



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0073751
(43) 공개일자 2022년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C23C 16/30 (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) C23C 16/455 (2006.01)
H01M 10/30 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
H01M 4/24 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C23C 16/308 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7010659
(22) 출원일자(국제) 2022년09월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년03월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2020/049142
(87) 국제공개번호 WO 2021/080694
국제공개일자 2021년04월29일
(30) 우선권주장
62/895,455 2019년09월03일 미국(US)

(71) 출원인
조지아 테크 리서치 코퍼레이션
미국 30318 조지아, 애틀랜타, 델니 스트리트 엔
더블유 926
(72) 발명자
리우, 니안
미국 30318 조지아 애틀랜타 델니 스트리트 엔더
블유 926 조지아 테크 리서치 코퍼레이션 (내)
우, 유통
미국 30318 조지아 애틀랜타 델니 스트리트 엔더
블유 926 조지아 테크 리서치 코퍼레이션 (내)
장, 야민
미국 30318 조지아 애틀랜타 델니 스트리트 엔더
블유 926 조지아 테크 리서치 코퍼레이션 (내)
(74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 57 항

(54) 발명의 명칭 딥 재충전 가능한 배터리 시스템 및 방법

(57) 요약

본 발명은 코어/셀 나노스케일 구조가 가용성 중간체 또는 절연 방전 생성물을 포함하는 종래의 배터리 물질의 본질적인 한계를 극복하는 딥 재충전 가능한 애노드를 제공하는 딥 재충전 가능한 배터리 시스템 및 방법에 관한 것이다. 딥 재충전 가능한 배터리 시스템 및 방법은 패시베이션 및 용해의 딜레마를 동시에 극복한다. 이온-체질 개념은 더 큰 아연산염 이온을 제한하고 더 작은 하이드록사이드 이온이 투과시키는 Zn 애노드에 적용되며, 이는 ZnO 용해 및 전극 형태 변화를 제한/방지할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C23C 16/405 (2013.01)

C23C 16/45555 (2013.01)

H01M 10/30 (2013.01)

H01M 12/06 (2013.01)

H01M 4/244 (2013.01)

H01M 4/48 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 4/628 (2013.01)

H01M 2300/0014 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

코어 물질을 포함하는 애노드 코어 요소로서, 상기 코어 물질이 코어 물질 패시베이션 인터페이스 크기, 코어 물질 고유 용해 속도 및 코어 물질 수소 발생 반응(HER) 속도를 갖는, 애노드 코어 요소; 및

코어/셀 구조를 형성하는 애노드 코어 요소의 외부 표면 상의 등각 셀 코팅을 포함하는 전극으로서,

여기서 애노드 코어 요소가 코어 물질 패시베이션 인터페이스 크기보다 작은 피처 크기를 포함하고;

코어/셀 구조로부터 코어 물질의 용해 속도가 코어 물질 고유 용해 속도보다 낮고;

셀의 HER 속도가 코어 물질 HER 속도보다 낮은, 전극.

청구항 2

제1항에 있어서, 전극이 딥 재충전 가능한(deeply rechargeable) 전극.

청구항 3

제1항에 있어서, 전극이 50% 초과 방전 깊이(DOD)를 갖는 전극.

청구항 4

제1항에 있어서, 코어 물질이 금속, 금속 산화물, 금속 황화물 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택되는 전극.

청구항 5

제1항에 있어서, 코어 물질이 Zn, Li, Na, Mg, Ca, ZnO, Li₂O, Na₂O, MgO, CaO, ZnS, Li₂S, Na₂S, MgS, CaS 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택되는 전극.

청구항 6

제1항에 있어서, 등각 셀 코팅이 서멧을 포함하는 전극.

청구항 7

제1항에 있어서, 등각 셀 코팅이 탄소를 포함하는 전극.

청구항 8

제1항에 있어서, 코어/셀 구조가 코어 물질의 비방전 용량의 이론적 한계의 적어도 70%의 비방전 용량을 갖는 전극.

청구항 9

제1항에 있어서, 전극이 약 93.5% 초과 쿨롱 효율을 갖는 전극.

청구항 10

제1항에 있어서, 애노드 코어/셀 구조가 증착 사이클링 시리즈에 걸쳐 등각 셀 코팅 층의 증착 기술에 의해 형성되고;

여기서 증착 사이클링 시리즈 이전의 애노드 코어 요소의 형태가 증착 사이클링 시리즈 이후의 코어/셀 구조의 형태와 실질적으로 동일한 전극.

청구항 11

제1항에 있어서, 애노드 코어/셀 구조가 원자 층 증착(ALD) 사이클링 시리즈에 걸쳐 등각 셀 코팅 층의 ALD 기

술에 의해 형성되고;

여기서 ALD 사이클링 시리즈 이전의 애노드 코어 요소의 형태가 ALD 사이클링 시리즈 이후의 코어/셸 구조의 형태와 실질적으로 동일한 전극.

청구항 12

제1항에 있어서,

애노드 코어 요소가 나노로드 구조이고;

코어 물질이 ZnO를 포함하고;

등각 셸 코팅이 TiN_xO_y 를 포함하는 전극.

청구항 13

제12항에 있어서, 피처 크기가 나노로드 구조의 직경이고;

여기서 직경이 약 2 μm 미만인 전극.

청구항 14

제13항에 있어서, 직경이 약 500 nm 미만인 전극.

청구항 15

제12항에 있어서, 등각 셸 코팅이 10 nm 미만의 두께를 갖는 전극.

청구항 16

제15항에 있어서, 등각 셸 코팅이 약 6 nm의 두께를 갖는 전극.

청구항 17

제12항에 있어서, 코어/셸 구조가 500 mAh/g 초과인 비방전 용량을 갖는 전극.

청구항 18

제1항에 있어서,

애노드 코어 요소가 나노입자이고;

코어 물질이 ZnO를 포함하고;

등각 셸 코팅이 탄소를 포함하는 전극.

청구항 19

제18항에 있어서, 등각 셸 코팅이 비정질, 미세다공성 및 전도성 탄소를 포함하는 전극.

청구항 20

제19항에 있어서, 코어/셸 구조의 어셈블리가 Zn-pome 마이크로스피어(석류-유사 나노다공성 탄소 코팅된 ZnO 클러스터)를 형성하는 전극.

청구항 21

제20항에 있어서, 각각의 Zn-pome 마이크로스피어가 약 6 μm 의 직경을 갖는 전극.

청구항 22

제20항에 있어서, 각각의 Zn-pome 마이크로스피어가 약 10^5 개의 코어/셸 구조를 포함하는 전극.

청구항 23

제18항에 있어서, 피처 크기가 나노입자의 직경이고;
여기서 직경이 약 2 μm 미만인 전극.

청구항 24

제23항에 있어서, 직경이 약 100 nm 미만인 전극.

청구항 25

제18항에 있어서, 등각 셀 코팅이 약 15 nm 미만의 두께를 갖는 전극.

청구항 26

제18항에 있어서, 등각 셀 코팅이 약 10 nm의 두께를 갖는 전극.

청구항 27

제20항에 있어서, Zn-pome 마이크로스피어가 400 mAh/g 초과와 비방전 용량을 갖는 전극.

청구항 28

제1항에 있어서,
애노드 코어 요소가 나노입자이고;
코어 물질이 ZnO를 포함하고;
등각 셀 코팅이 탄소를 포함하는 전극.

청구항 29

제28항에 있어서, 등각 셀 코팅이 이온-체질 탄소 셀을 포함하는 전극.

청구항 30

제28항에 있어서, 피처 크기가 나노입자의 직경이고;
여기서 직경이 2 μm 미만인 전극.

청구항 31

제30항에 있어서, 직경이 약 100 nm 미만인 전극.

청구항 32

제28항에 있어서, 등각 셀 코팅이 30 nm 미만의 두께를 갖는 전극.

청구항 33

제28항에 있어서, 등각 셀 코팅이 약 20 nm의 두께를 갖는 전극.

청구항 34

TiN_xO_y 의 셀 층으로 코팅된 ZnO 코어를 포함하는 애노드 코어/셀 구조;
수성 전해질; 및
캐소드를 포함하는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 35

제34항에 있어서, 딥 재충전이 가능한 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 36

제34항에 있어서, 50% 초과 방전 깊이(DOD)를 갖는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 37

제34항에 있어서, 각각의 코어/셀 구조가 전기적 경로로서 기능하고 전기화학적으로 활성이며;

여기서 애노드 코어/셀 구조로부터 Zn의 용해 속도가 ZnO의 고유 용해 속도보다 낮은 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 38

제34항에 있어서, 애노드 코어/셀 구조가 나노로드 구조를 포함하는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 39

제34항에 있어서, 캐소드가 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 포함하는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 40

제34항에 있어서, 애노드 코어/셀 구조가 원자 층 증착(ALD) 사이클링 시리즈에 걸쳐 코어 상에 TiN_xO_y 의 ALD 기술에 의해 형성되고;

여기서 ALD 사이클링 시리즈 이전의 코어의 형태가 ALD 사이클링 시리즈 이후의 코어/셀 구조의 형태와 실질적으로 동일하게 유지되는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 41

제40항에 있어서, ALD 사이클링 시리즈가 적어도 100회 사이클을 포함하는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 42

제34항에 있어서, 배터리의 전기화학적 사이클링 시리즈에 걸쳐, 전기화학적 사이클링 시리즈 이후의 코어/셀 구조의 형태가 전기화학적 사이클링 시리즈 이전의 코어/셀 구조의 형태와 실질적으로 동일한 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 43

제34항에 있어서, 애노드 코어/셀 구조의 질량 부하가 약 1.7 mg/cm^2 보다 큰 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 44

제34항에 있어서, 코어가 코어 비방전 용량을 가지며;

여기서 코어/셀 구조가 코어/셀 비방전 용량을 갖고;

배터리가 코어 비방전 용량이 50%로 감소할 때까지의 사이클 수로 정의된 코어 전기화학적 사이클링 시리즈를 갖는 경우;

코어/셀 비방전 용량이 50%로 감소할 때까지의 사이클 수로 정의된 코어/셀 전기화학적 사이클링 시리즈가 코어 전기화학적 사이클링 시리즈보다 적어도 150% 더 긴 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 45

탄소의 셀 층으로 코팅된 개별 ZnO 나노입자의 석류-유사 어셈블리를 각각 포함하는 애노드 Zn-pome 마이크로스피어;

수성 전해질; 및

캐소드를 포함하는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 46

제45항에 있어서, 딥 재충전이 가능한 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 47

제45항에 있어서, Zn-pome 마이크로스피어가 탄소의 셸 층 및 Zn-pome 마이크로스피어의 미세구조 둘 모두에 기인한 이온-체질 능력으로 구성되고;

여기서 Zn-pome 마이크로스피어로부터 Zn의 용해 속도가 ZnO의 고유 용해 속도보다 낮은 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 48

제45항에 있어서, 캐소드가 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 포함하는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 49

제45항에 있어서, Zn-pome 마이크로스피어가 바텀-업 마이크로에멀전 접근법에 의해 형성되는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 50

탄소의 셸 층으로 코팅된 ZnO 코어를 포함하는 애노드 코어/셸 나노입자;

수성 전해질; 및

캐소드를 포함하는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 51

제50항에 있어서, 딥 재충전이 가능한 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 52

제50항에 있어서, 등각 셸 코팅이 이온-체질 탄소 셸을 포함하는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 53

제50항에 있어서, 코어/셸 나노 입자가 약 2 μm 미만의 직경을 갖는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 54

제50항에 있어서, 코어/셸 나노 입자가 약 100 nm 미만의 직경을 갖는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 55

제52항에 있어서, 등각 셸 코팅이 약 30 nm 미만의 두께를 갖는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 56

제52항에 있어서, 등각 셸 코팅이 약 20 nm의 두께를 갖는 재충전 가능한 배터리 시스템.

청구항 57

제50항에 있어서, 캐소드가 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 포함하는 재충전 가능한 배터리 시스템.

발명의 설명

발명의 내용

관련 출원에 대한 상호 참조

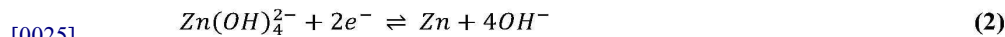
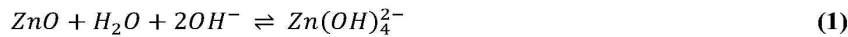
[0001]

- [0002] 본 출원은 2019년 9월 3일에 출원된 미국 가특허 출원 번호 62/895,455의 이익을 주장하며, 이의 전체 내용 및 요지는 아래에 충분히 설명된 것처럼 본원에 참조로 포함된다.
- [0003] **연방 후원 연구 또는 개발에 관한 설명**
- [0004] 해당 사항 없음
- [0005] **공동 연구 계약 당사자의 이름**
- [0006] 해당 사항 없음
- [0007] **서열 목록**
- [0008] 해당 사항 없음
- [0009] **발명자 또는 공동 발명자에 의한 사전 공개에 관한 진술**
- [0010] 해당 사항 없음
- [0011] **발명의 배경**
- [0012] **1. 발명의 분야**
- [0013] 본 개시의 다양한 예시적인 구체예는 일반적으로 에너지 운반 공정, 방법 및 시스템에 관한 것이다. 이는 특히 딥 재충전 가능한 배터리 시스템 및 방법과 관련이 있다.
- [0014] **2. 배경**
- [0015] 화석 연료의 느린 재생과 기후 변화, 대기 및 수질 오염과 같은 환경 문제로 인해 대체 에너지 캐리어가 모색되었다. 실제로, 화석 연료 자원의 고갈로 인해 에너지 수요가 꾸준히 증가되고 있다.
- [0016] 저렴하고 신뢰할 수 있으며 환경 친화적인 지속 가능한 전기화학적 에너지 저장(EES) 시스템이 모색되고 있다. 최근 몇 년 동안 EES에 대한 광범위한 연구는 휴대용 장치, 전기 자동차(EV) 및 그리드 규모의 에너지 저장 시스템의 응용 분야를 위한 기술의 출현을 촉발하였다.
- [0017] 태양열이나 풍력으로부터 깨끗한 전기를 운반할 때, 배터리는 현재의 에너지 및 환경 문제를 완화할 것으로 기대된다. 매우 다양한 전기화학적 전지 또는 "배터리"가 알려져 있으며, 일반적으로 전기화학적 산화-환원 반응에 의해 화학 에너지를 전기 에너지로 변환하는 장치이다.
- [0018] 배터리는 일반적으로 3개의 성분을 포함하는 것으로 기술될 수 있다: 배터리의 방전 동안(즉, 전력을 제공하는 동안) 산화되는(전자를 생성하는) 물질을 함유하는 애노드, 배터리의 방전 동안 환원되는(전자를 수용하는) 물질을 함유하는 캐소드, 및 캐소드와 애노드 사이의 이온 전달을 제공하는 전해질. 방전 동안, 애노드는 배터리의 음극이고, 캐소드는 양극이다.
- [0019] 배터리는 또한 일반적으로, 전기화학적 반응이 본질적으로 비가역적이어서 배터리가 일단 방전되면 사용할 수 없게 되는 "1차", 및 전기화학적 반응이 적어도 부분적으로 가역적이어서 배터리가 "재충전"되어 두 번 이상 사용될 수 있는 "2차"로 분류될 수 있다. 2차 전지는 편의성(특히 배터리 교체가 어려울 수 있는 응용 분야), 비용 절감(교체 필요성 감소) 및 환경적 이점(배터리 폐기로 인한 폐기물 감소)으로 인해 많은 응용 분야에서 점점 더 많이 사용되고 있다.
- [0020] 패러데이 에너지 저장 메커니즘을 이용하는 2차 전지는 EES 기술 중에서 가장 두드러진 시스템이다. 의심할 여지 없이, 리튬-이온 배터리(LIB)는 높은 에너지 밀도, 가벼운 무게 및 낮은 자가-방전 속도로 인해 휴대용 장치 및 EV 영역에서 엄청난 성공을 거두었다. 이러한 이유로, LIB는 여전히 상당한 관심을 받고 있다.
- [0021] 그러나, LIB는 안전성(가연성 유기 전해질 사용), 에너지 밀도, 수명 및 재료 이용가능성(예를 들어, Li 및 Co 금속)과 관련된 문제에 계속 직면하고 있다. 특히, 배터리 안전성은 전기 자동차 응용 분야에서 점점 더 중요한 관심사이다. 이러한 문제는 EV의 대중화와 그리드 에너지 저장 장치의 개발을 심각하게 제한한다.
- [0022] 이러한 한계에 대한 한 가지 접근법은 가연성 유기 용매의 대안으로서 불소화된 유기 전해질 및 고체-상태 전해질에 대한 연구를 포함한다. 매우 안전한 배터리에 대한 또 다른 접근법은 수성 전해질과 호환되는 배터리 화학 물질을 개발하는 것이다. 수성 전해질을 사용하는 배터리는 안전성, 이온 전도도 및 비용 효율성이 향상되었다. 그러나, 성공적인 수성 배터리의 주요 장애물은 좁고 안정적인 전압 창과 물의 전기분해시 발생하는 수소 및 산

소 가스의 발생을 포함한다.

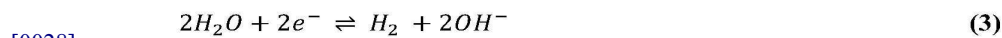
[0023] 중성 및 알칼리성 전해질은 아연 애노드용 수성 전해질의 두 가지 주요 부류이다. "염중수(water-in-salt)" 전해질 및 용융된 수화물 전해질과 같은 중성 전해질의 재충전 가능한 아연 애노드가 조사되었다. 그럼에도 불구하고, 아연 종의 화학적 및 물리적 형태의 극적인 변화 및 사이클링 동안 심각한 수소 발생 부반응으로 인해 알칼리성 전해질에서 아연 애노드를 딥 사이클링시키는 것은 여전히 도전 과제이다. 도전 과제임에도 불구하고, 공기 캐소드가 운동학적으로 중성 전해질보다 알칼리성 전해질을 선호하기 때문에, 알칼리성 전해질에서 고도로 재충전 가능한 아연 애노드가 재충전 가능한 Zn-공기 배터리의 개발을 추진할 수 있는 것이 중요하다.

[0024] 비알칼리성 전해질이 Zn-공기 배터리에 대해 조사되었지만, 이들의 산소 환원 반응(ORR) 및 공기 캐소드에서의 산소 발생 반응(OER) 동역학은 느리다. 알칼리성 전해질에는 2개의 연속적인 아연 전환 반응이 있다(복합체화, **방정식(1)** 및 애노드, **방정식(2)**). 이러한 고체-용질-고체 메커니즘은 본질적으로 아연 애노드에서 패시베이션 및 용해 문제를 일으킨다.

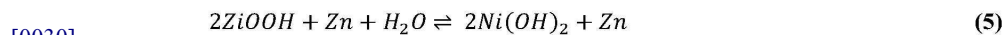
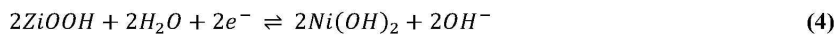


[0025] 이러한 문제는 다음 공정으로 인한 것이다: (i) 절연 방전 생성물 ZnO는 아연 애노드의 표면을 패시베이션하여, 후자가 더 방전되거나 금속 아연으로 다시 재충전되는 것을 방지하고, (ii) 중간 아연산염 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 는 알칼리성 전해질에 용해되어, 활성 물질 손실, 전극에 무작위 ZnO 침전 및 사이클링에 따른 전극의 형태 변화를 초래한다.

[0027] 또한, 수소 발생 반응(HER) **방정식(3)**은 아연 애노드에 대한 부반응이다. PH 14의 알칼리성 전해질에서, Zn/ZnO 표준 환원 전위(-1.26 V 대 표준 수소 전극(SHE))는 HER(-0.83 V 대 SHE)보다 낮다. 따라서, HER는 충전 중에 열역학적으로 선호되며, 이는 낮은 쿨롱 효율, 전해질 건조, 기포 축적 및 궁극적으로 전지 고장을 유발한다.



[0029] 아연 애노드의 용량 손실에 대한 HER의 영향을 확인하기 위해 배터리-가스 크로마토그래피(GC) 정량 분석 방법이 본원에서 사용된다. 캐소드 및 전체 반응은 각각 다음과 같다:



[0031] Zn 애노드를 고려할 때, HER 억제 Zn 애노드는 높은 쿨롱 효율(방전 용량/충전 용량)을 가져야 한다. 따라서, 초-안전성, 고-에너지 및 저-비용 EES 장치에 대한 필요성은 새로운 에너지 저장 기술에 대한 검색을 촉발시켰다.

[0032] 물의 안정성 창 내에서, 아연은 물에 안정한 가장 활성인 금속이기 때문에 매력적인 애노드 물질이다. 재충전 가능한 Zn-기반 수성 배터리는 그램당 820 밀리암페어 시간(mA · h/g; 이하 "mAh/g" 또는 유사한 단위)의 높은 중량측정 용량(비용량) 및 입방 센티미터당 5854 밀리암페어 시간의 높은 체적측정 용량(mA · h/cm³; 이하 "mAh/cm³", "mAh/mL" 또는 유사한 단위), 비용 효율성 및 공기 및 수용액에서의 높은 화학적 안정성으로 인해 대규모 에너지 저장 시스템에서 엄청난 잠재력을 갖는다. 따라서, 애노드로서, Zn은 Li(2062 mAh/cm³)에 비해 대략 3배의 체적측정 용량을 갖는다. 가연성 유기 전해질이 필요하지 않은 수성 Zn-기반 배터리는 열 관리, 정교한 전자 제어 및 임의의 재앙적인 사건을 관리하기 위한 구조적 보호를 포함하는 리튬-기반 배터리에 필요한 비교적 복잡한 서브시스템을 필요로 하지 않는다.

[0033] 수성 전해질을 사용함으로써, 아연-기반 배터리는 더 안전할 뿐만 아니라 건조실이 아닌 주변 공기에서 제조될 수 있으며, 작동 중 습기와 공기에 대한 내성이 훨씬 더 높다. 2개의 원자가 전자와 고밀도를 갖는 아연 금속은 리튬 금속의 체적측정 용량의 3배를 갖는다. 다양한 아연-기반 배터리 중에서, Zn-공기는 리터당 4400 와트-시간(W · h/L; 이하 "Wh/L" 또는 유사한 단위)의 이론적 체적측정 에너지 밀도(에너지 밀도)를 가지며, 이는 기존 Li-이온 배터리(1400 Wh/L)의 3배가 넘고, Li-S 배터리(5200 Wh/L)에 근접하는 것이다. 1차 Zn-공기 배터리는

이미 매우 높은 에너지 밀도와 안전성을 요구하는 보청기용 배터리로 선택되었다. 마지막으로, 아연은 풍부하고 저렴하며 환경 친화적이므로 대규모 응용 분야에 적합하다.

[0034] 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(de-intercalation)을 겪는 LIB 흑연 호스트 애노드와 달리, 아연 애노드는 수성 전해질에서 충전/방전 공정 동안 용해/침전, 복합체화 및 환원/산화 반복적 공정을 겪는다. 아연 애노드에 대한 전체 반응은 다음과 같다:

[0035] 이러한 용해/침전 사이클의 결과로, 대규모 적용을 위한 차세대 배터리에서 Zn의 구현을 방해한 오랜 제약은 무엇보다도 덴드라이트 성장, 형태 변화 및 패시베이션으로 인한 낮은 재충전성이다.

[0036] 고체-용질-고체 메커니즘, 방전 생성물(ZnO)의 절연 특성 및 물 안정성 창 의 결과로 수성 배터리용 재충전 가능한 Zn 애노드의 주요 과제는 다음을 포함한다: (1) ZnO (가용성 및 절연 방전 생성물)이 미반응된 Zn의 표면을 패베이션하여, 활성 물질의 낮은 이용률 및 낮은 재충전성을 초래함; (2) ZnO 용해는 무작위 위치에서 Zn 증착을 일으키고, 이는 연속적인 사이클링 후 전극 형태 변화 및 덴드라이트 성장을 초래함. 희박 전해질 구성에서, Zn 덴드라이트는 분리막을 투과하여 배터리를 단락시킬 수 있고; (3) Zn 애노드에서의 H_2 발생은 쿨롱 효율을 손상시킨다. 특히 제한된 양의 전해질을 갖는 밀봉된 전지(포화 ZnO 를 갖는 자주 사용되는 비커 전지가 아님)에서, H_2 발생은 전해질을 건조시키고, 배터리의 내부 압력을 향상시키며, 기포가 이온 경로를 차단하여 낮은 쿨롱 효율($\sim 60\%$) 및 심지어 갑작스러운 배터리 고장을 일으킨다.

[0037] Zn 덴드라이트는 $Zn(OH)_4^{2-}$ 및/또는 Zn^{2+} 이온이 고르지 않게 증착될 때 충전 공정(즉, Zn 금속의 전착)에서 형성되며, 에너지적으로 유리한 결정학적 방향을 따라 더 빠른 성장이 발생하여 내부 단락을 초래한다. 또한, 충전 공정 동안 Zn 전극 물질의 불균일한 재분배와 결합된 아연산염 이온의 불완전한 환원은 많은 충전/방전 사이클에 걸쳐 특정 영역에서 전극의 고밀화로 이어져, 사용 가능한 용량의 손실을 야기한다.

[0038] Zn 전극의 덴드라이트 형성 및 형태 변화 외에도, 벌크 아연 애노드의 패시베이션 층은 활성 Zn이 상대적으로 절연성인 ZnO 로 변형되어 Zn 전극의 내부 저항을 증가시키기 때문에 사이클 수명을 단축시킨다. 이러한 패시베이션은 Zn 표면 상의 절연 ZnO 필름이 방전 생성물 및/또는 하이드록사이드 이온의 이동을 차단함에 따라 방전 공정을 억제하여, 충전/방전 사이클 동안 에너지 효율의 상당한 손실을 야기한다. 알칼리 전해질에서 Zn 애노드의 패시베이션 메커니즘이 조사되었지만, 이 문제를 해결하기 위한 효과적인 방법은 아직 제안되지 않았다.

[0039] 과거에 패시베이션, 용해 및 HER의 과제 중 하나 또는 둘을 극복하기 위한 시도가 있었다. 예를 들어, Zn 전극 설계를 변경함으로써 Zn 전극의 덴드라이트 형성 및 형태 변화를 완화하려는 시도가 최근에 있었다. 하나에서, 3D-아연 스펀지 애노드는 Zn-기반 배터리의 재충전성을 개선하기 위해 제조되었다. 이 설계로 아연 배터리의 성능이 개선되었지만, 문제는 지속된다: (1) 특히 높은 방전 깊이(DOD)와 함께 3D-아연 애노드에 여전히 패시베이션이 존재함; (2) 더 큰 전극-전해질 접촉 면적은 아연의 용해를 가속화하여, 형태 변화 및 용량 페이딩(fading)을 야기함; (3) 아연 스펀지의 다공성 및 낮은 방전 깊이로 인해 부피 용량이 감소함.

[0040] 또 다른 조사에서, 부식 방지 성능을 개선하기 위해 탄소 코팅된 Zn 애노드가 사용되었다. 그러나, 이러한 연구의 대부분은 용해 및 패시베이션 문제를 동시에 극복할 수 없었다. 이러한 연구에서, 비록 나노스케일의 탄소 코팅된 산화 아연 입자가 재충전 가능한 아연 전지에서 애노드 물질로 사용되었지만, 용해 문제를 완화하기 위해서는 상당한 개선의 여지가 있다. 마이크론 크기의 ZnO 구체를 포함하는 애노드는 복잡한 공동-침전 공정 또는 볼 밀링 접근법에 의해 합성되었으며, 이는 전극의 탭 밀도를 증가시켰지만, 패시베이션 문제는 여전히 해결되어야 한다.

[0041] 또한, 값비싼 TFSI 염을 저렴한 염으로 교체해야 하는 $ZnSO_4-MSO_4$ ($M = Mn, Co$), $Zn(CF_3SO_3)_2-Mn(CF_3SO_3)$ 및 $Zn(TFSI)_2-LiTFSI$ 와 같은 순한 전해질을 사용하는 일부 아연 배터리 시스템은 아연 덴드라이트 성장을 효과적으로 완화하기 위해 개발되었다. 그럼에도 불구하고, 알칼리성 전해질에서 아연 애노드의 가역성은 높은 비에너지 밀도(5200 Wh/kg)를 갖는 일부 고도로 재충전 가능한 Zn-공기 배터리를 개발하기 위한 큰 관심사이다.

[0042] 배터리 테스트 프로토콜의 관점에서, Zn 애노드 성능의 대부분의 이전 결과는 폐쇄형 전지(원통형 전지 또는 코인 전지)가 아닌 비커 전지를 사용하여 얻어졌다. 이러한 비커 전지에서, 풍부한 전해질은 배터리의 전체 비용을 크게 감소시켰다. 또한, 이러한 비커 전지에는 ZnO 로 포화된 전해질이 사용되었기 때문에, 전해질에서 ZnO 의 아웃소싱으로 인한 아연산염의 불가피한 감소로 인해 활성 물질의 기여도를 파악하고 배터리의 성능을 계산하기가 어렵다. 이들 전지의 성능은 합리적인 전해질 함량이 높은 체적충정 및 중량충정 용량에 대한 중추적인

요소인 실제 상업적 배터리의 실제 조건을 반영할 수 없다.

[0043] 이러한 문제가 있는 기존의 배터리 테스트 프로토콜은 다음과 같은 몇 가지 문제를 야기한다: (1) 전해질의 양이 전극 물질의 양을 ~ 1000 배만큼 초과하여, 전체 에너지 밀도를 낮추고 전해질 부반응 문제를 커버한다; (2) 개방형 전지 구성은 가스 발생 및 전지 팽창 문제를 커버한다; (3) 전해질은 일반적으로 사이클 수명을 연장하기 위해 ZnO로 포화된다. 그러나, 전해질에 용해된 ZnO의 용량은 사용된 활성 물질의 250배(예를 들어, 10 mL의 전해질 및 유도 결합 플라즈마에 의해 측정된 ZnO 용해도가 약 0.256 mol/L라고 가정함)이고, 비용량을 계산할 때 용해된 ZnO의 질량은 카운팅되지 않는다. 활성 물질의 실제 성능은 평가되지 않았다; (4) Zn의 이용률은 일반적으로 낮으며($< \sim 50\%$), 이는 사이클 수명을 연장하지만 전체 에너지 밀도를 낮춘다.

[0044] 언급한 바와 같이, Li-S 전지에 비해 Zn-공기 전지의 장점은 Zn이 Li보다 훨씬 더 경제적이고, 가연성 유기 액체가 없기 때문에 배터리가 더 안전하다는 것이며, 이는 Zn-기반 배터리를 전기 자동차 및 대규모 에너지 저장을 위한 매력적인 후보로 만든다. ZnO가 Zn 표면을 패시베이션할 우려를 제거하는 중성 또는 약산성 조건에서 재충전 가능한 Zn 애노드 물질에 대한 최근 진전이 있었다.

[0045] 그러나, Zn-기반 수성 배터리가 최신 LIB보다 더 높은 비에너지를 갖기 위해서는, ORR 및 OER를 용이하게 하기 위해 알칼리성 전해질(예를 들어, KOH)을 선호하는 산소 캐소드가 사용되어야 한다. 효율적인 ORR 및 OER 전기 촉매를 개발하면 Zn-공기 배터리의 분극을 낮추고 왕복 에너지 효율을 개선할 수 있지만, 이들의 가역성은 Zn 애노드에 의해 주로 제한되며, 이는 훨씬 덜 주목받아 왔다.

[0046] 이상으로부터 배터리 기술의 개선이 필요하다는 것이 명백하다. 배터리는 애노드, 캐소드 및 전해질의 세 가지 주요 성분을 각각 구성하는 특정 물질에 의해 특성화될 수 있다. 이러한 성분을 선택하면 특정 응용 분야에 최적화될 수 있는 특정 전압 및 방전 특성을 갖는 배터리를 얻을 수 있다.

[0047] 약산성 전해질에서 Zn 애노드의 안정적인 사이클링이 입증되었지만, 알칼리성 전해질은 산소 캐소드가 알칼리성 전해질에서 최소 과전위를 가지므로 아연-공기 배터리에 이상적이다. 그러나, 희박 알칼리성 전해질(전해질 대 전극의 질량비 $< 100:1$)에서 딥 재충전 가능한($> 50\%$ DOD) Zn 애노드는 여러 문제로 인해 여전히 부족하다.

[0048] 증가된 이익을 위한 특히 풍부한 방법은 애노드, 캐소드 및 전해질의 선택과 관련된 패시베이션 및 용해 문제를 제한함에 의한 재충전성 및 비용량의 개선과 관련이 있다. Zn 대 Li가 위에서 논의되었지만, 다양한 화학물질이 모색되는 개선을 제공할 수 있다. 예시적인 전극은 코어 물질을 포함하는 애노드 코어 요소(코어 물질은 패시베이션 인터페이스 크기 및 고유 용해 속도를 가짐), 및 코어/셸 구조를 형성하는 애노드 코어 요소의 외부 표면에 등각 셸 코팅을 포함할 것이며, 여기서 애노드 코어 요소는 코어 물질 패시베이션 인터페이스 크기보다 작은 피치 크기를 포함하고, 코어/셸 구조로부터 코어 물질의 용해 속도는 고유 용해 속도보다 낮다. 또한, 셸은 부반응으로서 물을 수소로 환원시키는 HER에 대해 낮은 활성을 갖는 물질로 제조되어야 한다.

[0049] 발명의 간단한 개요

[0050] 본 발명의 예시적인 구체예에서, 코어/셸 나노스케일 구조는 딥 재충전 가능한 애노드를 제공하고, 가용성 중간체 또는 절연 방전 생성물을 포함하는 다른 배터리 물질의 본질적인 한계를 극복할 수 있다.

[0051] 높은 표면적을 갖는 나노물질로 시작하면 패시베이션 층 문제를 피할 수 있다. 그러나, 용해 문제는 더 심각하다. 반면, 비다공성 코팅은 ZnO 용해를 방지할 수 있지만, 또한 아연 산화환원 반응이 발생하는데 필요한 OH^- 수송을 차단할 것이다. 따라서, 패시베이션과 용해의 딜레마를 동시에 해결하는 것이 정답이다.

[0052] 특정 예시적인 구체예가 특정 금속, 코팅, 두께를 개시하지만, 본 발명은 기공 크기, 다공성 및 표면 전하의 측면에서 코어 및 셸 물질의 최적화와 함께 애노드 성능 및 안정성의 다양한 개선을 유도하는 무수한 코어 물질/코팅을 포함한다. 제어된 이온-체질 및 HER 억제 특성을 갖는 많은 물질이 본원에서 고려된다. 설계 원리는 대규모 생산을 위한 출발 물질의 다른 형태(예를 들어, 입자)에 적용될 수 있다. 기계적 이해 및 설계 원리는 많은 유형의 재충전 가능한 고 에너지 수성 배터리를 포함한다.

[0053] 선택적 막을 사용하여 크기별로 이온과 분자를 분리하는 개념이 알려져 있다. 제어 가능한 기공 크기 및 투과성을 갖는 그래핀, 그래핀 산화물, 중합체 및 금속 탄화물 막과 같은 다양한 물질이 다양한 응용 분야에서 이온-체질 능력을 갖는 것으로 입증되었다. 이온-체질 개념을 Zn 애노드에 적용하여 더 큰 아연산염 이온을 제한하고 더 작은 하이드록사이드 이온이 투과되도록 하면 ZnO 용해 및 전극 형태 변화를 제한/방지할 수 있다.

[0054] 본 발명의 예시적인 구체예에서, 전극은 아연의 코어 물질을 포함하는 애노드 코어 요소를 포함하고, 코어 물질

은 약 2 μm 의 코어 물질 패시베이션 인터페이스 크기, 코어 물질 고유 용해 속도 및 코어 물질 수소 발생 반응 (HER) 속도를 갖는다.

[0055] 전극은 애노드 코어 요소의 외부 표면 상에 TiO_2 의 등각 쉘 코팅을 추가로 포함하여, ZnO@TiO_2 코어/쉘 구조를 형성한다. 전극은 수소 발생 반응을 억제하는 이온-체질 코팅으로 밀봉된 서브-미크론 아연 애노드일 수 있다. ZnO 나노로드의 패시베이션, 용해 및 수소 발생 문제를 동시에 극복하는 TiO_2 로 코팅된다. 이는 희박 전해질에서 100% 방전 깊이로 사이클링될 때 약 616 mAh/g의 높은 방전 용량 및 약 93.5%의 쿨롱 효율로 우수한 가역적 딥 사이클링 성능을 달성한다. 또한 이는 비커 전지에서 약 350회 딥 사이클링할 수 있다.

[0056] 예시적인 구체예에서, 전극은 애노드 코어 요소의 외부 표면 상에 TiN_xO_y 의 등각 쉘 코팅을 추가로 포함하여, $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 코어/쉘 구조를 형성한다. 애노드 코어 요소는 아연 패시베이션 인터페이스 크기보다 작은 피처 크기를 포함하도록 나노스케일이다. 애노드 코어 요소는 약 2 μm 미만, 및 보다 바람직하게는 약 500 nm 미만의 직경을 갖는 나노로드일 수 있다.

[0057] 코어/쉘 구조로부터 아연의 용해 속도는 Zn 고유 용해 속도보다 낮는데, 그 이유는 상대적으로 얇고(약 10 nm 미만의 두께를 가짐) 등각적인 TiN_xO_y 코팅이 알칼리성 전해질에서 Zn 용해를 완화시키기 때문이다.

[0058] $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 코어/쉘 나노로드 구조는 딥 재충전 가능한 Zn 애노드를 제공한다. ZnO 의 작은 직경은 패시베이션을 완전히 방지하고 활성 물질의 거의 완전한 활용을 허용하는 반면, 비교적 얇고 등각적인 TiN_xO_y 코팅은 Zn 용해를 완화할 뿐만 아니라 나노구조의 형태를 기계적으로 유지하고 전자를 나노로드에 전달한다. 그 결과, $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 코어/쉘 나노로드 애노드는 벌크 Zn 포일 및 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드에 비해 우수한 비용량 및 사이클 수명을 달성한다.

[0059] $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 코어/쉘 나노로드 애노드의 방전 용량은 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드의 방전 용량보다 약 2배 더 크다. 놀랍게도 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드는 종래의 아연 애노드보다 약 508 mAh/g의 훨씬 더 높은 비방전 용량을 달성한다는 것이 밝혀졌다. 또한, 비커 전지에서 약 640회 이상(64일 동안) 딥 사이클링할 수 있으며, 시작-중지 조건하에 사이클링될 때 우수한 장기 전기화학적 성능(약 7500회 사이클 이상)을 제공할 수 있다.

[0060] 본 발명의 또 다른 예시적인 구체예에서, 전극은 아연의 코어 물질을 포함하는 애노드 코어 1차 요소를 포함하고, 코어 물질은 약 2 μm 의 코어 물질 패시베이션 인터페이스 크기, 코어 물질 고유 용해 속도 및 코어 물질 HER 속도를 갖는다.

[0061] 전극은 애노드 코어 1차 요소의 외부 표면 상에 탄소의 등각 쉘 코팅을 추가로 포함하여, ZnO@C 코어/쉘 구조를 형성한다. 애노드 코어 1차 요소는 아연 패시베이션 인터페이스 크기보다 작은 피처 크기를 포함하도록 나노스케일이다. 애노드 코어 1차 요소는 직경이 약 2 μm 미만인 입자일 수 있고, 보다 바람직하게는 직경이 약 100 nm 미만인 나노입자(NP)이다.

[0062] 코어/쉘 구조로부터 아연의 용해 속도는 Zn 고유 용해 속도보다 낮는데, 그 이유는 상대적으로 얇고(약 15 nm 미만의 두께를 가짐) 등각적인 비정질, 미세다공성 및 전도성 탄소 코팅이 알칼리성 전해질에서 Zn 용해를 완화시키기 때문이다.

[0063] 이러한 코어/쉘 구조의 어셈블리(2차 클러스터)는 Zn-pome 마이크로스피어(석류-유사 나노다공성 탄소 코팅된 ZnO 클러스터)를 형성한다. 각각의 2차 클러스터/ Zn-pome 마이크로스피어는 크기가 약 6 mm일 수 있고, 사이클링 동안 아연산염 중간 종의 용해를 늦추는 비정질, 미세다공성 및 전도성 탄소 쉘에 의해 개별적으로 캡슐화된 약 10^5 개의 ZnO NP를 포함한다. 쉘은 전극-전해질 접촉 면적을 감소시킴으로써 아연 용해를 더욱 억제한다.

