



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0147579  
(43) 공개일자 2022년11월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/26 (2006.01) H01M 4/24 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
H01M 10/26 (2013.01)  
H01M 4/24 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7025820
- (22) 출원일자(국제) 2020년12월23일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년07월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2020/066814
- (87) 국제공개번호 WO 2021/133898  
국제공개일자 2021년07월01일
- (30) 우선권주장  
62/953,674 2019년12월26일 미국(US)

- (71) 출원인  
어반 일렉트릭 파워 인크.  
미국 뉴욕10965 펄 리버 노쓰 미들타운 로드 401 빌딩 155
- (72) 발명자  
야다브 가우탐 지  
미국 뉴욕 10965 펄 리버 노쓰 미들타운 로드 401 빌딩155 어반 일렉트릭 파워 인크.  
후앙 진차오  
미국 뉴욕 10965 펄 리버 노쓰 미들타운 로드 401 빌딩155 어반 일렉트릭 파워 인크.  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
리엔목특허법인

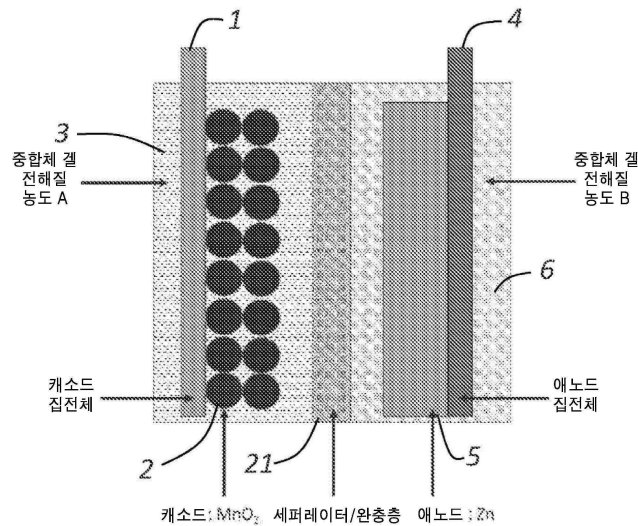
전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 발명의 명칭 금속 기반 배터리의 에너지 밀도를 증가시키기 위한 이중 전해질 접근법

(57) 요약

이중 전해질 배터리는 캐소드, 애노드, 캐소드와 접촉하는 캐소드액, 및 애노드와 접촉하는 애노드액을 포함한다. 캐소드액은 제1 겔화된 전해질 용액을 포함하고, 애노드액은 제2 겔화된 전해질 용액을 포함한다. 애노드액 중 전해질의 농도는 캐소드액 중 전해질 농도보다 더 높다.

대표도 - 도3a



(52) CPC특허분류

**H01M 4/244** (2013.01)

*H01M 2300/0014* (2013.01)

*H01M 2300/0085* (2013.01)

(72) 발명자

**와이너 메이어**

미국 뉴욕 10965 펄 리버 노쓰 미들타운 로드 401  
빌딩155 어반 일렉트릭 파워 엘엘씨

**유프레티 아디트야**

미국 뉴욕 10965 펄 리버 노쓰 미들타운 로드 401  
빌딩155 어반 일렉트릭 파워 엘엘씨

**바네르지 산조이**

미국 뉴욕 10965 뉴욕 노쓰 미들타운 로드 401 빌  
딩155 어반 일렉트릭 파워 인크.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기를 포함하는 이중 전해질 배터리:

캐소드;

애노드;

상기 캐소드와 접촉하는 캐소드액(catholyte)으로서, 제1 겔화된 전해질 용액을 포함하는 캐소드액; 및

상기 애노드와 접촉하는 애노드액(anolyte)으로서, 제2 겔화된 전해질 용액을 포함하며, 상기 애노드액 중 전해질의 농도는 상기 캐소드액 중 전해질의 농도보다 더 높은, 애노드액.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액 사이에 배치된 세퍼레이터를 추가로 포함하는 이중 전해질 배터리.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액 사이에 배치된 완충층을 추가로 포함하며, 상기 완충층은 제3 겔화된 전해질 용액을 포함하는, 이중 전해질 배터리.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 겔화된 전해질 용액의 점도가 상기 제2 겔화된 전해질 용액의 점도보다 더 높은, 이중 전해질 배터리.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 캐소드가 활성 재료를 포함하며, 상기 활성 재료는 망간 옥시드, 리튬 망간 옥시드, 알루미늄 망간 옥시드, 아연 망간 옥시드, 구리 망간 옥시드, 비스무트(bismuth) 망간 옥시드, 구리 층간삽입된(intercalated) 버네사이트(birnessite), 구리 층간삽입된 비스무트 버네사이트, 주석 도핑된 망간 옥시드, 마그네슘 망간 옥시드, 은 옥시드, 은 디옥시드, 은, 니켈 옥시히드록시드, 니켈 히드록시드, 니켈, 납 옥시드, 구리 옥시드, 구리 디옥시드, 납, 납 디옥시드, 포타슘 퍼슬페이트, 소듐 퍼슬페이트, 암모늄 퍼슬페이트, 포타슘 퍼망가네이트, 칼슘 퍼망가네이트, 바륨 퍼망가네이트, 은 퍼망가네이트, 암모늄 퍼망가네이트, 퍼옥시드, 금, 퍼클로레이트, 코발트 옥시드, 리튬 코발트 옥시드, 소듐 코발트 옥시드, 퍼클로레이트, 니켈 옥시드, 브로민, 수은, 바나듐 옥시드, 비스무트 바나듐 옥시드, 히드로퀴논, 갈릭스[4]퀴논, 테트라클로로벤조퀴논, 1,4-나프토퀴논, 9,10-안트라퀴논, 1,2-나프타퀴논, 9,10-페난트렌퀴논, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일)옥실 (TEMPO)과 같은 니트록시드-옥스암모늄 양이온 산화환원 쌍, 탄소, 2,3-디시아노-5,6-디클로로디시아노퀴논, 테트라시아노에틸렌, 황 트리옥시드, 오존, 산소, 공기, 리튬 니켈 망간 코발트 옥시드, 황, 리튬 철 포스페이트, 리튬 구리 옥시드, 리튬 구리 옥시포스페이트 및 이들의 임의의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는, 이중 전해질 배터리.

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 캐소드가 전도성 탄소를 포함하며, 상기 전도성 탄소는 흑연, 탄소 섬유, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙(acetylene black), 단일벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브, 니켈 또는 구리 코팅된 탄소 나노튜브, 단일벽 탄소 나노튜브의 분산액, 다중벽 탄소 나노튜브의 분산액, 그래핀, 그래파인(graphyne), 그래핀 옥시드 및 이들의 조합을 포함하는, 이중 전해질 배터리.

#### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 캐소드가 결합제를 포함하며, 상기 결합제는 폴리테트라플루오로에틸렌, 카복시메틸 셀룰

로오스, 폴리비닐 알콜 또는 이들의 조합을 포함하는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 캐소드가 1 내지 95 중량%의 활성 재료, 4 내지 98 중량%의 전도성 탄소 및 1 내지 5 중량%의 결합제를 포함하는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 캐소드가 집전체 상에 프레스된 캐소드 재료를 포함하며, 상기 집전체는 탄소, 납, 아연, 스테인리스강, 구리, 니켈, 은, 비스무트, 티타늄, 마그네슘, 알루미늄, 인듐, 주석, 금, 폴리프로필렌 또는 이들의 조합을 포함하는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 상기 집전체가 메쉬(mesh), 포일(foil), 발포체(foam), 펠트(felt), 섬유(fibrous), 다공성 블록 구조체(architecture) 또는 이들의 조합인, 이중 전해질 배터리.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 상기 애노드가 애노드 활성 재료를 포함하며, 상기 애노드 활성 재료는 아연, 알루미늄, 철, 구리, 비스무트, 주석, 리튬, 마그네슘, 칼슘, 티타늄 또는 이들의 조합을 포함하는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 상기 애노드가 90 내지 100%의 활성 재료 및 0 내지 10%의 결합제를 포함하는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 13**

제1항에 있어서, 상기 애노드가 결합제를 포함하며, 상기 결합제는 폴리테트라플루오로에틸렌, 카복시메틸 셀룰로오스, 폴리비닐 알콜 또는 이들의 조합을 포함하는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 14**

제1항에 있어서, 상기 제1 겔화된 전해질 용액이 겔 내에 매립된 알칼리 용액을 포함하며, 상기 알칼리 용액은 1 내지 25 중량% 범위의 농도를 갖는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 15**

제1항에 있어서, 상기 제2 겔화된 전해질 용액이 겔 내에 매립된 알칼리 용액을 포함하며, 상기 알칼리 용액은 20 내지 55 중량% 범위의 농도를 갖는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 16**

제1항에 있어서, 상기 알칼리 용액이 포타슘 히드록시드, 소듐 히드록시드, 리튬 히드록시드, 세슘 히드록시드 또는 이들의 조합을 포함하는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 17**

제1항에 있어서, 상기 애노드액, 캐소드액 또는 둘 모두가 하나 이상의 전해질 첨가제를 포함하며, 상기 전해질 첨가제는 팽창 흑연, 탄소 나노튜브, 카본 블랙, 그래핀 옥시드, 그래핀, 포타슘 카보네이트, 포타슘 플루오라이드, 바륨 히드록시드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 인듐 히드록시드, 비스무트 옥시드, 티타늄 옥시드, 셀룰로오스 섬유 또는 이들의 조합을 포함하는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 18**

제1항에 있어서, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액 사이에 배치된 세퍼레이터 또는 완충층 중 적어도 하나를 추가로 포함하며, 상기 세퍼레이터 또는 완충층 중 적어도 하나는 cellophane, Celgard, 폴리비닐 알콜, 가교된 폴리비닐 알콜, 칼슘 히드록시드, 중합체 겔화된 전해질, 층상 이중 히드록시드, NASICON, LISICON 또는 이들의

조합을 포함하는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 19**

하기를 포함하는 이중 전해질 배터리:

캐소드;

애노드;

상기 캐소드와 접촉하는 캐소드액으로서, 제1 겔화된 전해질 용액을 포함하는 캐소드액; 및

상기 애노드와 접촉하는 애노드액으로서, 제2 겔화된 전해질 용액을 포함하며, 상기 제1 겔화된 전해질 용액 및 상기 제2 겔화된 전해질 용액은 히드록시드를 포함하고, 상기 애노드액 중 히드록시드의 농도는 상기 캐소드액 중 히드록시드의 농도보다 더 높은, 애노드액.

**청구항 20**

제19항에 있어서, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액 사이에 배치된 세퍼레이터를 추가로 포함하는 이중 전해질 배터리.

**청구항 21**

제19항에 있어서, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액 사이에 배치된 완충층을 추가로 포함하며, 상기 완충층은 제3 겔화된 전해질 용액을 포함하는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 22**

제19항에 있어서, 상기 제1 겔화된 전해질 용액의 점도가 상기 제2 겔화된 전해질 용액의 점도보다 더 높은, 이중 전해질 배터리.

**청구항 23**

제19항에 있어서, 상기 제1 겔화된 전해질 용액 중 히드록시드의 농도가 1 내지 25 중량% 범위인, 이중 전해질 배터리.

**청구항 24**

제19항에 있어서, 상기 제2 겔화된 전해질 용액 중 히드록시드의 농도가 20 내지 55 중량% 범위인, 이중 전해질 배터리.

**청구항 25**

제19항에 있어서, 상기 히드록시드가 포타슘 히드록시드, 소듐 히드록시드, 리튬 히드록시드, 세슘 히드록시드 또는 이들의 조합을 포함하는, 이중 전해질 배터리.

**청구항 26**

하기 단계를 포함하는, 이중 전해질 배터리의 형성 방법:

캐소드액을 캐소드와 접촉하도록 배치하는 단계로서, 상기 캐소드액은 제1 겔화된 전해질 용액을 포함하는, 단계;

애노드액을 애노드와 접촉하도록 배치하는 단계로서, 상기 애노드액은 제2 겔화된 전해질 용액을 포함하며, 상기 애노드액 중 히드록시드의 농도는 상기 캐소드액 중 히드록시드의 농도보다 더 높은, 단계; 및

상기 애노드액 및 상기 캐소드액 사이에 세퍼레이터 또는 완충층 중 적어도 하나를 배치하는 단계.

**청구항 27**

제26항에 있어서, 상기 캐소드액, 애노드액, 애노드 및 캐소드를 하우징(housing)에 배치하여 배터리를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 형성 방법.

**청구항 28**

제26항에 있어서, 상기 완충층이 제3 겔화된 전해질 용액을 포함하는, 형성 방법.

**청구항 29**

제26항에 있어서, 상기 제1 겔화된 전해질 용액의 점도가 상기 제2 겔화된 전해질 용액의 점도보다 더 높은, 형성 방법.

**청구항 30**

제26항에 있어서, 상기 제1 겔화된 전해질 용액 중 히드록시드의 농도가 1 내지 25 중량% 범위인, 형성 방법.

**청구항 31**

제26항에 있어서, 상기 제2 겔화된 전해질 용액 중 히드록시드의 농도가 20 내지 55 중량% 범위인, 형성 방법.

**청구항 32**

제26항에 있어서, 상기 히드록시드가 포타슘 히드록시드, 소듐 히드록시드, 리튬 히드록시드, 세슘 히드록시드 또는 이들의 조합을 포함하는, 형성 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] **관련 출원에 대한 상호 참조**

[0002] 본원은 2019년 12월 26일에 출원된 미국 가출원 번호 62/953,674 (발명의 명칭 "DUAL ELECTROLYTE APPROACH TO INCREASE ENERGY DENSITY OF AQUEOUS METAL-BASED BATTERIES")의 이익을 청구하며, 상기 미국 가출원은 모든 목적을 위해 그 전문이 본원에 인용으로 통합된다.

[0003] **정부 지원 연구 또는 개발에 관한 진술**

[0004] 없음.

**배경 기술**

[0005] 배터리와 같은 에너지 저장 시스템은 그리드(grid) 기반 전기 자동차, 태양열 저장, 무정전 전원 등과 같은 다양한 응용분야에 요구된다. 리튬-이온 배터리 및 납 축전지가 현재 시장을 지배하고 있지만; 이들은 고가이고, 가연성이며, 독성 요소를 함유한다. 아연(Zn)-애노드 배터리와 같은 수계 금속 애노드 시스템이 리튬과 경쟁할 수 있으며, 체적측정 및 중량측정 에너지 밀도에서 우위를 점할 수 있다. 이들은 완전 방전 후 이의 활성 재료의 비가역성으로 인하여 한 번만 사용될 수 있기 때문에, 이들은 통상적으로 시장에서 1차 배터리로서 이용 가능하다.

**발명의 내용**

[0006] 일부 구현예에서, 이중 전해질 배터리는 캐소드, 애노드, 캐소드와 접촉하는 캐소드액(catholyte), 및 애노드와 접촉하는 애노드액(anolyte)을 포함한다. 캐소드액은 제1 겔화된 전해질 용액을 포함하고, 애노드액은 제2 겔화된 전해질 용액을 포함한다. 애노드액 중 전해질의 농도는 캐소드액 중 전해질의 농도보다 더 높다.

[0007] 일부 구현예에서, 이중 전해질 배터리는 캐소드, 애노드, 캐소드와 접촉하는 캐소드액, 및 애노드와 접촉하는 애노드액을 포함한다. 캐소드액은 제1 겔화된 전해질 용액을 포함하고, 애노드액은 제2 겔화된 전해질 용액을 포함한다. 제1 겔화된 전해질 용액 및 제2 겔화된 전해질 용액은 히드록시드를 포함하고, 애노드액 중 히드록시드의 농도는 캐소드액 중 히드록시드의 농도보다 더 높다.

[0008] 일부 구현예에서, 이중 전해질 배터리의 형성 방법은 캐소드액을 캐소드와 접촉하도록 배치하는 단계, 애노드액을 애노드와 접촉하도록 배치하는 단계, 및 애노드액 및 캐소드액 사이에 세퍼레이터 또는 완충층 중 적어도 하나를 배치하는 단계를 포함한다. 캐소드액은 제1 겔화된 전해질 용액을 포함하고, 애노드액은 제2 겔화된 전해질 용액을 포함한다. 애노드액 중 히드록시드의 농도는 캐소드액 중 히드록시드의 농도보다 더 높다.

[0009] 이들 및 다른 특징은 첨부된 청구범위와 함께 취해진 하기 상세한 설명으로부터 보다 명확하게 이해될 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0010] 본 개시 및 이의 이점의 보다 완전한 이해를 위해, 이제 첨부 도면 및 상세한 설명과 관련하여 취해진 하기 간략한 설명을 참조하며, 여기서 유사한 참조 번호는 유사한 부분을 나타낸다.

도 1은 이온 전도도, 아연 옥시드 용해도 및 Zn 분말의 가스발생 대(versus) KOH 농도를 나타내는 차트를 예시한다.

도 2는 상이한 KOH 농도에서 MnO<sub>2</sub> 및 Zn 전극의 개방 회로 전압 (OCV)을 예시한다.

도 3a 내지 3d는 일부 구현예에 따른 이중 전해질 MnO<sub>2</sub>|Zn 배터리의 개략도를 예시한다.

도 4는 중합 공정 후 KOH 농도의 변화를 나타내는 차트를 예시한다. 아크릴산을 사용한 중화는 KOH 농도의 감소를 낳는다.

도 5는 상이한 KOH 농도에 따른 겔화를 위한 시간을 예시한다.

도 6은 10% KOH 수용액 중 이론적인 1 전자 (308mAh/g) 용량의 40% 활용에서 MnO<sub>2</sub> 전극 사이클링에 대한 전위-시간 곡선을 예시한다.

