 "약" 다른 특정 값으로 표시될 수 있다. 이러한 범위가 표시될 때, 다른 실시형태는 하나의 특정 값 및/또는 다른 특정 값을 포함한다. 유사하게, 값이 근사치로 표시될 때, 선행사 "약"의 사용에 의해, 특정 값이 다른 실시형태를 형성한다는 것이 이해될 것이다. 수치와 관련된 "약"이라는 용어는 임의적이며 예를 들어 +/- 10%를 의미한다.

번호매겨진 실시형태

[0293] 아래 번호매겨진 실시형에는 설명의 일부를 형성한다.

[0294] 1. 일반식 $[M1]_x[M2]_{(1-x)}[Nb]_y[O]_z$ 으로 표시되는 활성 전극 물질: 상기 일반식에서,

[0295] M1과 M2는 다르고;

[0296] M1은 Ti, Mg, V, Cr, W, Zr, Nb, Mo, Cu, Fe, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Te, Se, Si, Sb, Y, La, Hf, Ta, Re, Zn, In, 또는 Cd 중 하나 이상을 나타내고;

[0297] M2는 Mg, V, Cr, W, Zr, Nb, Mo, Cu, Fe, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Te, Se, Si, Sb, Y, La, Hf, Ta, Re, Zn, In, 또는 Cd 중 하나 이상을 나타내고; 여기서

[0298] x는 $0 < x < 0.5$ 를 충족하고;

- [0299] y 는 $0.5 \leq y \leq 49$ 를 충족하고
- [0300] z 는 $4 \leq z \leq 124$ 를 충족한다.
- [0301] 2. 실시형태 1에 있어서,
- [0302] M2가 Mo, W, V, 또는 Zr 중 하나 이상으로부터 선택되는, 활성 전극 물질.
- [0303] 3. 실시형태 2에 있어서,
- [0304] 상기 $[M1]_x[M2]_{(1-x)}[Nb]_y[O]_z$ 가, 하기로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 물질인, 활성 전극 물질:
- [0305] $M1_xMo_{(1-x)}Nb_{12}O_{(33-33\ a)}$
- [0306] $M1_xW_{(1-x)}Nb_{12}O_{(33-33\ a)}$
- [0307] $M1_xV_{(1-x)}Nb_9O_{(25-25\ a)}$
- [0308] $M1_xZr_{(1-x)}Nb_{24}O_{(62-62\ a)}$
- [0309] $M1_xW_{(1-x)}Nb_{0.57}O_{(4.43-4.43\ a)}$
- [0310] $M1_xW_{(1-x)}Nb_{0.89}O_{(5.22-5.22\ a)}$,
- [0311] 여기서 M1은 Ti, Mg, V, Cr, W, Zr, Nb, Mo, Cu, Fe, Ga, Ge, Ca, K, Ni, Co, Al, Sn, Mn, Ce, Te, Se, Si, Sb, Y, La, Hf, Ta, Re, Zn, In, 또는 Cd 중 하나 이상을 나타내고; 여기서
- [0312] x 는 $0 < x < 0.5$ 를 충족하고;
- [0313] a 는 $0 \leq a \leq 0.05$ 를 충족한다.
- [0314] 4. 실시형태 1 내지 3 중 어느 한 실시형태에 있어서,
- [0315] 상기 활성 전극 물질이 산소 결핍인, 활성 전극 물질.
- [0316] 5. 일반식 $[M]_x[Nb]_y[O]_{(z'-z'\ a)}$ 로 표시되고, 하기로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인, 활성 전극 물질:
- [0317] $MoNb_{12}O_{(33-33\ a)}$
- [0318] $WNb_{12}O_{(33-33\ a)}$
- [0319] $VNb_9O_{(25-25\ a)}$
- [0320] $ZrNb_{24}O_{(62-62\ a)}$
- [0321] $W_7Nb_4O_{(31-31\ a)}$
- [0322] $W_9Nb_8O_{(47-47\ a)}$,
- [0323] 여기서 a 는 $0 < a \leq 0.05$ 를 충족한다.
- [0324] 6. 실시형태 1 내지 5 중 어느 한 실시형태에 있어서,
- [0325] 상기 물질의 적어도 일부가 Wadsley-Roth 결정 구조 및/또는 정방정계 텅스텐 브론즈 결정 구조를 갖는, 활성 전극 물질.
- [0326] 7. 실시형태 1 내지 6 중 어느 한 실시형태에 있어서,
- [0327] 상기 활성 전극 물질이 복수의 1차 결정립을 포함하고, 상기 1차 결정립의 일부 또는 전부가 선택적으로 2차 입자로 응집되는, 활성 전극 물질.
- [0328] 8. 실시형태 7에 있어서,
- [0329] 상기 1차 결정립의 평균 직경이 10 nm 내지 10 μm 인, 활성 전극 물질.

