



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0024330
(43) 공개일자 2020년03월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/26 (2006.01) H01M 10/28 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/08 (2006.01)
H01M 4/50 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 6/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/26 (2013.01)
H01M 10/288 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7005056
- (22) 출원일자(국제) 2018년07월27일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년02월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/044040
- (87) 국제공개번호 WO 2019/023546
국제공개일자 2019년01월31일
- (30) 우선권주장
62/538,194 2017년07월28일 미국(US)

- (71) 출원인
리서치 파운데이션 오브 더 시티 유니버시티 오브 뉴욕
미국, 뉴욕 10036, 뉴욕, 7층 플로어, 230 웨스트 41스 스트리트
- (72) 발명자
야다브 가우탐 쥐.
미국 뉴욕 10036 뉴욕 웨스트 41 스트리트 230 7 플로어 시티 유니버시티 오브 뉴욕
웨이 씨아
미국 뉴욕 10036 뉴욕 웨스트 41 스트리트 230 7 플로어 시티 유니버시티 오브 뉴욕
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
리앤목특허법인

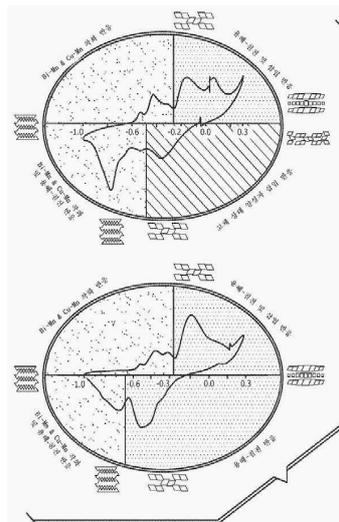
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 **이산화망간 및 그의 다형체를 가역적으로 만드는 방법**

(57) 요약

배터리의 캐소드에 사용하기 위한 층상 이산화망간의 형성 방법은 캐소드를 전기 화학 전지의 하우징에 배치하는 단계, 애노드를 하우징에 배치하는 단계, 애노드 및 캐소드가 전기적으로 분리되도록 애노드와 캐소드 사이에 중합체 선퍼레이터를 배치하는 단계, 알칼리성 전해질을 하우징에 첨가하는 단계, 전기 화학 전지를 이산화망간의 제2 전자 용량으로 사이클링하는 단계, 및 1종 이상의 첨가제가 층상 이산화망간 구조로 혼입된 층상 이산화망간 구조를 갖는 층상 이산화망간을 형성하는 단계를 포함한다. 캐소드는 이산화망간 화합물; 비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 리튬, 칼슘, 금, 안티몬, 철, 아연, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제; 및 전도성 탄소를 포함하는 캐소드 물질을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0445 (2013.01)

H01M 4/0447 (2013.01)

H01M 4/08 (2013.01)

H01M 4/50 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 6/045 (2013.01)

H01M 2300/0014 (2013.01)

(72) 발명자

나이스 마이클

미국 뉴욕 10036 뉴욕 웨스트 41 스트리트 230 7
플로어 시티 유니버시티 오브 뉴욕

배너지 샌조이

미국 뉴욕 10036 뉴욕 웨스트 41 스트리트 230 7
플로어 시티 유니버시티 오브 뉴욕

명세서

청구범위

청구항 1

캐소드를 전기 화학 전지의 하우징에 배치하고, 캐소드는

이산화망간 화합물,

비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 리튬, 칼슘, 금, 안티몬, 철, 아연, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제로서, 원소 형태 또는 염 형태인 첨가제, 및

전도성 탄소

를 포함하는 캐소드 물질을 포함하는 것인 단계;

애노드를 하우징에 배치하는 단계;

애노드 및 캐소드가 전기적으로 분리되도록 애노드와 캐소드 사이에 중합체 세퍼레이터를 배치하는 단계;

알칼리성 전해질을 하우징에 첨가하는 단계;

전기 화학 전지를 이산화망간의 제2 전자 용량으로 사이클링하는 단계; 및

1종 이상의 첨가제가 층상 이산화망간 구조로 혼입된 층상 이산화망간 구조를 갖는 층상 이산화망간을 형성하는 단계

를 포함하는, 배터리의 캐소드에 사용하기 위한 층상 이산화망간의 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전기 화학 전지의 사이클링은 $Hg|HgO$ 에 대해 $-1 V$ 내지 $Hg|HgO$ 에 대해 $0.3 V$ 에서 전기 화학 전지를 사이클링하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

층상 이산화망간을 형성한 후, 전기 화학 전지를 배터리로 사용하는 단계

를 더 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 전기 화학 전지의 사용은 전지를 복수회 방전 및 충전시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 전기 화학 전지의 사용은 층상 이산화망간의 제2 전자 용량의 적어도 일부분 내에서 전기 화학 전지를 방전시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 이산화망간 화합물은 α , β , γ , λ , ϵ , δ , 전해 이산화망간, 연망간석, 버네사이트, 램스델라이트, 홀란다이트, 로마네차이트, 토도로카이트, 리티오포라이트, 칼코파나이트, 나트륨 또는 칼륨 풍부 버네사이트, 크립토멜레인, 부세라이트, 망간 옥시드, 이산화망간의 스피넬 형태, 이산화망간 또는 망간 옥시드 또는 망간 히드록시드의 부분적으로 또는 완전히 양성자화된(H^+) 구조, 망간의 히드록시드 구조, 이산화망간의 부분적으로 또는 완전히 리튬화된 구조, 이산화망간의 수간 삽입 구조, 이산화망간의 구리 삽입된 구조, 이산화망간의 조합 또는 중간체 상인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 이산화망간의 스피넬 형태는 Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$, $LiMn_2O_4$, $AlMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$, HMn_2O_4 , $MgMn_2O_4$, 또는 이들의 조합인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 망간의 히드록시드 구조는 α , γ , β , δ - $MnOOH$ 또는 $Mn(OH)_2$ 인 방법.

청구항 9

1종 이상의 첨가제가 옥시드 또는 히드록시드 형태, 또는 원소 형태인 제1항에 기재된 전극.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 1종 이상의 첨가제는 비스무트 옥시드, 비스무트 히드록시드, 구리 옥시드, 구리 히드록시드, 코발트 히드록시드, 납 옥시드, 은 옥시드, 니켈 옥시드, 니켈 히드록시드, 리튬 히드록시드, 니켈, 구리, 비스무트, 코발트, 마그네슘, 또는 마그네슘 옥시드를 포함하는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 구리이고, 분말 형태 또는 금속 지지체 형태인 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 전도성 탄소는 그래파이트, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 단일벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브, 그래핀, 그래핀, 그래핀 옥시드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 전극은 0 wt.% 초과 및 99 wt.% 이하의 이산화망간; 0 wt.% 초과 및 99 wt.% 이하의 전도성 탄소; 및 첨가제에 의해 커버되는 나머지로 본질적으로 이루어진 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 전극은 5 내지 95%의 공극률을 갖는 것인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 전기 화학 전지로부터 층상 이산화망간을 제거하는 단계;

층상 이산화망간을 적어도 하나의 추가의 성분과 조합하여 캐소드 혼합물을 형성하는 단계;

캐소드 혼합물을 사용하여 캐소드를 형성하는 단계;

캐소드를 배터리에 배치하는 단계; 및

배터리를 작동시키는 단계

를 더 포함하는 방법.

청구항 16

이산화망간,

비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 리튬, 칼슘, 금, 안티몬, 철, 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제; 및

전도성 탄소

를 조합하고, 여기서 첨가제는 원소 형태 또는 염 형태이고; 이산화망간은 제2 전자 용량을 갖는 것인 단계;

조합을 기초로 캐소드 혼합물을 형성하는 단계;

이산화망간의 제2 전자 용량의 0.1 내지 100%에서 캐소드 혼합물을 아연에 대해 0.8 V 이상 내지 2.5 V 이하 또는 Hg|HgO에 대해 -0.4 V 이상 내지 1.1 V 이하, Zn에 대해 0 V 이상 내지 2.5 V 이하 또는 Hg|HgO에 대해 -1.4 V 이상 내지 1.1 V의 한계에서 사이클링하는 단계; 및

1종 이상의 첨가제가 층상 이산화망간 구조로 혼입된 층상 이산화망간 구조를 갖는 층상 이산화망간을 형성하는 단계

를 포함하는, 캐소드 물질의 형성 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 층상 이산화망간을 형성한 후, 전기 화학 전지를 배터리로 사용하는 단계

를 더 포함하는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 전기 화학 전지의 사용은 전지를 복수회 방전 및 충전시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 전기 화학 전지의 사용은 층상 이산화망간의 제2 전자 용량의 적어도 일부분 내에서 전기 화학 전지를 방전시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제16항에 있어서, 상기 배터리는 적어도 10 사이클 동안 정전류적으로 재충전가능한 2차 배터리인 방법.

청구항 21

제16항에 있어서, 이산화망간은 제2 전자 용량을 갖고, 배터리는 이산화망간의 제2 전자 용량의 1 내지 100%를 전달하는 1차 배터리인 방법.

청구항 22

제16항에 있어서, 이산화망간은 제2 전자 용량을 갖고, 배터리는 적어도 10 사이클 동안 제2 전자 용량의 제한된 이용률을 전달하는 것인 방법.

청구항 23

제16항에 있어서, 상기 캐소드 혼합물은 전기 화학 전지 내에서 사이클링되고, 여기서 전기 화학 전지는 애노드, 전해질, 및 애노드를 캐소드 혼합물로부터 전기적으로 절연하도록 그 사이에 배치된 세퍼레이터를 포함하는 것인 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 애노드는 아연, 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 철, 칼륨, 칼슘, 셀레늄, 또는 니켈 옥시히드록시드인 방법.

청구항 25

제23항에 있어서, 상기 중합체 세퍼레이터는 셀룰로스 필름, 소결 중합체 필름, 친수성으로 개질된 폴리올레핀, 또는 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는 중합체를 포함하는 것인 방법.

청구항 26

제23항에 있어서, 상기 전해질은 리튬, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 칼슘 또는 아연 이온을 전도하는 산성, 알칼리성, 이온성 액체, 유기계, 고체-상, 겔 또는 이들의 조합인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] <관련 출원에 대한 상호 참조>

[0002] 본 출원은 발명의 명칭이 "이산화망간 및 그의 다형체를 가역적으로 제조"인 가우탐 쥐. 야다브(Gautam G. Yadav)의 다수에 의한 2017년 7월 28일에 출원된 미국 가출원 62/538,194에 대하여 우선권을 주장하며, 상기 출원은 그의 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0003] <연방 후원 연구 또는 개발에 관한 진술>

[0004] 본 발명은 미국 에너지부에 의해 수여된 허가 번호 DEAR0000150 하에 정부 지원으로 이루어졌다. 정부는 본 발명에 있어서 특정 권리를 갖는다.

배경 기술

[0005] 이산화망간은 다양한 용도에 사용되는 중요한 물질이다. 이산화망간은 리튬-이온 및 알칼리 배터리와 같은 배터리 용도에 주로 사용된다. 유기 전해질, 이온성 액체 및 알칼리성 전해질에서, 이산화망간은 다양한 화학 반응을 나타낸다. 예를 들어, 알칼리성 전해질에서, 이산화망간 및 그의 다형체는 고체 상태 양성자 삽입 및 용해-침전 반응을 겪는다. 그러나, 이러한 반응들은 이산화망간 전극의 가역성을 소멸시키는 호우스맨나이트 및 기타 다른 비활성 상을 형성한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0006] 다음은 본원에 기재된 시스템 및 방법의 일부 양태에 대한 기본적인 이해를 제공하기 위하여 본 발명의 간략화된 요약물을 제공한다. 이러한 요약물은 포괄적인 개요가 아니다. 시스템 및/또는 방법의 핵심적인 또는 중요한 요소를 식별하거나, 시스템 및/또는 방법의 범주를 설명하고자 하는 것이 아니다. 그것의 유일한 목적은 이후에 제시되는 보다 상세한 설명에 대한 서막으로서 일부 개념을 단순화된 형태로 제시하는 것이다.

[0007] 일부 구현예에서, 배터리의 캐소드(cathode)에 사용하기 위한 층상 이산화망간의 형성 방법은 캐소드를 전기 화학 전지의 하우징(housing)에 배치하는 단계, 애노드(anode)를 하우징에 배치하는 단계, 애노드 및 캐소드가 전기적으로 분리되도록 애노드와 캐소드 사이에 중합체 세퍼레이터를 배치하는 단계, 알칼리성 전해질을 하우징에 첨가하는 단계, 전기 화학 전지를 이산화망간의 제2 전자 용량으로 사이클링시키는 단계, 및 1종 이상의 첨가제가 층상 이산화망간 구조에 혼입된 층상 이산화망간 구조를 갖는 층상 이산화망간을 형성하는 단계를 포함한다. 캐소드는 이산화망간 화합물; 비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 리튬, 칼슘, 금, 안티몬, 철, 아연, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제; 및 전도성 탄소를 포함하는 캐소드 물질을 포함한다. 첨가제는 원소 형태 또는 염 형태이다.