[0064] 나노스케일, 석류-구조의 Zn 애노드는 바텀-업(bottom-up) 마이크로에멀전 접근법을 통해 제조될 수 있다. 개시된 바와 같이, Zn-pome 에서, 1차 ZnO NP는 2차 클러스터로 조립된 후 전도성, 미세다공성 탄소 프레임워크에 의해 개별적으로 캡슐화된다. 작은 크기의 ZnO NP는 패시베이션 문제를 극복하는 반면, 2차 구조 및 이온-체질 탄소 쉘은 용해 문제를 완화시킨다.

[0065] 유도 결합 플라즈마(ICP) 분석은 Zn-pome 애노드로부터의 Zn 용해가 효과적으로 억제되어, 알칼리성 수성 전해질에서 기존의 ZnO 애노드의 것과 비교하여 상당히 연장된 사이클 수명을 초래함을 확인한다. Zn-pome 애노드는 오랜 휴지 후에도 용량을 유지한다. 이 성능은 가혹하지만 실용적인 조건에서 달성된다: 제한된 양의 전해질,

밀봉된 코인 전지 및 약 100% DOD.

- [0066] 본 발명의 또 다른 예시적인 구체예에서, 전극은 아연의 코어 물질을 포함하는 애노드 코어 1차 요소를 포함하고, 코어 물질은 약 2 μm 의 코어 물질 패시베이션 인터페이스 크기, 코어 물질 고유 용해 속도 및 코어 물질 HER 속도를 갖는다.
- [0067] 전극은 애노드 코어 요소의 외부 표면 상에 이온-체질 탄소의 등각 셀 코팅을 추가로 포함하여, ZnO@C 코어/셀 구조를 형성한다. 애노드 코어 1차 요소는 아연 패시베이션 인터페이스 크기보다 작은 피처 크기를 포함하도록 나노스케일이다. 애노드 코어 1차 요소는 직경이 약 2 μm 미만인 입자일 수 있고, 보다 바람직하게는 직경이 약 100 nm 미만인 나노입자(NP)이다.
- [0068] 코어/셀 구조로부터 아연의 용해 속도는 Zn 고유 용해 속도보다 낮는데, 그 이유는 상대적으로 얇고(약 30 nm 미만의 두께를 가짐) 등각적인 이온-체질 탄소 코팅이 알칼리성 전해질에서 Zn 용해를 완화시키기 때문이다.
- [0069] 이온-체질 탄소 나노셀 코팅된 ZnO 나노입자 애노드는 확장 가능한 방식으로 제어 가능한 셀 두께로 합성될 수 있다. 나노크기의 ZnO는 패시베이션을 방지하는 한편, 미세다공성 탄소 셀은 Zn 중 용해를 늦춘다. 극도로 가혹한 테스트 조건(폐쇄형 전지, 회박 전해질, ZnO 포화 없음)에서, 이 Zn 애노드는 Zn 포일 및 맨(bare) ZnO 나노입자에 비해 현저하게 개선된 성능을 보여준다. 이온-체질 나노셀은 Li-S 배터리용 황 캐소드와 같은 다른 전극에 유리할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 또 다른 예시적인 구체예에서, 전극은 코어 물질을 포함하는 애노드 코어 요소(코어 물질은 코어 물질 패시베이션 인터페이스 크기, 코어 물질 고유 용해 속도 및 코어 물질 수소 발생 반응(HER) 속도를 가짐), 코어/셀 구조를 형성하는 애노드 코어 요소의 외부 표면 상에 등각 셀 코팅을 포함하고, 여기서 애노드 코어 요소는 코어 물질 패시베이션 인터페이스 크기보다 작은 피처 크기를 포함하고, 코어/셀 구조로부터 코어 물질의 용해 속도는 코어 물질 고유 용해 속도보다 낮으며; 셀의 HER 속도는 코어 물질 HER 속도보다 낮다.
- [0071] 전극은 딥 재충전이 가능할 수 있다.
- [0072] 전극은 50% 초과 DOD를 가질 수 있다.
- [0073] 코어 물질은 금속, 금속 산화물, 금속 황화물 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0074] 코어 물질은 Zn, Li, Na, Mg, Ca, ZnO, Li₂O, Na₂O, MgO, CaO, ZnS, Li₂S, Na₂S, MgS, CaS 및 이들의 조합을 포함하는 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0075] 등각 셀 코팅은 서멧을 포함할 수 있다. 등각 셀 코팅은 탄소를 포함할 수 있다.
- [0076] 코어/셀 구조는 코어 물질의 비방전 용량의 이론적 한계의 적어도 70%의 비방전 용량을 가질 수 있다.
- [0077] 전극은 약 93.5%보다 큰 쿨롱 효율을 가질 수 있다.
- [0078] 애노드 코어/셀 구조는 증착 사이클링 시리즈에 걸쳐 등각 셀 코팅의 층의 증착 기술에 의해 형성될 수 있고, 여기서 증착 사이클링 시리즈 이전의 애노드 코어 요소의 형태는 증착 사이클링 시리즈 이후의 코어/셀 구조의 형태와 실질적으로 동일하다.
- [0079] 애노드 코어/셀 구조는 원자층 증착(ALD) 사이클링 시리즈에 걸쳐 등각 셀 코팅의 층의 ALD 기술에 의해 형성될 수 있고, 여기서 ALD 사이클링 시리즈 이전의 애노드 코어 요소의 형태는 ALD 사이클링 시리즈 이후의 코어/셀 구조의 형태와 실질적으로 동일하다.
- [0080] 본 발명의 또 다른 예시적인 구체예에서, 애노드 코어 요소는 나노로드 구조이고, 코어 물질은 ZnO를 포함하고, 등각 셀 코팅은 TiN_xO_y를 포함한다.
- [0081] 나노로드의 직경은 약 2 μm 미만일 수 있다. 나노로드의 직경은 약 500 nm 미만일 수 있다.
- [0082] 등각 셀 코팅은 10 nm 미만의 두께를 가질 수 있다. 등각 셀 코팅은 약 6 nm 미만의 두께를 가질 수 있다.
- [0083] 본 발명의 또 다른 예시적인 구체예에서, 애노드 코어 요소는 나노입자이고, 코어 물질은 ZnO를 포함하고, 등각 셀 코팅은 탄소를 포함한다.
- [0084] 등각 셀 코팅은 비정질, 미세다공성 및 전도성 탄소를 포함할 수 있다.
- [0085] 코어/셀 구조의 어셈블리는 Zn-pome 마이크로스피어(석류-유사 나노다공성 탄소 코팅된 ZnO 클러스터)를 형성할

수 있다. 각각의 Zn-pome 마이크로스피어는 약 $6\ \mu\text{m}$ 의 직경을 가질 수 있다. 각각의 Zn-pome 마이크로스피어는 약 10^5 개의 코어/셸 구조를 포함할 수 있다.

- [0086] 나노입자의 직경은 약 $2\ \mu\text{m}$ 미만일 수 있다. 나노입자의 직경은 약 $10\ \text{nm}$ 미만일 수 있다.
- [0087] 등각 셸 코팅은 $15\ \text{nm}$ 미만의 두께를 가질 수 있다. 등각 셸 코팅은 약 $10\ \text{nm}$ 미만의 두께를 가질 수 있다.
- [0088] 본 발명의 또 다른 예시적인 구체예에서, 애노드 코어 요소는 나노입자이고, 코어 물질은 ZnO를 포함하고, 등각 셸 코팅은 이온-체질 탄소 셸을 포함한다.
- [0089] 본 발명의 또 다른 예시적인 구체예에서, 재충전 가능한 배터리 시스템은 TiN_xO_y 의 셸 층으로 코팅된 ZnO 코어를 포함하는 애노드 코어/셸 구조, 수성 전해질 및 캐소드를 포함한다.
- [0090] 본 발명의 또 다른 예시적인 구체예에서, 재충전 가능한 배터리 시스템은 탄소의 셸 층으로 코팅된 개별 ZnO 나노입자의 석류-유사 어셈블리를 각각 포함하는 애노드 Zn-pome 마이크로스피어, 수성 전해질 및 캐소드를 포함한다.
- [0091] 본 발명의 또 다른 예시적인 구체예에서, 재충전 가능한 배터리 시스템은 이온-체질 탄소의 셸 층으로 코팅된 ZnO 코어를 포함하는 애노드 코어/셸 나노입자, 수성 전해질 및 캐소드를 포함한다.
- [0092] 각각의 재충전 가능한 배터리 시스템에서, 재충전 가능한 배터리 시스템은 딥 재충전이 가능할 수 있다.
- [0093] 각각의 재충전 가능한 배터리 시스템에서, 재충전 가능한 배터리 시스템은 50% 초과 DOD를 가질 수 있다.
- [0094] 각각의 재충전 가능한 배터리 시스템에서, 캐소드는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 포함할 수 있다.
- [0095] 각각의 재충전 가능한 배터리 시스템에서, 애노드 코어/셸 구조는 증착 사이클링 시리즈에 걸쳐 코어 상에 등각 셸의 증착 기술에 의해 형성될 수 있고, 여기서 증착 사이클링 시리즈 이전의 코어의 형태는 증착 사이클링 시리즈 이후의 코어/셸 구조의 형태와 실질적으로 동일하게 유지될 수 있다.
- [0096] 본 개시의 이들 및 다른 목적, 특징 및 이점은 첨부된 설명, 청구 범위 및 도면과 함께 다음 명세서를 읽을 때 더욱 명백해질 것이다.
- [0097] **도면의 간단한 설명**
- [0098] 본 명세서에 포함되고 그 일부를 구성하는 첨부된 도면은 아래에서 설명되는 여러 양태를 예시한다.
- [0099] 도 1은 알칼리성 전해질에서 Zn 애노드의 전형적인 문제와 그 문제를 극복함에 의한 고성능 Zn 애노드의 설계를 예시하고, 아연 애노드의 패시베이션(도 1A) 및 용해(도 1B) 문제의 개략도를 포함한다. 도 1C는 1회 사이클 동안 아연 애노드를 충전/방전 후 반응기에서 발생한 H_2 를 측정함으로써 아연 애노드의 쿨롱 효율에 대한 HER의 영향을 정량적으로 확인하기 위해 개발된 배터리-GC 정량 분석 방법의 개략도이다. 도 1D는 Zn-Ni 배터리의 아연 애노드에서 충전된 용량의 분포를 예시한다. Zn 애노드의 용량 손실은 거의 전적으로 HER에 의해 발생한다. 따라서, HER 억제 아연 애노드는 높은 쿨롱 효율을 가져야 한다.
- [0100] 도 2A-C는 아연 애노드의 쿨롱 효율에 대한 HER의 영향을 정량적으로 확인하는데 사용되는 배터리-GC 정량 분석 방법의 개략도(도 2A), 실험 설정(도 2B) 및 반응기 설계(도 2C)를 제시한다. PRR: 감압 레귤레이터; MFC: 질량 유량 제어기; 및 GC: 가스 크로마토그래피.
- [0101] 도 3A-B는 도 1C 및 2A-C의 Zn-Ni 배터리 시스템을 충전하는 동안 발생하는 전극 반응의 그래프(도 3A) 및 개략도(도 3B)를 포함한다.
- [0102] 도 4는 본 발명의 HER 억제 밀봉된 나노로드(HSSN) 아연 애노드 설계 원리의 개략도이다: 알칼리성 전해질에서 패시베이션, 용해 및 수소 발생 문제를 동시에 극복하기 위한 HER 억제 이온-체질 코팅을 갖는 밀봉된 서브-미크론 크기의 애노드.
- [0103] 도 5A-C는 HSSN 애노드의 제조를 예시한다. 카본지(도 5A), ZnO 나노로드 애노드(도 5B) 및 HSSN 애노드(도 5C)의 개략도 및 주사 전자 현미경(SEM) 이미지.
- [0104] 도 6A-C는 $0.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 내지 $5.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$ 범위의 ZnO 나노로드의 질량 부하를 갖는 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드의 SEM 이미지이다.

- [0105] 도 7A는 TiO_2 코팅 공정의 개략도이다. 도 7B-C는 TiO_2 코팅 전(도 7B) 및 후(도 7C)의 ZnO 나노로드의 SEM 이미지이다. 도 7D는 본 HSSN 애노드의 SEM 이미지 및 원소 매핑이다.
- [0106] 도 8-11은 본 HSSN 애노드로부터 수집된 단일 ZnO@TiO_2 나노로드의 특성화이다. 도 8A-8C는 ZnO@TiO_2 나노로드의 주사 투과 전자 현미경(STEM) 이미지 및 원소 매핑을 포함한다.
- [0107] 도 9A-B는 코어 및 쉘 영역에서 Zn 및 Ti 원소 및 에너지-분산 X-선(EDX) 분광법의 공간 분포를 보여준다.
- [0108] 도 10은 6각형 ZnO 의 회절 패턴을 보여주는 ZnO@TiO_2 나노로드의 투과 전자 현미경(TEM) 회절 이미지이다. A $[002]$; B $[110]$; C $[112]$.
- [0109] 도 11은 TiO_2 코팅의 두께(약 30 nm)를 보여주는 ZnO@TiO_2 나노로드의 TEM 이미지이다.
- [0110] 도 12A-C는 ZnO 를 에칭 제거한 후 본 HSSN 애노드의 다양한 크기의 SEM 이미지이다.
- [0111] 도 13은 본 HSSN 및 코팅되지 않은 ZnO 애노드를 4M KOH 용액에 담근 후 용해된 Zn 농도를 보여주는 ICP 결과를 나타낸다. 90% ZnO 용해가 HSSN 애노드에서 억제되며, 이는 TiO_2 코팅이 아연산염 이온을 효과적으로 차단함을 의미한다.
- [0112] 도 14A-B는 4M KOH 용액에 담근 후 코팅되지 않은 ZnO (도 14A) 및 HSSN(도 14B) 애노드의 다양한 크기 SEM 이미지 및 원소 매핑이다. HSSN 애노드에서 Zn의 보존은 TiO_2 코팅이 아연산염 이온을 효과적으로 차단할 수 있다는 가정을 뒷받침한다.
- [0113] 도 15는 충전 전후의 코팅되지 않은 ZnO 및 HSSN 애노드의 X-선 회절(XRD) 패턴의 그래프이다. 충전 후 HSSN 애노드의 약한 ZnO 피크는 잔류 미반응 ZnO 에서 나온 것이다.
- [0114] 도 16-17은 코팅되지 않은 ZnO 애노드(도 16) 및 HSSN 애노드(도 17)의 충전 전후의 SEM 이미지이다.
- [0115] 도 18-19는 25 μL 의 전해질로 5회 정전류 사이클 후 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드(도 18) 및 HSSN 애노드(도 19)의 SEM 이미지이다. 이들은 약 0.25 mA/cm^2 에서 2시간 동안 충전되고 약 0.25 mA/cm^2 에서 1.5 V로 방전되는 사이클링이었다. 둘 모두의 애노드에서 ZnO 나노로드의 질량 부하는 약 3.3 mg/cm^2 이다.
- [0116] 도 20은 충전 후 ZnO@TiO_2 나노로드의 STEM 이미지이다.
- [0117] 도 21은 충전 후 ZnO@TiO_2 나노로드의 STEM 이미지 및 원소 매핑이다. 동일한 애노드 샘플이 도 17 및 20-21에서 사용되었다.
- [0118] 도 22는 충전 후 본 HSSN 애노드의 SEM 이미지 및 원소 매핑이다.
- [0119] 도 23A-B는 코팅되지 않은 ZnO 및 HSSN 애노드의 브루нау어-에멧-텔러(Brunauer-Emmett-Teller)(BET) 기공 폭 분포(도 23A) 및 표면적(도 23B)을 예시하는 그래프이다. TiO_2 코팅 후, 나노포어가 측정되어 TiO_2 코팅이 나노다공성임을 나타낸다.
- [0120] 도 24는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드의 X-선 광전자 분광법(XPS) 조사이다. N에 대한 O의 원자 비율은 TiN_xO_y 코팅에서 약 6.66이다.
- [0121] 도 25는 작업 전극으로서 TiO_2 또는 TiN_xO_y 전극, 기준 전극으로서 Hg/HgO 전극 및 상대 전극으로서 Pt 포일을 갖는 4M KOH 전해질의 3-전극 전지의 개략도이다.
- [0122] 도 26은 TiN ALD 레시피의 개략도이다.
- [0123] 도 27은 TiN_xO_y 및 TiO_2 전극의 IR 보정된 분극 곡선을 보여준다. 임의의 고정된 전위에서, TiN_xO_y 전극의 수소 발생은 TiO_2 전극보다 더 심하다. 스캔 속도: 2 mV/s.
- [0124] 도 28은 CP 기관, 및 TiN_xO_y 와 TiO_2 전극의 IR 보정된 분극 곡선을 보여준다. HER는 TiO_2 의 존재로 억제될 수 있다. CP: 카본지. 스캔 속도: 2 mV/s.

- [0125] 도 29A는 TiO_2 코팅의 XPS 조사 스펙트럼이다. 도 29B는 TiN_xO_y 코팅의 XPS 조사 스펙트럼이다. 도 29C는 4-포인트 프로브 시스템을 사용하여 측정된 TiN_xO_y 및 TiO_2 코팅의 시트 저항 및 비저항을 보여주는 표이다.
- [0126] 도 30A는 TiO_2 , TiN_xO_y -1 및 TiN_xO_y -2 클러스터의 기본 모델을 나타내고, 도 30B는 각 클러스터의 흡착 자유 에너지 다이어그램이다.
- [0127] 도 31A는 TiO_2 , TiN_xO_y -3 및 TiN_xO_y -4 클러스터의 기본 모델을 나타내고, 도 31B는 각 클러스터의 흡착 자유 에너지 다이어그램이다.
- [0128] 도 32는 클러스터(M) 및 H-흡착된 클러스터(M-H), 결합 에너지 및 자유 에너지의 시뮬레이션된 에너지의 요약 표이다. 클러스터의 원자: 가장 작은 "원자", N; 더 큼, H; 여전히 더 큼, Ti; 및 가장 큼, O.
- [0129] 도 33은 코팅되지 않은 ZnO, HSSN 및 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드를 4M KOH 용액에 담근 후 용해된 Zn 농도를 보여주는 ICP 결과를 예시한다. 90% ZnO 용해가 HSSN 및 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드에서 억제된다. 이는 HSSN 및 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드가 매우 유사한 이온-체질 능력을 가짐을 보여준다.
- [0130] 도 34는 4M KOH 용액에 담근 후 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드의 SEM 이미지 및 원소 매핑을 포함한다. $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드에서 Zn의 보존은 TiN_xO_y 코팅이 아연산염 이온을 효과적으로 차단할 수 있음을 뒷받침한다.
- [0131] 도 35A는 파우치 전지의 전지 성분을 나타내고, 도 35B는 조립된 파우치 전지를 나타낸다. 분리막의 직경은 1.5 cm이다. 애노드의 직경은 1 cm이다.
- [0132] 도 36은 애노드로서 HSSN 및 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 를 갖는 Zn-Ni 배터리의 전압 프로파일을 예시한다. 본 HSSN 애노드의 쿨롱 효율은 더 나은 HER 억제 능력으로 더 높다.
- [0133] 도 37A는 100% DOD에서 회박 전해질에서 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 및 HSSN 애노드의 사이클링 성능을 보여준다. 도 37B는 다양한 C 속도에서 HSSN 및 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드의 사이클링 성능을 나타낸다. 충전 상태: 20%.
- [0134] 도 38A-B는 HSSN 및 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드의 BET 기공 폭 분포(도 38A) 및 표면적(도 38B)을 예시하는 그래프이다.
- [0135] 도 39는 알칼리성 전해질에서 종래의 아연-기반 애노드(100% DOD)와 본 HSSN 애노드의 쿨롱 효율의 비교를 보여주는 표이다.
- [0136] 도 40은 40% DOD에서 회박 전해질에서 본 HSSN 애노드의 사이클링 성능을 보여준다.
- [0137] 도 41은 40% DOD에서 회박 전해질에서 본 HSSN 애노드의 충전-방전 프로파일을 예시한다.
- [0138] 도 42는 CP- TiO_2 및 HSSN 전극의 CV 곡선이다. 전기화학적 반응 동안 TiO_2 의 용량 기여도는 없다. 스캔 속도: 10 mV/s.
- [0139] 도 43은 배터리 고장 전후의 HSSN 애노드의 광학 현미경 이미지이다.
- [0140] 도 44는 100% DOD에서 다량의 전해질을 갖는 비커 전지에서 본 HSSN 애노드의 사이클링 성능을 보여준다.
- [0141] 도 45A-B는 40% DOD에서 회박 전해질(도 45A) 및 100% DOD에서 다량의 전해질을 갖는 비커 전지(도 45B)에서 사이클링된 HSSN 애노드의 전압 프로파일(사이클 50번째에서 70번째까지)이다.
- [0142] 도 46은 알칼리성 전해질에서 전해질 대 방전 용량(E/DC) 비율 및 쿨롱 효율의 측면에서 본 HSSN 애노드를 종래의 아연-기반 애노드와 비교하는 표이다. 애노드 0번의 DOD는 40%이다. 나머지 애노드 1-22번의 DOD는 100%이다.
- [0143] 도 47은 E/DC 비율 및 쿨롱 효율의 측면에서 HSSN 애노드 및 종래의 애노드(100% DOD 가짐)의 비교를 그래프를 통해 예시한다.
- [0144] 도 48은 전기화학적 사이클링 동안 아연 전극의 형태학적 변화에 대한 도 1A와 유사한 또 다른 개략도이며, 여기서 종래 기술의 Zn 포일은 ZnO 패시베이션 층으로 인해 매우 낮은 이용률(< 1%)을 나타낸다. 포일 위에 표시된 바와 같이, 임계 패시베이션 크기는 약 2 μm 이다.
- [0145] 도 49는 10 mA 미만의 Zn 포일에 대한 1회 사이클 방전 및 충전 테스트의 그래프로써, Zn 포일이 약 1.7 mAh 용

량(1% 이용률)만을 전달할 수 있고 충전 용량은 방전 용량의 1/5에 불과함을 보여준다.

- [0146] 도 50은 10 μL 의 전해질로 1 mA 미만으로 Zn 메쉬를 방전시켜 형성된 Zn 메쉬(Dexmet) 상의 ZnO 패시베이션 층의 SEM 이미지이다. 사용된 분리막은 Celgard 3501이었다.
- [0147] 도 51은 전기화학적 사이클링 동안 아연 전극의 형태학적 변화의 개략도이고, 여기서 종래 기술의 코팅되지 않은 ZnO 나노로드의 피치 크기는 임계 패시베이션 크기보다 작지만, 큰 전극-전해질 표면적이 애노드 용해를 가속화하고 전극 형태 변화를 촉진한다.
- [0148] 도 52는 전기화학적 사이클링 동안 아연 전극의 형태학적 변화의 개략도이며, 여기서 본 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드의 형태는 본 발명의 밀봉된 나노로드 구조로 사이클링 동안 유지된다.
- [0149] 도 53은 TiN ALD 레시피의 개략도이다.
- [0150] 도 54A-54C는 비커 전지(도 54A), 코인 전지(도 54B) 및 Zn-Ni 단일 코인 전지의 확장성(도 54C)의 사진이다. 상단 및 하단 케이스의 직경은 약 2 cm이다. 분리막의 직경은 약 1.5 cm이다. 작업 전극(WE)의 직경은 약 1 cm이다.
- [0151] 도 55는 파우치 전지의 광학 사진이다.
- [0152] 도 56은 본 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 코어/셸 나노로드 애노드에 대한 제조 공정의 개략도이다.
- [0153] 도 57은 ZnO 나노로드 애노드의 저배율 SEM 이미지이다.
- [0154] 도 58A-58C는 상이한 질량 부하를 갖는 3개의 ZnO 나노로드 애노드의 고배율 SEM 이미지이다.
- [0155] 도 59는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드의 SEM 이미지이다.
- [0156] 도 60은 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드의 TEM 이미지이다.
- [0157] 도 61은 TiN_xO_y 코팅의 두께(약 6.1 nm)를 보여주는 $\text{ZnO@100TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드의 고해상도 투과 전자 현미경(HRTEM) 이미지이다.
- [0158] 도 62는 ZnO, [002], $d \approx 0.26$ nm의 격자를 보여주는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드의 HRTEM 이미지이다.
- [0159] 도 63은 ZnO의 회절 패턴을 보여주는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드의 전자 회절 패턴이다. A [002]; B [200]; C [202].
- [0160] 도 64는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드의 SEM 이미지 및 원소 매핑이다.
- [0161] 도 65-67은 ZnO 나노로드 및 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드의 XPS 조사 그래프(도 65); Zn 2p 피크의 고해상도 XPS 스펙트럼(도 66); 및 Ti 2p 피크의 고분해능 XPS 스펙트럼(도 67)이다. 도 59-67에 도시된 샘플은 모두 100 회 사이클 동안 ALD에 의해 증착된다.
- [0162] 도 68-69는 200회 사이클 ALD를 갖는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드의 XPS 조사 스펙트럼(도 68) 및 고분해능 Zn 2p 및 Ti 2p 스펙트럼(도 69)이다.
- [0163] 도 70은 4M KOH 용액에 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 및 코팅되지 않은 ZnO 애노드를 담근 후 용해된 Zn 농도를 보여주는 ICP 결과 및 이미지(삽입)를 제시한다.
- [0164] 도 71-72는 25 μL 의 전해질로 2시간 충전 전후의 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드(도 71) 및 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드(도 72)의 SEM 이미지이다.
- [0165] 도 74는 25 μL 의 전해질로 1C 속도로 1시간 정전류 충전 후 200회 사이클 ALD를 갖는 약 0.5 mg/cm^2 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드의 SEM 이미지이다. 주석은 애노드 집전체로서 사용되었다.
- [0166] 도 74는 2시간 충전 후 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드의 SEM 이미지 및 원소 매핑이다.
- [0167] 도 75는 2시간 충전 후 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드의 TEM 이미지이다. 도 72 및 74-75는 100회 사이클 ALD를 갖는 동일한 애노드 샘플로부터의 것이다.

- [0168] 도 76은 충전 전후의 ZnO 나노로드 및 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 XRD 결과이다. 충전 후 200회 사이클 ALD를 갖는 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 약한 ZnO 피크는 잔류 미반응 ZnO에서 나온 것이다. 애노드 집전체로서 주석 포일을 사용하였다.
- [0169] 도 77은 코팅되지 않은 ZnO 애노드 및 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 결과 및 등가 회로이다. Z_w: Warburg 임피던스; R_{ct}: 전하-이동 저항; CPE: 이중층 용량; Re: 총 옴 저항.
- [0170] 도 78-80은 200회 사이클 ALD를 갖는 원시 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드(도 78), 25 μ L의 전해질로 0.33C에서 3시간 정전류 충전 후(도 79), 및 25 μ L의 전해질로 0.33C(0.7시간)에서 1.5 V로 추가 정전류 방전 후(도 80)의 SEM 이미지이다. 모든 SEM 이미지는 약 1.7 mg/cm²의 질량 밀도를 갖는 동일한 샘플에서 나온 것이다. 이 결과는 충전 및 방전 단계 동안 형태 변화가 거의 없음을 나타낸다.
- [0171] 도 81-82는 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드(도 81) 및 25 μ L의 전해질로 0.33C에서 3시간 정전류 충전 후(도 82)의 SEM 이미지이다. 모든 SEM 이미지는 약 1.7 mg/cm²의 질량 밀도를 갖는 동일한 샘플에서 나온 것이다. 일부 나노로드는 전달 중 외부 기계적 힘으로 인해 도 81에 도시된 것처럼 처음부터 분리되었다. 충전 후, 탄소 섬유층의 상단 층에서 성장한 대부분의 ZnO 나노로드는 분리되었다. 소량의 전해질로 인해, 내부 탄소 섬유층에서 성장한 ZnO 나노로드는 첫 번째 충전에서 전해질과 접촉하지 않고 남아 있었다.
- [0172] 도 83은 비커 전지 및 코인 전지의 개략도이다.
- [0173] 도 84는 비커 전지 및 코인 전지에서 순수 집전체의 사이클링 성능을 보여준다. 실제: 전해질에 있는 모든 아연을 카운팅함. 유사: 전해질에서 아연을 카운팅하지 않고 계산함. 4개의 데이터 포인트마다 하나의 도트.
- [0174] 도 85는 ZnO-비함유 전해질을 갖는 코인 전지에서 0.5C 속도로 약 2.1 mg/cm²를 갖는 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 및 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 처음 32회 정전류 사이클에 대한 방전 용량을 예시한다. 50 μ L의 전해질을 분리막 위에 떨어뜨리고 10 μ L의 전해질을 캐소드 위에 떨어뜨렸다. 삽입: 코인 전지의 광학 이미지.
- [0175] 도 86은 ZnO 및 ZnO@TiN_xO_y 애노드의 충전 전압 프로파일의 그래프이다.
- [0176] 도 86은 코인 전지에서 0.25C 속도로 약 1.5 mg/cm²를 갖는 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 및 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 방전 용량 유지를 예시한다. 25 μ L의 전해질을 분리막 위에 떨어뜨렸다. 컷오프 전압은 약 1.5/1.9 V이다. 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 및 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 최대 방전 용량(약 100%에 해당)은 각각 약 235.2 mAh/g 및 약 153.5 mAh/g이다.
- [0177] 도 88은 각각 ZnO 포화 및 ZnO-비함유 전해질을 갖는 파우치 전지에서 약 1.1 mg/cm² ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 사이클링 성능을 보여준다. 이들은 충전을 위해 1C 및 방전을 위해 5C에서 대략 1.4/2 V 컷오프 전압으로 사이클링되었다.
- [0178] 도 89는 본 애노드와 이전에 보고된 애노드 사이의 비방전 용량의 비교이다. 전극과 전해질의 아연이 모두 카운팅된다.
- [0179] 도 90은 10 mL의 ZnO 포화 4M KOH 전해질을 갖는 비커 전지에서 0.5C 충전 및 2C 방전 속도로 ALD에 의한 200회 사이클을 갖는 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드(약 2 mg/cm²)의 사이클링 성능을 보여준다. 컷오프 전압은 약 1.4/2 V이다. 5개의 데이터 포인트마다 하나의 도트.
- [0180] 도 91은 약 0.1 mV/s 스캔 속도에서 코인 전지에서 ZnO@TiN_xO_y 애노드에 대한 순환 전압전류도(CV)이다. CV는 ZnO-비함유 전해질에서 ZnO@TiN_xO_y 애노드 및 Ni(OH)₂ 캐소드를 갖는 2개의 전극을 사용하여 수행되었다.
- [0181] 도 92-93은 대략 0.1 mV/s 스캔 속도에서 파우치 전지(도 92) 및 비커 전지(도 93)에서 ZnO@TiN_xO_y 애노드에 대한 CV이다. 파우치 전지의 애노드에 대한 CV는 ZnO 포화 전해질에서 ZnO@TiN_xO_y 애노드 및 Ni(OH)₂ 캐소드를 갖는 2개의 전극을 사용하여 수행되었다. 비커 전지의 애노드에 대한 CV는 ZnO 포화 4M KOH 전해질에서

ZnO@TiN_xO_y 애노드, Hg/HgO 기준 전극 및 흑연 상대 전극을 갖는 3개의 전극을 사용하여 수행되었다.

- [0182] 도 94는 코인 전지에서 시작-중지 조건하에 사이클링되는 전류 밀도 프로파일이다.
- [0183] 도 95는 100 μ L의 전해질로 시작-중지 조건하에 사이클링될 때 Zn 포일 및 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 장기 방전 용량 유지를 보여준다. 대략 0.02% DOD를 갖는 Zn 포일 및 대략 1% DOD를 갖는 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드를 동일한 전류 밀도로 사이클링시켰으며, 이는 도 94에 도시되어 있다. 애노드 집전체로서 주석 포일을 사용하였다. 전지는 대략 0 내지 2 V 사이에서 사이클링되었다.
- [0184] 도 96은 시작-중지 조건하에 2000번째 및 4000번째 사이클의 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 전압 프로파일이다.
- [0185] 도 97-98은 동일한 전류 밀도에서 장기 시작-중지 조건 후(도 94에 도시됨), 각각 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드(도 97) 및 Zn 포일(도 98)을 애노드로 갖는 전지의 사진이다.
- [0186] 도 99는 속도 시험 조건하에 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 방전 용량을 나타내며, 여러 활성화 사이클 후 상이한 속도에서 전기화학적 안정성을 나타낸다.
- [0187] 도 100A는 알칼리성 수용액에서 빠른 용해 속도를 갖는 ZnO NP를 예시한다; (도 100B)는 탄소로 코팅된 ZnO NP를 예시한다; (도 100C)는 ZnO 클러스터의 자유 공간에 채워진 탄소가 전극의 이온 체질, 전도도 및 구조 안정화에 중요한 역할을 하는 본 Zn-석류를 예시한다; 및 (도 100D)는 전해질과 접촉하는 계산된 표면적 및 하나의 Zn 석류 클러스터에서 1차 나노입자의 수 대 이의 직경을 보여준다. 전해질과의 표면 접촉이 작을수록, 용량 페이딩이 낮아진다.
- [0188] 도 101은 2M KF, 2M K₂CO₃ 및 4M KOH를 포함하는 100 μ L의 전해질로 1 mA 하에 Zn 메쉬를 방전시킨 후 ZnO 패시베이션 층이 그 위에 형성된 Zn 메쉬의 단면 SEM 이미지이다. 패시베이션 층은 약 2 μ m이다.
- [0189] 도 102는 Zn-pome의 합성을 예시한다. 도 102A는 바텀-업 마이크로에멀전 접근법에 의해 제조된 Zn-pome을 보여준다. 도 102B는 ZnO NP의 사진이다. 도 102C는 약 1500 rpm에서 5분 동안 원심분리로부터 수집된 ZnO 클러스터의 사진이고 도 102F는 SEM 이미지이다. 크기는 균일하지 않다. 도 102D는 먼저 400 rpm에서 1분 동안 원심분리하여 큰 클러스터를 제거한 후 약 1500 rpm에서 5분 동안 원심분리하여 얻은 ZnO 클러스터의 사진이고 도 102G는 SEM 이미지이다. 도 102E는 도 102D 및 102G에 도시된 Zn 클러스터를 사용하여 합성된 Zn-pome의 사진이고 도 102H는 SEM 이미지이다.
- [0190] 도 103A-C는 마이크로에멀전 접근법을 통해 조립된 ZnO 나노입자 클러스터의 SEM 이미지이다. 도 103D-F는 Zn-pome(나노-다공성 탄소 코팅된 ZnO 클러스터)의 SEM 이미지이다. 도 103G는 Zn-pome의 TEM 이미지이다. 도 103H는 24시간 동안 1M HCl에서 ZnO를 에칭 제거한 후 Zn-pome의 탄소 프레임워크의 TEM 이미지이다. 도 103I는 집속 이온 빔(FIB) 분석에 의해 획득된 하나의 Zn-pome 마이크로입자의 단면 SEM 이미지이다.
- [0191] 도 104A는 Zn-pome의 TEM 이미지이다. 도 104B는 ZnO 에칭의 개략도이다. 도 104C-F는 1M HCl에서 ZnO를 에칭 제거한 후 Zn-pome의 TEM 이미지이다.
- [0192] 도 105-106은 Zn-pome의 FIB 밀링이다. 도 105는 FIB 밀링 후 Zn-pome의 평면도 이미지이다. 도 106은 FIB 밀링 후 Zn-pome의 단면 이미지이다.
- [0193] 도 107A는 ZnO NP, ZnO@C NP 및 Zn-pome의 XRD 패턴을 예시하고 도 107B는 XPS 스펙트럼을 예시한다. 도 107C는 ZnO NP 및 Zn-pome의 고해상도 XPS 스펙트럼이다. 도 107D는 TGA 중량 손실 곡선이고 도 107E는 Zn-pome의 BET 기공 크기 분포이다. 도 107F는 ZnO NP, ZnO@C NP 및 Zn-pome에 대한 4M KOH 전해질에서 아연의 용해 및 미용해 부분을 보여준다; 삽입된 사진은 ZnO NP, ZnO@C NP 및 Zn-pome의 전자 현미경 이미지를 보여준다.
- [0194] 도 108은 CR2032 코인 전지 케이스의 사진(왼쪽)과 코인 전지 성분의 개략도 및 사용된 배열(오른쪽)을 포함한다.
- [0195] 도 109A는 ZnO NP 및 Zn-pome의 비용량의 그래프이다. 도 109B는 Zn-pome/Ni(OH)₂의 전압 프로파일이다. 도 109C는 5C 방전 속도에서 ZnO NP/Ni(OH)₂ 및 Zn-pome/Ni(OH)₂의 비용량의 그래프이다. 도 109D는 0.5C에서 한 사이클 동안 사이클링하고, 24시간 동안 휴지시킨 다음 1C에서 사이클링하는 Zn-pome 전지의 자가-방전 테스트를 예시한다. 도 109E는 사이클링 전(도 109F 및 G) 및 2회 사이클 후 Zn-pome 애노드의 SEM 이미지이다.

- [0196] 도 110A는 Zn-pome, ZnO NP@C 및 ZnO NP의 비용량의 그래프이다. 도 110B는 맨 ZnO 및 Zn-pome 애노드의 추가 배터리 사이클링 데이터를 보여준다(1C 속도).
- [0197] 도 111은 5C 방전 속도에서 맨 ZnO 및 Zn-pome 애노드의 성능을 예시한다.
- [0198] 도 112는 24시간 동안 휴지시킨 다음 0.5C에서 첫 번째 사이클 후, 맨 ZnO 및 Zn-pome 애노드의 사이클 성능을 나타낸다(1C에서 충전, 5C에서 방전).
- [0199] 도 113A-F는 1C에서 사이클링 후 Zn-pome 애노드의 SEM 이미지이다. 도 113A-D는 10회 사이클을 사이클링한 후이다. 도 113E-L은 20회 사이클을 사이클링한 후이다.
- [0200] 도 114A는 짧은 막대형 형상을 갖는 상업적 ZnO 나노입자의 SEM 이미지이다. 도 114B는 ZnO@C 나노입자의 TEM 이미지이다. 도 114C는 ZnO@C 나노입자의 탄소 함량을 결정하기 위해 사용된 TGA 결과이다. 도 114D는 탄소 코팅된 ZnO 나노입자(ZnO@C)의 SEM 이미지이다. 도 114E는 균일한 중공 탄소 나노셸을 생성하는 HCl 에칭된 ZnO@C 입자의 TEM 이미지이다. 도 114F는 맨 ZnO 및 ZnO@C 나노입자에 대한 XRD 결과이다.
- [0201] 도 115는 5.0 kV에서 나노입자 ZnO@C의 SEM 이미지이다. ZnO@C 코어-셸 구조가 보인다.
- [0202] 도 116은 상이한 질량의 도파민 하이드로클로라이드를 사용하여 합성된 상이한 탄소 셸 두께를 갖는 ZnO@C 입자의 SEM 이미지를 포함한다. 도파민 하이드로클로라이드의 질량은 100 mg(1:1), 200 mg(2:1) 및 300 mg(3:1)이다.
- [0203] 도 117은 Ar 환경하에 ZnO@폴리도파민 나노입자의 TGA 데이터를 보여준다. 약 680°C 이상에서는 샘플 중량이 크게 감소하여, ZnO가 탄소에 의해 환원되고 탄소 셸에서 빠져 나옴을 시사한다.
- [0204] 도 118A는 DFT에 의해 계산된 하이드록사이드 이온 및 아연산염 이온의 구조 및 크기를 예시한다. 도 118B는 맨 ZnO 및 ZnO@C 나노입자에 대한 XPS 스펙트럼이다. 도 118C는 맨 ZnO 및 ZnO@C 나노입자에 대한 XPS 고분해능 Zn 스펙트럼이다. 도 118D는 ZnO 및 ZnO@C 나노입자의 N₂ 흡착/탈착 등온선의 그래프이다. 도 118E는 ZnO 및 ZnO@C 나노입자의 BET 기공 폭 분포의 그래프이다. 도 118F는 5분, 1일 및 10일 동안 맨 ZnO 및 ZnO@C 나노입자로부터의 KOH 전해질 중 ZnO 용해의 ICP-AES 정량화 그래프이다. 맨 ZnO는 ZnO@C보다 훨씬 빠르게 용해된다.
- [0205] 도 119는 방전 공정 동안 맨 ZnO(1.03 mg), ZnO@C(0.94 mg) 및 벌크 Zn 포일 애노드의 비용량 및 쿨롱 효율을 예시하며, 삽입은 실험 중에 제조된 전형적인 2032 코인 전지를 보여준다.
- [0206] 도 120은 맨 ZnO 및 ZnO@C 애노드의 제2 세트의 사이클링 데이터이다. 맨 ZnO 및 ZnO@C의 질량 부하는 약 0.941 mg 및 약 0.98 mg이다. 사이클링 성능은 도 119에 제시된 데이터와 유사하다.
- [0207] 도 121은 제1 충전 공정에 대한 맨 ZnO 및 ZnO@C 사이의 전압 프로파일의 비교이며, ZnO@C 입자는 더 낮은 과전위를 나타낸다.
- [0208] 도 122는 모든 사이클에 대한 맨 ZnO 및 ZnO@C 사이의 전압 프로파일의 비교이고, ZnO@C 입자는 모든 사이클에 대해 더 낮은 과전위를 보여준다.
- [0209] 도 123은 1번째, 10번째, 20번째, 30번째, 40번째 사이클에서 ZnO@C 애노드를 갖는 전지의 전압 프로파일을 보여준다.
- [0210] 도 124A는 사이클링 전의 맨 ZnO 애노드의 SEM 이미지이다. 도 124B는 극적인 형태 변화를 보여주는 3회 사이클 후 맨 ZnO 애노드의 SEM 이미지이다. 기공은 노란색 화살표로 표시된다. 도 124C는 사이클링 전 ZnO@C 애노드의 SEM 이미지이다. 도 124D는 3회 사이클 후 ZnO@C 애노드의 SEM 이미지이며, 나노입자는 사이클링 전과 같이 구형을 유지하였다.
- [0211] 도 125는 충전 후 ZnO@C 입자의 TEM 이미지이며, 활성 물질은 여전히 나노셸 내부에 잘 제한되어 있다.
- [0212] 도 126은 나노셸 코팅의 두께가 다른 ZnO@C 배터리의 성능을 예시한다. 활성 물질의 질량은 약 1 mg이고 배터리는 1C 속도 및 100% DOD에서 테스트된다. 본문에 표시된 ZnO@C 2:1은 우수한 성능을 보여준다.
- [0213] 도 127은 1C 및 100% DOD에서 ZnO 포화 전해질을 갖는 ZnO@C 파우치 전지에서의 쿨롱 효율을 나타낸다.
- [0214] 도 128은 실제 속도가 12C이고, 500회 사이클 동안 >95% 쿨롱 효율 및 약 100% 유지를 갖는 ZnO@C 파우치 전지의 쿨롱 효율을 나타낸다.