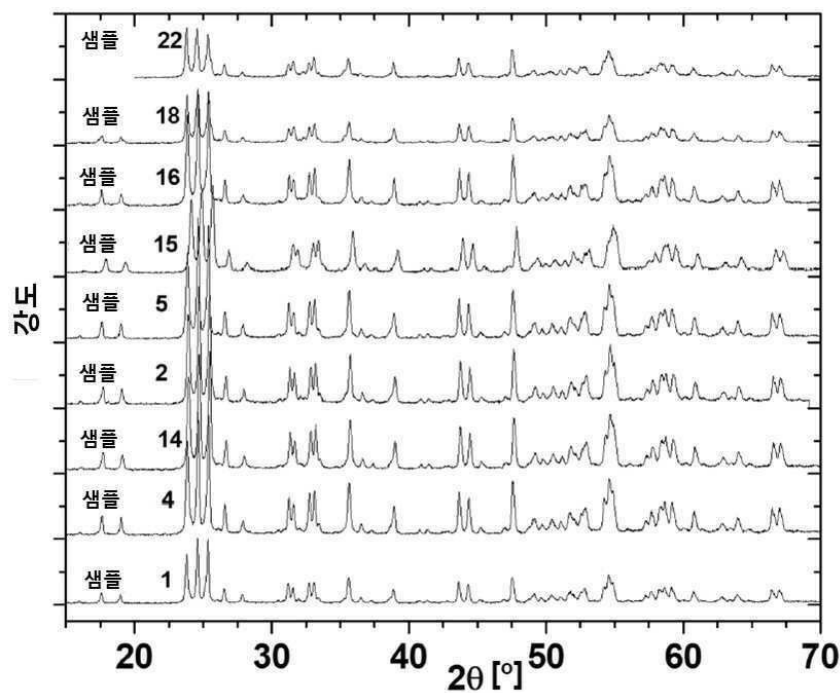
- [0330] 9. 실시형태 7 또는 실시형태 8에 있어서,
- [0331] 상기 1차 결정립의 일부 또는 전부가 2차 입자로 응집되어 있고, 상기 2차 입자의 평균 직경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 인, 활성 전극 물질.
- [0332] 10. 실시형태 1 내지 9 중 어느 한 실시형태에 있어서,
- [0333] 상기 활성 전극 물질이 상기 1차 결정립 및/또는 2차 입자의 표면 상에 형성된 탄소 코팅을 포함하는, 활성 전극 물질.
- [0334] 11. 실시형태 10에 있어서,
- [0335] 상기 탄소 코팅이, 상기 활성 전극 물질의 총 중량을 기준으로 최대 5 w/w%의 양으로 존재하는, 활성 전극 물질.
- [0336] 12. 실시형태 1 내지 11 중 어느 한 실시형태에 있어서,
- [0337] X-선 회절 분석에 의해 결정된, 상기 활성 전극 물질의 결정 구조가 하기 중 하나 이상의 결정 구조에 상응하는, 활성 전극 물질:
- [0338] $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$
- [0339] $\text{WNb}_{12}\text{O}_{33}$
- [0340] $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$
- [0341] $\text{VNb}_9\text{O}_{25}$
- [0342] $\text{W}_7\text{Nb}_4\text{O}_{31}$
- [0343] $\text{W}_9\text{Nb}_8\text{O}_{47}$.
- [0344] 13. 실시형태 1 내지 12 중 어느 한 실시형태에 있어서,
- [0345] Li 및/또는 Na를 추가로 포함하는, 활성 전극 물질.
- [0346] 14. 애노드, 캐소드, 및 애노드와 캐소드 사이에 배치된 전해질을 포함하는 전기화학 디바이스로서, 상기 애노드는 실시형태 1 내지 13 중 어느 한 실시형태에 따른 전극 활성 물질을 포함하는, 전기화학 디바이스.
- [0347] 15. (i) 리튬 이온 전지의 충전 및 방전을 위한 리튬 이온 전지; 또는 (ii) 나트륨 이온 전지의 충전 및 방전을 위한 나트륨 이온 전지에서, 캐소드 및 전해질과 함께 애노드에서, 애노드 활성 물질 또는 애노드 활성 물질의 성분으로서, 실시형태 1 내지 13 중 어느 한 실시형태에 따른 전극 활성 물질의 용도.
- [0348] 16. 애노드 활성 물질로서 또는 애노드 활성 물질 내에서 실시형태 1 내지 13 중 어느 한 실시형태에 따른 전극 활성 물질의 처리 방법으로서,
- [0349] (i) 리튬 이온 전지의 경우, 상기 방법은 리튬 이온을 상기 애노드 활성 물질로 확산시키는 단계를 포함하고; 또는 (ii) 나트륨 이온 전지의 경우, 상기 방법은 나트륨 이온을 상기 애노드 활성 물질 내로 확산시키는 단계를 포함하는, 방법.
- [0350] 17. 실시형태 1 내지 13 중 어느 한 실시형태에 따른 활성 전극 물질의 제조 방법으로서, 상기 방법은,
- [0351] 하나 이상의 전구체 물질을 제공하는 단계;
- [0352] 상기 전구체 물질을 혼합하여 전구체 물질 혼합물을 형성하는 단계; 및
- [0353] 400°C 내지 1350°C 의 온도 범위에서 전구체 물질 혼합물을 열처리하여 활성 전극 물질을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0354]
- [0355] 18. 실시형태 17에 있어서,
- [0356] 상기 하나 이상의 전구체 물질이 Mo, W, Zr, 또는 V의 공급원, 및 Nb의 공급원을 포함하는 것인, 활성 전극 물질의 제조 방법.

- [0357] 19. 실시형태 17 또는 실시형태 18에 있어서
- [0358] 상기 하나 이상의 전구체 물질은 M1 이온 공급원, M2 이온 공급원, 및 Nb 공급원을 포함하고, 상기 생성된 활성 전극 물질은 실시형태 1 내지 실시형태 4, 또는 실시형태 1에 의존하여 실시형태 6 내지 13 중 어느 하나에서 정의된 것과 같은 물질인, 활성 전극 물질의 제조 방법.
- [0359] 20. 실시형태 17에 있어서,
- [0360] 상기 전구체 물질이 하나 이상의 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 염 또는 옥살레이트를 포함하는, 활성 전극 물질의 제조 방법.
- [0361] 21. 실시형태 17 내지 20 중 어느 한 실시형태에 있어서,
- [0362] 상기 하나 이상의 전구체 물질은 미립자 물질이고, 선택적으로 직경이 $< 20 \mu\text{m}$ 인 평균 입자 크기를 갖는 것인, 방법.
- [0363] 22. 실시형태 17 내지 21 중 어느 한 실시형태에 있어서,
- [0364] 상기 전구체 물질을 혼합하여 전구체 물질 혼합물을 형성하는 단계가 건식 또는 습식 유성 볼 밀링, 롤링 볼 밀링, 고전단 밀링, 에어 제트 밀링, 및/또는 충격 밀링으로부터 선택된 방법에 의해 수행되는 것인, 방법 .
- [0365] 23. 실시형태 17 내지 22 중 어느 한 실시형태에 있어서,
- [0366] 상기 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계가 1 내지 14시간의 시간 동안 수행되는, 방법.
- [0367] 24. 실시형태 17 내지 23 중 어느 한 실시형태에 있어서,
- [0368] 상기 전구체 물질 혼합물을 열처리하는 단계가 기체 분위기에서 수행되고, 상기 기체는 공기, N_2 , Ar, He, CO_2 , CO, O_2 , H_2 , 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 것인, 방법.
- [0369] 25. 실시형태 17 내지 24 중 어느 한 실시형태에 있어서,
- [0370] 상기 방법이,
- [0371] (i) 상기 활성 전극 물질을 열처리하는 단계;
- [0372] (ii) 상기 활성 전극 물질을 탄소 공급원과 혼합하고, 선택적으로 상기 혼합물을 추가로 가열하여, 상기 활성 전극 물질 상에 탄소 코팅을 형성하는 단계;
- [0373] (iii) 상기 활성 전극 물질을 분무 건조하는 단계; 및/또는
- [0374] (iv) 상기 활성 전극 물질을 밀링하여 상기 활성 전극 물질 입자 크기를 변경시키는 단계
- [0375] 로부터 선택된 하나 이상의 후처리 단계를 포함하는, 방법.
- [0376] **참고문헌**
- [0377] 본 발명과 본 발명이 속하는 기술의 상태를 보다 완전하게 설명하고 개시하기 위해 다수의 간행물이 위에 인용되어 있다. 이러한 참고문헌에 대한 전체 인용은 아래에 제공된다. 이들 참고문헌 각각의 전문이 본 명세서에 통합된다.
- [0378] Goodenough and Park, "The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective", *Journal of the American Chemical Society* 2013 135 (4), 1167-1176, DOI: 10.1021/ja3091438
- [0379] Griffith et al., "High-Rate Intercalation without Nanostructuring in Metastable Nb_2O_5 Bronze Phases", *Journal of the American Chemical Society* 2016 138 (28), 8888-8899, DOI: 10.1021/jacs.6b04345
- [0380] Griffith et al., "Structural Stability from Crystallographic Shear in $\text{TiO}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ Phases: Cation Ordering and Lithiation Behavior of $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ " *Inorganic Chemistry* (2017), 56, 7, 4002-4010
- [0381] Montemayor et al., "Lithium insertion in two tetragonal tungsten bronze type phases, $\text{M}_8\text{W}_9\text{O}_{47}$ ($\text{M} = \text{Nb}$ and Ta)", *Journal of Material Chemistry* (1998), 8, 2777-2781

