(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월09일
(11) 등록번호 10-2656109
(24) 등록일자 2024년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 45/02 (2006.01) *H01M 4/50* (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 45/02 (2013.01)
H01M 4/502 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7001135
(22) 출원일자(국제) 2019년06월20일
심사청구일자 2022년05월26일
(85) 번역문제출일자 2021년01월13일
(65) 공개번호 10-2021-0024540
(43) 공개일자 2021년03월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/038190
(87) 국제공개번호 WO 2020/005700
국제공개일자 2020년01월02일
(30) 우선권주장
62/689,515 2018년06월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007519210 A
MATERIALS RESEARCH BULLETIN(2004.06.25)
CN102786093 A

(73) 특허권자
아이오닉 머터리얼스, 인코퍼레이션
미국 01801 매사추세츠 워번 커머스 웨이 10-엠
(72) 발명자
가브릴로프 알렉세이 비.
미국, 01801 매사추세츠, 워번 인우드 드라이브 4133
라이트너, 앤드류
미국, 01801 매사추세츠, 워번 커머스 웨이 10-엠
(74) 대리인
이재민, 장재호

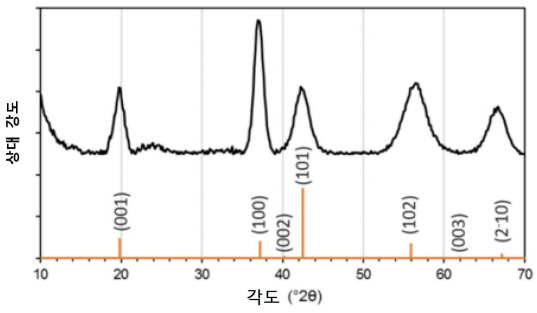
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **물질의 망간 산화물 조성물, 그것의 합성 및 용도**

(57) 요 약

본 발명은 새로운 합성 망간 산화물 재료, 새로운 망간 산화물 재료의 합성 및 전기화학 응용 분야에서 2차 전지 활성 캐소드 재료로서 새로운 합성 망간 산화물의 용도에 관한 것이다.

대 표 도 - 도4



(52) CPC특허분류
C01P 2002/20 (2013.01)
C01P 2002/30 (2013.01)
C01P 2002/72 (2013.01)
C01P 2002/76 (2013.01)
C01P 2002/77 (2013.01)
C01P 2004/03 (2013.01)
C01P 2004/20 (2013.01)
C01P 2004/62 (2013.01)
C01P 2004/64 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

2차 배터리의 캐소드 재료로서,

일반식 MnO_{2-x}을 갖는 재료를 포함하며,

x는 0 내지 0.35의 범위이며,

재료는 결정질이며,

재료는 다음 표에 따른 X-선 회절 패턴을 가지며,

2 Theta (+/-0.20)	상대강도	정규화된 강도
19.74	강함	49.8
36.93	매우 강함	100.0
40.16	약함	5.3
42.28	강함	50.4
56.43	강함	53.1
62.00	약함	1.4
66.68	중간	35.4

X-선 회절 패턴은 45 kV 및 40 mA에서 작동하는 Cu K-α 방사선으로 Panalytical Empyrean 회절계에서 수행되는 재료의 X-선 회절(PXRD) 분석을 사용하여 결정되며, 재료는 수초당 0.0090 단계의 속도로 0.141° 의 단계 크기로 10-70° 2Θ에서 스캔되는,

2차 배터리의 캐소드 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 재료는 $P\bar{3}m1$ 의 공간 그룹을 갖는,

2차 배터리의 캐소드 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 재료는 4.487 옹스트롬의 c-방향으로 망간 원자 사이의 거리를 갖는,

2차 배터리의 캐소드 재료.

청구항 4

망간 및 산소를 포함하는 결정질 재료를 제조하는 방법으로서,

상기 방법은 물의 부재 하에 고체 β-MnOOH를 오존 종, 라디칼 산소 종 및 상술한 종의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 성분과 접촉시키는 단계를 포함하며,

상기 접촉 단계 후의 상기 결정질 재료는 다음 표에 따른 X-선 회절 패턴을 가지며,

2 Theta (+/-0.20)	상대강도	정규화된 강도
19.74	강함	49.8
36.93	매우 강함	100.0
40.16	약함	5.3
42.28	강함	50.4
56.43	강함	53.1
62.00	약함	1.4
66.68	중간	35.4

X-선 회절 패턴은 45 kV 및 40 mA에서 작동하는 Cu K-α 방사선으로 Panalytical Empyrean 회절계에서 수행되는 재료의 X-선 회절(PXRD) 분석을 사용하여 결정되며, 재료는 수초당 0.0090 단계의 속도로 0.141° 의 단계 크기로 10-70° 2Θ에서 스캔되는,

결정질 재료를 제조하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 결정질 재료는 $P\bar{3}m1$ 의 공간 그룹을 갖는,

결정질 재료를 제조하는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 결정질 재료는 4.487 옹스트롬의 c-방향으로 망간 원자 사이의 거리를 갖는,

결정질 재료를 제조하는 방법.

청구항 7

2차 배터리의 캐소드 재료로서,

일반식 MnO_{2-x}로 정의되는 재료를 포함하며,

x는 0 내지 0.35의 범위이며,

상기 재료는 결정질이며,

상기 재료는 $P\bar{3}m1$ 의 공간 그룹을 갖는,

2차 배터리의 캐소드 재료.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 재료는 4.487 옹스트롬의 c-방향으로 망간 원자 사이의 거리를 갖는,

2차 배터리의 캐소드 재료.