[0215] 본 발명의 상세한 설명

[0216] 본 개시의 바람직한 예시적인 구체예가 상세하게 설명되지만, 다른 예시적인 구체예도 고려된다는 것이 이해되어야 한다. 따라서, 본 개시는 다음의 설명에 기재되거나 도면에 예시된 구성 요소의 구성 및 배열의 세부 사항으로 그 범위가 제한되지 않는 것으로 의도된다. 본 개시는 다른 예시적인 구체예가 가능하고 다양한 방식으로 실행되거나 수행될 수 있다. 또한, 바람직한 예시적인 구체예를 설명함에 있어서, 명확성을 위해 특정 용어가 사용될 것이다.

[0217] 명세서 및 첨부된 청구 범위에 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥에서 달리 명백히 지시하지 않는 한 복수의 대상물을 포함한다.

[0218] 또한, 바람직한 예시적인 구체예를 설명함에 있어서, 명확성을 위해 용어가 사용될 것이다. 각 용어는 당업자에 의해 이해되는 가장 넓은 의미를 고려하고 유사한 목적을 달성하기 위해 유사한 방식으로 작동하는 모든 기술적 등가물을 포함하는 것으로 의도된다.

[0219] 범위는 본원에서 "약" 또는 "대략" 하나의 특정 값 및/또는 "약" 또는 "대략" 다른 특정 값으로 표현될 수 있다. 이러한 범위가 표현될 때, 다른 예시적인 구체예는 하나의 특정 값으로부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다.

[0220] "포함하는(comprising)" 또는 "포함하는(including)" 또는 유사한 용어를 사용하는 것은 적어도 명명된 화합물, 요소, 입자 또는 방법 단계가 조성물 또는 물질 또는 방법에 존재하지만, 비록 다른 화합물, 물질, 입자, 방법 단계가 명명된 것과 동일한 기능을 갖는다고 하더라도, 다른 이러한 화합물, 물질, 입자, 방법 단계의 존재를 배제하지 않음을 의미한다.

[0221] 하나 이상의 방법 단계의 언급은 명시적으로 확인된 단계들 사이에 추가 방법 단계 또는 개입 방법 단계의 존재를 배제하지 않는다. 유사하게, 장치 또는 시스템에서 하나 이상의 구성 요소의 언급은 명시적으로 확인된 이러한 구성 요소들 사이에 추가 구성 요소 또는 개입 구성 요소의 존재를 배제하지 않음을 또한 이해해야 한다.

[0222] 본 발명의 예시적인 구체예는 딥 재충전 가능한 배터리 시스템의 혁신적인 구성 요소, 및 재충전 가능한 배터리의 혁신적인 시스템 및 방법을 포함한다. 코어/셸 나노스케일 구조는 가용성 중간체 또는 절연 방전 생성물을 포함하는 종래의 배터리 물질의 본질적인 한계를 극복하는 딥 재충전 가능한 애노드를 제공한다. 본 발명은 패시베이션 및 용해의 딜레마를 동시에 극복한다. 이온-체질 개념은 더 큰 아연산염 이온을 제한하고 더 작은 하이드록사이드 이온을 투과시키는 Zn 애노드에 적용되며, 이는 ZnO 용해 및 전극 형태 변화를 제한/방지할 수 있다.

[0223] 본 발명의 예는 딥 재충전 가능한 고 에너지 수성 배터리 애노드를 위한 밀봉 ZnO 나노로드, 고 에너지 수성 배터리를 위한 석류-모방(pomegranate-inspired) 나노구조를 갖는 딥 재충전 가능한 아연 애노드, 딥 재충전 가능한 Zn-기반 수성 배터리를 위한 이온-체질 탄소 나노셸 및 알칼리성 수성 전해질에서 딥 재충전 가능하고 수소 발생을 억제하는 아연 애노드를 포함한다.

[0224] 알칼리성 수성 전해질에서 딥 재충전 가능하고 수소 발생을 억제하는 아연 애노드

[0225] 도 1A는 패시베이션 문제의 예시이고, 도 1B는 용해 문제의 예시이다. 상기 논의된 바와 같이, 이러한 문제는 다음 공정으로 인한 것이다: (i) 절연 방전 생성물 ZnO는 아연 애노드의 표면을 패시베이션하여, 후자가 더 방전되거나 금속 아연으로 다시 재충전되는 것을 방지하고, (ii) 중간 아연산염 Zn(OH)_4^{2-} 는 알칼리성 전해질에 용해되어, 활성 물질 손실, 전극에 무작위 ZnO 침전 및 순환에 따른 전극의 형태 변화를 초래한다.

[0226] 아연 애노드의 용량 손실에 대한 HER의 영향을 확인하기 위해 GC 정량 분석 방법(도 1C 및 2A-C)이 본원에서 사용된다. 이는 한 사이클 동안 알칼리성 전해질(ZnO 포화 4M KOH)에서 아연 애노드를 충전/방전한 후 발생한 H_2 를 GC를 사용하여 측정함으로써 달성된다(도 3A-B).

[0227] NiOOH의 양은 과잉이고, 이는 방전 단계에서 Zn의 완전한 고갈을 보장할 수 있다. 즉, Zn 애노드의 용량 손실(충전 용량-방전 용량)은 Zn 애노드의 부반응 때문이다. 도 2D에 도시된 바와 같이, Zn 애노드의 용량 손실은 거의 전적으로 HER에 의해 발생한다(약 99.47% $\approx$ 87.34%/87.81%). 용량 손실의 다른 약 0.46%는 O_2 와의 반응을 통한 Zn의 산화에 의해 야기될 수 있다. Zn 애노드를 고려할 때, HER 억제 Zn 애노드는 높은 쿨롱 효율(방전 용량/충전 용량)을 가져야 한다.

[0228] 예시적인 구체예에서, 본 발명은 패시베이션, 용해 및 HER 문제를 동시에 해결하기 위해 HER 억제 이온-채질 층으로 코팅된 밀봉된 서브-미크론 크기의 애노드를 포함한다(도 4). 이러한 설계는 적어도 다음의 이점을 특징으로 한다: (i) 서브-미크론 크기의 ZnO는 패시베이션을 피하고 활성 물질의 완전한 이용을 허용한다; (ii) 이온-채질 코팅 층은 아연산염을 내부에 제한하고 전극의 형태 변화를 완화시킨다; 및 (iii) 코팅 층은 부반응을 억제하는 HER 억제 물질로 제조된다. 결과는 HER 억제 밀봉된 나노로드(HSSN) 아연 애노드가 긴 사이클 수명, 높은 쿨롱 효율 및 높은 비방전 용량을 나타냄을 입증한다.

[0229] ZnO 패시베이션 층의 임계 두께는 이전에 아연 금속 애노드가 완전히 패시베이션될 때 약 2 μm 로 정량화되었다. 따라서, 서브-미크론 크기의 아연 애노드는 패시베이션 문제를 극복할 수 있는 것으로 여겨진다. 그러나, 피처 크기를 나노스케일로 감소시키면 증가된 전극-전해질 접촉 면적으로 인해 용해 및 HER 문제가 강화될 것이다. 따라서, HER 억제 이온-채질 층을 균일하게 코팅하여 서브-미크론 크기의 애노드를 밀봉하는 것은 HER를 억제하고 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 수송을 가능하게 하면서 코팅 내부에 더 큰 아연산염 이온을 선택적으로 차단할 수 있다(도 4).

[0230] 균일하지 않은 코팅을 사용한 종래의 시도는 여전히 용해 및 HER 문제를 겪는 구조를 생성하기 때문에, 이러한 이전 결과가 짧은 사이클 수명(<20회 사이클) 및 낮은 비방전 용량을 갖는 이유일 수 있으므로 코팅 기술은 중요하다. 본 발명의 이 구체예에서, TiO_2 코팅 물질은 알칼리성 전해질에 안정하고 낮은 HER 활성을 갖는 것을 입증하기 위해 조사된다.

[0231] 본 HSSN 애노드는 도 5A-C에 도시된 바와 같이 성공적으로 제조되었다. ZnO 나노로드는 처음에 카본지에서 열수에 의해 성장되었다. 카본지에서 ZnO 나노로드의 질량 부하는 0.5 mg/cm^2 에서 5.5 mg/cm^2 까지 조정될 수 있다.

[0232] 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드의 합성

[0233] ZnO 나노로드는 열수법에 의해 카본지(약 8.4 mg/cm^2)에서 성장되었다. 카본지(Fuel Cell Store)는 습윤성을 높이기 위해 먼저 500°C 의 공기 중에서 1시간 동안 가열되었다. 이후, 카본지를 0.1 M KMnO_4 (Sigma Aldrich) 수용액에 1시간 동안 담가 시드 층을 형성하였다. ZnO 전구체 용액은 50 mL의 아연 니트레이트 헥사하이드레이트(30 mM, Alfa Aesar), 50 mL의 헥사메틸렌테트라민(30 mM, Sigma Aldrich) 및 암모니아(28.0-30.0% NH_3 기준, Sigma Aldrich)를 혼합하여 제조되었다.

[0234] 시딩된 카본지를 용액에 넣고 90°C 의 오븐에서 가열하였다. $\text{DI-H}_2\text{O}$ 세척 및 80°C 에서 3시간 건조 후, 카본지 상에 백색 생성물이 수득되었다. 표 1에 요약되고 도 6A-C에 도시된 바와 같이, 반응 조건을 조정함으로써 카본지 상에 ZnO 나노로드의 상이한 질량 부하(0.5 내지 5.5 mg/cm^2)를 달성하였다. 구체적으로, "반복" 컬럼은 첫 번째 반응에서 나온 ZnO 나노로드 부하된 카본지가 반응을 반복하기 위해 새로운 전구체 용액에 투입되었음을 의미한다.

질량 부하	배치당 카본지 면적	NH_3 양	총 열수 시간	반복
0.5 mg/cm^2	$2 \times (2.1 \times 6) \text{ cm}^2$	2 mL	13 h	없음
0.9 mg/cm^2	$1 \times (2.1 \times 6) \text{ cm}^2$	4 mL	22 h	없음
5.5 mg/cm^2	$1 \times (2.1 \times 6) \text{ cm}^2$	4 mL	$2 \times 20 = 40 \text{ h}$	1회

[0235] 표 1 - ZnO 나노로드의 상이한 질량 부하에 대한 실험 조건

[0237] HER 억제 밀봉된 나노크기(HSSN)의 아연 애노드의 합성

[0238] HSSN 아연 애노드(ZnO 코어/ TiO_2 쉘 구조)는 용액 방법을 사용하여 합성되었다. 성장된 ZnO 나노로드를 갖는 카본지를 실온에서 10분 동안 0.075M $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 및 0.2M H_3BO_3 의 용액에 침지시켰다. 약 30 nm 두께의 TiO_2 층이 증착되었다.

- [0239] **ZnO@TiN_xO_y 애노드의 합성**
- [0240] ZnO@TiN_xO_y 애노드를 얻기 위해, TiN은 ALD를 통해 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드 상에 증착되었다. ALD는 Cambridge FIJI Plasma ALD 시스템에서 수행되었다. 자세한 ALD 레시피는 도 26에 도시되어 있다. TiN의 전구체는 TDMAT 및 N₂였다. TiN ALD 공정 동안, 레시피는 250℃에서 200회 사이클(사이클당 1 Å)로 실행되었다. 이후, ZnO@TiN 나노로드가 공기에 노출되었을 때, TiN은 부분적으로 TiN_xO_y로 산화되었다(도 24).
- [0241] **4-포인트 프로브 시스템을 사용한 TiN_xO_y 및 TiO₂ 코팅의 시트 저항 측정**
- [0242] TiN_xO_y 및 TiO₂ 코팅의 시트 저항을 측정하기 위해, TiN_xO_y 및 TiO₂가 각각 유리 슬라이드에 증착된다. 유리 슬라이드를 아세톤/에탄올에서 초음파 처리한 다음 자외선-오존(UVO) 처리에 의해 세척하였다. TiN_xO_y는 유리 슬라이드 상의 TiN의 ALD에 이어 공기 중의 산화 단계를 통해 획득되었다.
- [0243] TiN의 전구체는 TDMAT 및 N₂였다. 자세한 ALD 레시피는 도 26에 도시되어 있다. ALD 공정 동안, 레시피는 250℃에서 400회 사이클(사이클당 1 Å)로 실행되었다. 유리 슬라이드를 0.1M (NH₄)₂TiF₆ + 0.2M H₃BO₃의 용액에 25℃에서 11시간 동안 침지시킴으로써 약 1 μm 두께의 TiO₂ 층을 유리 슬라이드 상에 증착시켰다. 시트 저항은 4-포인트 프로브 측정 시스템(2000 멀티미터, Keithley)을 사용하여 측정되었다.
- [0244] **물질 특성화 및 측정**
- [0245] SEM(Hitachi SU 8230), TEM(Hitachi HT7700, FEI Tecnai F30, and JEOL 100 CX-II) 및 STEM(Hitachi HD-2700)을 사용하여 형태 및 조성 분석을 수행하였다. XRD 패턴(Panalytical XPert PRO Alpha-1)은 Cu K-알파 방사선으로 수행되었다. XPS는 Thermo Scientific K-Alpha 시스템으로 측정되었다. BET 비표면적 및 기공 크기 분포는 물리흡착(BELSORP-max, MicrotracBEL Corp.)에 의해 결정되었다. 4M KOH 전해질에서 샘플의 용해된 Zn 농도는 ICP 측정으로 측정되었다. VSP 시스템(BioLogic)을 사용하여 순환 전압전류법, 선형 스위프 전압전류법 및 전기화학적 임피던스 분광법을 수행하였다. 배터리 사이클링 테스트는 정전류 모드에서 작동하는 LANHE를 사용하여 수행되었다.
- [0246] 배터리-가스 크로마토그래피 정량 분석 측정에서, 기밀 배터리 시스템(도 2A-C)은 가스 크로마토그래피(MG#5, SRI Instruments)에 연결되었다. 시스템은 측정 전에 Ar으로 퍼지되었다. 애노드로서 스테인리스 강 막대를 사용하였다. ZnO 포화 4M KOH(Sigma Aldric)를 전해질로서 사용하였다. NiOOH(약 8 mAh/cm²)/Ni(OH)₂(약 32mAh/cm²)의 혼합물인 상업적 Ni-Zn AA 배터리(PowerGenix)로부터 4 cm² 캐소드를 수확하여 애노드와 쌍을 이룬다.
- [0247] 배터리를 15분 동안 20 mA에서 충전한 다음 1회 사이클 동안 0.8 V로 완전히 방전시켰다(20 mA). 이후 열전도성 검출기를 사용하여 H₂ 측정을 수행하였다. Ar은 가스 크로마토그래피를 위한 캐리어 가스였다. Zn 애노드의 용량 손실은 거의 전적으로 HER에 의해 발생한다(99.47%).
- [0248] 용량 손실 = 충전 용량 - 방전 용량 = 용량 (HER) + 용량 (기타)(6)
- [0249] **전기화학**
- [0250] 아연 애노드는 직경 1 cm의 원형 디스크로 절단되었다. NiOOH(약 8 mAh/cm²)/Ni(OH)₂(약 32mAh/cm²)의 혼합물인 상업적 Ni-Zn AA 배터리(PowerGenix)로부터 캐소드를 수확하여 애노드와 쌍을 이룬다.
- [0251] **코인 전지**
- [0252] CR2032 케이스(MTI Corporation)를 사용하여 코인 전지를 만들었다. 수성 전해질은 4M KOH(Sigma Aldrich, 99.99%), 2M KF(Alfa Aesar, 99.99%) 및 2M K₂CO₃(Alfa Aesar, 99.997%)로 구성된다. 25 μL의 전해질이 사용되었다. 유리 섬유(GE Healthcare, WhatmanTM10370003)를 분리막으로서 사용하였다.
- [0253] **파우치 전지**
- [0254] 파우치형 배터리(도 35A-B)는 Ampac의 SealPAK를 사용하여 조립되었다. 애노드에 대한 활성 물질(ZnO)의 질량

부하는 1.5 mg/cm^2 이다. 수성 전해질은 ZnO으로 포화된 4M KOH(Sigma Aldrich, 99.99%), 2M KF(Alfa Aesar, 99.99%) 및 2M K_2CO_3 (Alfa Aesar, 99.997%)를 포함한다. 100 μL 의 전해질이 사용되었다. 유리 섬유(GE Healthcare, WhatmanTM10370003)를 분리막으로서 사용하였다. Ti 와이어를 전극 단자로 사용하였다.

[0255] 전지는 1.4 V와 1.9 V 사이의 1C의 충전 속도 및 5C의 방전 속도로 정전류적으로 사이클링된다. 100% DOD로 사이클링되는 애노드의 경우, 애노드는 6회 사이클 동안 파우치 전지에서 사전-사이클링됨으로써 활성화되었다. 충전 용량 한계 컷오프는 658 mAh/g(ZnO의 이론적 비용량)이다. 40% DOD로 사이클링되는 애노드의 경우, 애노드는 1회 사이클 동안 100% 활성 물질 이용률로 사전-사이클링된 다음 완전히 충전됨으로써 활성화되었다.

[0256] 비커 전지

[0257] 비커형 배터리에서, 애노드에 대한 활성 물질(ZnO)의 질량 부하는 1.6 mg/cm^2 이다. 10 mL의 ZnO 포화 4M KOH(Sigma Aldrich)를 전해질로서 사용하였다. 전지는 1.4 V와 1.9 V 사이의 1C의 충전 속도 및 5C의 방전 속도로 100% DOD에서 정전류적으로 사이클링된다. 애노드는 50회 사이클 동안 비커 전지에서 사전-사이클링됨으로써 활성화되었다. 충전 용량 한계 컷오프는 658 mAh/g이다. Ag 와이어를 애노드 단자로 사용하였다. 스테인리스강 와이어를 캐소드 단자로 사용하였다.

[0258] 논의된 바와 같이, 충전 용량은 ZnO의 이론적 용량(대략 658 mAh/g)으로 제한되었다. 이론적 비용량(충전 용량)은 다음과 같이 계산되었다:

$$C_T(\text{mAh/g}) = \frac{1}{MW} * \frac{nF}{3.6} \quad (7)$$

[0259] 여기서 MW 는 활성 물질의 몰 중량이고, n 은 관련 반응에서 전달된 전자의 수이고, F 는 패러데이 상수이다. 이 연구에서, ZnO의 $MW = 81.38 \text{ g/mol}$; $n = 2$; $F = 96485 \text{ C/mol}$.

[0261] 전극의 비방전 용량은 다음과 같이 계산되었다:

$$C = It/m \quad (8)$$

[0262] 여기서 I 는 방전 전류이고, t 는 사이클당 방전 시간이고, m 은 활성 물질의 질량(ZnO)이다.

[0264] mC의 속도는 1/m 시간(들)의 완전 충전/방전에 해당한다. 전해질 대 방전 용량(E/DC) 비율은 다음과 같다:

$$E/C \text{ 비율} = \text{전해질의 부피} / \text{측정된 방전 용량}(g) \quad (9)$$

[0266] 따라서, Zn 금속의 이론적 중량측정 용량은 다음과 같다:

$$C_g(\text{mAh/g}) = \frac{1}{MW_{Zn}} * \frac{nF}{3.6} = \frac{1}{65.38} * \frac{2*96485}{3.6} = 820 \quad (10)$$

[0268] Zn 금속의 이론적 체적측정 용량은 다음과 같다:

$$C_v(\text{mAh/cm}^3) = C_g * \rho_{Zn} = 5854 \quad (11)$$

[0270] 여기서 ρ_{Zn} 은 Zn의 밀도이다:

$$\rho_{Zn} = 7.14 \text{ g/cm}^3 \quad (12)$$

[0272] Zn-공기 배터리의 이론적 중량측정 에너지 밀도(방전 상태, ZnO를 기준으로 계산됨)는 다음과 같다:

$$E_g(\text{Wh/kg}) = \frac{1}{MW_{ZnO}} * \frac{nF}{3.6} * V = \frac{1}{81.38} * \frac{2*96485}{3.6} = 1093 \quad (13)$$

[0274] 여기서 V 는 배터리 전압이다. $V = 1.66 \text{ V}$.

[0275] Zn-공기 배터리의 이론적 체적에너지 밀도는 다음과 같다:

$$E_v(Wh/L) = E_g * \rho_{ZnO} = 6134 \quad (14)$$

[0277] 여기서 ρ_{ZnO} 은 ZnO의 밀도이다.

$$\rho_{ZnO} = 5.61 \text{ g/cm}^3 \quad (15)$$

[0279] TiO₂ 층은 실온에서 온화한 용액 방법을 통해 ZnO 나노로드 상에 코팅되었다. ZnO 나노로드를 0.075M (NH₄)₂TiF₆ 및 0.2M H₃BO₃를 포함하는 수용액에 침지시켰다. TiO₂ 코팅 후, ZnO 나노로드 구조는 잘 유지되었다(도 7A-D).

[0280] 본 HSSN 애노드의 STEM 이미지 및 원소 매핑(도 8A-C)은 TiO₂ 코팅이 균일하다는 것을 확인시켜 준다. Zn 및 Ti의 공간 분포는 코어 및 셸 영역에서 EDX 분광법을 취함으로써 얻어졌다(도 9A-B). 코어 영역은 셸 영역보다 훨씬 더 높은 Zn 강도를 나타내며, 이는 ZnO 코어/TiO₂ 셸 구조를 더욱 확증한다.

[0281] 합성 동안, (NH₄)₂TiF₆는 ZnO의 표면에서 TiO₂로 가수분해되는 반면 ZnO의 표면은 (NH₄)₂TiF₆ 가수분해에 의해 생성된 산과 함께 용액에 약간 용해되었다. 따라서, 일부 Zn 층은 합성 동안 TiO₂ 코팅에 들어간 것으로 보이며, 이는 TiO₂ 셸 상의 Zn 신호를 설명할 수 있다.

[0282] 도 10에 의해 입증된 바와 같이, 코어의 ZnO는 6각형 밀집 결정 구조를 가지며 TiO₂ 코팅은 비정질이다. TiO₂ 층은 약 31.7 nm의 두께를 갖는다(도 11). TiO₂의 질량 부하는 약 0.35 mg/cm²이며, 이는 본 HSSN 애노드(약 3 mg/cm² ZnO 나노로드 포함)의 약 10.4 wt%에 불과하다. ZnO를 에칭 제거한 후, 중공 나노어레이는 제자리에 머물렀고(도 12A-C), TiO₂ 코팅은 두께가 약 30 nm에 불과하지만 기계적으로 강하고 ZnO 나노로드를 견고하게 지지함을 나타낸다.

[0283] 아연산염 용해를 억제하는 TiO₂ 셸의 능력을 평가하기 위해, HSSN 및 코팅되지 않은 ZnO 애노드 둘 모두를 ZnO-비함유 4M KOH 용액에 15분 동안 담갔다. ZnO 활성 물질 질량과 용액 부피의 비율은 0.02 mg/μL였다. 이후 용해된 Zn 농도를 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-AES)을 사용하여 두 용액 모두에서 측정하였다. 도 13에 도시된 바와 같이, HSSN 애노드의 용해된 Zn(1.9%)은 코팅되지 않은 ZnO 애노드의 용해된 Zn(약 16.9%)보다 훨씬 낮았다. 약 90% ZnO 용해가 HSSN 애노드에서 억제되며, 이는 TiO₂ 셸이 아연산염 이온을 효과적으로 차단함을 나타낸다. 두 애노드 모두를 4M KOH 용액에 담근 후 이미지화하였고(도 14A-B), 이는 또한 TiO₂ 코팅이 아연산염을 셸 내부에 효과적으로 제한함을 뒷받침한다.

[0284] 아연-기반 애노드가 또한 코인 전지에서 단일 충전 전후에 특성화되었다. 도 15에 도시된 바와 같이, XRD 패턴은 충전 생성물인 금속성 Zn의 존재를 확인하였다. 0.25 mA/cm²에서 1.5시간 동안 충전된 후, 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드는 심각한 구조적 열화를 보였다. 나노로드는 카본지에서 분리된다(도 16). 반면, HSSN 애노드는 뚜렷한 형태 변화가 없다(도 17). 또한, HSSN 애노드는 5회 사이클 후에도 거의 변하지 않았다(도 18-19).

[0285] 충전 후 본 HSSN 애노드의 STEM 이미지 및 원소 매핑은 도 20-22에 제시되어 있다. 이러한 결과는 TiO₂ 셸이 아연 활성 물질을 사이클링 동안 내부에 제한함을 나타내고, 이는 TiO₂ 셸의 이온-체질 효과에 기인할 수 있다. N₂ 흡수 스펙트럼(도 23)에 도시된 바와 같이, TiO₂ 층은 나노 크기의 기공을 가지며, 이는 더 큰 아연산염 이온을 셸 내부에 차단하고 셸을 통한 OH⁻/H₂O 수송을 가능하게 한다. TiO₂의 다공성은 이온-체질 성능을 최적화하기 위해 추가로 설계될 수 있다.

[0286] 상기 논의된 바와 같이, 이온-체질 코팅 층은 나노 구조화된 Zn 애노드가 활성 물질 용해를 효과적으로 억제하기 위해 중요하다. HER를 고려하여, 이러한 이온-체질 코팅 층은 HER을 억제해야 한다. TiO₂ 셸의 HER 억제 능력과 쿨롱 효율에 미치는 영향을 평가하기 위해, TiO₂ 및 TiN_xO_y의 HER 활성을 조사하였다.

- [0287] TiN_xO_y (도 24)는 균일한 코팅 및 이온-체질 특성이 달성되었기 때문에 대조군 물질로 선택되었다. 애노드를 가장 잘 나타내기 위해, ZnO를 HSSN 및 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드로부터 에칭 제거하여 각각 카본지 기판에 TiO_2 및 TiN_xO_y 중공 나노로드 코팅을 얻었다(도 24). 이후 3-전극 전지를 4M KOH 전해질에서 작업 전극으로서 TiO_2 또는 TiN_xO_y 전극, 기준 전극으로서 Hg/HgO 전극, 및 상대 전극으로서 Pt 포일을 사용하여 조립하였다(도 25-26).
- [0288] IR-보정된 분극 곡선(도 27)에 도시된 바와 같이, TiN_xO_y 전극에 대한 HER는 TiO_2 에 대한 것보다 더 심각하였다 (고정된 HER 전위에서 더 높은 전류 밀도). 이러한 실험 결과는 TiO_2 가 TiN_xO_y 보다 수소를 더 억제한다는 것을 보여준다. 또한, TiO_2 전극의 HER 활성화도 카본지 기판과 비교되었는데, 이는 실험적으로 TiO_2 코팅의 존재가 HER를 억제할 수 있음을 나타낸다(도 28). TiO_2 의 수소 억제 특성을 이해하기 위해, 4-포인트 프로브 시스템을 사용하여 TiO_2 및 TiN_xO_y 의 시트 저항을 측정하였다(도 29A-C).
- [0289] TiO_2 는 더 낮은 전기 전도도를 가지며, 이는 더 낮은 HER 활성화 및 더 나은 HER 억제 능력에 대한 이유의 일부일 수 있다. TiO_2 의 수소 억제 특성을 확인하기 위해 역장 모델에 기초한 시뮬레이션도 수행되었다. 슬래브 모델보다는 클러스터가 비정질 물질을 나타내는데 적용될 수 있기 때문에 선택되었다(도 30A). 3-상태 다이어그램(도 30B)에서, ΔG_H^* 는 H 흡착에 대한 자유 에너지를 나타낸다. 보다 높은 $|\Delta G_H^*|$ 값을 갖는 물질은 더 낮은 촉매 활성화 및 더 나은 수소 억제 능력을 갖는다. TiO_2 의 자유 에너지는 0.495 eV이며, 이는 TiN_xO_y 클러스터의 것보다 높다(도 31A-B 및 32). 이 결과는 TiO_2 가 가장 수소를 억제한다는 것을 보여준다.
- [0290] TiO_2 및 TiN_xO_y 의 수소 억제 특성을 조사하기 위해 역장 모델에 기초한 시뮬레이션을 수행하였다. 에너지를 최소화하기 위해 Monte Carlo 및 Least Squares 기술이 사용되었다. Ti_5O_{10} 클러스터는 비정질 TiO_2 를 나타내기 위해 사용되었다. TiN_xO_y 의 경우, 0 대 N(O/N)의 전체 원자 비율은 XPS에 의해 입증된 바와 같이 약 6.66인 것으로 실험적으로 결정되었다(도 24).
- [0291] 비정질 TiN_xO_y 의 많은 가능한 구조로부터, 4개의 대표적인 모델(TiN_xO_y -n, n = 1, 2, 3, 4로 표시됨)이 선택되었고 실제 셀 물질을 시뮬레이션하기 위해 9 및 4의 O/N 원자 비율로 구축되었다. TiN_xO_y -1 및 TiN_xO_y -2에 대한 $\text{Ti}_5\text{O}_9\text{N}$ 클러스터(O/N = 9) 및 TiN_xO_y -3 및 TiN_xO_y -4에 대한 $\text{Ti}_5\text{O}_8\text{N}_2$ 클러스터(O/N = 4)가 구축되었다. ΔG_H^* 는 H 흡착에 대한 자유 에너지를 나타낸다.
- [0292] 초기 H^+ 상태, 중간 H^* 상태 및 최종 생성물로서 $1/2\text{H}_2$ 를 포함하는 3-상태 다이어그램에서, 더 높은 $|\Delta G_H^*|$ 값을 갖는 물질은 더 낮은 촉매 활성을 가지며 따라서 더 나은 수소 억제 능력을 갖는다. ΔG_H^* 는 $\Delta G_H^* = \Delta E_H + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S_H$ 에 의해 얻어졌고, 여기서 ΔE_H 는 H 종의 결합 에너지이고, ΔE_{ZPE} 및 ΔS_H 는 각각 흡착 H의 영점 에너지 변화 및 엔트로피 변화이다. ΔG_H^* 에 대한 엔트로피 및 ZPE의 기여도를 얻었고, 여기서 최종 $\Delta G_H^* = \Delta E_H + 0.24$ eV이다. ΔE_H 는 $\Delta E_H = E_{\text{M-H}} - E_{\text{M}} - 1/2 * E_{\text{H}_2}$ 에 의해 얻었다. E_{H_2} 는 -3.040 eV인 것으로 계산되었다. 이러한 값의 요약은 도 32의 표에 나열되어 있다.
- [0293] 도 33 및 34에 도시된 바와 같이, HSSN 및 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드는 매우 유사한 이온-체질 능력을 갖는다. 수소 억제 능력을 갖는 본 HSSN 애노드는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 대응물에 비해 더 높은 쿨롱 효율을 나타낸다. 특히 Zn 애노드에 초점을 맞추기 위해, 아래 표시된 모든 전지에 대해 초과 용량을 갖는 캐소드를 수확하여 Zn 애노드와 쌍을 이룬다. 아연 애노드의 비용량의 계산은 달리 명시되지 않은 경우 ZnO의 질량(이론적 용량: 658 mAh/g)을 기반으로 한다. 전지는 1C의 충전 속도 및 5C의 방전 속도로 정전류적으로 사이클링되었다. 애노드는 스테인리스 강 코인 전지 케이스에서 HER를 피하기 위해 코인 전지 대신 과우치 전지(도 35A-B)에서 사이클링되었다. 이들은 100% DOD에서 사이클링되었다. 따라서, 이들에 대한 부반응의 정도는 세포 쿨롱 효율에 의해 직접 표시될 수 있다. 더 높은 "깨끗한" 쿨롱 효율은 더 적은 부반응을 의미한다.
- [0294] 희박 전해질(100 μL)에서 사이클링되는 HSSN 및 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드의 충전/방전 프로파일이 도 36에 플로팅되어 있다. 이들의 사이클링 성능 및 속도 능력 테스트는 도 37A 및 37B에서 찾을 수 있다. 처음 12개의 정전류 사이

클에서 본 HSSN 애노드의 평균 쿨롱 효율(약 93.50%)은 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드(약 84.96%)의 것보다 훨씬 더 높다. TiO_2 는 TiN_xO_y 보다 전기 전도도가 낮지만, HSSN 애노드는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드보다 약간 더 나은 속도 능력을 보였는데, 이는 본 HSSN 애노드에 더 많은 기공이 있어 더 빠른 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 수송이 TiO_2 셀을 통해 달성될 수 있기 때문일 수 있다(도 38A 및 38B). HSSN 애노드는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드(약 88.07%)보다 약 93.09%의 더 높은 쿨롱 효율을 달성한다. 100% DOD를 갖는 유사한 알칼리성 전해질에서, 종래의 연구는 쿨롱 효율이 약 90% 미만임을 보여준다(도 39).

[0295] 도 40 및 41에 도시된 바와 같이, 희박 전해질에서 40% DOD로 사이클링될 때, 본 HSSN 애노드(1.05 mg/cm^2 ZnO 포함)는 170회 초과 사이클 동안 장기적으로 안정적인 사이클링을 보여주었다. 전기화학적 반응 동안 TiO_2 셀의 용량 기여도는 없었다(도 42). 희박 전해질에서 100% DOD로 사이클링될 때, 본 HSSN 애노드(약 1.5 mg/cm^2 ZnO 포함)는 처음 12회 정전류 사이클에서 93.5%의 평균 쿨롱 효율 및 616 mAh/g 의 평균 방전 용량을 달성하였다(도 37A).

[0296] 용량 페이딩은 33회 사이클 후에 발생한다. 배터리 고장은 (1) 셀 내부의 Zn/ZnO의 형태 및 부피 변화로 인한 HSSN 애노드의 구조적 붕괴(도 43) 및 (2) 전해질 분해 및 수소 축적으로 인한 Zn 종의 제한된 질량 전달에 기인할 수 있다. 애노드는 또한 다량의 ZnO 포화 전해질을 갖는 비커 전지에서 평가되었다. 도 44에 도시된 바와 같이, 본 HSSN 애노드(약 1.6 mg/cm^2 ZnO 포함)는 94.3%의 쿨롱 효율 및 621 mAh/g 의 방전 용량을 가지며 350회 이상 사이클링되었다.

[0297] 도 40 및 44에 도시된 배터리에 대한 전압 프로파일은 도 45A-45B에서 찾아볼 수 있다. 상기 사이클링 결과로부터, 희박 전해질에서 Zn 애노드의 사이클 수명은 다량의 ZnO 포화 전해질에서보다 훨씬 더 짧다. 이는 알칼리성 Zn 애노드의 전기화학으로 설명될 수 있다. 다량의 ZnO 포화 전해질에서, 작은 전해질 분해의 영향은 과도한 물로 최소화될 수 있다. 또한, Zn 애노드의 활성 물질인 과잉 아연산염이 전해질에 존재한다. 전해질로부터 공급되는 아연산염의 큰 용량 기여로 인해, Zn 애노드의 긴 주기 수명을 달성할 수 있지만 이는 확실하지 않다. 희박 전해질($100 \mu\text{L}$)에서, 배터리는 전해질 분해 및 Zn 종의 제한된 질량 전달로 인한 복잡한 시너지 효과의 결과로 더 빨리 고장난다. 그러나, 짧은 사이클 수명에도 불구하고, 실제 상황을 나타낼 수 있는 진정한 성능을 평가하기 위해 희박 전해질에서 애노드를 순환시키는 것이 여전히 필요하다.

[0298] 전해질 대 방전 용량(E/DC) 비율은 장치 수준의 에너지 밀도에도 중요하며 실제 응용 분야에 중요하다. 알칼리성 Zn 애노드의 테스트된 쿨롱 효율은 E/DC 비율과 높은 상관 관계가 있다. 따라서, 서로 다른 Zn 애노드 물질의 쿨롱 효율을 공정하게 비교하기 위해 E/DC 비율을 제공할 필요가 있다. 그러나, 이전의 몇몇 연구(도 46의 표에 요약됨)만이 이 비율을 보고했거나 계산에 필요한 정보를 제공하였다.

[0299] 이전 결과를 요약하고, 애노드를 도 47에서 쿨롱 효율 및 E/DC 비율 측면에서 이들과 비교하였다. 특히, 상이한 Zn 애노드의 "깨끗한" 쿨롱 효율에 대한 비교를 얻기 위해, 100% DOD를 갖는 딥 사이클링된 Zn 애노드만이 나열된다. 부분적으로 사용된(DOD < 100%) 금속 아연 애노드는 쿨롱 효율이 Zn 애노드에서 발생하는 부반응의 정도를 나타낼 수 없기 때문에 비교에 포함되지 않는다.

[0300] 비교하여, 본 애노드는 낮은 E/DC 비율(0.14 mL/mAh)에서 우수한 쿨롱 효율(93.5%)을 달성하며, 이는 설계된 기능적으로 코팅된 Zn 애노드의 발전을 시사한다(도 37A). 특징적인 HER 억제 코어/셀 Zn 애노드를 사용하면: (1) Zn 종을 셀 내부에 제한하여 활성 물질 손실을 최소화하고; (2) HER 억제 특성으로 HER을 최소화하고 전해질 분해를 낮출 수 있다. 이는 본 애노드가 희박 전해질에서 높은 쿨롱 효율을 달성할 수 있게 한다. 본 HSSN 애노드의 전체 실제 및 비방전 용량은 집전체의 질량을 고려한 후 각각 약 0.9 mAh/cm^2 및 약 91 mAh/g 이었다. 특수 기능을 갖춘 코어/셀 나노로드 구조로 인해, 전체 용량이 실제 Zn 애노드(11.7 mAh/cm^2)에 대한 설계 파라미터를 충족할 수 없었지만, 본 설계 원리는 실질적으로 높은 에너지-밀도 Zn 애노드를 달성한다.

[0301] 알칼리성 전해질에서 패시베이션, 용해 및 수소 발생 문제를 동시에 극복하기 위해 본 아연 애노드 설계, 즉, 서브-미크론 크기의 ZnO를 HER 억제 및 이온-체질 층으로 밀봉하는 것이 개시된다. 이 개념을 입증하기 위해 ZnO 나노로드 애노드 및 TiO_2 셀이 선택되었다. 제조된 HSSN 애노드는 희박 전해질에서 우수한 가역적 딥 사이클링 성능을 달성한다. 본 HSSN 애노드의 쿨롱 효율은 이전에 보고된 대부분의 아연 애노드보다 높지만, LIB의 효율(99.9%)에 접근하도록 개선될 것이다.