[0008] 일부 구현예에서, 캐소드 물질의 형성 방법은 이산화망간; 비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 리튬, 칼슘, 금, 안티몬, 철, 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제; 및 전도성 탄소를 조합하는 것을 포함한다. 첨가제는 원소 형태 또는 염 형태이고, 이산화망간은 제2 전자 용량을 갖는다. 또한, 방법은 조합을 기초로 캐소드 혼합물을 형성하는 단계, 이산화망간의 제2 전자 용량의 0.1 내지 100% 사이에서 캐소드 혼합물을 아연에 대해 0.8V 이상 내지 2.5V 이하 또는 Hg|Hg0에 대해 -0.4V 이상 내지 1.1V 이하, Zn에 대해 0V 이상 내지 2.5V 이하 또는 Hg|Hg0에 대해 -1.4V 이상 내지 1.1V의 한계 사이에서 사이클링시키는 단계, 및 1종 이상의 첨가제가 층상 이산화망간 구조에 혼입된 층상 이산화망간 구조를 갖는 층상 이산화망간을 형성하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 알칼리성 전해질에서 이산화망간의 반응을 나타낸다.

도 2는 프리즘 배치의 배터리의 구현예의 단면도이다.

도 3은 단지 MnO_2 의 사이클릭 전압 전류(CV) 곡선(a 내지 d)을 나타내고, 여기서 시험된 전위 한계는 $Hg|HgO$ 에 대해 $-0.6V$ 내지 $0.3V$ 및 $Hg|HgO$ 에 대해 $-1V$ 내지 $0.3V$ 이다. $MnO_2 + Bi_2O_3$ 의 CV 곡선(e 내지 h)(여기서, 시험된 전위 한계는 $Hg|HgO$ 에 대해 $-0.6V$ 내지 $0.3V$ 및 $Hg|HgO$ 에 대해 $-1V$ 내지 $0.3V$ 임). $MnO_2 + Cu$ 의 CV 곡선(i 내지 l)(여기서, 시험된 전위 한계는 상기 언급된 바와 동일한 한계임).

도 4는 $Hg|HgO$ 에 대해 $-0.6V$ 내지 $0.3V$ 및 $Hg|HgO$ 에 대해 $-1V$ 내지 $0.3V$ 에서 $MnO_2 + Bi_2O_3 + Cu$ 의 CV 곡선을 나타낸다.

도 5는 $Hg|HgO$ 에 대해 $-0.6V$ 내지 $0.3V$ 및 $Hg|HgO$ 에 대해 $-1V$ 내지 $0.3V$ 에서 조합적 접근을 사용한 첨가제를 갖는 이산화망간의 정전류적 플롯을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 시스템 및 방법은 본원에 제시된 설명 및 상세한 도면을 참조로 가장 잘 이해된다.
- [0011] 도면을 참조로 하기에 구현예가 논의된다. 그러나, 당업자라면, 시스템 및 방법이 이러한 제한된 구현예를 넘어서 확장되므로, 이러한 도면에 관하여 본원에 제공된 상세한 설명이 설명을 목적으로 한 것임을 쉽게 인지할 것이다. 예를 들어, 당업자는 본 명세서의 교시에 비추어, 특정 응용의 필요에 따라 다수의 대안적이고 적합한 접근법을 인지하여 하기 기재되고 나타낸 구현예에서 특정 구현 선택을 넘어서 본원에 기재된 임의의 제공된 세부 사항의 기능을 구현할 것임을 인지하여야 한다. 즉, 열거하기에는 너무 많지만, 모두 본 설명의 범주 내에 맞는 수많은 변형 및 변화가 존재한다. 또한, 적절한 경우, 단수형 단어는 복수형으로 및 그 반대로 남성형은 여성형으로 및 그 반대로 읽어야 하며, 대안적인 구현예는 그 둘이 상호 배타적임을 반드시 암시하지는 않는다.
- [0012] 본 설명은 또한 본원에 기재된 특정 방법론, 화합물, 물질, 제조 기법, 용도 및 응용에 제한되지 않으며, 이들은 다양할 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 또한, 본원에 사용된 용어가 특정 구현예를 설명하기 위한 목적만으로 사용되며, 본 시스템 및 방법의 범주를 제한하려는 것이 아님을 이해하여야 한다. 본원 및 첨부된 청구범위(본 출원 또는 이의 임의의 유도된 출원)에서 사용된 바와 같이, 단수 형태("a", "an", 및 "the")는 문맥 상 명백하게 달리 지시되지 않는 한, 복수의 대상을 포함한다는 점에 유의하여야 한다. 따라서, 예를 들어, "요소"에 대한 언급은 하나 이상의 요소를 지칭하며, 당업자에게 공지된 그의 등가물을 포함한다. 사용된 모든 연결은 가능한 가장 포괄적인 의미로 이해되어야 한다. 따라서, 문맥 상 명백하게 달리 요구되지 않는 한, "또는"이라는 단어는 논리적 "배타적 또는"의 정의보다는 논리적 "또는"의 정의를 갖는 것으로 이해되어야 한다. 본원에 기재된 구조는 또한 이러한 구조의 기능적 등가물을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 근사를 표현하는 것으로 해석될 수 있는 언어는 문맥 상 명확하게 달리 지시되지 않는 한 그렇게 이해되어야 한다.
- [0013] 달리 정의되지 않는다면, 본원에 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는 이 명세서가 속하는 업계의 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 바람직한 방법, 기법, 장치 및 물질이 기재되어 있지만, 본원에 기재된 것과 유사한 또는 등가의 임의의 방법, 기법, 장치 또는 물질이 본 시스템 및 방법의 실시 또는 시험에 사용될 수 있다. 본원에 기재된 구조는 또한 이러한 구조의 기능적 등가물을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 본 시스템 및 방법은 이제 첨부된 도면에 예시된 바와 같은 그의 구현예를 참조로 상세하게 기술될 것이다.
- [0014] 본 개시내용을 읽음으로써, 기타 다른 변화 및 변형이 당업자에게 명백할 것이다. 이러한 변화 및 변형은 당업계에 이미 공지되어 있고 본원에 이미 기재된 특성 대신 또는 그에 추가하여 사용될 수 있는 등가물 및 기타 다른 특성을 포함할 수 있다.
- [0015] 청구범위는 본 출원 또는 그로부터 유도된 임의의 추가의 출원에서 특성들의 특정 조합으로 표현될 수 있지만, 개시내용의 범주가 또한 그것이 임의의 청구항에서 현재 청구된 바와 동일한 시스템 또는 방법과 관련이 있는지의 여부 및 그것이 본 시스템 및 방법이 하는 것과 동일한 기술적 문제 중 어느 것 또는 전부를 완화시키는지의 여부에 관계 없이, 본원에 명시적으로 또는 암시적으로 또는 그의 임의의 일반화로 개시된 임의의 신규 특성 또는 특성들의 임의의 신규 조합을 포함한다는 것을 이해하여야 한다.
- [0016] 별도의 구현예의 문맥에 기재된 특성은 또한 단일 구현예에서 조합으로 제공될 수 있다. 반면에, 간결하게 하기 위하여, 단일 구현예의 맥락으로 기재된 다양한 특성들은 또한 별도로 또는 임의의 적합한 하위 구현예로 제공될 수 있다. 본 출원인은 신규 청구항이 본 출원 또는 그로부터 유도된 임의의 추가의 출원의 출원등록 업무 등

안 이러한 특성 및/또는 이러한 특성들의 조합으로 표현될 수 있다는 것을 통지한다.

[0017] 본 개시내용에서, 용어 "음극" 및 "애노드"는 둘 다 "음극"을 의미하도록 사용된다. 또한, 용어 "양극" 및 "캐소드"는 둘 다 "양극"을 의미하도록 사용된다. 용어 "1차 배터리"(예를 들어, "1차 배터리", "1차 전기 화학 전지", 또는 "1차 전지")에 대한 언급은 단일 방전 후 폐기되고 교체되는 전지 또는 배터리를 지칭한다. 용어 "2차 배터리"(예를 들어, "2차 배터리", "2차 전기 화학 전지" 또는 "2차 전지")에 대한 언급은 1회 이상 재충전되고 재사용될 수 있는 전지 또는 배터리를 지칭한다.

[0018] 본 개시내용에는, 다양한 반응을 통해 이산화망간 전극의 완전한 또는 실질적으로 완전한 가역성을 초래하는 첨가제의 사용이 기재되어 있고, 또한 이러한 첨가제의 첨가의 결과로서 발생하는 추가의 반응이 개시되어 있다. 이러한 첨가제의 사용으로, 이산화망간 전극은 에너지 밀도가 높은 배터리를 위한 완전한 제2 전자 용량으로 사용될 수 있다. 또한, 이러한 첨가제는 1차 이산화망간 전극을 재충전가능하게 하고, 1차 배터리의 용량을 최대한 사용할 수 있게 한다. 또한, 이러한 신규 이산화망간의 또 다른 용도는 그의 용량의 제한된 이용 또는 그의 용량의 방전량의 제한이 요구되고, 이러한 용량을 전달할 때 전극이 매우 안정적인 응용에 사용될 수 있다.

[0019] 본 개시내용에서, 안정화된 가역적 이산화망간 전극은 배터리에서의 사용에 대하여 기재된다. 출발 이산화망간은 다수의 상이한 배터리 화학에 사용되는 그의 임의의 다형체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 이산화망간은 α , β , γ , λ , ϵ , δ , 전해 이산화망간, 연망간석, 람스텔라이트, 홀란다이트, 로마네차이트, 토도로카이트, 리티오포라이트, 칼코파나이트, 나트륨 또는 칼륨 풍부 버네사이트, 크립토멜레인, 부세라이트, 이산화망간의 조합 또는 중간체 상일 수 있다. 또한, 이산화망간의 스피널 변화는 개시된 방법의 적용에 의해 안정적이고 가역적일 수 있다.

[0020] 알칼리성 전해질에서, 제2 전자 용량의 1 내지 100% 이용 후 형성되는 가장 가능성 있는 상은 버네사이트 또는 이산화망간의 δ 상이다. 그러나, 기타 다른 상 또는 다형체가 또한 동시에 또는 그 자체로 존재할 수 있다. 이러한 방법의 사용에 의해 망간의 히드록시드 형태 및 이산화망간의 수간 삽입 구조가 안정화될 수 있다. 방법은 비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 리튬, 금, 안티몬, 철 및/또는 아연과 같은 원소의 금속 형태 또는 화합물 형태의 단일 사용 또는 조합 사용을 포함한다. 이산화망간은 고체 상태 양성자 삽입 및 용해-침전 반응을 겪는다. 이러한 첨가제의 사용은 2개 이상의 반응, 즉 착화 및 삽입 반응을 첨가한다. 버네사이트의 층상 구조는 각각의 금속 이온을 삽입시키는 데 도움이 된다. 이산화망간의 터널링된 상이 존재할 경우, 그것은 또한 안정성을 위하여 각각의 금속 이온을 삽입시키는 데 도움이 된다. 또한, 안정성 및 가역성을 달성하는 데 도움을 주는 기타 다른 메커니즘이 가능할 수 있다(예를 들어, 세공 전해질 저항의 감소). 삽입된 버네사이트의 합성은 전기 화학적 또는 화학적 방법을 통해 수행된다. 이 방법의 사용에 의해 실현되는 이점은 이산화망간 물질의 가역성이다.

[0021] 본 명세서는 이산화망간을 가역적으로 만들고 안정화시키는 방법을 다룬다. 이것은 이산화망간의 모든 다형체 형태에 적용가능하다. 이산화망간 결정 구조의 복잡성으로 인하여, 알칼리성 전해질에서 반응 동안 동시에 하나 이상의 그의 다형체 형태가 존재할 수 있다. 그러나, 제2 전자 용량의 1-100%에서 반복된 사이클링 후 존재하는 가장 흔한 상은 버네사이트 또는 이산화망간의 δ 상이다. 이러한 방법의 장점은 에너지 밀도가 높은 배터리에 사용하기 위한 이산화망간의 완전한 안정성 및 가역성을 달성한다는 것이다. 이러한 방법은 또한 제2 전자 용량의 부분적 접근성을 가능하게 하며, 여기서 특정 응용에 대하여, 제한된 방전량이 필요할 수 있다. 이러한 방법은 또한 1차 이산화망간을 재충전가능하게 하거나, 1차/1회용 응용에서 용량의 더 높은 접근성을 가능하게 한다.

[0022] 제2 전자 용량 내에서 가역성을 갖는 안정적인 이산화망간을 형성하기 위하여, 출발 이산화망간 조성물은 하나 이상의 금속 원소 또는 화합물과 조합될 수 있다. 생성된 조성물은 애노드에 대해 사이클링될 수 있으며, 여기서 이산화망간은 그의 제2 전자 용량 내에서 사이클링될 수 있다. 금속 원소 또는 화합물이 또한 사이클링된 범위 내에서 활성일 경우, 금속 원소는 금속 원소가 이산화망간의 구조에 삽입되게 하는 반응을 겪을 수 있다. 버네사이트는 이산화망간이 그의 제2 전자 용량 내에서 사이클링될 때 형성될 수 있기 때문에, 생성된 물질은 금속 원소가 결정 구조로 삽입된 버네사이트를 포함할 수 있다. 그 후, 이러한 물질은 배터리 내에서 캐소드로서 사용될 수 있다.

