



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월31일

(11) 등록번호 10-2788353

(24) 등록일자 2025년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2025.01)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)

C01G 53/44 (2025.01)

(21) 출원번호 10-2018-7008213

(22) 출원일자(국제) 2016년08월25일

심사청구일자 2021년08월19일

(85) 번역문제출일자 2018년03월22일

(65) 공개번호 10-2018-0041743

(43) 공개일자 2018년04월24일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/048553

(87) 국제공개번호 WO 2017/035303

국제공개일자 2017년03월02일

(30) 우선권주장

62/210,377 2015년08월26일 미국(US)

15194519.3 2015년11월13일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110105556 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 49 항

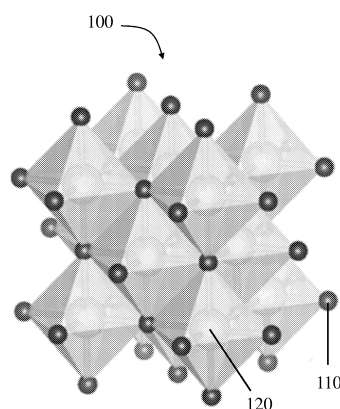
심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 재충전 가능한 리튬 배터리들 및 다른 응용들을 위한 양이온-무질서화된 산화물들

(57) 요약

양이온-무질서화된 리튬 금속 산화물 화합물들, 그것들의 제조 방법들, 및 사용과 관련된 실시예들이 기술된다. 일 실시예에서, 양이온-무질서화된 리튬 금속 산화물은 1보다 큰 a 를 갖는 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 를 포함한다. M 은 제1 산화 상태 n 및 n 보다 큰 산화 상태 n' 을 갖는 적어도 하나의 산화 환원 활성 종을 포함하고, M 은 화학식 LiMO_2 를 갖는 리튬- M 산화물이 양이온-무질서화된 암염 구조를 형성하도록 선택된다. M' 은 n 보다 큰 산화 상태 y 를 갖는 적어도 하나의 전하-보상 종을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

C01P 2002/72 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150065840 A

JP2002110167 A

Journal of Power Sources Volume 185, Issue 1,
15 October 2008, Pages 534-541

SCIENCE, 9 Jan 2014, Vol 343, Issue 6170 pp.
519-522

LEE, Massachusetts Institute of Technolgy, 30
September 2015, Pas, 1, 71-111

명세서

청구범위

청구항 1

일반식: $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 를 갖는 리튬 금속 산화물로서,

상기 리튬 금속 산화물은 LiMO_2 및 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$ 를 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물은 양이온-무질서화된 암염 구조(cation-disordered rocksalt structure)를 갖고, 상기 M은 Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Zr, Sb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종(metallic species)을 포함하고, 상기 M은 LiMO_2 가 양이온-무질서화된 암염 구조를 형성하도록 선택되고, 상기 M은 제1 평균 산화도 n을 갖고, 상기 M'은 Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Sn, Sb, 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하고, 상기 M'은 n 이상인 제2 평균 산화도 y를 갖고, $4 \leq y \leq 6$ 이고, $1 < a \leq 1.4$, $a + b + c = 2$, $d + e = 2$, $d + (e \cdot y) = 4$, $a + (b \cdot n) + (c \cdot y) = 4$, $1.3 \leq d \leq 1.7$, 및 $0.2 \leq b < 1$ 인, 리튬 금속 산화물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 무질서화된 LiMO_2 암염 구조는 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$ 로 강화된, 리튬 금속 산화물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

$\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ 를 포함하고, $0 < x \leq 30$ 인, 리튬 금속 산화물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 n은 2.7과 3.3 사이인, 리튬 금속 산화물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 M'은 Mo 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종이고, $b = (8-5a)/3$, $c = [2(a-1)]/3$, $d=1.6$, 및 $e=0.4$ 인, 리튬 금속 산화물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 M은 1:1 몰비(molar ratio)에서의 Ni 및 Ti의 합금(alloy)이고, 및/또는 상기 M'은 Mo이고 y는 6과 동일한, 리튬 금속 산화물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

Cu K α 선을 사용하여 수집된 리튬 금속 산화물의 XRD는 5-70도 범위 내의 2θ (2세타)에서, $I'z = Iz/I(111)$ 인 일련의 정규화된 강도 비들 $I'z$ 를 보여주고, 상기 Iz는 (z) 피크의 제1 강도이고 상기 I(111)은 (111) 피크의 제2 강도이고, 상기 z가 (111) 피크를 나타낼 때, $I'z=1$ 이고, 상기 z가 (022) 피크를 나타낼 때, $2 < I'z < 5$ 이고, 상기 z가 (002) 피크를 나타낼 때, $4 < I'z < 10$ 이고, 상기 일련의 정규화된 강도 비들 $I'z$ 는 Fm-3m 공간 군을 갖는 무질서화된 암염 LiMO_2 구조에 대응하는, 리튬 금속 산화물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 4Å 이상인 격자 파라미터를 갖는, 리튬 금속 산화물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 상온에서 20mA/g에서 1.5와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때 109mAh/g보다 큰 제1 용량을 갖는, 리튬 금속 산화물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 단상(single phase) 양이온-무질서화된 암염 구조를 나타내는, 리튬 금속 산화물.

청구항 11

전기 디바이스로서,

제1항 또는 제2항의 상기 리튬 금속 산화물을 포함하는 전극을 포함하는, 전기 디바이스.

청구항 12

$\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ 를 포함하는 리튬 금속 산화물로서,

$0 < x \leq 30$ 인, 리튬 금속 산화물.

청구항 13

전기 디바이스로서,

제12항의 상기 리튬 금속 산화물을 포함하는 전극을 포함하는, 전기 디바이스.

청구항 14

리튬 금속 산화물로서,

양이온-무질서화된 암염 구조를 갖는 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 를 포함하고, 상기 M은 제1 산화 상태 n 및 n보다 큰 제2 산화 상태 n'을 갖는 적어도 하나의 산화 환원 활성 금속 종(redox-active metallic species)을 포함하고, 상기 M'은 상기 n 이상인 산화 상태 y를 갖는 적어도 하나의 전하-보상 금속 종(charge-compensating metallic species)을 포함하고, 상기 a는 1 초과이고, 상기 b 및 상기 c는 0 이상이고, 상기 M은 화학식 LiMO_2 를 갖는 리튬-M 산화물이 양이온-무질서화된 암염 구조를 갖도록 선택되고, 상기 M은 Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Zr, Sb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하고, 상기 M'은 Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Sn, Sb, 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하는, 리튬 금속 산화물.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 M의 적어도 일부는 상기 제1 산화 상태인, 리튬 금속 산화물.

청구항 16

제14항 또는 제15항에 있어서,

상기 M의 적어도 일부는 상기 제2 산화 상태인, 리튬 금속 산화물.

청구항 17

제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 n은 적어도 1.8인, 리튬 금속 산화물.

청구항 18

제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 n은 적어도 2.7인, 리튬 금속 산화물.

청구항 19

제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 y는 적어도 4인, 리튬 금속 산화물.

청구항 20

제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 y는 적어도 5인, 리튬 금속 산화물.

청구항 21

제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 y는 적어도 6인, 리튬 금속 산화물.

청구항 22

제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 M은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Sb, 및 Mo 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬 금속 산화물.

청구항 23

제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 M은 적어도 Ni 및 Ti를 포함하는, 리튬 금속 산화물.

청구항 24

제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 M은 Ni 및 Ti의 동등한 분량들(equal portions)을 포함하는, 리튬 금속 산화물.

청구항 25

제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 M'은 Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Sn, Sb, 및 W 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬 금속 산화물.

청구항 26

제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 a는 1.4 이하인, 리튬 금속 산화물.

청구항 27

제14항 또는 제15항에 있어서,
상기 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 는 상온에서 20mA/g에서 1.5V와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때, 적어도 150mAh/g의 제1 방전 용량을 갖는, 리튬 금속 산화물.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 제1 방전 용량은 적어도 200mAh/g인, 리튬 금속 산화물.

청구항 29

전기 디바이스로서,

제14항 또는 제15항의 상기 리튬 금속 산화물을 포함하는 전극을 포함하는, 전기 디바이스.

청구항 30

삭제

청구항 31

제12항에 있어서, x는 20인, 리튬 금속 산화물.

청구항 32

제12항 또는 제31항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 상온에서 20mA/g에서 1.5V와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때 적어도 150mAh/g의 제1 방전 용량을 갖는, 리튬 금속 산화물.

청구항 33

제32항에 있어서,

상기 제1 방전 용량은 적어도 200mAh/g인, 리튬 금속 산화물.

청구항 34

삭제

청구항 35

일반식: $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 를 갖는 리튬 금속 산화물로서,

상기 리튬 금속 산화물은 $\text{Li}_a\text{M}'_c\text{O}_2$ 로 강화된 무질서화된 LiMO_2 암염 구조를 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물은 양이온-무질서화된 암염 구조를 가지며, 상기 M은 Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Zr, Sb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하고, 상기 M은 LiMO_2 가 양이온-무질서화된 암염 구조를 형성하도록 선택되고, 상기 M은 제1 평균 산화도 n을 갖고, 상기 M'은 Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Sn, Sb, 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하고, 상기 M'은 n 이상인 제2 평균 산화도 y를 갖고, $4 \leq y \leq 6$ 이며, $1 < a \leq 1.4$, $a + b + c = 2$, $d + e = 2$, $d + (e \cdot y) = 4$, $a + (b \cdot n) + (c \cdot y) = 4$, $1.3 \leq d \leq 1.7$, 및 $0.2 \leq b < 1$ 인, 리튬 금속 산화물.

청구항 36

제35항에 있어서,

상기 n은 2.7과 3.3 사이인, 리튬 금속 산화물.

청구항 37

제35항 또는 제36항에 있어서,

상기 n은 3인, 리튬 금속 산화물.

청구항 38

제35항 또는 제36항에 있어서,

상기 M'은 Mo 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종이고, $b = (8-5a)/3$, $c = [2(a-1)]/3$, $d = 1.6$, 및 $e = 0.4$ 인, 리튬 금속 산화물.

청구항 39

제35항 또는 제36항에 있어서,

상기 M은 1:1 몰비의 Ni 및 Ti의 합금인, 리튬 금속 산화물.

청구항 40

제35항 또는 제36항에 있어서,

상기 M'은 Mo이고, 상기 y는 6과 동일한, 리튬 금속 산화물.

청구항 41

제35항 또는 제36항에 있어서,

Cu K α 선을 사용하여 수집된 상기 리튬 금속 산화물의 XRD는 5-70도 범위 내의 2θ (2세타)에서, $I'_z = I_z/I_{(111)}$ 인 일련의 정규화된 강도 비들 I'_z 를 보여주고, 상기 I_z 는 (z) 피크의 제1 강도이고, 상기 $I_{(111)}$ 은 (111) 피크의 제2 강도이고, 상기 z가 (111) 피크를 나타낼 때 $I'_z=1$ 이고, 상기 z가 (022) 피크를 나타낼 때, $2 < I'_z < 5$ 이고, 상기 z가 (002) 피크를 나타낼 때, $4 < I'_z < 10$ 이고, 상기 일련의 정규화된 강도 비들 I'_z 는 Fm-3m 공간 군을 갖는 무질서화된 암염 LiMO_2 구조에 대응하는, 리튬 금속 산화물.

청구항 42

제35항 또는 제36항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 4Å 이상인 격자 파라미터를 갖는, 리튬 금속 산화물.

청구항 43

제35항 또는 제36항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 4.13Å과 4.15Å 사이의 격자 파라미터를 갖는, 리튬 금속 산화물.

청구항 44

제35항 또는 제36항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 상온에서 20mA/g에서 1.5와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때 109mAh/g 초과인 제1 용량을 갖는, 리튬 금속 산화물.

청구항 45

제35항 또는 제36항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 상온에서 20mA/g에서 1.5와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때 150mAh/g 초과인 제1 용량을 갖는, 리튬 금속 산화물.

청구항 46

제35항 또는 제36항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 단상 양이온-무질서화된 암염 구조를 나타내는, 리튬 금속 산화물.

청구항 47

전기 디바이스로서,

제35항 또는 제36항의 상기 리튬 금속 산화물을 포함하는 전극을 포함하는, 전기 디바이스.

청구항 48

제3항에 있어서, x는 20인, 리튬 금속 산화물.

청구항 49

제4항에 있어서, n은 3인, 리튬 금속 산화물.

청구항 50

제8항에 있어서, 상기 격자 파라미터는 4.13Å과 4.15Å 사이인, 리튬 금속 산화물.

청구항 51

제9항에 있어서, 상기 제1 용량은, 상온에서 20mA/g에서 1.5와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때 150mAh/g 초과인, 리튬 금속 산화물.

청구항 52

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원들에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 Ceder 등에 의한 "재충전 가능한 리튬 배터리를 및 다른 응용들을 위한 양이온-무질서화된 산화물들 (Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Lithium Batteries and Other Applications)"이라는 제목의 유럽 출원 일련 번호 제15194519.3호의 우선권을 주장하며, 그 출원은 Ceder 등에 의한 "재충전 가능한 리튬 배터리를 및 다른 응용들을 위한 양이온-무질서화된 산화물들"이라는 제목의 미국 임시 특허 출원 일련 번호 제 62/210,377호의 우선권을 주장한다. 또한, 본 출원은 상기 미국 특허 일련 번호 제62/210,377호의 우선권을 주장한다. 이들의 각각은 그것의 전체가 참조로 본 명세서에 편입되어 있다.