- [0302] 기공 크기, 다공성 및 표면 전하의 측면에서 셀 재료의 최적화는 애노드 성능 및 안정성의 개선으로 이어진다. 제어된 이온-체질 및 HER 억제 특성을 갖는 다른 물질은 셀 물질로서 적용될 가능성이 있다. 이 설계 원리는 대규모 생산을 위한 출발 물질의 다른 형태(예를 들어, 입자)에 잠재적으로 적용될 수 있다. 본원의 기계적 이해 및 설계 원리는 또한 다른 재충전 가능한 고 에너지 수성 배터리의 미래 설계를 안내할 것이다.
- [0303] **딥 재충전 가능한 고 에너지 수성 배터리 애노드용 밀봉 ZnO 나노로드**
- [0304] 배경에서 언급된 바와 같이, 수성 알칼리성 전해질에서, 아연 애노드는 충전시 복합체화(또는 용해) 및 전기환원 반응(방정식 1에 표시됨: 복합체화/침전) 및 방전시 전기산화 및 침전 반응(방정식 2에 표시됨: 전기환원/전기산화)의 두 가지 연속적인 반응을 겪는다.
- [0305] 리튬 이온 배터리의 기존 인터칼레이션 전극과 달리, 아연 전극의 이러한 고체-용질-고체($\text{ZnO-Zn(OH)}_4^{2-}\text{-Zn}$) 변환은 본질적으로 일련의 문제를 나타낸다: (i) 방전 생성물 ZnO는 Zn의 표면을 패시베이션하여 Zn이 더 이상 방전되는 것을 방지한다; (ii) ZnO는 절연성이며, 금속 Zn으로 거의 재충전될 수 없다; 및 (iii) 가용성 아연산염으로부터의 ZnO 침전은 전극 표면에서 무작위로 발생하고, 사이클링 동안 전극의 형태를 변화시킨다.
- [0306] Zn 금속 포일은 수성 배터리에서 가장 일반적으로 사용되는 Zn 애노드이다. 그러나, 도 48-49에 예시된 바와 같이, Zn 포일의 패시베이션 문제(ZnO의 비전도성)는 Zn 포일 애노드의 이용률(< 약 1%)을 제한하고 이를 재충전할 수 없게 만든다. 약 10 mA 방전하에, 코인 전지에서 약 0.25 mm 두께 및 약 1 cm 직경을 갖는 Zn 포일의 약 1.7 mAh 용량만을 얻을 수 있다. 도 50에 도시된 바와 같이, 패시베이션 층의 두께(또는 임계 패시베이션 크기)는 약 2 μm 이다. 미세다공성 Zn 스펀지가 알려져 있으며, 재충전성을 향상시킬 수 있지만, Zn 스펀지 피쳐 크기는 약 10 μm (약 2 μm 의 임계 패시베이션 크기보다 큼)이므로, 이들의 약 40% DOD만이 달성될 수 있다.
- [0307] 도 51에 도시된 바와 같이, 코팅되지 않은 ZnO 나노로드의 피쳐 크기는 임계 패시베이션 크기보다 작지만, 큰 전극-전해질 표면적은 애노드 용해를 가속화하고 전극 형태 변화를 촉진한다. 또한, ZnO의 상대적인 절연 특성으로 인해, 전자는 카본에만 분포할 수 있으며, 이는 충전시 나노로드의 뿌리에서 빠른 복합체화 및 전기환원 반응을 일으킨다. 그 결과, 도 51의 나노로드가 카본지에서 분리된다.
- [0308] 도 52에 도시된 바와 같은 본 발명의 예시적인 구체예에서, 패시베이션 및 용해의 통상적인 Zn 애노드 딜레마는 임계 패시베이션 크기보다 작은 피쳐 크기를 갖는 밀봉된 구조($\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드) 및 애노드의 용해를 제한/방지하기 위한 얇은 등각 코팅으로 극복된다.
- [0309] 카본 섬유지 상에 ZnO 나노로드를 성장시키기 위해 열수법이 사용되었다. 이후, ALD 기술을 사용하여 ZnO 나노로드에 강력하고 전도성이 있는 안정적인 TiN_xO_y 코팅을 형성하였다. 이 구조는 다음을 포함하는 이점을 갖는다: (i) 각 ZnO 나노로드의 피쳐 크기가 임계 패시베이션 크기보다 작다; (ii) 카본지 프레임워크 및 ZnO 나노로드를 캡슐화하는 TiN_xO_y 코팅은 모든 ZnO 나노로드가 전기화학적으로 활성이 되도록 전기적 경로로서 기능한다; 및 (iii) TiN_xO_y 코팅은 빠른 하이드록사이드/물 확산을 가능하게 할 뿐만 아니라 전기화학적 사이클링 동안 큰 아연산염이 빠져 나가는 것을 차단하여, 애노드 구조 파괴를 효과적으로 방지한다.
- [0310] **ZnO 나노로드의 합성**
- [0311] 카본지(Fuel Cell Store)는 습윤성을 높이기 위해 먼저 500°C에서 공기 중에서 1시간 동안 열 처리되었다. 이후, 습식 화학 공정에 의해 카본지에서 ZnO 나노로드를 성장시켰다. 먼저, 카본지를 0.1M KMnO_4 (Sigma Aldrich)를 함유하는 수용액에 1시간 동안 담가 시드 층을 형성하였다. 둘째, 시딩된 카본지를 이어서 50 mL의 아연 니트레이트 헥사하이드레이트(30 mM, Alfa Aesar), 50 mL의 헥사메틸렌-테트라민(30 mM, Sigma Aldrich) 및 암모니아(28.0-30.0% NH_3 기준, Sigma Aldrich)를 함유하는 전구체 용액이 담긴 유리 병에 담갔다.
- [0312] 셋째, 밀봉된 병을 90°C의 오븐에 넣었다. 다음으로, 물 세척하고 80°C에서 3시간 동안 건조하여 백색의 카본지 ZnO 나노로드를 수득하였다. 표 2에 제시된 바와 같이, 카본지 상에 0.5 mg/cm^2 내지 5.5 mg/cm^2 범위의 상이한 질량 부하의 ZnO 나노로드는 병당 카본지 면적, NH_3 농도, 열수 시간 및 열수 횟수를 조정함으로써 합성되었다.

질량 부하	병당 카본지 면적	NH ₃ 양	열수 시간	열수 횟수
0.5 mg/cm ²	2×(2.1*6) cm ²	2 mL	13 h	1
0.9 mg/cm ²	1×(2.1*6) cm ²	4 mL	22 h	1
5.5 mg/cm ²	1×(2.1*6) cm ²	4 mL	20 h	2

표 2

ZnO@TiN_xO_y 코어/셸 나노로드의 합성

ZnO@TiN_xO_y 코어/셸 나노로드의 합성은 Cambridge FIJI Plasma ALD 시스템에서 수행되었다. 먼저, TiN을 ZnO 나노로드에 증착하였다. TiN의 전구체는 테트라키스(디메틸아미노)티타늄(IV)(TDMAT, Sigma Aldrich) 및 N₂였다. TiN ALD 공정 동안, 레시피는 250℃에서 100회 또는 200회 사이클로 실행되었다. TiN ALD 레시피는 도 53에 도시되어 있다. 이후, ZnO@TiN 나노로드가 공기에 노출되었을 때, TiN은 TiN_xO_y로 부분적으로 산화되었다(도 67의 XPS 스펙트럼에 의해 입증됨). 따라서, 정확성을 위해, 애노드는 ZnO@TiN_xO_y로 통칭된다.

전기화학

Zn 애노드를 조사하기 위해, Ni(OH)₂를 재충전 가능한 캐소드로 사용하여 전체 배터리를 만들었다. Ni(OH)₂ 캐소드는 PowerGenix로부터의 상업적 Ni-Zn AA 배터리로부터 수확되었다.

코인 전지

도 54A-54C에 도시된 바와 같이, CR2032 케이스(MTI Corporation), 본 아연 애노드(원형 디스크, 직경 약 1 cm) 및 초과 용량을 갖는 Ni(OH)₂ 캐소드를 사용하여 코인형 배터리를 조립하였다. 코인 전지는 실제 적용에 필요한 소량의 전해질을 갖는다. 수성 전해질은 4M KOH(Sigma Aldrich, 99.99%), 2M KF(Alfa Aesar, 99.99%) 및 2M K₂CO₃(Alfa Aesar, 99.997%)를 포함한다. 유리 섬유(GE Healthcare, Whatman™ 10370003)를 분리막으로서 사용하였다.

시작-중지 작업을 위해, ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드 및 Zn 포일이 사전-활성화되었다. ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드는 약 1.4 내지 2 V 사이에서 0.5C로 3회 사전-사이클링되었다. Zn 포일(약 0.02% DOD)을 먼저 2시간 동안 방전시키고 약 1.35 mA의 정전류로 2시간 동안 재충전하였다. 이후 이를 약 1.35 mA에서 1시간의 동일한 시간 간격으로 2회 방전하고 1회 충전하였다.

Zn 포일(약 1% DOD)을 대략 1 mA의 정전류로 2회 사전-사이클링시켰다. Zn 포일이 애노드로 사용되었을 때, 상업적 Ni-Zn AA 배터리로부터 수확된 캐소드는 2M KOH를 전해질로 갖는 비커 전지에서 HgO/Hg 기준 전극에 대해 약 0.6 V로 전기화학적으로 산화되었다.

파우치 전지

파우치형 배터리(도 55)는 Ampac의 SealPAK, 본 아연 애노드(원형 디스크, 직경 약 1 cm) 및 초과 용량을 갖는 Ni(OH)₂ 캐소드를 사용하여 조립되었다. 수성 전해질은 4M KOH(Sigma Aldrich, 99.99%), 2M KF(Alfa Aesar, 99.99%) 및 2M K₂CO₃(Alfa Aesar, 99.997%)를 포함한다. Celgard 3501(애노드에 가까움) 및 Freudenberg 700/28K(캐소드에 가까움)를 분리막으로서 사용하였다.

비커 전지

비커형 배터리(도 54A)는 비커, 본 아연 애노드(원형 디스크, 직경 1 cm) 및 초과 용량을 갖는 Ni(OH)₂ 캐소드를 사용하여 조립되었다. 전해질은 10 mL의 ZnO 포화 4M KOH(Sigma Aldrich)였다.

EIS 측정은 Bio-Logic 기기에서 수행되었다. 주파수 범위는 100 KHz에서 10 mHz 사이였다. AC 신호의 진폭은 약 10 mV였다. 본 아연 애노드 및 Ni(OH)₂ 캐소드를 사용하여 조립된 코인형 배터리를 사용하여 EIS를 측정하였다. 100 μL의 4M KOH, 2M KF 및 2M K₂CO₃ 전해질을 유리 섬유 분리막에 첨가하였다.

결과 및 논의

- [0329] ZnO 나노로드를 열수 반응기에 배치된 카본지의 면적, NH_3 농도, 열수 시간 등을 조정함으로써 약 0.5 내지 약 5.5 mg/cm^2 범위의 질량 부하로 카본지에서 합성된다(도 56-58C)(표 1). ALD 공정(도 53)에서, 레시피는 100회 또는 200회 사이클로 실행되었다. 100회 사이클 및 200회 사이클의 TiN_xO_y 질량 부하는 약 0.057 mg/cm^2 및 약 0.19 mg/cm^2 이며, 이는 각각 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드(약 3 mg/cm^2 ZnO 나노로드에 대해)의 약 0.6 wt% 및 약 1.9 wt%에 불과하다.
- [0330] 나노로드 형태는 TiN_xO_y 코팅 후에 변하지 않는다(도 59 및 64). HRTEM 이미지는 100회 사이클 ALD를 갖는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드에 대해 약 6.1 nm의 두께를 갖는 균일한 TiN_xO_y 코팅을 보여준다(도 60-61). ZnO 나노로드 는 6각형이고 TiN_xO_y 코팅은 비정질이며, 이는 TEM(도 62-63) 및 XRD 결과(도 76)로부터 명백하다.
- [0331] TEM에 더하여, XPS 결과는 또한 ZnO에 대한 TiN_xO_y 의 완전한 커버리지를 나타내며(도 65-66 및 68-69), 이는 사이클링 동안 아연산염을 캡슐화하는데 중요하다. 게다가, XPS 조사 스펙트럼(도 65)의 질소 피크와 TiO_2 에 속하는 고분해능 XPS 스펙트럼(도 67)의 3개의 Ti 2p 피크는 ALD TiN이 TiN_xO_y 로 부분적으로 산화되는 것을 나타낸다.
- [0332] TiN_xO_y 코팅은 두께가 몇 나노미터에 불과하지만 ZnO 나노로드를 단단히 지지하고, 아연산염을 차단하며, $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 가 통과할 수 있도록 한다. 도 70에 도시된 바와 같이, $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드 및 코팅되지 않은 ZnO 애노드(1 cm 직경 디스크)를 각각 2 mL 4M KOH 용액이 담긴 2개의 튜브에 담았다. 이후 용해된 Zn 농도를 ICP 원자 방출 분광법(ICP-AES)을 사용하여 두 용액 모두에서 측정하였다. $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 애노드의 용해된 Zn은 코팅되지 않은 ZnO 애노드의 용해된 Zn보다 훨씬 낮으며, 이는 TiN_xO_y 코팅이 아연산염을 효과적으로 차단함을 의미한다. 또한, 코인 전지는 전기화학적 사이클링 동안 TiN_xO_y 코팅의 영향을 조사하기 위해 이들 2개의 애노드 및 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 캐소드로 조립되었다.
- [0333] 2시간 충전 후(1C 속도에서 1시간 정전류 및 1.93 V에서 1시간 정전압), 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드는 용해로 인해 거의 모든 ZnO 나노로드가 카본지로부터 분리되는 심각한 형태학적 분해를 나타낸다(도 71). 반면, 100회 사이클 ALD를 갖는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드의 경우 명백한 형태 변화는 없다(도 72). 200회 사이클 ALD를 갖는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드는 충전 후에도 형태를 유지하였다(도 73). 추가 SEM 이미지, 원소 매핑(도 74), TEM 이미지(도 75), 및 XRD 결과의 Zn 피크(도 76)는 모두 TiN_xO_y 코팅이 아연 활성 물질을 내부에 제한하지만, 여전히 전기화학적 반응에 참여할 수 있음을 뒷받침한다. 도 71-72 및 74-75에 도시된 ZnO 나노로드의 질량 부하는 약 0.5 mg/cm^2 이다. 더 높은 질량 부하(약 1.7 mg/cm^2)를 갖는 더 긴 나노로드의 경우, 첫 번째 충전 및 방전 후 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드는 명백한 형태 변화가 역시 없는 반면(도 78-80), ZnO 나노로드 애노드는 첫 번째 충전 후 심각한 구조 저하를 보인다(도 81-82).
- [0334] EIS는 또한 전도성 TiN_xO_y 코팅의 전기화학적 영향을 조사하기 위해 사용되었다. Nyquist 플롯(도 77) 및 등가 회로(Randles-Ershler 임피던스)에서 볼 수 있듯이, $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드의 전하-이동 저항(R_{ct})은 코팅되지 않은 ZnO 애노드의 것보다 훨씬 더 낮다. 이는 TiN_xO_y 의 우수한 전도도와 TiN_xO_y 코팅 내부의 높은 아연산염 농도 때문일 수 있다.
- [0335] 아연 애노드는 여기서 실제 성능을 평가하기 위해 아연-비함유 회박 전해질을 사용한 코인형 전지에서 테스트되었으며(도 54A-C), 이는 다량의 ZnO 포화 전해질을 갖는 비커 전지를 사용하는 대부분의 이전 조사와 상이하다. ZnO 포화 전해질에서 아연 애노드의 성능을 테스트할 때, 전해질의 모든 아연산염은 또한 전기화학적 반응에 참여하고 애노드에서 Zn에 추가하여 용량에 기여할 수 있다. 그러나, 대부분의 이전 연구는 전해질에서 Zn을 카운팅하지 않고 비용량을 보고하는데, 이는 유사 성능을 제공한다. 극단적인 경우, 애노드에 활성 물질이 없더라도 순수한 집전체만이 ZnO 포화 전해질에서 사이클링될 수 있다. 여기서 2개의 순수한 카본 섬유지 기판(직경 1 cm 디스크)을 각각 10 mL의 ZnO 포화 4M KOH 전해질을 갖는 비커 전지 및 100 μL 의 ZnO 포화 4M KOH 전해질을 갖는 코인 전지에서 테스트하였다(도 83). 이들 둘 모두는 약 1 mAh의 제한 충전 용량 및 약 1.4/2 V의 컷오프 전

압으로 약 1 mA에서 사이클링되었다.

ZnO의 이론적 비용량은 약 658 mAh/g이다. 도 84에 도시된 바와 같이, 전해질의 아연이 카운팅되지 않으면, 비커 전지에서 임의의 활성 물질이 없는 순수한 집전체는 약 600 mAh/g의 유사 비방전 용량으로 우수한 사이클링 성능을 나타낼 수 있다(애노드에 약 1.5 mg의 ZnO가 있다고 가정하고, 이론적 용량은 약 1 mAh이다). 그러나, 전해질의 아연(등가 ZnO 질량에 대해 표 3 참조)이 카운팅될 때, 비커 전지의 실제 비방전 용량은 단지 약 4 mAh/g인 반면, 코인 전지에서는 약 150 mAh/g이다. 이러한 결과는 다량의 ZnO 포화 전해질을 갖는 비커 전지에서 아연 애노드를 테스트하는 것이 전체 비에너지를 극적으로 감소시킬 것임을 보여준다.

10 mL의 ZnO 포화 4M KOH 전해질을 갖는 비커 전지에서 아연 애노드를 테스트할 때, 전해질은 100 µL의 전해질을 갖는 코인 전지의 100배인 큰 용량을 제공할 수 있다(표 3). 이러한 큰 기여로 인해, 활성 물질의 양이 적은 아연 애노드의 진정한 성능을 평가하기는 어렵다. 코인형 전지는 최소량의 전해질을 사용하고 비커 전지에 비해 체적측정 용량이 더 높으므로, 테스트 환경이 가혹하더라도 더 나은 테스트 선택이다.

시스템	다량의 전해질	희박 전해질
테스트 장비	비커 전지	코인 전지
전해질의 부피	10 mL	100 µL
전해질	ZnO 포화 4M KOH	ZnO 포화 4M KOH
아연산염 농도	0.256 mol/L (*)	0.256 mol/L (*)
아연의 양	0.00256 mol	0.0000256 mol
동등한 ZnO의 질량	208 mg (**)	2.08 mg (**)
전해질에 의한 용량	137 mAh	1.37 mAh
전해질로부터의 아연 증착이 애노드 형태 변화에 미치는 영향	크다	작다

표 3 - 동등한 ZnO 양 및 용량의 계산

(*) ICP 방출 분광법 결과.

(**) 도 84를 만들기 위해 사용됨.

더욱이, 전해질로부터 많은 용량을 제공받는 애노드의 진정한 성능을 평가하기는 어렵다. 코인형 전지는 최소량의 전해질을 사용하며 실제 작동 조건에 더 가까운 비커 전지에 비해 체적측정 용량이 더 높다. 따라서, 희박 전해질을 사용하는 코인 전지가 매우 가혹한 테스트 환경(약 25회 사이클)이더라도 이 테스트를 위해 선택되었다. 애노드의 진정한 성능을 평가하기 위해, 전해질이 기여하는 용량이 애노드의 비현실적으로 높은 용량을 유발할 수 있기 때문에 ZnO-비함유 전해질이 사용되었다. 4M KOH, 2M KF 및 2M K₂CO₃는 표 4에 제시된 ICP 결과에 의해 입증된 바와 같이 Zn(OH)₄⁻² 용해도가 낮고 따라서 4M KOH보다 형태 변화가 적기 때문에 달리 언급되지 않는 한 전해질로 선택되었다.

아래의 ICP 방출 분광학 결과는 4M KOH, 2M KF 및 2M K₂CO₃를 포함하는 전해질이 4M KOH 전해질보다 낮은 Zn(OH)₄⁻² 용해도를 갖는다는 것을 나타낸다.

전해질	아연산염 농도 (mol/L)
ZnO 포화 4M KOH	0.256
ZnO 포화 4M KOH+2M KF+2M K ₂ CO ₃	0.168

표 4 - 상이한 전해질에서 Zn(OH)₄⁻² 용해도의 ICP 결과

도 85에 도시된 바와 같이, ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드는 활성 물질의 높은 질량 부하(약 2.1 mg/cm²)에서도 희박 전해질 구성에서 놀라운 배터리 성능을 제공한다. 코인 전지는 컷오프 전압으로서 약 1.5 및 1.9 V를 사용하

여 약 100% 충전 상태(SOC)로 정전류적으로 딥 사이클링된다. 중량측정 용량 또는 비용량은 ZnO의 이론적 용량(대략 658 mAh/g)으로 제한되었다. 10번째 정전류 사이클에서 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 가역적 방전 용량은 약 279 mAh/g이며, 이는 C/2의 속도에서 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드(약 148 mAh/g)보다 2배 더 크다. ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 방전 용량은 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드의 경우 단지 9회 사이클에 비해, 30회 사이클 후 약 150 mAh/g 미만으로 감소한다.

[0347] ZnO@TiN_xO_y 애노드의 경우, TiN_xO_y 코팅은 코팅되지 않은 ZnO와 거의 동일한 충전 프로파일로 ZnO 애노드의 과전위를 변화시키지 않았다(도 86). 약 50%의 SOC로 더 낮은 속도(C/4)로 사이클링하면, 초기 사이클에서 코팅된 ZnO 나노로드 애노드와 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드 사이의 용량 차이는 작지만, ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드는 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드보다 더 나은 용량 유지를 보여준다(도 87). 코팅되지 않고 밀봉된 ZnO 나노로드 애노드의 방전 용량은 각각 31회 및 53회 사이클 후에 약 50%로 감소한다. 사이클링 동안 ZnO의 거동을 조사하기 위해, 전극을 0.33C에서 3회 정전류 사이클 후에 이미지화하였다. 도 88에서 볼 수 있듯이, ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드는 사이클링 후 원래의 형태를 유지하는 반면, 코팅되지 않은 ZnO 나노로드 애노드의 경우 카본지에서 나노로드를 거의 찾아볼 수 없다.

[0348] ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 우수한 성능은 ZnO 및 등각 TiN_xO_y 코팅의 작은 피쳐 크기 때문일 수 있다. 임계 패시베이션 두께 미만에서, 애노드 패시베이션 문제는 완전히는 아니더라도 거의 제거되었다. TiN_xO_y 코팅은 전기적 경로의 역할을 하고, 큰 아연산염 분자를 제한하지만, OH⁻ 및 물은 통과시킨다. 기계적 백본으로서, TiN_xO_y 코팅은 ZnO 나노로드가 카본지 기관로부터 분리되는 것을 방지하고, 따라서 반응을 위한 짧은 아연산염 물질 전달 경로를 제공한다.

[0349] TiN_xO_y 코팅이 없으면 ZnO 나노로드는 충전시 기관에서 분리될 것이다(도 89). 이는 한편으로 전기적으로 분리된 ZnO가 전해질에 용해되어 아연산염을 형성한 다음 집전체로 확산되는 훨씬 더 느린 질량 수송을 초래한다. 다른 한편으로, 분리된 ZnO 또는 용해된 아연산염은 애노드에서 멀리 이동하여 더 이상의 사이클링에 참여하지 않을 수 있다. 둘 모두의 메커니즘은 사이클링 동안 용량 감소를 유발할 것이다. Zn의 이용은 Zn(OH)₄⁻²의 전기환원과 과 물질 전달율의 정량적 비교에 의해 잠재적으로 모델링될 수 있다.

[0350] ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드는 또한 ZnO-비함유 전해질을 갖는 파우치 전지에서 테스트되었다(도 88). 이는 약 408 mAh/g(달리 명시되지 않은 경우 ZnO 기준)의 비방전 용량을 달성하며, 이는 508 mAh/g(Zn)이다. 도 89에 도시된 바와 같이, 본 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드는 표 5에 제시된 이전에 보고된 많은 아연 애노드보다 훨씬 더 높은 비용량을 나타낸다.

애노드 물질	전지 구조	전해질	질량 부하	ZnO wt%	보고된 용량 (mAh/g)	실제 용량 (mAh/g(Zn)) ^c
도핑된 ZnO(IZO)에서	- ^a	4.5M KOH, 1.0M NaOH, 0.5M LiOH, ZnO로 포화됨	10 mg [*]	0.98	569	32.56
ZnO 나노플레이트	- ^a	4M KOH, 1.6M K ₂ BO ₃ , 0.9M KF, 0.1M LiOH, ZnO로 포화됨	10 mg [*]	1.00	420	24.01
아연산염 칼슘	샌드위치 전지 ^b	4M KOH, ZnO로 포화됨	10 mg [*]	0.64	230	95.54
ZnO@RGO	샌드위치 전지 ^b	6M KOH, ZnO로 포화됨	10 mg [*]	0.90	510	211.85
CC-CF@ZnO	샌드위치 전지 ^b	2M KOH, ZnO로 포화됨	0.6 mg/cm ⁻²	1	500	207.69
Zn 스펀지	3D 프린팅 전지	4M KOH, 1M LiOH	-	0.48	328	328.00
Zn-Al-Sb-LDH	- ^a	6M KOH, ZnO로 포화됨	10 mg [*]	0.81	328	18.91
Zn-Al-Bi-LDOs/C	- ^a	6M KOH, ZnO로 포화됨	9 mg	0.73	475	24.83
LDOs	- ^a	6M KOH, ZnO로 포화됨	10 mg	0.91	540	31.00
Ag-LDH	- ^a	6M KOH, ZnO로 포화됨	10 mg [*]	0.85	400	23.02

표 5 - 본 발명과 이전에 보고된 애노드 사이의 비방전 용량의 비교

a: 전지 구조 및 전해질 양은 보고되지 않았다. 10 mL의 전해질이 비커 전지에 사용되었다고 가정한다. ICP 결과에 따르면, 동등한 ZnO 질량은 약 208 mg이다.

b: 샌드위치 전지: 애노드, 분리막 및 캐소드가 패키징되었다. 전해질 양은 보고되지 않았다. ZnO 포화 전해질이 기여하는 용량은 애노드가 기여하는 용량의 2배라고 가정한다.

c: 전극과 전해질의 아연이 모두 카운팅된다.

*: 질량 부하는 보고되지 않았다. 계산을 위해, 물질의 질량은 10 mg이라고 가정한다.

ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드는 또한 각각 > 640회 사이클(64일)과 50회 사이클 동안 약 550 mAh/g의 방전 용량을 달성하는 ZnO 포화 전해질을 갖는 비커 전지(도 90) 및 파우치 전지(도 55 및 88)에서 테스트되었다. 도 91은 ZnO-비함유 전해질을 갖는 코인 전지에서 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 CV를 보여준다. 파우치 및 비커 전지에서 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 CV는 도 92-93에 도시되어 있다.

또한, ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드는 시작-중지 작업에서 우수한 성능을 발휘하는데, 이는 마이크로-하이브리드 차량에서 납산 배터리를 대체할 수 있는 잠재력을 보여준다. 엔진 재시동, 정지 및 펄스 방전은 시작-중지 작동에 포함된다. 테스트 결과는 도 94에 도시되어 있다. ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 용량은 듀티 사이클당 약 1% DOD로 유지되었다. ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드는 약 1% DOD에서 7500회 초과 사이클 동안 100% 방전 용량을 유지하였다(도 95). ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 전압 프로파일은 도 96-98에 도시되어 있다. 동일한 전류 밀도하에(도 95), Zn 포일의 DOD가 단지 약 0.02%(ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 1/50th)인 경우에도, Zn 포일은 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드의 사이클 수의 절반 미만인 3400회 사이클 후에 죽었다. 이 Zn 포일 전지는 Zn이 ZnO에 의해 완전히 패시베이션되기 때문에 < 0 V로의 갑작스런 전압 강하와 함께 죽었다. 그리고 아마도 애노드에서 발생한 수소의 축적으로 인해, 전지가 심하게 부풀었다(도 96-98). Zn 애노드의 패시베이션 후 심각한 수소 발생이 일어난다. ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드를 갖는 전지는 단지 약간만 팽창하며, 이는 더 적은 부반응 및 더 높은 아연 이용률을 나타내었다. 더 적은 팽창은 본 ZnO@TiN_xO_y 나노로드 애노드가 패시베이션되지 않고 수천 주기에 걸쳐 그 활성을 유지한다는 것을 추가로 나타낸다. Zn 포일 시작-중지 성능은 도 94에 도시된 바와 같이 동일한 시간 간격에서 대략 1% DOD로 테스트되었으며, 이는 급격한 방전 용량 감소를 나타내었다(도 95). 이 결

과는 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드의 높은 안정성을 나타낸다. $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드는 또한 도 99에서 0.25C 내지 4C의 다양한 사이클링 속도에서 안정적인 사이클링을 보여주었다.

[0359] $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 나노로드 애노드는 회박 ZnO-비함유 전해질을 갖는 코인 전지에서 테스트할 때 매우 높은 비방전 용량 및 우수한 가역성을 달성한다. Zn 금속 애노드 및 NiOOH 캐소드로 만들어진 상업적 PowerGenix AA 배터리에, 방전 용량은 단 9회 사이클(0.5C, 20℃, 약 105% 이론적 용량으로 충전됨) 후에 초기 용량의 약 50%로 감소하였다. NiOOH 캐소드는 매우 가역적이며, Zn 애노드가 가역성이 떨어지는 주요 원인이다.

[0360] 본 $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ 코어/셸 나노로드 애노드 구조는 ZnO 패시베이션과 아연산염 용해의 문제를 동시에 성공적으로 극복하고, Zn 애노드의 사이클 수명을 크게 개선시킨다. 전해질 소비와 기포 축적은 수소 발생 부반응으로 인해 발생했기 때문에, 애노드는 회박 전해질을 갖는 코인 전지에서 사이클링될 때 궁극적으로 분해되었다. 이는 수소 발생 억제 물질을 코팅함으로써 더욱 개선될 수 있다. 또한, 기계적 이해 및 설계 원리는 아연 및 기타 금속 애노드(예를 들어, Li, Na, Mg, Ca)의 향후 설계에 대한 지침을 제공하고, 재충전 가능한 Zn-공기 수성 배터리 및 기타 재충전 가능한, 고 에너지 및 안전한 배터리를 향한 경로를 제공한다.

[0361] **고 에너지 수성 배터리용 석류-모방 나노구조를 갖는 딥 재충전 가능한 아연 애노드**

[0362] 또한, 값비싼 TFSI 염을 저렴한 염으로 교체해야 하는 $\text{ZnSO}_4\text{-MSO}_4$ (M = Mn, Co), $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{-Mn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 및 $\text{Zn}(\text{TFSI})_2\text{-LiTFSI}$ 와 같은 순한 전해질을 사용하는 일부 아연 배터리 시스템은 아연 텐드라이트 성장을 효과적으로 완화하기 위해 개발되었다. 그럼에도 불구하고, 알칼리성 전해질에서 아연 애노드의 가역성은 높은 비에너지 밀도(5200 Wh/kg)를 갖는 일부 고도로 재충전 가능한 Zn-공기 배터리를 개발하기 위한 큰 관심사이다.

[0363] 제한된 양의 전해질에서 완전히 재충전 가능한 Zn 애노드의 오랜 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 또 다른 예시적인 구체예에서, 본 발명은 아연 산화물 나노입자(ZnO NP)가 탄소 셸 격막에 의해 개별적으로 캡슐화되고 클러스터에 유지되는 시드와 유사한 ZnO 석류(Zn-pome) 물질을 포함한다. 나노입자 상의 탄소 셸 코팅은 다공성, 수성 알칼리성 매질에서의 안정성 및 전기전도성 때문에 선택되었다.

[0364] 도 100은 ZnO NP(도 100A), ZnO@C NP (도 100B) 및 Zn-pome(도 100C)의 배터리 사이클링 동안 아연산염 운동의 개략도를 보여준다. Zn-pome 전극에는 몇 가지 독특한 장점이 있다.

[0365] 첫째, 다층 탄소는 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (방전 생성물)의 이동을 적절히 제한하기 위해 Zn-pome에서 전도체, 보호기 및 이온 장벽으로 작용하여, 텐드라이트 형성 및 Zn 전극의 형태 변화를 완화한다. 한편, 아연산염보다 작은 직경을 갖는 종(예를 들어, OH 및 H_2O)은 탄소 셸을 통해 투과할 수 있다.

[0366] 둘째, 나노-스케일(< 약 100 nm)의 1차 ZnO 입자의 사용은 패시베이션을 피한다. ZnO가 임계 패시베이션 두께에 도달하면, 더 이상 Zn으로 완전히 전환할 수 없다. 완전 방전 후 코인 전지의 아연 포일 상의 패시베이션 층의 두께는 SEM에 의해 결정되었다. 도 1A, 48 및 101에 도시된 바와 같이, 패시베이션 층의 두께는 약 2 μm 이며, 이는 Zn 물질의 크기가 형태(포일, 막대, 입자 등)에 관계없이 약 2 μm 보다 크면 방전 공정에서 Zn 애노드가 완전히 소모될 수 없음을 나타낸다. 따라서, Zn 물질의 크기를 나노스케일로 제어하는 것은 충전/방전 공정에서 Zn 물질을 완전히 활용하기 위한 실용적인 접근법이다. 따라서, 나노스케일 ZnO 1차 물질은 Zn-pome을 만들기 위해 선택된다. 게다가, ZnO NP의 견고한 탄소 셸은 전기적 및 이온적으로 전도성이 있으며, 이는 효과적인 동역학을 허용할 뿐만 아니라 Zn 애노드의 기계적 강도를 개선시킨다.

[0367] 셋째, Zn-pome은 ZnO@C NP 보다 작은 고체-전해질 접촉 면적(도 100D에 도시됨)을 가지며, 이는 사이클링 동안 용해 속도를 상당히 감소시킬 수 있다. 따라서, Zn-pome의 전극 설계에 의해 Zn 전극의 재충전 가능성을 방해하는 오랜 한계(즉, Zn 텐드라이트 형성, Zn 전극 형태 변화 및 ZnO 패시베이션)가 상당히 완화될 수 있다.

[0368] **클러스터의 ZnO 나노입자의 마이크로에멀전-기반 어셈블리**

[0369] Zn-pome의 합성은 도 102A-H에 개략적으로 예시되어 있다. ZnO의 나노입자(ZnONP , Aldrich, 100 mg)를 2 mL의 증류수에 5분 동안 초음파로 분산시킨 다음, 에멀전을 0.5 wt%의 에멀전 안정화제를 함유하는 8 mL의 1-옥타데센(ODE, Aldrich) 용액과 혼합하고(양친매성 블록 공중합체, Hypermer 2524, Croda USA) 및 7000 rpm에서 1분 동안 균질화하였다. 혼합물의 물은 일반적으로 수증기가 관찰되지 않을 때까지 92 내지 98℃에서 증발시켰다. 이후 ZnO 클러스터를 1500 rpm에서 5분 동안 원심분리하여 수집하고 사이클로헥산으로 2회 세척하였다. 사이클로헥산을 핫플레이트 상에서 80℃에서 건조시켰다. 최종 분말은 유기물을 제거하고 ZnO 클러스터를 응축시키기

위해 공기 중에서 2시간 동안 400℃ 및 1시간 동안 600℃에서 하소되었다.

[0370] **클러스터의 탄소 코팅**

[0371] ZnO 클러스터(대략 100 mg)의 분말을 200 mL 비이커에서 100 mL의 물에 분산시키고, 200 rpm/분으로 교반하면서 1000 μ L의 Tris 완충액 pH 8.5를 비이커에 첨가하였다. 도파민(200 mg, Aldrich)을 혼합물에 첨가한 다음, 이를 24시간 동안 교반하였다. Zn-pome를 1500 rpm에서 원심분리하여 수집하고 증류수로 3회 세척하였다. 이어서 물을 80℃에서 가열하여 제거하였다. 최종 Zn-pome을 아르곤 분위기에서 5℃/분의 가열 속도로 600℃에서 1시간 동안 탄화시켰다.

[0372] **특성화**

[0373] 맨 ZnO, ZnO 클러스터 및 Zn-pome의 형태 분석은 SEM(Hitachi SU 8230)을 사용하여 수행되었다. ZnO 클러스터를 에칭한 후 Zn-pome 및 탄소 셸의 형태는 TEM(Hitachi HT7700)을 사용하여 결정되었다. 1M HCl에서 에칭한 후 클러스터의 단면 이미지는 SEM 이미징 및 FIB 밀링을 포하는 FEI Nova Nanolab 200 FIB/SEM을 사용하여 생성되었다. 맨 ZnO, ZnONP@C 및 Zn-pome에 대한 XRD 패턴(Panalytical XPert PRO Alpha-1)은 CuK-알파 방사선을 사용하여 수행되었다.

[0374] XPS는 AlK-Alpha(Thermo K-alpha)로 측정되었다. Zn2p, O1s 및 C1s의 XPS 조사 스펙트럼 및 고분해능 스펙트럼을 측정하였다. Zn-pome에서 ZnO의 중량 백분율은 850℃까지 5℃/분의 가열 속도로 열중량측정 분석(TGA) 기기(TA 기기, Q500)에서 공기 분위기에 측정된 중량 손실 곡선으로부터 결정되었다. BET 비표면적 및 기공 크기 분포는 물리흡착(BELSORP-MAX, Microtrac BEL Japan, Inc.)에 의해 결정되었다. 4M KOH 전해질에서 맨 ZnO, ZnONP@C, Zn-pome의 용해된 농도를 ICP 측정으로 측정하였다: 동일한 양의 활성 물질을 갖는 3개의 샘플을 5분 동안 4M KOH에 침지시키고, 원심분리 후 상청액을 측정하였다. ICP 샘플을 0.2 μ m Acrodisc IC PES 필터로 여과하고 ICP 매트릭스 용액에서 100배 희석하였다.

[0375] **전극 제조**

[0376] 약 151 mg의 합성된 Zn-pome을 모르타르에서 부드럽게 분쇄하고 0.5 g의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)(Aldrich)을 갖는 4 mL 바이알로 옮긴 다음 PVDF(MTI, 약 10 wt%의 PVDF)를 함유하는 1.2 g의 NMP 용액을 샘플에 첨가하고 30분 동안 교반하였다. 이후 슬러리를 닥터스 블레이드로 Sn 포일(Alfa) 상에 캐스팅하고 80℃에서 30분 동안 건조시켰다.

[0377] **전기화학**

[0378] Zn-pome 애노드, 상업적 Zn-Ni 배터리(PowerGenix)로부터 얻은 Ni(OH)₂ 캐소드 및 분리막(GF 6, Whatman)을 사용하여 2032 코인 전지를 주변 환경에서 조립하였다. 수성 전해질은 4M KOH(Aldrich), 2M K₂CO₃(Aldrich) 및 2M KF(Aldrich)를 함유한다. 대조군 전지는 Zn-pome 애노드만을 맨 ZnO 애노드로 대체하고, Zn-pome 애노드 배터리와 동일한 공정을 사용하여 조립되었다. 맨 ZnO와 Zn-pome의 비교를 위해 전지를 1C에서 충전 및 방전하고, 각각 5C 속도 방전 및 자가-방전의 성능을 조사하였다.

[0379] ZnO 클러스터의 SEM 이미지는 다양한 배율로 조사되었다(도 103A-C). 대략 1-6 μ m 범위의 직경을 갖는 이러한 클러스터는 주로 ZnO NP를 함유하였다. Zn-pome의 둥근 모서리(도 103D-F)는 ZnO 클러스터가 탄소 프레임워크의 얇은 층으로 적절하게 코팅되었음을 나타내었다.

[0380] Zn-pome의 상세한 구조는 HRTEM 및 FIB 분석을 사용하여 조사되었다. TEM 이미지(도 103G 및 104A)에 따르면, 전형적인 Zn-pome 마이크로입자의 직경은 약 6 μ m였다. Zn-pome을 1M HCl로 처리하여 ZnO를 에칭 제거하면, 중공 탄소 프레임워크가 TEM 이미지에서 명확하게 관찰될 수 있었다(도 103H 및 104C-F). 이는 각각의 ZnO NP가 약 10-15 nm의 두께를 갖는 얇은 탄소 프레임워크 층에 의해 개별적으로 코팅되었음을 나타내었다.

[0381] 더욱이, 코팅된 탄소 프레임워크는 특히 딥 방전 공정 후에 활성 Zn 물질이 주로 산화되고 용해될 때 Zn-pome의 구조적 안정성에 중요한 고체 "시드", 즉, ZnO NP 없이도 안정적이었다. 도 103I는 FIB 분석에 의해 수득된 Zn-pome 마이크로입자의 단면 이미지를 나타낸다. 2차 Zn-pome 마이크로입자는 ZnO NP 클러스터를 포함하며, 여기서 둥근 표면을 갖는 각 ZnO NP는 탄소 프레임워크에 의해 균일하게 캡슐화되었다. 더 많은 단면 이미지가 도 105-106에 예시되어 있다. 상기 언급된 Zn-pome의 형태학 조사는 견고한 탄소 프레임워크 및 ZnO 나노입자를 포함하는 바텀-업 접근법에 의해 제조된 Zn-pome이 아연-기반 배터리에서 애노드로 사용될 수 있음을 보여준다.