청구항 9

망간 및 산소를 포함하는 결정질 재료를 제조하는 방법으로서,

상기 방법은 일반식 MnO_{2-x}를 갖는 결정질 재료를 형성하기 위해 물의 부재 하에서 고체 β-MnOOH를 오존 종, 라디칼 산소 종 및 상술한 종의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 성분과 접촉시키는 단계를 포함하며,

여기서 x는 0 내지 0.35의 범위에 있으며, 상기 결정질 재료는 $P\bar{3}m1$ 의 공간 그룹을 갖는,

결정질 재료를 제조하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 연방 후원 연구 또는 개발에 관한 진술

[0002] 적용 없음

[0003] 기술 분야

[0004] 본 발명은 새로운 합성 망간 산화물 재료 ι-MnO_2, 새로운 재료 ι-MnO_2의 합성 방법 및 전기 화학 응용에서 이차 전지 활성 캐소드 재료로서 새로운 합성 망간 산화물 ι-MnO_2의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0005] 일반식 MnO_{2-X}를 갖는 망간 산화물은 안료/착색제, 특수 합금을 생성하기 위한 성분, 촉매, 정수제 및 유기 합성 산화제를 포함하지만 이에 제한되지 않는 다양한 응용 분야를 갖는다. Li 및 Li-이온 배터리, 슈퍼 커패시터 및 알카라인(1차) 배터리와 같은 에너지 저장 응용 분야가 MnO_{2-X} 시장을 점점 지배했다.

[0006] 전통적인 알카라인 배터리는 일반적으로 캐소드에서의 활성 재료로서 전해 이산화 망간(EMD)을 사용한다. EMD 구조 또는 γ-MnO_2는 일반적으로 결정 격자에 상당한 양의 결함이 있는 람스델라이트(Ramsdellite)(R-MnO_2) 및 피롤루사이트(Pyrolusite)(β-MnO_2) 터널 MnO_2 상의 상호 성장으로 설명된다.

[0007] 배터리 방전 및 EMD의 감소 동안 양성자는 $MnOOH_x$ 고용체를 형성하는 터널 산화 망간 구조에 삽입되어 시작 산화 망간의 터널 구조를 보존한다. Mn(IV)에서 Mn(III)으로 전통적인 1-전자 환원을 위한 최종 제품은 δ-MNOOH이다. 이론적으로, 이 δ-MNOOH는 $Mn(OH)_2$로 더 환원될 수 있다. 그러나 실제로는 스피넬 하우스마나이트(Hausmannite)(Mn_3O_4) 및 헤태로라이트(Hetaerolite)($ZnMn_2O_4$)를 형성하는 용해-침전 메커니즘이 더 유리하다(참조: A. Kozawa, J.F. Yeager, JES, 1965, 959-963; D. Im, A. Manthiram, B. Coffey, JES 2003, A165159; D. Boden 외, JES1967, 415-417; Bode 외, JES 1997, 792-801; C. Mandoloni 외, JES, 1992, 954-59; M. R. Bailey, S. W. Donne, JES, 2012, A2010-15).

[0008] 터널 망간(III) 옥시 수산화물과 층상 망간(II) 수산화물의 구조적 차이는 전달되는 2 번째 전자가 방해 받는 이유일 수 있다. 충전 또는 산화 중에 원래의 터널 산화 망간 구조를 복원하는 것도 문제이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

과제의 해결 수단

[0009] 일 양태에서, 본 발명은 일반식 MnO_{2-x}를 갖는 재료를 포함하는 물질의 조성물을 특징으로 하며, x는 0 내지 0.35의 범위이고, 재료는 결정성이고, 재료는 다음 표에 따른 X선 회전 패턴을 갖는다.

2 Theta (+/-0.20)	상대 강도
19.74	강함
36.93	매우 강함
40.16	약함
42.28	강함
56.43	강함
62.00	약함
66.68	중간

[0010]

[0011] 본 발명의 이 양태의 실시예에서, 재료는 $P\bar{3}m1$ 의 공간 그룹을 갖는다.

[0012] 본 발명의 이 양태의 다른 실시예에서, 재료는 약 4.487 옹스트롬의 c-방향으로 망간 원자 사이의 거리를 갖는다.

[0013] 다른 양태에서, 본 발명은 망간 및 산소를 포함하는 결정질 재료를 제조하는 방법을 특징으로 하며, 이 방법은 물의 부재 하에 고체 β-MnOOH를 오존 종, 라디칼 산소 종 및 상술한 종의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 성분과 접촉시키는 단계를 포함하며, 접촉 단계 후의 상기 결정질 재료는 다음 표에 따른 X-선 패턴을 갖는다:

2 Theta (+/-0.20)	상대 강도
19.74	강함
36.93	매우 강함
40.16	약함
42.28	강함
56.43	강함
62.00	약함
66.68	중간

[0014]

[0015] 이 방법의 실시예에서, 결정질 재료는 $P\bar{3}m1$ 의 공간 그룹을 갖는다.

[0016] 방법의 다른 실시예에서, 결정질 재료는 약 4.487 옹스트롬의 c-방향으로 망간 원자 사이의 거리를 갖는다.

[0017] 다른 양태에서, 본 발명은 일반식 MnO_{2-x} 재료를 포함하는 물질의 조성물을 특징으로 하며, x는 0 내지 0.35의 범위이고, 재료는 결정성이고, 재료는 $P\bar{3}m1$ 의 공간 그룹을 갖는다.