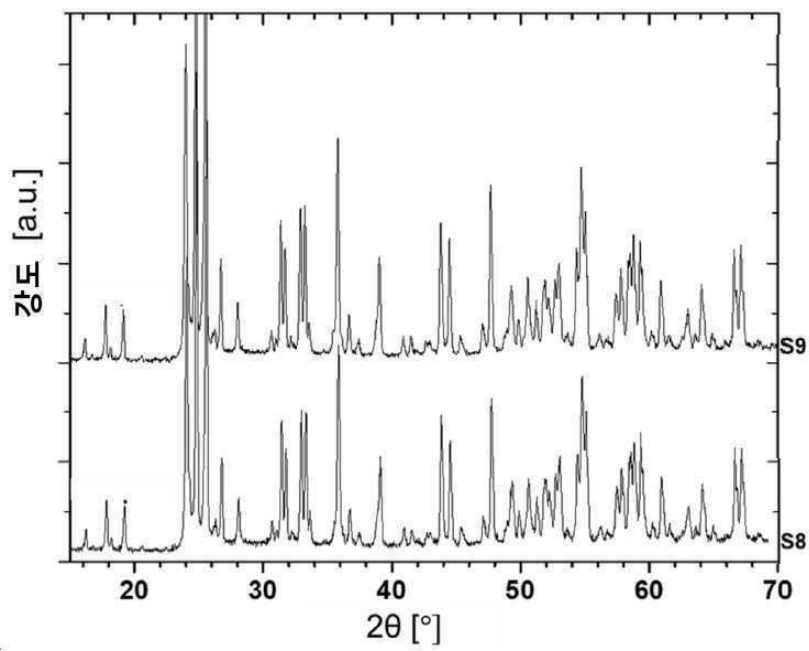
- [0382] Zhou et al., "Facile Spray Drying Route for the Three-Dimensional Graphene Encapsulated Fe_2O_3 Nanoparticles for Lithium Ion Battery Anodes", *Ind. Eng. Chem. Res.* (2013), 52, 1197-1204
- [0383] Zhu et al., " $\text{MoNb}_{12}\text{O}_{33}$ as a new anode material for high- capacity, safe, rapid and durable Li^+ storage: structural characteristics, electrochemical properties and working mechanisms", *J. Mater. Chem. A.* (2019), 7, 6522-6532
- [0384] Yang et al., "Porous $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$ Nanowires with Pseudocapacitive Behavior Achieve High-Performance Lithium-Ion Storage". *J. Mater. Chem. A.* (2017) 5. 10.1039/C7TA07347J.
- [0385]