[0382] XRD 및 XPS를 사용하여 Zn-pome의 결정 구조 및 화학적 조성을 특성화하였다(도 107A-C). Zn-pome의 XRD 패턴

은 ZnO NP 및 ZnO@C NP의 패턴과 유사하다. 탄소의 특징적인 피크는 검출되지 않았으며, 이는 ZnO NP 상의 탄소의 비정질 코팅을 나타낸다. Zn-pome에 대해 ZnO의 감소된 강도는 ZnO NP가 탄소 프레임워크에 의해 균일하게 덮여 있음을 시사하며; 따라서 ZnO의 회절 신호를 약간 차폐한다.

[0383] 유사하게, XPS 조사 스펙트럼에서 강한 C1 신호 및 비교적 약한 Zn 2p 및 O1 신호가 ZnO NP에 대한 것과 비교하여 Zn-pome에서 관찰될 수 있다. 따라서, Zn-pome은 비정질 탄소 층으로 균일하게 코팅된 ZnO NP 클러스터로서 특성화된다. 탄소의 함량은 도 107D에 도시된 바와 같이 공기 중에서 TGA를 기준으로 Zn-pome의 약 40%인 것으로 밝혀졌다. BET 결과는 탄소 쉼의 평균 기공 크기가 약 10 Å임을 보여준다(도 107E). 이는 탄소 프레임워크가 쉼 구조를 통한 아연산염의 투과를 적절히 완화시킬 수 있음을 나타낸다.

[0384] 탄소 코팅의 이온-체질 능력을 확인하기 위해, 수성 알칼리성 전해질에서 ZnO의 용해 속도를 조사하였다. 동일한 양의 아연을 함유하는 ZnO NP, ZnO@C NP 및 Zn-pome의 샘플을 동시에 1 mL의 4M KOH 용액에 침지시켰다. 일정 시간 후, 용액에 용해된 Zn 종의 농도를 ICP로 분석하였다. 도 107F에 도시된 바와 같이, Zn-pome은 ZnO NP(대략 30.8%) 및 ZnO@C NP(대략 11%)와 비교하여 KOH에서 용해된 Zn의 부분(대략 1.05%)을 상당히 감소시켰다. 이 효과는 Zn-pome에서 탄소 쉼과 2차 구조의 시너지 기능에 기인한다. 알칼리성 매질에서 아연산염의 확산은 2차 입자 내에 제한되는 반면, 제한된 아연산염은 여전히 전기화학적으로 환원될 수 있다. 석류 구조는 또한 충전/방전 공정 동안 Zn 덴드라이트 형성 및 형태 변화(즉, 국부적인 치밀화)를 완화시킬 것으로 예상된다. 따라서, Zn 전극의 재충전성에 대한 오랜 제약을 효과적으로 극복할 수 있다.

[0385] Zn-pome 및 ZnO NP의 전기화학적 성능은 상업적 아연-니켈 배터리로부터 얻은 초과 용량을 갖는 Ni(OH)₂ 캐소드를 포함하는 전체 전지 구성에 의해 평가되었다. 전지를 2M KF, 2M K₂CO₃ 및 4M KOH에서 1.5 내지 2.0 V의 전압 창에서 1C로 사이클링시켰다. 이 연구에 사용된 배터리 테스트 프로토콜은 세 가지 측면에서 극도로 가혹했음이 주목되어야 한다: (1) 제한된 전해질: 2032 코인 전지는 코인 전지가 실제 작동 조건을 더 잘 나타내기 때문에 과량의 전해질을 갖는 비커 전지보다 제한된 양의 전해질(도 108)과 함께 사용되었다; (2) ZnO-비함유 전해질: ZnO 포화 KOH 전해질은 일반적으로 더 높은 비용량 및 더 긴 사이클 수명을 제공하기 위해 사용되지만, 전해질에 처음에 존재하는 아연 종은 아마도 전지의 용량에 기여하고 전극 상의 활성 아연 물질의 실제 성능을 은폐한다; 및 (3) 대략 100% DOD: 100% DOD 미만에서, 전체 에너지 밀도가 전달될 수 있다. 그러나, 패시베이션 문제로 인해 Zn 애노드에 대해 < 약 50% DOD가 사용된다.

[0386] 이러한 가혹한 테스트 조건하에, Zn-pome 애노드를 함유하는 전지(Zn-pome/Ni(OH)₂)는 현저한 용량 및 사이클 수명을 나타내었고, 이는 Ni(OH)₂ 캐소드를 갖는 ZnO NP 및 ZnO NP@C 애노드보다 우수한 것이다.

[0387] 도 109A 및 도 110A-B에 도시된 바와 같이, Zn NP/Ni(OH)₂의 비용량은 처음 몇 사이클에서 Zn-pome의 비용량보다 높았지만, Zn NP/Ni(OH)₂의 방전 용량은 강한 수성 알칼리 전해질에서 ZnO의 높은 용해 속도로 인한 애노드의 페이딩으로 인해 20회 사이클에 걸쳐 급격히 감소하였다. 25회 사이클 후 대조군 샘플의 갑작스런 용량 붕괴의 문제는 아연의 높은 용해에 가장 잘 기인할 수 있으며, 이는 후속적으로 활성 물질의 반복된 재분배로부터 수회 사이클 후에 덴드라이트의 형성 및 실질적인 전극 형태 변화를 초래한다.

[0388] 다른 문제는 아연 표면의 HER에서 비롯되는데, 이는 아연의 효율적인 이용을 악화시킬 뿐만 아니라 전지의 팽창을 유발하여 전지를 균열시키고 전해질을 건조하게 만든다. 수소에 의해 팽창된 전지에서 느슨한 접촉은 급격한 용량 페이딩을 더욱 유발한다. 대조적으로, Zn-pome/Ni(OH)₂의 용량은 50회 사이클 동안 안정적이었다가 점차적으로 감소하여 Zn NP/Ni(OH)₂의 용량보다 더 나은 순환성(cyclability)을 나타낸다. 이러한 개선은 Zn-pome 애노드에서 탄소 쉼의 이온 차단 능력 및 더 작은 고체-전해질 접촉 면적에 기인할 수 있다. 도 109B는 1번째, 10번째, 20번째, 30번째 및 40번째 사이클에서 Zn-pome/Ni(OH)₂ 배터리의 전형적인 충전/방전 프로파일을 나타낸다. Zn-pome/Ni(OH)₂ 전지의 평균 방전 전압은 40회 사이클 후 약 1.80 V로 유지되어, 우수한 사이클 안정성을 나타낸다.

[0389] Zn NP/Ni(OH)₂의 성능과 비교하여 Zn-pome/Ni(OH)₂ 전지의 개선된 성능은 탄소 쉼 및 2차 입자 구조의 이온-체질 능력 때문이다. 연속적인 사이클링에서 충전 전압의 증가는 아마도 물의 환원에서 발생한 수소의 축적 때문일 것이다. 밀봉된 전지에서 가스 발생을 관리하는 것이 여전히 문제이지만, 전해질의 조정(예를 들어, 염중수 또는 고체 상태 첨가제의 사용)에 의해 수소 발생이 효과적으로 억제될 수 있다.

- [0390] Zn-pome/Ni(OH)₂의 전기화학적 성능은 또한 도 109C 및 111에 도시된 바와 같이 더 높은 방전 속도(5C)에서 Zn NP/Ni(OH)₂의 성능보다 우수하다. Zn-pome/Ni(OH)₂의 방전 용량은 45회 사이클 동안 약 400 mAh/g(예를 들어, 44번째 사이클에서 411 mAh/g)로 유지된다. 그러나, Zn NP/Ni(OH)₂는 3번째 사이클 후에 빠른 방전 용량의 감소를 겪는다(21번째 사이클에서 단지 약 186 mAh/g). 따라서, ZnO NP의 성능과 비교하여 Zn-pome의 우수한 성능(비용량 및 순환성 모두)은 석류-구조 ZnO의 나노설계의 장점을 명확하게 입증한다.
- [0391] 용해-저항을 추가로 조사하기 위해, 코인 전지를 0.5C에서 한 사이클 동안 사용한 다음 1C에서 사이클링을 재개하기 전에 24시간 동안 휴지시켰다. 24시간의 휴지 기간 동안, Zn 애노드는 방전된 상태에 있었고, 우세한 종인 ZnO는 보호되지 않은 상태로 두면 전해질에 빠르게 용해되었다(도 109F). 도 109D 및 112에 도시된 바와 같이, Zn NP/Ni(OH)₂는 빠른 용량 페이딩을 나타내었다. 반면, Zn-pome/Ni(OH)₂는 휴지 후에도 여전히 높은 용량을 나타내었고, 40회 사이클 후에도 용량의 약 84%를 유지하였는데(3번째 사이클 기준), 이는 Zn-pome 애노드가 탄소 프레임워크로 인해 Zn 활성 종을 유지하는데 효과적임을 나타낸다.
- [0392] Zn-pome의 형태 진화는 SEM에 의해 조사되었다(도 109E-G 및 113A-L). Zn-pome 애노드는 10회 충전/방전 사이클 후에 마이크로스코피어 형태를 유지하였고, 이는 석류 구조의 강력한 형태를 나타낸다. 따라서, Zn-pome은 알칼리성 Zn-이온 배터리에서 Zn 덴드라이트 형성, 형태 변화 및 패시베이션 문제를 완화할 수 있는 새로운 Zn 애노드 물질로 간주된다.
- [0393] 나노스케일 석류-모방 계층적 Zn 애노드 물질(Zn-pome)은 바텀-업 마이크로에멀전 접근법을 통해 제조된다. 각 Zn-pome 마이크로스코피어의 크기는 약 6 μm이며, 사이클링 동안 아연산화 중간 종의 용해를 늦추는 비정질, 미세다공성 및 전도성 탄소 셀에 의해 개별적으로 캡슐화된 약 10⁵ 개의 ZnO 나노입자를 포함한다. 2차 구조는 전극-전해질 접촉 면적을 감소시킴으로써 아연 용해를 더욱 억제한다. ICP 분석은 Zn-pome이 ZnO NP 나노입자 및 ZnO@C 나노입자에 비해 아연의 용해를 유의하게 억제함을 확인한다.
- [0394] Zn-pome 애노드는 극도로 가혹한 테스트 조건(제한된 전해질, ZnO-비함유 전해질 및 100% DOD)에서 현저한 용량 및 사이클 안정성을 보여준다; 이는 또한 방전된 상태에서 장기간 휴지시킨 후에도 고 용량을 유지하며, 이 경우 전극의 ZnO는 엄청난 용해 경향을 보인다. Zn-pome 애노드의 성공은 반복되는 전기화학적 사이클링 동안 가용성 중간체를 관리하는 독창적인 설계 원리에 기인할 수 있다; 이는 가용성 중간체를 포함하는 다른 배터리 시스템(예를 들어, 리튬-황 배터리)뿐만 아니라 Zn 수성 애노드의 향후 설계에 중요하다.
- [0395] **딥 재충전 가능한 Zn-기반 수성 배터리용 이온-체질 탄소 나노셀**
- [0396] Zn 애노드의 패시베이션 및 용해 문제를 동시에 해결하기 위한 최적화된 구조가 만들어졌다. 구체적으로, 구조는 (1) 코어로서 서브-마이크로미터 ZnO 입자 및 (2) 셀로서 이온-체질 탄소 코팅을 특징으로 한다. 첫째, 수백 마이크로미터 두께의 벌크 Zn 포일과 달리, 서브-마이크로미터 입자는 패시베이션 문제를 갖지 않으며 연장된 사이클링에서 활성을 유지할 것이다. 합성 및 확장성 측면에서 Zn에 비해 ZnO가 출발 물질 역할을 하는 나노구조로 만들기 훨씬 더 쉽기 때문에, Zn 나노입자(충전된 상태)보다는 ~ 100 nm ZnO 나노입자(방전된 상태)로부터 출발하는 것이 선택되었다.
- [0397] 배터리 성능 측면에서, Zn에서 ZnO로 출발하면 부피 팽창으로 인해 탄소 셀이 파열될 것이다. 더 작은 직경을 갖는 나노입자는 가역성에 더 이상의 이점을 제공하지 않지만 훨씬 더 심각한 용해 문제를 갖는다는 점이 주목된다. 탄소 셀은 균일한 폴리도파민 코팅의 탄화를 통해 ZnO 나노입자에 증착된다. 제어 가능한 두께를 갖는 균일한 셀을 형성하는 폴리도파민 코팅의 능력은 이전에 확인되었다. 본 2-단계 합성 방법은 비교적 간단하고 확장 가능하며, 탄소 셀 두께는 합성 동안 단순히 도파민 질량을 조정함으로써 제어될 수 있다.
- [0398] **ZnO@C 합성**
- [0399] 100 mg의 상업적 ZnO 나노입자(< 약 100 nm, Aldrich)를 100 mL의 DI 수에 분산시킨 다음 10분 동안 초음파 처리한 후 1 mL의 Tris-완충제(pH 8.5, Alfa) 및 100(1:1), 200(2:1) 및 300(3:1) mg의 도파민 하이드로클로라이드(Aldrich)를 첨가하고 상이한 나노셀 두께로 혼합한 후 24시간 동안 교반하였다. 제조된 폴리도파민-코팅된 ZnO 나노입자 ZnO@P를 수집하고 원심분리기에서 DI 수로 2회 세척하고 밤새 건조시켰다. 이후 ZnO@P 입자를 Ar 가스하에 튜브 노에서 400℃까지 1℃/분의 속도로 가열하고 2시간 동안 유지한 다음, 600℃까지 5℃/분의 속도로 가열하고 1시간 동안 유지하였다.

[0400] **특성화**

[0401] ZnO@C 나노입자의 형태 분석은 SEM(Hitachi SU 8230) 및 TEM(Hitachi HT7700)을 사용하여 수행되었다. 샘플에 대한 탄소의 중량 백분율은 850℃까지 5℃/분의 가열 속도로 TGA(TA 기기, Q500)에서 주변 환경하에 측정된 중량 손실 곡선으로부터 결정되었다. 역치 ZnO@P 하소 온도는 Ar 가스에서 샘플을 5℃/분의 가열 속도로 900℃까지 가열함으로써 TGA로 측정되었다.

[0402] 맨 ZnO 및 ZnO@C 나노입자 둘 모두에 대한 XRD 패턴(Panalytical XPert PRO Alpha-1)은 CuK-알파 방사선을 사용하여 수행되었다. BET 비표면적 및 기공 크기 분포는 물리흡착(BELSORP-MAX, Microtrac BEL Japan, Inc.)에 의해 결정되었다. XPS는 AlK-Alpha(Thermo K-alpha), XPS 조사 스펙트럼 및 고분해능 Zn 2p, O1s, C1s 스펙트럼으로 측정되었다.

[0403] 4M KOH 전해질에 용해된 두 샘플의 농도를 ICP 측정으로 측정하고, 활성 물질 중 동일한 샘플을 4M KOH에 5분, 1일 및 10일 동안 침지시키고 원심분리 후 상청액을 측정하였다. ICP 샘플을 0.2 μm Acrodisc IC PES 필터로 여과하고 ICP 매트릭스 용액에서 100배 희석하였다.

[0404] **전극 제조**

[0405] 합성된 ZnO@C 또는 수령된 그대로의 ZnO 나노입자를 80:10:10 비의 카본 블랙(MTI) 및 PVDF(MTI)와 혼합하고 모르타르에서 분쇄한 다음, 슬러리 질량의 2배인 NMP(Aldrich)를 샘플에 첨가하고 4 mL 바이알에서 8시간 동안 교반하여 슬러리 균일성을 보장하였다. 이후 슬러리를 닥터스 블레이드로 Sn 포일(Alfa) 상에 캐스팅하고 90℃에서 1시간 동안 건조시킨 다음 캘린더링하였다.

[0406] **전기화학**

[0407] 2032 코인 전지를 바닥에 캔이 있는 대기 환경에서 조립한 다음, ZnO 애노드, 100 μL 전해질 침지 분리막, Ni(OH)₂ 캐소드, 스페이서, 스프링 및 캡을 조립하였다. 상업적 Ni(OH)₂ 전극(PowerGenix)을 캐소드로서 사용하였다. 배터리 테스트에 사용된 분리막은 달리 언급되지 않는 한 유리 섬유 필터(GF 6, Whatman)였다.

[0408] 전해질의 조성은 이온 전도도를 향상시키기 위해 K₂CO₃(2M, Aldrich) 및 KF(2M, Aldrich)가 첨가된 KOH(4M, Aldrich)였다. Zn 메쉬(Dexmet)는 Celgard 3501 분리막을 사용하여 10 μL에서 1 mA로 방전되었다. 벌크 Zn 포일 배터리 테스트의 경우, 애노드에 Zn 포일(0.25 mm, Alfa)을 사용하고 다른 배터리 부품은 동일하게 유지하며 GCPL(전위 제한이 있는 정전류 사이클링) 테스트를 1C에서 2 mAh로 수행하였다.

[0409] GCPL에 대한 전압 컷오프는 충전 및 방전 공정에 대해 2 V 및 1.5 V였으며, 맨 ZnO 및 ZnO@C 나노입자 사이의 비교를 위해 전지를 1C에서 충전 및 방전시켰다. 맨 ZnO 및 ZnO@C의 질량 부하는 낮은 질량 부하에서의 비교를 위해 1.03 mg 및 0.904 mg이었다. 0.941 mg의 맨 ZnO 및 0.98 mg의 ZnO@C로 다른 세트의 실험을 수행하였다. 각 전지의 용량은 **방정식 16**으로 계산되었다:

$$\text{용량} = \frac{\text{물질의 활성 질량}}{\text{물질의 몰 질량}} * \frac{nF}{\frac{3.6C}{mAh}} \quad (16)$$

[0410] 여기서 n 은 관련 반응에서 전달된 전자의 수이고, F 는 패러데이 상수이다.

[0412] **계산**

[0413] Planewave DFT 계산은 Vienna ab initio Simulation Package(VASP)를 사용하여 Perdew, Burke 및 Ernzerhof(PBE)의 일반화된 기울기 근사 내에서 수행되었다. 모든 계산에는 프로젝터 증강 파 유사전위가 사용되었다. 600 eV의 평면파 기저 세트 컷오프 에너지, Γ 에서 k-포인트 샘플링, 및 힘 < 0.01 eV/Å의 이온간 힘 요구 사항을 사용하여 20 Å 에지 길이를 갖는 큐빅 박스에서 분자 종을 모델링하였다. 모든 이온은 수렴하도록 자유롭게 이동되었고, 분자 종 크기는 이온 좌표로부터 결정되었다.

[0414] 특성화 및 배터리 성능은 달리 명시되지 않는 한 2:1 도파민 하이드로클로라이드 대 ZnO 나노입자 비율로 합성된 분말에 대한 것이다.

[0415] 언급된 바와 같이, 탄소 나노셸의 기공 크기는 아연산염 이온의 수송을 차단하면서 하이드록사이드 이온이 통과할 수 있도록 조정된다. 충전하는 동안, 아연산염 중간체는 탄소 셸 내부에 포획되고 셸 내의 Zn과 반응하여, 다른 위치에 Zn이 증착되는 것을 방지한다. 대조적으로, OH⁻ 부산물은 더 작은 크기로 인해 셸의 미세기공을 통

해 자유롭게 확산될 수 있다. 방전되는 동안, 포획된 Zn은 산화되어 셀 외부로부터 오는 OH⁻의 참여로 ZnO를 형성한다.

- [0416] 균일한 폴리도파민 셀은 먼저 공기의 존재하에 실온에서 24시간 동안 Tris 완충제(pH 8.5) 중 도파민 하이드로클로라이드와 함께 입자를 교반함으로써 ZnO 나노입자 상에 코팅된다. 600°C에서 탄화시킨 후, ZnO@C 나노입자가 얻어진다.
- [0417] 입자는 짧은 막대형 형상이다. SEM 이미지는 ZnO@C의 준-구형 형태를 보여주며(도 114B 및 115), 이는 코팅이 성공적이고 입자가 맨 ZnO보다 약간 더 큰 크기임을 나타낸다. 도 114B의 TEM 이미지는 비정질 탄소 셀이 표면에 균일하게 코팅되고 탄소 셀의 두께가 약 20-30 nm인 단일 ZnO@C 나노입자를 보여준다. 코팅 두께는 단순히 도파민 하이드로클로라이드 질량을 변경하여 조절할 수 있음에 주목한다.
- [0418] 상이한 코팅 두께를 갖는 단일 코팅된 입자의 TEM 이미지가 도 116에 도시되어 있다. 상기 TGA 결과 및 도 117로부터 결정된 대로, ZnO 코어가 Zn 증기로 환원되고 680°C 이상에서 빠져 나가기 때문에 600°C가 탄화 온도로 선택되었다.
- [0419] TEM 결과는 700°C에서 탄소 셀 내부의 부분적인 ZnO 손실 및 800°C에서 완전한 손실을 확인한다. 이 현상은 100 mg ZnO@폴리도파민이, 각각, 800°C 탄화 후 ~ 20 mg이 되고, 600°C 처리 후 ~ 70 mg이 된다는 사실에 의해서도 확인된다. HCl을 사용하여 ZnO를 에칭 제거한 후 완전하고 자가-지지하는 중공 탄소 나노셀을 얻을 수 있다(도 114E). ZnO@C 나노입자의 탄소 질량 분율은 주변 공기에서 TGA에 의해 41%로 결정된다(도 114C). 맨 ZnO 및 ZnO@C 둘 모두에 대한 도 114F의 XRD 패턴은 동일한 피크 위치를 가지며, 이는 코팅 후 ZnO 6각형 섬유아연석 결정질 구조의 유지를 나타낸다. 탄소 셀에 대한 결정도의 징후는 관찰되지 않는다.
- [0420] 아연산염 및 하이드록사이드 음이온 종의 특성을 조사하기 위해, 위에서 논의된 밀도 범함수 이론(DFT) 계산을 수행하여 각 종의 구조와 크기를 연구하였다. 용매화 셀이 없는 하이드록사이드 이온 및 아연산염 이온의 크기는 각각 2.42 및 6.09 Å으로 시뮬레이션된다(도 118A). 여기서 계산된 이러한 "강성 분자" 크기는 열 운동하에 이러한 이온의 크기보다 실질적으로 작지만, 계산은 아연산염 음이온 종에 비해 훨씬 작은 크기의 하이드록사이드 음이온을 뒷받침한다. 효과적인 이온-체질 나노셀은 균일하며 하이드록사이드와 아연산염 이온 크기 사이의 기공 크기를 가져야 한다.
- [0421] XPS 결과는 탄소 코팅의 균일성을 확인한다. 도 118B에 도시된 바와 같이, 맨 ZnO는 강한 Zn 및 O 신호를 갖는 반면, ZnO@C는 C 신호만을 갖는다. 두 샘플의 고분해능 Zn 스펙트럼 사이의 비교는 ZnO@C에서 ZnO에 대한 탄소의 완전한 커버리지를 추가로 확인한다(도 118C). BET 방법은 탄소 코팅된 ZnO의 기공 크기를 분석하는데 사용된다(도 118D). 기공 폭은 흡착/탈착 등온선으로부터 하이드록사이드 및 아연산염 이온의 크기 + 용매화 셀 사이에서 약 5-8 Å(도 118E)인 것으로 계산된다.
- [0422] 하이드록사이드 종은 나노셀을 통해 확산될 때 더 이동성이고 아연산염 종은 덜 이동성일 것으로 예상된다. 이에 비해, 코팅되지 않은 ZnO 입자는 동일한 범위의 기공을 갖지 않는다. ZnO@C가 알칼리성 전해질에 용해되는 것을 방지하는 샘플의 능력을 직접 확인하기 위해, ZnO 및 ZnO@C 분말 둘 모두를 KOH(4M)에 5분, 1일 및 10일 동안 담그고 용해된 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 를 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광법(ICP-AES)을 사용하여 정량화하였다. 도 118F에 도시된 바와 같이, Zn은 여전히 전해질에 용해되지만, 맨 ZnO로부터 용해된 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 는 ZnO@C로부터의 것보다 훨씬 낮고 느리며, 이는 탄소 나노셀이 아연산염이 빠져 나가는 것을 늦추는 장벽으로 기능한다는 것을 확인시켜 준다.
- [0423] ZnO@C 나노입자 애노드의 전기화학적 성능을 평가하기 위해, 이들은 크게 초과 면적 용량을 갖는 상업적 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 상대 전극과 쌍을 이루었다. 2032 코인형 배터리는 전해질의 양을 제한하고 실제 적용 조건을 모방하는데 사용된다. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 는 전기화학이 더 간단하고, 배터리 성능에 영향을 미치는 요인이 적으며, 밀봉된 코인 전지와 호환되기 때문에 공기 전극 대신 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 상대 극을 사용하여 본 애노드를 평가한다.
- [0424] 전지는 이론적 용량(658.5 mAh/g(ZnO))까지 정전류적으로 충전되고 1C 속도 및 100% DOD에서 1.5 V로 완전히 방전된다. 전해질 분해를 방지하기 위해 2 V의 상위 전압 컷오프가 설정된다. 도 119는 유사한 질량 부하에서 ZnO@C 애노드와 맨 ZnO 애노드의 비용량을 비교한다. 심각한 ZnO 패시베이션으로 인해 단 7회 사이클만에 빠르게 저하되는 Zn 포일의 성능도 동일한 플롯에 표시된다. 맨 ZnO 애노드는 심각한 용량 저하가 명백해지기 전에

20회 사이클 동안 지속되며, 이는 패시베이션을 완화하는데 있어 피처 크기 감소의 성공을 나타낸다. 나노셀 캡슐화 없이, 아연산염은 재증착 전에 용해되고 확산될 수 있으며, 사이클링 동안 전극 형태가 변한다. ZnO@C 애노드는 사이클의 측면에서 ~ 1.6 배 더 긴 수명으로 맨 ZnO 애노드보다 오래 가며, 본 발명자는 증가된 성능을 아연산염의 이동성 감소의 덕분으로 본다.

[0425] 명백하게, 맨 ZnO는 초기 에너지 저장 용량의 절반으로 빠르게 붕괴되는 반면, ZnO@C는 상당히 더 느린 붕괴와 더 긴 사이클 수명을 갖는다. 도 120에 도시된 또 다른 사이클링 데이터 세트는 유사한 배터리 성능을 보여준다. 이는 탄소 나노셀이 하이드록사이드 이온의 자유로운 통과를 허용하면서 아연산염 이온의 수송을 감소시키기에 적합한 기공 크기를 갖는다는 가설을 뒷받침한다. 탄소 셀은 또한 패시베이션 층의 형성을 방지하는데 도움이 되는 애노드 물질의 전도도를 증가시키고, 또한 탄소 나노셀의 도움으로 ZnO@C를 갖는 배터리의 모든 단일 사이클에 대한 과전위는 맨 ZnO의 것보다 낮다(도 121-122).

[0426] 질소 도핑은 또한 탄소 층의 전도도 및 인터페이스에서 전하 이동을 촉진한다. 도 123은 충전 및 방전 공정 동안 전압 대 비용량을 보여준다. 충전 공정의 성능은 유사하여, 안정적인 성능을 나타낸다. 도 124A-D는 사이클링 전 및 3회 사이클 후 맨 및 코팅된 ZnO 애노드 둘 모두의 SEM 이미지를 보여준다. 명백하게, 맨 ZnO 애노드의 표면은 ZnO 용해의 결과인, 도 124B에서 노란색 화살표로 표시된, 사이클링 후 구멍을 갖는다. 대조적으로, ZnO@C 애노드는 ZnO@C 상의 탄소 셀이 Zn 애노드 용해 및 패시베이션을 완화하는 능력을 확인시켜 주는 전극 형태를 유지하였다. 도 125의 TEM 이미지로부터 활성 물질이 충전된 후에도 여전히 나노셀에 제한되어 있음이 확인된다.

[0427] 이 연구에서 보고된 가혹한 테스트 조건에서의 배터리 성능을 대부분의 과거 보고서의 온화한 테스트 조건에서의 성능과 비교하기 위해, ZnO로 포화된 전해질을 사용하여 ZnO@C 파우치 전지를 테스트하였고(도 127), 배터리는 1C에서 100% DOD 하에 $>90\%$ 효율로 100회 사이클에 도달한다.

[0428] ZnO로 포화된 전해질을 사용한 또 다른 ZnO@C 파우치 전지는 500회 사이클 동안 $\sim 95\%$ 효율 및 100% 유지 성능을 나타내지만(도 128), 배터리는 12C에서 사이클링된다. 비교는 희박 전해질 구성에서 덜 재충전 가능한 애노드가 Zn-기반 수성 배터리에서 배터리 활성 물질의 진정한 성능을 반영하기 위해 요구되고 필요하다는 분명한 증거이며, 반면 대부분의 과거 보고서에서 크게 향상된 배터리 성능은 전해질에 포화된 ZnO 및 활성 물질의 낮은 이용률에 기인한다.

[0429] 본 발명의 또 다른 예시적인 구체예에서, Zn 애노드 물질의 용해 및 패시베이션 문제는 임계 패시베이션 두께보다 훨씬 아래의 이온-체질 탄소 나노셀 코팅을 ZnO 나노입자 상에 적용함으로써 동시에 해결된다. 탄소 나노셀은 균일하고 완전하다. 미세기공은 성공적으로 ZnO 용해를 늦추고 아연산염 이온 수송을 제한하지만, 하이드록사이드 이온의 자유로운 통과를 허용하고, 나노셀의 강성은 애노드 형태 변화와 텐드라이트 성장을 방지한다.

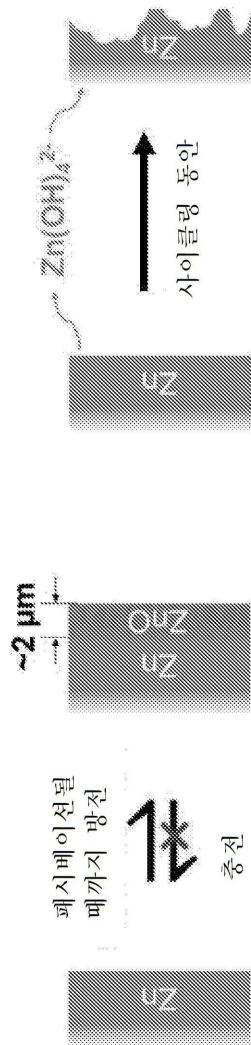
[0430] ZnO@C 애노드를 사용하면 배터리 수명이 크게 향상된다; 코팅된 애노드는 가혹한 테스트 조건의 코인 전지에서 각각 ~ 1.6 및 6배 더 긴 사이클 수명으로 맨 ZnO 및 Zn 포일을 능가한다. 합성은 비교적 간단하고 제어 가능한 나노셀 두께로 확장 가능하다.

[0431] 본원에 개시된 예시적인 구체예 및 청구 범위는 그 적용에 있어서 상세한 설명에 제시되고 도면에 예시된 구성 요소의 구성 및 배열의 세부 사항으로 제한되지 않는다는 것이 이해되어야 한다. 오히려, 설명 및 도면은 구상된 예시적인 구체예의 예를 제공한다. 본원에 개시된 예시적인 구체예 및 청구 범위는 또한 다른 예시적인 구체예를 갖는 것이 추가로 가능하며 다양한 방식으로 실행되고 수행될 수 있다. 또한, 본원에서 사용된 어구 및 용어는 설명을 위한 것이며 청구 범위를 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다는 것이 이해되어야 한다.

[0432] 따라서, 당업자는 본 출원 및 청구 범위의 기초가 되는 개념이 본 출원에 제시된 예시적인 구체예 및 청구 범위의 여러 목적을 수행하기 위한 다른 구조, 방법 및 시스템의 설계를 위한 기초로서 쉽게 이용될 수 있음을 인식할 것이다. 따라서, 청구 범위가 이러한 등가 구조를 포함하는 것으로 간주되는 것이 중요하다.

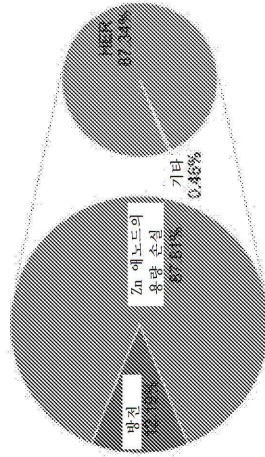
도면

도면1



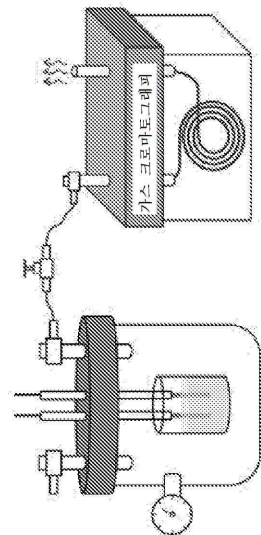
도 1A

도 1B

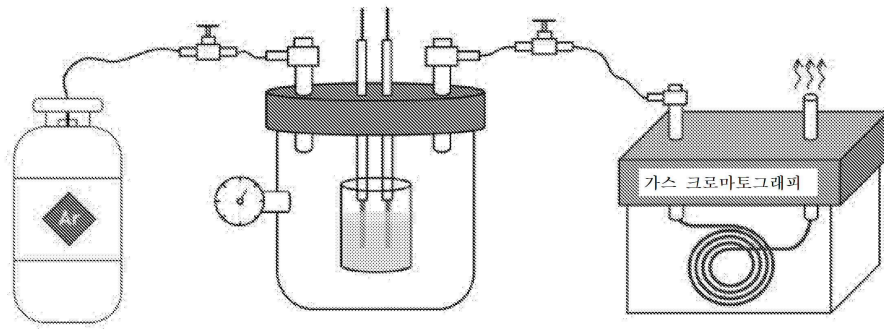


도 1C

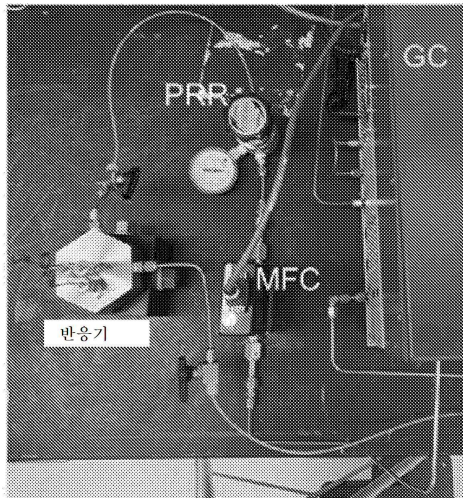
도 1D



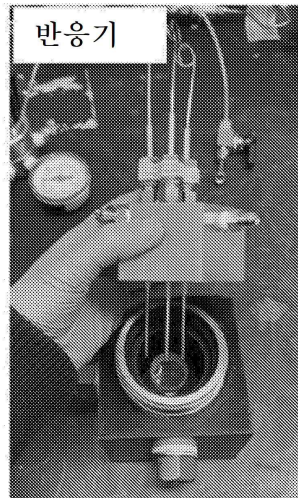
도면2



도 2A

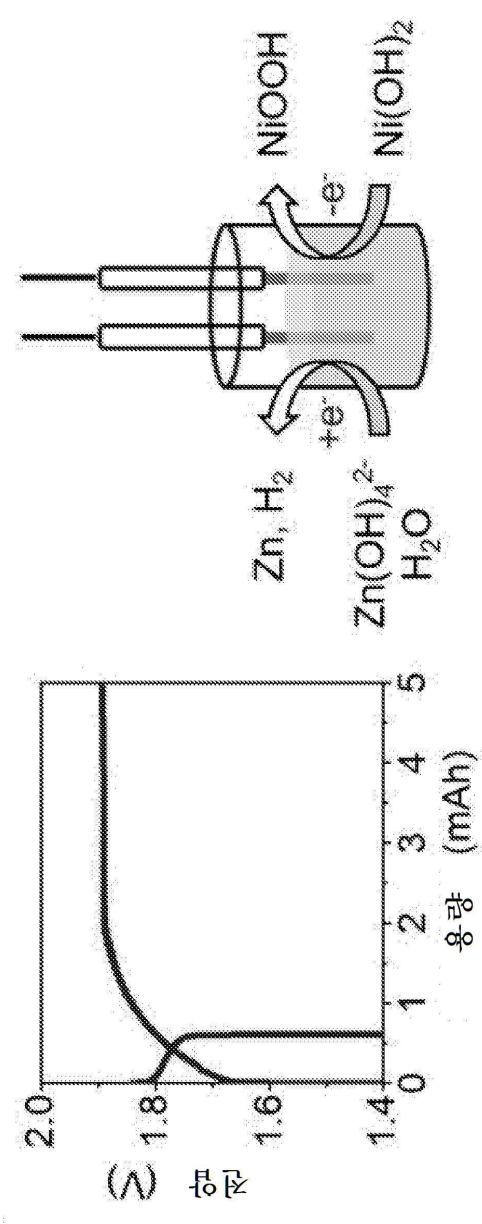


도 2B



도 2C

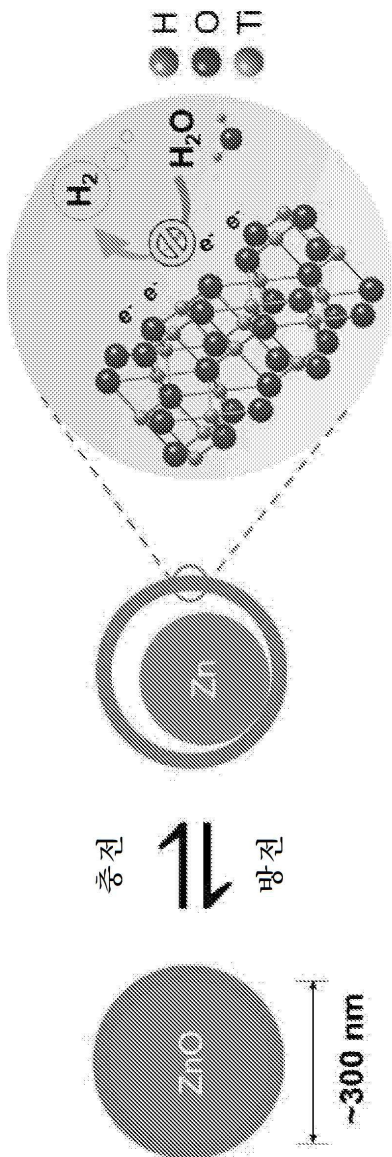
도면3



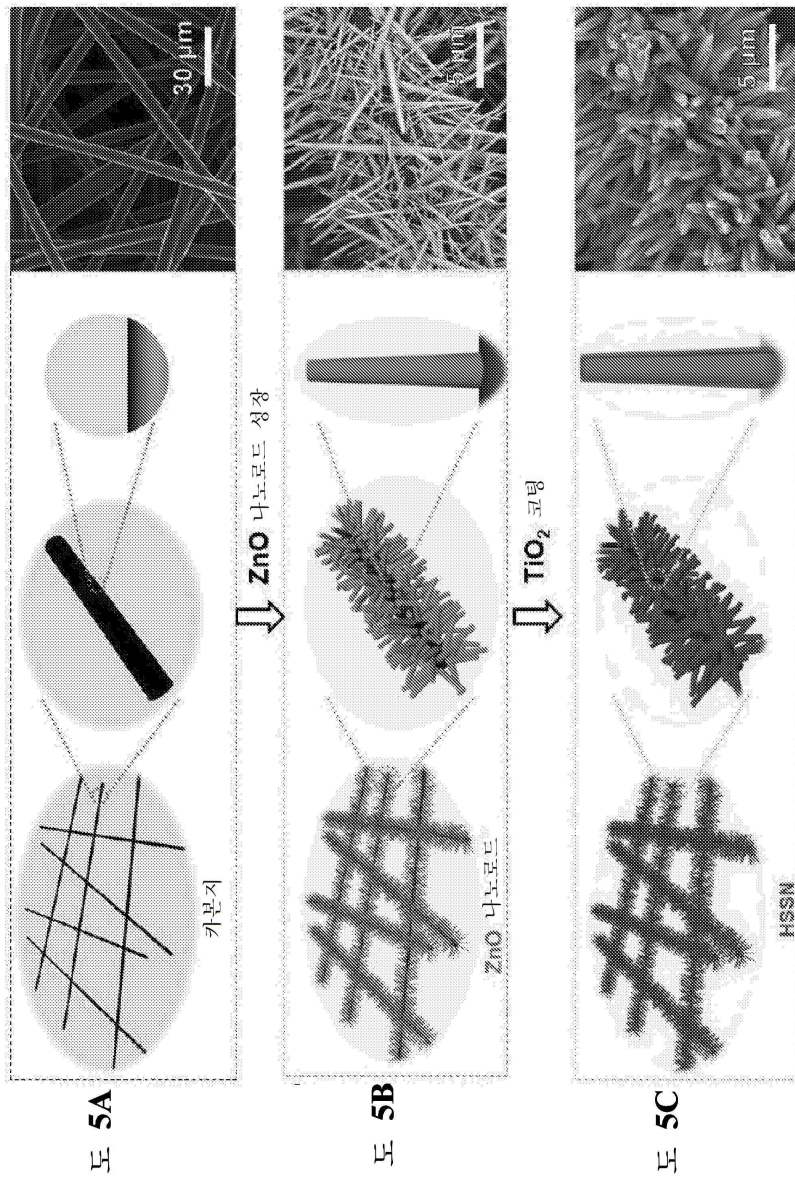
도 3B

도 3A

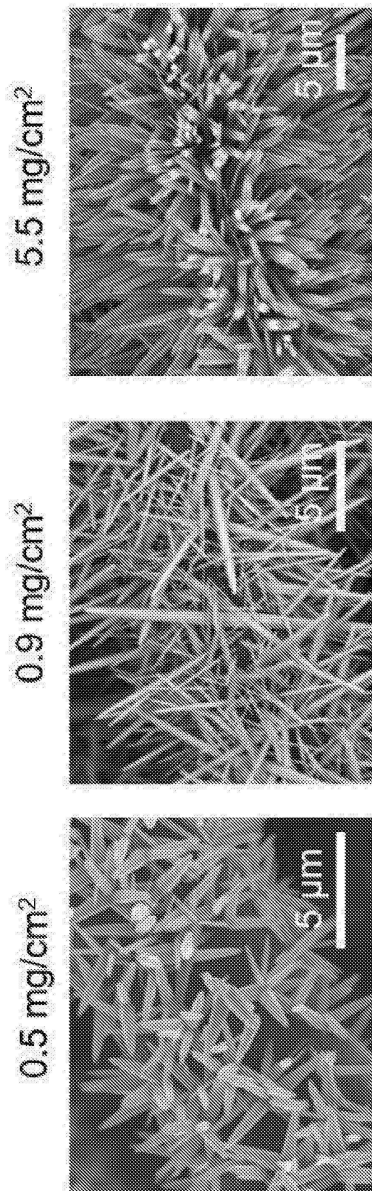
도면4



도면5



도면6

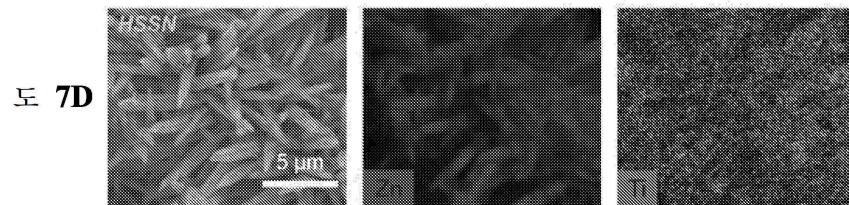
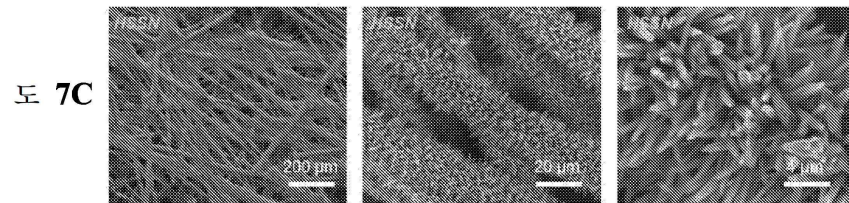
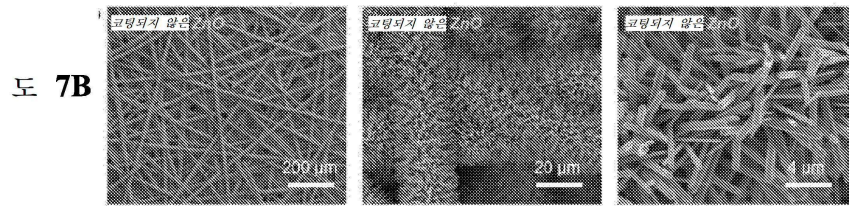
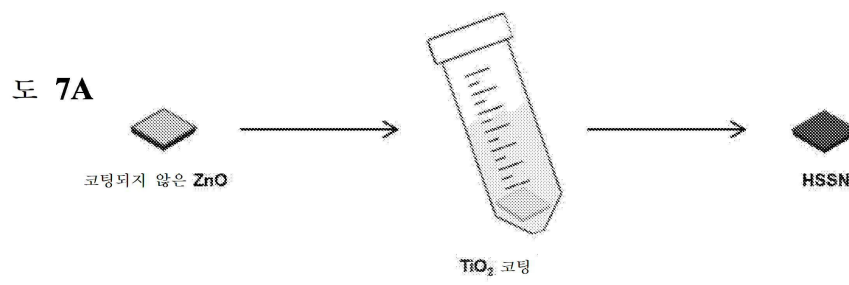