[0003] 기술분야

[0004] 개시된 실시예들은 일반적으로 리튬 금속 산화물들, 예를 들어 재충전 가능한 리튬 배터리를 또는 다른 응용들에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 본 발명의 특정 양태들은 일반식: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 로 특징지워지는 리튬 금속 산화물에 관련되고, 상기 리튬 금속 산화물은 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 단위들로 강화된(enriched) 무질서화된 암염 LiMO_2 구조를 포함한다.

[0006] 고성능 리튬 이온 전지들에 대한 수요가 증가함에 따라, 높은 에너지 밀도를 갖는 음극 재료들이 다양한 화학 공간들로부터 추구되어 왔다. 특히, 산화물 재료들은 가장 높은 에너지 밀도들을 전달하는 경향이 있기 때문에 가장 많은 주목을 끌어 왔다. 최근, 산화물 공간에서 진전이 이루어져 왔고, 이는 고 에너지 밀도 음극 재료들의 탐색 공간을 양이온-무질서화된 리튬 전이 금속 산화물들(Li-TM 산화물들)로 확대해왔다.

[0007] 이것은 Li_3NbO_4 -기반 무질서화된 리튬-과잉 재료들 [재충전 가능한 리튬 배터리를 위한 고용량 전극 재료들: 양이온-무질서화된 암염 구조를 갖는 Li_3NbO_4 -기반 시스템(High-capacity electrode materials for rechargeable lithium batteries: Li_3NbO_4 -based system with cation-disordered rocksalt structure)], PNAS에 게재됨, doi: 10.1073/pnas.1504901112]에 대한 작업을 게재한 Komaba 등으로부터 알려진다. 비록 Komaba 등은 그들의 화합물들에서 각 종의 역할을 명시하지 않았지만, Nb는 그들의 화합물들 내에서 높은 원자가를 갖는 것으로 보인다. 추가로, 그들의 재료는 고용량 특성들이 도달되는 것을 허용하지 않고, 또한 저조하게 최적화된 성능을 나타낸다.

발명의 내용

- [0008] 일 실시예에서, 리튬 금속 산화물은 일반식: $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 를 갖는다. 리튬 금속 산화물은 LiMO_2 및 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$ 를 포함하고, 리튬 금속 산화물은 양이온-무질서화된 암염 구조를 갖는다. M은 Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Zr, Sb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종(metallic species)을 포함하고, M은 LiMO_2 가 양이온-무질서화된 암염 구조를 형성하도록 선택된다. M은 제1 평균 산화도 n을 갖는다. M'은 Ti, Mo, Cr, W, 및 Sb로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하고, M'은 n 이상인 제2 평균 산화도 y를 갖는다. 또한, 몇몇 실시예들에서, $4 \leq y \leq 6$, $1 < a \leq 1.4$, $a + b + c = 2$, $d + e = 2$, $d + (e \cdot y) = 4$, $a + (b \cdot n) + (c \cdot y) = 4$, $1.3 \leq d \leq 1.7$, 및 $0.2 \leq b < 1$ 이다.
- [0009] 다른 실시예에서, 리튬 금속 산화물은 일반식 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 를 갖는다. 리튬 금속 산화물은 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$ 로 강화되거나 도핑된, 무질서화된 LiMO_2 암염 구조를 포함하고, 리튬 금속 산화물은 양이온-무질서화된 암염 구조를 갖는다. M은 Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Zr, Sb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하고, M은 LiMO_2 가 양이온-무질서화된 암염 구조를 형성하도록 선택된다. M은 제1 평균 산화도 n을 갖는다. M'은 Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Sn, Sb, 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하고, M'은 n 이상인 제2 평균 산화도 y를 갖는다. 또한, $4 \leq y \leq 6$, $1 < a \leq 1.4$, $a + b + c = 2$, $d + e = 2$, $d + (e \cdot y) = 4$, $a + (b \cdot n) + (c \cdot y) = 4$, $1.3 \leq d \leq 1.7$, 및 $0.2 \leq b < 1$ 이다.
- [0010] 또 다른 실시예에서, 리튬 금속 산화물은 양이온-무질서화된 암염 구조를 갖는 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 를 포함한다. M은 제1 산화 상태 n 및 n 초과(>)인 제2 산화 상태 n'을 갖는 적어도 하나의 산화 환원 활성 금속 종(redox-active metallic species)을 포함하고, M'은 산화 상태 y를 갖는 적어도 하나의 전하-보상 금속 종(charge-compensating metallic species)을 포함한다. 몇몇 경우들에서, y는 n 이상일 수 있다. a 값은 1 초과이고, b 및 c는 0 이상일 수 있다. 또한, M은 몇몇 경우들에서 화학식 LiMO_2 를 갖는 리튬-M 산화물이 양이온-무질서화된 암염 구조를 형성하도록 선택된다.
- [0011] 추가의 실시예에서, 리튬 금속 산화물은 $0 < x \leq 30$ 인 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ 를 포함한다.
- [0012] 앞서 말한 개념들 및 아래에 논의되는 추가 개념들은 본 개시 내용이 이 점에 있어서 제한되지 않기 때문에, 임의의 적절한 조합으로 배열될 수 있음을 잘 알 것이다. 또한, 본 개시 내용의 다른 장점들 및 신규한 특징들은 첨부 도면들과 함께 고려될 때 다양한 비제한적인 실시예들의 다음의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다.
- 도면의 간단한 설명**
- [0013] 첨부 도면들은 일정한 비례로 그려지도록 의도되지 않는다. 도면들에서, 다양한 도면들에 도시된 각각의 동일하거나 거의 동일한 구성요소는 유사한 도면 부호에 의해 나타내어질 수 있다. 명확성의 목적들을 위해, 모든 구성요소가 모든 도면에 라벨링되지는 않는다.
- 도 1은 양이온-무질서화된 암염-유형 결정 구조의 개략적 표현이다.
- 도 2는 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) 화합물들의 X-선 회절 패턴들의 그래프들을 보여준다.
- 도 3은 LNTO의 SEM 현미경 사진이다.
- 도 4는 LNTMO5의 SEM 현미경 사진이다.
- 도 5는 LNTMO10의 SEM 현미경 사진이다.
- 도 6은 LNTMO15의 SEM 현미경 사진이다.
- 도 7은 LNTMO20의 SEM 현미경 사진이다.
- 도 8은 고-에너지 볼 밀링(high-energy ball milling) 후의 LNTMO20의 SEM 현미경 사진이다.
- 도 9는 LNTO, LNTMO5, LNTMO10, LNTMO15, 및 LNTMO20의 제1 사이클 전압 프로파일들의 그래프이다.
- 도 10은 20 사이클들에 걸친 LNTO, LNTMO5, LNTMO10, LNTMO15, 및 LNTMO20의 용량 변화의 그래프이다.
- 도 11은 10 사이클들에 대한 LNTO의 전압 프로파일들의 그래프이다.

도 12는 10 사이클들에 대한 LNTMO20의 전압 프로파일들의 그래프이다.

도 13은 20, 40, 100, 200, 및 400mA/g에서 충전 및 방전될 때의 LNTMO20의 전압 프로파일들의 그래프이다.

도 14는 20, 40, 100, 200, 및 400mA/g에서 충전 및 방전될 때의 LNTMO20의 전압 프로파일들의 그래프이다.

도 15는 정전류식 간헐적 적정 시험(galvanostatic intermittent titration test)으로부터의 LNTMO20의 제1 방전-전압 프로파일의 그래프이다.

도 16은 LNTMO20의 전압 프로파일들의 그래프이다.

도 17은 LNTMO20의 인시투 XRD 패턴들(*in situ* XRD patterns)의 그래프이다.

도 18은 도 17의 XRD 패턴들에 대응하는 전압 프로파일의 그래프이다.

도 19는 도 17의 XRD 패턴들에 대응하는 격자 파라미터의 그래프이다.

도 20-22는 각각 LNTMO20에서 Ni K-에지(Ni K-edge), Ti K-에지(Ti K-edge), 및 Mo K-에지(Mo K-edge)의 X-선 흡수 에지 근처 스펙트럼들(X-ray absorption near edge spectra)의 그래프들이다.

도 23은 LNTMO20에서의 Ti L-에지(Ti L-edge) 및 O K-에지(O K-edge)의 전자 에너지 손실 스펙트럼들의 그래프이다.

도 24는 LNTMO20의 제1 사이클 CV 프로파일들의 그래프이다.

도 25는 충전 동안의 전압 프로파일 및 격자 파라미터대 LNTMO20에 대한 용량의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 본 명세서에 기술된 바와 같은 양이온-무질서화된 Li-TM 산화물들은 무질서화된 Li-TM 산화물이 적절한 리튬 과잉을 포함할 때 높은 용량들 및 높은 에너지 밀도들을 제공할 수 있다. 이론에 구속되기를 바라지 않고서, 리튬 과잉은 개선된 전기화학적 성능을 허용하는 리튬 확산 경로들의 침투 네트워크(percolating network)의 형성을 야기할 수 있다. 몇몇 경우들에서, 과잉 리튬을 Li-TM 산화물에 첨가하는 것은 전이 금속 이온들의 양의 상대적 감소를 야기하고, 그러므로 전이 금속 이온들은 전하를 보상하기 위해 더 높은 산화 상태로의 전이가 요구되고, 그렇게 함으로써 충전 중에 더 산화된 전이 금속 이온들의 용량을 감소시킨다. 이것은 결국 전이 금속 이온들의 산화 환원 용량의 감소로 이어질 수 있고, 따라서 Li-TM 산화물 재료의 전체 전기화학적 성능을 제한할 수 있다.
- [0015] 위의 관점에서, 특정 실시예들은 일반적으로 높은 원자가 전하 보상 종(high-valent charge compensating species)을 포함하는 양이온-무질서화된 Li-TM 산화물에 관한 것이다. 이론에 구속되기를 바라지 않고서, 전하 보상 종은 높은 리튬 과잉으로도 Li-TM 산화물에서의 산화 환원 활성 종이 더 낮은 산화 상태로 남아있는 것을 허용할 수 있다. 이 방식에서, 산화 환원 활성 종의 산화 환원 용량이 증가될 수 있고, 따라서 Li-TM 산화물 재료의 전체 전기화학적 성능이 개선될 수 있다.
- [0016] 몇몇 실시예들에 따르면, 양이온-무질서화된 Li-TM 산화물은 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 의 일반식을 갖고, 여기서 리튬 과잉을 제공하기 위해 a 는 1 초과인 값을 가지고, M 이 적어도 하나의 산화 환원 활성 전이 금속 종을 포함하고, M' 이 적어도 하나의 전하-보상 전이 금속 종을 포함한다. 또한, 산화 환원 활성 종은 제1 산화 상태 n 및 제2 산화 상태 n' 을 갖고, 여기서 n' 은 n 초과이며, 전하 보상 종은 n 이상인 산화 상태 y 를 갖는다.
- [0017] 몇몇 실시예들에서, M 은 M' 의 첨가 없이 양이온-무질서화된 Li-TM 산화물을 형성하도록 선택된다. 특히, M 은 화학식 LiMO_2 를 갖는 리튬-M 산화물이 양이온-무질서화된 암염 구조를 형성하도록 선택된, 하나 이상의 전이 원소들(transition elements)을 임의의 적절한 비율로 포함할 수 있다. 예를 들어, $\text{Li}(\text{NiTi})_{1/2}\text{O}_2$ 가 양이온-무질서화된 암염 구조를 형성한다는 것이 인정되어 왔다. 따라서, 몇몇 실시예들에서, M 은 Ni 및 Ti의 동등한 분량들(equal portions)을 포함한다(즉, M 은 $(\text{NiTi})_{1/2}$ 임). 다른 실시예들에서, M 은 Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Zr, Sb, 및 Mo 중 하나 이상, Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, 및 Zr 중 하나 이상, Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Zr, 및 Sb 중 하나 이상, Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Zr, 및 Mo 중 하나 이상 등을 포함할 수 있다.
- [0018] Li-TM 산화물 재료는 임의의 적절한 리튬 과잉을 포함할 수 있음이 이해되어야 한다. 몇몇 실시예들에서, 더 높은 리튬 과잉은 리튬 이온의 상대적으로 더 높은 분율이 재료를 통해 이동하는 것을 허용할 수 있는 리튬 이

온들에 대한 확산 채널들의 더 광범위한 네트워크를 제공함으로써 성능을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 의 화학식을 갖는 위에서 기술된 실시예들에서, 값 a 는 1.05 이상(\geq), 1.10 이상, 1.15 이상, 1.20 이상 또는 1.30 이상 동일 수 있다. 몇몇 실시예들에서, a 는 1.40 이하(\leq), 1.30 이하, 또는 1.20 이하일 수 있다. a 에 대한 위의 범위들의 임의의 조합들이 또한 고려된다; 예를 들어, a 는 1.0과 1.40 사이 또는 그와 동일, 1.05와 1.30 사이 또는 그와 동일, 또는 임의의 다른 적절한 범위일 수 있다. 또한, 특정 실시예들에서, 최소 리튬 과잉은 리튬 확산 경로들의 침투 네트워크를 달성하기 위해 필요하고, 이는 적절한 수준의 전기화학적 성능을 달성하기 위해 요구될 수 있다. 예를 들어, 일 실시예에서, 최소 리튬 과잉은 약 1.09의 a 값에 대응할 수 있다. 그러나, 본 개시 내용은 그렇게 제한되지 않으므로, 다른 실시예들에서, 리튬 확산 경로들의 침투 네트워크를 달성하기 위한 최소 리튬 함량은 1.09 미만 또는 1.09 초과인 a 값에 대응할 수 있음이 이해되어야 한다.