도면

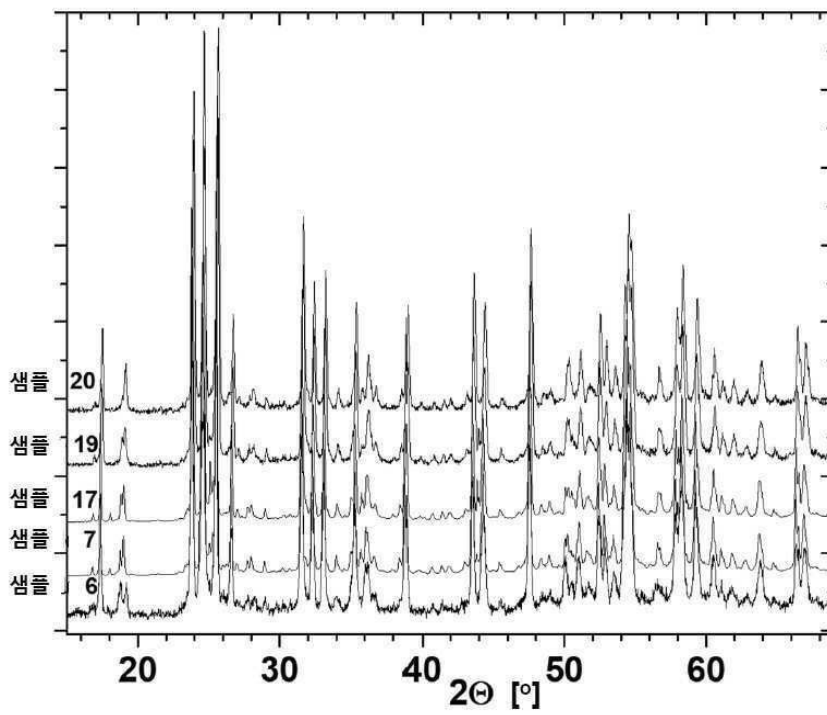
도면1



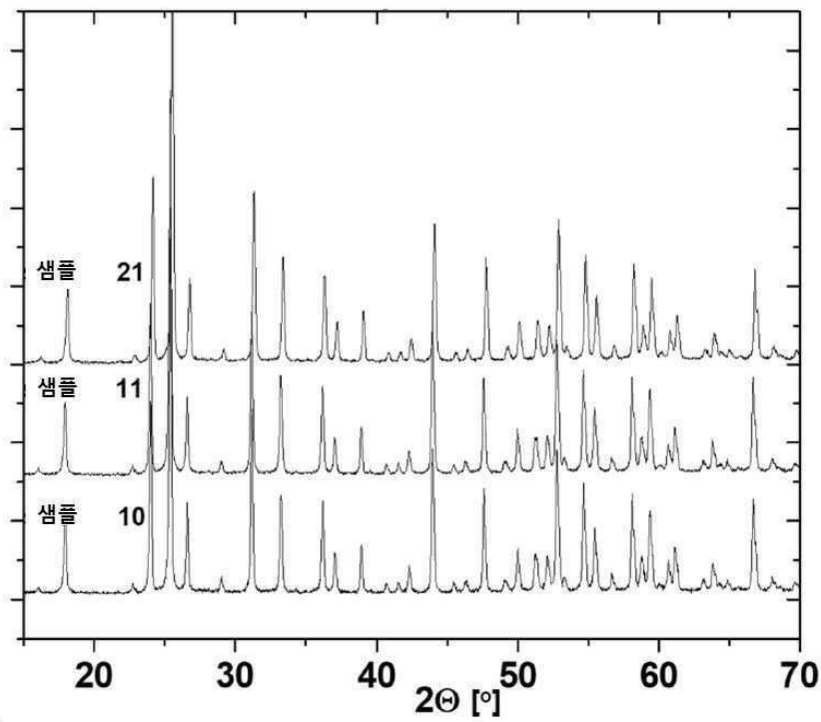
도면2



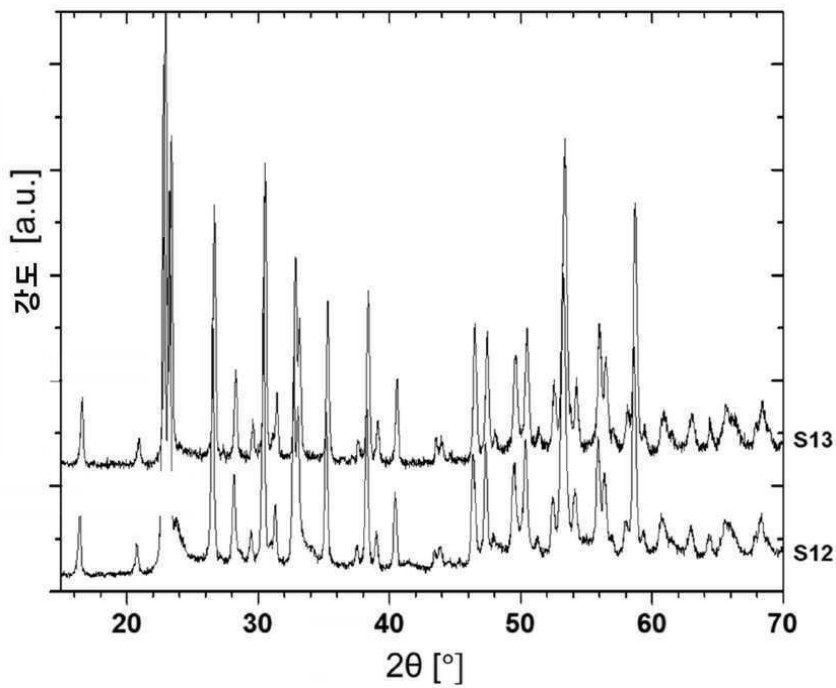
도면3



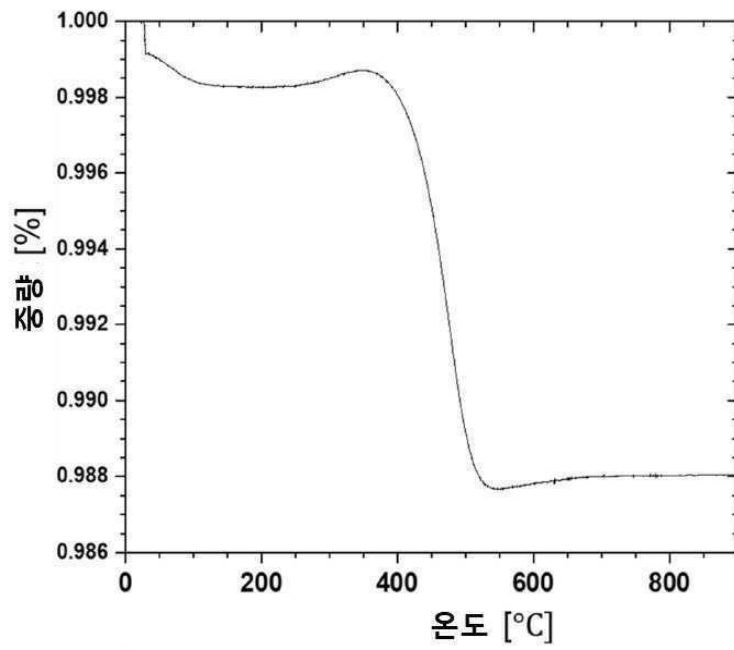
도면4



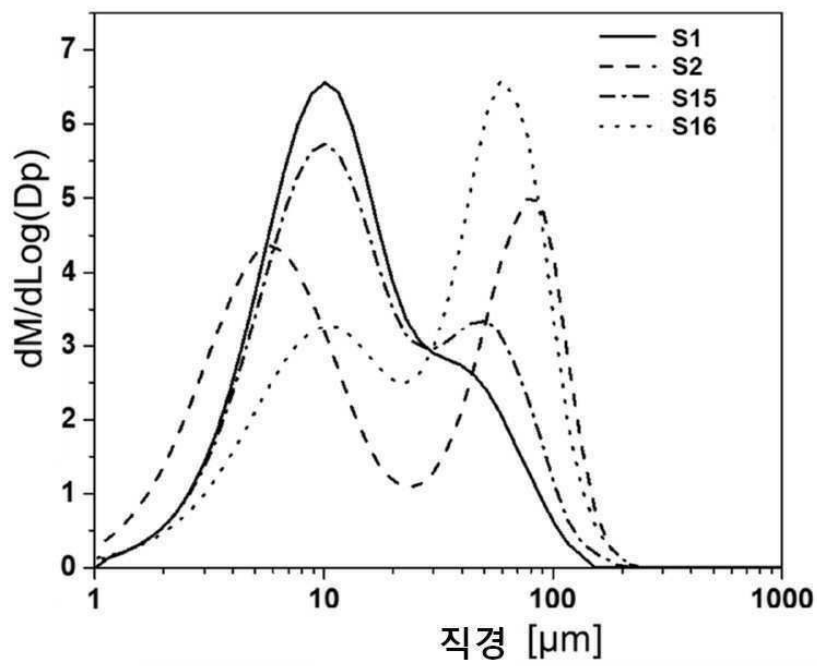
도면5



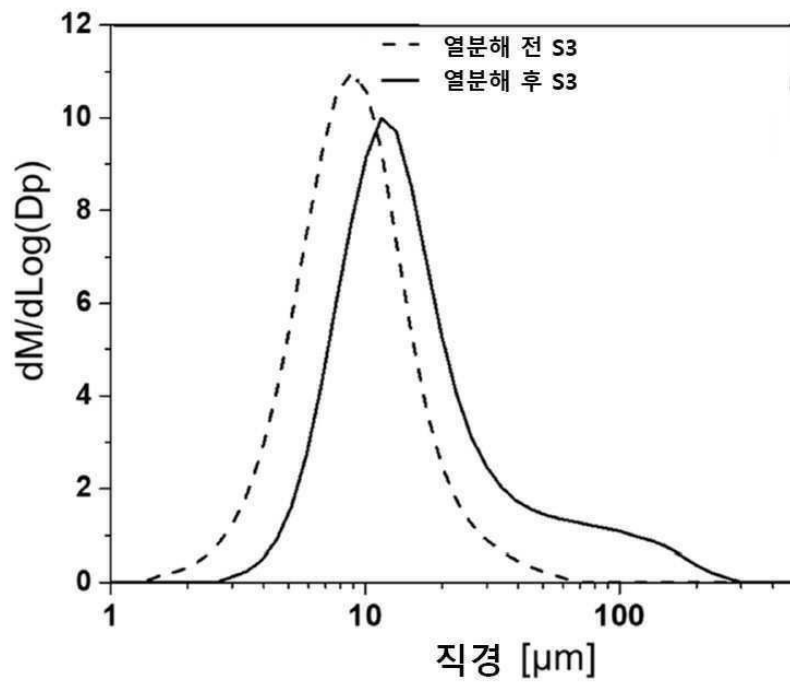