[0018] 본 발명의 양태의 실시예에서, 재료는 약 4.487 옹스트롬의 c-방향으로 망간 원자 사이의 거리를 갖는다.

[0019] 다른 양태에서, 본 발명은 망간 및 산소를 포함하는 결정질 재료를 제조하는 방법을 특징으로 하며, 이 방법은 물의 부재 하에 고체 β-MnOOH 종을 오존 종, 라디칼 산소 종 및 상술한 종의 조합으로 구성되는 군에서 선택되는 성분과 접촉시키는 단계를 포함하며, 접촉 단계 후의 상기 결정질 재료는 일반식 MnO_{2-x}로 정의되며, x는 0 내지 0.35의 범위에 있으며, 결정질 재료는 $P\bar{3}m1$ 의 공간 그룹을 갖는다.

[0020] 이들 및 다른 양태, 특징, 장점 및 목적은 다음의 명세서, 청구 범위 및 첨부된 도면을 참조하여 당업자에 의해 추가로 이해되고 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0021] 첨부된 도면은 본 발명의 상세한 설명을 지원하고 예시적인 실시예를 참조한다. 첨부된 도면은 본 발명의 전체 범위를 제한하지 않는 것으로 간주된다.

도면에서:

도 1은 람스델라이트 및 피롤루사이트 이산화 망간 재료에 대한 결정 격자 구조를 도시한다.

도 2는 β-MnOOH 및 $Mn(OH)_2$ 구조와 비교한 합성 버네사이트(Birnessite) 구조를 도시한다.

도 3은 이상적인 원하는 구조와 β-MnOOH 및 $Mn(OH)_2$ 구조에 따른 합성 MnO_2 구조를 도시한다.

도 4는 이상적인 구조에 대한 예상 피크 위치와 비교하여 본 발명의 비 제한적인 실시예에 따른 새로운 합성 망간 산화물 재료 ι-MnO_2에 대한 X-선 회절 분석을 도시한다.

도 5는 본 발명의 비 제한적인 실시예에 따른 새로운 합성 망간 산화물 재료 ι-MnO_2의 주사 현미경 사진(SEM) 이미지를 도시한다.

도 6은 본 발명의 비 제한적인 실시예에 따른 새로운 합성 망간 산화물 ι-MnO_2를 포함하는 이차 전지 활성 캐소드 재료로 제조된 2032 코일 셀의 전압 프로파일을 도시한다.

도 7은 본 발명의 비 제한적인 실시예에 따른 새로운 합성 망간 산화물 ι-MnO_2를 포함하는 이차 전지 활성 캐소드 재료로 제조된 2032 코일 셀에 대한 MnO_2 특정 용량 vs 사이클 수를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] EMD 또는 γ-망간 산화물은 람스델라이트(1×2 채널) 및 피롤루사이트(1×1 채널) 상의 상호 성장이다. 도 1은 람스델라이트 및 피롤루사이트 상 모두의 결정 격자 구조를 도시한다. 각각의 채널은 원자를 공유하는 모서리에 의해 형성된다. 다른 결정 구조는 전기 화학적 환원 동안 양성자 삽입을 겪을 때 다르게 반응한다. 람스델라이트 상은 그로우타이트(Groutite)로 환원되고, 피롤루사이트 상은 망가나이트(Manganite)로 환원된다. 터널 MnOOH를 Mn(II)로 추가로 환원시키면 완전히 다른 층상 결정 구조를 갖는 피로크로아이트(Pyrochroite)를 형성한다. 그로우타이트 또는 망가나이트 터널 상의 구조적 재배열은 의미 있는 전압에서 Mn(II)로의 방전을 방지하는 에너지 배리어를 부과할 수 있다. 층상 구조인 피로크로아이트에서 원래 터널 재료를 재 형성하는 것도 문제가 되며 이는 사이클링성에 부정적인 영향을 준다.

[0023] 하우스마나이트와 같은 안정한(비활성) 상의 후속 침전과 함께 Mn(III) 종의 용해가 더유리해 보이므로 터널 MnC 방전을 Mn 당 1.33 전자로 제한한다(A. Kozawa, J.F. Yeager, JES, 1965, 959-963; D. Im, A. Manthiram, B. Coffey, JES 2003, A1651-59; D. Boden 외, JES1967, 415-417; Bode 외, JES 1997, 792- 801; C. Mandoloni 외, JES, 1992, 954-59; M. R. Bailey, S. W. Donne, JES, 2012, A2010-15). 합성 버네사이트와 같은 층상 망간 산화물도 배터리 응용 분야에 대해 연구되었다. 도 2는 합성 버네사이트 구조가 수산화 망간과 실질적으로 다르며, 특히 d-간격, 대칭, 층간 종의 존재 및 수화에서 현저하게 다르다는 것을 도시한다. 버네사이트 환원은 일반적으로 2 가지 단계로 이루어지며, 2 번째 전자는 실제 응용 분야에 비해 너무 낮은 전압(예를 들어, 0.8V)으로 전달된다. 합성 버네사이트는 Zn/MnO_2 셀에서 방전 시 β-MnOOH 및 $Mn(OH)_2$를 형성하지 않는다. 합성 버네사이트는 또한 터널 구조 및 스피넬과 같은 방전 시 더 안정한 상을 형성하는 경향이 있다(Manthiram, J. Electrochem. Soc. 149 (4) A483, 2002; Swinkels, J. Electrochem. Soc. 144 (9) 2949, 1997; Yadav/Banerjee Nature Communications 2017, 8 14424).