[0019] 몇몇 실시예들에서, 위의 화학식에서의 b 는 1 미만일 수 있다. 예를 들어, b 는 0.9 미만, 0.8 미만, 0.7 미만, 0.6 미만, 또는 0.5 미만일 수 있다. 추가로, b 는 0.2 이상일 수 있다. 예를 들어, b 는 0.3 이상, 0.4 이상, 또는 0.5 이상일 수 있다. 이것들 중 임의의 조합들이 또한 가능하고, 예를 들어 b 는 0.2와 1 사이일 수 있다. 유사하게, 몇몇 실시예들에서, 위의 화학식에서의 c 는 1 미만일 수 있다. 예를 들어, c 는 0.9 미만, 0.8 미만, 0.7 미만, 0.6 미만, 또는 0.5 미만일 수 있다. 추가로, c 는 0.2 이상일 수 있다. 예를 들어, c 는 0.3 이상, 0.4 이상, 또는 0.5 이상일 수 있다. 이것들 중 임의의 조합들이 또한 가능하고, 예를 들어 c 는 0.2와 1 사이일 수 있다. 더욱이, 몇몇 실시예들에서, b 및 c 에 대한 값들은 a 값과 관련될 수 있다. 예를 들어, 일 실시예에서, b 는 $b=(8-5 \cdot a)/3$ 으로 정의될 수 있고, c 는 $c=[2(a-1)]/3$ 으로 정의될 수 있다. 그러나, 본 개시 내용은 그렇게 제한되지 않으므로, a , b , 및 c 사이의 다른 관계들이 가능할 수 있다는 것이 이해되어야 한다.

[0020] 몇몇 실시예들에서, 화합물은 화합물 내에서 양성 종(예를 들어, Li 또는 전이 금속들) 및 음성 종(예를 들어, 산소)의 존재가 균형 잡히도록 실질적으로 중성으로 변화될 수 있다(즉, 전기적으로 중성). 따라서, 예를 들어, 위의 화학식에서, $a+b+c$ 는 약 2일 수 있고, $a+(b \cdot n)+(c \cdot y)$ 는 약 4일 수 있다(산소 이온들의 전하를 보상하는 것에 기초함). 특정 실시예들에서, 일반식 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 를 갖는 화합물은 단상(single phase)의 양이온-무질서화된 구조를 형성하기 위해 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$ 의 적절한 분량으로 강화된 무질서화된 LiMO_2 구조(예를 들어, 양이온-무질서화된 암염 구조)로 기술될 수 있다. 예를 들어, $d+e$ 는 약 2일 수 있고, $d+(e \cdot y)$ 는 약 4일 수 있다. 몇몇 실시예들에서, d 는 약 1.3과 1.7 사이일 수 있고, LiMO_2 및 $\text{Li}_x\text{M}'_y\text{O}_2$ 의 비율들은 위에서 기술된 바와 같이 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 화합물에 a , b , 및 c 에 대한 적절한 값들을 제공하기 위해 적절하게 선택될 수 있다.

[0021] 위에서 기술된 바와 같이, 몇몇 실시예들에서, M 은 적어도 제1 산화 상태 n 및 제2 산화 n' 을 갖는 적어도 하나의 산화 환원 활성 종을 포함하고, n' 은 n 초과이다. 몇몇 경우들에서, M 은 전이 금속이다. 예를 들어, 몇몇 실시예들에서, M 은 n 이 2+이고 n' 이 4+인 Ni를 포함할 수 있다. 다른 실시예들에서, M 은 산화 환원 활성 종으로서 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Sb, 및 Mo 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 특정 실시예들에서, M 은 2 이상의 종을 임의의 적절한 비율들로 포함할 수 있고, 종 중 적어도 하나는 산화 환원 활성 종이다. 예를 들어, 일 실시예에서, M 은 Ni 및 Ti의 동등한 분량들(즉, M 은 $(\text{NiTi})_{1/2}$ 임)을 포함하고, Ni는 산화 환원 활성 종이다. 특정 실시예에 따라, n 은 2+의 값을 가질 수 있고 n' 은 3+, 4+, 5+, 또는 6+의 값을 가질 수 있거나, n 은 3+의 값을 가질 수 있고 n' 은 4+, 5+, 또는 6+의 값을 가질 수 있거나, n 은 4+의 값을 가질 수 있고 n' 은 5+ 또는 6+의 값을 가질 수 있다. 또한, 몇몇 실시예들에서, M 은 약 2.7과 약 3.3 사이(예를 들어, 약 3)의 평균 산화 상태를 가질 수 있다. 예를 들어, Ni 및 Ti의 동등한 분량들을 포함하는 위에서 기술된 실시예에서, M 은 약 3의 평균 산화 상태를 갖는다(즉, Ni^{2+} 및 Ti^{4+} 이온들의 동등한 분량들은 약 3+의 평균 산화도를 제공함). 몇몇 경우들에서, 산화 상태는 적어도 약 1.8 또는 적어도 약 2.7일 수 있다.

[0022] 또한, 몇몇 실시예들에 따라, M' 은 n 이상인 산화 상태 y 를 갖는 적어도 하나의 높은 원자가 전하-보상 종을 포함한다. 이 방식에서, 전하 보상-종 M' 의 첨가는 바람직하지 않게 산화 환원 활성 종 M 이 n 보다 높은 산화 상태로 이동하는 것을 야기하지 않으면서 과잉 리튬이 Li-TM 산화물에 포함되는 것을 허용할 수 있다. 전하 보상 종은 전이 금속 또는 비교적 높은 산화 상태를 가질 수 있는 다른 원자일 수 있다. 예를 들어, 몇몇 실시예들에서, M' 은 y 가 6+인 Mo를 포함할 수 있다. 다른 실시예들에서, M' 은 Ti, Cr, Mn, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, 및 W 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 추가 실시예들에서, M' 은 Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Sn, Sb, 및 W 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 실시예에 따라, y (전하 보상 종의 산화 상태를 나타냄)는, 예를 들어, 4+, 5+, 또는 6+, 또는 그 이상의 값을 가질 수 있다.

- [0023] 특정 실시예에 따라, 양이온-무질서화된 리튬 금속 산화물은 적절한 결정 구조, 예를 들어, 본 기술분야의 통상의 기술자들에 의해 알려진 바와 같은 암염-유형 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 도 1은 몇몇 실시예들에 따른 양이온-무질서화된 암염-유형 구조(100)의 개략적 표현을 도시한다. 이 구조는 입방 밀집 부격자(cubic-close-packed sub-lattice)로 배열된 산소 이온들(110), 및 산소 부격자의 8면체 위치들(octahedral sites)에 위치한 양이온들(120)을 포함한다. 예를 들어, 위에서 기술된 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 화합물에서, 양이온들(120)은 산소 부격자의 8면체 위치들에 무작위로 위치한 Li, M, 및 M' 이온들 중 임의의 것일 수 있다. 또한, M 및/또는 M'이 하나보다 더 많은 원소를 포함하는 실시예들에서, 양이온들은 본 명세서에서 논의된 바와 같이 M 및/또는 M'에 포함된 원소들 중 임의의 것일 수 있음이 이해되어야 한다. 예를 들어, X-선 회절(X-ray diffraction)(XRD) 또는 본 명세서에서 논의된 바와 같은 다른 기법들을 사용하여, 배열된 또는 무질서화된 구조가 확인될 수 있다.
- [0024] 몇몇 실시예들에서, 원하는 결정 구조의 형성을 촉진시키기 위해, 하나 이상의 종이 M 및/또는 M'에 포함될 수 있다. 예를 들어, 화합물은 무질서화된 리튬 산화물 구조를 형성하는 것으로 알려진 2 이상의 종을 포함할 수 있다. 설명적인 예로서, $\text{Li}(\text{NiTi})_{1/2}\text{O}_2$ 는 무질서화된 암염-유형 구조를 형성하는 것으로 알려져 있고, 따라서 양이온-무질서화된 구조를 에너지적으로 유리하게 만들기 위해 화학식 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 에 M으로서 NiTi를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 대안으로서, 본 개시 내용이 그렇게 제한되지 않으므로, 양이온-무질서화된 구조는 몇몇 실시예들에서 에너지적으로 유리하지 않을 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 무질서화된 구조는 적절한 처리를 통해 형성될 수 있는 준안정 구조일 수 있다.
- [0025] 본 개시 내용의 몇몇 양태들에 따르면, 본 명세서에 기술된 양이온-무질서화된 Li-TM 산화물 재료는 전기 디바이스 내의 전극 재료, 예를 들어 재충전 가능한 리튬 이온 배터리 내의 음극 재료로서 사용될 수 있다. 이러한 음극 재료들은 충전 및 방전 동안 각각 리튬 이온들을 가역적으로 방출(탈리(de-intercalation)) 및 재첨가(삽입(intercalation))시킴으로써 작동한다. 이와 같이, 구조 내의 리튬 과잉에 기인하여, 리튬 확산 경로들의 침투 네트워크의 존재는, 리튬 이온들이 재료 내외로 쉽게 이동하는 것을 허용할 수 있다. 충전 동안 리튬 이온이 탈리함에 따라, 산화 환원 활성 종은 제1 산화 상태 n 으로부터 더 높은 산화 상태 n' 으로 산화한다. 이 방식에서, 산화 환원 활성 종을 더 낮은 산화 상태 n 으로 유지하기 위한 전하-보상 중 M'의 첨가는 산화 환원 활성 종의 더 높은 분율이 충전 동안 산화되는 것을 허용하고, 따라서 Li-TM 산화물의 충전 용량을 증가시킨다. 방전 동안, 이 프로세스가 반대로 된다; 구체적으로, 리튬 이온들이 Li-TM 산화물에 삽입되고, 산화 환원 활성 종은 그것의 제1 더 낮은 산화 상태 n 으로 환원된다. 충전 및/또는 방전 동안, 전하-보상 종은 적어도 특정 실시예들에서 그것의 산화 상태를 실질적으로 변화시키지 않을 수 있음이 이해되어야 한다(즉, 산화 상태는 충전 및/또는 방전 동안 실질적으로 y 와 같게 유지됨).
- [0026] 몇몇 실시예들에서, 산화 환원 활성 종은 충전 동안 제2 산화 상태 n' 으로 완전히 산화되지 않을 수 있고, 그 대신 n 과 n' 사이의 중간 산화 상태로 부분적으로만 산화될 수 있다. 또한, 특정 실시예들에서, 산화 환원 활성 종에 의해 제공되는 것 이상의 추가 용량은 충전 및/또는 방전 동안, 산소 손실 및 산소 산화를 포함하지만 이에 한정되지 않는 다른 메커니즘들에 의해 제공될 수 있다.
- [0027] 몇몇 실시예들에 따라, 본 개시 내용에 따른 Li-TM 산화물 재료는 상온에서 20mA/g에서 1.50V와 4.00V 사이에서 충전 및 방전될 때 50mAh/g 초과, 75mAh/g 초과, 100mAh/g 초과, 125mAh/g 초과, 150mAh/g 초과, 175mAh/g 초과, 200mAh/g 초과, 또는 그 이상의 제1 방전 용량을 나타낼 수 있다. 몇몇 실시예들에서, Li-TM 산화물은 예를 들어 약 680Wh/kg까지의 비에너지 밀도(specific energy density)를 나타낼 수 있다. 그러나, 본 개시 내용이 그렇게 제한되지 않으므로, 다른 방전 용량들 및/또는 비에너지 밀도들이 또한 가능할 수 있음이 이해되어야 한다.
- [0028] 언급된 바와 같이, 특정 실시예들에서, 양이온-무질서화된 Li-TM 산화물의 결정 구조는 X-선 회절(XRD) 측정들을 통해 결정 및/또는 확인될 수 있다. XRD 패턴은 도 1과 관련하여 위에서 기술된 같이 양이온-무질서화된 암염-유형 구조에 대응하는 하나 이상의 특성 피크들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 무질서화된 암염-유형 구조(Fm $\bar{3}m$ 공간 군)에 대응하는 일 실시예에서, Cu K α 선을 사용하여 수집된 XRD 패턴은, 5 내지 70도의 2 θ (2세타)의 범위에 걸쳐, $I'_z = I_z/I_{(111)}$ 인 정규화된 강도 양들(normalized intensity ratios) I'_z 를 갖는 일련의 피크들을 보여주고, 여기서, I_z 는 (z)에 대응하는 피크의 강도이고, $I_{(111)}$ 은 (111) 피크의 강도이다. 본 실시예에서, z 가 (111) 피크를 나타낼 때, $I'_z = 1$ 이고, z 가 (022) 피크를 나타낼 때, $2 \leq I'_z \leq 5$ 이고, z 가 (002) 피크를 나타낼 때 $4 \leq I'_z \leq 10$ 이다. 그러나, 이 점에서 본 개시 내용이 제한되지 않으므로, 다른 결정 구조들

이 다른 피크 강도 값들을 갖는 상이한 XRD 패턴들을 나타낼 수 있음이 이해되어야 한다.