도 7은 PGE 중 Zn 전극 사이클링에 대한 전위-시간 곡선을 예시한다.

도 8은, 이론적인 1 전자 (308mAh/g) 용량의 100%를 획득하는, 저농도 PGE 중 MnO<sub>2</sub> 캐소드 및 고농도 PGE 중 Zn 애노드의 전체 셀 방전 성능을 예시한다.

도 9는, 이론적인 1 전자 (308mAh/g) 용량의 40%를 획득하는, 저농도 PGE 중 MnO<sub>2</sub> 캐소드 및 고농도 PGE 중 Zn 다공성 애노드의 전체 셀 사이클링 성능을 예시한다.

도 10은, 이론적인 1 전자 (308mAh/g) 용량의 40%를 획득하는, 흑연이 혼합된 저농도 PGE 중 MnO<sub>2</sub> 캐소드 및 고농도 PGE 중 Zn 메쉬(mesh) 애노드의 전체 셀 사이클링 성능을 예시한다.

도 11은, 이론적인 1 전자 (308mAh/g) 용량의 40%를 획득하는, 저농도 PGE 중 MnO<sub>2</sub> 캐소드 및 고농도 PGE 중 Zn 메쉬 애노드의 전체 셀 사이클링 성능을 예시한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0011] 본 개시에서, 용어 "음극" 및 "애노드"는 둘 모두 "음극"을 의미하도록 사용된다. 마찬가지로, 용어 "양극" 및 "캐소드"는 둘 모두 "양극"을 의미하도록 사용된다. "전극" 단독에 대한 지칭은 애노드, 캐소드 또는 둘 모두를 지칭할 수 있다. 용어 "1차 배터리" (예를 들어, "1차 배터리", "1차 전기화학 셀" 또는 "1차 셀")에 대한 지칭은, 단일 방전 후에 폐기 및 교체되는 셀 또는 배터리를 지칭한다. 용어 "2차 배터리" (예를 들어, "2차 배터리", "2차 전기화학 셀" 또는 "2차 셀")에 대한 지칭은 1회 이상 재충전되어 재사용될 수 있는 셀 또는 배터리를 지칭한다. 본원에 사용된 바와 같이, "캐소드액"은 애노드와 직접 접촉하지 않으면서 캐소드와 접촉하는 전해질 용액을 지칭하고, "애노드액"은 캐소드와 직접 접촉하지 않으면서 애노드와 접촉하는 전해질 용액을 지칭한다. 용어 전해질 단독은 캐소드액, 애노드액, 또는 애노드 및 캐소드 둘 모두와 직접 접촉하는 전해질을 지칭할 수 있다.

[0012] 배터리와 같은 에너지 저장 시스템은 그리드 기반 전기 자동차, 태양열 저장, 무정전 전원 등과 같은 다양한 응용분야에 요구된다. 리튬-이온 배터리 및 납 축전지가 현재 시장을 지배하고 있지만; 이들은 고가이고, 가연성이며, 독성 요소를 함유한다. 아연 (Zn)-애노드 배터리와 같은 수성계 금속 애노드 시스템은, 망간 디옥시드 (MnO<sub>2</sub>)와 같은 저렴하고 풍부한 재료 캐소드와 쌍을 이루는 경우 리튬과 경쟁할 수 있고, 체적측정 및 중량측정 에너지 밀도에서 우위를 점할 수 있다. 이들 배터리는 수성 알칼리 전해질에서 >400Wh/L를 전달할 수 있다. 제1 및 제2 전자 반응을 기준으로 각각 약 617mAh/g 및 820mAh/g인 MnO<sub>2</sub> 및 Zn의 높은 이론 용량으로 인하여 높은 에너지 밀도가 가능하다.

[0013] 비가역성은 최대 활용을 획득하고자 하는 경우 발생하며, 이는 부피 팽창, 스피넬(spinel)을 형성하기 위한 결

정 구조의 파괴, 활성 재료의 재분배, 캐소드의 아연 증독, 금속 애노드의 패시베이션(passivation) 및 수지상 단락(dendritic shorts)과 같은 문제점을 낳는다. 전해질인 포타슘 히드록시드 (KOH)는 상기 언급된 문제점 중 일부의 원인이다. 방전 동안, Mn의 4<sup>+</sup> 상태는 3<sup>+</sup> 상태로 환원되며, 이는 고용량 활용에서 높은 KOH 농도 중 용해도의 증가를 낳는다. 활성 Mn<sup>3+</sup> 이온의 손실은 배터리에서의 용량 손실의 원인이다. 또한, 용해된 Mn<sup>3+</sup> 이온은 또한 해리되어 Mn<sup>4+</sup> 및 Mn<sup>2+</sup> 이온을 형성하며, 이는 스피넬 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 피로크로아이트(pyrochroite) [Mn(OH)<sub>2</sub>]와 같은 저급 산화물의 형성을 낳을 수 있다. Zn이 용해된 아연산염 이온 [Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>]을 형성하는 용해 반응을 통해 Zn이 이의 용량을 전달함에 따라 반응은 더욱 복잡해진다. 이러한 용해된 아연산염 이온은 또한 용해된 Mn 이온과 반응하여, ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 같은 비활성 Zn 스피넬을 형성한다. Zn 애노드는 또한 충전 동안 덴드라이트를 형성할 수 있으며, 이는 세퍼레이터를 관통하여 배터리를 단락시킬 수 있다.

[0014] Zn 애노드의 또 다른 문제점은 용해 반응 동안 활성 재료의 활성 재분배이며, 이는 집전체로부터 활성 이온의 손실 및 따라서 용량의 손실을 낳는다. 캐소드는 또한, 전해질로부터의 양성자가 결정 구조 내로 층간삽입되기 (intercalated) 때문에 캐소드의 방전 반응 동안 큰 부피 팽창을 겪으며, 이는 집전체로부터 스트리핑되는 (denuding) 활성 재료 및 따라서 또한 용량의 손실을 낳는다.

[0015] 본 개시에서, 본 발명자들은 농도, 점도, 이온 전도도 등의 측면에서 각각의 전극에 대해 맞춤형된 프레임워크 (framework)에서 KOH를 사용하여 중합체 겔화된 전해질 (polymer gelled electrolyte; PGE)을 제조하는 방법 및 절차를 개시한다. PGE의 제조는 단일 배터리에서 2종의 전해질 농도의 사용을 가능하게 하며, 이 경우 이들은 각각 캐소드 및 애노드로부터 개선된 또는 최적의 성능을 얻도록 조정된다.

[0016] 보다 구체적으로, 본원에 개시된 바와 같은 셀 및 방법은, 각각 캐소드 및 애노드 측에 대해 상이한 농도를 갖는 중합체 겔화된 전해질 (PGE)을 사용할 수 있으며, 여기서 PGE는 각각의 전극으로부터 개선된 활용을 달성하도록 이들의 성질에서 맞춤형된다. MnO<sub>2</sub> 캐소드는 바람직하게는, Mn<sup>3+</sup> 이온의 용해도를 제한하기 위해 낮은 KOH 농도에서 겔화되는 반면, Zn 애노드는 바람직하게는, 용량 활용이 Zn의 용해에 의존성이므로 Zn 이온의 용해도를 증가시키기 위해 높은 KOH 농도에서 겔화된다. 탄소, 테플론(Teflon), 셀룰로오스 섬유와 같은 다른 첨가제가 또한 PGE에 첨가되어, 전극의 용량 활용을 향상시키고, 겔 내 가스 포획을 제한할 수 있다. 또한, 애노드용 PGE의 점도는 캐소드의 것보다 더 낮을 수 있다. 이는 애노드에서의 임의의 발생된 가스가 애노드 밖으로 이동하는 것을 허용할 수 있는 반면, 캐소드에서의 더 높은 점도는 임의의 망간 이온의 캐소드 밖으로의 이동 및 캐소드 내로의 아연산염 이온의 이동을 제한할 수 있다.

[0017] 일부 구현예에서, 캐소드 상에 적용된 농도 A의 제1 PGE 및 애노드 측 상에 적용된 농도 B의 제2 PGE를 갖는 셀이 개시된다. 혼합을 방지하기 위해 세퍼레이터 또는 완충층이 PGE 사이에 존재할 수 있다. 농도 A의 PGE는 캐소드 측 상에서 더 낮을 수 있는 반면, 농도 B의 PGE는 애노드 측 상에서 더 높을 수 있다. 일부 측면에서, 농도 A의 PGE는 애노드 측 상의 농도 B의 PGE보다 더 높은 점도를 가질 수 있다.

[0018] 이러한 이중 전해질 유형 셀을 설계하기 위한 이유는 도 1을 참조하여 설명된다. 일반적으로, 아연 애노드는 용해 메커니즘을 통해 이들의 용량을 전달하므로, 전해질에서 아연 이온의 용해도가 중요하다. 그러나, Zn 애노드는 또한 부식되어, KOH와 같은 히드록시드 전해질에서 수소를 방출한다. 셀 작동에서, 이 가스의 배기는, 대기로 방출되거나 또는 셀 내 촉매와 반응하여 다시 물을 형성하는 데 중요하다. 이어서, 애노드 측 상의 PGE의 점도는, Zn 용해를 가능하게 하고 수소 가스가 빠져나가는 것을 허용하도록 조정될 수 있으며, 또한 전해질 중 히드록시드의 더 높은 농도를 사용하여, 더 많은 아연 및 따라서 이의 용량의 개선된 활용을 가능하게 하도록 애노드 측 상의 PGE를 제조할 수 있다. 캐소드 측 상에서 전해질 중 히드록시드의 농도는, 여전히 1 전자 용량의 높은 활용을 허용하면서 PGE 중 Mn의 용해도를 제한하기 위해 더 낮을 수 있고, 캐소드 측 상의 PGE의 점도는 애노드 측으로부터 캐소드 측으로의 아연산염 이온의 확산을 제한하기에 충분히 높아야 한다.

[0019] 캐소드 측 상에서 PGE의 더 낮은 알칼리 농도 및 애노드 측 상에서 더 높은 알칼리 농도를 갖는 이중 전해질 셀을 갖는 또 다른 이점은 도 2에 도시된 바와 같은 셀 전위의 증가이다. 도시된 바와 같이, 캐소드 측 상에서의 더 낮은 알칼리 농도 및 애노드 측 상에서의 더 높은 알칼리 농도는 셀 전위를 증가시킬 수 있으며, 이는 더 높은 평균 방전 전압 및 따라서 셀로부터의 더 높은 에너지를 낳을 수 있다.

[0020] 도 3a 내지 3d를 참조하면, 배터리(10)는 하우징(7); 캐소드 집전체(1) 및 캐소드 재료(2)를 포함할 수 있는 캐소드(12); 및 애노드(13)를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 애노드(13)는 애노드 집전체(4) 및 애노드 재료

(5)를 포함할 수 있다. 도 3a 내지 3d에서의 성분의 축척은, 피쳐(feature)가 애노드(13) 및 캐소드(12) 주변의 전해질을 명확하게 나타내도록 예시되어 있기 때문에 정확하지 않을 수 있다는 것이 주목된다. 도 3a 내지 3c는 단일 애노드(13) 및 캐소드(12)를 갖는 각형(prismatic) 배터리 배열을 도시한다. 또 다른 구현예에서, 배터리는, 동심으로 배열되거나 또는 롤 구성 (여기서, 애노드 및 캐소드는 적층된 다음, 롤링되어, 젤리 롤(jelly roll) 구성을 형성함)으로 배열된 전극을 갖는 원통형 배터리 (예를 들어, 도 3d에 도시된 바와 같음)일 수 있다. 캐소드 집전체(1) 및 캐소드 재료(2)는 도 2에 도시된 바와 같이 캐소드(12) 또는 양극(12)으로 총칭된다. 유사하게, 선택적인(optional) 애노드 집전체(4)를 갖는 애노드 재료(5)는 애노드(13) 또는 음극(13)으로 총칭될 수 있다. 전해질은 캐소드(12) 및 애노드(13)와 접촉할 수 있다. 본원에 보다 상세히 기술된 바와 같이, 캐소드(12) 및 애노드 둘 모두와 접촉하는 전해질(15)은 상이한 농도를 가지며 동일할 수 있거나, 또는 대안적으로, 일부 구현예에서 배터리(10)의 성질을 조정하기 위해 상이한 전해질 조성이 애노드(13) 및 캐소드(12)와 함께 사용될 수 있다.

[0021] 일부 구현예에서, 배터리(10)는, 임의의 구성 또는 폼 팩터(form factor)로 존재할 수 있는 하나 이상의 캐소드(12) 및 하나 이상의 애노드(13)를 포함할 수 있다. 복수의 애노드(13) 및/또는 복수의 캐소드(12)가 존재하는 경우, 전극은, 전극이 교대하도록 (예를 들어, 애노드, 캐소드, 애노드 등) 층상 구성으로 구성될 수 있다. 목적하는 용량 및/또는 출력 전압을 제공하기 위해 임의의 수의 애노드(13) 및/또는 캐소드(12)가 존재할 수 있다. 젤리 롤 구성 (예를 들어, 도 3d에 도시된 바와 같음)에서, 배터리(10)의 단면이 교대 전극의 층상 구성을 포함하도록 롤링된 구성에서 배터리(10)는 오직 하나의 캐소드(12) 및 하나의 애노드(13)를 가질 수 있지만, 복수의 캐소드(12) 및 애노드(13)가 층상 구성으로 사용되고 롤링되어, 교대하는 층을 갖는 롤링된 구성을 형성할 수 있다.

[0022] 일 구현예에서, 하우징(7)은, 전해질을 포함하는 배터리(10) 내의 전해질 용액에 대해 일반적으로 비반응성인 성형 박스 또는 용기를 포함한다. 일 구현예에서, 하우징(7)은 중합체 (예를 들어, 폴리프로필렌 성형 박스, 아크릴 중합체 성형 박스 등), 코팅된 금속 등을 포함한다.

[0023] 캐소드(12)는 전기화학적 활성 재료를 포함하는 성분의 혼합물을 포함할 수 있다. 캐소드(12)의 수명, 재충전성 및 전기화학적 성질을 개선하는 역할을 할 수 있는 추가 성분, 예컨대 결합제, 전도성 재료 및/또는 하나 이상의 추가 성분이 또한 선택적으로(optionally) 포함될 수 있다. 캐소드(12)는 캐소드 재료(2) (예를 들어, 전기활성 재료, 첨가제 등)를 포함할 수 있다. 캐소드는 약 1 중량% 및 약 95 중량%의 활성 재료를 포함할 수 있다. 적합한 캐소드 재료(2)는 망간 디옥사이드, 구리 망간 옥사이드, 하우스만나이트(hausmannite), 망간 옥사이드, 구리 층간삽입된 비스무트 버네사이트(bismuth birnessite), 버네사이트, 토도코라이트(todokorite), 램스델라이트(ramsdellite), 피로루사이트(pyrolusite), 피로크로아이트, 은 옥사이드, 은 디옥사이드, 은, 니켈 옥시히드록사이드, 니켈 히드록사이드, 니켈, 납 옥사이드, 구리 옥사이드, 구리 디옥사이드, 납, 납 디옥사이드 ( $\alpha$  및  $\beta$ ), 포타슘 퍼셀레이트, 소듐 퍼셀레이트, 암모늄 퍼셀레이트, 포타슘 퍼망가네이트, 칼슘 퍼망가네이트, 바륨 퍼망가네이트, 은 퍼망가네이트, 암모늄 퍼망가네이트, 퍼옥사이드, 금, 퍼클로레이트, 코발트 옥사이드 ( $\text{CoO}$ ,  $\text{CoO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), 리튬 코발트 옥사이드, 소듐 코발트 옥사이드, 퍼클로레이트, 니켈 옥사이드, 브로민, 수은, 바나듐 옥사이드, 비스무트 바나듐 옥사이드, 히드로퀴논, 칼릭스[4]퀴논, 테트라클로로벤조퀴논, 1,4-나프토퀴논, 9,10-안트라퀴논, 1,2-나프타퀴논, 9,10-페난트렌퀴논, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일)옥실 (TEMPO)과 같은 니트록사이드-옥시암모늄 양이온 산화환원 쌍, 탄소, 2,3-디시아노-5,6-디클로로디시아노퀴논, 테트라시아노에틸렌, 술피드 트리옥사이드, 오존, 산소, 공기, 리튬 니켈 망간 코발트 옥사이드, 황, 리튬 철 포스페이트, 리튬 구리 옥사이드, 리튬 구리 옥시포스페이트 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 일부 구현예에서, 캐소드는 공기 전극을 포함할 수 있다.