도면6



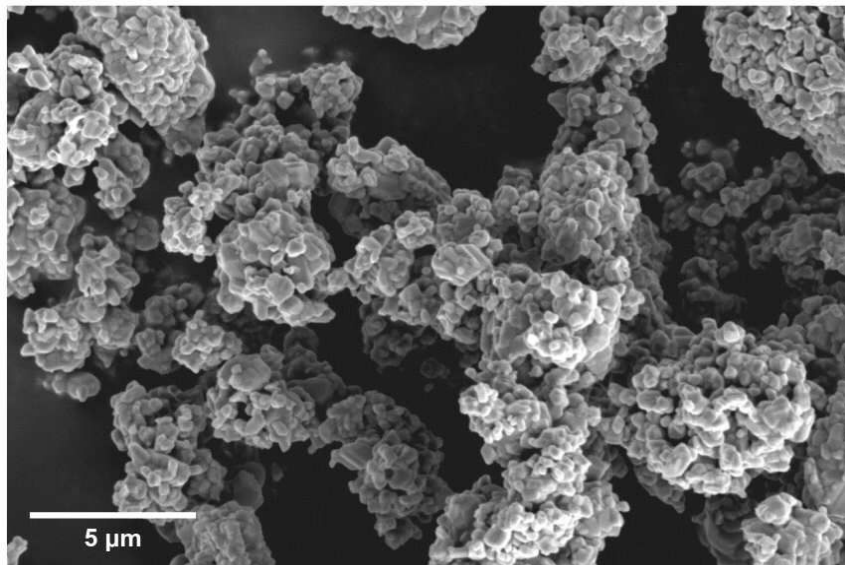
도면7



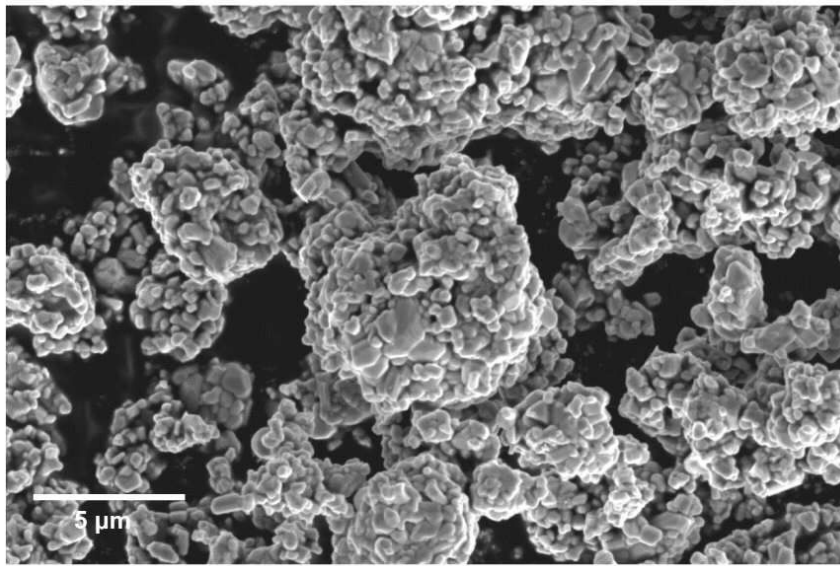
도면8



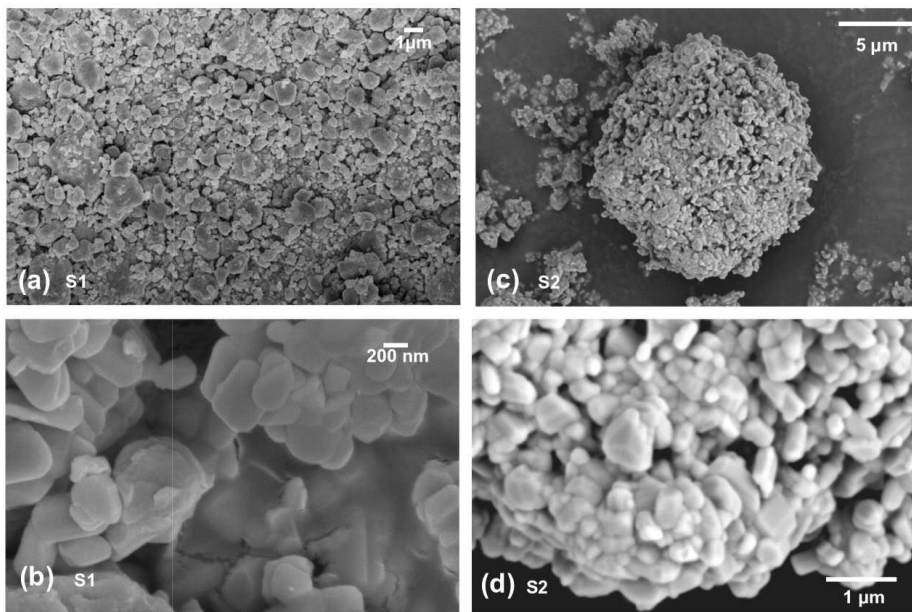
도면9



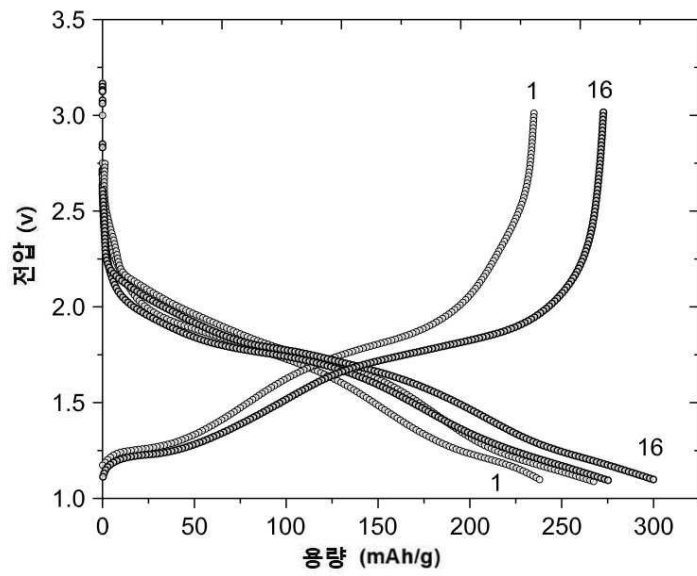
도면10



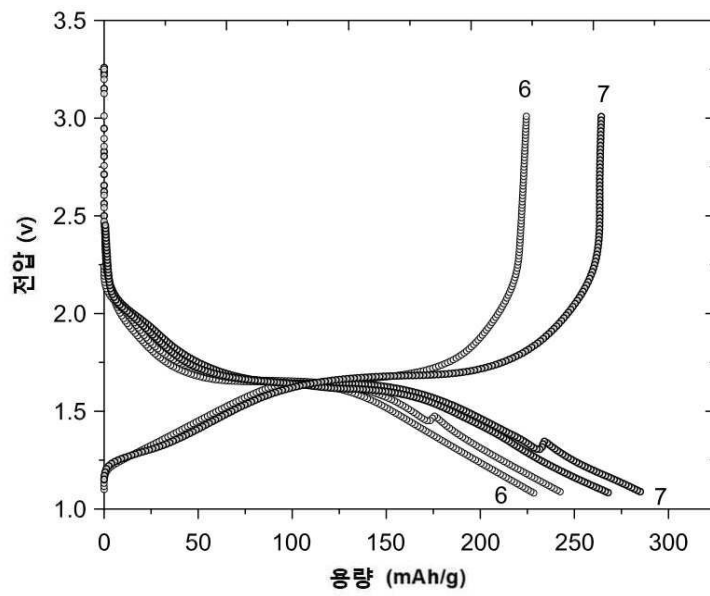
도면11