[0023] 일반적으로, 버네사이트는 하기 화학식을 갖는다:



[0025] 여기서, X는 0 내지 약 0.4의 값을 가질 수 있고, Y는 0 내지 약 0.15의 값을 갖고, Z는 0 내지 약 0.15의 값을 갖는다. 일부 구현예에서, 버네사이트는 나트륨, 칼슘, 또는 칼륨 이온 중 하나 이상이 존재하지 않을 수 있다. 버네사이트의 구조는 시트로서 형성된 MnO_6 8면체의 층을 갖는 시트형 구조로 구성된다. 물의 층은 이산화망간 시트들 사이에 존재할 수 있지만, 물의 일부 또는 전부가 하나 이상의 기타 다른 요소 또는 화합물로 대체될 수 있다. 본원에 개시된 바와 같이, 다양한 금속 원소가 본원에 개시된 방법을 사용하여 버네사이트의 시트 구조로 삽입될 수 있다. 예를 들어, 금속 원소(들)는 삽입 반응 또는 공정을 통해 버네사이트의 층상 구조로 삽입될 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 층상 이산화망간 구조로 혼입된 원소는 (예를 들어, 이산화망간 시트 층들 사이에 및/또는 이산화망간 시트 층 또는 임의의 개재 층들과 착화된) 버네사이트의 시트형 층으로 혼입된 원자, 이온 또는 화합물의 존재를 나타낸다.

[0026] 알칼리성 전해질에서, 이론적 제2 전자 용량(예를 들어, 617 mAh/g)의 임의의 이용률에서 환원 및 산화하는 동안 형성된 이산화망간은 이산화망간의 층상 또는 층상-유사 상 형성을 초래한다. 이산화망간의 다수의 상이한 다형체는 층상 유사 특징을 나타낸다. 버네사이트, 크립토멜레인, 부세라이트, 리티오포라이트, 칼코파나이트 등은 모두 층상 특징을 나타낸다. 리튬 히드록시드가 사용될 경우, 리튬화 이산화망간 또는 리티오포라이트가 형성될 수 있다. 아연이 반대 전극으로 사용되거나, 아연 이온이 전해질에 존재할 경우, 칼코파나이트 또는 아연 버네사이트 상이 또한 형성될 가능성이 있다. 때때로, 층상 상은 스피넬 상들 사이에서 또한 상호교환될 수 있고, Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$, $LiMn_2O_4$, $AlMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$, $MgMn_2O_4$ 등과 같은 화합물을 형성할 수 있다. 이산화망간 상의 복잡성은 임의의 주어진 시간에 다수의 다형체가 존재하게 한다. 본원에서 용어 버네사이트의 사용은 존재할 수 있는 모든 층상 상 및 또한 그의 스피넬 상과의 상호교환성을 포함한다.

[0027] 방법은 금속 형태 또는 금속 원소의 화합물의 단일 또는 조합의 사용을 포함한다. 따라서, 하나 이상의 형태의 이산화망간이 금속 형태 또는 화합물의 단일 또는 조합과 조합 또는 혼합되어 형성 공정 동안 캐소드 물질을 형성할 수 있다. 적합한 금속 원소는 비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 리튬, 금, 안티몬, 철, 아연, 및 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 일부 구현예에서, 삽입 메커니즘을 통해 이산화망간의 전하 전달 특징을 향상시키고/거나 사전 전해질 저항을 감소시킬 수 있는 구리가 사용될 수 있다. 이산화망간은 배터리의 정상적인 충전 및 방전 사이클 동안 고체 상태 양성자 삽입 및 용해-침전 반응을 겪는다. 이러한 첨가제의 사용은 2개 이상의 반응, 즉 착화 및 삽입 반응을 첨가한다. 이산화망간의 가역성 및 안정성에 도움을 주는 기타 다른 메커니즘이 또한 존재할 수 있다. 이러한 방법의 실용성은 상기 언급한 원소의 금속 형태 또는 화합물 형태의 직접적인 첨가에 있다. 이산화망간의 복잡한 전기화학은 전기화학적 사이클링 동안 이들 원소의 혼입을 허용한다. 그러나, 필요할 경우, 열수 반응, 고체 상태 반응, 및/또는 졸-겔 합성과 같은 현장의 합성 방법을 또한 사용하여 첨가제를 혼입할 수 있다.

[0028] 전기화학적 방법에 대한 설명은 상기 언급한 합성 방법의 사용을 배제하지 않는다. 전기화학적 방법은 이산화망간 전극을 갖는 알칼리성 전해질(나트륨 히드록시드, 칼륨 히드록시드, 리튬 히드록시드, 세슘 히드록시드, 바륨 히드록시드 또는 이들의 혼합물)의 사용을 포함한다. 이산화망간 전극은 α , β , γ , λ , ϵ , δ , 전해 이산화망간, 연망간석, 램스델라이트, 홀란다이트, 로마네차이트, 토도로카이트, 리티오포라이트, 칼코파나이트, 나트륨 또는 칼륨 풍부 버네사이트, 크립토멜레인, 부세라이트, 이산화망간의 조합 또는 중간체 상과 같은 이산화망간의 임의의 다형체를 함유할 수 있다. 그것은 또한 스피넬 이산화망간, 망간의 히드록시드 형태, 망간 옥사이드, 부분적으로 양성자화된 이산화망간, 부분적으로 또는 완전히 리튬화된 이산화망간, 이산화망간의 수간 삽입 구조, 이산화망간의 구리 삽입된 구조 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 하기에 보다 상세하게 기재된 바와 같이, 탄소를 사용하여 이산화망간에 전도성을 부여할 수 있다.

[0029] 일부 구현예에서, 1종 이상의 첨가제는 비스무트 화합물 및 구리를 포함할 수 있으며, 이들은 함께 캐소드의 정전류적 배터리 사이클링을 허용할 수 있다. 비스무트 화합물은 비스무트(산화 상태 5, 4, 3, 2, 또는 1)의 무기 또는 유기 염으로서, 비스무트 옥사이드, 또는 비스무트 금속(즉, 원소 비스무트)으로서 혼합물 중 이산화망간에 포함될 수 있다. 비스무트 화합물은 1 내지 20 wt%의 농도로 존재할 수 있다. 무기 비스무트 화합물의 예는 비스무트 클로라이드, 비스무트 브로마이드, 비스무트 플루오라이드, 비스무트 아이오다이드, 비스무트 설페이트, 비스무트 니트레이트, 비스무트 트리클로라이드, 비스무트 시트레이트, 비스무트 텔루라이드, 비스무트 셀레나이드, 비스무트 서브살리실레이트, 비스무트 네오데카노에이트, 비스무트 카르보네이트, 비스무트 서브갈레이트, 비스무트 스트론튬 칼슘 구리 옥사이드, 비스무트 아세테이트, 비스무트 트리플루오로메탄설페이트, 비스무트 니트레이트 옥사이드, 비스무트 갈레이트 히드레이트, 비스무트 포스페이트, 비스무트 코발트 아연 옥사이드, 비스무트 설파이트 우무, 비스무트 옥시클로라이드, 비스무트 알루미늄에이트 히드레이트, 비스무트 텅스

텐 옥시드, 비스무트 납 스트론튬 칼슘 구리 옥시드, 비스무트 안티모나이드, 비스무트 안티몬 텔루라이드, 안정화된 비스무트 옥시드 이티아, 비스무트-납 합금, 알루미늄 비스무트 시트레이트, 2-나프톨 비스무트 염, 듀클로리트리(o-톨릴)비스무트, 디클로르디페닐(p-톨릴)비스무트, 트리페닐비스무트를 포함한다.

[0030] 구리 화합물은 구리(산화 상태 1, 2, 3 또는 4)의 유기 또는 무기 염, 구리 옥시드, 또는 구리 금속(즉, 원소 구리)으로서 혼합물 중 이산화망간에 혼입될 수 있다. 구리 화합물은 1 내지 70 wt%의 농도로 존재한다. 구리 화합물의 예는 구리 및 구리염, 예컨대 구리 알루미늄 옥시드, 구리(I) 옥시드, 구리(II) 옥시드 및/또는 +1, +2, +3, 또는 +4 산화 상태의 구리 염(구리 니트레이트, 구리 설페이트, 구리 클로라이드 등을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아님)을 포함한다.

[0031] 가역성에 도움을 주기 위하여 이산화망간 전극에 첨가되는 첨가제는 분말 형태 또는 금속 형태일 수 있다. 또한, 금속 분말이 사용될 수 있다. 첨가제의 금속 형태를 혼입하는 방법은 금속 기재, 와이어, 메쉬 등의 사용을 포함할 수 있다. 이산화망간 전극을 제조할 때 결합제가 사용되거나, 사용되지 않을 수 있다. 캐소드 물질 셋업에 사용되는 반대 전극은 니켈 옥시히드록시드(NiOOH)일 수 있다. 또한, 아연, 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 철, 비스무트 등과 같은 기타 다른 고 전위 발생 반대 전극이 사용될 수 있다. 반대 전극으로서 NiOOH를 사용한 모든 전위가 기준 전극 수은/수은 옥시드(Hg|HgO)에 대하여 본원에 기재된다. NiOOH가 아닌 아연이 애노드로서 사용될 경우, 1.4 V가 본원에 개시된 Hg|HgO 전위에 첨가되어 사용될 대략적인 전위를 제공할 수 있다. 일부 구현예에서, 애노드는 또한 나트륨을 포함할 수 있다.

[0032] 일부 구현예에서, 금속 원소 또는 화합물이 혼합된 이산화망간은 Hg|HgO에 대해 -1 V 내지 Hg|HgO에 대해 0.3 V 에서 사이클링될 수 있다. 일부 구현예에서, 금속 원소 또는 화합물이 혼합된 이산화망간은 Hg|HgO에 대해 -2 V 내지 Hg|HgO에 대해 1 V에서 사이클링될 수 있다. 버네사이트 상 형성이 Hg|HgO에 대해 -2 V 내지 1 V의 한계에서 일어날 수 있다. 일반적으로, 층 형성 반응은 Hg|HgO에 대해 -0.3 V 내지 1 V에서 보여진다. Hg|HgO에 대해 -0.3 V 내지 -2 V에서, Mn(OH)₂의 층상 상이 일반적으로 보여진다.

[0033] 제조 공정 내에서, 이산화망간 구조로 삽입되는 금속 원소는 결정 구조 중 원소의 포함을 돕기 위하여 이산화망간이 사이클링되는 전위 범위내에서 전기화학적으로 활성이어야 한다. 따라서, 애노드 물질 뿐만 아니라, 사이클링되는 전위 범위 둘 다는 원하는 원소 또는 원소들 또는 화합물들의 조합이 이산화망간 구조로 혼입될 수 있도록 선택될 수 있다.

[0034] 다양한 반응이 캐소드 물질의 사이클링 동안 일어날 수 있다. 비스무트 및 구리와 혼합되는 이산화망간의 한 예에 대한 제1 사이클의 사이클릭 전압 전류 곡선이 도 1에 나타나있다(윗 부분). 첨가제의 이산화망간의 구조로의 혼입은 1 단계로 수행되며, 여기서 이산화망간 전극은 Hg|HgO에 대해 -1 V로 방전 또는 환원되고, Hg|HgO에 대해 0.3 V로 충전 또는 산화될 수 있다. 도 1에 나타난 예에서, 구리 및 비스무트 옥시드는 첨가제로서 이산화망간과의 혼합물로 사용된다. 구리 및 비스무트 옥시드는 또한 Hg|HgO에 대해 -1 V 및 0.3 V의 전위 범위에 존재하는 반응을 갖는다. 니켈, 은, 코발트, 알루미늄, 주석, 마그네슘, 철 등을 포함하는 첨가제가 사용될 경우, 전위 범위는 Hg|HgO에 대해 -2 V 내지 1 V로 확장될 수 있다. 이 예에서, EMD 또는 γ -MnO₂가 이산화망간에 대한 예로서 사용되며, 여기서 EMD의 환원 및 산화는 EMD의 결정 구조에서 변화를 초래하여 층상 버네사이트 또는 δ -MnO₂를 형성한다. EMD 또는 γ -MnO₂와 관련하여 설명되었지만, 이산화망간의 임의의 기타 다른 다형체가 층상 버네사이트 또는 δ -MnO₂를 형성할 수 있는 유사한 결과를 가질 것으로 예상된다. Bi 및 Cu의 첨가로, 이들의 각각의 반응이 또한 이 범위에서 일어난다. 반응 범위는 도 1의 4개의 사분면(상부 부분)에 나타내어져 있다. 제1 사이클 후, 사이클릭 전압 전류 곡선에 나타난 반응은 도 1의 하부 부분에 나타난 버네사이트 상의 것이다.