[0024] 일부 구현예에서, 캐소드 재료(2)는, 전해질 (EMD),  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\epsilon$ - $\text{MnO}_2$  또는  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ 를 포함하는  $\text{MnO}_2$ 의 하나 또는 다수의 다형체를 기반으로 할 수 있다. 다른 형태의  $\text{MnO}_2$ , 예컨대 수화된  $\text{MnO}_2$ , 피로루사이트, 버네사이트, 램스델라이트, 홀란드사이트(hollandite), 로마네카이트(romanechite), 토도르카이트, 리티오포라이트(lithiophorite), 칼코파나이트(chalcophanite), 소듐 또는 포타슘이 풍부한 버네사이트, 크립토멜란(cryptomelane), 부세라이트, 망간 옥시히드록사이드 ( $\text{MnOOH}$ ),  $\alpha$ - $\text{MnOOH}$ ,  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$ ,  $\beta$ - $\text{MnOOH}$ , 망간 히드록사이드 [ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ], 부분 또는 전체 양성자화된 망간 디옥사이드,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 빅스비아이트(bixbyite),  $\text{MnO}$ , 리튬화 망간 디옥사이드 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ),  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ , 알루미늄 망간 옥사이드, 아연 망간 디옥사이드, 비스무트 망간 옥사이드, 구리 층간삽입된 버네사이트, 구리 층간삽입된 비스무트 버네사이트, 주석 도핑된 망간 옥사이드, 마그네슘 망간 옥사이드 또는 이들의 임의의 조합이 또한 존재할 수 있다. 일반적으로, 캐소드에서 사이클링 형태(cycled

form)의 망간 디옥시드는 층상 구성을 가질 수 있으며, 이는 일부 구현예에서 버네사이트로서 상호교환가능하게 지칭되는  $\delta$ - $MnO_2$ 를 포함할 수 있다. 버네사이트가 아닌 다형체 형태의 망간 디옥시드가 사용되는 경우, 이들은 하기에서 보다 상세히 기술되는 바와 같이 하나 이상의 상태조절(conditioning) 사이클에 의해 인시츄(in-situ) 버네사이트로 전환될 수 있다. 예를 들어,  $MnO_2$  제2 전자 단계(electron stage)의 끝까지 완전 또는 부분 방전 (예를 들어, 캐소드의 제2 전자 용량의 약 20% 내지 약 100%)이 수행될 수 있고, 후속적으로  $Mn^{4+}$  상태로 다시 재충전되어, 버네사이트-상(phase) 망간 디옥시드를 낳을 수 있다.

[0025] 전도성 첨가제, 예컨대 전도성 탄소의 첨가는 캐소드 재료에서 전기활성 재료의 높은 로딩을 가능하게 하여, 높은 체적충정 및 중량충정 에너지 밀도를 낳는다. 일부 구현예에서, 전도성 첨가제는 흑연, 탄소 섬유, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙(acetylene black), 단일벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브, 니켈 또는 구리 코팅된 탄소 나노튜브, 단일벽 탄소 나노튜브의 분산액, 다중벽 탄소 나노튜브의 분산액, 그래핀, 그래파인(graphyne), 그래핀 옥시드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드에서 전기활성 재료의 더 높은 로딩은 에너지 밀도를 증가시키는 데 바람직하다. 전도성 탄소의 다른 예는 TIMREX 1차 합성 흑연 (모든 유형), TIMREX 천연 플레이크 흑연 (모든 유형), TIMREX MB, MK, MX, KC, B, LB 등급(예를 들어, KS15, KS44, KC44, MB15, MB25, MK15, MK25, MK44, MX15, MX25, BNB90, LB 패밀리) TIMREX 분산액; ENASCO 150G, 210G, 250G, 260G, 350G, 150P, 250P; SUPER P, SUPER P Li, 카본 블랙 (예는 Ketjenblack EC-300J, Ketjenblack EC-600JD, Ketjenblack EC-600JD 분말을 포함함), 아세틸렌 블랙, 탄소 나노튜브 (단일벽 또는 다중벽), Zenyatta 흑연 및/또는 이들의 조합을 포함한다.

[0026] 일부 구현예에서, 전도성 첨가제는 약 1 내지 약 50 마이크론, 또는 약 2 내지 약 30 마이크론, 또는 약 5 내지 약 15 마이크론 범위의 입자 크기를 가질 수 있다. 캐소드 재료(2) 중 총 전도성 첨가제 질량 백분율은 약 5% 내지 약 99%, 또는 약 10% 내지 약 80% 범위일 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드 재료(2) 중 전기활성 성분은 캐소드 재료(2)의 중량의 1 내지 99 중량%일 수 있고, 전도성 첨가제는 1 내지 99 중량%일 수 있다.

[0027] 캐소드 재료(2)는 또한 전도성 성분을 포함할 수 있다. 캐소드 재료(2)에 금속 첨가제와 같은 전도성 성분을 첨가하는 것은 캐소드 재료(2)에 니켈 분말과 같은 하나 이상의 금속 분말을 첨가함으로써 달성될 수 있다. 전도성 금속 성분은 캐소드 재료(2) 중 약 0 내지 30 중량%의 농도로 존재할 수 있다. 전도성 금속 성분은, 예를 들어 니켈, 구리, 은, 금, 주석, 코발트, 안티몬, 황동, 청동, 알루미늄, 칼슘, 철 또는 백금일 수 있다. 일부 구현예에서, 전도성 금속 성분은 분말이다. 일부 구현예에서, 전도성 성분은 옥시드 및/또는 염으로서 첨가될 수 있다. 예를 들어, 전도성 성분은 코발트 옥시드, 코발트 히드록시드, 납 옥시드, 납 히드록시드 또는 이들의 조합일 수 있다. 일부 구현예에서, 제1 및 제2 전자 반응이 일어나기 위한 지지 전도성 백본(backbone)으로서 작용하도록 제2 전도성 금속 성분이 첨가된다. 제2 전자 반응은,  $Mn^{3+}$  이온이 전해질 중에 용해되어 흑연과 같은 재료 상에 침전되어, 전기화학 반응 및 비전도성인 망간 히드록시드 [ $Mn(OH)_2$ ]의 형성을 낳는 용해-침전 반응을 갖는다. 이는 궁극적으로 후속 사이클에서 용량 저하(fade)를 낳는다. 망간 이온의 용해도를 감소시키는 것을 도울 수 있는 적합한 전도성 성분은 Ni, Co, Fe, Ti와 같은 전이 금속, 및 Ag, Au, Al, Ca와 같은 금속을 포함한다. 이러한 금속의 옥시드 및 염이 또한 적합하다. Co와 같은 전이 금속은 또한  $Mn^{3+}$  이온의 용해도를 감소시키는 것을 도울 수 있다. 이러한 전도성 금속 성분은 화학적 수단에 의해 또는 물리적 수단 (예를 들어, 볼 밀링(ball milling), 막자사발(mortar/pestle), 스펙스 혼합물(spex mixture))에 의해 전극 내로 혼입될 수 있다. 이러한 전극의 예는 5 내지 95%의 버네사이트, 5 내지 95%의 전도성 탄소, 0 내지 50%의 전도성 성분 (예를 들어, 전도성 금속) 및 1 내지 10%의 결합제를 포함한다.

[0028] 일부 구현예에서, 결합제가 캐소드 재료(2)와 함께 사용될 수 있다. 결합제는 캐소드 재료의 약 0 내지 10 중량% 또는 대안적으로 약 1 내지 5 중량%의 농도로 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 결합제는, 증점제 및 강한 결합제로서 사용될 수 있고, 우수한 기계적 강도를 갖도록 전도성 중합체와 가교된 수용성 셀룰로오스계 히드로겔을 포함한다. 결합제는 또한 cellophane으로서 판매되는 셀룰로오스 필름일 수 있다. 결합제는, 반복적인 냉각 및 해동 사이클을 통해 수용성 셀룰로오스계 히드로겔을 중합체와 물리적으로 가교시킴으로써 제조될 수 있다. 일부 구현예에서, 결합제는, 동일한 부피 기준으로 0 내지 10 중량%의 폴리비닐 알콜 (PVA)과 가교된 0 내지 10 중량%의 카복시메틸 셀룰로오스 (CMC) 용액을 포함할 수 있다. 결합제는 전통적으로 사용되는 PTFE (폴리테트라플루오로에틸렌)과 비교하여 탁월한 성능을 나타낸다. PTFE는 저항성이 매우 높은 재료이지만, 이의 우수한 롤링가능한 성질로 인하여 업계에서 널리 사용되었다. 그러나, 이는 PTFE를 결합제로서 사용하는 것을 배제하지 않는다. PTFE와 수성 결합제 및 일부 전도성 탄소의 혼합물을 사용하여, 롤링가능한 결합제를 생

성할 수 있다. 수계 결합제를 사용하는 것은 다수의 사이클에 걸쳐 최소의 용량 손실로 2 전자 용량의 상당한 분획을 달성하는 데 도움이 될 수 있다. 일부 구현예에서, 결합제는 수계일 수 있고, 탁월한 수분 보유 능력, 접착 성질을 가지며, 대신에 PTFE 결합제를 사용하여 동일한 캐소드에 대해 전도도를 유지하는 것을 돕는다. 적합한 수계 히드로겔의 예는 메틸 셀룰로오스 (MC), 카복시메틸 셀룰로오스 (CMC), 히드록시프로필 셀룰로오스 (HPH), 히드록시프로필메틸 셀룰로오스 (HPMC), 히드록시에틸메틸 셀룰로오스 (HEMC), 카복시메틸히드록시에틸 셀룰로오스, 히드록시에틸 셀룰로오스 (HEC) 및 이들의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 가교 중합체의 예는 폴리비닐 알콜, 폴리비닐아세테이트, 폴리아닐린, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리피롤 및 이들의 조합을 포함한다. 일부 구현예에서, 수계 셀룰로오스 수소의 0 내지 10 중량% 용액은, 예를 들어 반복되는 동결/해동 사이클, 방사선 처리 및/또는 화학 작용제 (예를 들어, 에피클로로히드린)에 의해 가교 중합체의 0 내지 10 중량% 용액과 가교될 수 있다. 수성 결합제는 제조성을 개선하기 위해 0 내지 5%의 PTFE와 혼합될 수 있다.

[0029] 캐소드 재료(2)는 또한 추가 요소를 포함할 수 있다. 비스무트 화합물 및/또는 구리/구리 화합물을 포함하는 캐소드 재료에 추가 요소가 포함될 수 있으며, 이들은 함께 캐소드의 개선된 정전류 배터리 사이클링을 허용한다. 버네사이트로서 존재하는 경우, 구리 및/또는 비스무트는 버네사이트의 층상 나노구조 내로 혼입될 수 있다. 생성된 버네사이트 캐소드 재료는 구리 및 비스무트가 버네사이트의 결정 및 나노구조 내로 혼입되어 개선된 사이클링 및 장기간 성능을 나타낼 수 있다.

[0030] 비스무트 화합물은 비스무트의 무기 또는 유기 염 (산화 상태 5, 4, 3, 2 또는 1)으로서, 비스무트 옥시드로서 또는 비스무트 금속 (즉, 원소 비스무트)으로서 캐소드(12) 내로 혼입될 수 있다. 비스무트 화합물은 캐소드 재료(2)의 중량의 약 1 내지 20 중량%의 농도로 캐소드 재료 중에 존재할 수 있다. 비스무트 화합물의 예는 비스무트 클로라이드, 비스무트 브로마이드, 비스무트 플루오라이드, 비스무트 아이오다이드, 비스무트 술페이트, 비스무트 니트레이트, 비스무트 트리클로라이드, 비스무트 시트레이트, 비스무트 텔루라이드, 비스무트 셀레나이드, 비스무트 서브살리실레이트(subsalicylate), 비스무트 네오데카노에이트, 비스무트 카보네이트, 비스무트 서브갈레이트(subgallate), 비스무트 스트론튬 칼슘 구리 옥시드, 비스무트 아세테이트, 비스무트 트리플루오로메탄술포네이트, 비스무트 니트레이트 옥시드, 비스무트 갈레이트 히드레이트, 비스무트 포스페이트, 비스무트 코발트 아연 옥시드, 비스무트 술페이트 한천(agar), 비스무트 옥시클로라이드, 비스무트 알루미늄에이트 히드레이트, 비스무트 텅스텐 옥시드, 비스무트 납 스트론튬 칼슘 구리 옥시드, 비스무트 안티모니드, 비스무트 안티몬 텔루라이드, 비스무트 옥시드 이티아(yittia) 안정화, 비스무트-납 합금, 암모늄 비스무트 시트레이트, 2-나프톨 비스무트 염, 듀클로리트리(o-톨릴)비스무트, 디클로르디페닐(p-톨릴)비스무트, 트리페닐비스무트 및/또는 이들의 조합을 포함한다.

[0031] 구리 화합물은 구리의 유기 또는 무기 염 (산화 상태 1, 2, 3 또는 4)으로서, 구리 옥시드로서 또는 구리 금속 (즉, 원소 구리)으로서 캐소드(12) 내로 혼입될 수 있다. 구리 화합물은 캐소드 재료(2)의 중량의 약 1 내지 70 중량%의 농도로 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 구리 화합물은 캐소드 재료(2)의 중량의 약 5 내지 50 중량%의 농도로 존재한다. 다른 구현예에서, 구리 화합물은 캐소드 재료(2)의 중량의 약 10 내지 50 중량%의 농도로 존재한다. 또 다른 구현예에서, 구리 화합물은 캐소드 재료(2)의 중량의 약 5 내지 20 중량%의 농도로 존재한다. 구리 화합물의 예는 구리 및 구리 염, 예컨대 구리 알루미늄 옥시드, 구리(I) 옥시드, 구리(II) 옥시드 및/또는 +1, +2, +3 또는 +4 산화 상태의 구리 염 (구리 니트레이트, 구리 술페이트, 구리 클로라이드 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않음)을 포함한다. 구리의 효과는 비스무트의 산화 및 환원 전압을 변경하는 것이다. 이는, 또한 정전류 사이클링을 견딜 수 없는 비스무트-개질된 MnO<sub>2</sub>와 비교하여 정전류 사이클링 동안 완전한 가역성을 갖는 캐소드를 생성한다.

[0032] 캐소드(12)는 대규모 제조에서 실행가능한 방법을 사용하여 제조될 수 있다. MnO<sub>2</sub> 캐소드의 경우, 캐소드(12)는 MnO<sub>2</sub>의 완전한 제2 전자 용량을 전달할 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드 재료(2)는 2 내지 30 중량%의 전도성 탄소, 0 내지 30%의 전도성 금속 첨가제, 1 내지 70 중량%의 구리 화합물, 1 내지 20 중량%의 비스무트 화합물, 0 내지 10 중량%의 결합제 및 버네사이트 또는 EMD를 포함할 수 있다. 또 다른 구현예에서, 캐소드 재료는 2 내지 30 중량%의 전도성 탄소, 0 내지 30%의 전도성 금속 첨가제, 1 내지 20 중량%의 비스무트 화합물, 0 내지 10 중량%의 결합제 및 버네사이트 또는 EMD를 포함한다. 일 구현예에서, 캐소드 재료는 2 내지 30 중량%의 전도성 탄소, 0 내지 30%의 전도성 금속 첨가제, 1 내지 70 중량%의 구리 화합물, 1 내지 20 중량%의 비스무트 화합물, 0 내지 10 중량%의 결합제 및 나머지 버네사이트 또는 EMD로 본질적으로 이루어진다. 또 다른 구현예에서, 캐소드 재료는 2 내지 30 중량%의 전도성 탄소, 0 내지 30%의 전도성 금속 첨가제, 1 내지 20 중량%의

비스무트 화합물, 0 내지 10 중량%의 결합제 및 나머지 버네사이트 또는 EMD로 본질적으로 이루어진다.