[0024] 본 발명의 일 양태에서, 망간(II) 수산화물에 대해 등 구조적인 층상 망간(IV) 산화물은 2 번째 전자 전달을 촉진하고 재충전성을 촉진하기 위해 바람직하다. 원하는 층상 망간(IV) 산화물에 대한 공간 그룹 설명은 $P\bar{3}m1$ 공간 그룹(#164 인터내셔널 쇼트 심볼(international short symbol))이 있는 삼각 결정 시스템(trigonal crystal system)(bravais 격자)이다. 도 3은 β-MnOOH 및 망간 수산화물 모두에 대해 등 구조인 이상적인 원하는 합성 층상 망간(IV) 산화물과 비교하여 도 2로부터의 β-MnOOH 및 망간 수산화물을 도시한다. 합성 층간 망간(IV) 산화물 및 β-MnOOH 및 망간 수산화물의 유사한 구조는 망간(III) 및 망간(II) 산화물로부터 망간(IV)으

로의 산화를 허용한다.

[0025] 전통적으로, 망간 산화물은 Mn(II) 염의 산화 또는 과망간산 염의 분해에 의해 합성된다. 그러나 이러한 경로는 열역학적으로 더 안정한 터널 또는 버네사이트 구조로만 이어진다. 산소에 의한 망간 수산화물의 자발적 산화 및 가용성 산화제에 의한 β-MnOOH 산화 시도는 망가노사이트(Manganosite), 빅스비아이트(Bixbyite), 하우스마나이트, 버네사이트가 형성되거나 구조 또는 산화 상태에 변화가 없다. 이상적인 층상 망간(IV) 산화물 구조를 합성하는 방법은 종래 기술에서 이용 가능하지 않다.

[0026] 실시예 1:

[0027] β-MnOOH의 산화는 표 1에 설명된 방법에 따라 여러 방법으로 수행되었다. 용해된 산화제와 관찰된 결과는 표 1에서 또한 설명된다.

[0028]

	접근법	결과
A	500 mL 물에 용해된 1 mmol $KMnO_4$ 또는 $NaMnO_4$를 3 mmol β-MnOOH와 혼합하여 1시간 동안 현탁액을 생성	버네사이트+ 하우스마나이트
B	500 mL 물에 용해된 1 mmol $KMnO_4$ 또는 $NaMnO_4$를 3 mmol β-MnOOH와 혼합하여 1시간 동안 현탁액을 생성. pH를 1시간 동안 10으로 상승	버네사이트+ 하우스마나이트
C	1시간 동안 500 mL 물에서 1 mmol β-MnOOH의 현탁액과 30% H_2O_2 2 mmol을 혼합	반응 없음
D	500 mL 물에서 1 mmol β-MnOOH의 현탁액과 30% H_2O_2 2 mmol을 혼합. pH를 1시간 동안 10으로 상승	반응 없음
E	500 mL 물에 용해된 1 mmol $K_2S_2O_8$ 또는 $Na_2S_2O_8$ 또는 $(NH_4)_2S_2O_8$을 1 mmol β-MnOOH와 혼합하여 1시간 동안 현탁액을 생성	하우스마나이트
F	500 mL 물에 용해된 1 mmol $K_2S_2O_8$ 또는 $Na_2S_2O_8$ 또는 $(NH_4)_2S_2O_8$을 1 mmol β-MnOOH와 혼합하여 1시간 동안 현탁액을 생성. pH를 1시간 동안 10으로 상승	하우스마나이트
G	500 mL 물에서 1 mmol β-MnOOH와 1 mmol 10% NaClO를 혼합하여 1시간 동안 현탁액을 생성	하우스마나이트
H	500 mL 물에서 1 mmol β-MnOOH와 1 mmol 10% $LiClO_4$를 혼합하여 1시간 동안 현탁액을 생성	하우스마나이트
I	1 mmol DDQ(2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논) 또는 클로라닐 또는 500 mL DCM(디클로로메탄)에서 오존 또는 NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 또는 아세토니트릴 또는 DMF(디메틸포름아미드)를 2 mmol β-MnOOH와 혼합하여 1시간 동안 현탁액을 생성	반응 없음
J	1 mmol DDQ 또는 클로라닐 또는 500 mL DCM에서 오존 또는 NMP 또는 아세토니트릴 또는 DMF를 2 mmol β-MnOOH와 1시간 동안 환류 조건에서 혼합	반응 없음
K	500 mL 물에서 그리고 2 mmol O3의 거품에서 1 mmol β-MnOOH의 현탁액과 1 mmol 30% HClO4를 혼합	엔소타이트(Nsutite)[Faber 외]

[0029] 실시예 2:

[0030] 새로운 합성 망간 산화 재료 ι-MnO_2는 무수 고체 β-MnOOH 분말을 건조 오존/산소 가스 혼합물로 산화시켜 합성했다. β-MnOOH 1 그램 당 10% 오존 가스 5 그램이 첨가되었다. 반응은 25℃ 및 1 기압에서 수행된다. 2 몰 당량의 오존을 반응 용기에 통과시킨 후 분말의 색상이 금속성 갈색(metallic brown)에서 칙칙한 회색(dull gray)으로 변했다.

[0031] 오존 산화 메커니즘은 직접적인 상호 작용을 포함하거나 라디칼 산소 중간체를 통해 진행될 수 있다. 후자의 경우, 라디칼 산소 종을 포함하거나 생성하는 다른 가스를 오존 대신 사용할 수 있다(산소 플라즈마, -OH, 기체

과산화물 종 등).