[0035] 층상 이산화망간 물질의 형성에 사용된 전해질은 리튬, 마그네슘, 알루미늄 및 아연 이온을 전도하는 산성, 알칼리성, 이온성 액체, 유기계, 고체-상, 겔화 상태 등 또는 이들의 조합일 수 있다. 예는 클로라이드, 설페이트, 나트륨 히드록시드, 칼륨 히드록시드, 리튬 히드록시드, 퍼클로레이트, 예컨대 리튬 퍼클로레이트, 마그네슘 퍼클로레이트, 알루미늄 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로포스페이트, [M⁺][AlCl₄⁻](M⁺)-실포닐 클로라이드 또는 포스포릴 클로라이드 양이온, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 트리플루오로메탄설포네이트, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 1-헥실-3-메틸이미다졸리움 헥소플루오로포스페이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 디시아나미드, 11-메틸-3-옥틸이미다졸리움 테트라플루오로보레이트, 이트리아-안정화된 지르코니아, 베타-알루미나 고체, 폴리아크릴아미드, NASICON, 1,2-디메톡시에탄과 같은 혼합 유기 용매 중 리튬 염, 프로필렌 카르보네이트, 테트라히

드로푸란 중 마그네슘 비스(헥사메틸디실라지드) 등 및 이들의 조합을 포함한다.

- [0036] 이산화망간 전극은 전해질의 선택에 따른 기재 안정성에 따라 알루미늄, 구리, 니켈 등과 같은 다수의 기재 상에 붙여질 수 있다. 층상 이산화망간 구조에 금속 원소(들) 또는 화합물(들)을 포함시키기 위하여 기재가 사용될 수 있지만, 기재는 또한 형성 공정 동안 사용되는 전위 범위 내에서 화학적으로 안정적일 수 있다.
- [0037] 이산화망간 전극 페이스트는 이산화망간의 임의의 다형체 1 내지 99 wt.%, 전도성 물질 0 내지 99 wt.%를 포함할 수 있고, 나머지 부분은 금속 원소(들) 및/또는 화합물(들)을 포함하는 첨가제일 수 있다.
- [0038] 전도성 물질은 팀렉스(TIMREX) 1차 합성 그래파이트(모든 유형), 팀렉스 천연 플레이크 그래파이트(모든 유형), 팀렉스 MB, MK, MX, KC, B, LB 등급(예를 들어, KS15, KS44, KC44, MB15, MB25, MK15, MK25, MK44, MX15, MX25, BNB90, LB 군) 팀렉스 디스퍼전즈(Dispersions); ENASCO 150G, 210G, 250G, 260G, 350G, 150P, 250P; 슈퍼(SUPER) P, 슈퍼 P Li, 카본 블랙(예로는 케트젠블랙(Ketjenblack) EC-300J, 케트젠블랙 EC-600JD, 케트젠블랙 EC-600JD 분말을 포함함), 아세틸렌 블랙, 탄소 나노튜브(단일 또는 다중 벽), 그래핀, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 젠야타(Zenyatta) 그래파이트, 구리, 니켈 및 은의 나노와이어, 니켈 도금된 탄소 나노튜브 및 이들의 조합일 수 있다.
- [0039] 사용될 수 있는 또는 사용되지 않을 수 있는 결합제는 메틸 셀룰로스(MC), 카르복시메틸 셀룰로스(CMC), 히드로이프로필 셀룰로스(HPH), 히드로이프로필메틸 셀룰로스(HPMC), 히드록시에틸메틸 셀룰로스(HEMC), 카르복시메틸 히드록시에틸 셀룰로스 및 히드록시에틸 셀룰로스(HEC), 테플론, 나트륨 알기네이트, 스티렌-부타디엔 고무, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 이들의 조합일 수 있다. 결합제가 사용될 경우, 약 4 내지 5 wt.% 이하가 필요하다.
- [0040] 전극 페이스트는 예를 들어 1,000 psi 내지 20,000 psi(6.9×10^6 내지 1.4×10^8 파스칼)의 압력으로 프레스함으로써 작업 전극 상 금속 지지체에 부착될 수 있다. 세퍼레이터는 애노드 전극으로부터 캐소드를 명확하게 구분한다. 세퍼레이터는 중합체 세퍼레이터(예를 들어, 셀로판, 소결 중합체 필름, 셀가드(Celgard))일 수 있다.
- [0041] 1종 이상의 첨가제를 층상 이산화망간에 첨가하는 것은 다수의 이로운 효과를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 층상 이산화망간을 갖는 전기 화학 전지의 용량 유지는 제2 전자 용량내에서 사이클링될 때 유지될 수 있으며, 이산화망간의 이론적 용량(예를 들어, 약 617 mAh/g)의 약 80% 초과, 약 90% 초과, 약 95% 초과, 또는 약 99% 초과가 적어도 5, 적어도 10, 또는 적어도 50 사이클 동안 유지될 수 있다.
- [0042] 본원에 기재된 방법을 사용하여 하나 이상의 원소(들) 및/또는 화합물(들)이 층상 구조내에 혼입된 층상 구조를 갖는 이산화망간을 형성할 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 금속 원소가 혼입된 버네사이트가 형성될 수 있다. 생성된 물질은 배터리 또는 전지 내에서 전극(예를 들어, 캐소드)을 형성하기 위하여 생성되는 형태로 사용되고/거나, 물질은 제거되고, 가공처리되고, 하나 이상의 추가의 원소와 조합되고, 배터리를 위하여 전극(예를 들어, 캐소드)으로 형성될 수 있다. 일부 구현예에서, 본원에 기재된 방법은 원하는 층상 물질을 포함하는 캐소드를 형성하기 위하여 비교적 대규모로 사용될 수 있다. 이어서, 생성된 물질은 캐소드로부터 제거되고, 분쇄되고, 이어서 상이한 전지를 위하여 캐소드와 같은 신규 전극으로 가공처리될 수 있다. 이러한 형성 기법은 캐소드 물질의 대규모 생산을 허용할 수 있다. 또한, 이어서 생성된 배터리 또는 전지는 애노드를 형성하기 위하여 사용된 것과 동일한 또는 상이한 물질을 가질 수 있다. 이것은 최종 전지 내에서 상이한 화학을 가능하게 하면서 형성 공정에 걸쳐 신중한 제어를 가능하게 할 수 있다.
- [0043] 캐소드 물질이 별도의 캐소드 혼합물에 사용되어 배터리를 형성할 경우, 생성된 층상 이산화망간은 다수의 첨가제, 예컨대 결합제, 전도제, 첨가제와 조합된 후, 집전체 상에서 프레스되어 배터리용 캐소드를 형성할 수 있다.
- [0044] 배터리용 캐소드에 사용된 전도성 탄소는 2 내지 30 wt%의 농도로 존재할 수 있다. 이러한 전도성 탄소는 단일 벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브, 그래핀, 다양한 표면적의 카본 블랙, 및 특별히 매우 높은 표면적 및 전도율을 갖는 다른 것들을 포함한다. 일부 구현예에서 에너지 밀도를 증가시키기 위하여 혼합 물질 전극 중 층상 MnO₂의 더 높은 로딩이 바람직하다. 전도성 탄소의 기타 다른 예는 팀렉스 1차 합성 그래파이트(모든 유형), 팀렉스 천연 플레이크 그래파이트(모든 유형), 팀렉스 MB, MK, MX, KC, B, LB 등급(예를 들어, KS15, KS44, KC44, MB15, MB25, MK15, MK25, MK44, MX15, MX25, BNB90, LB 군) 팀렉스 디스퍼전즈; ENASCO 150G, 210G, 250G, 260G, 350G, 150P, 250P; 슈퍼 P, 슈퍼 P Li, 카본 블랙(예로는 케트젠블랙 EC-300J, 케트젠블랙 EC-600JD, 케트젠블랙 EC-600JD 분말을 포함함), 아세틸렌 블랙, 탄소 나노튜브(단일 또는 다중 벽), 그래핀, 그래

파인, 그래핀 옥시드, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0045] 층상 MnO₂의 형성 공정 동안 첨가된 첨가제 이외에, 추가의 전도성 금속 첨가제는 제1 및 제2 전자 반응이 일어나도록 지지 전도성 백본으로서 작용하기 위하여 사용될 수 있다. 제2 전자 반응은 Mn³⁺ 이온이 전해질에 용해되어 그래파이트 상에 침전되어 전기화학적 반응 및 비-전도성인 망간 히드록시드 [Mn(OH)₂]의 형성을 초래하는 용해-침전 반응을 갖는다. 이것은 궁극적으로 후속 사이클에서 용량 페이드(fade)를 초래한다. 적합한 제2 첨가제는 전이 금속, 예컨대 Ni, Co, Fe, Ti 및 금속, 예컨대 Ag, Au, Al, Ca를 포함한다. 염 또는 이러한 금속이 또한 적합하다. 또한, Co 같은 전이 금속은 Mn³⁺ 이온의 용해도를 감소시키는 데 도움이 된다. 이러한 전도성 금속 첨가제는 화학적 수단 또는 물리적 수단(예를 들어, 볼 밀링, 막자사발/막자, 스펙스 혼합물)에 의해 전극으로 혼합될 수 있다.

[0046] 일부 구현예에서, 결합제는 배터리용 캐소드를 형성하기 위하여 층상 MnO₂와 함께 사용될 수 있다. 결합제는 0 내지 10 wt%의 농도로 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 결합제는 수용성 셀룰로스계 히드로겔을 포함하며, 이는 증점제 및 강한 결합제로서 사용되었으며, 우수한 기계적 강도로 전도성 중합체와 가교되었다. 또한, 결합제는 셀로판으로 판매되는 셀룰로스 필름일 수 있다. 결합제는 반복적인 냉각 및 해동 사이클을 통해 수용성 셀룰로스계 히드로겔을 중합체와 물리적으로 가교시킴으로써 제조될 수 있다. 일 구현예에서, 0 내지 10 wt.%의 카르복시메틸 셀룰로스(CMC) 용액은 동일한 부피 기준으로 0 내지 10 wt.%의 폴리비닐 알코올(PVA)과 가교되었다. 결합제는, 통상적으로 사용되는 테플론(TEFLON)[®]과 비교하여, 우수한 성능을 나타낸다. 테플론[®]은 매우 저항성인 물질이지만, 그의 우수한 롤링 특성으로 인하여 업계에서 널리 사용된다. 그러나, 테플론[®]을 결합제로서 사용하는 것을 배제하지 않는다. 테플론[®]과 수성 결합제 및 일부 전도성 탄소의 혼합물을 사용하여 롤링성 결합제를 생성하였다. 수계 결합제의 사용은 350 사이클에 걸쳐 최소 용량 손실로 2개의 전자 용량의 상당한 부분을 달성하는 데 도움을 준다. 일 구현예에서, 결합제는 수계이고, 우수한 수분 보유 능력, 접착 특성을 갖고, 테플론[®] 결합제를 대신 사용하여 동일한 캐소드에 대해 전도성을 유지하는 데 도움을 준다. 히드로겔의 예는 메틸 셀룰로스(MC), 카르복시메틸 셀룰로스(CMC), 히드로이프로필 셀룰로스(HPH), 히드로이프로필메틸 셀룰로스(HPMC), 히드록시에틸메틸 셀룰로스(HEMC), 카르복시메틸히드록시에틸 셀룰로스 및 히드록시에틸 셀룰로스(HEC)를 포함한다. 가교 중합체의 예는 폴리비닐 알코올, 폴리비닐아세테이트, 폴리아닐린, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리피롤을 포함한다. 이러한 일 구현예에서, 물에 둘러싸인 셀룰로스 수소의 0 내지 10 wt% 용액은 예를 들어 반복된 동결/해동 사이클, 방사선 처리 또는 화학 제제(예를 들어, 에피클로로히드린)에 의해 가교 중합체의 0 내지 10% wt 용액과 가교된다. 수성 결합제는 0 내지 5% 테플론[®]과 혼합되어 제조성을 개선시킬 수 있다. 버네사이트 방출 반응은 Mn³⁺ 이온이 가용성이 되고, Mn²⁺로서 전도성 탄소 상에 침전되는 용해-침전 반응을 포함한다. 이러한 제2 전자 공정은 전도성 그래파이트 상 비-전도성 망간 히드록시드 [Mn(OH)₂] 층의 형성을 포함한다.

[0047] 층상 MnO₂를 포함하는 생성된 캐소드가 배터리에 사용될 수 있다. 도 2를 참조하면, 배터리(10)는 하우징(6), 캐소드 집전체(1), 캐소드 물질(2), 세퍼레이터(3), 애노드 집전체(4), 및 애노드 물질(5)을 갖는다. 도 2는 프리즘 배터리 배치를 나타낸다. 또 다른 구현예에서, 배터리는 실린더형 배터리이다. 전해질은 배터리(10) 전체에 걸친 개방 공간에 분산된다. 도 2를 참조하면, 캐소드 집전체(1) 및 캐소드 물질(2)은 집합적으로 캐소드(12) 또는 양극(12)으로 칭해진다. 애노드는 임의의 적합한 물질, 예컨대 아연, 니켈 옥시히드록시드(NiOOH), 철, 카드뮴 및 금속 하이드라이드(MH)를 포함할 수 있다.