- [0033] 생성된 캐소드는 수은 침투 다공도 측정법에 의해 결정 시 20% 내지 85% 범위의 다공도를 가질 수 있다. 다공도는 ASTM D4284-12 "수은 침투 다공도 측정법에 의한 촉매 및 촉매 담체의 기공 부피 분포를 결정하기 위한 표준 시험 방법"에 따라 본 출원의 제출일의 버전을 사용하여 측정될 수 있다.
- [0034] 캐소드 재료(2)는, 캐소드 재료 및 외부 전기 연결 또는 연결들 사이의 전기적 연결로서의 역할을 하는 전도성 재료로 형성된 캐소드 집전체(1) 상에 형성될 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드 집전체(1)는, 예를 들어 탄소, 납, 니켈, 강 (예를 들어, 스테인리스강 등), 니켈-코팅된 강, 니켈 도금된 구리, 주석-코팅된 강, 구리 도금된 니켈, 은 코팅된 구리, 구리, 마그네슘, 알루미늄, 주석, 철, 백금, 은, 금, 티타늄, 비스무트, 티타늄, 반 니켈 및 반 구리, 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 일부 구현예에서, 집전체(1)는 탄소 펠트(felt) 또는 전도성 중합체 메쉬(mesh)를 포함할 수 있다. 캐소드 집전체는 메쉬 (예를 들어, 확장된 메쉬, 직조 메쉬 등), 천공된 금속, 발포체, 포일, 펠트, 섬유 구조체(fibrous architecture), 다공성 블록 구조체, 천공된 포일, 와이어 스크린, 랩핑된(wrapped) 어셈블리 또는 이들의 임의의 조합으로 형성될 수 있다. 일부 구현예에서, 집전체는, 포켓이 집전체(1) 내에 캐소드 재료(2)를 보유할 수 있는 포켓 어셈블리로 형성되거나 또는 이의 일부를 형성할 수 있다. 탭(tab) (예를 들어, 도 3b에서의 캐소드(12)의 상부에 도시된 바와 같이 캐소드 재료(2)의 외부로 연장되는 캐소드 집전체(1)의 일부)은 외부 공급원 및 집전체 사이의 전기적 연결을 제공하기 위해 집전체에 결합될 수 있다.
- [0035] 캐소드 재료(2)는 캐소드 집전체(1) 상에 프레스되어 캐소드(12)를 형성할 수 있다. 예를 들어, 캐소드 재료(2)는, 예를 들어 1,000 psi 내지 20,000 psi ( $6.9 \times 10^6$  내지  $1.4 \times 10^8$  파스칼)의 압력에서의 프레스에 의해 캐소드 집전체(1)에 부착될 수 있다. 캐소드 재료(2)는 페이스트로서 캐소드 집전체(1)에 부착될 수 있다. 생성된 캐소드(12)는 약 0.1 mm 내지 약 5 mm의 두께를 가질 수 있다.
- [0036] 본원에 기술된 바와 같은 상이한 성질을 갖는 전해질의 사용은 다양한 애노드 재료가 사용되는 것을 가능하게 할 수 있다. 일부 구현예에서, 애노드는 리튬, 아연, 알루미늄, 마그네슘, 철, 칼슘, 스트론튬, 란탄, 포타슘, 소듐, 지르코늄, 티타늄, 티타늄 옥시드, 인듐, 인듐 옥시드, 인듐 히드록시드, 아연 옥시드,  $Mn_3O_4$ , 헤테로라이트(heterolite) ( $ZnMn_2O_4$ ), 바나듐, 주석, 주석 옥시드, 바륨 히드록시드, 바륨, 세슘, 알루미늄 히드록시드, 구리, 비스무트, 규소, 탄소 및 이들 재료 중 임의의 것의 혼합물을 포함할 수 있다. 본원에 기술된 바와 같은 셀은, 본원에 기술된 캐소드 재료 중 임의의 것 및 상술한 바와 같은 애노드 재료 중 임의의 것의 쌍을 이룸으로써 (상기 언급된 재료가 적합한 전해질 (예를 들어, 적합한 애노드액 및 캐소드액 등)의 존재 하에 전압을 생성하도록 하는 정도로) 형성될 수 있다.
- [0037] 일부 구현예에서, 애노드 재료(5)는 원소 아연 및/또는 아연 옥시드로서 존재할 수 있는 아연을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, Zn 애노드 혼합물은 Zn, 아연 옥시드 ( $ZnO$ ), 전기 전도성 재료 및 결합제를 포함한다. Zn은 애노드 재료의 총 중량을 기준으로 약 50 중량% 내지 약 90 중량%, 대안적으로 약 60 중량% 내지 약 80 중량%, 또는 대안적으로 약 65 중량% 내지 약 75 중량%의 양으로 애노드 재료(5) 중에 존재할 수 있다. 아연에 더하여 또는 아연 대신에 애노드에 존재할 수 있는 추가 원소는 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 철, 카드뮴 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지 않으며, 여기서 각각의 원소는 본원에 기술된 아연의 양과 동일하거나 또는 유사한 양으로 존재할 수 있다.
- [0038] 일부 구현예에서, 애노드 재료(5)는 아연 옥시드 ( $ZnO$ )를 포함할 수 있으며, 이는 애노드 재료의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 20 중량%, 대안적으로 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 대안적으로 약 5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다. 당업계의 통상의 기술자에 의해 그리고 본 개시의 도움으로 알 바와 같이, 애노드 혼합물에서  $ZnO$ 의 목적은 재충전 단계 동안 Zn의 공급원을 제공하는 것이고, 존재하는 아연은 충전 및 방전 단계 동안 아연 및 아연 옥시드 사이에서 전환될 수 있다.
- [0039] 일 구현예에서, 전기 전도성 재료는 선택적으로(optionally), 애노드 재료의 총 중량을 기준으로 약 5 중량% 내지 약 20 중량%, 대안적으로 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 또는 대안적으로 약 5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 애노드 재료 중에 존재할 수 있다. 당업계의 통상의 기술자에 의해 그리고 본 개시의 도움으로 알 바와 같이, 전기 전도성 재료는, 예를 들어 애노드 혼합물의 전체 전기 전도도를 향상시키기 위해 전도성 작용제로서 애노드 혼합물에 사용될 수 있다. 사용하기에 적합한 전기 전도성 재료의 비제한적인 예는 본원에 기술된 전도성 탄소 중 임의의 것, 예컨대 탄소, 흑연, 흑연 분말, 흑연 분말 플레이크, 흑연 분말 회전타원체(spheroid), 카본 블랙, 활성탄, 전도성 탄소, 비정질 탄소, 유리질 탄소 등 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 전도성

재료는 또한 캐소드 재료에 대해 기술된 전도성 탄소 재료 중 임의의 것, 예컨대 비제한적으로 아세틸렌 블랙, 단일벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브, 그래핀, 그래핀 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다.

- [0040] 애노드 재료(5)는 또한 결합제를 포함할 수 있다. 일반적으로, 결합제는, 전기활성 재료 입자를 함께 그리고 집전체와 접촉하도록 보유하는 기능을 한다. 결합제는 0 내지 10 중량%의 농도로 존재할 수 있다. 결합제는 메틸 셀룰로오스 (MC), 카복시메틸 셀룰로오스 (CMC), 히드록시프로필 셀룰로오스 (HPH), 히드록시프로필메틸 셀룰로오스 (HPMC), 히드록시에틸메틸 셀룰로오스 (HEMC), 카복시메틸히드록시에틸 셀룰로오스 및 히드록시에틸 셀룰로오스 (HEC)와 같은 수용성 셀룰로오스 기반 히드로젤을 포함할 수 있으며, 이는 증점제 및 강력한 결합제로서 사용되었으며, 우수한 기계적 강도를 갖도록 폴리비닐 알콜, 폴리비닐아세테이트, 폴리아닐린, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 폴리피롤과 같은 전도성 중합체와 가교되었다. 결합제는 또한 cellophane으로서 판매되는 셀룰로오스 필름일 수 있다. 결합제는 또한, 매우 저항성이 강한 재료이지만 이의 우수한 물링가능한 성질로 인하여 업계에서 널리 사용된 PTFE일 수 있다. 일부 구현예에서, 결합제는 애노드 재료의 총 중량을 기준으로 약 2 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 대안적으로 약 2 중량% 내지 약 7 중량%, 또는 대안적으로 약 4 중량% 내지 약 6 중량%의 양으로 애노드 재료 중에 존재할 수 있다.
- [0041] 일부 구현예에서, 애노드 재료(5)는 별도의 애노드 집전체(4) 없이 그 자체로 사용될 수 있지만, 탭 또는 다른 전기적 연결은 여전히 애노드 재료(5)에 제공될 수 있다. 이 구현예에서, 애노드 재료는 포일, 메쉬, 천공된 층, 발포체, 펠트 또는 분말의 형태 또는 구조체를 가질 수 있다. 예를 들어, 애노드는 금속 포일 전극, 메쉬 전극 또는 천공된 금속 포일 전극을 포함할 수 있다.
- [0042] 일부 구현예에서, 애노드(13)는 선택적인 애노드 집전체(4)를 포함할 수 있다. 애노드 집전체(4)는 캐소드(12)와 관련하여 기술된 것 중 임의의 것을 포함하여 애노드(13)와 함께 사용될 수 있다. 애노드 재료(5)는 애노드 집전체(4) 상에 프레스되어 애노드(13)를 형성할 수 있다. 예를 들어, 애노드 재료(5)는, 예를 들어 1,000 psi 내지 20,000 psi ( $6.9 \times 10^6$  내지  $1.4 \times 10^8$  파스칼)의 압력에서의 프레스에 의해 애노드 집전체(4)에 부착될 수 있다. 애노드 재료(5)는 페이스트로서 애노드 집전체(4)에 부착될 수 있다. 애노드 집전체(4)의 탭은 존재하는 경우, 집전체 탭을 형성하기 위해 장치 외부로 연장될 수 있다. 생성된 애노드(13)는 약 0.1 mm 내지 약 5 mm의 두께를 가질 수 있다.
- [0043] 도 3b에 도시된 바와 같이, 배터리(10)는 세퍼레이터를 포함하지 않을 수 있다. 세퍼레이터 없이 배터리(10)를 형성하는 능력은 세퍼레이터를 갖는 배터리와 동일하거나 또는 유사한 성능을 가지면서 배터리의 전체 비용이 감소되는 것을 가능하게 할 수 있다. PGE의 사용은 단락을 방지하기 위해 애노드(13) 및 캐소드(12) 사이에 물리적 장벽을 형성함으로써 세퍼레이터의 기능을 제공할 수 있다.
- [0044] 도 3a 및 도 3c에 도시된 바와 같이 일부 구현예에서, 전극이 배터리로 구성되는 경우 세퍼레이터(9) (예를 들어, 도 3c에 도시된 바와 같음) 및/또는 완충층(21) (예를 들어, 도 3a에 도시된 바와 같음)이 애노드(13) 및 캐소드(12) 사이에 배치될 수 있다. 애노드(13) 및 캐소드(12) 사이에 배치되는 것으로서 도시되어 있지만, 세퍼레이터(9)는 애노드(13) 및/또는 캐소드(12) 중 하나 이상, 또는 대안적으로, 다중 애노드(13) 및 캐소드(12)가 존재하는 경우 하나 이상의 애노드(13) 및/또는 캐소드(12)를 랩핑하는 데 사용될 수 있다.
- [0045] 세퍼레이터(9)는 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 세퍼레이터가 사용되는 경우, 세퍼레이터의 1 내지 5층이 인접한 전극 사이에 적용될 수 있다. 세퍼레이터는 적합한 재료, 예컨대 나일론, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(테트라플루오로에틸렌) (PTFE), 폴리(비닐 클로라이드) (PVC), 폴리비닐 알콜, 셀룰로오스 또는 이들의 임의의 조합으로 형성될 수 있다. 적합한 층 및 세퍼레이터 형태는 중합체 세퍼레이터 층, 예컨대 소결된 중합체 필름 막, 폴리올레핀 막, 폴리올레핀 부직포 막, 셀룰로오스 막, cellophane, 배터리-등급 cellophane, 친수성 개질된 폴리올레핀 막 등 또는 이들의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 본원에 사용된 어구 "친수성으로 개질된"은 물과의 접촉각이 45° 미만인 재료를 지칭한다. 또 다른 구현예에서, 물과의 접촉각은 30° 미만이다. 또 다른 구현예에서, 물과의 접촉각은 20° 미만이다. 폴리올레핀은, 예를 들어 TRITON X-100™의 첨가 또는 산소 플라즈마 처리에 의해 개질될 수 있다. 일부 구현예에서, 세퍼레이터(9)는 CELGARD® 상표의 미세다공성 세퍼레이터를 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 세퍼레이터(9)는 Freudenberg (독일)로부터 상업적으로 입수가능한 폴리올레핀 부직포 막인 FS 2192 SG 막을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 세퍼레이터는 리튬 초이온성 전도체 (LISICON®), 소듐 초이온성 전도체 (NASICON), NAFION®, 양극성 막, 물 전기분해 막, 폴리비닐 알콜 및 그래핀 옥시드의 복합물, 폴리비닐 알콜, 가교된 폴리비닐 알콜 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0046] 세퍼레이터(9)는 다양한 재료를 포함할 수 있지만, 전해질을 위한 PGE의 사용은 하나 이상의 세퍼레이터가 존재

하는 경우 비교적 저렴한 세퍼레이터(9)가 사용되는 것을 가능하게 할 수 있다. 예를 들어, 세퍼레이터(9)는 CELLOPHANE®, 폴리비닐 알콜, CELGARD®, 폴리비닐 알콜 및 그래핀 옥시드의 복합물, 가교된 폴리비닐 알콜, PELLON®, 및/또는 탄소-폴리비닐 알콜의 복합물을 포함할 수 있다. 세퍼레이터(9)의 사용은 배터리(20)의 사이클 수명을 개선하는 데 도움이 될 수 있지만, 모든 구현예에서 필요한 것은 아니다.

[0047] 완충층(21)이 사용되는 경우, 완충층(21)은 단독으로 또는 세퍼레이터(9)와 조합하여 사용될 수 있다. 완충층(21)은, 애노드액 및/또는 캐소드액과 동일한 전해질 제형을 포함할 수 있는 겔화된 용액을 포함할 수 있다. 예를 들어, 완충층(21)은 본원에 기술된 바와 같은 PGE일 수 있다. 하나 이상의 첨가제, 예컨대 칼슘 히드록시드, 하이드로탈사이트(hydrotalcite), 퀸티나이트(quintinite), 푸제라이트(fougerite), 마그네슘 히드록시드 또는 이들의 조합과 같은 층상 이중 히드록시드가 또한 완충층(21)에 존재할 수 있다. 예를 들어, 애노드액 및 캐소드액이 조성 및/또는 점도만 상이한 동일한 제형을 갖는 경우, 완충층은 애노드액 또는 캐소드액과 동일한 전해질의 농도를 가질 수 있거나 또는 애노드액 및 캐소드액의 농도 사이의 농도를 가질 수 있다. 완충층은, 애노드액 및 캐소드액 사이의 혼합을 방지할 뿐만 아니라 애노드액 및 캐소드액 사이의 이온 이동을 제한하는 데 도움이 되도록 애노드액 또는 캐소드액의 점도보다 더 큰 점도를 가질 수 있다.

[0048] 도 3a 내지 3d에 도시된 바와 같이, 캐소드액(3)은 캐소드(12)와 접촉할 수 있고, 애노드액(6)은 애노드(13)와 접촉할 수 있다. 본원에 보다 상세히 기술된 바와 같이, 캐소드액(3) 및/또는 애노드액(6) 중 하나 또는 둘 모두는 중합되거나 또는 겔화되어 별도의 겔화된 전해질을 형성하여, 2종의 전해질 용액 사이의 혼합을 방지할 수 있다. 캐소드액(3)은 캐소드 재료(2)와 접촉하며 하우징(10)에 배치될 수 있다. 일부 구현예에서, 애노드액(6)은 중합되거나 또는 겔화될 수 있고, 캐소드액(3)은 액체일 수 있다. 애노드액(6)의 중합은 캐소드액(3)이 액체인 경우에도 캐소드액(3) 및 애노드액(6) 사이의 혼합을 방지할 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드액(3) 및 애노드액(6) 둘 모두가 겔화된다.

[0049] 캐소드액(3)은 산성 또는 중성 용액일 수 있고, 캐소드액의 pH는 -1.2 내지 7일 수 있다. 캐소드액(3)은 0 내지 200°C 범위의 온도를 갖는 조건에서 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드액은 산, 예컨대 무기산 (예를 들어, 염산, 질산, 황산 등)을 포함할 수 있다. 산 캐소드액 조성물의 경우, 산 농도는 약 0 M 내지 약 16 M일 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드액 용액은, 포타슘 퍼망가네이트, 소듐 퍼망가네이트, 리튬 퍼망가네이트, 칼슘 퍼망가네이트, 망간 술페이트, 망간 클로라이드, 망간 니트레이트, 망간 퍼클로레이트, 망간 아세테이트, 망간 비스(트리플루오로메탄술포네이트), 망간 트리플레이트, 망간 카보네이트, 망간 옥살레이트, 망간 플루오로실리케이트, 망간 페로시아나이드, 망간 브로마이드, 마그네슘 술페이트, 암모늄 클로라이드, 암모늄 술페이트, 암모늄 히드록시드, 아연 술페이트, 아연 트리플레이트, 아연 아세테이트, 아연 니트레이트, 비스무트 클로라이드, 비스무트 니트레이트, 질산, 황산, 염산, 소듐 술페이트, 포타슘 술페이트, 코발트 술페이트, 납 술페이트, 소듐 히드록시드, 포타슘 히드록시드, 티타늄 술페이트, 티타늄 클로라이드, 리튬 니트레이트, 리튬 클로라이드, 리튬 브로마이드, 리튬 비카보네이트, 리튬 아세테이트, 리튬 술페이트, 리튬 니트레이트, 리튬 니트라이드, 리튬 히드록시드, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 옥살레이트, 리튬 플루오라이드, 리튬 카보네이트, 리튬 술페이트, 리튬 브로메이트, 폴리비닐 알콜, 카복시메틸 셀룰로오스, 잔탄 검, 카라기난, 아크릴아미드, 포타슘 퍼술페이트, 소듐 퍼술페이트, 암모늄 퍼술페이트, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드 또는 이들의 임의의 조합을 포함하는 용액을 포함할 수 있다. 예를 들어, 캐소드액 용액은 황산과 혼합된 망간 술페이트 또는 황산과 혼합된 포타슘 퍼망가네이트를 포함할 수 있다. 이 용액에 대한 다른 도펀트는 아연 술페이트, 납 술페이트, 티타늄 디술페이트, 티타늄 술페이트 히드레이트, 은 술페이트, 코발트 술페이트 및 니켈 술페이트일 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드액 용액은 망간 술페이트, 암모늄 클로라이드, 암모늄 술페이트, 망간 아세테이트, 포타슘 퍼망가네이트 및/또는 망가네이트의 염을 포함할 수 있으며, 여기서 첨가제는 0 내지 10M의 농도를 가질 수 있다. 사용된 망간 염의 유형에 따라, 배터리 시스템의 전압은 상이할 수 있다. 예를 들어, 망간 술페이트 전해질에서, SS-HiVAB의 전압은 약 2.45 내지 2.5V이며, 포타슘 퍼망가네이트 전해질에서 SS-HiVAB의 전압은 약 2.8 내지 2.9V이다.