[0032] Mn(III)에서 Mn(IV)로의 산화는 황산 철로 적정하여 확인되었으며, 이는 4.0 평균 산화 상태를 나타낸다. 적정은 [Katz,. (J, Nye, W. F., & Clarke, R. C. (1956). Available Oxygen in Manganese Dioxide. Analytical Chemistry, 28(4), 507-508. https://doi.org/10.1021/ac50161a028)]에 설명된 방법에 따라 수행된다. 이 방법은 본 명세서에 전체가 참조로서 포함된다.

[0033] 새로운 합성 망간 산화물 분말 ι-MnO_2의 분말 X-선 회절(PXRD) 분석은 45 kV 및 40 mA에서 작동하는 Cu K-a 방사선이 있는 Panalytical Empyrean 회절계에서 수행되었다. 샘플은 초당 0.0090 단계의 속도로 0.141° 의 단계 크기로 10-70° 2Θ에서 스캔 되었다.

[0034] 도 4는 이론적 XRD 수직선으로 나타낸 바와 같이 원하는 이상적인 층상 구조에 대한 예상 피크 위치와 비교한 새로운 합성 망간 산화물 재료 ι-MnO_2에 대한 X-선 회절(XRD) 패턴을 도시한다.

[0035] 새로운 합성 망간 산화물 재료 ι-MnO_2에 대한 도 4에 도시된 XRD 패턴은 α-MnO_2(크립토멜레인(Cryptomelane)), β-MnO_2(피롤루사이트), R-MnO_2(람스델라이트), ɣ-MnO_2(EMD), ε-MnO_2(Ahktenskite), δ-MnO_2(버네사이트/부세라이트(Buserite)) 또는 λ-MnO_2(스피넬)에 대한 XRD 패턴과 적합하지 않는다.

[0036] 새로운 합성 망간 산화물 재료 ι-MnO_2에 대한 도 4에 도시된 XRD 패턴은 망간 수산화물 $P\bar{3}m1$의 공간 그룹(#164 인터내셔널 쇼트 심볼)에 등 구조적인 원하는 이상적인 층상 구조에 대해 시뮬레이션된 이론적인 XRD 라인에 매우 적합함을 보여준다. 이상적인 층상 MnO_2 결정 구조에 대한 이론적인 XRD 라인은 TiS_2에 대한 cif 파일을 시작점으로 사용하여 VESTA에서 생성되었다. TiS_2는 $Mn(OH)_2$와 유사한 원자의 화학양론을 갖는 2D 층상 구조를 가지며, 층간 종이 없으며 $Mn(OH)_2$와 동일한 공간 그룹을 차지하기 때문에 TiS_2가 사용되었다. 첫째, Ti에 대한 전자 밀도를 Mn의 전자 밀도로 변경하고 S에 대한 전자 밀도를 O으로 변경하도록 구조 파라미터를 변경했다. 다음으로, 4+ 산화 상태에서 망간을 반영하도록 결합 거리를 변경했다. 다른 MnO_2 조성물과 관련하여 Mn^{4+}에 대한 평균 결합 길이는 1.95 Å 이다. 구조가 완성된 후 분말 패턴을 시뮬레이션하고 도 4에 도시된다.

[0037] 새로운 합성 망간 산화물 ι-MnO_2 구조에 대한 XRD 패턴과 이상적인 층상 MnO_2 결정 구조의 이론적인 수직 XRD 라인 사이의 탁월한 적합성은 새로운 합성 ι-MnO_2가 층상 β-MnOOH 및 $Mn(OH)_2$의 시작 구조와 동일한 공간 그룹과 원자 연결성을 가지고 있음을 확인한다. 망간 양이온의 전하를 3+에서 4+로 변경하면 동일한 결합 구조 및 대칭을 유지하면서 결합 거리가 감소한다. 도 4는 주요 PXRD 2 Theta 피크가 37도에서 발견되고 다른 피크가 20, 42, 56 및 67도에서 발견됨을 도시한다. 공간 그룹(인터내셔널 쇼트 심볼)은 $P\bar{3}m1$이며, 번호 164이다. 다음 표는 다음과 같이 상대적인 그리고 정규화된 강도 모두를 포함하는 도 4의 데이터를 도시한다.

2 Theta (+/-0.20)	상대 강도	정규화된 강도
19.74	강함	49.8
36.93	매우 강함	100.0
40.16	약함	5.3
42.28	강함	50.4
56.43	강함	53.1
62.00	약함	1.4
66.68	중간	35.4

[0038]

[0039] 구조의 차원은 결정학적 슈퍼 셀 내의 결합 연결성에 의해 정의될 수 있다. 3D 구조의 경우, 이온, 공유 및 금속 결합과 같은 강한 화학 결합이 3 차원 모두에서 원자 사이에 형성되는 반면 Van der Waals 힘 및 수소 결합과 같은 약한 화학 결합은 슈퍼 셀의 원자 연결에 기여하지 않는다. 2D 구조의 경우, 강한 화학 결합이 2 차원

에서 원자 사이에 형성되는 반면 약한 화학 결합은 슈퍼 셀의 나머지 차원의 원자 연결에 기여한다. 1D 구조의 경우, 하나의 차원을 따라 원자 사이에 강한 화학 결합이 형성되는 반면 약한 화학 결합은 슈퍼 셀의 나머지 2개의 차원에서 원자 연결에 기여한다. 3D, 2D 및 1D 구조의 좋은 예는 각각 다이아몬드, 그래핀 및 폴리 아세틸렌이다.