[0048] 실시예

[0049] 구현예는 일반적으로 기재되었으나, 하기 실시예는 개시내용의 특정 구현예로서 이의 실시 및 장점을 입증하기 위하여 제공된다. 실시예는 예시적인 방식으로 제공되며, 어떠한 방식으로든 명세서 또는 청구범위를 제한하려는 것이 아닌 것으로 이해된다.

[0050] 실시예 1

[0051] 제1 실시예에서, 첨가제의 이로운 효과를 나타내기 위하여 조합 실험 세트를 수행하였다. 사이클릭 전압 전류(CV) 곡선이 도 3에 나타내어져 있다. 5 wt.% 로딩의 이산화망간(EMD)이 혼합에 사용되었으며, 나머지는 그래파이트에 의해 균형을 이루었다. 도 3(패널 a 내지 d)은 이산화망간이 그 자체로 사이클링될 때 비가역적이라는

것을 명확하게 나타낸다. 그것은 열화되어 Mn_3O_4 의 비활성 상을 형성한다. 도 3(패널 e 내지 h)은 비스무트 옥시드를 혼합물(1wt.%)에 첨가하는 것에 대한 이점을 나타낸다. 도 3(패널 e 및 f)은 단순히 비스무트 옥시드의 존재가 이산화망간이 재충전가능하기에 충분하고, 도 3(패널 g 및 h)에 나타낸 바와 같이 활성화가 필요하지 않는 것을 나타낸다. 그러나, 이론적 용량의 최대 용량 유지를 위하여, Hg|HgO에 대해 -0.6 V 내지 -1 V의 저 전위의 활성화가 필수적이다. 도 3(패널 i 내지 l)은 단지 구리만을 혼합물에 첨가하는 것의 이로온 효과를 나타낸다. 이 실시예에서, 구리는 이산화망간 혼합물에 대한 지지체로서 작용하는 기재로서 첨가되었다. 또한, 구리는 이산화망간의 가역성에 도움을 준다. 실제로, 그것은 Hg|HgO에 대해 -0.6 V 내지 0.3 V에서 높은 용량 유지를 획득하는 데 도움을 주기 때문에 비스무트 옥시드보다 우수한 첨가제로서 작용한다.

- [0052] 실시예 2
- [0053] 제2 실시예에서, 비스무트 옥시드 및 구리 둘 다를 이산화망간을 갖는 혼합물에 첨가하였다. 이산화망간 및 첨가제의 중량% 로딩은 실시예 2에서와 동일하였다. 두 첨가제의 존재는 도 4에 도시된 바와 같이 단순히 서로 독립된 첨가제를 갖는 것보다 훨씬 더 빨리 높은 용량 유지율을 획득하는데 매우 유익하였다. 이산화망간이 두 첨가제를 갖는 Hg|HgO에 대해 -1V 내지 0.3V에서 사이클링될 때, 용량 유지율은 이산화망간의 이론적 용량의 100%였다.
- [0054] 실시예 3
- [0055] 제3 실시예에서, 상기 실시예에서와 동일한 중량% 로딩을 갖는 이산화망간, 비스무트 옥시드 및 구리는 도 5에 나타낸 바와 같이 정전류적으로 사이클링되었다. 이 실시예에 조합적 접근법이 또한 사용되었다. 첨가제 없이 이산화망간의 용량 유지율은 매우 불량하였다. 비스무트 옥시드의 첨가는 재충전성을 부여하였지만, 용량 유지율은 사이클링이 Hg|HgO에 대해 -1 V 내지 0.3 V일 때 훨씬 더 우수하였다. 구리 첨가는 Hg|HgO에 대해 -0.6 V 또는 -1 V로 사이클링될 때 그 자체로 훨씬 더 우수한 용량 유지율 및 가역성을 부여하기 때문에 가장 중요한 첨가제인 것으로 나타났다. 이론적 값의 전체 용량 유지율은 비스무트 옥시드 및 구리 둘 다가 함께 사용될 때 훨씬 더 빨랐다.
- [0056] 다양한 방법 및 장치가 설명되었지만, 특정 구현에는 다음을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:
- [0057] 제1 구현예에서, 전극은 망간 옥시드 화합물; 비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 리튬, 칼슘, 금, 안티몬, 철 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제(여기서 첨가제는 원소 형태 또는 염 형태임); 및 전도성 탄소를 포함한다.
- [0058] 제2 구현예는 제1 구현예의 전극을 포함할 수 있으며, 여기서 이산화망간 화합물은 α , β , γ , λ , ϵ , δ , 전해 이산화망간, 연망간석, 버네사이트, 램스델라이트, 홀란드라이트, 로마네차이트, 토도로카이트, 리티오포라이트, 칼코파나이트, 나트륨 또는 칼륨 풍부 버네사이트, 크립토크로이트, 부세라이트, 망간 옥시드, 이산화망간의 스피넬 형태, 이산화망간 또는 망간 옥시드 또는 망간 히드록시드의 부분적으로 또는 완전히 양성자화된(H^+) 구조, 망간의 히드록시드 구조, 이산화망간의 부분적으로 또는 완전히 리튬화된 구조, 이산화망간의 수간 삽입 구조, 이산화망간의 구리 삽입된 구조, 이산화망간의 조합 또는 중간체 상이다.
- [0059] 제3 구현예는 제1 또는 제2 구현예의 전극을 포함할 수 있으며, 여기서 이산화망간의 스피넬 형태는 Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$, $LiMn_2O_4$, $AlMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$, $HfMn_2O_4$, $MgMn_2O_4$, 또는 이들의 조합이다.
- [0060] 제4 구현예는 제1 내지 제3 구현예 중 어느 하나의 전극을 포함할 수 있으며, 여기서 망간의 히드록시드 구조는 α , γ , β , δ - $MnOOH$ 또는 $Mn(OH)_2$ 이다.
- [0061] 제5 구현예는 제1 내지 제4 구현예 중 어느 하나의 전극을 포함할 수 있으며, 여기서 첨가제는 옥시드 또는 히드록시드 형태, 또는 원소 형태이다.
- [0062] 제6 구현예는 제5 구현예의 전극을 포함할 수 있으며, 여기서 첨가제는 비스무트 옥시드, 비스무트 히드록시드, 구리 옥시드, 구리 히드록시드, 코발트 히드록시드, 납 옥시드, 은 옥시드, 니켈 옥시드, 니켈 히드록시드, 리튬 히드록시드, 니켈, 구리, 비스무트 또는 코발트이다.
- [0063] 제7 구현예는 제1 또는 제5 구현예의 전극을 포함할 수 있으며, 여기서 첨가제는 구리이고, 분말 형태 또는 금속 지지체 형태이다.
- [0064] 제8 구현예는 제1 내지 제7 구현예 중 어느 하나의 전극을 포함할 수 있으며, 여기서 전도성 탄소는

그래파이트, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 단일벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브, 그래핀, 그래핀, 그래핀 옥시드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

- [0065] 제9 구현예는 제1 내지 제8 구현예 중 어느 하나의 전극을 포함할 수 있으며, 여기서 전극은 본질적으로 0 wt.% 초과 및 99 wt.% 이하의 망간 옥시드(여기서, 망간 옥시드는 이산화망간임); 0 wt.% 초과 및 99 wt.% 이하의 전도성 탄소; 및 첨가제에 의해 커버되는 나머지로 이루어진다.
- [0066] 제10 구현예는 제1 내지 제9 구현예 중 어느 하나의 전극을 포함할 수 있으며, 여기서 전극은 5 내지 95%의 공극률을 갖는다.
- [0067] 제11 구현예에서, 배터리는 하우징; 하우징에 배치된 전해질; 하우징에 배치된 애노드; 하우징에 배치되고, 망간 옥시드 화합물; 비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 리튬, 칼슘, 금, 안티몬, 철 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제(여기서 첨가제는 원소 형태 또는 염 형태임); 및 전도성 탄소를 포함하는 캐소드 물질을 포함하는 캐소드를 포함한다.
- [0068] 제12 구현예는 제11 구현예의 배터리를 포함할 수 있으며, 여기서 배터리는 적어도 10 사이클 동안 정전류적으로 재충전가능한 2차 배터리이다.
- [0069] 제13 구현예는 제11 또는 제12 구현예의 배터리를 포함할 수 있으며, 여기서 이산화망간은 제2 전자 용량을 갖고, 배터리는 이산화망간의 제2 전자 용량의 1 내지 100%를 전달하는 1차 배터리이다.
- [0070] 제14 구현예는 제11 내지 제13 구현예 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있으며, 여기서 이산화망간은 제2 전자 용량을 갖고, 배터리는 적어도 10 사이클 동안 제2 전자 용량의 제한된 이용률을 전달한다.
- [0071] 제15 구현예는 제11 내지 제14 구현예 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있으며, 여기서 애노드는 아연, 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 철, 칼륨, 칼슘, 셀레늄 또는 니켈 옥시히드록사이드이다.
- [0072] 제16 구현예는 애노드와 캐소드 사이에 중합체 세퍼레이터를 더 포함하는, 제11 내지 제15 구현예 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있다.
- [0073] 제17 구현예는 제16 구현예의 배터리를 포함할 수 있으며, 여기서 중합체 세퍼레이터는 셀룰로스 필름, 소결 중합체 필름, 친수성으로 개질된 폴리올레핀, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 중합체를 포함한다.
- [0074] 제18 구현예는 제11 내지 제17 구현예 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있으며, 여기서 전해질은 리튬, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 칼슘 또는 아연 이온을 전도하는 산성, 알칼리성, 이온성 액체, 유기계, 고체-상, 겔 또는 이들의 조합이다.
- [0075] 제19 구현예는 제11 내지 제18 구현예 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있으며, 여기서 이산화망간은 제2 전자 용량을 갖고, 안정화된 이산화망간 및 가역적 이산화망간은 아연에 대해 0.8 V 이상 내지 2.5 V 이하 또는 Hg|HgO에 대해 -0.4 V 이상 내지 1.1 V 이하, Zn에 대해 0 V 이상 내지 2.5 V 이하 또는 Hg|HgO에 대해 -1.4 V 이상 내지 1.1 V의 한계에서 제2 전자 용량의 0.1 내지 100%를 사이클링함으로써 형성된다.
- [0076] 제20 구현예에서, 배터리의 제조 방법은 캐소드를 하우징에 배치하며, 캐소드는 망간 옥시드 화합물; 비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 리튬, 칼슘, 금, 안티몬, 철, 아연, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제(여기서, 첨가제는 원소 형태 또는 염 형태임); 및 전도성 탄소를 포함하는 캐소드 물질을 포함하는 것인 단계; 애노드를 하우징에 배치하는 단계; 애노드 및 캐소드가 전기적으로 분리되도록 애노드와 캐소드 사이에 중합체 세퍼레이터를 배치하는 단계; 알칼리성 전해질을 하우징에 첨가하는 단계를 포함한다.
- [0077] 제21 구현예에서, 배터리의 캐소드에 사용하기 위한 층상 이산화망간의 형성 방법은 캐소드를 전기 화학 전지의 하우징에 배치하고, 캐소드는 이산화망간 화합물; 비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 리튬, 칼슘, 금, 안티몬, 철, 아연, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제(여기서, 첨가제는 원소 형태 또는 염 형태임); 및 전도성 탄소를 포함하는 캐소드 물질을 포함하는 것인 단계; 애노드를 하우징에 배치하는 단계; 애노드 및 캐소드가 전기적으로 분리되도록 애노드 및 캐소드 사이에 중합체 세퍼레이터를 배치하는 단계; 알칼리성 전해질을 하우징에 첨가하는 단계; 전기 화학 전지를 이산화망간의 제2 전자 용량으로 사이클링하는 단계; 1종 이상의 첨가제가 층상 이산화망간 구조로 혼입된 층상 이산화망간 구조를 갖는 층상 이산화망간을 형성하는 단계를 포함한다.