[0050] 일부 구현예에서, 캐소드액은 퍼망가네이트를 포함할 수 있다. 퍼망가네이트는 높은 양 전위를 갖는다. 이는 배터리(10) 내에서 전체 셀 전위가 증가되는 것을 허용할 수 있다. 존재하는 경우, 퍼망가네이트는, 정확한 양은 배터리(10)의 예상 작동 조건을 기반으로 달라질 수 있지만, 약 5:1 내지 약 1:5, 또는 약 1:1 내지 약 1:6, 또는 약 1:2 내지 약 1:4, 또는 약 1:3의 산 (예를 들어 무기산, 예컨대 염산, 황산 등) 대 퍼망가네이트의 몰 비로 존재할 수 있다. 퍼망가네이트 (예를 들어, 포타슘 퍼망가네이트 또는 퍼망가네이트의 염 등)의 농도는 0 초과 5 M 이하일 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드액 용액은 0 초과 16M 이하의 농도로 황산, 염산 또는 질산을 포함한다. 퍼망가네이트의 사용은, 퍼망가네이트와 함께 캐소드액의 사용이 매우 음의 애노드 전위와 조합

될 때, 생성되는 배터리가, 캐소드 및 애노드가  $MnO_2|Zn$ 인 경우 약 2.8V의 전압을 갖고, 캐소드 및 애노드가  $MnO_2|Al$ 인 경우 약 4V의 전압을 가질 수 있도록 고전압 배터리를 생성하는 데 유리할 수 있다. 캐소드액이 퍼망가네이트를 포함하는 경우, 적합한 퍼망가네이트는 포타슘 퍼망가네이트, 소듐 퍼망가네이트, 리튬 퍼망가네이트, 칼슘 퍼망가네이트 및 이들의 조합을 포함할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0051] 일부 구현예에서, 애노드액은 알칼리 전해질일 수 있는 반면, 캐소드액은 산성 또는 중성 용액일 수 있다. 애노드액 중 알칼리 전해질은 히드록시드, 예컨대 포타슘 히드록시드, 소듐 히드록시드, 리튬 히드록시드, 암모늄 히드록시드, 세슘 히드록시드 또는 이들의 임의의 조합일 수 있다. 생성된 애노드액은 7 초과 pH를 가질 수 있다. 일부 구현예에서, 애노드액의 pH는 10 이상 약 15.13 이하일 수 있다. 본원에 기술된 바와 같이, 애노드액은 중합되거나 또는 겔화될 수 있다. 생성된 애노드액은 배터리 내에서 유동에 저항하는 반고체 상태일 수 있다. 이는 애노드액 및 캐소드액 사이의 임의의 혼합을 제한하거나 또는 방지하는 역할을 할 수 있다. 애노드액은 본원에 기재된 기술 중 임의의 것을 포함하는 임의의 적합한 기술을 사용하여 중합될 수 있다. 통상적으로, 겔화된 상태의 임의의 금속의 용해도를 증가시키기 위해 더 높은 농도의 알칼리 전해질이 사용된다. 예를 들어, 더 높은 농도는 25 내지 70 중량%의 애노드액일 수 있다.

[0052] 히드록시드에 더하여, 애노드액(6)은 추가 성분을 포함할 수 있다. 일부 구현예에서, 알칼리 전해질은 첨가제로서 아연 옥시드, 포타슘 카보네이트, 포타슘 아이오다이드 및 포타슘 플루오라이드를 가질 수 있다. 아연 화합물이 애노드액 중에 존재하는 경우, 애노드액은 아연 술페이트, 아연 클로라이드, 아연 아세테이트, 아연 카보네이트, 아연 클로레이트, 아연 플루오라이드, 아연 포르메이트, 아연 니트레이트, 아연 옥살레이트, 아연 술페이트, 아연 타르trate이트, 아연 시아나이드, 아연 옥시드, 소듐 히드록시드, 포타슘 히드록시드, 리튬 히드록시드, 포타슘 클로라이드, 소듐 클로라이드, 포타슘 플루오라이드, 리튬 니트레이트, 리튬 클로라이드, 리튬 브로마이드, 리튬 비카보네이트, 리튬 아세테이트, 리튬 술페이트, 리튬 퍼망가네이트, 리튬 니트레이트, 리튬 니트라이드, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 옥살레이트, 리튬 플루오라이드, 리튬 카보네이트, 리튬 브로메이트, 아크릴산, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 포타슘 퍼술페이트, 암모늄 퍼술페이트, 소듐 퍼술페이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0053] 일부 구현예에서, 적합한 염을 함유하는 유기 용매가 전해질로서 사용될 수 있다. 적합한 유기 용매의 예는 시클릭 카보네이트, 선형 카보네이트, 디알킬 카보네이트, 지방족 카복실레이트 에스테르,  $\gamma$ -락톤, 선형 에테르, 시클릭 에테르, 비양성자성 유기 용매, 플루오르화 카복실레이트 에스테르 및 이들의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 본원에 기술된 바와 같은 염을 포함하는 임의의 적합한 첨가제는 유기 용매와 함께 사용되어, 애노드액 및/또는 캐소드액을 위한 유기 전해질을 형성할 수 있다.

[0054] 일부 구현예에서, 이온성 액체를 사용하여, 겔화된 전해질 (예를 들어, 겔화된 애노드액, 겔화된 캐소드액 등)을 형성할 수 있다. 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 클로라이드 (EMImCl), 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 브로마이드, 1-알릴-3-메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸륨 클로라이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 브로마이드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라클로로알루미늄에이트, 리튬 헥사플루오로포스페이트 ( $LiPF_6$ ), 리튬 퍼클로레이트, 리튬 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 리튬 비스(옥살라토)보레이트 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다른 이온성 액체가 알려져 있고, 또한 사용될 수 있다. 일부 구현예에서, EMImCl이 이온성 액체로서 사용될 수 있고, 알루미늄 염과 혼합하여 알루미늄-이온 전도성 전해질을 형성하기 전에 정제될 수 있다. 알루미늄 염은 알루미늄 클로라이드, 알루미늄 아세테이트, 알루미늄 니트레이트, 알루미늄 브로마이드 등일 수 있다. EMImCl과 알루미늄 클로라이드의 혼합물은 불활성 분위기에서 정밀한 양의 알루미늄 클로라이드를 천천히 첨가함으로써 제조될 수 있다. 알루미늄 클로라이드와 EMImCl의 혼합비는 5:1 내지 1:1, 또는 약 1.5:1일 수 있다.

[0055] 일부 구현예에서, 염 전해질 중의 물은 겔화될 수 있으며, 캐소드액 및/또는 애노드액으로서 사용될 수 있다. 염 전해질 중의 물은, 염 농도가 포화점보다 높은 전해질을 포함할 수 있다. 수성 전해질 중의 물의 활성은, 염 전해질에서 물을 형성하기 위해 포화점 초과로 염 농도를 증가시킴으로써 추가로 감소될 수 있다. 이러한 전해질의 이온 전도도는 일반 수성 전해질 중에서의 이온 전도도보다 더 높을 수 있다. 염 전해질 중의 물은, 수성 애노드액 및/또는 캐소드액과 관련하여 본원에 기술된 염 및 첨가제 중 임의의 것을 포함하는, 포화점 초과로 적합한 염과 함께 물을 포함할 수 있다.

[0056] 일부 구현예에서, 애노드액 및 캐소드액의 전해질 내의 화합물은 동일할 수 있지만, 농도는 애노드액 및 캐소드액 사이에서 달라질 수 있다. 이들 구현예에서, 캐소드액 및 애노드액은 애노드액 및/또는 캐소드액에 대해 상

기 열거된 화합물 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 애노드액 및 캐소드액은 히드록시드, 예컨대 포타슘 히드록시드를 포함할 수 있다. 애노드액과 접촉하는 히드록시드의 농도는 캐소드액 중 히드록시드의 농도보다 더 높을 수 있다. 겔화되는 경우, 애노드액 및 캐소드액의 점도는 상이할 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드액의 점도는 애노드액의 점도보다 더 높을 수 있다 (예를 들어, 더 두꺼운 겔을 생성함).

[0057] 애노드액 및 캐소드액 중 하나 또는 둘 모두가 배터리에서 겔화될 수 있다. 중합 공정은 본원에 기술된 것 중 임의의 것을 포함하는 임의의 전해질 (예를 들어, 유기, 수성, 이온성 액체, 염 중 물 등)을 사용하여 수행될 수 있다. 다수의 중합 기술, 예를 들어 단계 성장, 사슬 성장, 유화 중합, 용액 중합, 현탁 중합, 침전 중합, 광중합 등을 사용하여 겔화된/고체 전해질을 형성할 수 있다. 겔화된/고체 전해질이 중합 단계를 통해 형성되면, 이들은 본원에 기술된 바와 같이 단일 배터리 하우징에서 조합될 수 있다. 배터리는 세퍼레이터를 사용하거나, 또는 막 또는 세퍼레이터가 없을 수 있다.

[0058] 본원에 기술된 바와 같이, 전해질은 중합되거나 또는 겔화되어, 캐소드액 및/또는 애노드액을 위한 중합체 겔 전해질 (PGE)을 형성할 수 있다. 생성된 PGE는, 배터리 내에서 유동에 저항하는 반고체 상태일 수 있다. 예를 들어, PGE는 수성 전해질로 함침된 불활성 친수성 중합체 매트릭스를 포함할 수 있다. 전해질은 임의의 적합한 기술을 사용하여 중합될 수 있다. 일 구현예에서, PGE를 형성하는 방법은 PGE에 대한 단량체 재료를 선택하는 것으로 시작할 수 있다. 단량체는, 아크릴산, 비닐 아세테이트, 아크릴레이트 에스테르, 비닐 이소시아네이트, 아크릴로니트릴 또는 이들의 임의의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된 극성 비닐 단량체일 수 있다. 이어서, 수성 전해질 성분이 선택될 수 있고, 전해질과 관련하여 상술한 성분 중 임의의 것을 포함할 수 있다. 중합 공정을 시작하기 위해 개시제가 첨가될 수 있다. 일부 구현예에서, PGE를 형성하기 위해 가교제가 전해질 조성물에 사용되어 중합체 매트릭스를 추가로 가교시킬 수 있다. 조성물 중 단량체 (예를 들어, 극성 비닐 단량체)는 약 5 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재할 수 있고, 개시제는 약 0.001 중량% 내지 약 0.1 중량%의 양으로 존재할 수 있고, 가교제는 0 내지 5 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0059] 일부 구현예에서, PGE는 인시츄 형성될 수 있으며, 이는 하우징 내로 액체로서의 전해질의 도입에 이어서 하우징 내에 PGE를 형성하기 위한 후속 중합을 지칭한다. 이 방법은 PGE를 형성하기 위해 완전히 중합되기 전에 전해질 조성물이 공극 공간, 애노드 및/또는 캐소드 내로 침지되는 것을 허용할 수 있다. 일부 구현예에서, 대응하는 구획 내로의 전해질의 도입 시 하우징(7) 내에 진공 (예를 들어, 대기압 미만의 압력)이 생성될 수 있다. 진공은, 공기를 제거하고, 전해질이 애노드(13), 캐소드(12), 및/또는 배터리(10) 내의 다양한 공극 공간을 관통하도록 허용하는 역할을 할 수 있다. 일부 구현예에서, 진공은 약 10 내지 29.9 인치의 수은 또는 약 20 내지 약 29.9 인치의 수은 진공일 수 있다. 진공의 사용은 전해질의 완전한 중합 전에 배터리(10) 내에 공기 포켓의 존재를 피하는 것을 도울 수 있다. 일부 구현예에서, 전극은, 전해질이 전극을 함침시키도록 허용하기 위해 전해질의 완전한 중합 전에 0°C 내지 30°C의 온도에서 1 내지 120분 동안 전해질 용액 중에 침지될 수 있다. 전해질이 중합되면, 배터리는 사용 전에 휴지되도록 허용될 수 있다. 일부 구현예에서, 배터리는 5분 내지 24 시간 동안 휴지되도록 허용될 수 있다.

[0060] 전극을 전해질로 함침시키는 것을 돕기 위해, 전해질을 중합하기 전에 전극은 선택된 전해질 용액으로 사전침지될 수 있다. 이는, 배터리 또는 하우징 외부의 전해질 중에 (예를 들어, 캐소드액 또는 애노드액 중에 별도로) 전극을 침지한 다음, 배터리를 구성하기 위해 사전침지된 전극을 하우징 내로 배치함으로써 수행될 수 있다. 일부 구현예에서, 중합체 또는 겔화제를 함유하지 않는 전해질이 배터리 내로 도입되어 전극을 인시츄 침지할 수 있다. 이는 전극을 함침시키는 것을 돕는 진공의 사용을 포함할 수 있다. 전극은 약 1분 내지 24시간 동안 침지될 수 있다. 일부 구현예에서, 침지는, 배터리가 전해질로 충전되고, 침지되도록 허용되고, 배수되고 재충전되고 침지되도록 허용되고, 이어서 목적하는 횟수로 배수되는 복수의 사이클에 걸쳐 수행될 수 있다. 전극이 전해질로 침지되고 함침되면, 중합체 및 중합제(polymerization agent) (예를 들어, 개시제, 가교제 등)를 함유하는 전해질이 하우징 내로 도입되고, 중합되도록 허용되어 최종 배터리를 형성할 수 있다.

[0061] 전해질의 조성, 단량체 재료, 개시제 및 형성 조건 (예를 들어, 온도 등)은, 목적하는 중합 시간을 제공하여 전해질 조성물이 배터리의 성분을 적절하게 침지하여 전극 내로 흡수 및 관통하도록 선택될 수 있다. 온도를 제어하여 중합 공정을 제어할 수 있으며, 여기서 더 차가운 온도는 중합을 억제하거나 또는 느리게 할 수 있고, 더 따뜻한 온도는 중합 시간을 감소시키거나 또는 중합 공정을 가속화할 수 있다. 또한, 알칼리 전해질 성분 (예를 들어, 히드록시드)의 증가는 중합 시간을 감소시킬 수 있고, 개시제 농도의 증가는 중합 시간을 감소시킬 수 있다. 적합한 중합 시간은 전해질 용액의 조성 및 반응 온도를 기반으로 1분 내지 24시간일 수 있다.

[0062] 중합 공정의 예로서, 아크릴산, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드 및 알칼리 용액의 혼합물은 약 0°C의 온도에서 생

성될 수 있다. 이어서, 임의의 첨가제가 용액에 첨가될 수 있다 (예를 들어, 가스발생 억제제, 본원에 기술된 바와 같은 추가 첨가제 등). 예를 들어, 아연 옥시드는 전해질에 사용되는 경우, 전극체 성분을 혼합한 후 알칼리 용액 중에 용해될 수 있으며, 여기서 아연 옥시드는 애노드의 전기화학적 사이클링 동안 유익할 수 있다. 생성된 혼합물을 중합하기 위해, 개시제, 예컨대 포타슘 퍼술페이트를 첨가하여 중합 공정을 개시하고, 고체 또는 반고체 중합된 전해질 (예를 들어, PGE)을 형성할 수 있다. 생성된 중합된 전해질은 중합 공정이 발생하면 시간 경과에 따라 안정할 수 있다.

[0063] 예로서, 본원에 기술된 PGE는 자유 라디칼 중합 공정을 통해 제조될 수 있다. 일 구현예에서, 아크릴산 (AA)은 가교제로서의 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드 (MBA) 및 개시제로서의 포타슘 퍼술페이트 ( $K_2S_2O_8$ )와 함께 단량체로서 사용될 수 있다. 알칼리 전해질, 예컨대 KOH가 이 공정에 첨가될 수 있으며, 이는 프레임워크내에 매립될 수 있다. AA에의 알칼리 전해질의 첨가는 중화를 낳으며, 이는 중합체 겔 중 알칼리 전해질 농도를 감소시킨다. KOH에서의 AA의 중화 후의 이론 값 및 실험 값은 도 4에 보고되어 있다. 이 플롯(plot)은 각각의 전극에 대한 적절한 PGE 농도를 조합하기 위한 가이드로서의 역할을 하는 것을 목표로 한다. 유사하게, 상이한 알칼리 전해질 농도는 겔화 시간을 변경할 수 있다. 더 높은 알칼리 전해질 농도는 통상적으로 더 빠른 겔화를 낳는 반면, 더 낮은 알칼리 전해질 농도는 더 긴 시간이 걸린다. 개시제 농도는 겔화 공정에 영향을 미칠 수 있다. 이 공정의 철저한 분석은 도 5에 보고되어 있으며, 이는 또한 PGE를 제조하기 위한 가이드로서의 역할을 한다. 겔의 점도는 단량체 및 MBA 농도를 변경함으로써 조정될 수 있으며, 이는 또한 이온 전도도에 영향을 미칠 수 있다.

[0064] 중합 공정은 배터리(10)의 구성 이전에 또는 셀이 구성된 후에 발생할 수 있다. 일부 구현예에서, 전해질은 중합되고 트레이(tray) 내로 배치되어, 시트를 형성할 수 있다. 중합되면, 시트는 적합한 크기 및 형상으로 절단될 수 있고, 하나 이상의 층이 애노드(13)와 접촉하는 전해질(15)을 형성하기 위해 사용될 수 있다. 사전형성된 PGE가 사용되는 경우, 추가 액체 전해질이 배터리 내로 도입될 수 있고, 및/또는 배터리를 구성하기 전에 전극이 전해질로 사전침지될 수 있다.

[0065] 일부 구현예에서, PGE는 수성 전해질, 유기 전해질, 이온성 액체, 염 전해질 중 물 등을 사용하여 형성될 수 있다. 일부 구현예에서, 수성 전해질은 캐소드액 및/또는 애노드액에 사용될 수 있고, 겔화되어, PGE로서 수성 히드로겔을 형성할 수 있다. 일부 구현예에서, 수성 히드로겔은 자유 라디칼 중합 공정을 통해 제조될 수 있다. 예를 들어, 아크릴산 (AA)은 가교제로서의 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드 (MBA) 및 개시제로서의 포타슘 퍼술페이트와 함께 단량체로서 선택될 수 있다. 수성 알칼리 배터리에서, 적합한 히드록시드 (예를 들어, 포타슘 히드록시드 (KOH), 소듐 히드록시드, 리튬 히드록시드 등)를 사용하여 전해질을 형성할 수 있다. 히드록시드는, AA를 사용하여 히드록시드를 중화시킴으로써 히드로겔 네트워크에 캡슐화할 수 있다. 히드로겔을 생성하기 위해, 단량체는 가교제가 용해될 때까지 임의의 가교제와 조합될 수 있다. 별도로, 소정 양의 히드록시드를 냉각시켜 반응을 늦출 수 있다. 전해질이 수성 전해질인 일부 구현예에서, 히드록시드는 약 10°C 미만, 약 5°C 미만 또는 약 0°C 미만의 온도로 냉각될 수 있다. 이어서, 중화 반응이 열을 방출함에 따라 단량체 및 임의의 가교제의 혼합 용액이 히드록시드의 냉각된 용액에 적가될 수 있다. 히드록시드, 단량체 및 가교제의 생성 혼합물을 겔화하기 위해, 개시제, 예컨대 포타슘 퍼술페이트가 첨가될 수 있다. 이어서, 혼합물이 PGE를 형성하도록 허용될 수 있다. 구성성분의 양 및 농도는 히드로겔의 달라지는 기계적 강도를 얻기 위해 달라질 수 있다.