[0040] 새로운 합성 망간 산화물 재료 ι-MnO_2는 2차원(결정 유닛 셀의 a 및 b 축)으로 연결된 강한 Mn-O 결합으로 구성된다. 3차원 (c 축)은 Van der Waals 상호 작용에 의해서만 함께 유지된다. 새로운 합성 망간 산화물 재료 ι-MnO_2의 층 사이에는 물 분자 또는 이온과 같은 중간층 종이 없다. 새로운 합성 망간 재료 ι-MnO_2의 층은 정렬된다. 그들은 피로크로아이트와 같은 방식으로 대칭으로 쌓인다. 대조적으로, 버네사이트의 층은 서로 엇갈리게 되어 다른 공간 그룹에 반영되며 버네사이트는 일반적으로 물 분자와 이온을 포함하지만 이에 제한되지 않는 중간층 종을 갖는다.

[0041] 도 5의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는 새로운 합성 망간 산화물 재료 ι-MnO_2의 형태를 설명한다. 새로운 합성 망간 산화물 재료 ι-MnO_2 재료는 시트와 같은 형태를 갖는다. 시트의 두께는 약 10-50 나노미터이고 길이와 너비는 50 내지 600 나노미터이다. 시트는 PXRD와 이상적인 결정 구조로 확증되는 에지 사이의 각도가 120° 인 육각형 패턴을 채택한다.

[0042] 실시예 3:

[0043] 새로운 합성 ι-망간 산화물 재료 ι-MnO_2로 만든 캐소드는 분말 애노드와 0.1M 황산 망간을 포함하는 2M 황산 아연 수용액에 담근 상업용 NKK 분리기를 사용하여 표준 2032 코인 셀에서 평가되었다.

[0044] 코인 셀에 대한 캐소드 및 애노드는 NMP 용매와 PVDF 바인더를 사용하여 슬러리 주조되었다. 전자 전도성을 위해 적절한 양의 탄소가 첨가되었다.

[0045] 도 6은 부드러운 전압 프로파일을 나타내고 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 새로운 합성 망간 산화물 재료 ι-MnO_2로 만든 이차 전지 활성 캐소드 재료를 포함하는 코인 셀에 대해 150 사이클 동안 안정적인 충방전을 확인한다.

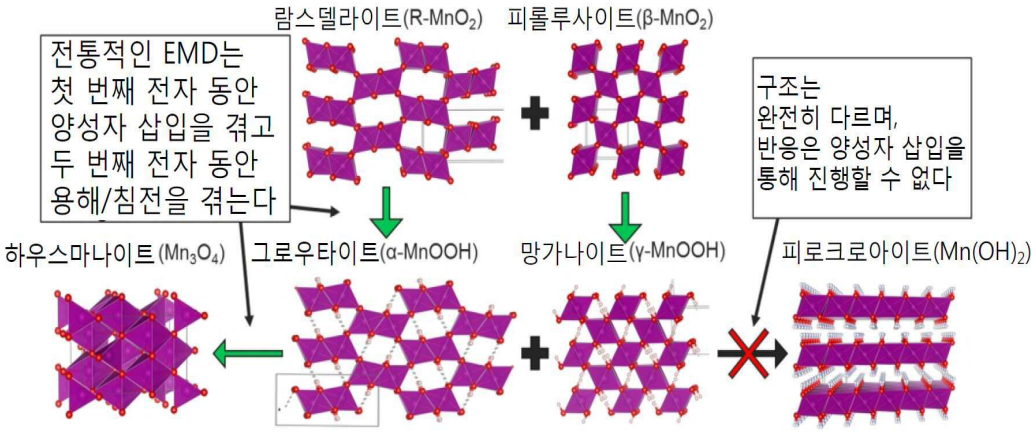
[0046] 본 발명이 특정 바람직한 실시예에 따라 본 명세서에서 상세하게 설명되었지만, 그 안의 수정 및 변경은 본 발명의 사상을 벗어나지 않고 당업자에 의해 영향을 받을 수 있다. 따라서, 본 명세서에 도시된 실시예를 설명하는 세부 사항 및 수단이 아닌 첨부된 청구 범위에 의해서만 제한되는 것이 의도이다.

[0047] 본 발명의 개념에서 벗어나지 않고 조성물, 물품, 장치, 시스템 및 방법에 대해 변형 및 수정이 이루어질 수 있음을 이해해야 하며, 추가로 이러한 개념은 이들 청구 범위가 그들의 언어에 의해 달리 명시되지 않는 한 다음의 청구 범위에 의해 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0048] 본 발명의 다양한 추가 실시예는 그 정신 및 본질적인 특성에서 벗어나지 않고 가능하다. 여기에서 논의된 실시예는 제한적이지 않고 모든 양태에서만 예시적인 것으로 간주되어야 한다. 다음의 청구 범위는 전술한 설명보다는 본 발명의 범위를 나타낸다.