- [0078] 제22 구현예는 제21 구현예의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 전기 화학 전지의 사이클링은 Hg|HgO에 대해 -1 V 내지 Hg|HgO에 대해 0.3 V에서 전기 화학 전지를 사이클링하는 것을 포함한다.
- [0079] 제23 구현예는 층상 이산화망간을 형성한 후 배터리로서 전기 화학 전지를 사용하는 단계를 더 포함하는, 제21 또는 제22 구현예의 방법을 포함할 수 있다.
- [0080] 제24 구현예는 제23 구현예의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 전기 화학 전지의 사용은 전지를 복수회 방전 및 충전시키는 것을 포함한다.
- [0081] 제25 구현예는 제24 구현예의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 전기 화학 전지의 사용은 층상 이산화망간의 제 2 전자 용량의 적어도 일부분 내에서 전기 화학 전지를 방전시키는 것을 포함한다.
- [0082] 제26 구현예는 제21 내지 제25 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 이산화망간 화합물은 α , β , γ , λ , ϵ , δ , 전해 이산화망간, 연망간석, 버네사이트, 램스델라이트, 홀란드사이트, 로마네차이트, 토도로카이트, 리티오포라이트, 칼코파나이트, 나트륨 또는 칼륨 풍부 버네사이트, 크립토멜레인, 부세라이트, 망간 옥사이드, 이산화망간의 스피넬 형태, 이산화망간 또는 망간 옥사이드 또는 망간 히드록시드의 부분적으로 또는 완전히 양성자화된(H^+) 구조, 망간의 히드록시드 구조, 이산화망간의 부분적으로 또는 완전히 리튬화된 구조, 이산화망간의 수간 삽입 구조, 이산화망간의 구리 삽입된 구조, 이산화망간의 조합 또는 중간체 상이다.
- [0083] 제27 구현예는 제21 내지 제26 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 이산화망간의 스피넬 형태는 Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$, $LiMn_2O_4$, $AlMn_2O_4$, $CuMn_2O_4$, $HfMn_2O_4$, $MgMn_2O_4$, 또는 이들의 조합이다.
- [0084] 제28 구현예는 제21 내지 제27 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 망간의 히드록시드 구조는 α , γ , β , δ - $MnOOH$ 또는 $Mn(OH)_2$ 이다.
- [0085] 제29 구현예는 제21 내지 제28 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 첨가제는 옥사이드 또는 히드록시드 형태, 또는 원소 형태이다.
- [0086] 제30 구현예는 제21 내지 제29 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 첨가제는 비스무트 옥사이드, 비스무트 히드록시드, 구리 옥사이드, 구리 히드록시드, 코발트 히드록시드, 납 옥사이드, 은 옥사이드, 니켈 옥사이드, 니켈 히드록시드, 리튬 히드록시드, 니켈, 구리, 비스무트 또는 코발트이다.
- [0087] 제31 구현예는 제21 또는 제30 구현예의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 첨가제는 구리이고, 분말 형태 또는 금속 지지체 형태이다.
- [0088] 제32 구현예는 제21 내지 제31 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 전도성 탄소는 그래파이트, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 단일벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브, 그래핀, 그래파인, 그래핀 옥사이드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0089] 제33 구현예는 제21 내지 제32 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 전극은 본질적으로 0 wt.% 초과 및 99 wt.% 이하의 이산화망간; 0 wt.% 초과 및 99 wt.% 이하의 전도성 탄소; 및 첨가제에 의해 커버되는 나머지로 이루어진다.
- [0090] 제34 구현예는 제21 내지 제33 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 전극은 5 내지 95%의 공극률을 갖는다.
- [0091] 제35 구현예는 전기 화학 전지로부터 층상 이산화망간을 제거하는 단계; 층상 이산화망간을 적어도 하나의 추가의 성분과 조합하여 캐소드 혼합물을 형성하는 단계; 캐소드 혼합물을 사용하여 캐소드를 형성하는 단계; 캐소드를 배터리에 배치하는 단계; 및 배터리를 작동시키는 단계를 더 포함하는, 제21 내지 제34 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있다.
- [0092] 제36 구현예에서, 캐소드 물질의 형성 방법은 이산화망간; 비스무트, 구리, 주석, 납, 은, 코발트, 니켈, 마그네슘, 알루미늄, 갈륨, 리튬, 칼슘, 금, 안티몬, 철, 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제; 및 전도성 탄소를 조합하고, 여기서 첨가제는 원소 형태 또는 염 형태이고; 이산화망간은 제2 전자 용량을 갖는 것인 단계; 조합을 기초로 캐소드 혼합물을 형성하는 단계; 이산화망간의 제2 전자 용량의 0.1 내지 100%에서 캐소드 혼합물을 아연에 대해 0.8 V 이상 내지 2.5 V 이하 또는 Hg|HgO에 대해 -0.4 V 이상 내지 1.1 V 이하, Zn에 대해 0 V 이상 내지 2.5 V 이하 또는 Hg|HgO에 대해 -1.4 V 이상 내지 1.1 V의 한계에서 사이클링하는 단계; 및 1종 이상의 첨가제가 층상 이산화망간 구조로 혼합된 층상 이산화망간 구조를 갖는 층상 이산화망간

화망간을 형성하는 단계를 포함한다.

- [0093] 제37 구현예는 층상 이산화망간을 형성한 후 배터리로써 전기 화학 전지를 사용하는 단계를 더 포함하는, 제36 구현예의 방법을 포함할 수 있다.
- [0094] 제38 구현예는 제36 또는 제37 구현예의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 전기 화학 전지의 사용은 전지를 복수회 방전 및 충전시키는 것을 포함한다.
- [0095] 제39 구현예는 제38 구현예의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 전기 화학 전지의 사용은 층상 이산화망간의 제2 전자 용량의 적어도 일부분 내에서 전기 화학 전지를 방전시키는 것을 포함한다.
- [0096] 제40 구현예는 제36 내지 제39 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 배터리는 적어도 10 사이클 동안 정전류적으로 재충전가능한 2차 배터리이다.
- [0097] 제41 구현예는 제36 내지 제40 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 이산화망간은 제2 전자 용량을 갖고, 배터리는 이산화망간의 제2 전자 용량의 1 내지 100%를 전달하는 1차 배터리이다.
- [0098] 제42 구현예는 제36 내지 제41 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 이산화망간은 제2 전자 용량을 갖고, 배터리는 적어도 10 사이클 동안 제2 전자 용량의 제한된 이용률을 전달한다.
- [0099] 제43 구현예는 제36 내지 제42 구현예 중 어느 하나의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 캐소드 혼합물은 전기 화학 전지 내에서 사이클링되고, 전기 화학 전지는 애노드, 전해질, 및 애노드를 캐소드 혼합물로부터 전기적으로 절연시키도록 그 사이에 배치된 세퍼레이터를 포함한다.
- [0100] 제44 구현예는 제43 구현예의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 애노드는 아연, 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 철, 칼륨, 칼슘, 셀레늄, 또는 니켈 옥시히드록사이드이다.
- [0101] 제45 구현예는 제43 구현예의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 중합체 세퍼레이터는 셀룰로스 필름, 소결 중합체 필름, 친수성으로 개질된 폴리올레핀, 또는 이들의 조합으로 이루어진 균으로부터 선택되는 중합체를 포함한다.
- [0102] 제46 구현예는 제43 구현예의 방법을 포함할 수 있으며, 여기서 전해질은 리튬, 마그네슘, 알루미늄, 칼륨, 칼슘 또는 아연 이온을 전도하는 산성, 알칼리성, 이온성 액체, 유기계, 고체-상, 겔 또는 이들의 조합이다.
- [0103] 본원에 개시된 원리에 따라 다양한 구현예가 나타내어지고 상기에 설명되었지만, 그의 변형이 본 개시내용의 교시 및 사상을 벗어남 없이 당업자에 의해 이루어질 수 있다. 본원에 기재된 구현예는 단지 대표적인 것이며 제한하려는 것이 아니다. 많은 변화, 조합 및 변형이 가능하며 본 개시내용의 범주 내에 속한다. 구현예(들)의 특성의 조합, 통합 및/또는 생략으로부터 생성된 대안적인 구현예가 또한 본 개시내용의 범주 내에 속한다. 따라서, 보호 범주는 상기 제시된 설명에 의해 제한되는 것이 아니며, 하기 청구범위에 의해 정의되며, 그 범주는 청구범위의 주체의 모든 등가물을 포함한다. 각각의 모든 청구범위는 본 명세서에 추가의 개시내용으로서 통합되며, 청구범위는 본 발명(들)의 구현예(들)이다. 또한, 상기 기재된 임의의 장점 및 특성은 특정 구현예에 관한 것일 수 있지만, 이러한 발행된 청구항의 적용을 상기 장점들 중 어느 것 또는 전부를 달성하거나, 상기 특성들 중 어느 것 또는 전부를 갖는 구조 및 공정에 제한하는 것은 아니다.
- [0104] 추가로, 본원에 사용된 섹션 표제는 37 C.F.R. 1.77 하의 제안과 일치하도록 또는 달리 조직적 단서를 제공하도록 제공된다. 이러한 표제는 본 개시내용으로부터 발행될 수 있는 임의의 청구항에 제시된 발명(들)을 제한하거나 특성화하지 않아야 한다. 구체적으로 그리고 예로서, 표제는 "분야"를 지칭할 수 있지만, 청구항은 소위 분야를 설명하기 위해 이 표제 하에 선택된 언어에 의해 제한되어서는 안된다. 또한, "배경"에서 기술의 설명은 특정 기술이 본 개시내용 중 임의의 발명(들)에 대한 선행 기술이라는 것을 인정하는 것으로 해석되어서는 안된다. "요약"도 발행된 청구항에 제시된 발명(들)의 제한된 특성화로서 간주되지 않아야 한다. 또한, 단수형 "발명"에 대한 본 개시내용에서의 어떠한 언급도 본 개시내용에서 단 하나의 신규성만 있다고 주장하기 위해 사용되어서는 안된다. 다수의 발명이 본 개시내용으로부터 발행된 다수의 청구항의 제한에 따라 제시될 수 있으며, 따라서 이러한 청구항은 이에 의해 보호되는 발명(들) 및 그의 등가물을 정의한다. 모든 예에서, 청구범위의 범주는 본 개시내용에 비추어 그 자체의 장점으로 고려될 것이지만, 여기에 기재된 표제에 의해 제한되어서는 안된다.
- [0105] "포함하다(comprises, includes)" 및 "갖는(having)"과 같은 더 넓은 용어의 사용은 "~으로 이루어진 (consisting of)", "~으로 본질적으로 이루어진(consisting essentially of)", 및 "~으로 실질적으로 구성된

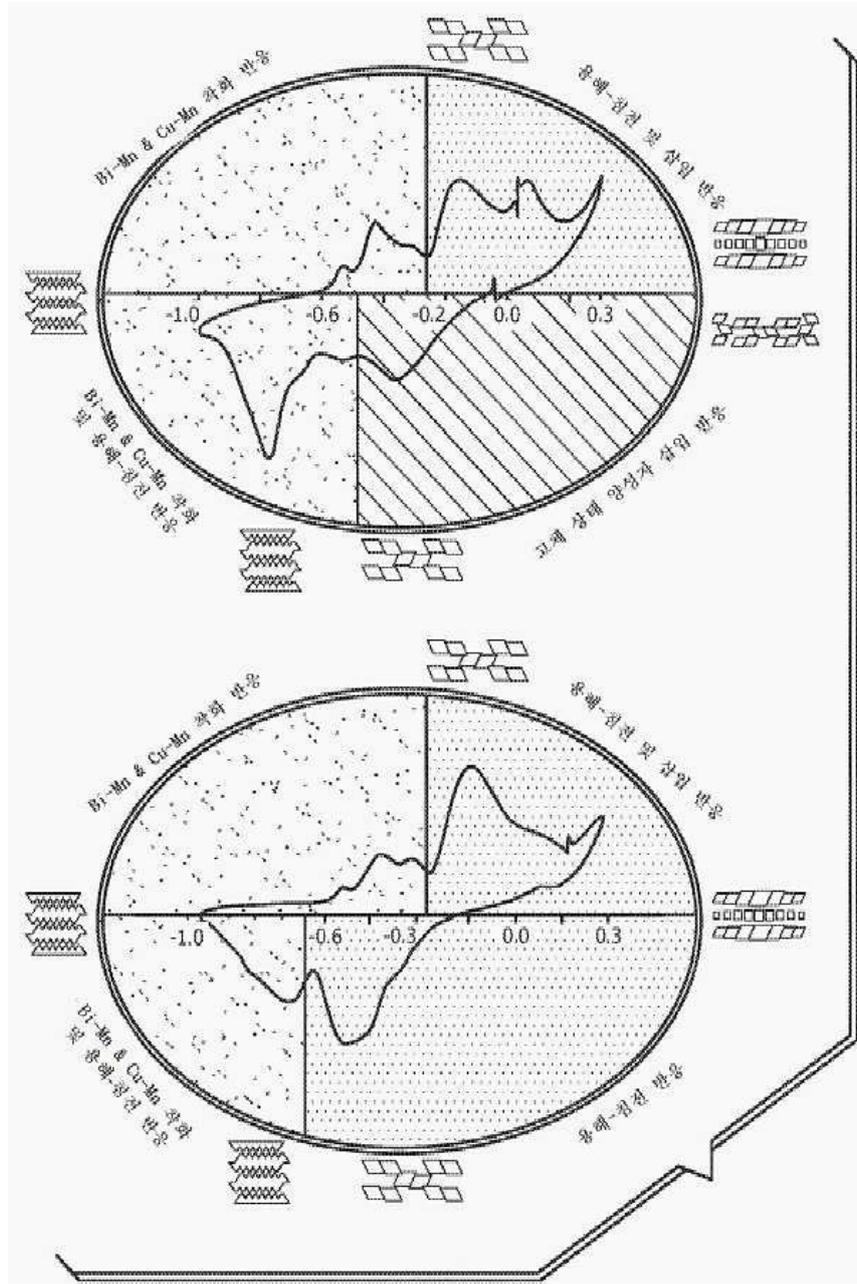
(comprised substantially of)"과 같은 더 좁은 용어에 대한 근거를 제공하는 것으로 이해되어야 한다. 구현예의 임의의 요소에 대한 용어 "임의로(optionally)", "가능하다("may", "might)", "가능하게는(possibly)" 등의 사용은 요소가 필요하지 않거나, 대안적으로 요소가 필요하다는 것을 의미하며, 두 대안 모두는 구현예(들)의 범주 내에 속한다. 또한, 예에 대한 언급은 단지 예시적인 목적으로 제공되며, 배타적인 것이 아니다.