[0066] 본원에 기술된 이온성 액체 중 임의의 것을 포함하는 이온성 액체를 포함하는 전해질이 또한, PGE를 형성하는데 사용될 수 있다. 이온성 액체를 사용하여 PGE를 형성하기 위해, 적합한 용매 중에 있을 수 있는 임의의 첨가제 용액이 제조될 수 있고, 단량체가 첨가될 수 있다. 단량체는 임의의 적합한 단량체일 수 있다. 예를 들어, 아크릴아미드는 이온성 액체를 위한 중합체로서 사용될 수 있다. 이 용액에, 첨가제 용액과 함께 이온성 액체가 개시제와 함께 혼합될 수 있다. 중합제와 함께 사용하기 위한 임의의 적합한 개시제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 아조비스이소부티로니트릴이 아크릴아미드와 함께 사용될 수 있다. 개시제는 약 1 중량%의 중합제와 같은 적합한 양으로 첨가될 수 있다. 이어서, 이 최종 용액은 가열되어 중합된 겔을 형성할 수 있다.

[0067] 유기 용매 중에 용해된 염을 포함하는 유기 전해질이 또한 겔화되어, 애노드액 및/또는 캐소드액을 형성할 수 있다. 예로서, 리튬-이온 전도성 전해질은 다수의 중합 기술, 예컨대 개환 중합, 광개시 라디칼 중합, UV 개시 라디칼 중합, 열개시 중합, 계내 중합, UV 조사, 전기방사(electrospinning) 등을 사용하여 겔화될 수 있다. 리튬 전해질은, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 이들의 조합과 같은 유기 용매 중 리튬 헥사플루오로포스페이트 ( $LiPF_6$ ), 리튬 퍼클로레이트, 리

톱 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, 리튬 비스(옥살라토)보레이트 및 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예시적인 혼합물은 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 용매 혼합물 중에 혼합된 1M LiPF<sub>6</sub>을 포함할 수 있다. 유기 전해질의 가연성을 감소시키기 위해 혼합물로서 사용될 수 있는 다른 용매가 또한 존재한다.

[0068] 유기 전해질은, 선택된 염을 유기 용매와 혼합함으로써 겔화될 수 있다. 이어서, 겔화제가 개시제와 함께 첨가될 수 있다. 겔화제는 혼합물의 약 0.1 내지 약 5 중량%의 양으로 첨가될 수 있고, 개시제는 혼합물의 약 0.01 내지 약 1 중량%의 양으로 첨가될 수 있다. 일부 구현예에서, 유기 전해질에 적합한 겔화제는 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트를 포함할 수 있고, 개시제는 아조디이소부티로니트릴을 포함할 수 있다. 생성된 혼합물은, 혼합물을 약 50 내지 90°C 또는 약 70°C로 가열하고 1 내지 24시간 동안 유지함으로써, 겔화 (예를 들어, 중합)될 수 있다.

[0069] 본질적으로 산성 또는 중성인 수성 전해질의 경우, 중합은 다수의 공정을 사용하여 수행될 수 있다. 일 구현예에서, 고체 상태의 겔화된 수성 산 또는 중성 전해질의 제조 방법은, 망간 술페이트, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 암모늄 술페이트, 포타슘 퍼망가네이트 및/또는 황산을 포함하는 용액에 아크릴아미드를 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 아크릴아미드를 포함하는 겔화제가 용액에 첨가될 수 있고, 용액이 균질해질 때까지 적어도 1시간 동안 약 70 내지 90°C의 온도에서 혼합될 수 있다. 용액을 잘 혼합한 후, 이어서 가교제 및 개시제가 용액에 첨가되고, 용액이 겔화될 때까지 2 내지 48시간 동안 혼합될 수 있다.

[0070] 최종 셀 또는 배터리 설계는, 더 낮은 PGE 알칼리 농도를 갖는 캐노드 및 더 높은 PGE 알칼리 농도를 갖는 애노드와 함께, 두 PGE의 혼합을 방지하는 세퍼레이터 또는 완충층을 가질 것이다. 이중 전해질을 갖는 이러한 최종 배터리는 높은 가역성 및 전극의 개선된 또는 최대의 활용 및 따라서 더 높은 에너지 밀도를 가능하게 한다.

[0071] **실시예**

[0072] 상기 구현예는 일반적으로 기술되었지만, 하기 실시예는 본 개시의 특정한 구현예로서 그리고 이의 실시 및 이점을 입증하기 위해 제공된다. 실시예는 예시로서 제공되며 어떠한 방식으로든 명세서 또는 청구범위를 제한하도록 의도되지 않는다는 것이 이해된다.

[0073] **실시예 1**

[0074] MnO<sub>2</sub> 캐소드의 성능을 10 중량%의 낮은 수성 KOH 농도에서 시험하였다. 캐소드는 80 중량%의 MnO<sub>2</sub> (EMD), 15 중량%의 흑연 및 5 중량%의 테플론 (니켈 집전체에 상에 프레스됨)로 구성되었다. 실험에서 상대 전극은 소결된 니켈이었다. 수성 KOH에서 MnO<sub>2</sub> 성능에 대한 Zn의 임의의 해로운 영향을 제거하기 위해 본 실험에서 애노드로서 Zn을 피하였다. Cellophane을 세퍼레이터로서 사용하였다. 수은/수은 옥시드 (Hg/HgO) 기준 전극에 대해 셀 전위를 모니터링하였다. 캐소드를 이론적인 1 전자 용량 (308mAh/g)의 40% 활용에서 사이클링하였다.

[0075] 이 셀의 성능은 도 6에 도시되어 있다. Mn 이온의 낮은 용해도로 인하여 셀은 낮은 KOH 농도에서 안정하게 사이클링한다. 셀은 사이클 수당 충전 및 방전 용량의 측면에서 저하를 나타내지 않는다. 셀 전위가 -0.4V 대 (vs) Hg|HgO에 도달하면, 이는 용량 저하의 손실을 나타낼 것이지만, 도 6에서 볼 수 있는 바와 같이 캐소드는 전압 한계를 초과하여 ~150mV의 용량을 전달할 수 있다. -0.4V 대 Hg|HgO는 ~1V 대 아연 애노드에 상응하며, 이는 실제 배터리의 방전 전위의 끝이 될 것이다. KOH 농도 > 25 중량%의 유사한 셀은 Mn 이온의 높은 용해도로 인하여 더 빠른 용량 저하를 낳을 것이다.

[0076] **실시예 2**

[0077] 고농도 PGE에서 Zn 메쉬 애노드의 사이클링 성능을 시험하였다. PGE는 45 중량%의 KOH로 제조되었으며, 여기서 겔화 공정 후, 이는 도 4에 나타난 바와 같이 약 30 중량%일 것이다. 상업적 공급업체로부터 구입한 Zn 메쉬를 상대 전극으로서 대형 Zn 캐소드를 사용하여 셀에서 그대로 시험하였다. 이 대형 Zn 애노드는 또한 셀에서 기준으로서의 역할을 하였다. Cellophane을 세퍼레이터로서 사용하였다. 고농도 PGE에서 Zn 메쉬의 사이클링 성능은 도 7에 도시되어 있으며, 여기서 Zn 메쉬 성능이 겔화된 네트워크에서 매우 안정함을 알 수 있다.

[0078] **실시예 3**

[0079] 완전한 MnO<sub>2</sub>|Zn 셀의 완전 방전 성능을 이중 전해질 설계에서 시험하였다. 캐소드는 80 중량%의 MnO<sub>2</sub> (EMD), 15 중량%의 흑연 및 5 중량%의 테플론 (니켈 집전체 상에 프레스됨)으로 구성되었다. MnO<sub>2</sub> 캐소드는 낮은 KOH 농도 (20 중량%)로 제조된 PGE로 피복된 반면, Zn 메쉬 애노드는 높은 KOH 농도 (50 중량%)로 제조된 PGE로 피

복되었다. 폴리비닐 알콜 (PVA)을 세퍼레이터로서 사용하였다. 최대 방전 성능을 얻기 위해 셀을 사이클링하였다. 성능은 도 8에 도시되어 있으며, 여기서 이중 전해질 배터리가 방전의 종료 시 1e 용량을 전달할 수 있었음을 알 수 있다.

[0080] **실시예 4**

[0081] 완전한 MnO<sub>2</sub>|Zn 셀의 사이클성(cyclability)을 이중 전해질 설계에서 시험하였다. 캐소드는 80 중량%의 MnO<sub>2</sub> (EMD), 15 중량%의 흑연 및 5 중량%의 테플론 (니켈 집전체 상에 프레스됨)으로 구성되었다. 애노드는 95 중량%의 Zn 분말 (비스무트 및 인듐으로 도핑됨) 및 5 중량%의 테플론으로 구성되었다. MnO<sub>2</sub> 캐소드는 낮은 KOH 농도 (25 중량%)로 제조된 PGE로 피복된 반면, Zn 메쉬 애노드는 높은 KOH 농도 (45 중량%)로 제조된 PGE로 피복되었다. 폴리비닐 알콜 (PVA)을 세퍼레이터로서 사용하였다. 이 셀의 사이클링 성능은 도 9에 도시되어 있으며, 여기서 이는 MnO<sub>2</sub>의 1 전자 용량의 40%를 전달하도록 설계되었다. 상기 성능으로부터 알 수 있는 바와 같이, 셀 전압 (1V)의 종료 전에 셀은 안정하게 사이클링되고, 설계된 용량을 전달할 수 있었다.

[0082] **실시예 5**

[0083] 완전한 MnO<sub>2</sub>|Zn 셀의 사이클성을 이중 전해질 설계에서 시험하였으며, 여기서 캐소드 PGE는 MnO<sub>2</sub> 성능을 향상시키기 위해 이의 프레임워크 내에 내장된 확장된 탄소를 가졌다. 캐소드는 80 중량%의 MnO<sub>2</sub> (EMD), 15 중량%의 흑연 및 5 중량%의 테플론 (니켈 집전체 상에 프레스됨)으로 구성되었다. 애노드는 Zn 메쉬로 구성되었다. MnO<sub>2</sub> 캐소드는 겔화 공정 동안 이의 프레임워크 내에 내장된 팽창 흑연 (BNB-90)과 함께 낮은 KOH 농도 (25 중량%)로 제조된 PGE로 피복된 반면, Zn 메쉬 애노드는 높은 KOH 농도 (54 중량%)로 제조된 PGE로 피복되었다. 폴리비닐 알콜 (PVA)을 세퍼레이터로서 사용하였다. 이 셀의 사이클링 성능은 도 10에 도시되어 있으며, 여기서 이는 MnO<sub>2</sub>의 1 전자 용량의 40%를 전달하도록 설계되었다. 상기 성능으로부터 알 수 있는 바와 같이, 셀 전압 (1V)의 종료 전에 셀은 안정하게 사이클링되고, 설계된 용량을 전달할 수 있었다. 팽창 흑연은 용해된 Mn 이온 (존재하는 경우)을 포착하는 공급원으로서의 역할을 하도록 프레임워크에 포함되었다. 흑연은, Mn이 국부적인 전극 프레임워크로부터 떨어져 용해되는 경우 재침적되도록 PGE에서 전도성 프레임워크로서의 역할을 할 것이다. 충전되면, 이 침적된 Mn은 4+ 상태로 다시 전환될 수 있다.

[0084] **실시예 6**

[0085] 완전한 MnO<sub>2</sub>|Zn 셀의 사이클성을, 캐소드가 조밀화된 이중 전해질 설계에서 시험하였다. 캐소드는 80 중량%의 MnO<sub>2</sub> (EMD), 15 중량%의 흑연 및 5 중량%의 테플론 (니켈 집전체 상에 프레스됨)으로 구성되었다. 애노드는 Zn 메쉬로 구성되었다. MnO<sub>2</sub> 캐소드는 낮은 KOH 농도 (20 중량%)로 제조된 PGE로 피복된 반면, Zn 메쉬 애노드는 높은 KOH 농도 (50 중량%)로 제조된 PGE로 피복되었다. 폴리비닐 알콜 (PVA)을 세퍼레이터로서 사용하였다. 이 셀의 사이클링 성능은 도 11에 도시되어 있으며, 여기서 이는 MnO<sub>2</sub>의 1 전자 용량의 40%를 전달하도록 설계되었다. 상기 성능으로부터 알 수 있는 바와 같이, 셀 전압 (1V)의 종료 전에 셀은 안정하게 사이클링되고, 설계된 용량을 전달할 수 있었다. 조밀한 캐소드 및 더 낮은 농도의 PGE는 셀의 전압 거동을 개선하는 데 도움이 되었다.

[0086] 다양한 배터리, 시스템 및 방법을 기술하였지만, 특정 측면은 하기를 비제한적으로 포함할 수 있다:

[0087] 제1 측면에서, 이중 전해질 배터리는 캐소드; 애노드; 상기 캐소드와 접촉하는 캐소드액으로서, 제1 겔화된 전해질 용액을 포함하는 캐소드액; 및 상기 애노드와 접촉하는 애노드액으로서, 제2 겔화된 전해질 용액을 포함하는 애노드액을 포함하며, 상기 애노드액 중 전해질의 농도는 상기 캐소드액 중 전해질의 농도보다 더 높다.

[0088] 제2 측면은 제1 측면의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액 사이에 배치된 세퍼레이터를 추가로 포함한다.

[0089] 제3 측면은 제1 측면의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액 사이에 배치된 완충층을 추가로 포함하고, 상기 완충층은 제3 겔화된 전해질 용액을 포함한다.

[0090] 제4 측면은 제1 측면 내지 제3 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 제1 겔화된 전해질 용액의 점도는 상기 제2 겔화된 전해질 용액의 점도보다 더 높다.

[0091] 제5 측면은 제1 측면 내지 제4 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 캐소드는 활성 재료를 포함

하고, 상기 활성 재료는 망간 옥시드, 리튬 망간 옥시드, 알루미늄 망간 옥시드, 아연 망간 옥시드, 구리 망간 옥시드, 비스무트 망간 옥시드, 구리 층간삽입된 베네사이트, 구리 층간삽입된 비스무트 베네사이트, 주석 도핑된 망간 옥시드, 마그네슘 망간 옥시드, 은 옥시드, 은 디옥시드, 은, 니켈 옥시드, 니켈 옥시드, 니켈, 납 옥시드, 구리 옥시드, 구리 디옥시드, 납, 납 디옥시드, 포타슘 퍼셀레이트, 소듐 퍼셀레이트, 암모늄 퍼셀레이트, 포타슘 퍼망가네이트, 칼슘 퍼망가네이트, 바륨 퍼망가네이트, 은 퍼망가네이트, 암모늄 퍼망가네이트, 퍼옥시드, 금, 퍼클로레이트, 코발트 옥시드, 리튬 코발트 옥시드, 소듐 코발트 옥시드, 퍼클로레이트, 니켈 옥시드, 브로민, 수은, 바나듐 옥시드, 비스무트 바나듐 옥시드, 히드로퀴논, 칼릭스[4]퀴논, 테트라클로로벤조퀴논, 1,4-나프토퀴논, 9,10-안트라퀴논, 1,2-나프타퀴논, 9,10-페난트렌퀴논, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-일)옥실 (TEMPO)과 같은 니트록시드-옥스암모늄 양이온 산화환원 쌍, 탄소, 2,3-디시아노-5,6-디클로로디시아노퀴논, 테트라시아노에틸렌, 황 트리옥시드, 오존, 산소, 공기, 리튬 니켈 망간 코발트 옥시드, 황, 리튬 철 포스페이트, 리튬 구리 옥시드, 리튬 구리 옥시드포스페이트 및 이들의 임의의 혼합물 중 적어도 하나를 포함한다.