도면

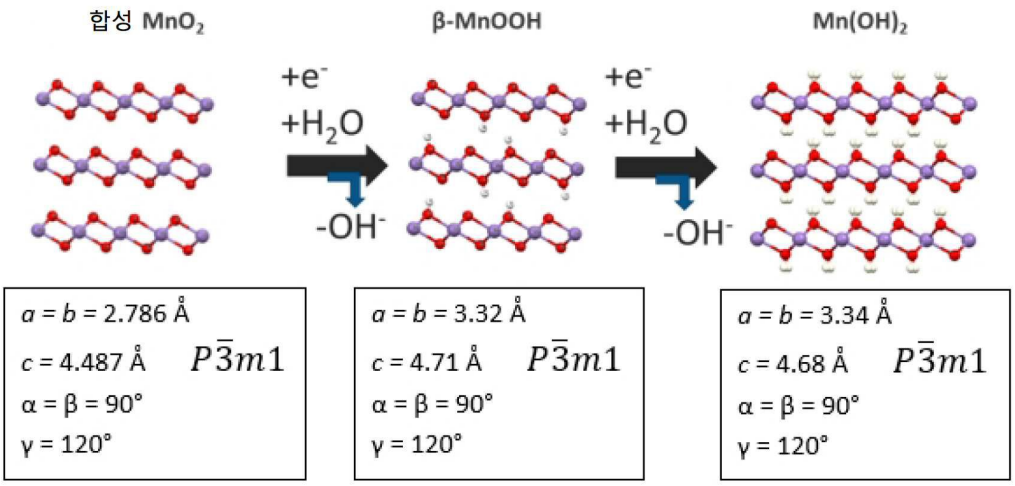
도면1



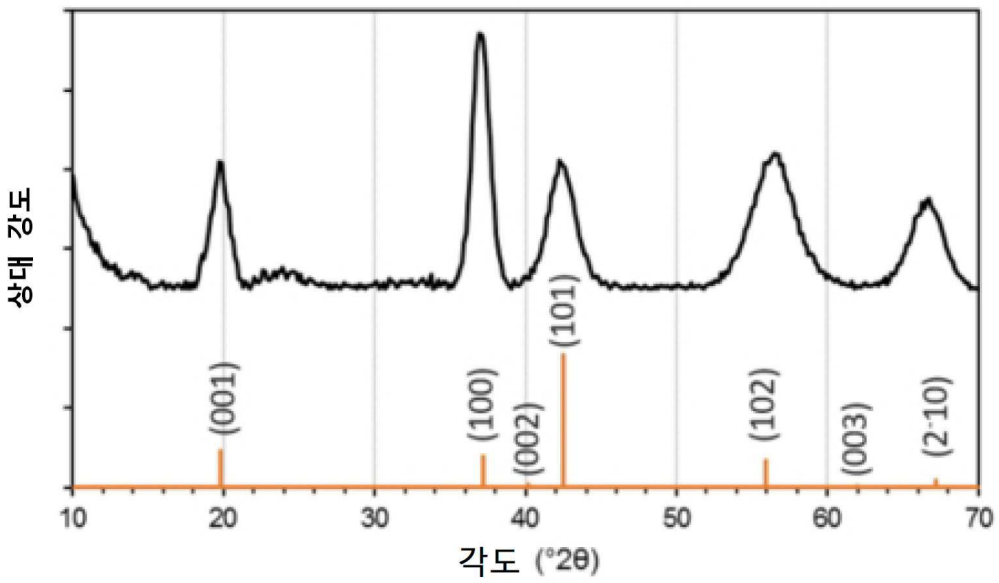
도면2

a = 5.174 Å b = 2.85 Å c = 7.336 Å α = γ = 90° β = 100.76°	$C2/m$	
		$a = b$ = 3.32 Å c = 4.71 Å α = β = 90° γ = 120°
		$a = b$ = 3.34 Å c = 4.68 Å α = β = 90° γ = 120°

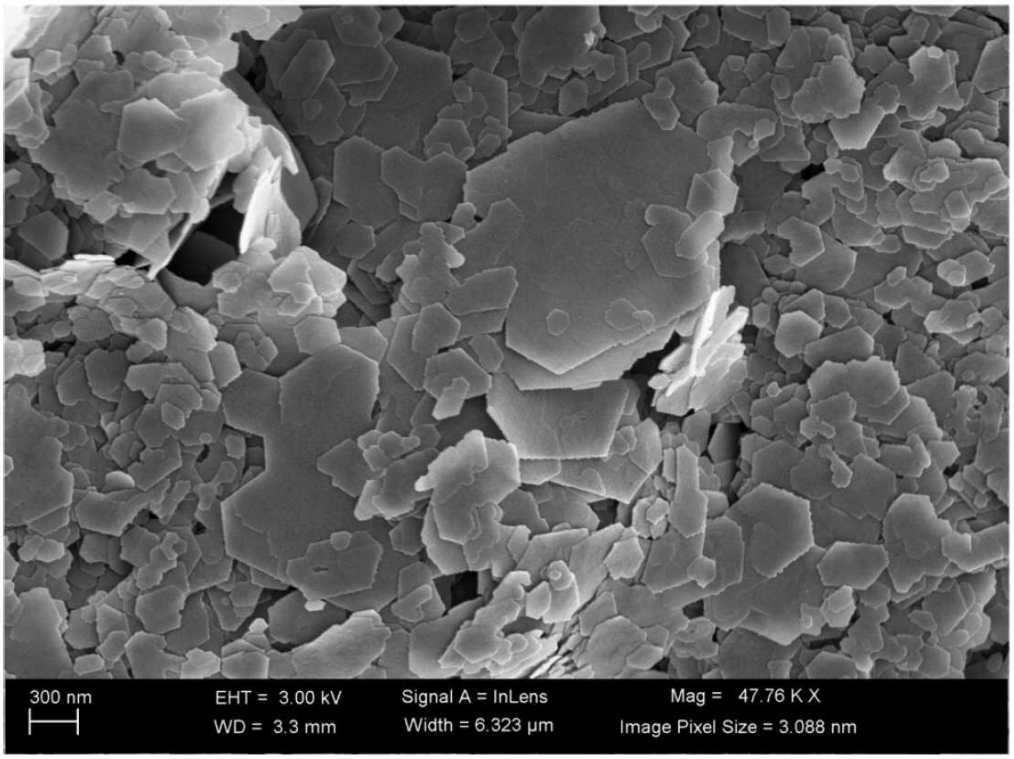
도면3


합성 MnO_2
β-MnOOH
$Mn(OH)_2$
$+e^-$
$+H_2O$
$-OH^-$
$+e^-$
$+H_2O$
$-OH^-$
a = b = 2.786 Å
c = 4.487 Å
α = β = 90°
γ = 120°
$P\bar{3}m1$
a = b = 3.32 Å
c = 4.71 Å
α = β = 90°
γ = 120°
$P\bar{3}m1$
a = b = 3.34 Å
c = 4.68 Å
α = β = 90°
γ = 120°
$P\bar{3}m1$