- [0029] 양이온-무질서화된 Li-TM 산화물 재료들 및 그것들의 특성들을 일반적으로 기술해왔으며, 이들 재료들을 합성하기 위한 하나의 가능한 방법이 아래에서 기술된다. 그러나, 현재의 개시 내용이 이들 화합물들에 대한 임의의 하나의 형성 방법으로 제한되지 않으므로, 이들 재료들은 다수의 방법 중 임의의 것으로 형성될 수 있을 것으로 여겨진다.
- [0030] 일 실시예에서, 예를 들어, 양이온-무질서화된 Li-TM 산화물 화합물은 하나 이상의 적절한 전구체들을 함께 조합하고, 전구체들을 적절한 용매에 분산시키고, 전구체와 용매의 혼합물을 밀링(milling)(예를 들어, 볼 밀링(ball milling))하고, 혼합물을 오븐에서 건조시킴으로써 준비될 수 있다. 전구체들의 혼합물은 그 뒤에 펠레타이징(pelletized) 및/또는 소결될(sintered) 수 있으며, 다음으로, 예를 들어 미분말(fine powder)로 분쇄될 수 있다. 적절한 전구체 재료들은 리튬 및 전이 금속 염들, 및 전이 금속 산화물들을 포함할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 몇몇 실시예들에서, Li_2CO_3 , Li_2O , NiCO_3 , NiO , TiO_2 , MoO_2 , 및 MoO_3 가 전구체들로서 사용될 수 있고, 아세톤 또는 아세토니트릴($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)이 용매로서 사용될 수 있다.
- [0031] Ceder 등에 의한 "재충전 가능한 리튬 배터리를 위한 양이온-무질서화된 산화물들"이라는 제목의 유럽 출원 일련 번호 제15194519.3호 및 Ceder 등에 의한 "재충전 가능한 리튬 배터리를 위한 양이온-무질서화된 산화물들"이라는 제목의 미국 임시 특허 출원 일련 번호 제62/210,377호는 모든 목적들을 위해 그것의 전체가 참고로 본 명세서에 각각 편입된다.
- [0032] 비-제한적 예들
- [0033] 현재 개시 내용에 따른 다양한 양이온-무질서화된 Li-TM 산화물들에 관한 몇몇 비-제한적인 예들이 아래에 더 논의된다.
- [0034] 일 예에서, 일반식 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ 를 갖는 양이온-무질서화된 Li-TM 산화물이 0, 5, 10, 15, 및 20의 값을 갖는 x에 대해 조사되었다. 이 예에서, 위에서 기술된 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 화합물에서 $(\text{NiTi})_{1/2}$ 은 M에 대응하고 Mo는 M'에 대응하며, $a = 1 + x/100$, $b = 1 - x/60$, 및 $c = x/150$ 이다. 또한, 이 예에서, Ni는 $n = 2+$ 및 $n' = 4+$ 를 갖는 산화 환원 활성 중이고, Mo는 $y = 6+$ 를 갖는 전하-보상 중이다.
- [0035] $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$)를 합성하기 위해, Li_2CO_3 (알파 에이사(Alfa Aesar), ACS, 99% 이상(99% min)), NiCO_3 (알파 에이사, 99 %), TiO_2 (알파 에이사, 99.9 %), 및 MoO_2 (알파 에이사, 99%)가 전구체들로 사용되었다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ ($x=0$) 이외에는, 전구체들의 화학량론적 양이 사용되었다. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ 의 경우, 5% 과잉 Li 전구체 및 4% 과잉 Ni 전구체가 사용되는데, 왜냐하면 그것이 원하는 조성에 가까운 조성을 갖는 가장 순수한 무질서화된 암염 상을 야기했기 때문이다. 전구체들이 아세톤에 분산되고 15시간 동안 볼-밀링되고, 다음으로 오븐에서 밤새 건조되었다. 전구체들의 혼합물은 펠레타이징되고, 다음으로 공기 중에서 2시간 동안 750°C에서 소결되고, 후속하여 상온으로 노 냉각(furnace cooling)되었다. 소결 후, 펠릿들은 수동으로 미분말로 분쇄되었다.
- [0036] 준비된 화합물들에 대한 X-선 회절(XRD) 패턴들은 5-85도의 2θ (2세타) 범위 내에서 PANalytical 다목적 회절계(Cu 소스) 상에서 수집되었다. 리트벨트 정련(Rietveld refinement)은 PANalytical X'pert HighScore Plus 소프트웨어를 사용하여 완료되었다. 스캐닝 전자 현미경(scanning electron microscopy)(SEM) 이미지들은 Zeiss Merlin 고-해상도 SEM 상에서 수집되었다. 화합물들의 원소 분석은 직류 플라즈마 방출 분광법(ASTM E 1097-12)으로 수행되었다.
- [0037] 전자 에너지 손실 분광법(electron energy loss spectroscopy)(EELS) 스펙트럼들은 TEM 회절 모드에서 평행 입사 전자 빔(parallel incident electron beam) 및 8mrad의 반-수집 각(semi-collection angle)을 사용하여, Gatan 분광기가 장착된 JEOL 2010F 상의 얇은 시편들(specimens)로부터 얻어졌다. EELS 정량화는 50eV의 신호 적분 윈도우, 부분 이온화 단면의 하트리-슬레이터(Hartree-Slater) 모델, 및 멱 법칙 배경 분리(power law background subtraction)를 사용함으로써 수행되었다.
- [0038] 인시튜 XRD에서, 인시튜 셀은 X-선 침투를 위한 Be 윈도우로 설계되었다. 셀은 작동 전극으로서의 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{Mo}_{2/15}\text{O}_2$ 전극 필름, 상대 전극으로서의 Li 금속박, 전해질로서의 EC:DMC(1:1) 용액 내의 1M의 LiPF_6 , 및 분리기로서의 유리 섬유로 구성된다. 인시튜 셀의 정전류식 충전-방전은 솔라트론 전기화학 퍼텐시오

스타트(Solartron electrochemical potentiostat)(SI12287) 상에서 1.5-4.8V 사이에서 10mA/g에서 수행되었다. 인시튜 XRD 패턴들은 Bruker D8 Advanced Da Vinci Mo-소스 회절계(Mo 소스)로부터 7-36도의 2 θ (2세타) 범위 내에서 1시간 간격들로 얻어졌다. 인시튜 XRD 패턴들 상에서 리트벨트 정렬은 모든 다른 스캔을 위해 PANalytical X'pert HighScore Plus 소프트웨어를 사용하여 수행되었다.

[0039] 어드밴스드 포톤 소스(Advanced Photon Source)에서 빔라인 20BM을 사용하여 만들어진 투과에서 Ni, Ti, 및 Mo K-에지 엑스시튜 X-선 흡수 에지 근처 분광법(ex-situ X-ray absorption near edge spectroscopy)(XANES) 측정들이 수행되었다. 입사 에너지는 Si(111) 단색화기(monochromator)를 사용하여 선택되었다. 에너지 교정은 적절한 금속박의 스펙트럼들을 동시에 측정함으로써 수행되었다. 고조파 제거는 Rh-코팅된 거울을 사용하여 달성되었다. 측정들을 위한 샘플들은 (a) 사이클링 전, (b) 20mA/g에서 4.8V로 제1 충전 후, 및 (c) 20mA/g에서 4.8V로 제1 충전, 다음으로 1.5V로 방전 후에 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{1/3}\text{Ti}_{1/3}\text{Mo}_{2/15}\text{O}_2$ 전극 필름들을 이용하여 준비되었다. 필름들의 로딩 밀도는 $\sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었다. 또한, XANES 데이터의 해석을 용이하게 하기 위해, 몇몇 참조 표준들의 스펙트럼들이 투과 모드에서 측정되었다. 데이터 감소는 아테나 소프트웨어(Athena software)를 사용하여 수행되었다.

[0040] 전기화학적 특성 분석을 위한 음극 필름을 준비하기 위해, 먼저 Li-Ni-Ti-Mo 산화물들 및 카본 블랙(Timcal, Super P)의 분말이 유성 볼 밀(planetary ball mill)(Retsch PM200)에 의해 70:20의 중량비로 300rpm에서 2시간 동안 혼합되었다. 다음으로, 음극 필름이 70:20:10의 중량비로 Li-Ni-Ti-Mo 산화물 분말, 카본 블랙, 및 PTFE로 구성되도록, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, DuPont, Teflon 8C)이 혼합물에 바인더로서 첨가된다. 성분들은 30분 동안 수동으로 혼합되었고, 아르곤으로 채운 글러브 박스(argon-filled glove box) 내에서 박막으로 롤링되었다. 모든 사이클링 시험들에 대한 셀을 조립하기 위해, 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC) 용액(1:1, 테크노 세미캠(Techno Semichem)) 내의 1M LiPF_6 , Celgard 2500 폴리프로필렌 분리기, 및 Li 금속박(FMC)은 각각 전해질, 분리기, 및 상대 전극으로 각각 사용되었다. Swagelok-유형 셀들은 아르곤으로 채운 글러브 박스 안에서 조립되었고 정전류식 모드에서 상온에서 Maccor 2200 상에서 시험되었다. 0.1mV/s에서 1.5-4.1V(또는 1.5-4.5V) 사이의 솔라트론 전기화학 퍼텐시오스타트(1470E) 상에서 순환 전압전류(cyclic voltammetry) 시험들이 수행되었다. 음극 필름의 로딩 밀도는 $\sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었다. 비용량(specific capacity)은 음극 필름 내의 Li-Ni-Ti-Mo 산화물들(70wt%)의 양에 기초하여 계산되었다.

[0041] 도 2는 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$) 화합물들의 XRD 패턴들을 보여준다. 이하, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_2$ ($x = 0$)는 LNTO로 지칭될 것이고, $x = 5, 10, 15$, 및 20인 $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mo}_{x/150}\text{O}_2$ 는 LNTMO5, LNTMO10, LNTMO15, 및 LNTMO20으로 각각 지칭될 것이다. 도 2에 도시된 XRD 패턴들은 무질서화된 암염 구조와 일치하며, 패턴들은 16-20도의 2 θ (2세타) 각들 사이에 어떤 강한 강도 피크들도 나타내지 않고, 이는 양이온들의 명백한 단기적 또는 장기적(short or long range) 배열이 부재하는 (거의) 완전히 양이온-무질서화된 구조를 확인해준다. 또한 표 1에 요약된 화합물들의 원소 분석은 표적 상들(target phases)이 성공적으로 합성되었음을 보여준다. 도 2의 삽입 내용들은 각각의 화합물의 격자 파라미터들이다. 격자 파라미터는 Li 과잉에 따라 약간 증가한다. 이 경향은 $\text{Li}(\text{NiTi})_{0.5}\text{O}_2$ (0.704 Å)보다 더 큰 평균 양이온 반경(0.726 Å)을 갖는 가설의 $\text{Li}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_2$ 와 일치한다. 따라서, $\text{Li}_{1.6}\text{Mo}_{0.4}\text{O}_2$ 를 혼입함으로써 과잉의 Li를 $\text{Li}(\text{NiTi})_{0.5}\text{O}_2$ 에 도입하는 것은 격자 파라미터를 증가시킬 것이다.

표 1

[0042]

Li 과잉 (%)	표적 비율 (Li:Ni:Ti:Mo)	실제 비율 (Li:Ni:Ti:Mo)
0	1:0.5:0.5:0	0.99:0.51:0.5:0
5	1.05:.458:.458:0.033	1.04:.45:.457:0.035
10	1.1:0.417:0.417:0.067	1.08:0.42:0.43:0.069
15	1.15:0.375:0.375:0.1	1.15:0.365:0.385:0.1
20	1.2:0.333:0.333:0.133	1.2:0.32:0.35:0.135

[0043] 도 3-7은 각각 LNTO, LNTMO5, LNTMO10, LNTMO15, 및 LNTMO20의 SEM 현미경 사진들을 보여준다. 이러한 SEM 결과들은 모든 화합물들에 대해 직경(d)이 200nm 미만인 작은 1차 입자들(primary particles)이 2차 입자들

(secondary particles) 내에 고도로 응집되어 있음을 보여준다. 평균 1차 입자 크기는 LNTO에서 가장 작고 (d~80nm) LNTMO20에서 가장 크다(d~150nm). 도 8은 카본 블랙을 이용한 고-에너지 볼 밀링(위에서 기술된 바와 같이, 전극 제조를 위한 것임) 후의 LNTMO20 화합물의 SEM 현미경 사진을 보여준다. 도 8에 보여진 바와 같이, 고-에너지 볼 밀링 후, 1차 입자 크기는 평균적으로 d~100nm보다 약간 더 작아지고 크기 분포는 더 넓어진다.

[0044] 재료들의 사이클링 성능은 정전류식 충전-방전 시험들에 의해 시험되었다. 도 9는 20mA/g에서 1.5-4.5V 사이에서 사이클링될 때의 LNTO, LNTMO5, LNTMO10, LNTMO15, 및 LNTMO20의 제1 사이클 전압 프로파일들을 보여준다. 충전-방전 용량은 Li 과잉에 따라 ~110mAh/g으로부터 ~225mAh/g까지 증가한다. 전압 곡선들의 모양도 Li 과잉에 따라 전개되는데, 제1 충전의 시작은 더 낮은 전압에서 시작하고, Li 과잉이 높을수록 4.3V 안정기(plateau)가 더 길어지고, 이들 모두는 더 높은 충전 용량으로 이어진다. 방전 용량의 실질적인 증가는 더 높은 Li 과잉으로 달성된다. LNTO의 제1 방전 용량은 단지 109mAh/g이지만, LNTMO20의 제1 방전 용량은 223mAh/g로 높다. LNTMO20의 용량이 그것의 이론적인 Ni^{2+}/Ni^{4+} 용량(=201.6mAh/g)을 초과한다는 것은 주목할 만하고, 이는 Ni^{2+}/Ni^{4+} 뿐만 아니라 다른 산화 환원 커플들도 LNTMO20에서 활성 상태임을 나타낸다. 또한, 사이클 수의 함수로서 재료들의 방전 용량을 도시하는 도 10은 리튬 과잉에 따른 더 높은 용량의 경향이 제1 충전 사이클을 넘어 추가 사이클링 상에서 계속됨을 나타낸다.