[0106] 몇 가지 구현예가 본 개시내용에 제공되었지만, 개시된 시스템 및 방법이 본 개시내용의 사상 또는 범주를 벗어남 없이 다수의 기타 다른 특정 형태로 구현될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 본 실시예는 예시적이고 비제한적인 것으로 간주되어야 하며, 여기에 제공된 세부사항에 제한되지 않아야 한다. 예를 들어, 다양한 요소 또는 성분이 또 다른 시스템에 조합 또는 통합될 수 있거나, 특정 특성이 생략되거나 구현되지 않을 수 있다.

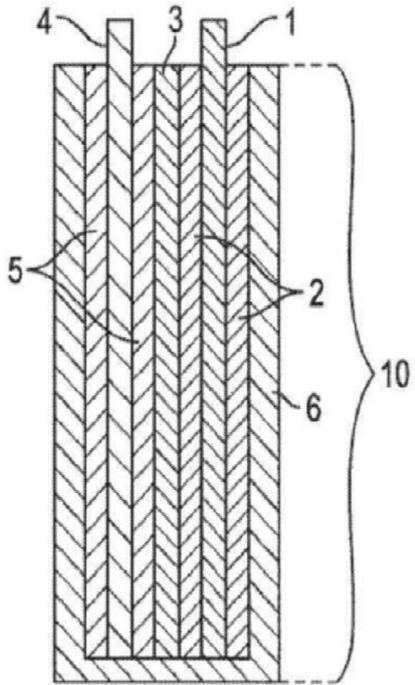
[0107] 또한, 별개의 또는 별도의 것으로 다양한 구현예에 기재 및 예시된 기법, 시스템, 서브시스템 및 방법이 본 개시내용의 범주를 벗어남 없이 기타 다른 시스템, 모듈, 기법 또는 방법과 조합 또는 통합될 수 있다. 서로 직접적으로 연결되거나 통신하는 것으로 나타내어지거나 논의된 기타 다른 항목들은 전기적으로, 기계적으로 또는 다른 방식으로 일부 인터페이스, 장치 또는 중간체 구성요소를 통해 간접적으로 연결되거나 통신될 수 있다. 변화, 대체 및 변경의 다른 예는 당업자에 의해 확인될 수 있으며, 본원에 개시된 사상 및 범주를 벗어남 없이 이루어질 수 있다.