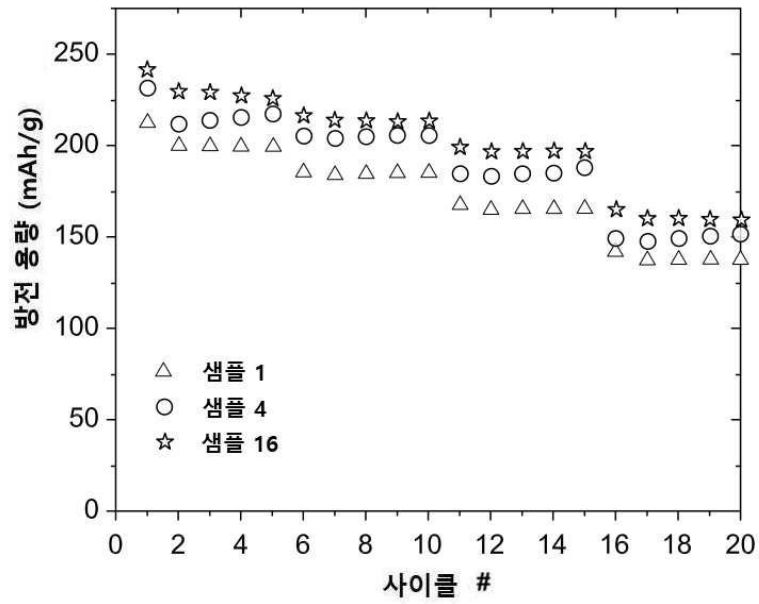
도면12



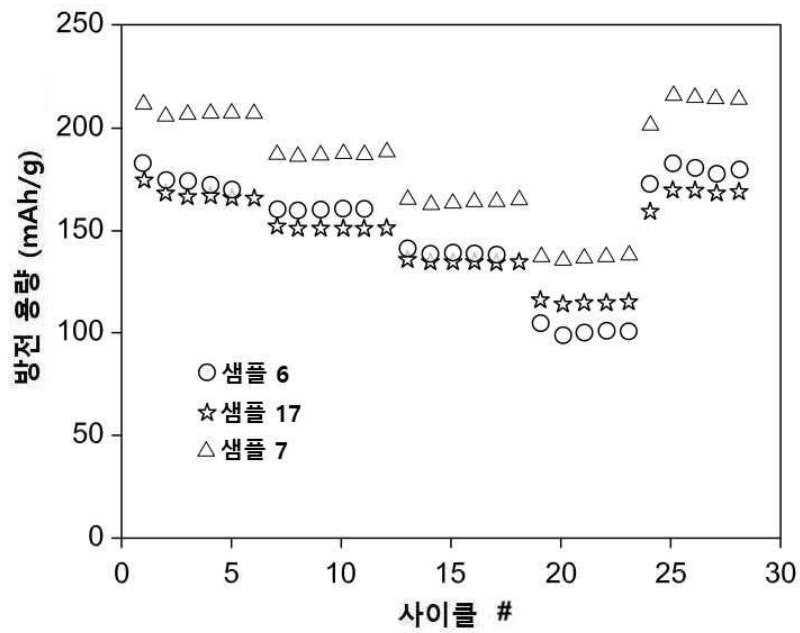
도면13



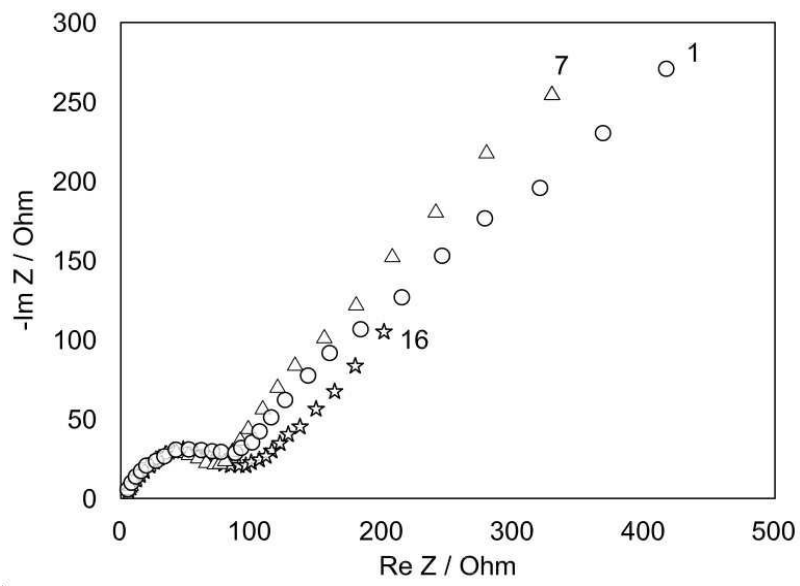
도면14



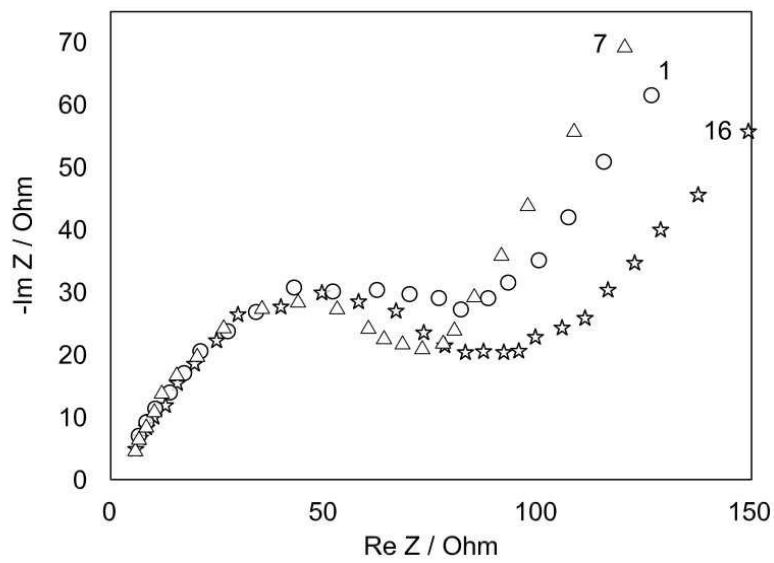
도면15



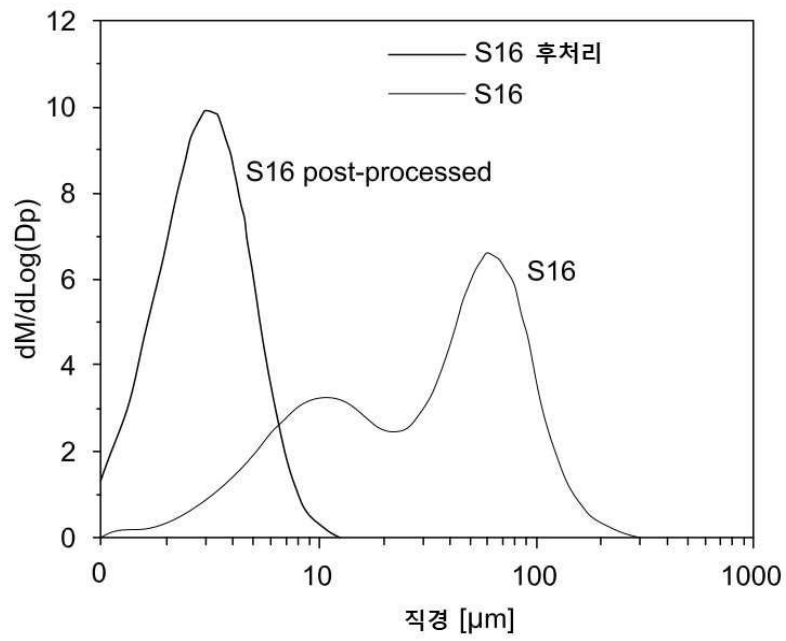
도면16a



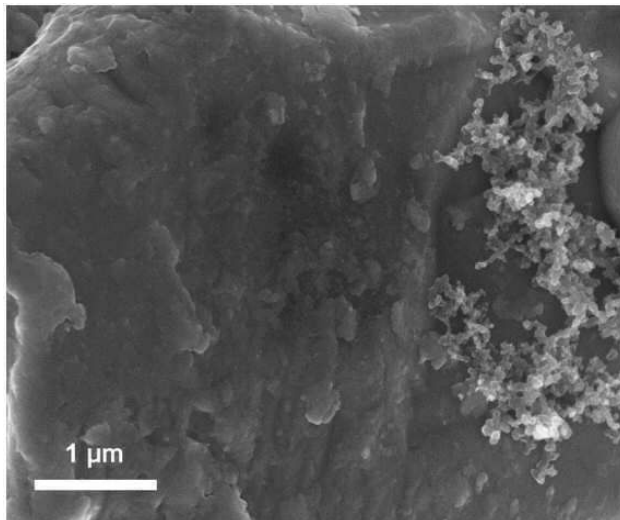
도면16b