[0045] LNTMO20이 Li-Ni-Ti-Mo 산화물들 중에서 가장 좋은 성능을 내놓는 것으로 밝혀졌기 때문에, 그것이 대표적인 Li-과잉 재료로 선택되었고, 그것의 성능은 LNTO의 성능과 추가로 비교되었다. 도 11 및 도 12는 20mA/g에서 1.5-4.5V 사이에서 사이클링될 때, 각각 LNTO 및 LNTMO20의 10-사이클 전압 프로파일들을 보여준다. LNTMO20은 LNTO(~110mAh/g, ~350Wh/kg, ~1540Wh/l)보다 훨씬 더 높은 용량(~230mAh/g) 및 에너지 밀도(~680Wh/kg, ~2800Wh/l)를 내놓는다. 3V 초과의 용량은 LNTO에 비해 LNTMO20에 대해 더 높지만, 방전 용량의 대부분의 이득들은 3V 미만의 전압들에서, 특히 사이클링과 함께 더 명확해지는 ~2.2V의 안정기로부터 발생한다. 이것은 LNTMO20에 대해 ~3V의 평균 방전 전압을 야기한다. 용량의 큰 분율에 대해 방전 전압의 끝이 충전의 시작보다 상당히 더 낮아서, LNTMO20의 충전-방전 프로파일이 비대칭이라는 것이 주목할 만하다. 이것은 LNTMO20에서 어느 정도의 운동 제한(kinetic limitation)을 나타내지만, 그것의 성능이 LNTO의 성능보다 여전히 우수하다.

[0046] 도 13 및 도 14는 각각 LNTO 및 LNTMO20에 대한 다양한 레이트들(rates)에서의 전압 프로파일들을 도시한다. 각각의 화합물로 이루어진 셀들은 10mA/g에서 1회 충전 및 방전되었고, 다음으로 후속 사이클들에 대해 20, 40, 100, 200, 및 400mA/g에서 충전 및 방전되었다. 결과 전압 프로파일들로부터, LNTMO20이 LNTO보다 모든 레이트들에서 더 높은 용량을 내놓는다는 것이 발견된다. 레이트가 10mA/g에서 400mA/g으로 증가함에 따라, 방전 용량은 LNTMO20에 대해 250mAh/g(750Wh/kg)에서 120mAh/g(365Wh/kg)으로 감소하고, LNTO에 대해 120mAh/g(366Wh/kg)에서 50mAh/g(145Wh/kg)으로 감소한다. 주목할 것은, 400mA/g에서의 LNTMO20의 용량은 10mA/g에서의 LNTO의 용량에 필적한다는 것이다.

[0047] LNTMO20에서의 동역학은 정전류식 간헐적 적정 시험(galvanostatic intermittent titration test)(GITT)을 수행함으로써 분석되었다. 도 15는 GITT로부터의 LNTMO20의 제1-방전 전압 프로파일을 보여준다. 먼저 270mAh/g으로 충전하고 270mAh/g으로 방전할 때, 9mAh/g의 매 단계는 20mA/g에서 정전류식으로 충전되거나 방전되었으며, 다음으로 시험 셀은 각각의 단계 사이에서 5시간 동안 휴식이 취해졌다(relaxed). 분극(polarization)은 방전의 끝에서 가장 중요하다. 각각의 방전 단계 이후의 전압 휴식(voltage relaxation)은 시간에 의존적이며; 이론에 구속되기를 바라지 않고서, 이는 고체-전해질 계면상(solid-electrolyte interphase)(SEI) 레이어들에 의한 것과 같은 다른 유형들의 저항들이 분극에 더 기여할 수 있음에도 불구하고, 분극이 주로 물질-전달(mass-transfer)(Li 확산) 저항으로부터 오는 것을 나타낼 수 있다. 또한, 도 16에 보여진 바와 같이, 분극은 충전 차단 전압(charge cutoff voltage)에 의존할 수 있다. 차단 전압이 4.1V(실선)일 때, 정전류식 충전-방전 프로파일들은 단지 작은 분극만을 갖고서 대칭을 이룬다. 재료가 4.5V(점선)로 충전될 때, 방전은 상당한 분극을 띠며, 이는 LNTMO20에서의 Li 확산이 고전압에서 발생할 수 있는 구조적 변화들에 의존한다는 것을 나타낼 수 있다.

[0048] 충전 및 방전 시의 LNTMO20의 구조적 전개(structural evolution)를 조사하기 위해 인시튜 X-선 회절(XRD)이 수행되었다. 도 17은 10mA/g에서 1.5-4.8V 사이에서의 2회 정전류식 충전-방전 사이클에서 LNTMO20의 인시튜 XRD 패턴들을 보여준다. 단상 XRD 정련들(single-phase XRD refinements)로부터의 대응하는 전압 프로파일 및 격자 파라미터들은 각각 도 18 및 도 19에 각각 보여진다. 제1 충전 동안, 더 높은 각도로 시프트하는 (002) 피크에 의해 입증된 바와 같이, 격자 파라미터는 3개의 별개 영역에 따라 감소한다. 경사진 전압 프로파일을 수반하는 제1 ~110mAh/g 충전에 대해, 피크는 계속해서 더 높은 각도로 시프트한다. 그러나, 추가 피크 시프트

는 4.3V 안정기를 따라 ~215mAh/g의 충전까지 무시할 수 있다. 이 영역 이후에는, 피크는 충전과 함께 더 높은 각도로 시프트한다. 이론에 구속되기를 바라지 않고서, 이는 무질서화된 격자가 제1 충전의 시작 및 끝에서 줄어든다는 것을 나타낼 수 있지만, 중간에는 그것이 크게 줄어들지 않는 구간이 있다. 제1 방전 동안, (002) 피크는 ~100mAh/g로 방전함으로써 더 낮은 각도로 빠르게 시프트하지만, 임의의 추가 시프트는 작다. 제1 방전 후, 피크는 사이클링 이전(~19.8도)보다 더 낮은 각도(~19.6도)에 있으며, 이는 제1 사이클 후의 LNTMO20의 확장을 보여준다. 제2 사이클 동안, 격자 파라미터는 2.2V 안정기에 도달할 때까지 충전 시 감소하고 방전 시 증가하며, 그 후에 격자 확장은 작다.

[0049] X-선 흡수 에지 근처 분광법(XANES) 측정들은 LNTMO20의 산화 환원 메커니즘들을 연구하기 위해 수행되었다. 도 20-도 22는 각각 LNTMO20의 Ni K-에지, Ti K-에지, 및 Mo K-에지 XANES 스펙트럼들을 보여준다. 각각의 도면은 사이클링 전(검정색), 4.8V로 제1 충전 후(파란색: ~300mAh/g 충전됨), 및 1.5V로 제1 방전 후(적색: ~250mAh/g 방전됨)의 스펙트럼들을 보여준다. 도 20으로부터, Ni 에지는 Ni^{2+} 에 대한 표준으로서 사용된 $LiNi_{2/3}Sb_{1/3}O_2$ 에 근접한 에너지로부터, 4.8V로의 제1 충전 시의 $NaNiO_2$ 에서의 Ni^{3+} 와 유사한 더 높은 에너지로 시프트하는 것이 보여진다. 1.5V로 제1 방전 후, Ni 에지는 시작 위치로 돌아간다. 이론에 구속되기를 바라지 않고서, 이는 Ni^{2+} 가 4.8V로 제1 충전 시 Ni^{3+} 까지 산화되고, 다음으로 제1 방전 후 다시 Ni^{2+} 로 환원됨을 나타낼 수 있다. Ni^{2+}/Ni^{3+} 용량이 ~100mAh/g에 대응하므로, 이러한 발견은 남은 충전 용량이 산소 손실 및/또는 산소 산화 중 하나로부터 비롯된다는 것을 시사할 수 있고, 산소 손실 및 산소 산화 둘 다 Li-과잉 재료들에서 발생하는 것으로 알려진다.

[0050] 도 21 및 도 22에 보여진 흡수 스펙트럼들로부터, Ti 및 Mo 에지들은 충전 및 방전 중에 크게 시프트하지 않는 것이 보여진다. 이것은 사이클 동안 Mo 및 Ti 산화 상태들의 변화들이 있다면, 그러한 변화들은 평균적으로 작다는 것을 나타낼 수 있다. 그러나, ~20006eV에서의 Mo XANES의 프리-에지 피크(pre-edge peak)는 제1 충전 후 강도가 증가하고, 제1 방전 후 더 높은 강도로 유지된다. 앞에서, 전이 금속 이온들의 위치 대칭이 중심 대칭에서 비-중심 대칭 환경으로 감소함에 따라, 프리-에지 피크의 강도가 증가하는 것으로 보여졌다. 이는 Mo 1s로부터 Mo 4d 오비탈(orbital)(프리-에지 피크에 대응)로의 전기 이중극-금지된 전이가, 더 강한 4d-5p 혼합으로 이어지는 비-중심 대칭 환경에서 부분적으로 허용되게 되기 때문일 수 있다. 예를 들어, MoO_3 (일점 쇄선)에서 관찰된 프리-에지 피크는 고도로 왜곡된 Mo-O 팔면체로부터 기인한다. 그러므로, LNTMO20의 Mo 프리-에지 피크의 강도 증가는 Mo 환경이 사이클링 시에 규칙적인 팔면체 배위로부터 벗어난 것을 보여주며, 이것은 Mo-O 팔면체의 왜곡으로부터, 또는 팔면체로부터 사면체 위치들로의 어느 정도의 Mo^{6+} 이동으로부터 기인할 수 있다. MoO_2 와 MoO_3 의 스펙트럼들과의 비교는 LNTMO20의 Mo 에지 위치가 제1 방전 후 에너지에서 아래로 시프트하지 않는다는 것을 보여주며, 이는 Mo 이온들의 대부분이 6+를 유지한다는 것을 강력히 시사한다. 마찬가지로, 방전 시 Ti 산화 상태의 임의의 감소는 평균적으로 작다. 그러나, XANES는 전체 벌크 입자들로부터 정보를 수집한다는 것이 주목된다. 그러므로, 표면 또는 표면 근처 영역들의 산화 상태들의 변화들은 앙상블-평균 XANES 스펙트럼들(ensemble-averaged XANES spectra)에서 명확하게 보이지 않을 수 있다.

[0051] LNTMO20으로부터 산소 손실이 발생하는지를 조사하기 위해, 사이클링 전과 후의 LNTMO20 입자들의 표면 상에 전자 에너지 손실 분광법(EELS)이 수행되었다. 도 23은 20mA/g에서 1.5-4.5V 사이에서 사이클링 전(검은색) 및 20 사이클 이후(적색)의 LNTMO20의 EELS 스펙트럼들로부터 Ti L-에지 및 O K-에지를 보여준다. O와 Ti의 원자 비의 EELS 정량화들을 비교하면, 사이클링 후에 ~39%만큼의 비의 상당한 감소가 발견된다. 이론에 구속되기를 바라지 않고서, 이것은 사이클링 시 LNTMO20의 표면으로부터 산소 손실이 발생했음을 나타낼 수 있으며, 이는 Ni^{2+}/Ni^{3+} 용량을 넘어서는 추가 충전 용량에 기여할 수 있다. 추가로, Ti L-에지는 도 23의 삽입에서 보여진 바와 같이 사이클링 후 O K-에지에 비해 ~1.5eV만큼 더 낮은 에너지 쪽으로 화학적으로 시프트된다는 것이 관찰되었고, 이는 표면 영역에서의 4+ 아래의 Ti 환원을 나타낼 수 있다.

[0052] LNTMO20으로부터의 산소 손실은 순환 전압전류(CV) 시험들로부터 또한 추론될 수 있다. 도 24는 LNTMO20의 제1 사이클 CV 프로파일들을 보여준다. 산화 차단 전압이 4.1V(적색)일 때, ~3.7V에서 주된 환원 피크가 관찰되고 ~2.7V에서 사소한 환원 피크가 관찰된다. 그러나, 차단이 4.5V(검정색)로 증가될 때, ~2.2V에서의 추가 환원 피크가 CV 프로파일에서 관찰된다. 이론에 구속되기를 바라지 않고서, 이것은 제2 전이 금속 종의 환원과 관련이 있을 것으로 예상되고, 1.5-4.5V 사이에서의 정전류식 사이클링 시 ~2.2V에서의 방전 안정기에 책임이 있을 것으로 예상된다(도 12). 이것은 4.1V 초과와 충전이 방전 시에 이전에는 환원할 수 없던 종의 환원을 허용하

는 반응을 촉발할 수 있음을 보여준다. LNTMO20의 경우, 방전 시의 Mo^{6+} 또는 Ti^{4+} 의 환원은 산소 손실에 의해 촉발될 것으로 예상된다. Mo 및 Ti XANES는 제1 방전 후의 평균 Mo 및 Ti 산화 상태들의 감소의 명확한 증거를 보여주지 않지만(도 21 및 도 22), CV(또는 EELS)와 XANES 사이의 명백한 불일치는 산소 손실이 표면에서는 중요할 수 있지만 벌크에서는 그렇지 않다는 것을 시사한다.

[0053] XANES 스펙트럼들로부터의 위에서 기술된 결과들에 기초하여, 제1 사이클 동안의 LNTMO20의 산소 손실 용량에 대한 한계가 근사화된다. Ni XANES는 4.8V로의 제1 충전 시 Ni^{2+} 가 Ni^{3+} 로 산화되는 것을 보여주며, 이는 용량에서 $\sim 100\text{mAh/g}$ 을 제공한다(도 20). 위에서 논의된 바와 같이, 남은 제1 충전 용량($\sim 200\text{mAh/g}$)은 산소 손실 및/또는 산소 산화에 기인할 수 있다. 이론에 구속되기를 바라지 않고서, 이 제안된 메커니즘은 도 25에 보여진 바와 같은 제1 충전 동안의 LNTMO20의 격자 파라미터의 변화와 일치한다. $\sim 110\text{mAh/g}$ 로의 제1 충전 시, 격자 파라미터는 계속해서 감소한다. Ni^{3+} ($r = 0.56\text{\AA}$) 및 Ni^{4+} ($r = 0.48\text{\AA}$)가 Ni^{2+} ($r = 0.69\text{\AA}$)보다 더 작기 때문에, 이는 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 산화($\sim 100\text{mAh/g}$)로 설명될 수 있다. $\sim 215\text{mAh/g}$ 로의 추가 충전 시, 격자 파라미터가 거의 감소하지 않는다. 산소 손실로 인한 충전이 결정 구조 내의 남은 이온들의 산화 상태들의 증가를 지연시킬 수 있기 때문에, 이는 산소 손실과 관련될 수 있다. 이 영역에서의 용량은 $\sim 105\text{mAh/g}$ 이며, 이는 위에서 논의된 XANES 결과들로부터의 최대 추정 산소 손실 용량(maximum estimated oxygen loss capacity)($\sim 90\text{mAh/g}$)과 대략 일치한다. 마지막으로, $\sim 215\text{mAh/g}$ 를 넘어서는 충전은 격자 파라미터를 감소시킨다. 이것은 산소 이온들의 크기를 더 작게 함으로써 또는 산소-대-산소 결합 거리(oxygen-to-oxygen bond distance)가 더 짧은 퍼옥소-유사 종(peroxo-like species)을 도입함으로써 산소 프레임워크(oxygen framework)를 수축시키는 산소 산화에 의해 설명될 수 있다.