도 6A

도 6B

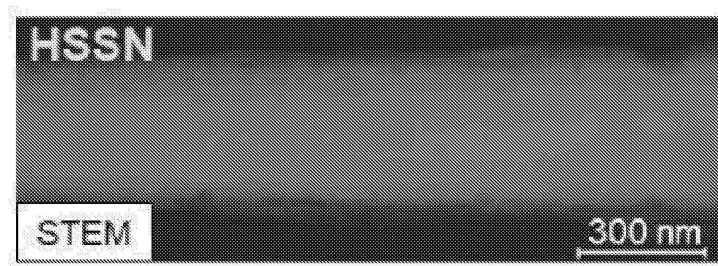
도 6C

도면7

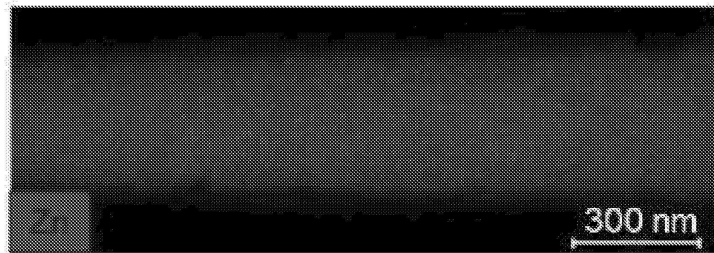


도면8

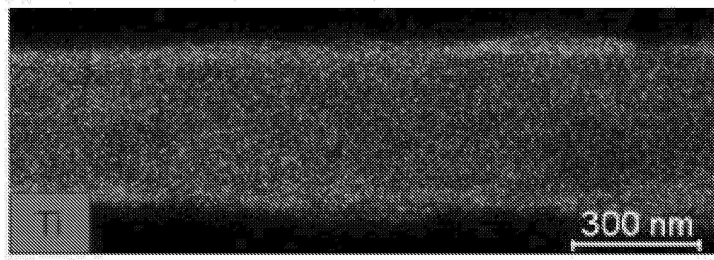
도 8A



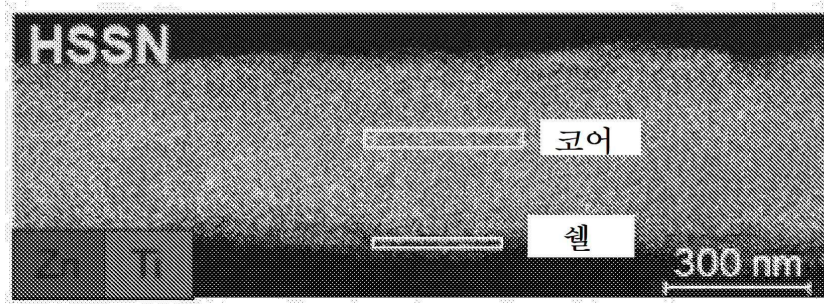
도 8B



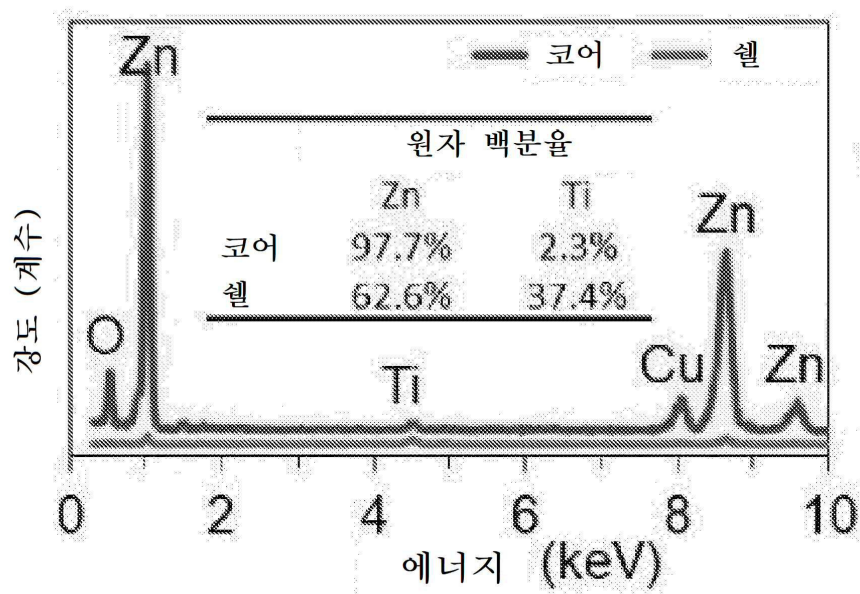
도 8C



도면9

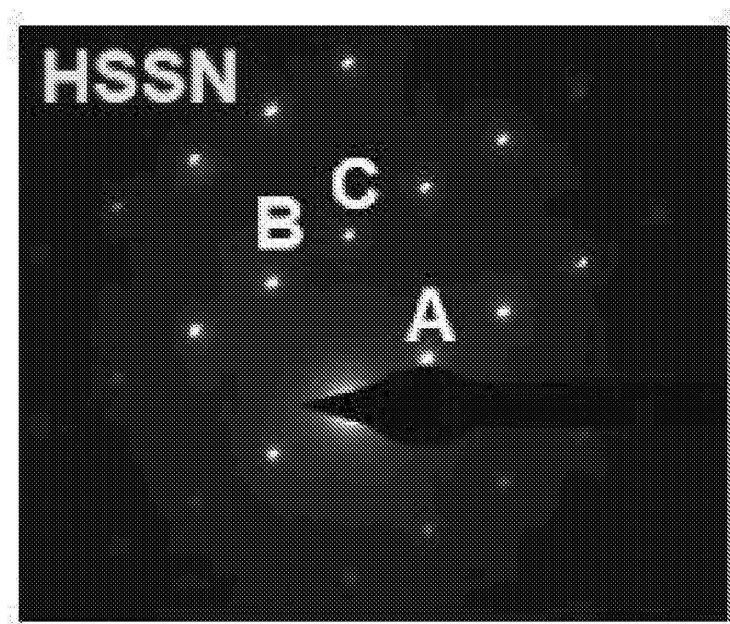


도 9A

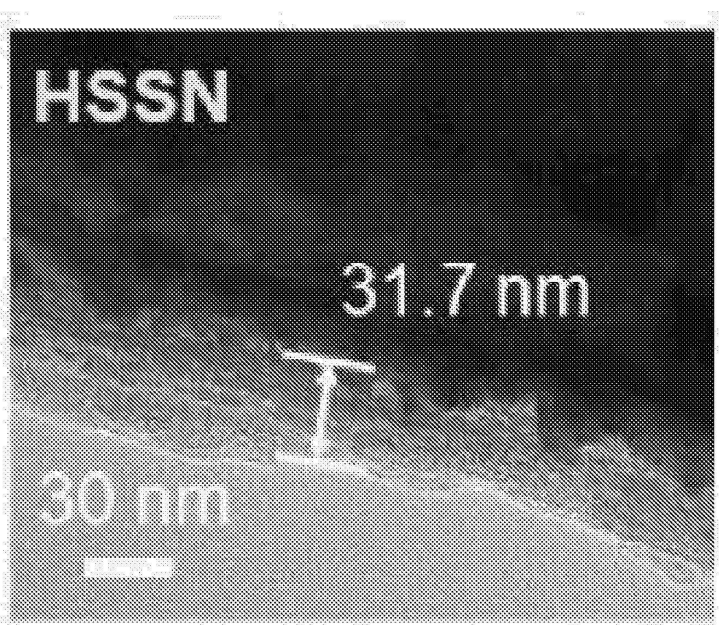


도 9B

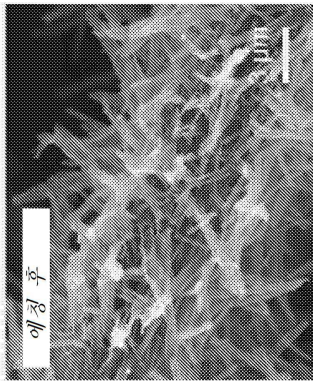
도면10



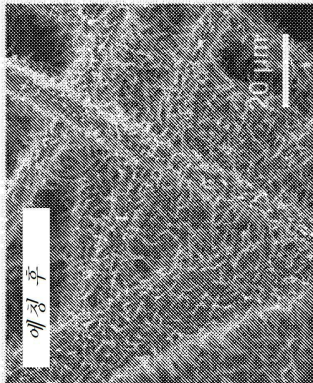
도면11



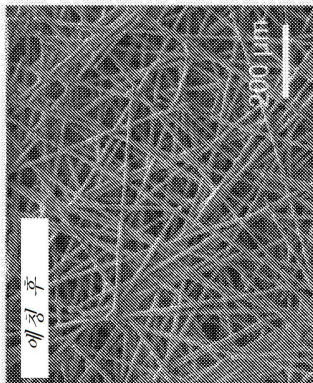
도면12



도 12C

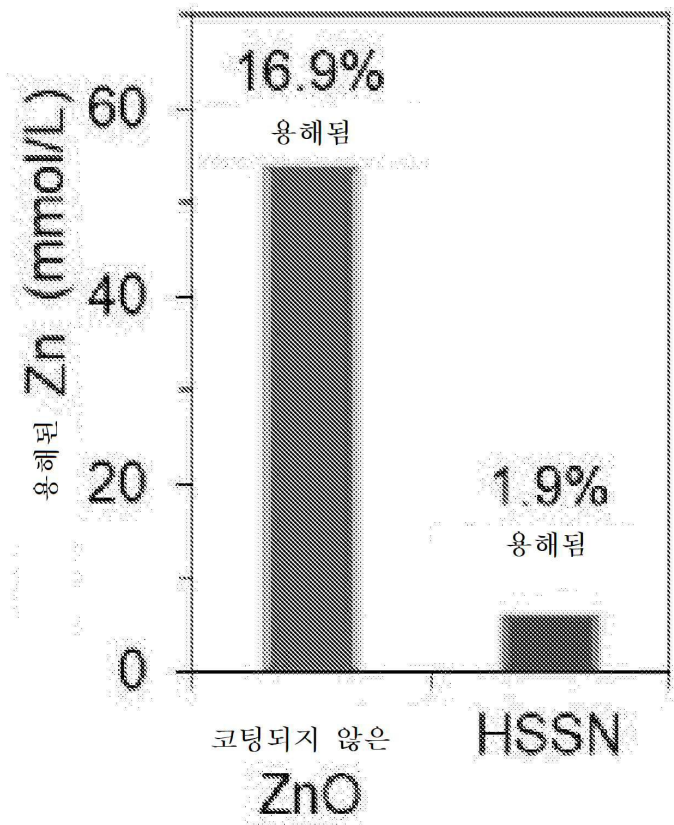


도 12B



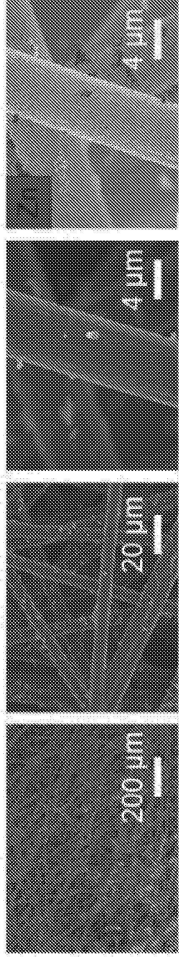
도 12A

도면13



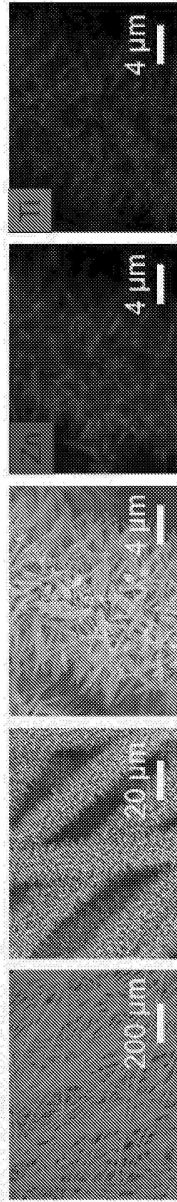
도면14

4M KOH 에 담근 후 코팅되지 않은 ZnO



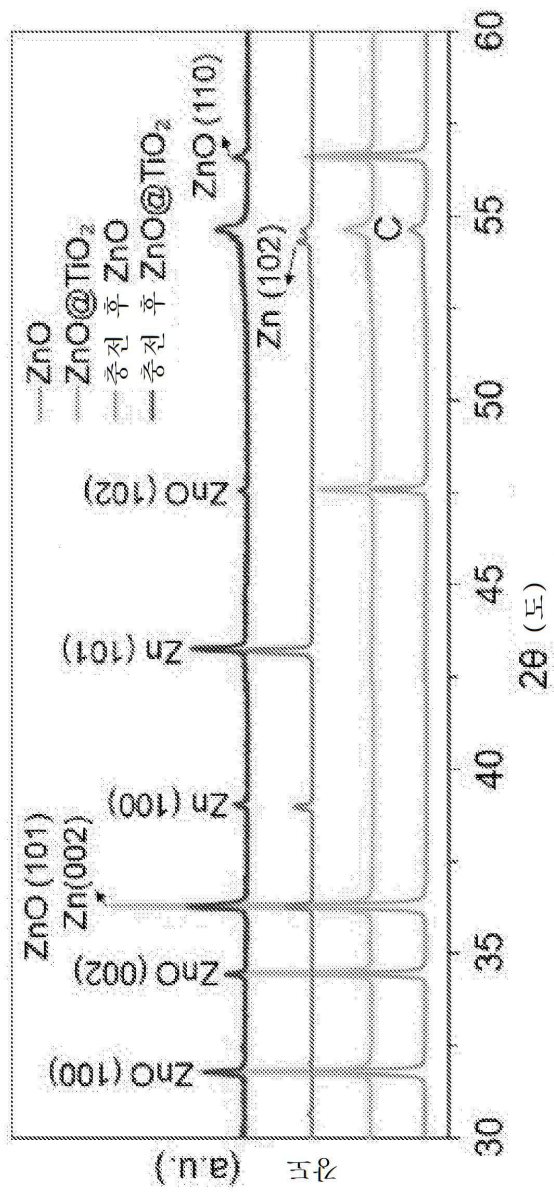
도 14A

4M KOH 에 담근 후 HSSN

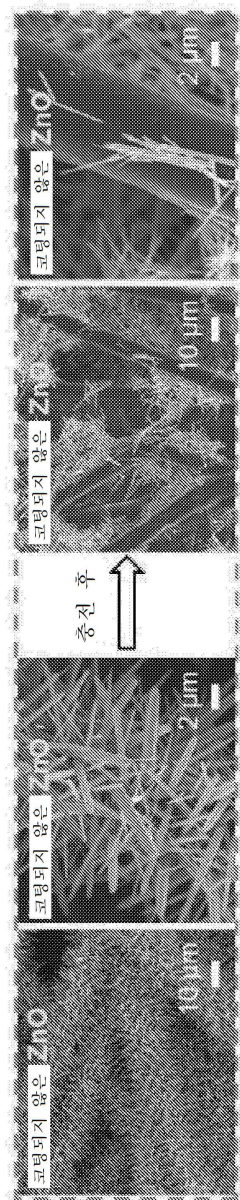


도 14B

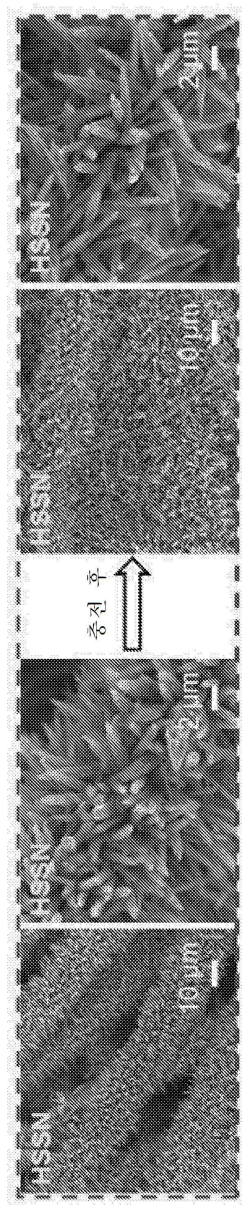
도면15



도면16

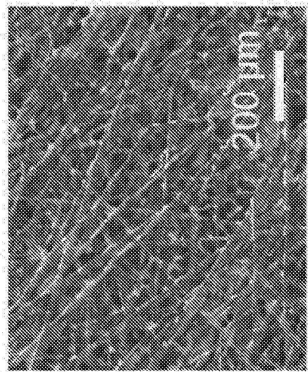
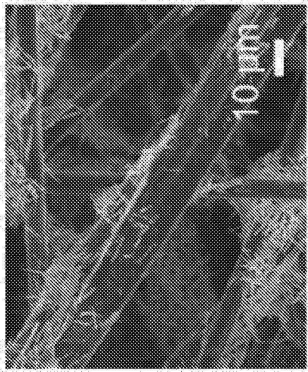
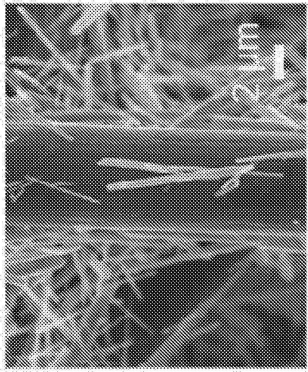


도면17

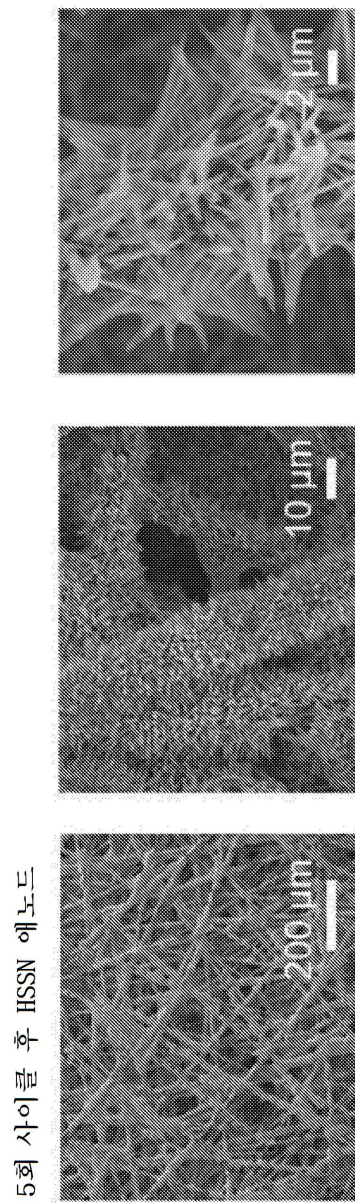


도면18

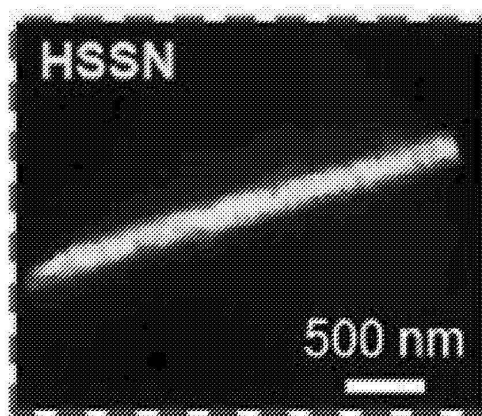
5회 사이클 후 코팅되지 않은 ZnO 애노드



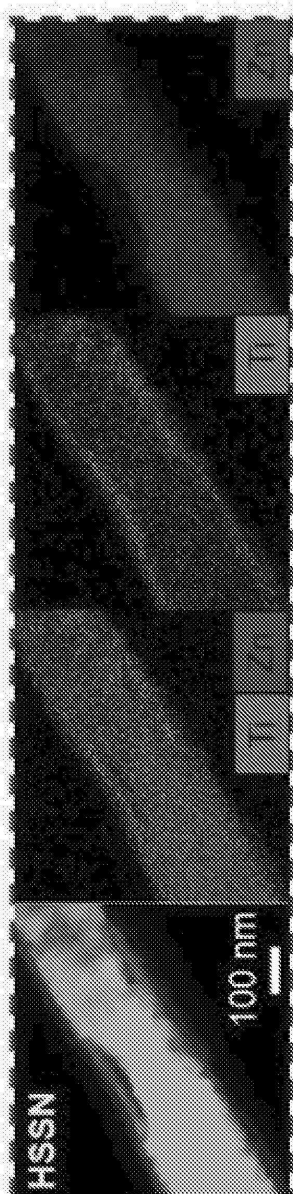
도면19



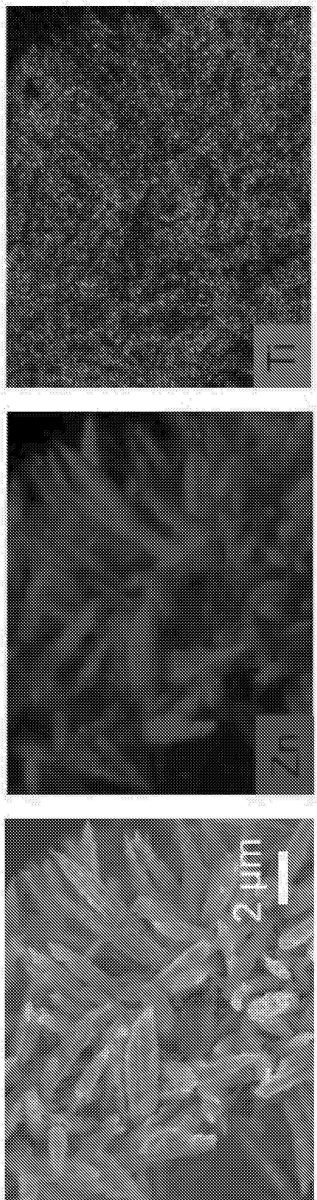
도면20



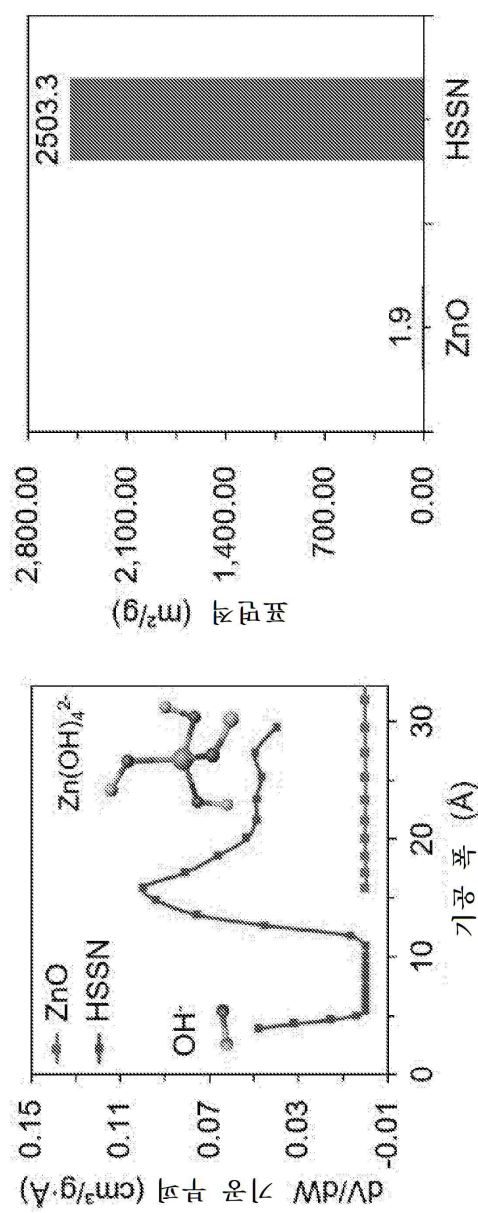
도면21



도면22



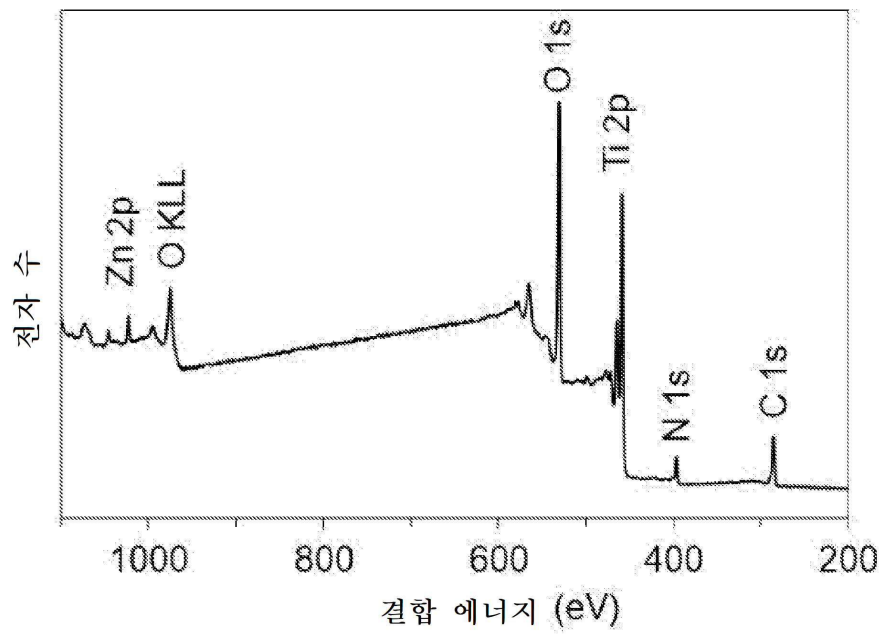
도면23



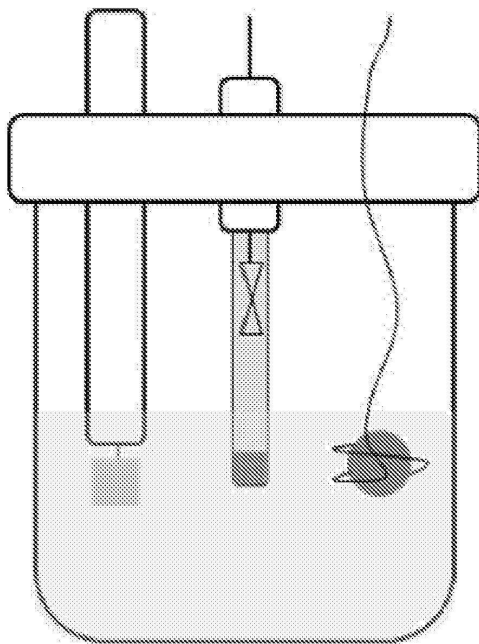
도 23B

도 23A

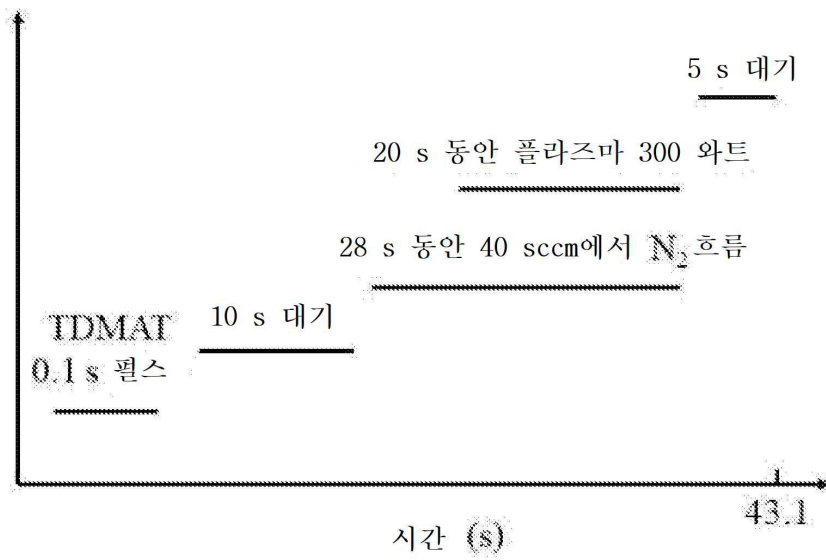
도면24



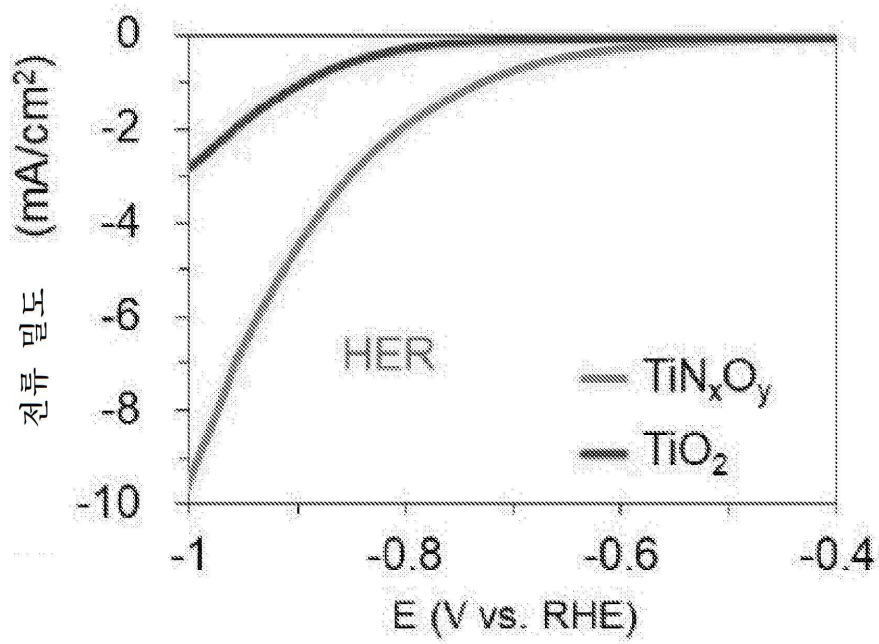
도면25



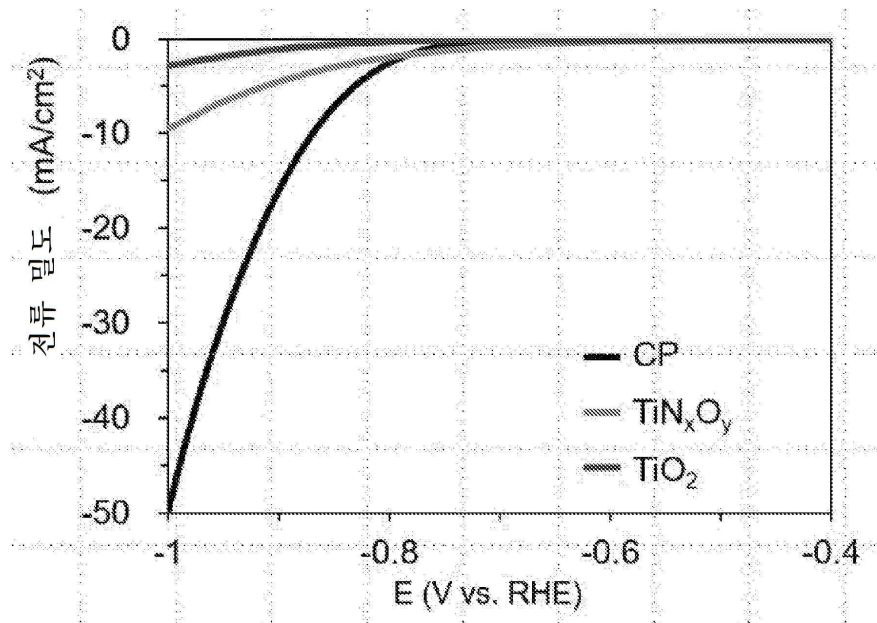
도면26



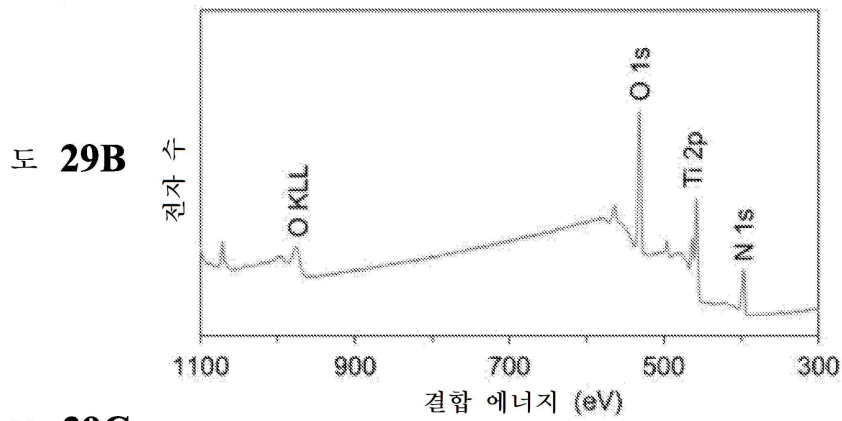
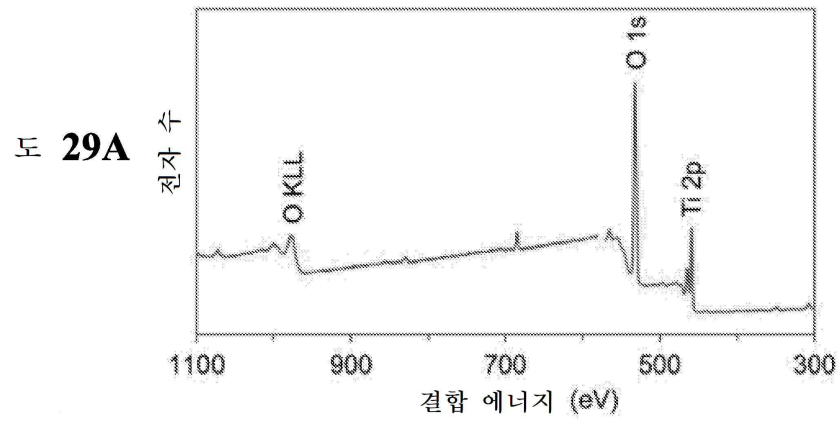
도면27



도면28



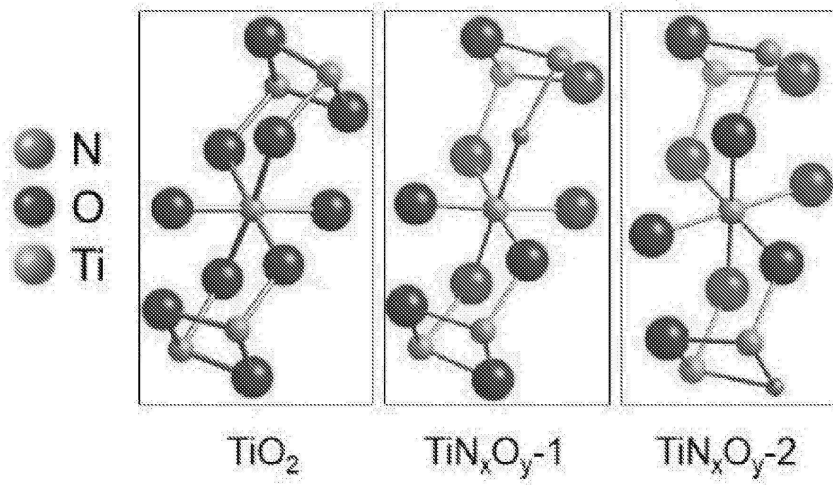
도면29



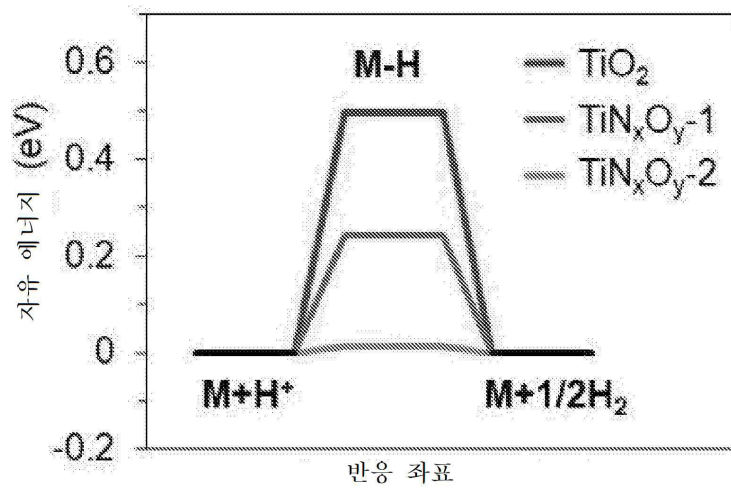
도 29C

	시트 저항 ($\Omega/\text{sq.}$)	비저항 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
TiN_xO_y	466.85	1867
TiO_2	∞	∞