도면

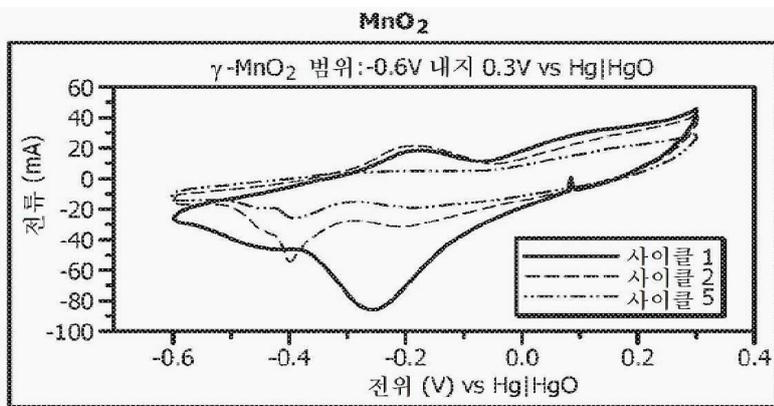
도면1



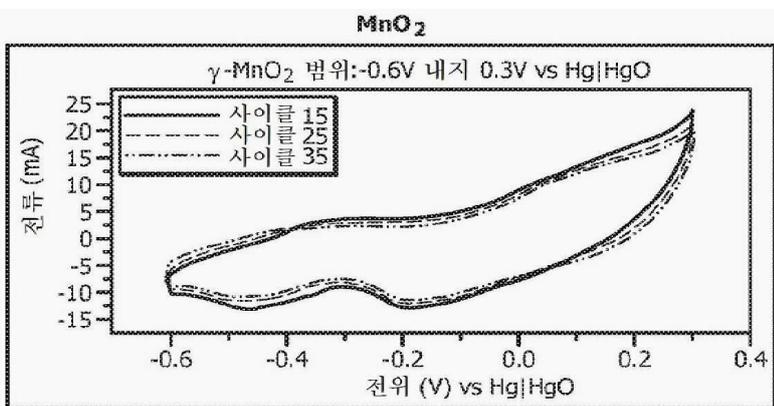
도면2



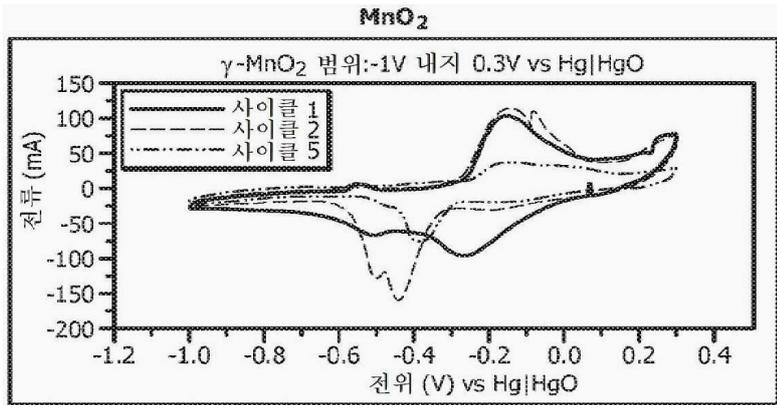
도면3a



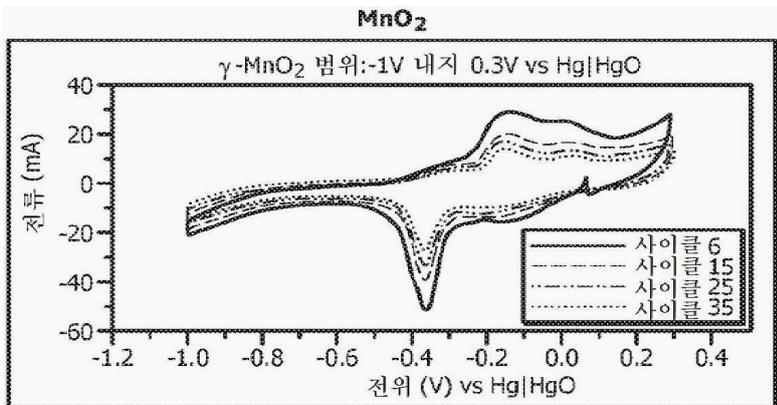
도면3b



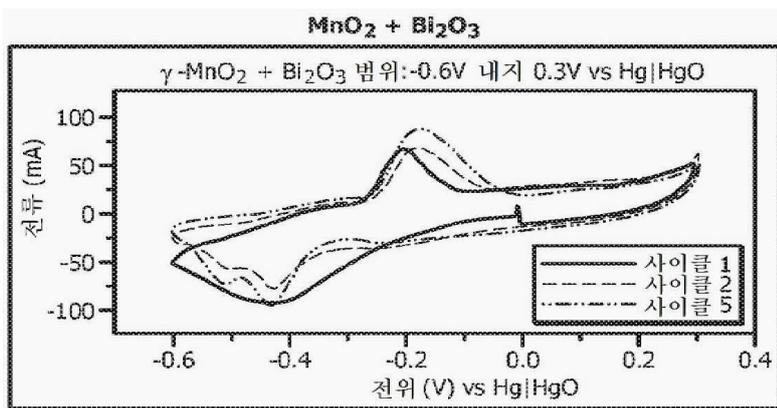
도면3c



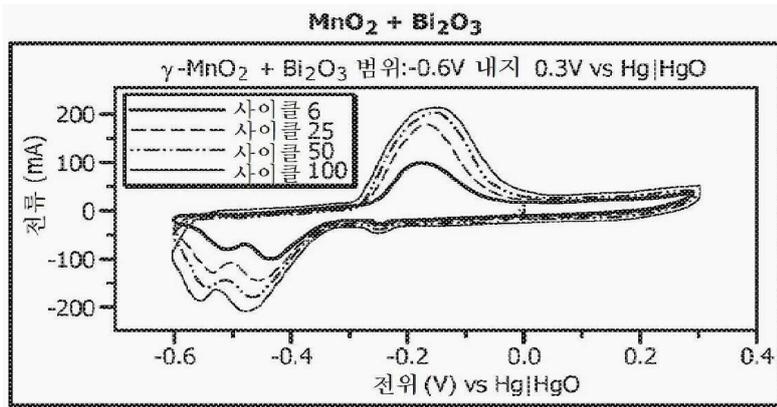
도면3d



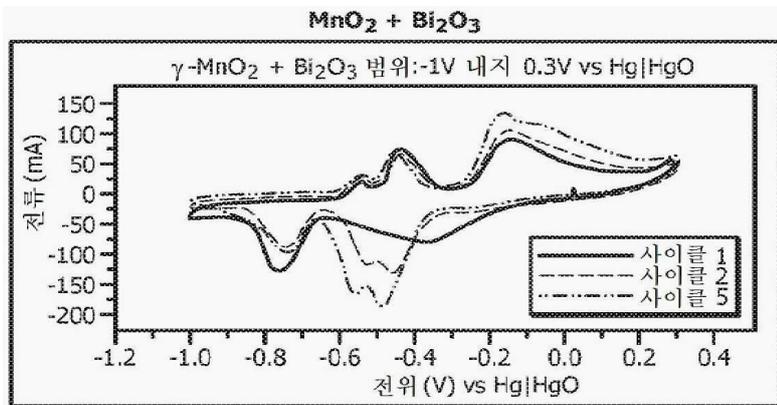
도면3e



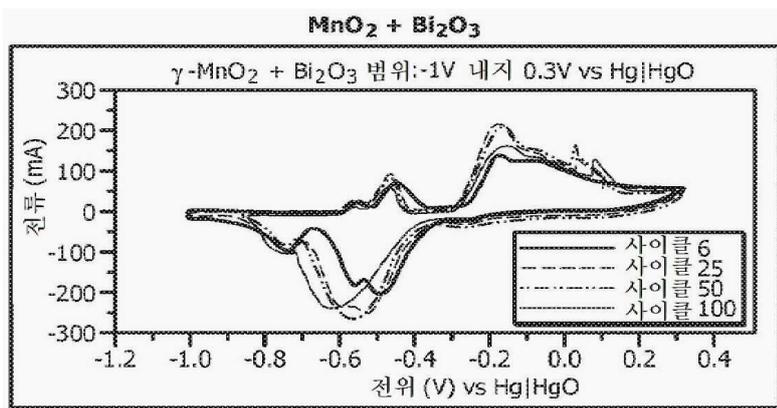
도면3f



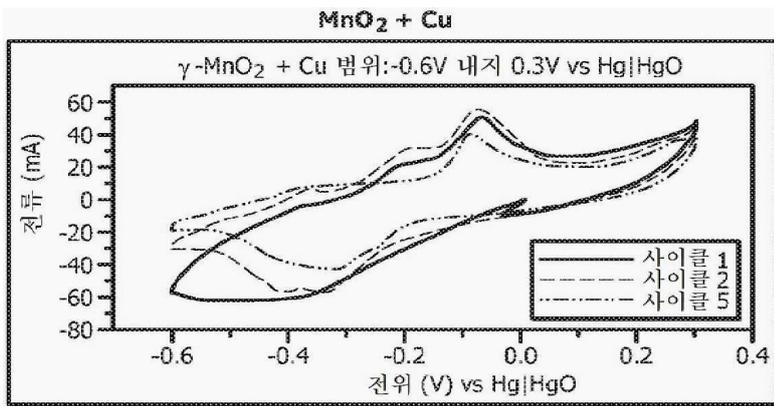
도면3g



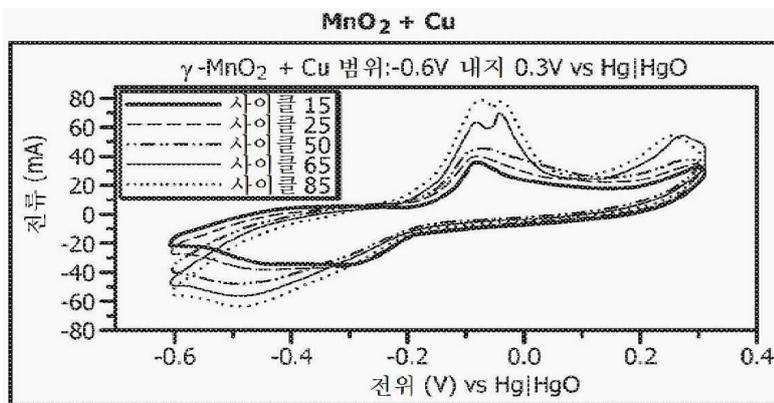
도면3h



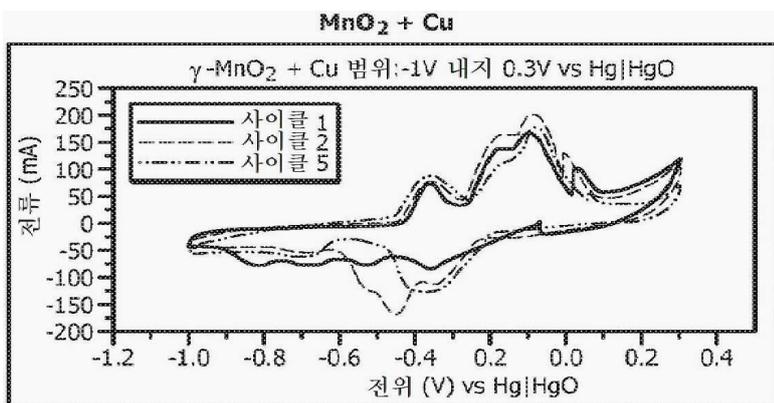
도면3i



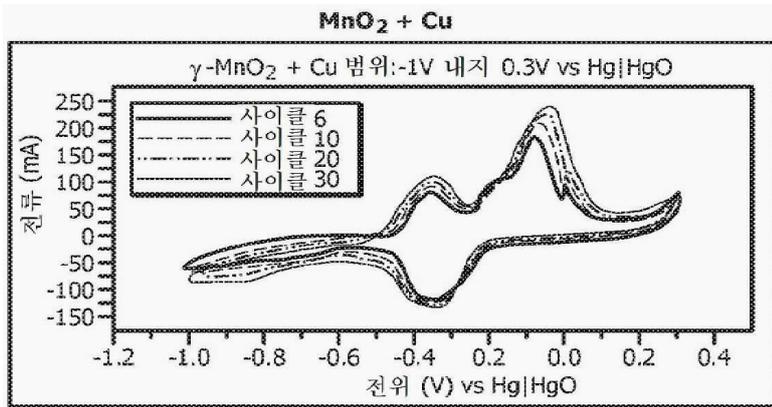
도면3j



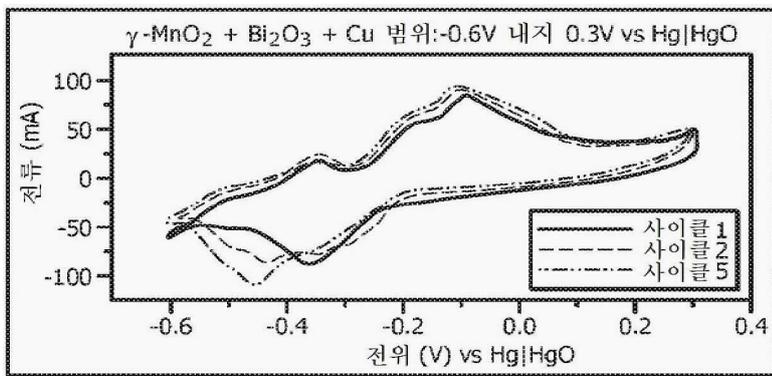
도면3k



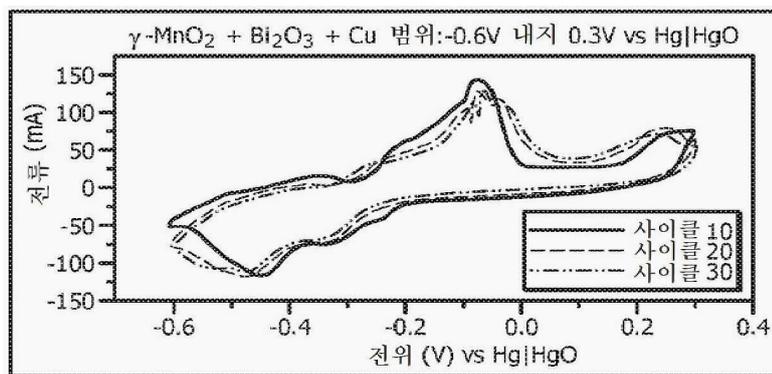
도면3f



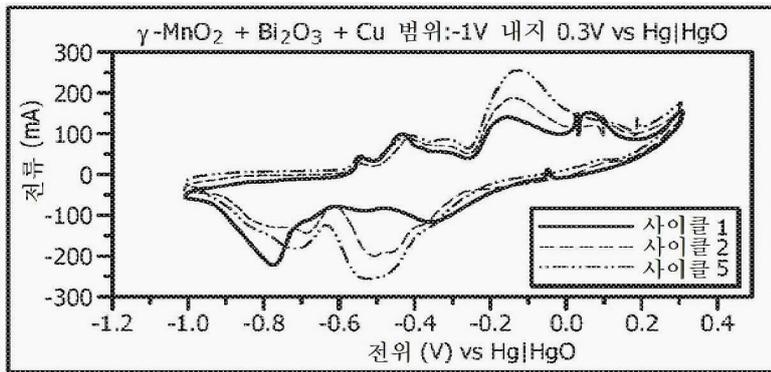
도면4a



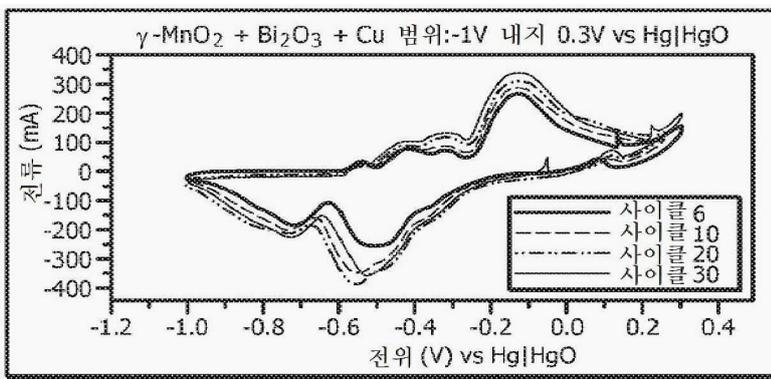
도면4b



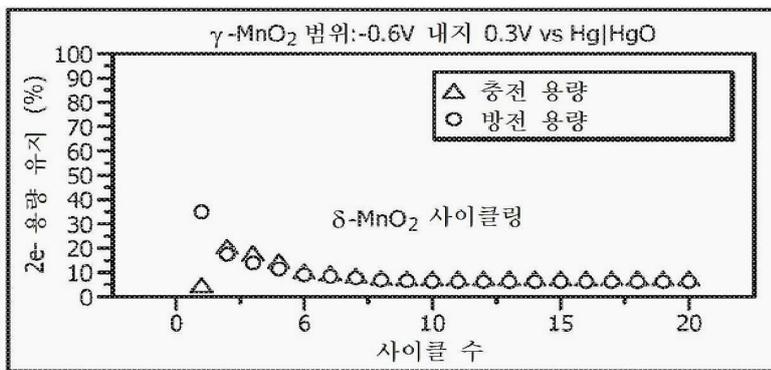
도면4c



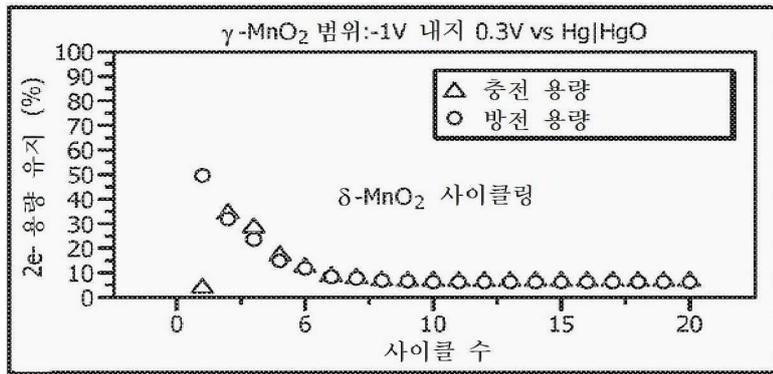
도면4d



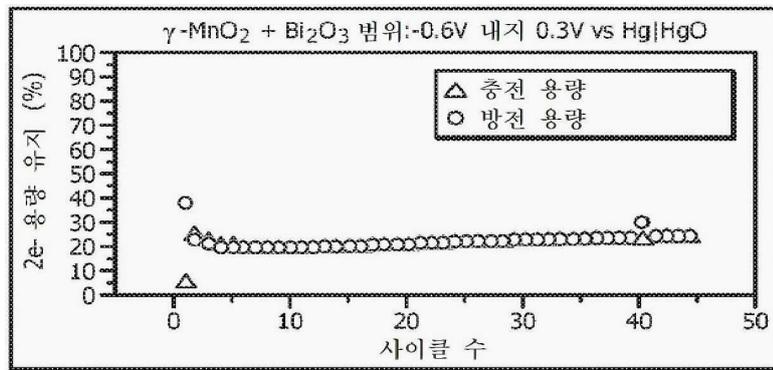
도면5a



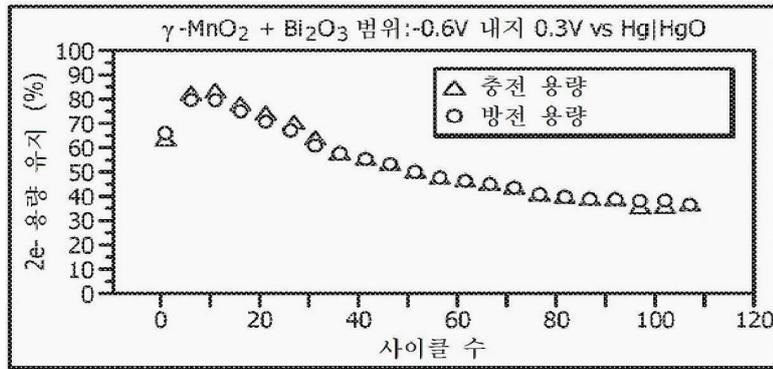
도면5b



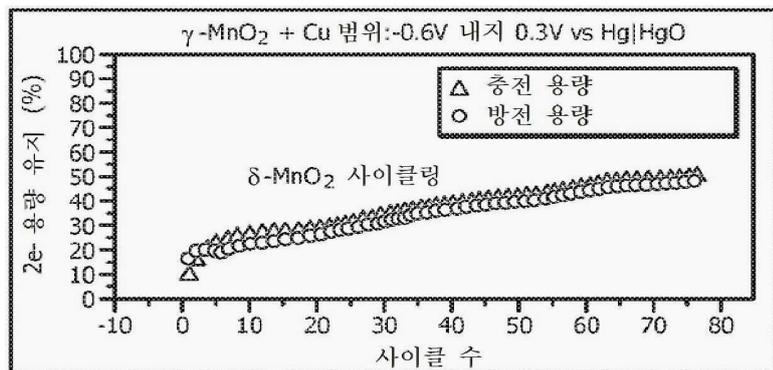
도면5c



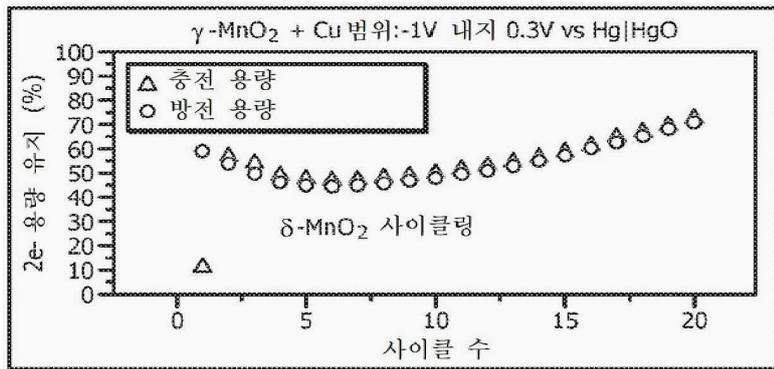
도면5d



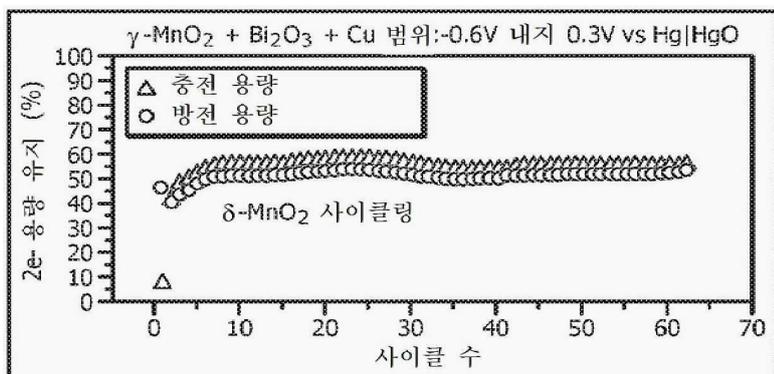
도면5e



도면5f



도면5g



도면5h