[0054] 몇몇 실시예가 본 명세서에 기재되고 도시되었지만, 본 기술분야의 통상의 기술자는 본 명세서에 기재된, 결과들 및/또는 하나 이상의 이점을 얻고/얻거나 기능들을 수행하기 위한 다양한 다른 수단 및/또는 구조를 쉽게 상상할 수 있을 것이고, 이러한 변화 및/또는 변경 각각은 본 개시 내용의 범위 내인 것으로 간주되어야 한다. 더 일반적으로, 본 기술분야의 통상의 기술자는 본 명세서에 기재된 모든 파라미터, 치수, 물질 및 구성이 예시적인 것으로 의도되고 실제의 파라미터, 치수, 물질 및/또는 구성은 본 발명의 교시가 사용된 특정 적용분야 또는 적용분야들에 의존할 것임을 쉽게 알 수 있을 것이다. 본 기술분야의 통상의 기술자는 일상적인 실험만을 이용하여 본 명세서에 기재된 발명의 구체적인 실시예에 대한 많은 등가물을 인지하거나 확인할 수 있을 것이다. 따라서, 상기 실시예는 오직 예로서 제시된 것이고, 첨부된 청구항 및 그것의 등가물의 범위 내에서, 본 개시 내용이 명확하게 기재되고 청구된 바와 다르게 실행될 수 있음을 이해해야 한다. 본 개시 내용은 본 명세서에 기재된 각각의 개별 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트 및/또는 방법에 관한 것이다. 추가로, 이러한 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트 및/또는 방법 중 두 개 이상의 임의의 조합은, 이러한 특징, 시스템, 물품, 물질, 키트 및/또는 방법이 상호간 상반되지 않는다면, 이는 본 발명의 범위 내에 포함된다.

[0055] 본 명세서에 정의되고 사용된 바와 같은 모든 정의는 사전적 정의, 참조문헌으로 인용된 문서 내 정의, 및/또는 정의된 용어의 일상적인 의미보다 우선하는 것으로 이해되어야 한다.

[0056] 본 명세서에서 및 청구항에서 사용된 바와 같이, "한" 및 "하나"(부정 관사 "a" 및 "an")는, 이와 반대로 명확히 표명되지 않는 한, "적어도 하나"를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0057] 본 명세서에서 및 청구항에서 사용된 바와 같이, 문구 "및/또는"은 그와 같이 등위 접속된 구성요소들 중 '어느 하나 또는 둘 다'를 의미하고, 즉, 일부 경우에는는 결합하여 존재하고 다른 경우에는는 분리되어 존재하는 구성요소들을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. "및/또는"으로 나열된 여러 개의 구성요소는 동일한 방식, 즉, 그와 같이 등위 접속된 구성요소의 "하나 이상"으로 이해되어야 한다. 다른 구성요소들은, 명확히 식별된 이들 구성요소와 관련되는지 또는 관련되지 않는지에 따라, "및/또는" 절에 의해 명확히 식별된 구성요소 외에 임의로 존재할 수 있다. 따라서, 비-제한적인 실시예로서, 예컨대 "포함하는"과 같은 개방형 언어와 함께 사용될 때, "A 및/또는 B"에 대한 언급은, 한 실시예에서, 오직 A만(임의로 B 외의 요소를 포함); 또 다른 실시예에서, 오직 B만(임의로 A 외의 요소를 포함); 또 다른 실시예에서, A 및 B 모두(임의로 다른 요소를 포함); 등을 지칭할 수 있다.

[0058] 본 명세서에서 및 청구항에서 사용된 바와 같이, "또는"은 상기 정의된 바와 같은 "및/또는"과 동일한 의미를 갖는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 목록 내 항목을 분리할 때, "또는" 또는 "및/또는"은 포괄적인 것, 즉, 다수의 구성요소들 또는 구성요소들의 목록의 적어도 하나뿐만 아니라 하나를 초과하여 포함하는 것 및 추가의 나열되지 않은 항목들을 임의로 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 오직 "... 중 오직 하나" 또는 "...

중 정확히 하나", 또는 청구항에서 사용된 때의 "...으로 구성"과 같이, 이에 명확히 상반된다고 나타나는 용어만이 다수의 구성요소들 또는 구성요소들의 목록 중 정확히 한 구성요소만을 포함하는 것을 지칭할 것이다. 일반적으로, 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "또는"은, 예컨대 "둘 중 어느 하나", "... 중 하나", "... 중 오직 하나" 또는 "... 중 정확히 하나"와 같은 배타성의 용어가 선행될 때에만, 오직 배타적인 대안(즉, "하나 또는 다른 하나이고 둘은 아님")을 나타내는 것으로 해석되어야 한다. "...으로 필수적으로 구성되는"이 청구항에 사용된 때, 특허법의 분야에서 사용되는 바와 같은 그것의 통상의 의미를 가져야 한다.

[0059] 본 명세서에서 및 청구항에서 사용된 바와 같이, 하나 이상의 구성요소의 목록의 언급 중, 문구 "적어도 하나"는 구성요소의 목록 중 임의의 하나 이상의 구성요소로부터 선택된 적어도 하나의 구성요소를 의미하는 것으로 이해되어야 하지만, 구성요소의 목록 내에 명확히 나열된 적어도 하나의 각각의 및 모든 구성요소를 포함할 필요는 없고, 구성요소의 목록 중 구성요소의 임의의 조합을 배제하는 것도 아니다. 이 정의는 또한 문구 "적어도 하나"가 언급하는 명확히 식별된 이들 구성요소에 관련되든지 또는 관련되지 않든지, 구성요소의 목록 내 명확히 식별된 구성요소 외의 구성요소가 임의로 존재할 수 있음을 허용한다. 따라서, 비-제한적인 예로서, "A 및 B 중 적어도 하나"(또는, 동등하게, "A 또는 B 중 적어도 하나" 또는, 동등하게 "A 및/또는 B 중 적어도 하나")는, 일 실시예에서, B 없이 적어도 하나-임의로 하나 초과를 포함-의 A(및 임의로 B 외의 구성요소를 포함); 또 다른 실시예에서, A 없이 적어도 하나-임의로 하나 초과를 포함-의 B(및 임의로 A 외의 구성요소를 포함); 또 다른 실시예에서, 적어도 하나-임의로 하나 초과를 포함-의 A 및 적어도 하나-임의로 하나 초과를 포함-의 B(및 임의로 다른 구성요소를 포함) 등을 지칭할 수 있다.

[0060] 본 명세서에 단어 "약"이 숫자와 관련하여 사용되는 경우, 본 발명의 또 다른 실시예가 단어 "약"의 존재에 의해 수식되지 않는 그 숫자를 포함한다고 이해되어야 한다.

[0061] 또한, 반대로 명확히 표명되지 않는 한, 하나를 초과하는 단계 또는 작동을 포함하는 본 명세서에 청구된 임의의 방법에서, 방법의 단계들 또는 작동들의 순서는 방법의 단계들 또는 작동들이 기재된 그 순서로 반드시 제한되지 않음이 이해되어야 한다.

[0062] 상기 명세서뿐만 아니라 청구항에서, 모든 연결구, 예컨대 "구성하는", "포함하는", "수반하는", "갖는", "함유하는", "관여하는", "유지하는", "...로 이루어지는" 등은 개방형으로, 즉, 포함하지만 이로 제한되지는 않는 것으로 이해되어야 한다. 미국 특허청 심사지침서, 2111.03 부문에서 제시한 바와 같이, 오직 연결구 "...로 구성되는" 및 "...로 필수적으로 구성되는" 만이 각각 폐쇄형 또는 반-폐쇄형 연결구가 될 것이다.

[0063] 몇몇 바람직한 실시예들은 다음과 같다:

[0064] 1. 일반식: $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 를 갖는 리튬 금속 산화물로서, 상기 리튬 금속 산화물은 LiMO_2 및 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$ 를 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물은 양이온-무질서화된 암염 구조를 갖고, 여기서 M은 Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Zr, Sb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하고, M은 LiMO_2 가 양이온-무질서화된 암염 구조를 형성하도록 선택되고, M은 제1 평균 산화도 n을 갖고, 여기서 M'은 Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Sn, Sb, 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하고, n이상인 제2 평균 산화도 y를 갖고, M'은 $4 \leq y \leq 6$ 이고, 여기서 $1 < a \leq 1.4$, $a + b + c = 2$, $d + e = 2$, $d + (e \cdot y) = 4$, $a + (b \cdot n) + (c \cdot y) = 4$, $1.3 \leq d \leq 1.7$, 및 $0.2 \leq b < 1$ 인, 리튬 금속 산화물.

[0065] 2. 실시예 1에 있어서, n은 2.7과 3.3 사이인, 리튬 금속 산화물.

[0066] 3. 실시예 1 또는 실시예 2에 있어서, n은 약 3인, 리튬 금속 산화물.

[0067] 4. 실시예 1 내지 실시예 3 중 어느 한 실시예에 있어서, M'은 Mo 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종이고, $b = (8-5a)/3$, $c = [2(a-1)]/3$, $d=1.6$, 및 $e=0.4$ 인, 리튬 금속 산화물.

[0068] 5. 실시예 1 내지 실시예 4 중 어느 한 실시예에 있어서, M은 1:1 몰비(molar ratio)에서의 Ni 및 Ti의 합금(alloy)인, 리튬 금속 산화물.

[0069] 6. 실시예 1 내지 실시예 5 중 어느 한 실시예에 있어서, M'은 Mo이고 y는 6과 동일한, 리튬 금속 산화물.

[0070] 7. 실시예 1 내지 실시예 6 중 어느 한 실시예에 있어서, Cu K α 선을 사용하여 수집된 리튬 금속 산화물의 XRD는 5-70도 범위 내의 2θ (2세타)에서, $I'z = Iz/I(111)$ 인 일련의 정규화된 강도 비들 $I'z$ 를 보여주고, Iz는 (z) 피크의 제1 강도이고 I(111)은 (111) 피크의 제2 강도이고, 여기서 z가 (111) 피크를 나타낼 때, $I'z=1$ 이고, z가 (022) 피크를 나타낼 때, $2 < I'z < 5$ 이고, z가 (002) 피크를 나타낼 때, $4 < I'z < 10$ 이고, 여

기서 상기 일련의 정규화된 강도 비들 $I'z$ 는 Fm-3m 공간 군을 갖는 무질서화된 암염 LiMO_2 구조에 대응하는, 리튬 금속 산화물.