도면30

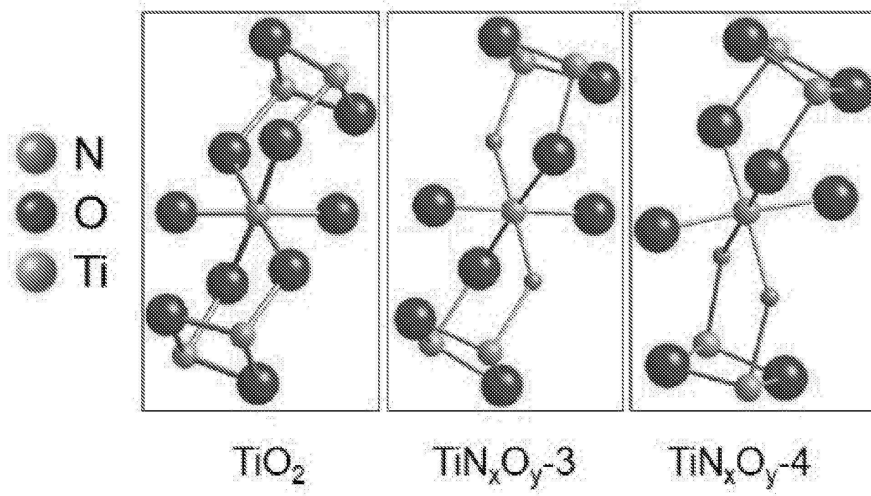


도 30A

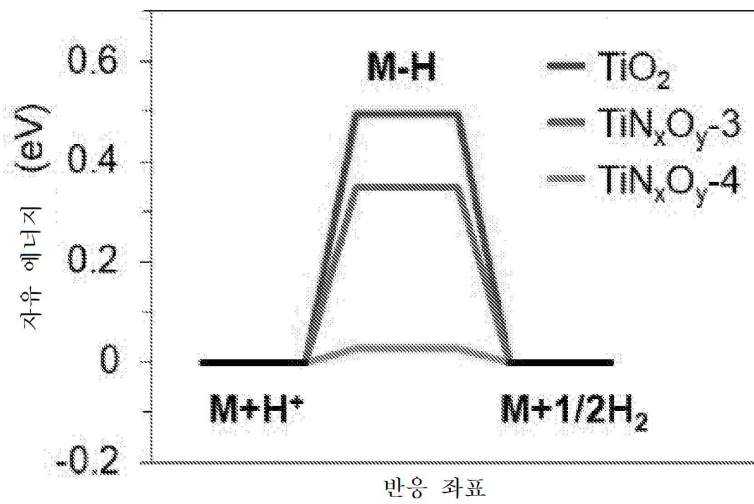


도 30B

도면31

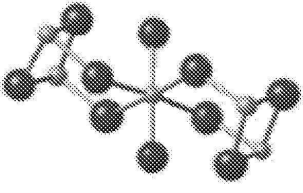
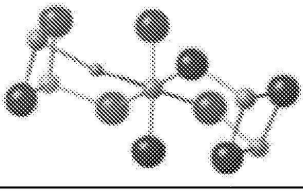
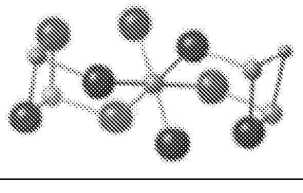
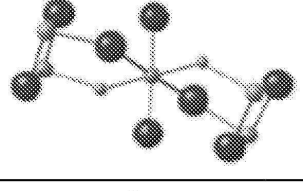
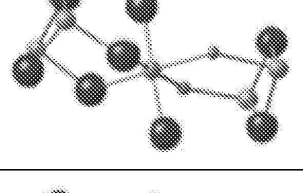
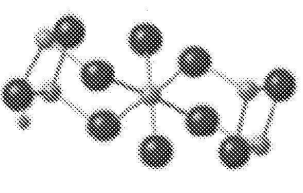
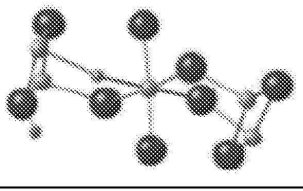
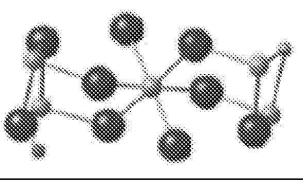
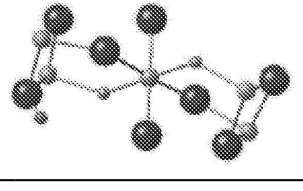
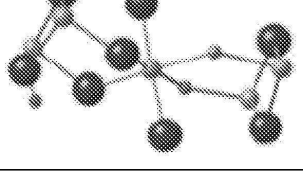


도 31A

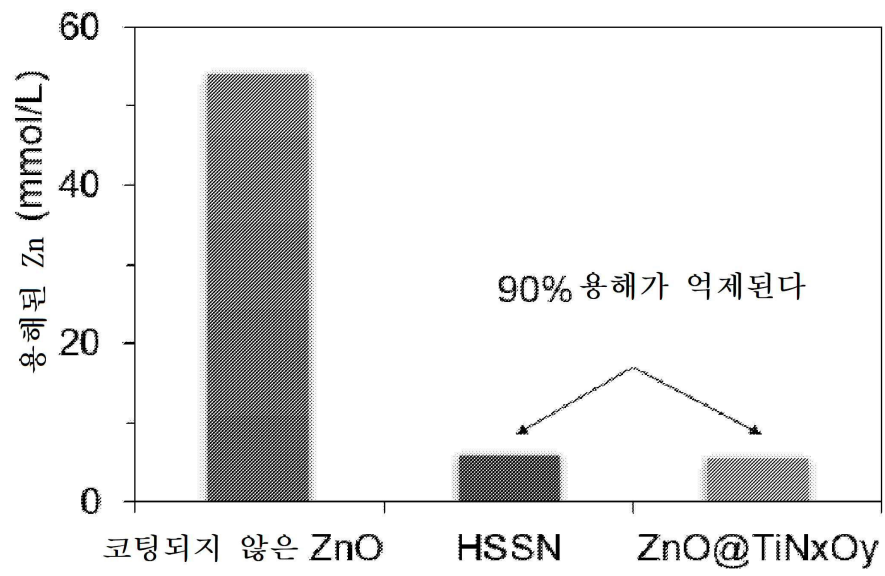


도 31B

도면32

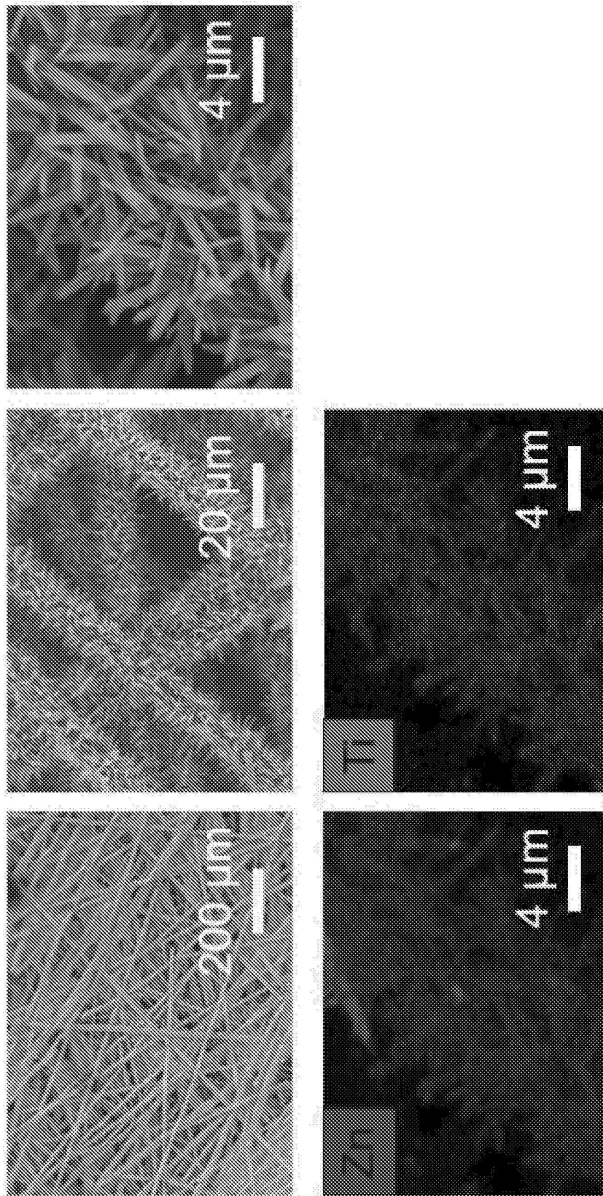
M	TiO ₂	TiN _x O _y -1	TiN _x O _y -2	TiN _x O _y -3	TiN _x O _y -4
E_M	 -12.282 eV	 -14.865 eV	 -14.378 eV	 -18.086 eV	 -18.058 eV
	 -13.547 eV	 -16.382 eV	 -16.125 eV	 -19.498 eV	 -19.792 eV
ΔE_H	0.255 eV	0.003 eV	-0.227 eV	0.108 eV	-0.214 eV
ΔG_H^*	0.495 eV	0.243 eV	0.013 eV	0.348 eV	0.026 eV

도면33

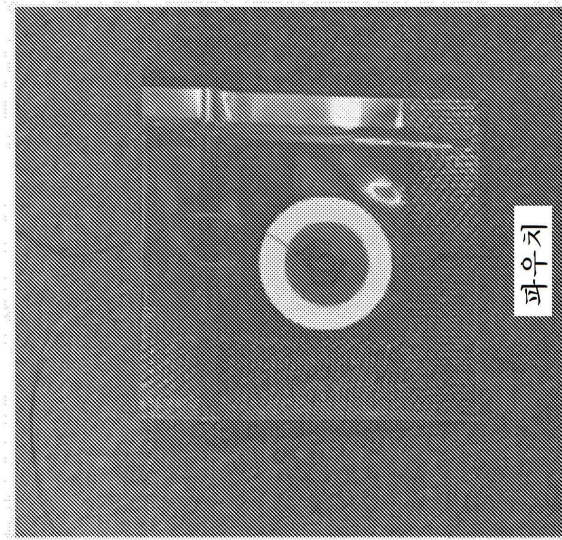


도면34

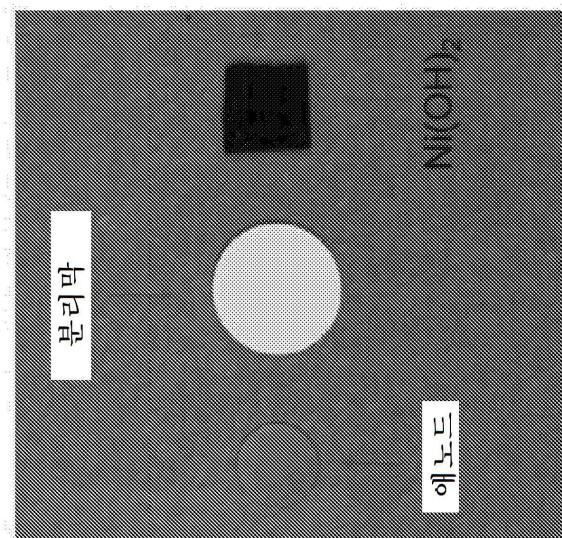
4M KOH에 2시간 동안 담근 후 $\text{ZnO}@ \text{TiN}_x\text{O}_y$



도면35

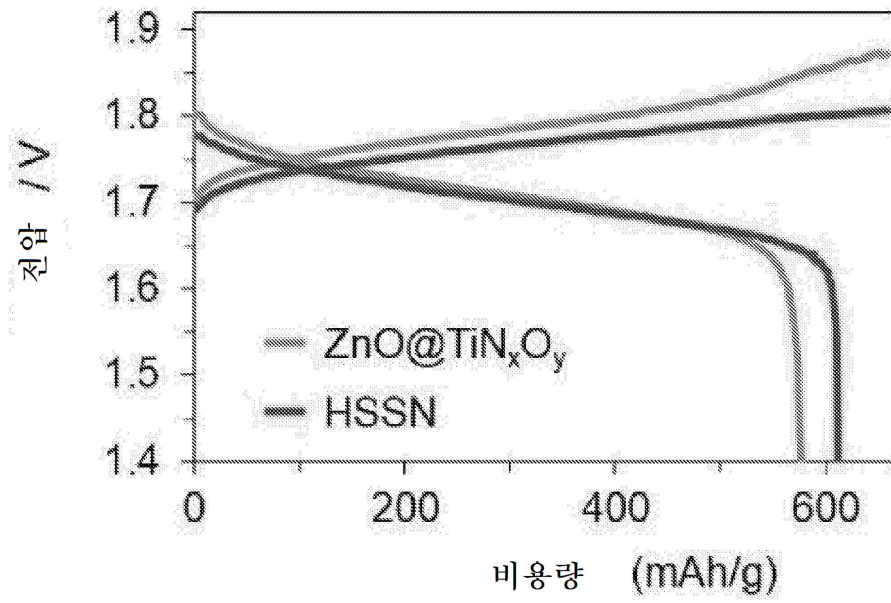


도 35B

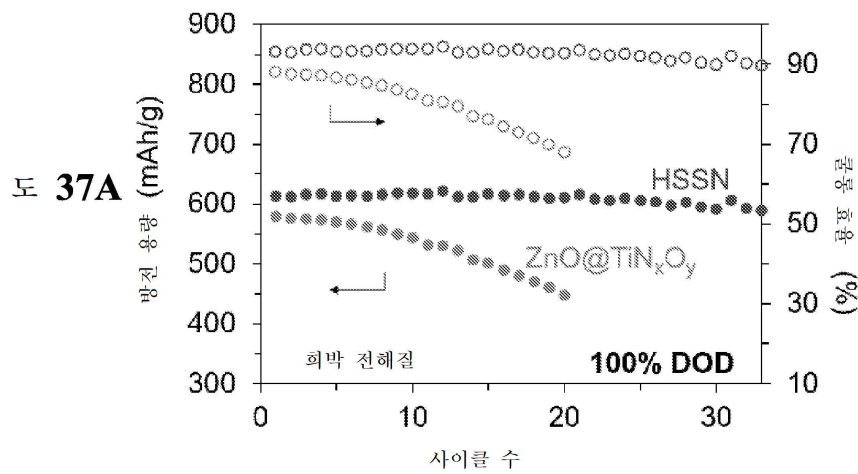


도 35A

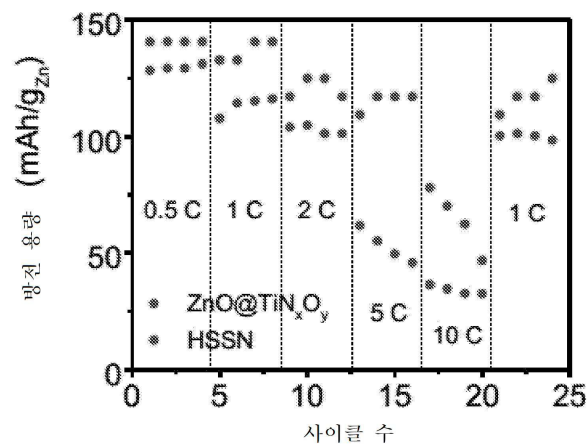
도면36



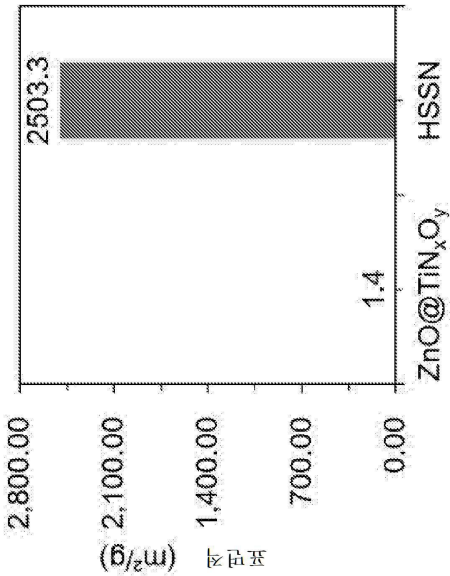
도면37



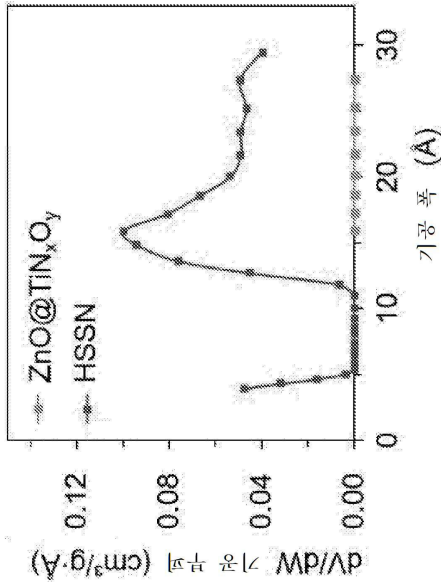
도 37B



도면38



도 38B

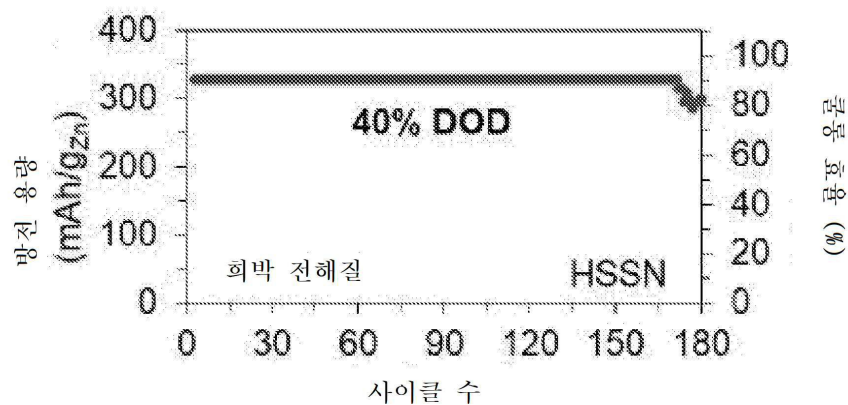


도 38A

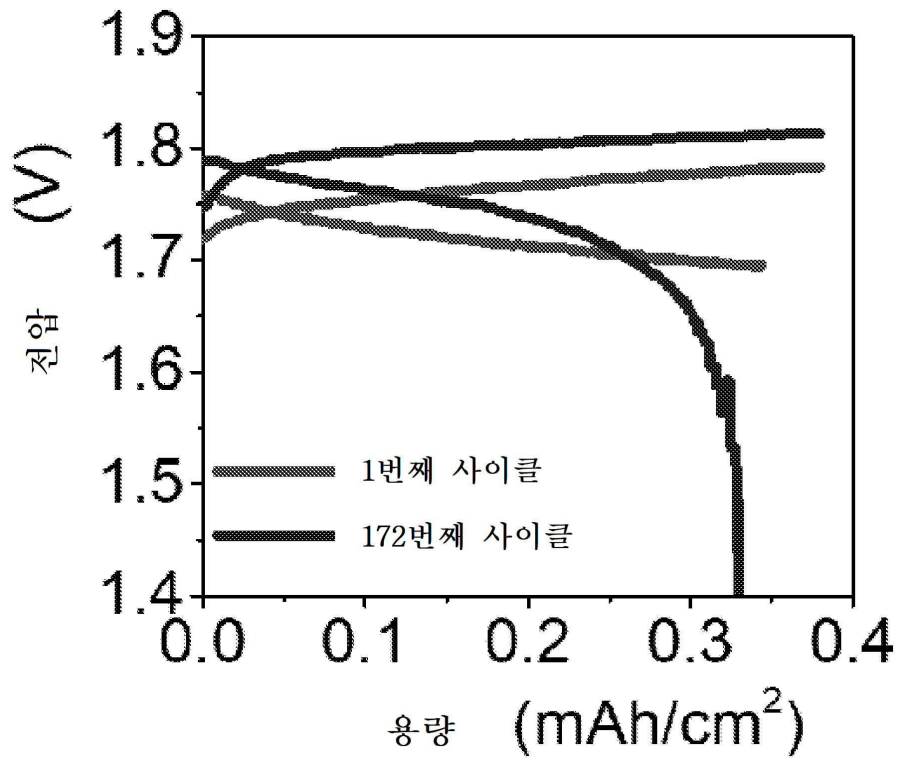
도면39

에노드 물질	쿨롱 효율 (%)
Ca(OH) ₂ -코팅된 ZnO	29.10
Sn ₆ O ₄ (OH) ₄ -코팅된 ZnO	37.50
ZnO 나노플레이트	69.15
Ag- 변형된 ZnO	71.43
ZnAlSb-LDH	78.10
ZnO/SnO ₂	84.62
ZnO@RGO	85.00
ZnO 마이크로스피어	86.63
ZnO@Ag@ 폴리피롤	89.00
LDOs	89.42
Ag/ZnO	89.67
IZO	91.04
SnO ₂ @ZnO	91.19
Ag-LDH	93.19
본 HSSN 에노드	93.50

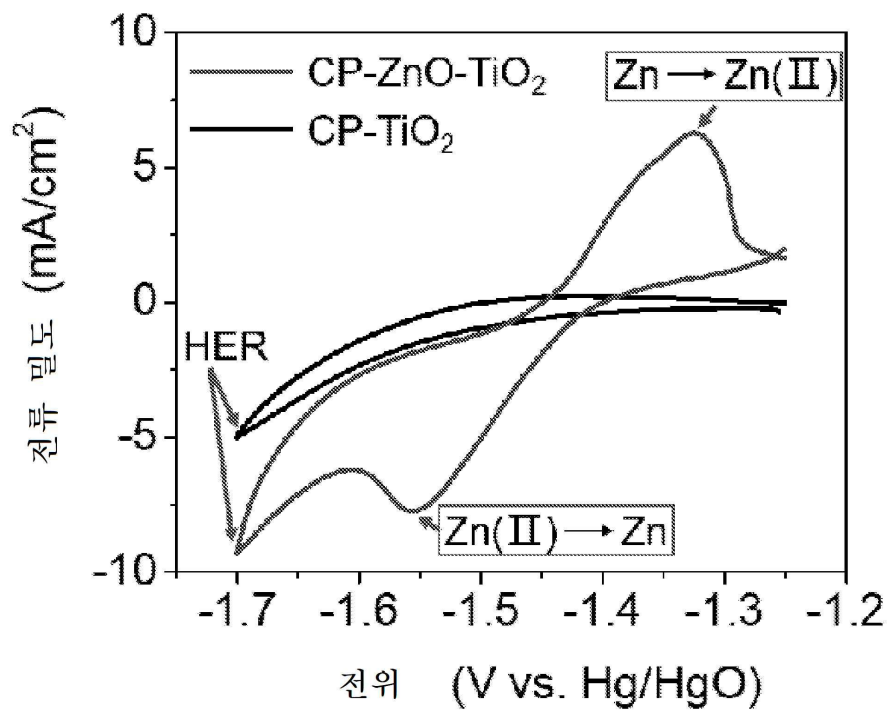
도면40



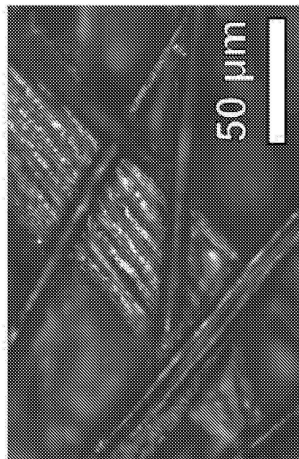
도면41



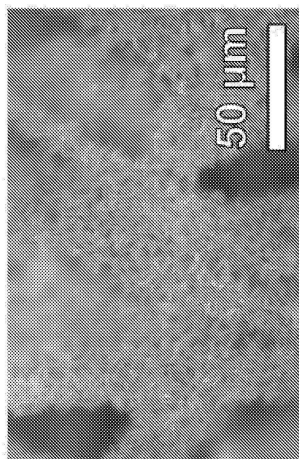
도면42



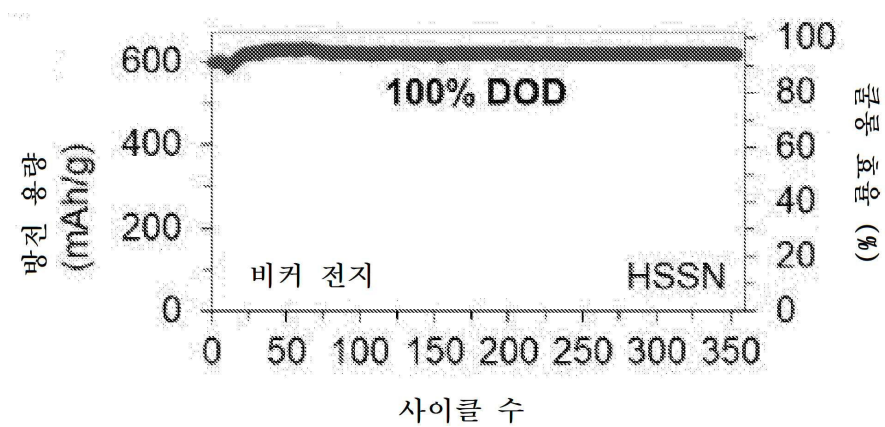
도면43



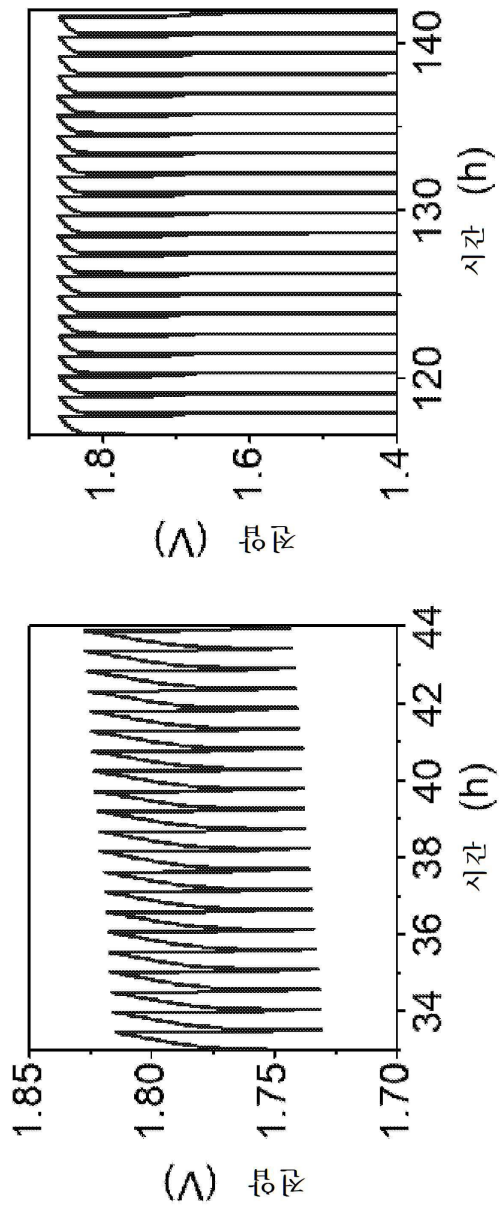
사이클링 후
↑



도면44



도면45



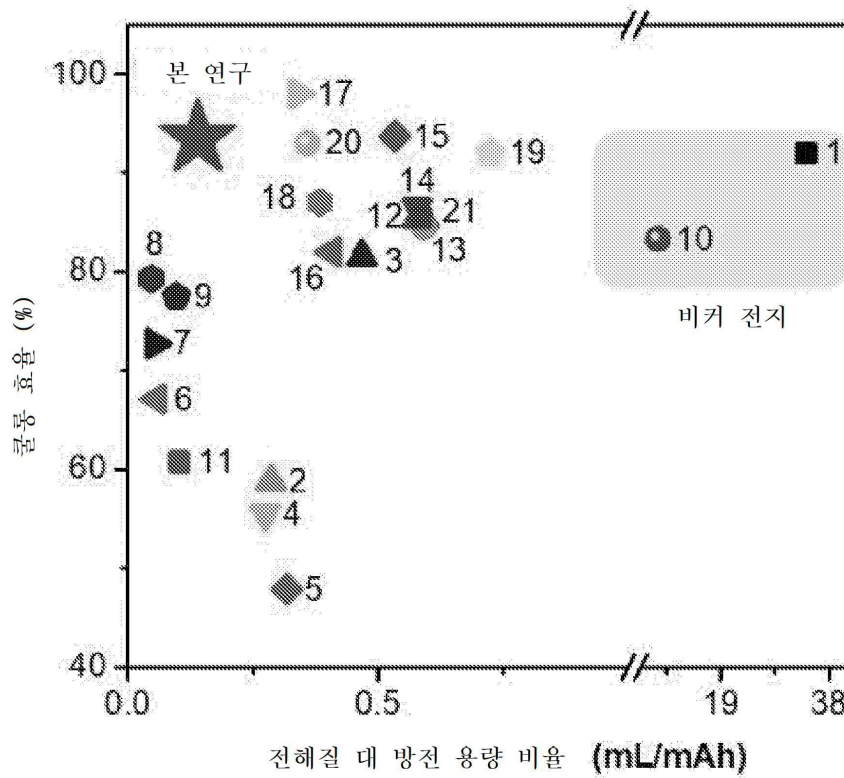
도 45B

도 45A

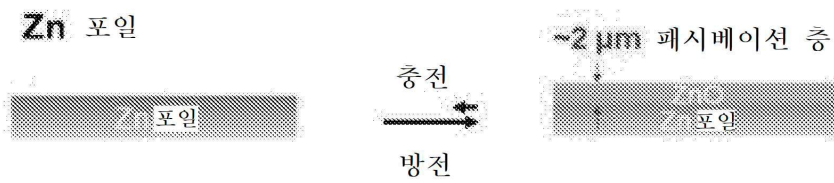
도면46

에노드 번호	에노드 물질	E/DC 비율(mL/mAh)	쿨롱 효율 (%)
0	Zn 스펀지	0.0062	~100
1	뒷면 도금 아연	34.09	92.0
2	ZnO@C	0.29	58.8
3	ZnO@TiN _x O _y	0.47	81.6
4	Zn-pome	0.27	55.5
5	ZnO 라자나	0.32	47.9
6	ZnO 나노입자	0.06	67.1
7	ZnO 입자	0.05	72.7
8	ZnO 나노로드	0.05	79.3
9	아연산염 칼슘	0.10	77.5
10	Zn@Bi ₂ O ₃ -CaO-ZnO 유리	8.00	83.3
11	IHCP-ZnO/C	0.10	60.8
12	상업적 ZnO	0.58	85.5
13	TRIEN-ZnO	0.59	84.5
14	EN-ZnO	0.58	86.5
15	DIEN-ZnO	0.53	93.7
16	C ₆ ZnO	0.41	82.0
17	Ni _x Zn _(1-x) O	0.34	98.0
18	미세결정질 ZnO	0.38	87.0
19	Fe _{0.01} ZnO	0.72	92.0
20	ZnO-LiOH	0.36	93.0
21	Mg _x Zn _(1-x) O	0.58	85.5
22	본 HSSN 에노드	0.14	93.5