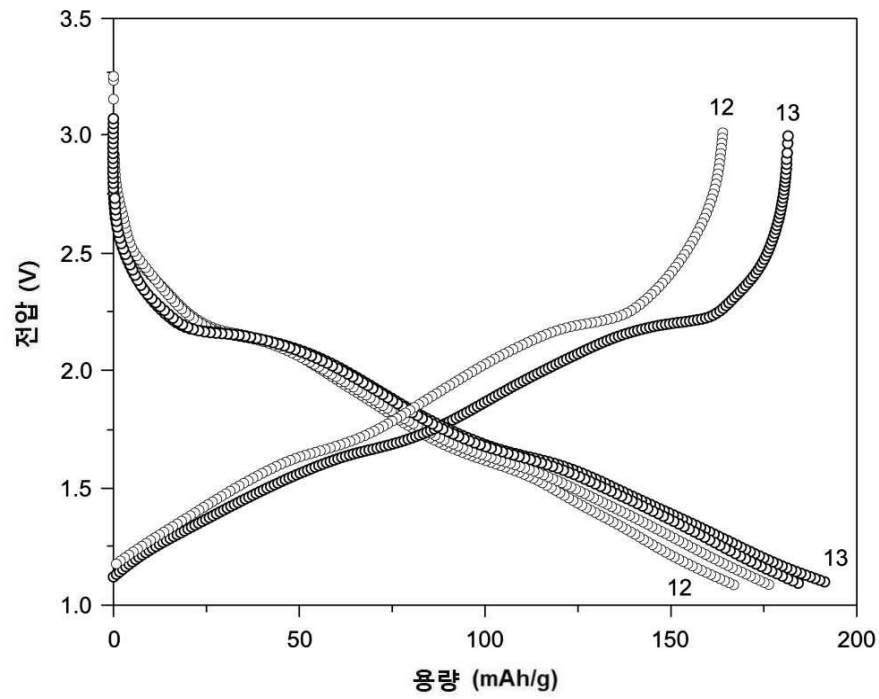
도면17



도면18

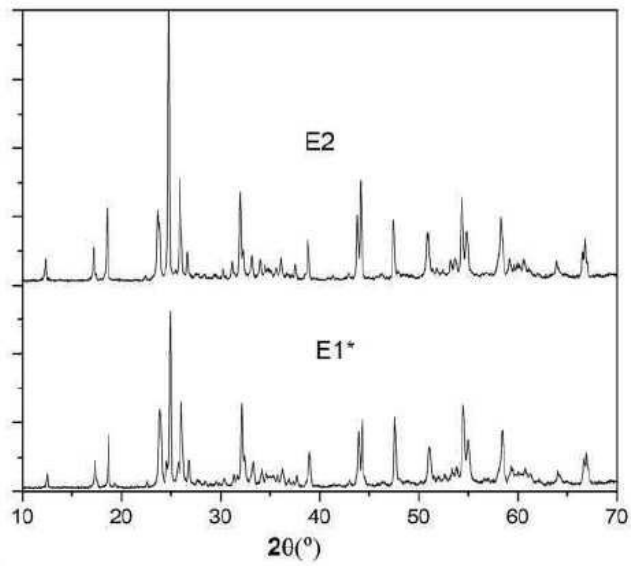


도면19



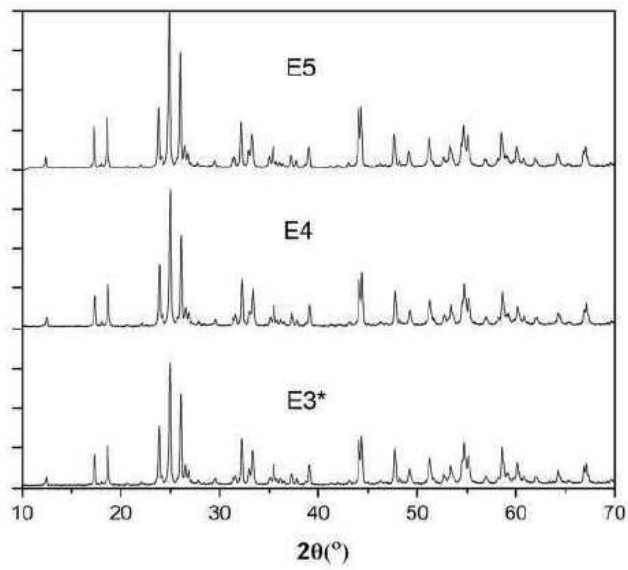
도면20

E1



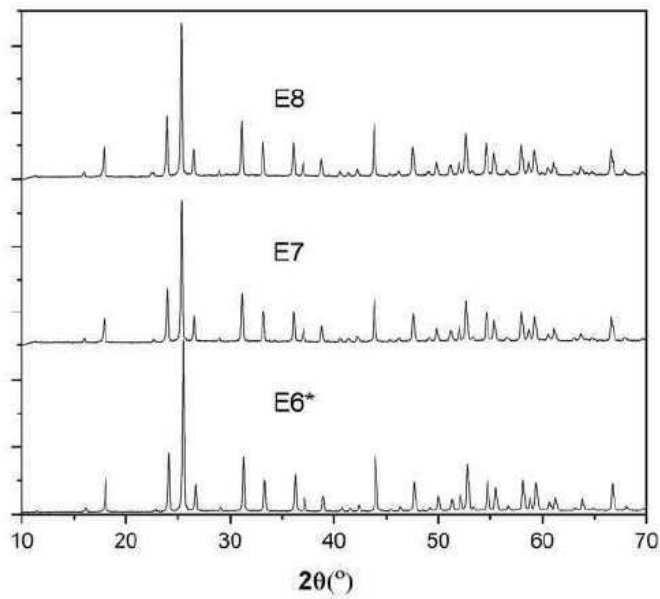
도면21

E2



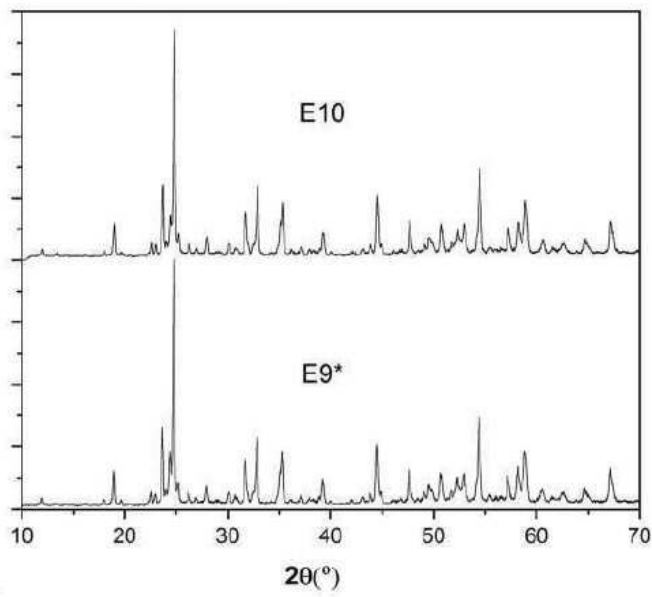
도면22

E3