- [0092] 제6 측면은 제1 측면 내지 제5 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 캐소드는 전도성 탄소를 포함하고, 상기 전도성 탄소는 흑연, 탄소 섬유, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 단일벽 탄소 나노튜브, 다중벽 탄소 나노튜브, 니켈 또는 구리 코팅된 탄소 나노튜브, 단일벽 탄소 나노튜브의 분산액, 다중벽 탄소 나노튜브의 분산액, 그래핀, 그래파인, 그래핀 옥시드 및 이들의 조합을 포함한다.
- [0093] 제7 측면은 제1 측면 내지 제6 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 캐소드는 결합제를 포함하고, 상기 결합제는 폴리테트라플루오로에틸렌, 카복시메틸 셀룰로오스, 폴리비닐 알콜 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0094] 제8 측면은 제1 측면 내지 제7 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 캐소드는 1 내지 95 중량%의 활성 재료, 4 내지 98 중량%의 전도성 탄소 및 1 내지 5 중량%의 결합제를 포함한다.
- [0095] 제9 측면은 제1 측면 내지 제8 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 캐소드는 집전체 상에 프레스된 캐소드 재료를 포함하고, 상기 집전체는 탄소, 납, 아연, 스테인리스강, 구리, 니켈, 은, 비스무트, 티타늄, 마그네슘, 알루미늄, 인듐, 주석, 금, 폴리프로필렌 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0096] 제10 측면은 제9 측면의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 집전체는 메쉬, 포일, 발포체, 펠트, 섬유, 다공성 블록 구조체 또는 이들의 조합이다.
- [0097] 제11 측면은 제1 측면 내지 제10 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 애노드는 애노드 활성 재료를 포함하고, 상기 애노드 활성 재료는 아연, 알루미늄, 철, 구리, 비스무트, 주석, 리튬, 마그네슘, 칼슘, 티타늄 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0098] 제12 측면은 제1 측면 내지 제11 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 애노드는 90 내지 100%의 활성 재료 및 0 내지 10%의 결합제를 포함한다.
- [0099] 제13 측면은 제1 측면 내지 제12 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 애노드는 결합제를 포함하고, 상기 결합제는 폴리테트라플루오로에틸렌, 카복시메틸 셀룰로스, 폴리비닐 알콜 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0100] 제14 측면은 제1 측면 내지 제13 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 제1 겔화된 전해질 용액은 겔 내에 매립된 알칼리 용액을 포함하고, 상기 알칼리 용액은 1 내지 25 중량% 범위의 농도를 갖는다.
- [0101] 제15 측면은 제1 측면 내지 제14 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 제2 겔화된 전해질 용액은 겔 내에 매립된 알칼리 용액을 포함하고, 상기 알칼리 용액은 20 내지 55 중량% 범위의 농도를 갖는다.
- [0102] 제16 측면은 제1 측면 내지 제15 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 알칼리 용액은 포타슘 히드록시드, 소듐 히드록시드, 리튬 히드록시드, 세슘 히드록시드 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0103] 제17 측면은 제1 측면 내지 제16 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 애노드액, 캐소드액 또는 둘 모두는 하나 이상의 전해질 첨가제를 포함하고, 상기 전해질 첨가제는 팽창 흑연, 탄소 나노튜브, 카본 블랙, 그래핀 옥시드, 그래핀, 포타슘 카보네이트, 포타슘 플루오라이드, 바륨 히드록시드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 인듐 히드록시드, 비스무트 옥시드, 티타늄 옥시드, 셀룰로스 섬유 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0104] 제18 측면은 제1 측면 내지 제17 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 애노드액 및 캐소드액 사

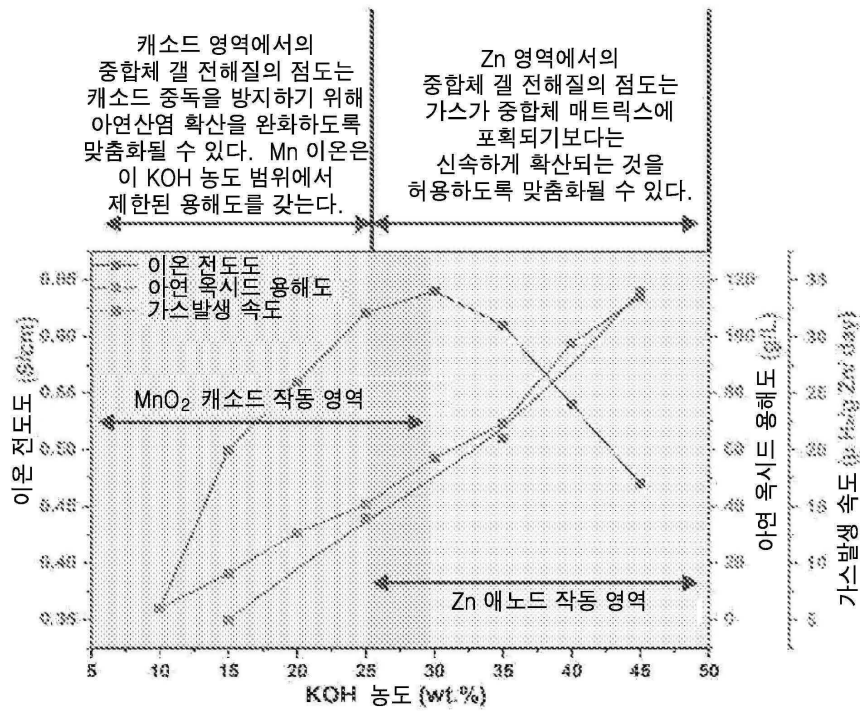
이에 배치된 세퍼레이터 또는 완충층 중 적어도 하나를 추가로 포함하고, 상기 세퍼레이터 또는 완충층 중 적어도 하나는 cellophane, Celgard, 폴리비닐 알콜, 가교된 폴리비닐 알콜, 칼슘 히드록시드, 중합체 겔화된 전해질, 층상 이중 히드록시드, NASICON, LISICON 또는 이들의 조합을 포함한다.

- [0105] 제19 측면에서, 이중 전해질 배터리는 캐소드; 애노드; 상기 캐소드와 접촉하는 캐소드액으로서, 제1 겔화된 전해질 용액을 포함하는 캐소드액; 및 상기 애노드와 접촉하는 애노드액으로서, 제2 겔화된 전해질 용액을 포함하는 애노드액을 포함하며, 상기 제1 겔화된 전해질 용액 및 상기 제2 겔화된 전해질 용액은 히드록시드를 포함하고, 상기 애노드액 중 히드록시드의 농도는 상기 캐소드액 중 히드록시드의 농도보다 더 높다.
- [0106] 제20 측면은 제19 측면의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액 사이에 배치된 세퍼레이터를 추가로 포함한다.
- [0107] 제21 측면은 제19 측면 또는 제20 측면의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 애노드액 및 상기 캐소드액 사이에 배치된 완충층을 추가로 포함하고, 상기 완충층은 제3 겔화된 전해질 용액을 포함한다.
- [0108] 제22 측면은 제19 측면 내지 제21 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 제1 겔화된 전해질 용액의 점도는 상기 제2 겔화된 전해질 용액의 점도보다 더 높다.
- [0109] 제23 측면은 제19 측면 내지 제22 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 제1 겔화된 전해질 용액 중 히드록시드의 농도는 1 내지 25 중량% 범위이다.
- [0110] 제24 측면은 제19 측면 내지 제23 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 제2 겔화된 전해질 용액 중 히드록시드의 농도는 20 내지 55 중량% 범위이다.
- [0111] 제25 측면은 제19 측면 내지 제24 측면 중 어느 하나의 배터리를 포함할 수 있고, 상기 히드록시드는 포타슘 히드록시드, 소듐 히드록시드, 리튬 히드록시드, 세슘 히드록시드 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0112] 제26 측면에서, 이중 전해질 배터리의 형성 방법은, 캐소드액을 캐소드와 접촉하도록 배치하는 단계로서, 상기 캐소드액은 제1 겔화된 전해질 용액을 포함하는, 단계; 애노드액을 애노드와 접촉하도록 배치하는 단계로서, 상기 애노드액은 제2 겔화된 전해질 용액을 포함하고, 상기 애노드액 중 히드록시드의 농도는 상기 캐소드액 중 히드록시드의 농도보다 더 높은, 단계; 및 상기 애노드액 및 상기 캐소드액 사이에 세퍼레이터 또는 완충층 중 적어도 하나를 배치하는 단계를 포함한다.
- [0113] 제27 측면은 제26 측면의 형성 방법을 포함할 수 있고, 상기 캐소드액, 애노드액, 애노드 및 캐소드를 하우징에 배치하여 배터리를 형성하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0114] 제28 측면은 제26 측면 또는 제27 측면의 형성 방법을 포함할 수 있고, 상기 완충층은 제3 겔화된 전해질 용액을 포함한다.
- [0115] 제29 측면은 제26 측면 내지 제28 측면 중 어느 하나의 형성 방법을 포함할 수 있고, 상기 제1 겔화된 전해질 용액의 점도는 상기 제2 겔화된 전해질 용액의 점도보다 더 높다.
- [0116] 제30 측면은 제26 측면 내지 제29 측면 중 어느 하나의 형성 방법을 포함할 수 있고, 상기 제1 겔화된 전해질 용액 중 히드록시드의 농도는 1 내지 25 중량% 범위이다.
- [0117] 제31 측면은 제26 측면 내지 제30 측면 중 어느 하나의 형성 방법을 포함할 수 있고, 상기 제2 겔화된 전해질 용액 중 히드록시드의 농도는 20 내지 55 중량% 범위이다.
- [0118] 제32 측면은 제26 측면 내지 제31 측면 중 어느 하나의 형성 방법을 포함할 수 있고, 상기 히드록시드는 포타슘 히드록시드, 소듐 히드록시드, 리튬 히드록시드, 세슘 히드록시드 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0119] 구현예는 도면을 참조하여 본원에서 논의된다. 그러나, 당업계의 통상의 기술자는, 시스템 및 방법이 이러한 제한된 구현예를 넘어 확장되기 때문에 이러한 도면과 관련하여 본원에 제공된 상세한 설명이 설명의 목적을 위한 것임을 쉽게 알 것이다. 예를 들어, 당업계의 통상의 기술자는 본 설명의 교시에 비추어, 특정한 적용의 필요에 따라, 기술되고 도시된 하기 구현예에서 특정한 구현 선택을 넘어, 본원에 기술된 임의의 주어진 상세사항의 기능을 구현하기 위한 다수의 교대의 그리고 적합한 접근법을 알 것이다. 즉, 열거하기에는 너무 많지만 모두 본 설명의 범위 내에 속하는 다수의 수정 및 변형이 있다. 또한, 단수 단어는 복수로서 그리고 그 반대로 읽어야 하며, 남성형 단어(masculine)는 여성형 단어(feminine)로서 그리고 그 반대로 읽어야 하고 (적절한 경우), 대안적인 구현예는 반드시 상기 두 단어가 상호 배타적임을 의미하지는 않는다.

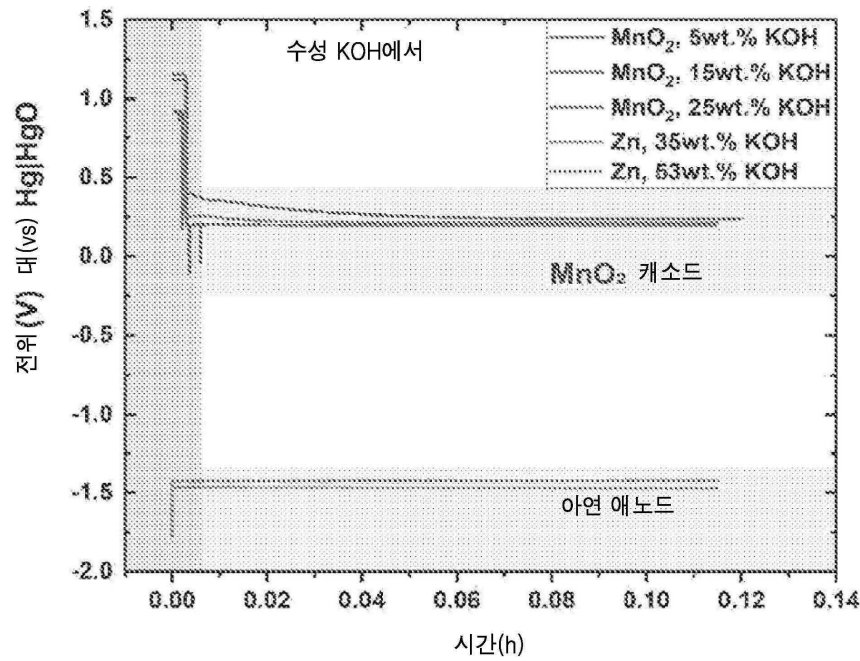
- [0120] 본 설명은 본원에 기술된 특정한 방법론, 화합물, 재료, 제조 기술, 용도 및 적용에 제한되지 않는 것으로 또한 이해되어야 하는데, 이는 이들이 달라질 수 있기 때문이다. 또한, 본원에 사용된 용어는 오직 특정한 구현예를 설명하는 목적을 위해 사용되며, 본 시스템 및 방법의 범위를 제한하도록 의도되지 않는다는 것이 이해되어야 한다. 본원 및 첨부된 청구범위 (본 출원 또는 이의 임의의 파생된 출원에서)에서 사용된 바와 같이 단수 형태 및 "상기"는 문맥이 명확히 달리 지시하지 않는 한 복수의 지시대상을 포함한다는 것이 주목되어야 한다. 따라서, 예를 들어, "요소"에 대한 지칭은 하나 이상의 요소에 대한 지칭이며, 당업계의 통상의 기술자에게 알려져 있는 이의 균등물을 포함한다. 사용된 모든 접속사는 가능한 가장 포괄적인 의미로 이해되어야 한다. 따라서, 단어 "또는"은 문맥이 명확히 달리 필요로 하지 않는 한, 논리적인 "배타적으로 또는"의 정의보다는 논리적인 "또는"의 정의를 갖는 것으로서 이해되어야 한다. 본원에 기술된 구조는 또한, 이러한 구조의 기능적 균등물을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 근사치를 표현하는 것으로 해석될 수 있는 언어는 문맥이 명확히 달리 지시하지 않는 한, 그렇게 이해되어야 한다.
- [0121] 달리 정의되지 않는 한, 본원에 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어는, 이 설명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 갖는다. 바람직한 방법, 기술, 장치 및 재료가 기술되지만, 본원에 기술된 것과 유사하거나 또는 균등한 임의의 방법, 기술, 장치 또는 재료가 본 시스템 및 방법의 실시 또는 시험에 사용될 수 있다. 본원에 기술된 구조는, 또한 이러한 구조의 기능적 균등물을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 본 시스템 및 방법은 이제, 첨부 도면에 예시된 바와 같은 이의 구현예를 참조하여 상세히 기술될 것이다.
- [0122] 본 개시를 읽음으로써, 다른 변형 및 수정이 당업계의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 이러한 변형 및 수정은, 당업계에 이미 알려져 있고 본원에 이미 기술된 특징 대신에 또는 이에 더하여 사용될 수 있는 균등한 및 다른 특징을 포함할 수 있다.
- [0123] 청구범위가 본 출원 또는 이로부터 파생된 임의의 추가 출원에서 특징의 특정한 조합에 대해 공식화될 (formulated) 수 있지만, 특징의 특정 조합에 대해, 본 개시의 범위는 또한, 임의의 청구범위에 현재 청구된 바와 동일한 시스템 또는 방법과 관련이 있는지 여부 및 본 시스템 및 방법이 그러한 바와 같이 동일한 기술적 문제점 중 임의의 것 또는 전부를 완화하는지 여부에 관계없이, 명시적으로 또는 묵시적으로 또는 이의 임의의 일반화로 본원에 개시된 임의의 신규한 특징 또는 특징의 임의의 신규한 조합을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0124] 별도의 구현예의 문맥에서 기술된 특징은 또한 단일 구현예에서 조합하여 제공될 수 있다. 반대로, 간결성을 위해 단일 구현예의 문맥에서 기술된 다양한 특징은 또한, 개별적으로 또는 임의의 적합한 하위 조합으로 제공될 수 있다. 본 출원인은 이로써, 본 출원 또는 이로부터 파생된 임의의 추가 출원의 진행 동안 새로운 청구범위가 이러한 특징 및/또는 이러한 특징의 조합에 대해 공식화될 수 있음을 통지한다.