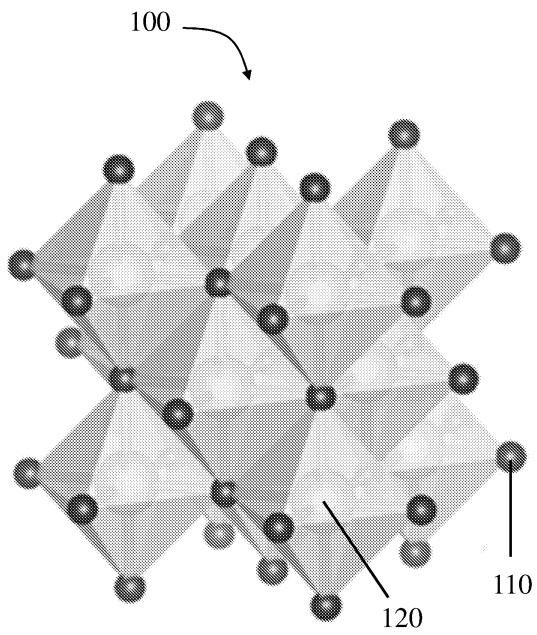
- [0071] 8. 실시예 1 내지 실시예 7 중 어느 한 실시예에 있어서, 리튬 금속 산화물은 4\AA 이상인 격자 파라미터를 갖는, 리튬 금속 산화물.
- [0072] 9. 실시예 1 내지 실시예 8 중 어느 한 실시예에 있어서, 격자 파라미터는 4.13\AA 과 4.15\AA 사이인, 리튬 금속 산화물.
- [0073] 10. 실시예 1 내지 실시예 9 중 어느 한 실시예에 있어서, 리튬 금속 산화물은 상온에서 20mA/g 에서 1.5 와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때 109mAh/g 초과인 제1 용량을 갖는, 리튬 금속 산화물.
- [0074] 11. 실시예 1 내지 실시예 10 중 어느 한 실시예에 있어서, 리튬 금속 산화물은 상온에서 20mA/g 에서 1.5 와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때 150mAh/g 초과인 제1 용량을 갖는, 리튬 금속 산화물.
- [0075] 12. 실시예 1 내지 실시예 11 중 어느 한 실시예에 있어서, 리튬 금속 산화물은 단상 양이온-무질서화된 암염 구조를 나타내는, 리튬 금속 산화물.
- [0076] 13. 전기 디바이스로서, 실시예 1 내지 실시예 12 중 어느 한 실시예의 리튬 금속 산화물을 포함하는 전극을 포함하는, 전기 디바이스.
- [0077] 14. 리튬 금속 산화물로서, 양이온-무질서화된 암염 구조를 갖는 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 를 포함하고, 여기서 M은 제1 산화 상태 n 및 n 보다 큰 제2 산화 상태 n' 을 갖는 적어도 하나의 산화 환원 활성 금속 종을 포함하고, M'은 n 이상인 산화 상태 y 를 갖는 적어도 하나의 전하-보상 금속 종을 포함하고, a 는 1 초과이고, b 및 c 는 0 이상이고, 여기서 M은 화학식 LiMO_2 를 갖는 리튬-M 산화물이 양이온-무질서화된 암염 구조를 갖도록 선택되는, 리튬 금속 산화물.
- [0078] 15. 실시예 14에 있어서, M의 적어도 일부는 제1 산화 상태인, 리튬 금속 산화물.
- [0079] 16. 실시예 14 또는 실시예 15에 있어서, M의 적어도 일부는 제2 산화 상태인, 리튬 금속 산화물.
- [0080] 17. 실시예 14 내지 실시예 16 중 어느 한 실시예에 있어서, n 은 적어도 2.7인, 리튬 금속 산화물.
- [0081] 18. 실시예 14 내지 실시예 17 중 어느 한 실시예에 있어서, y 는 적어도 4인, 리튬 금속 산화물.
- [0082] 19. 실시예 14 내지 실시예 18 중 어느 한 실시예에 있어서, y 는 적어도 5인, 리튬 금속 산화물.
- [0083] 20. 실시예 14 내지 실시예 19 중 어느 한 실시예에 있어서, y 는 적어도 6인, 리튬 금속 산화물.
- [0084] 21. 실시예 14 내지 실시예 20 중 어느 한 실시예에 있어서, M은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Sb, 및 Mo 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬 금속 산화물.
- [0085] 22. 실시예 14 내지 실시예 21 중 어느 한 실시예에 있어서, M은 적어도 Ni 및 Ti를 포함하는, 리튬 금속 산화물.
- [0086] 23. 실시예 14 내지 실시예 22 중 어느 한 실시예에 있어서, M은 Ni 및 Ti의 동등한 분량들을 포함하는, 리튬 금속 산화물.
- [0087] 24. 실시예 14 내지 실시예 23 중 어느 한 실시예에 있어서, M'은 Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Sn, Sb, 및 W 중 적어도 하나를 포함하는, 리튬 금속 산화물.
- [0088] 25. 실시예 14 내지 실시예 24 중 어느 한 실시예에 있어서, a 는 1.4 이하인, 리튬 금속 산화물.
- [0089] 26. 실시예 14 내지 실시예 25 중 어느 한 실시예에 있어서, $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 는 상온에서 20mA/g 에서 1.5V 와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때, 적어도 150mAh/g 의 제1 방전 용량을 갖는, 리튬 금속 산화물.
- [0090] 27. 실시예 26에 있어서, 제1 방전 용량은 적어도 200mAh/g 인, 리튬 금속 산화물.
- [0091] 28. 전기 디바이스로서, 실시예 14 내지 실시예 27 중 어느 한 실시예의 리튬 금속 산화물을 포함하는 전극을 포함하는, 전기 디바이스.
- [0092] 29. $\text{Li}_{1+x/100}(\text{NiTi})_{1/2-x/120}\text{Mox}/15002$ 를 포함하는 리튬 금속 산화물로서, $0 < x \leq 30$ 인, 리튬 금속 산

화물.

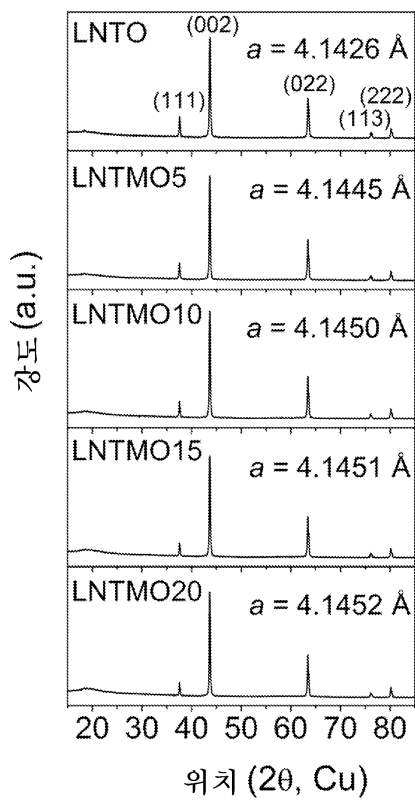
- [0093] 30. 실시예 29에 있어서, x는 약 20인, 리튬 금속 산화물.
- [0094] 31. 실시예 29 또는 실시예 30에 있어서, 리튬 금속 산화물은 상온에서 20mA/g에서 1.5V와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때 적어도 150mAh/g의 제1 방전 용량을 갖는, 리튬 금속 산화물.
- [0095] 32. 실시예 31에 있어서, 제1 방전 용량은 적어도 200mAh/g인, 리튬 금속 산화물.
- [0096] 33. 전기 디바이스로서, 실시예 29 내지 실시예 32 중 어느 한 실시예의 리튬 금속 산화물을 포함하는 전극을 포함하는, 전기 디바이스.
- [0097] 34. 일반식: $\text{Li}_a\text{M}_b\text{M}'_c\text{O}_2$ 를 갖는 리튬 금속 산화물로서, 상기 리튬 금속 산화물은 $\text{Li}_d\text{M}'_e\text{O}_2$ 로 강화된 무질서화된 LiMO_2 암염 구조를 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물은 양이온-무질서화된 암염 구조를 가지며, 여기서 M은 Ti, V, Cr, Ni, Co, Fe, Mn, Zr, Sb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하고, M은 LiMO_2 가 양이온-무질서화된 암염 구조를 형성하도록 선택되고, M은 제1 평균 산화도 n을 갖고, 여기서 M'은 Ti, Cr, Mn, Zr, Mo, Sn, Sb, 및 W로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종을 포함하고, M'은 n 이상인 제2 평균 산화도 y를 갖고, $4 \leq y \leq 6$ 이며, 여기서 $1 < a \leq 1.4$, $a + b + c = 2$, $d + e = 2$, $d + (e \cdot y) = 4$, $a + (b \cdot n) + (c \cdot y) = 4$, $1.3 \leq d \leq 1.7$, 및 $0.2 \leq b < 1$ 인, 리튬 금속 산화물.
- [0098] 35. 실시예 34에 있어서, n은 2.7과 3.3 사이인, 리튬 금속 산화물.
- [0099] 36. 실시예 34 또는 실시예 35에 있어서, n은 약 3인, 리튬 금속 산화물.
- [0100] 37. 실시예 34 내지 실시예 36 중 어느 한 실시예에 있어서, M'은 Mo 및 Cr로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 종이고, 여기서 $b = (8-5a)/3$, $c = [2(a-1)]/3$, $d = 1.6$, 및 $e = 0.4$ 인, 리튬 금속 산화물.
- [0101] 38. 실시예 34 내지 실시예 37 중 어느 한 실시예에 있어서, M은 1:1 몰비의 Ni 및 Ti의 합금인, 리튬 금속 산화물.
- [0102] 39. 실시예 34 내지 실시예 38 중 어느 한 실시예에 있어서, M'은 Mo이고 y는 6과 동일한, 리튬 금속 산화물.
- [0103] 40. 실시예 34 내지 실시예 39 중 어느 한 실시예에 있어서, Cu K α 선을 사용하여 수집된 리튬 금속 산화물의 XRD는 5-70도 범위 내의 2θ (2세타)에서, $I'z = I_z/I(111)$ 인 일련의 정규화된 강도 비들 $I'z$ 를 보여주고, I_z 는 (z) 피크의 제1 강도이고, $I(111)$ 은 (111) 피크의 제2 강도이고, 여기서 z가 (111) 피크를 나타낼 때 $I'z=1$ 이고, z가 (022) 피크를 나타낼 때, $2 < I'z < 5$ 이고, z가 (002) 피크를 나타낼 때, $4 < I'z < 10$ 이고, 여기서 상기 일련의 정규화된 강도 비들 $I'z$ 는 Fm-3m 공간 군을 갖는 무질서화된 암염 LiMO_2 구조에 대응하는, 리튬 금속 산화물.
- [0104] 41. 실시예 34 내지 실시예 40 중 어느 한 실시예에 있어서, 리튬 금속 산화물은 4Å 이상인 격자 파라미터를 갖는, 리튬 금속 산화물.
- [0105] 42. 실시예 34 내지 실시예 41 중 어느 한 실시예에 있어서, 격자 파라미터는 4.13Å과 4.15Å 사이인, 리튬 금속 산화물.
- [0106] 43. 실시예 34 내지 실시예 42 중 어느 한 실시예에 있어서, 리튬 금속 산화물은 상온에서 20mA/g에서 1.5와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때 109mAh/g 초과인 제1 용량을 갖는, 리튬 금속 산화물.
- [0107] 44. 실시예 34 내지 실시예 43 중 어느 한 실시예에 있어서, 리튬 금속 산화물은 상온에서 20mA/g에서 1.5와 4.5V 사이에서 충전 및 방전될 때 150mAh/g 초과인 제1 용량을 갖는, 리튬 금속 산화물.
- [0108] 45. 실시예 34 내지 실시예 44 중 어느 한 실시예에 있어서, 리튬 금속 산화물은 단상 양이온-무질서화된 암염 구조를 나타내는, 리튬 금속 산화물.
- [0109] 46. 전기 디바이스로서, 실시예 34 내지 실시예 45 중 어느 한 실시예의 리튬 금속 산화물을 포함하는 전극을 포함하는, 전기 디바이스.