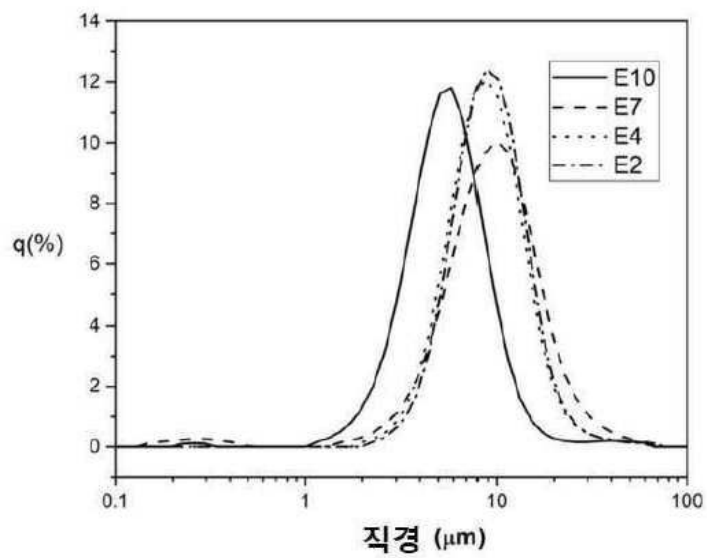
도면23

E4



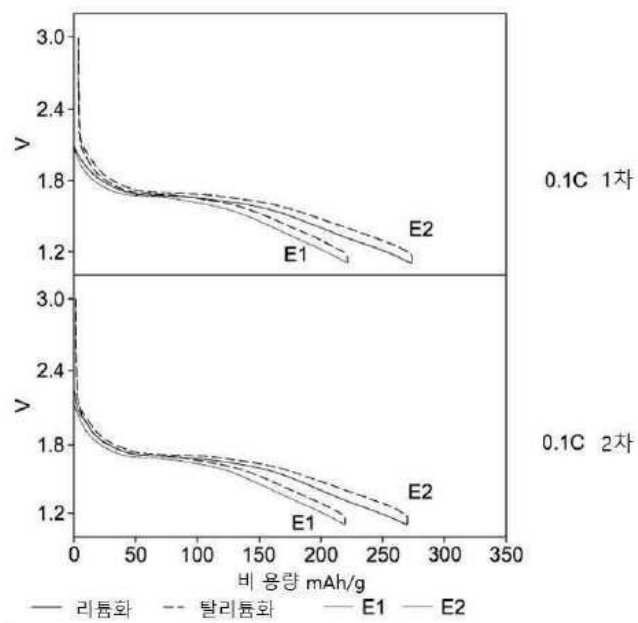
도면24

E5



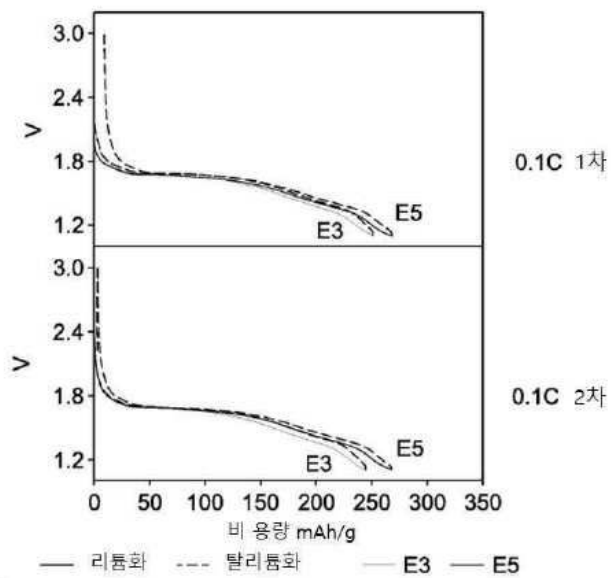
도면25

E6



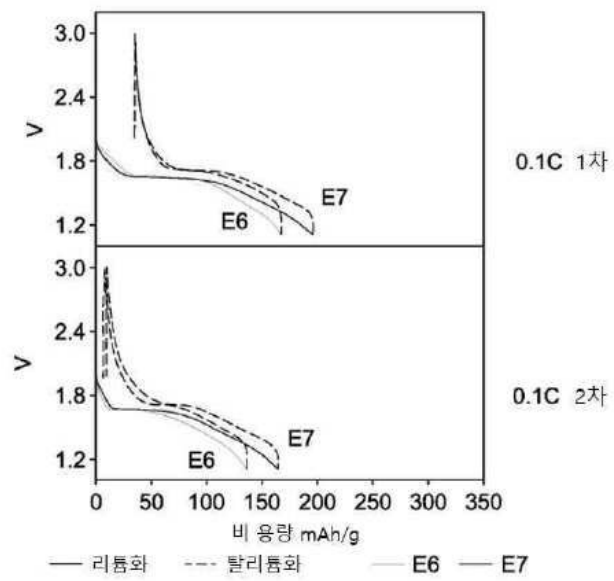
도면26

E7



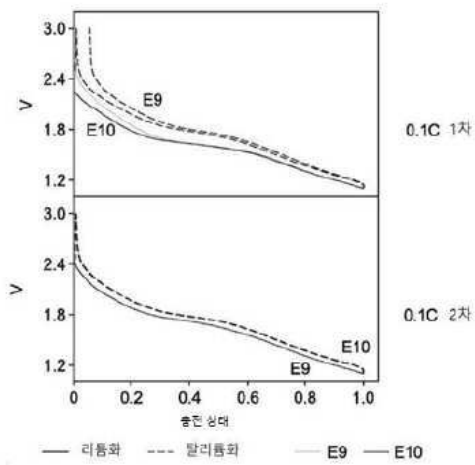
도면27

E8



도면28

E9



도면29

E10