도면

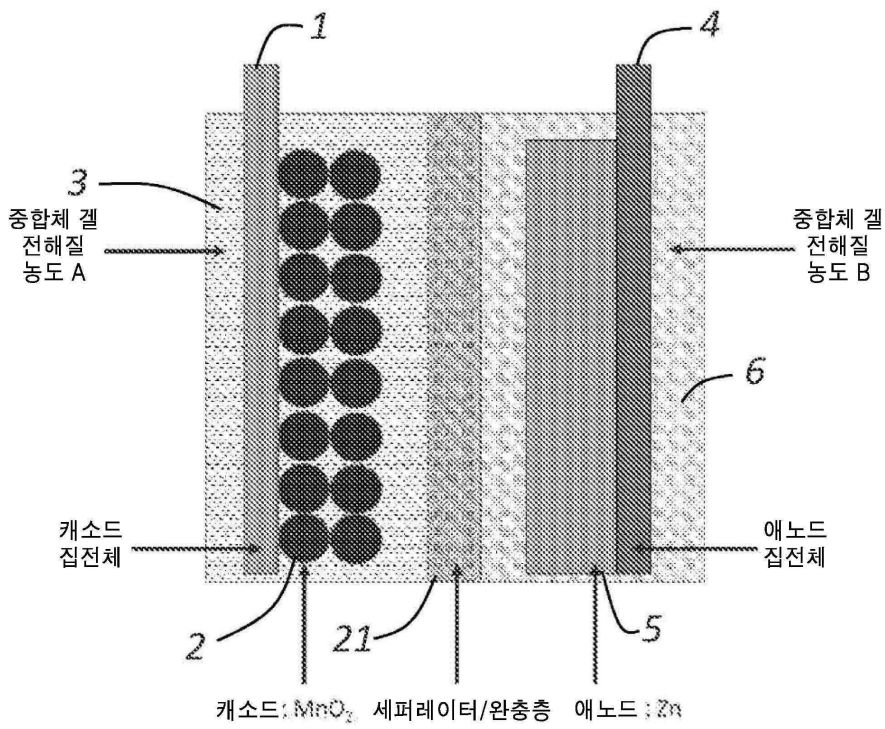
도면1



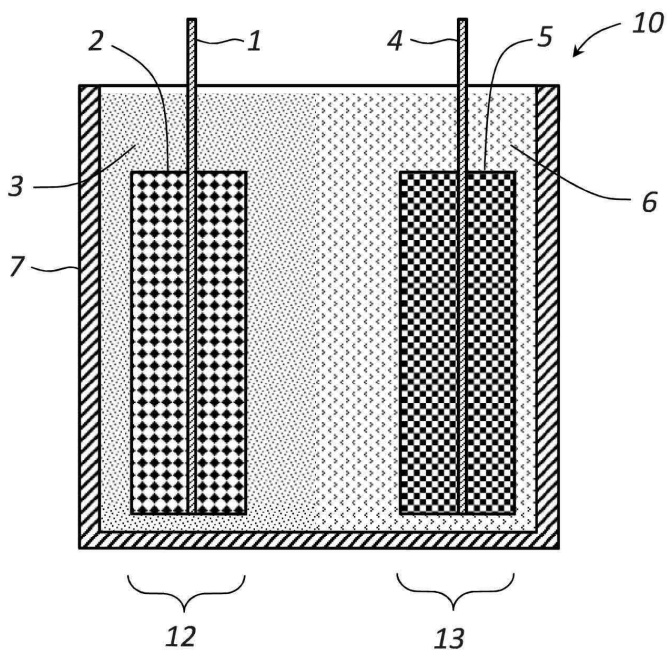
도면2



도면3a

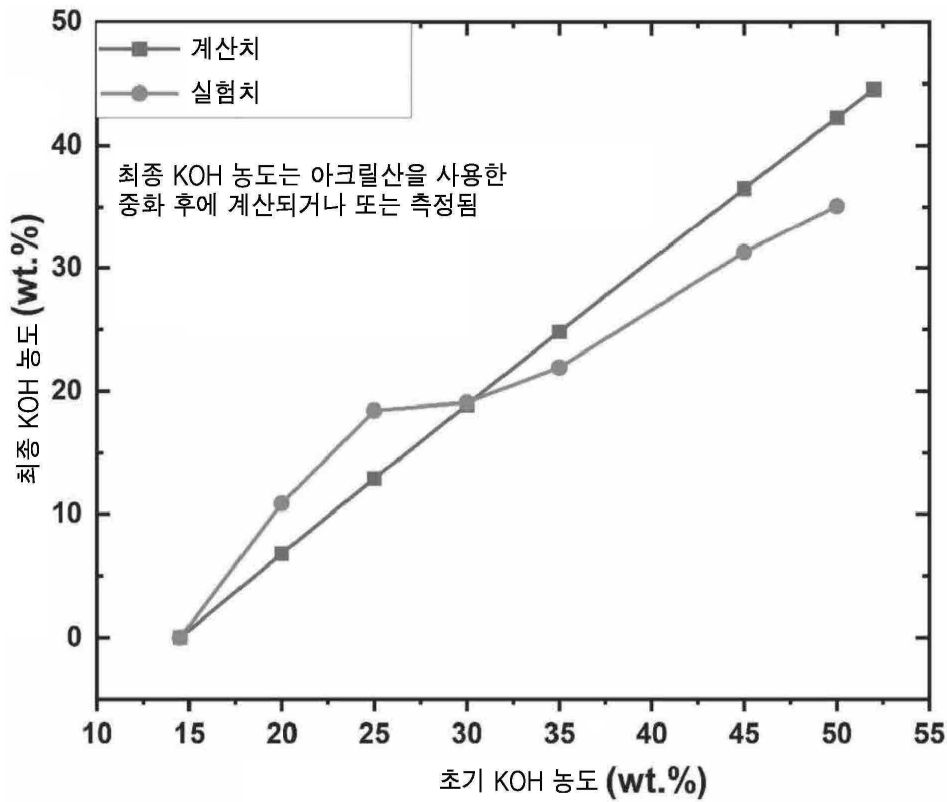


도면3b

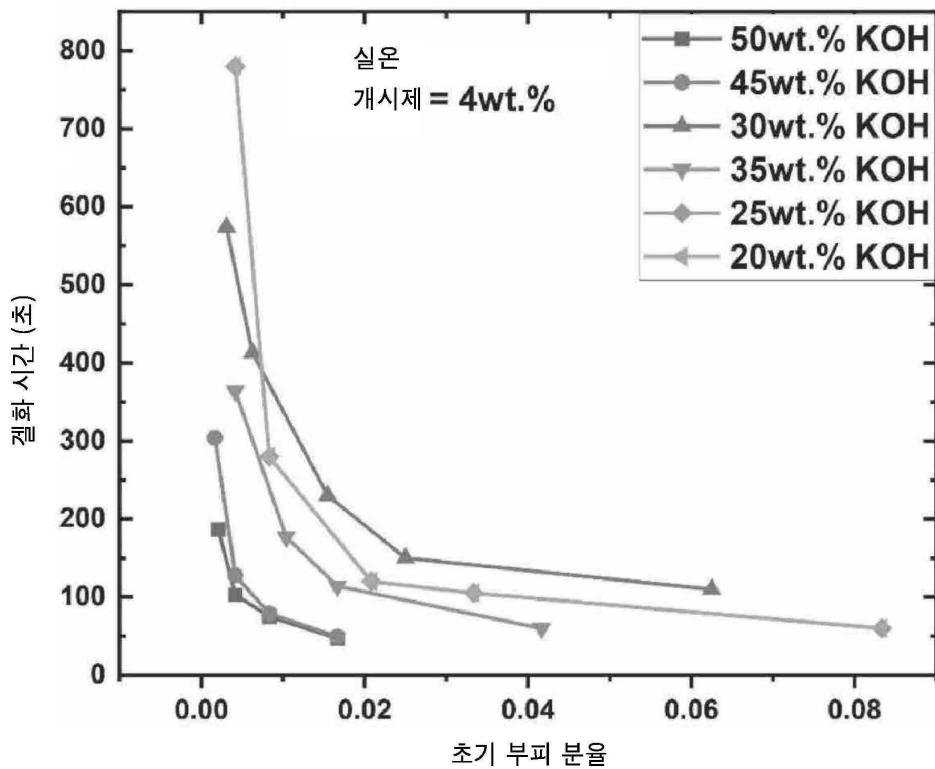




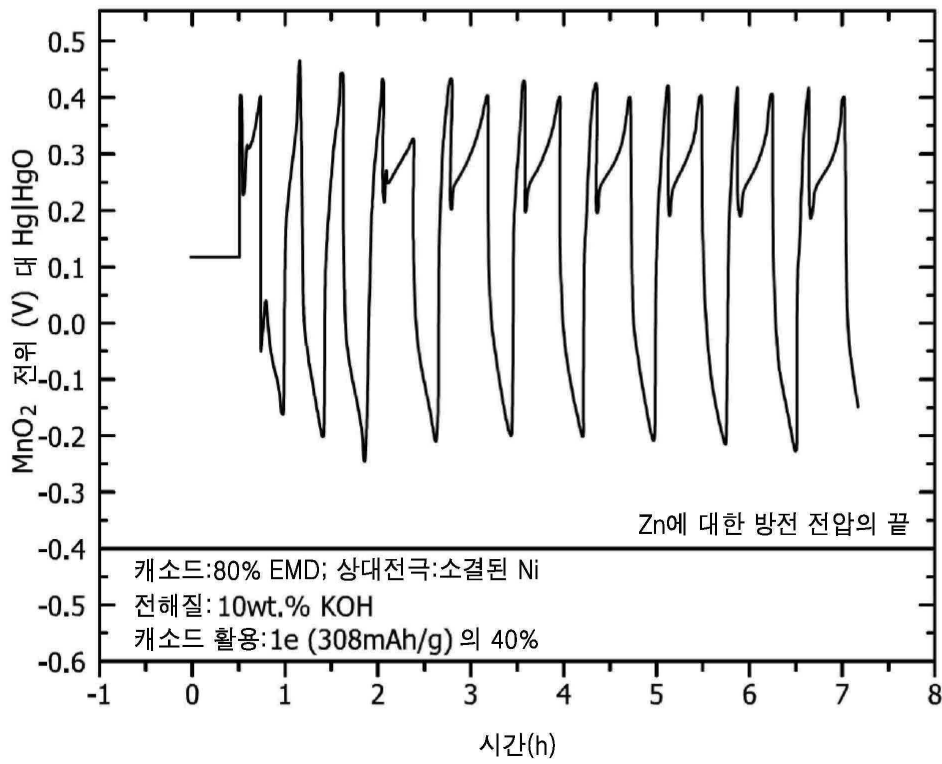
도면4



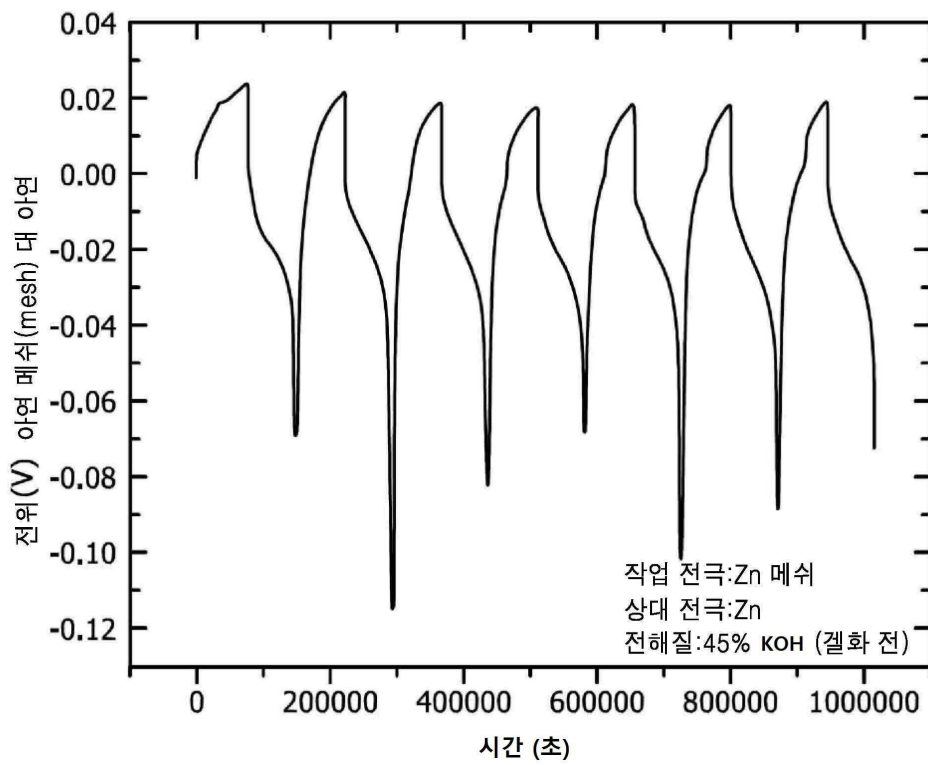
도면5



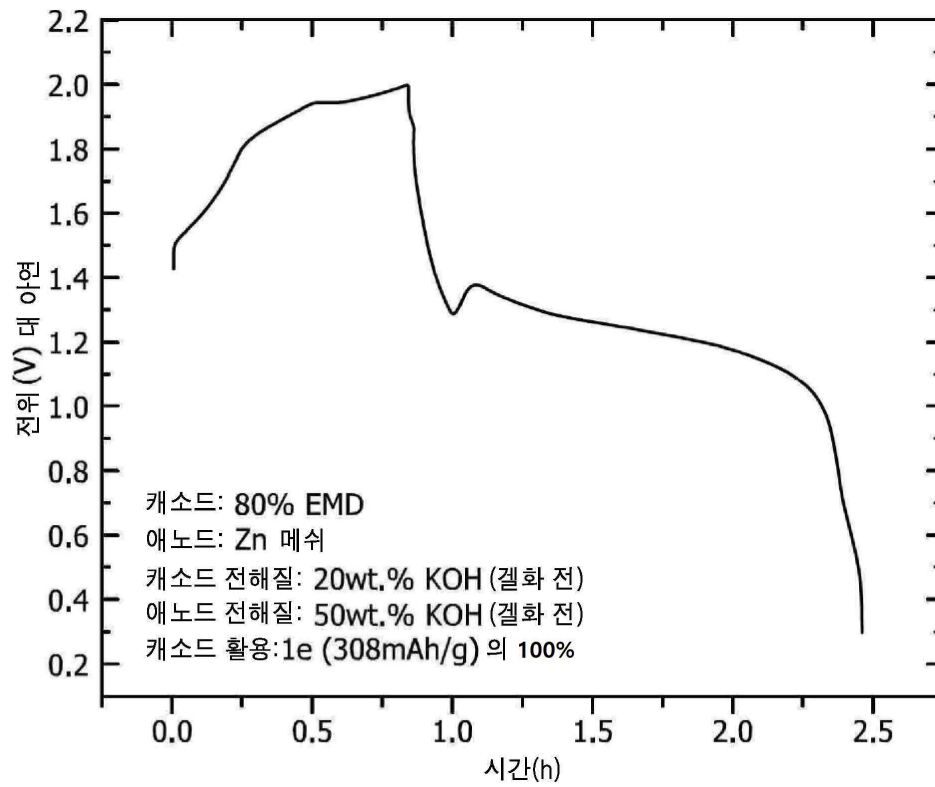
도면6



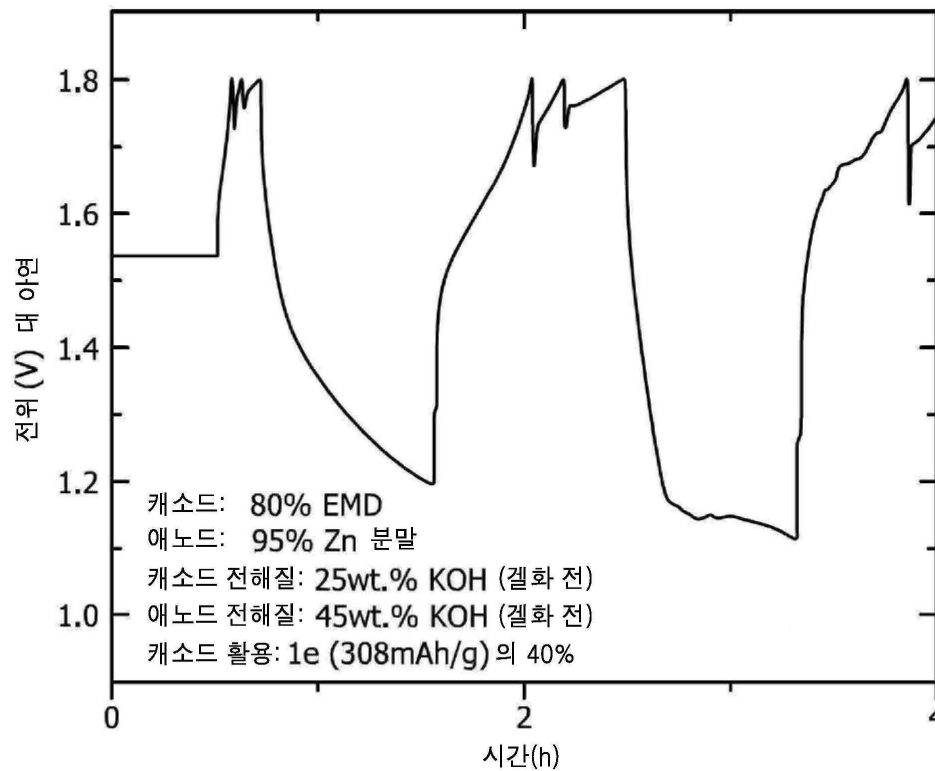
도면7



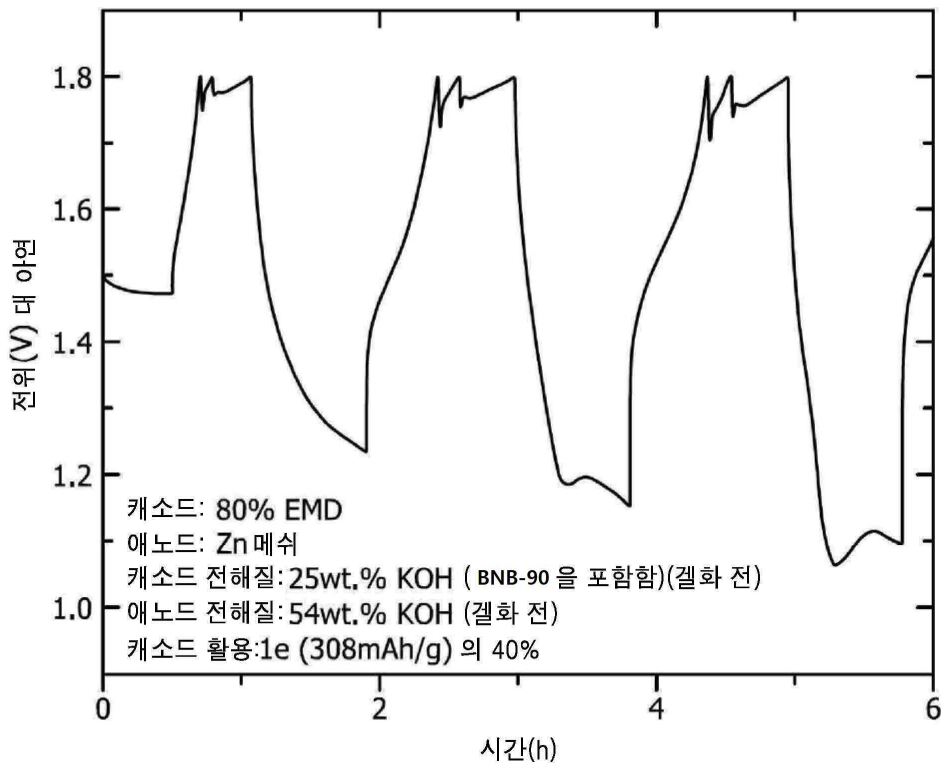
도면8



도면9



도면10



도면11