도면

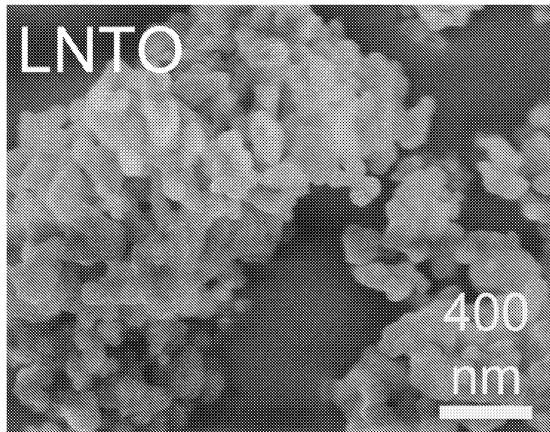
도면1



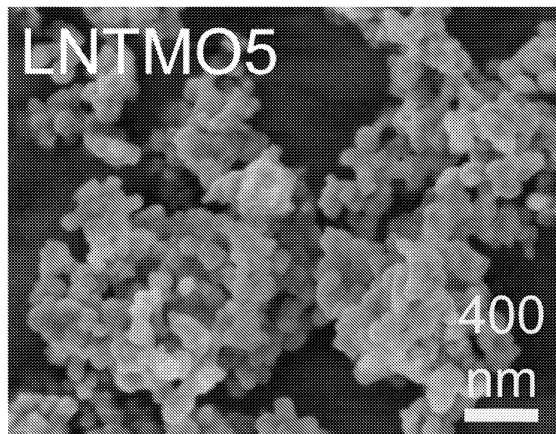
도면2



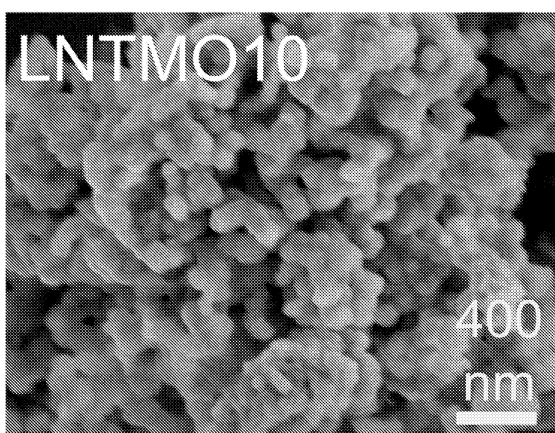
도면3



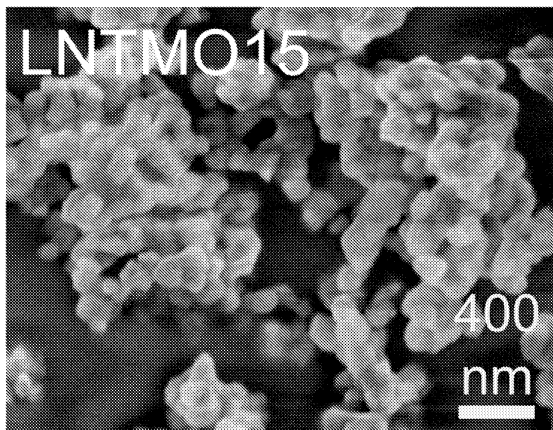
도면4



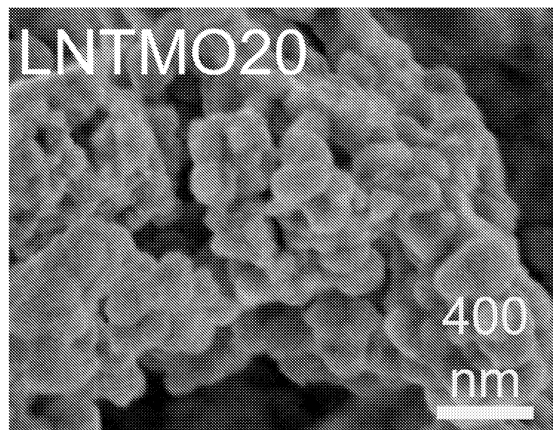
도면5



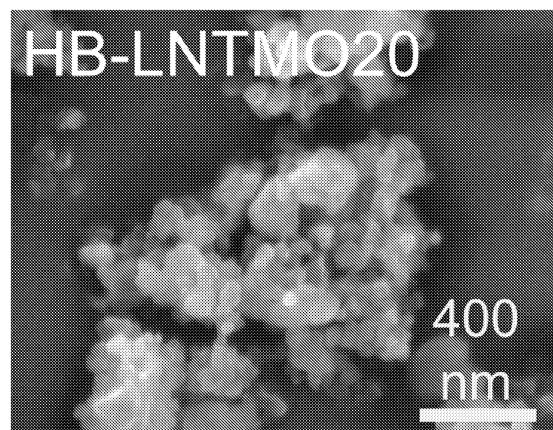
도면6



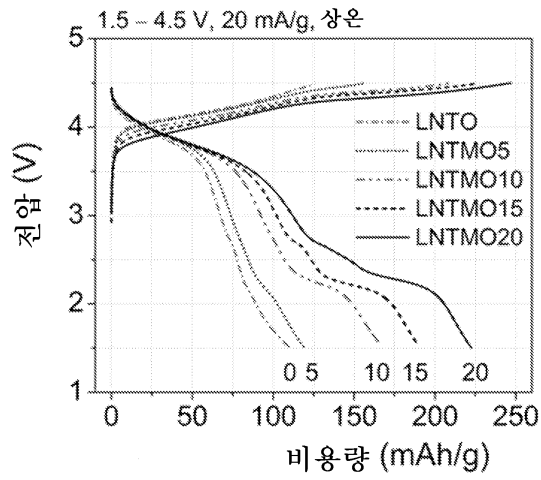
도면7



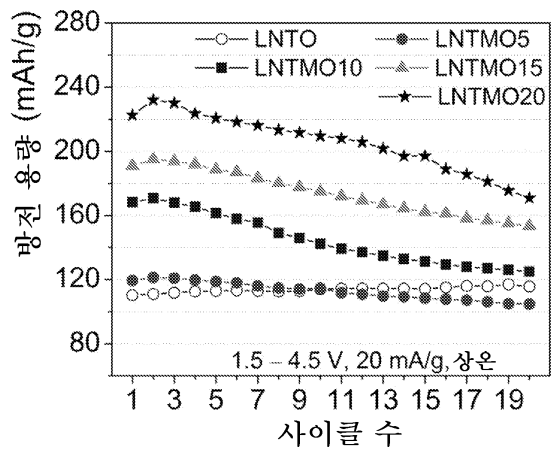
도면8



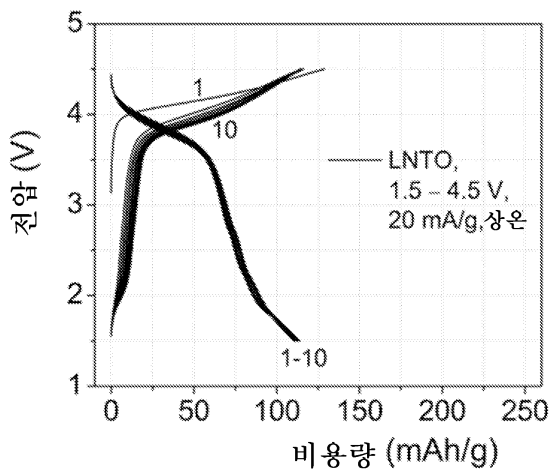
도면9



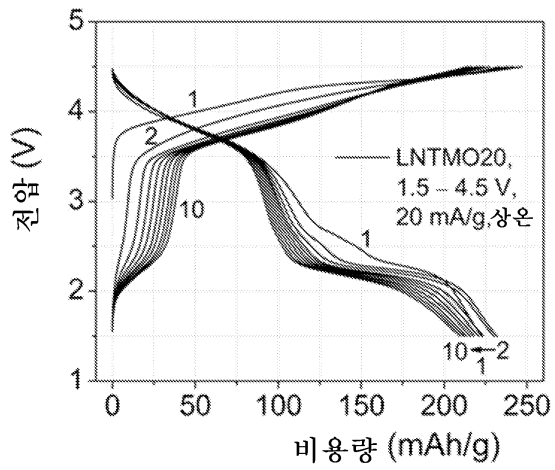
도면10



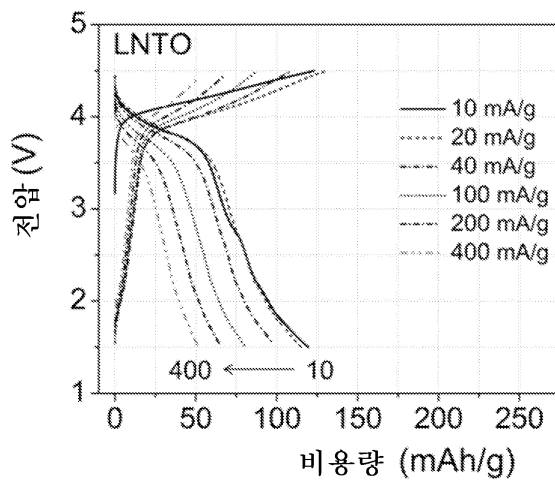
도면11



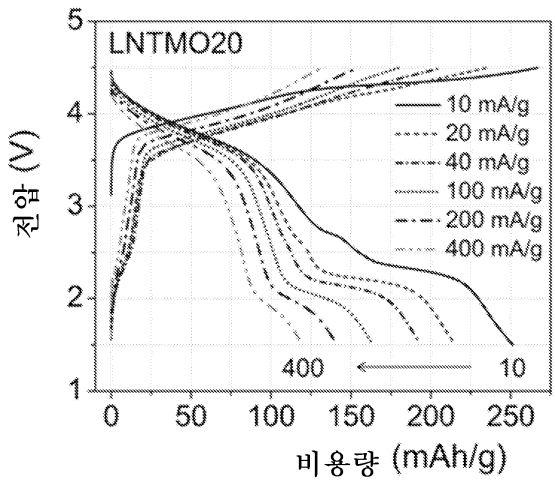
도면12



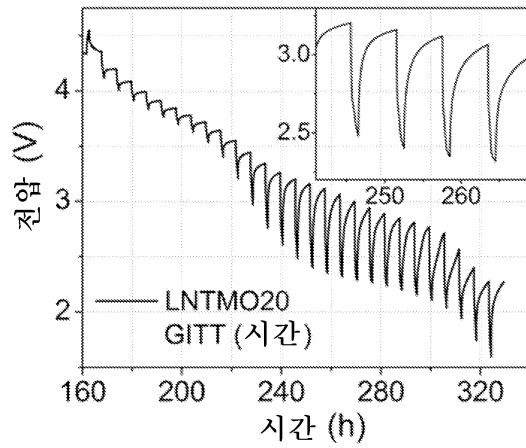
도면13



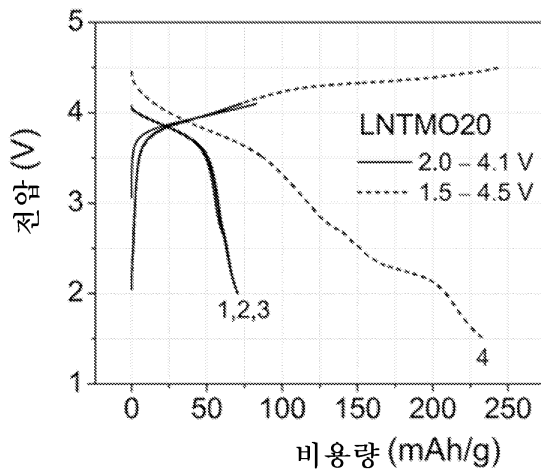
도면14



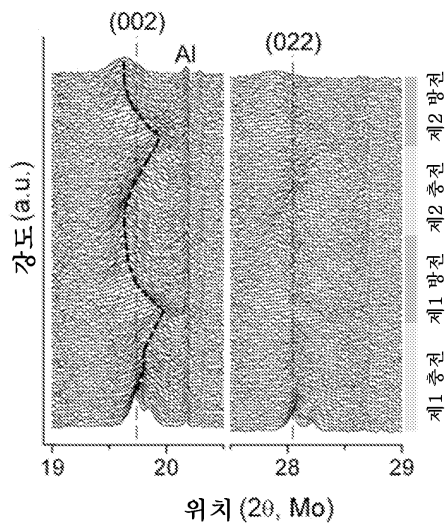
도면15



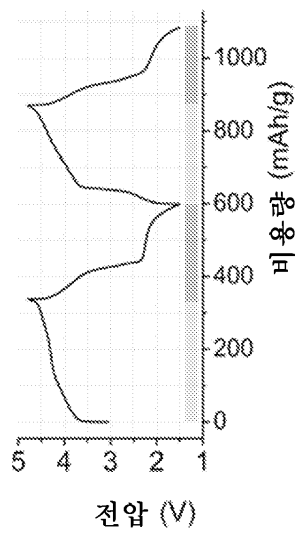
도면16



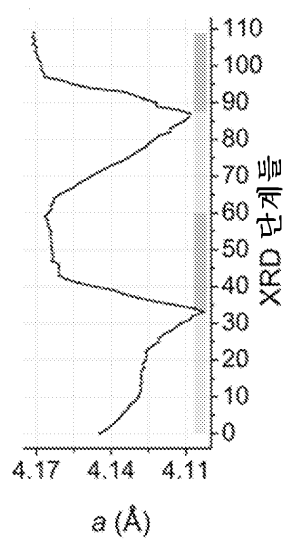
도면17



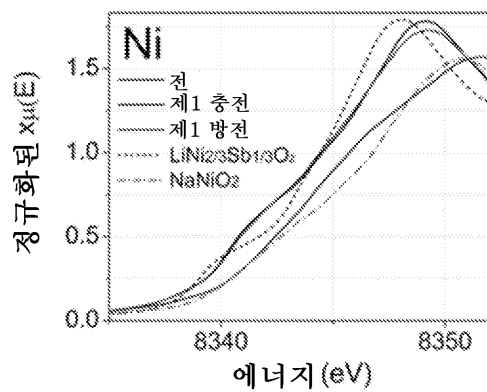
도면18



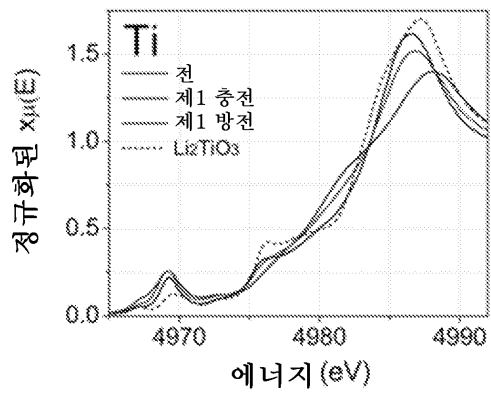
도면19



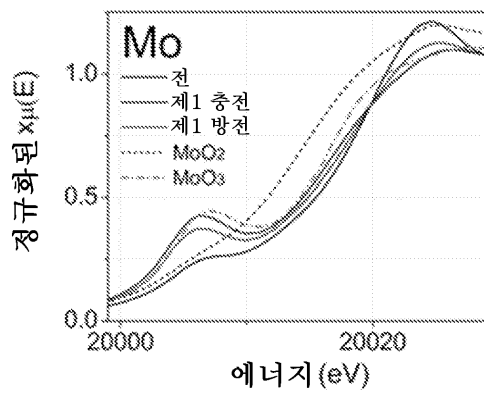
도면20



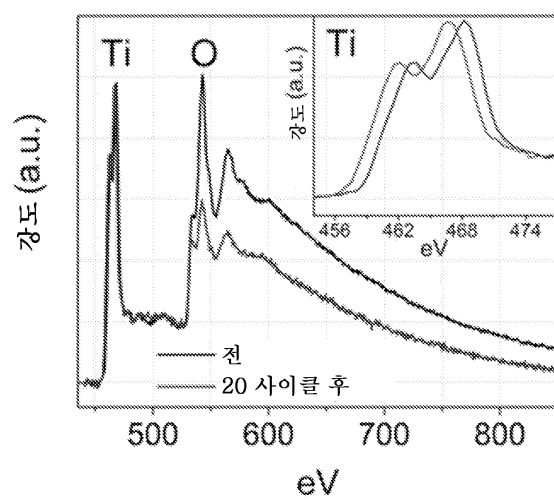
도면21



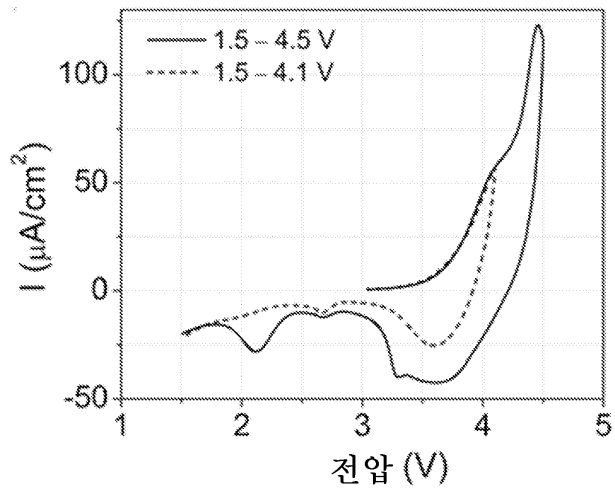
도면22



도면23



도면24



도면25