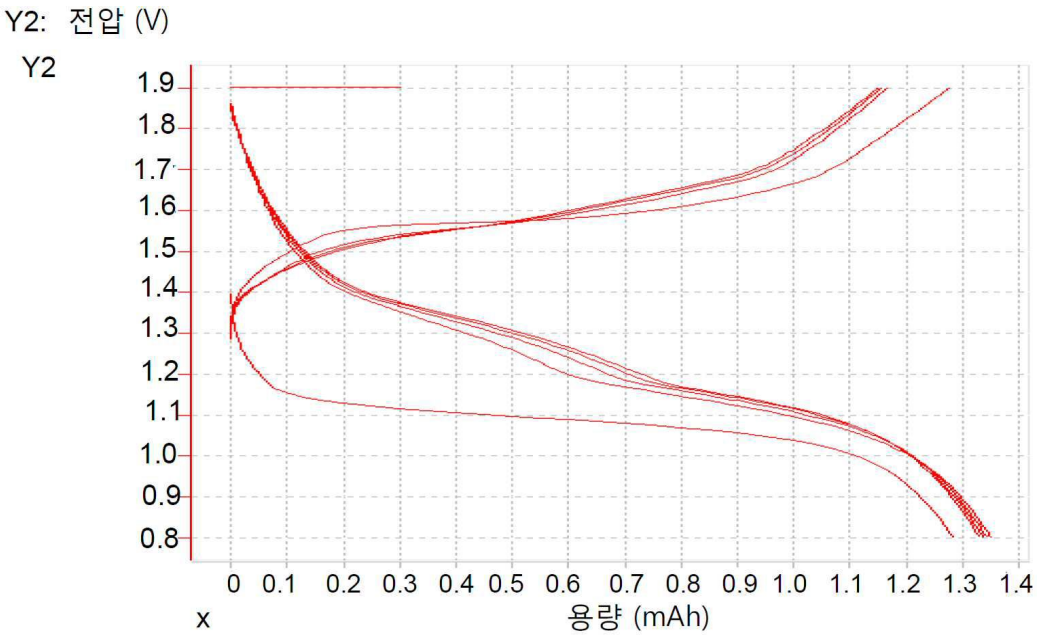
도면4


상대 강도
(001)
(100)
(002)
(101)
(102)
(003)
(2-10)
10
20
30
40
50
60
70
각도 (°2θ)

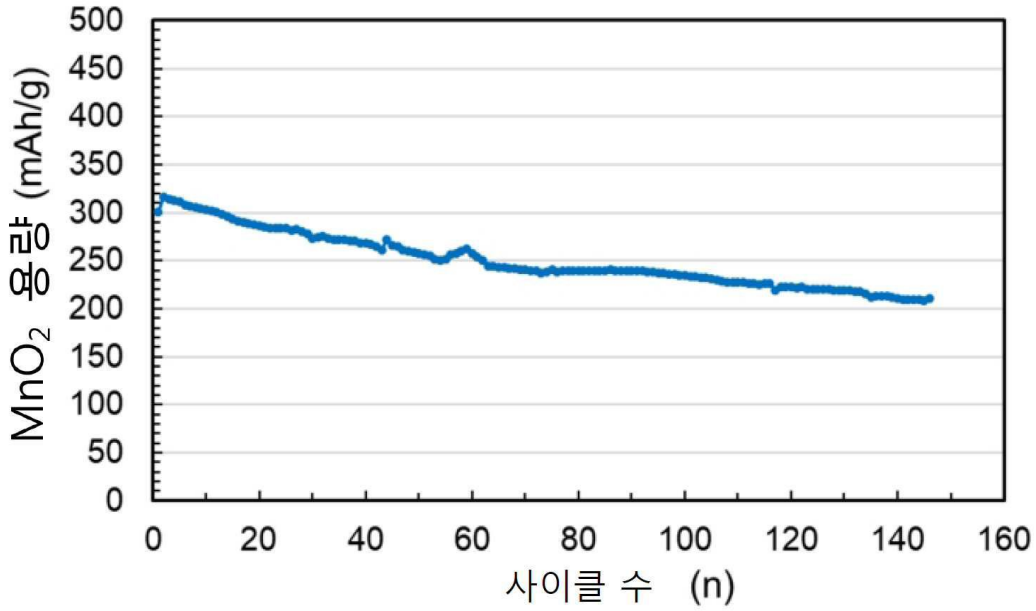
도면5


300 nm
EHT = 3.00 kV
WD = 3.3 mm
Signal A = InLens
Width = 6.323 µm
Mag = 47.76 K X
Image Pixel Size = 3.088 nm

도면6


Y2: 전압 (V)
Y2
1.9
1.8
1.7
1.6
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 1.1 1.2 1.3 1.4
x
용량 (mAh)

도면7


500
450
400
350
300
250
200
150
100
50
0
MnO_2 용량 (mAh/g)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
사이클 수 (n)