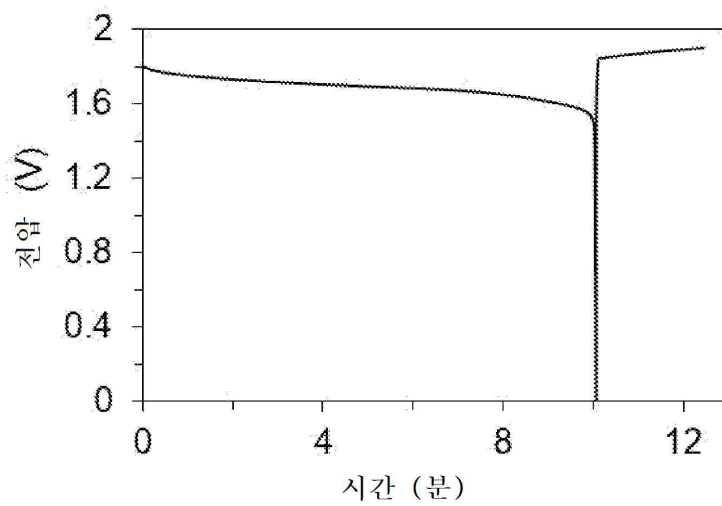
도면47



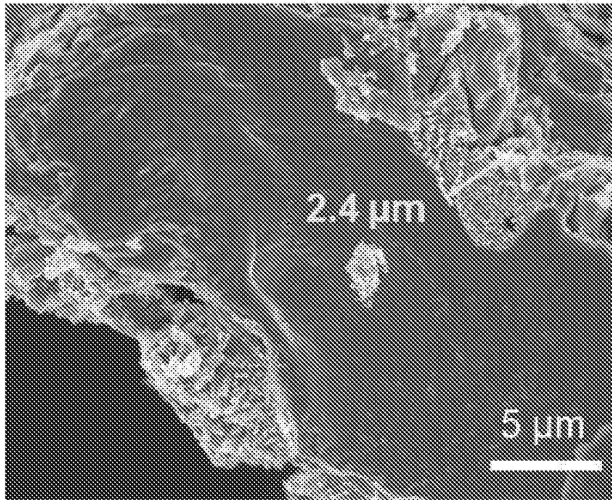
도면48



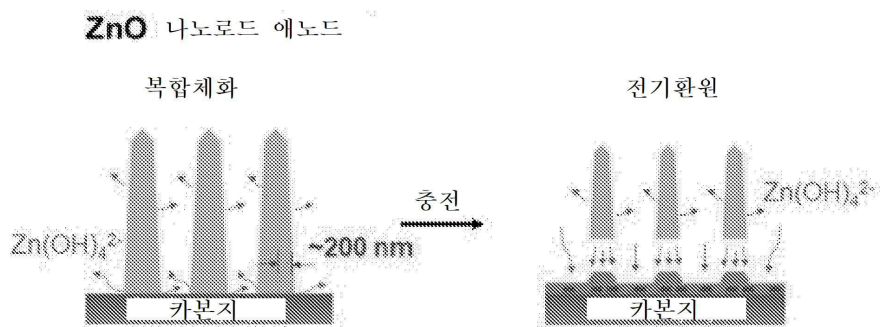
도면49



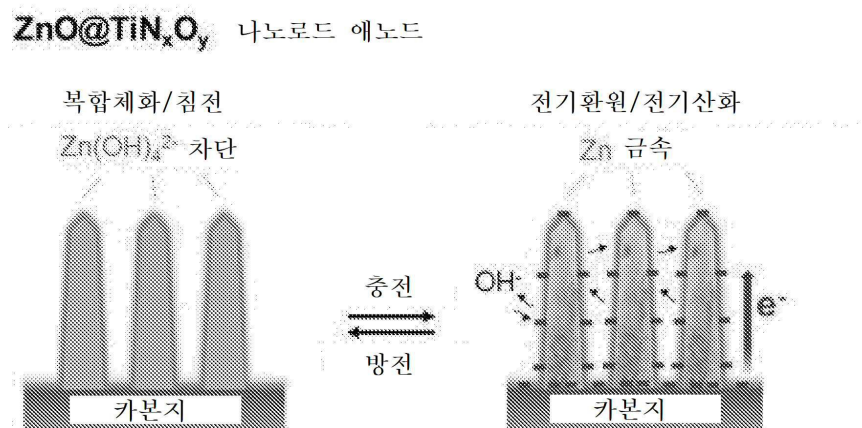
도면50



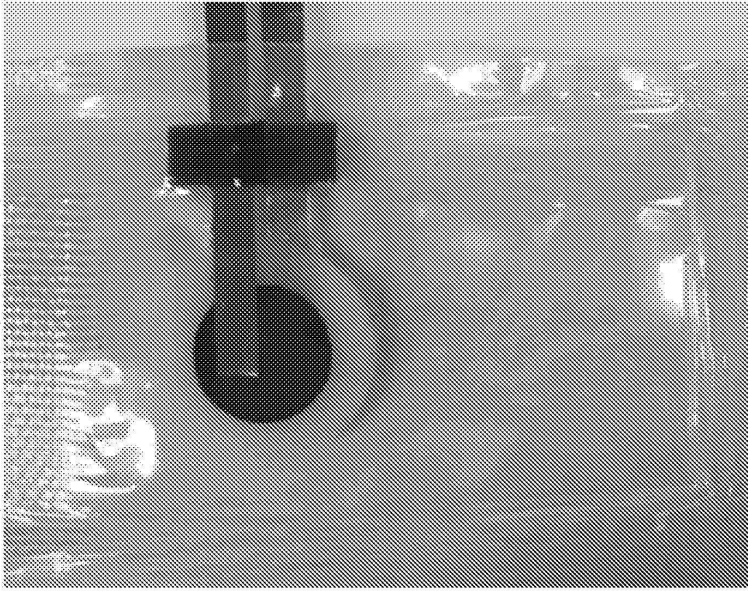
도면51



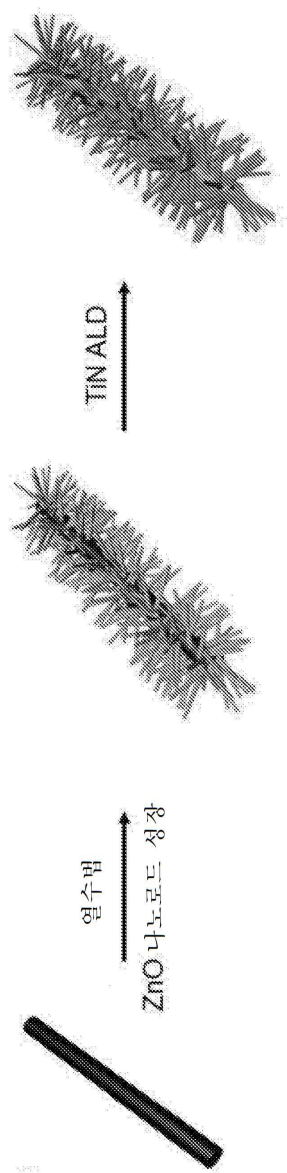
도면52



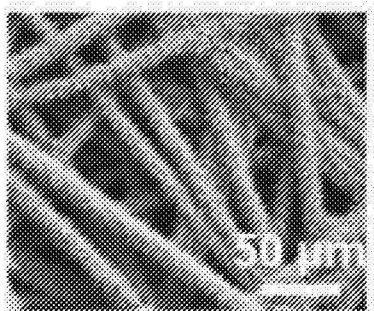
도면55



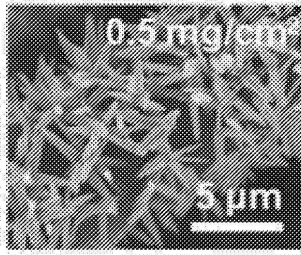
도면56



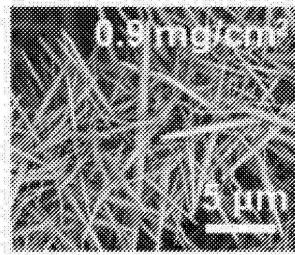
도면57



도면58



도 58A

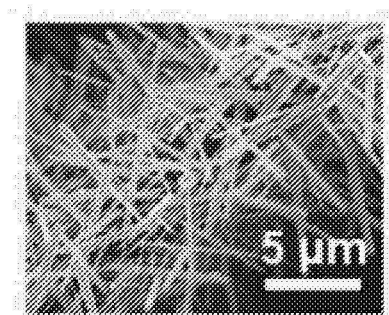


도 58B

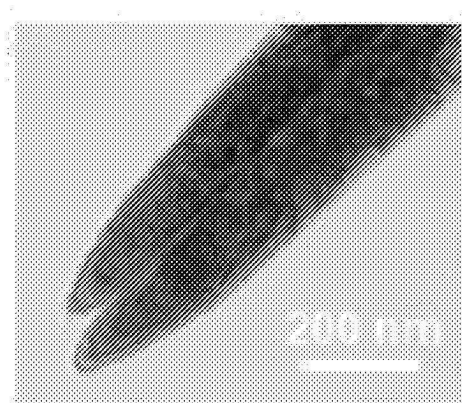


도 58C

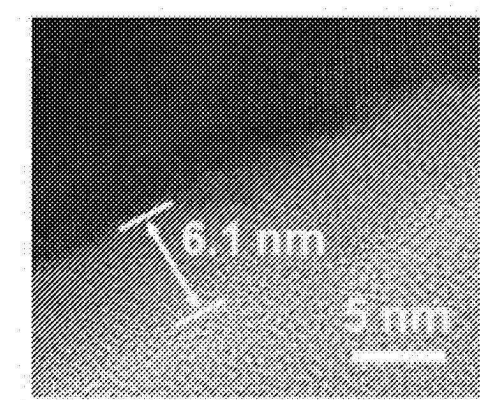
도면59



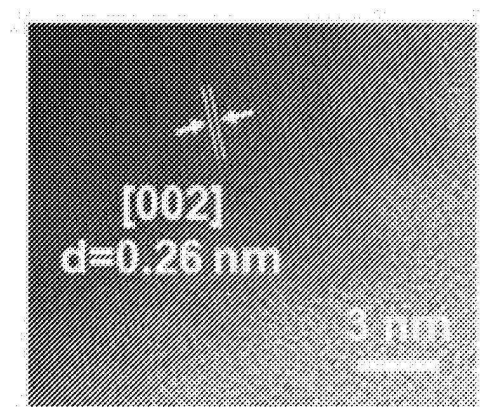
도면60



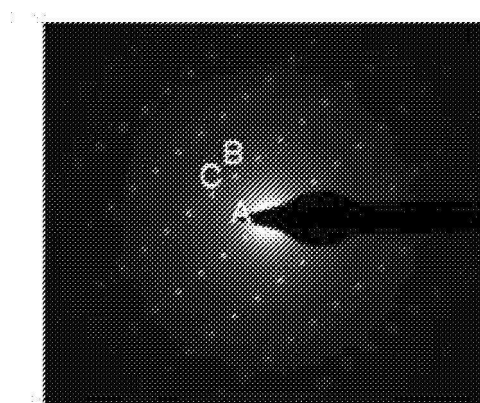
도면61



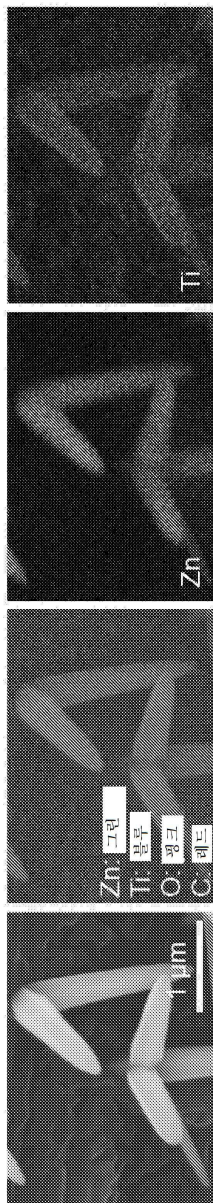
도면62



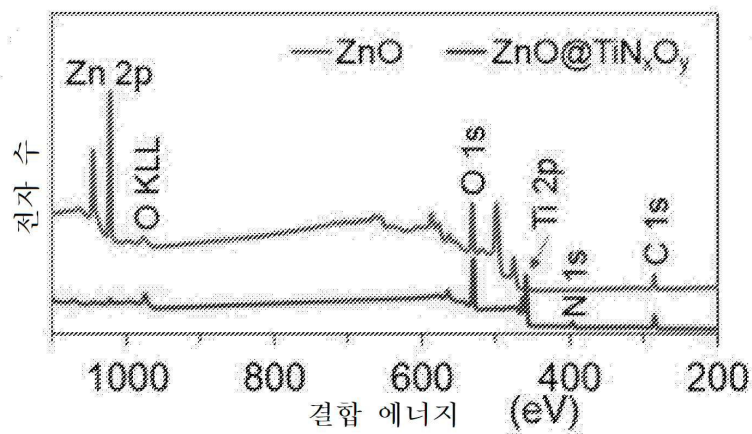
도면63



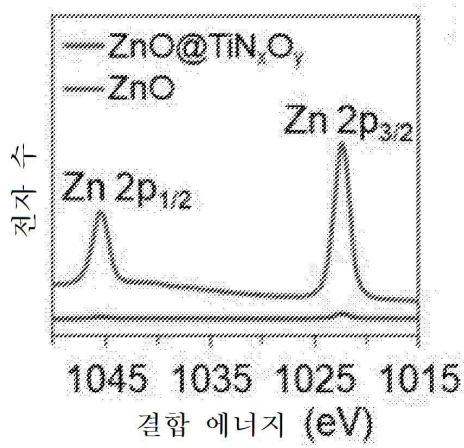
도면64



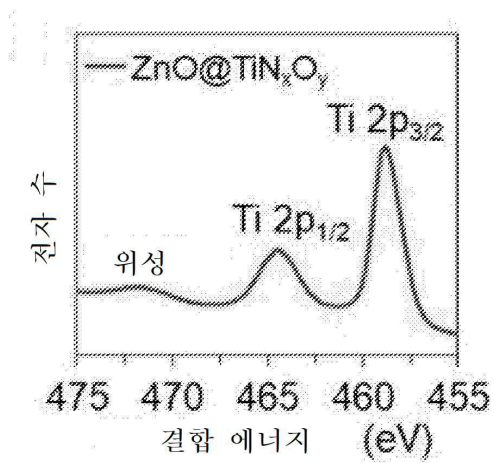
도면65



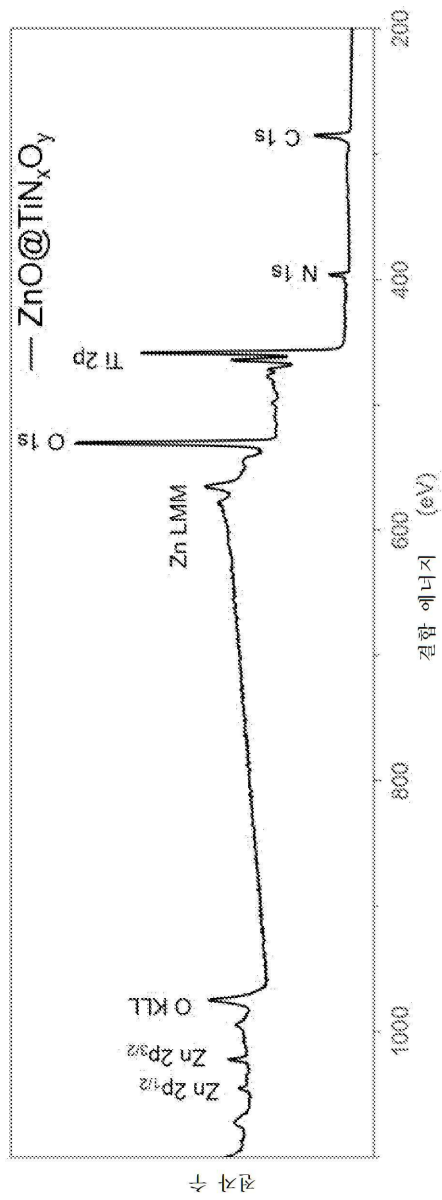
도면66



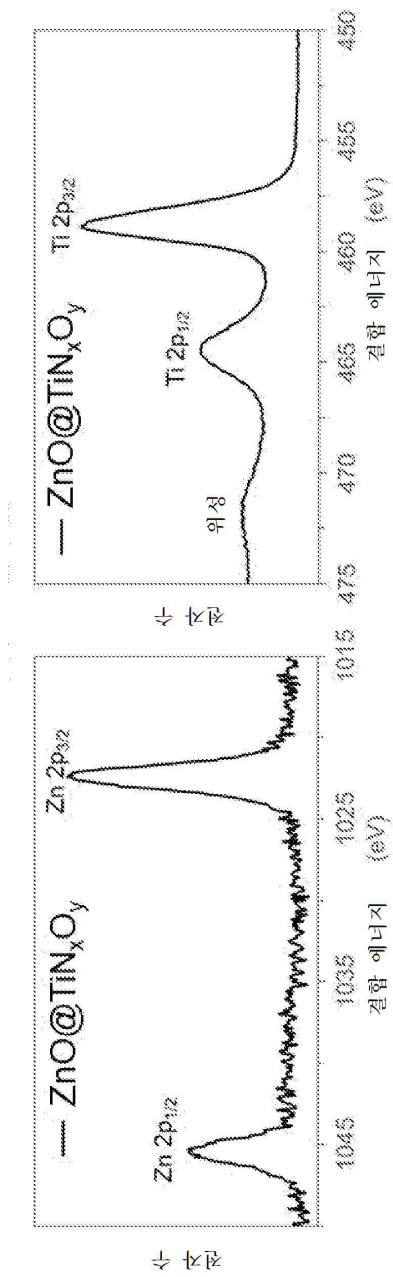
도면67



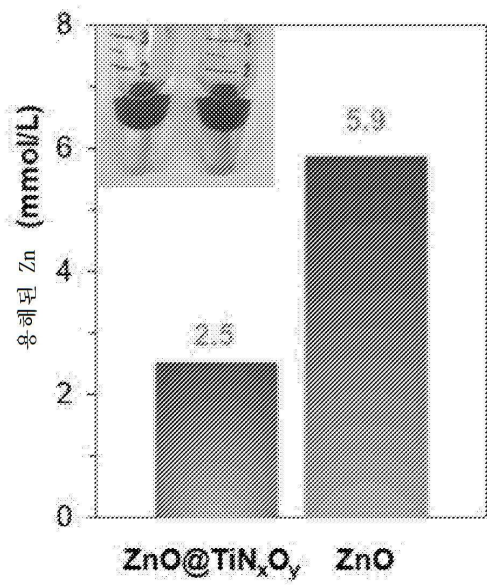
도면68



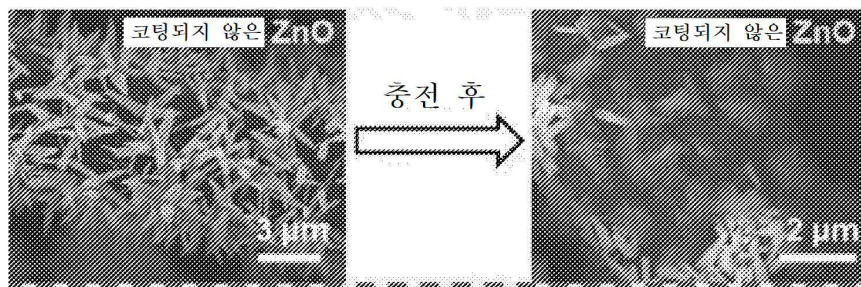
도면69



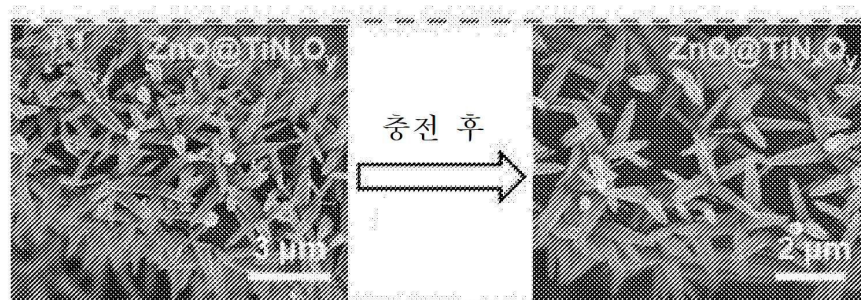
도면70



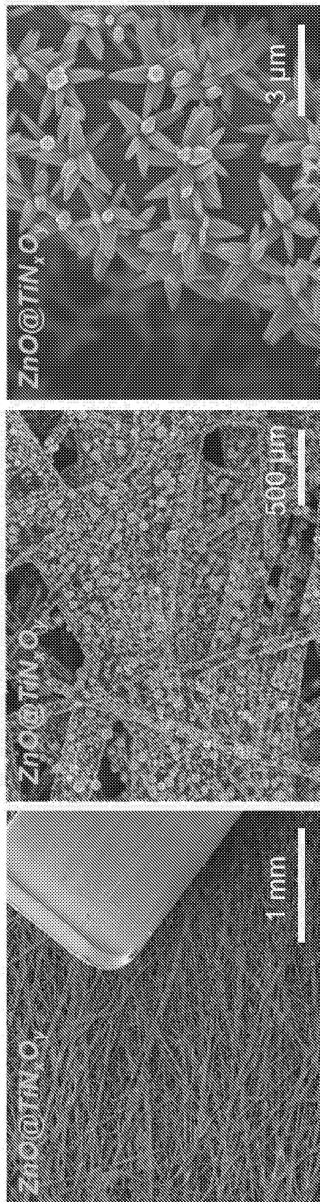
도면71



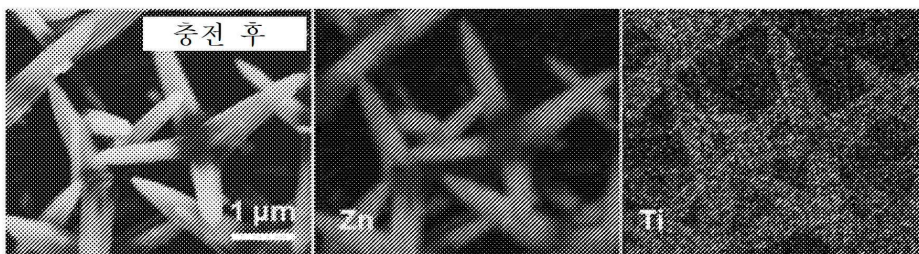
도면72



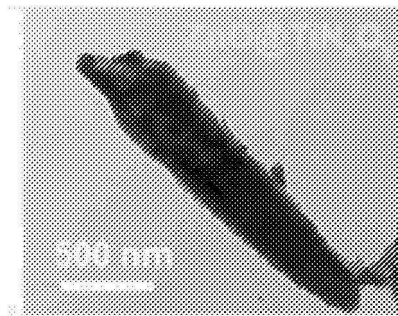
도면73



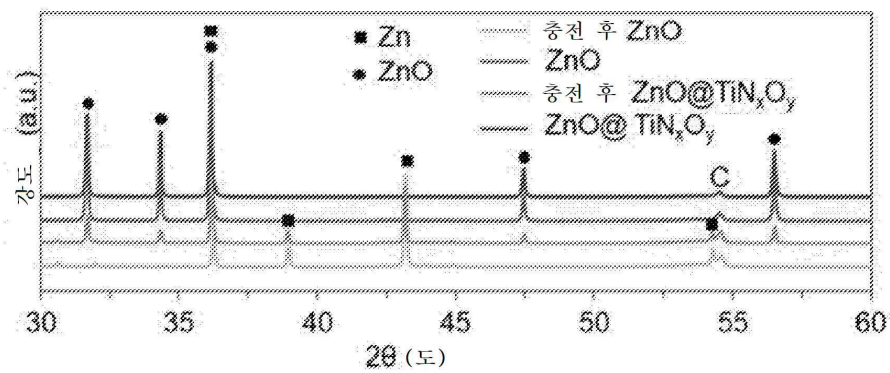
도면74



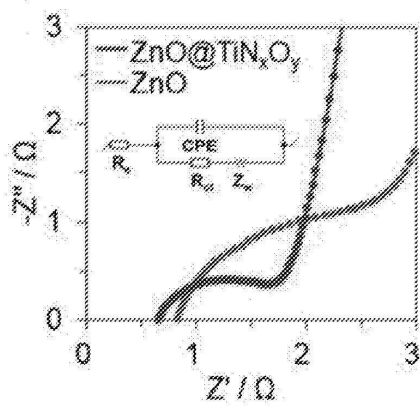
도면75



도면76

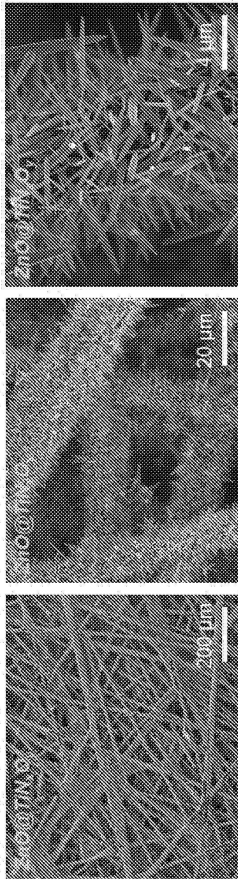


도면77



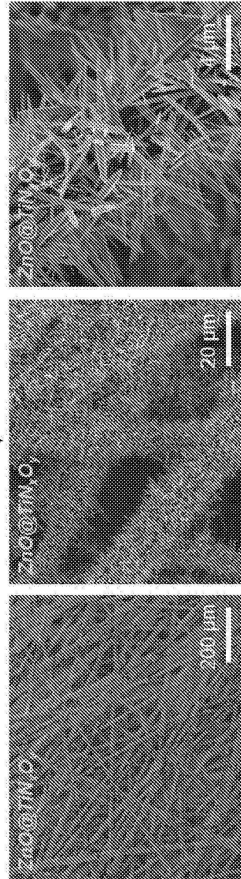
도면78

도 78



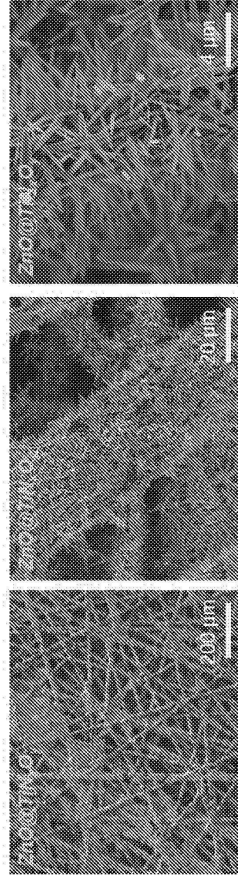
중진

도 79

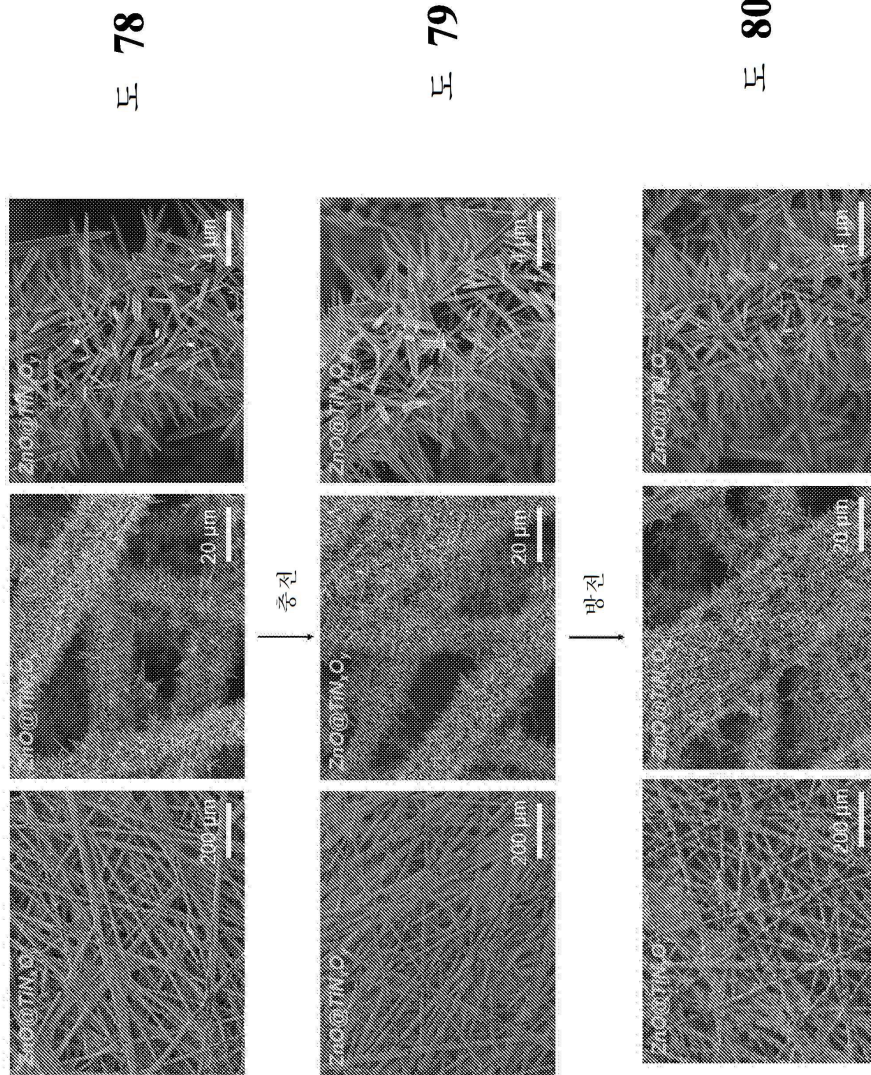


방진

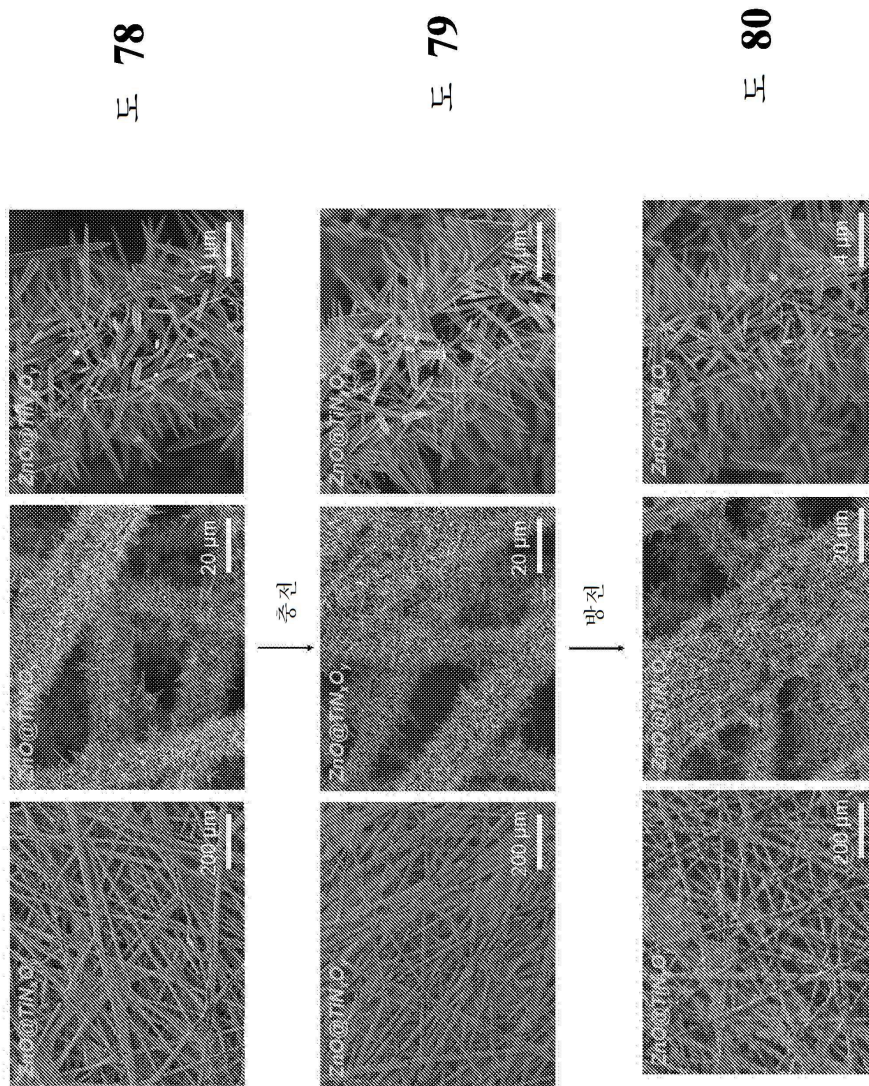
도 80



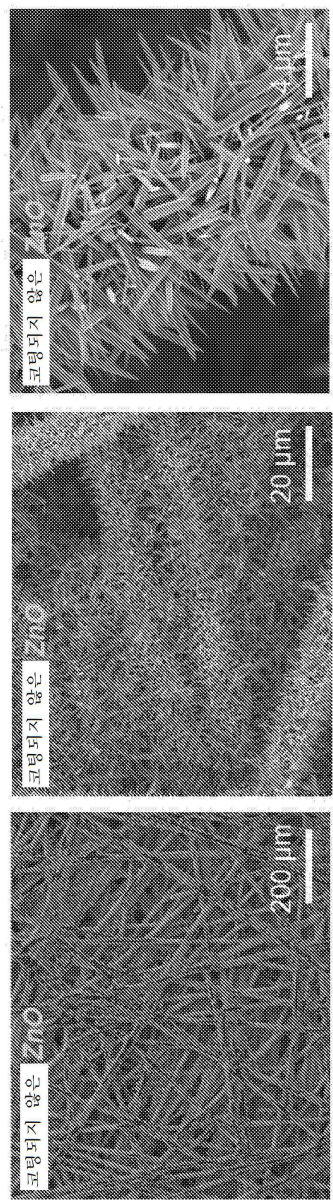
도면 79



도면80

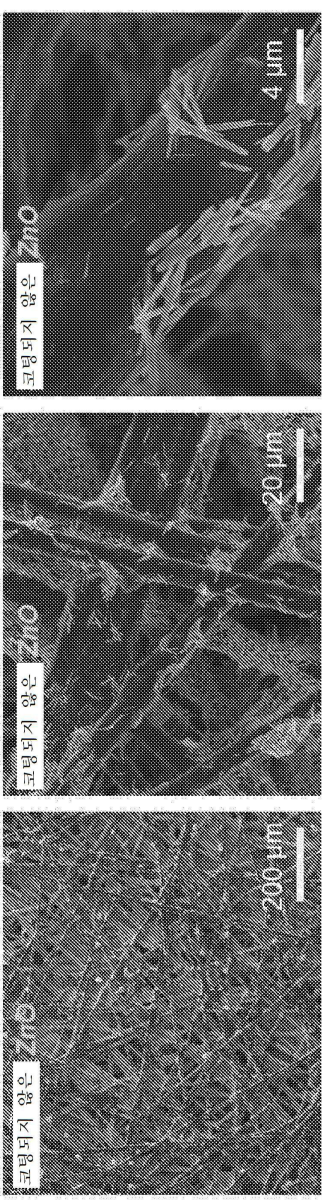


도면81



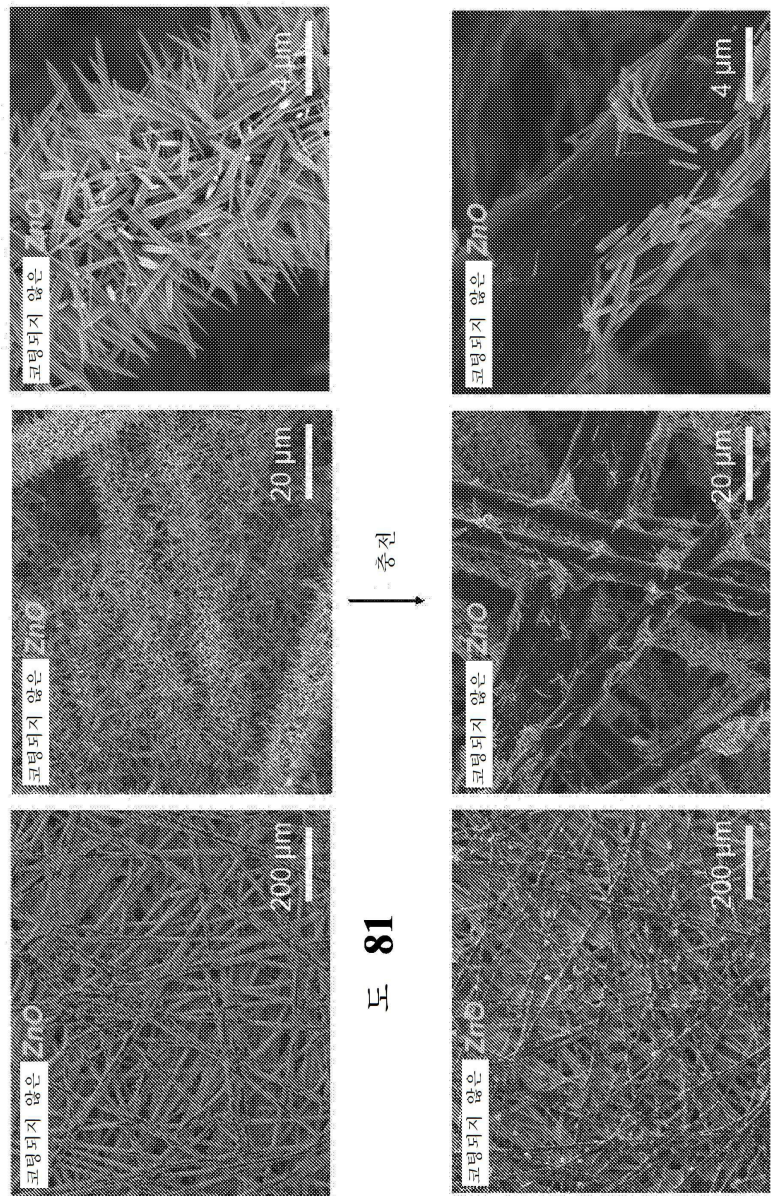
도 81

충진



도 82

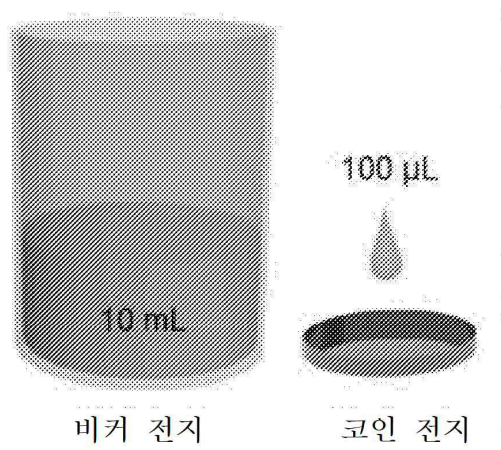
도면82



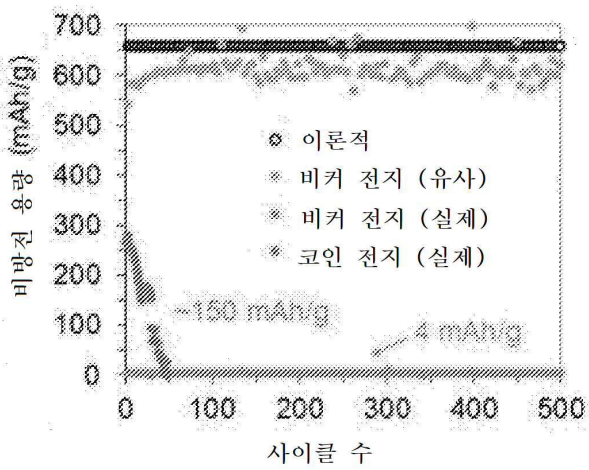
도 81

도 82

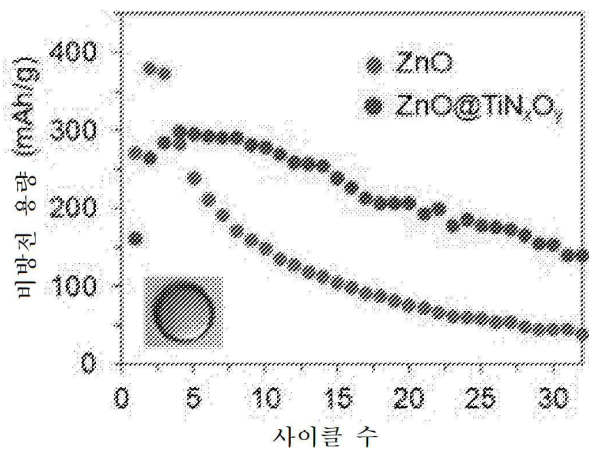
도면83



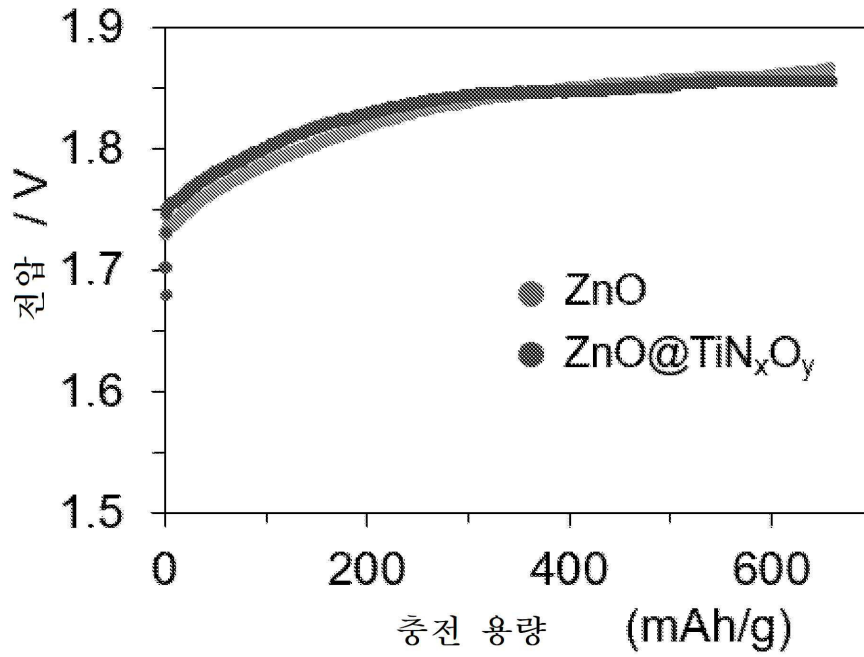
도면84



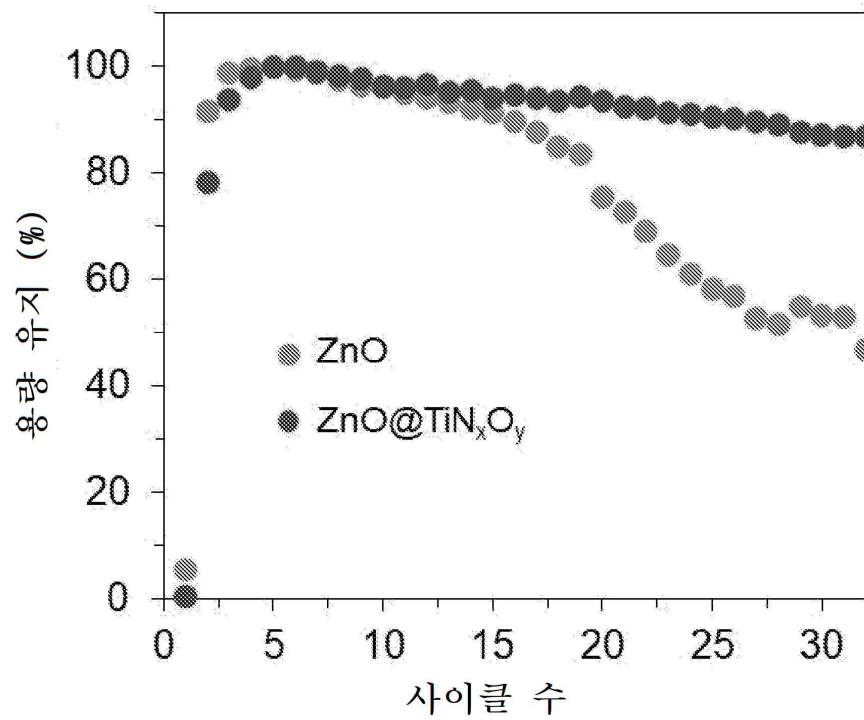
도면85



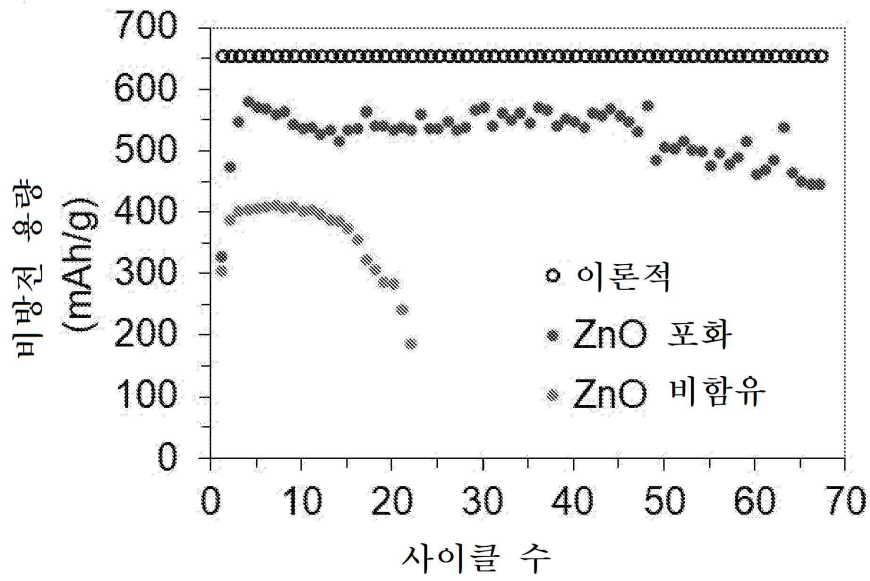
도면86



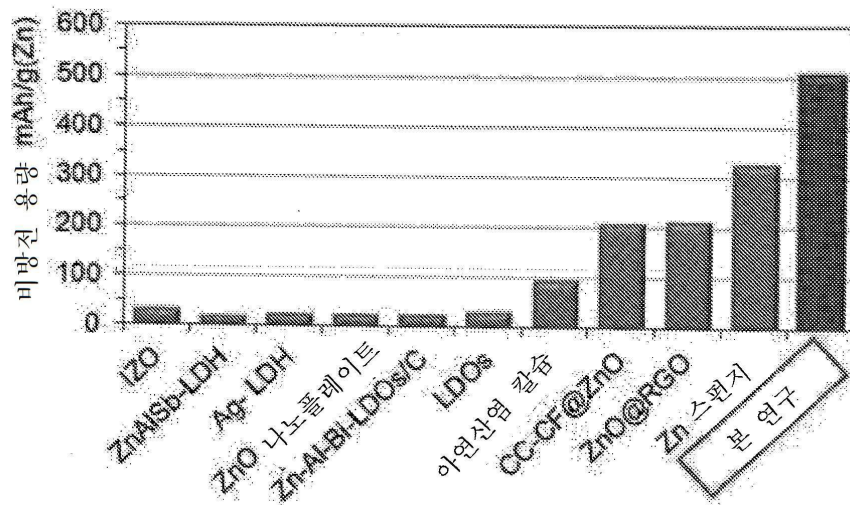
도면87



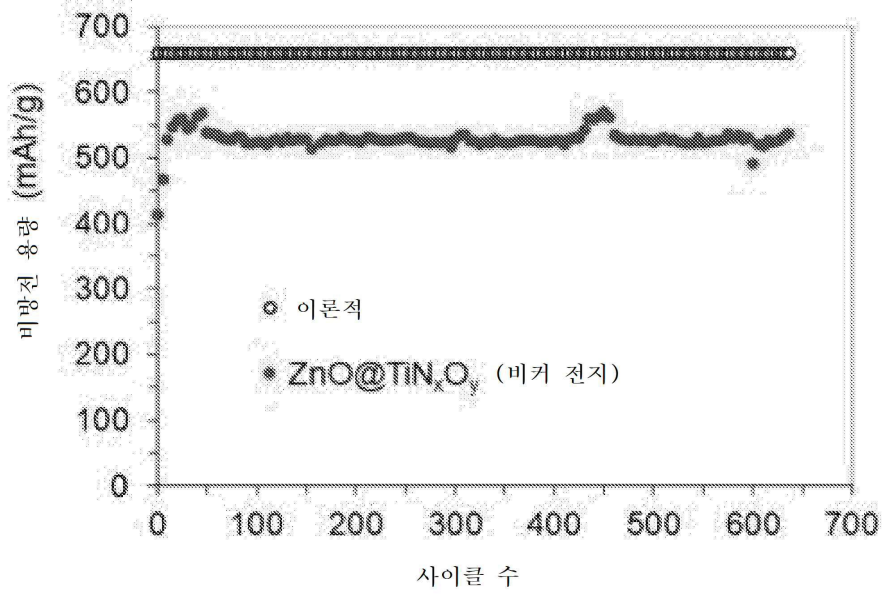
도면88



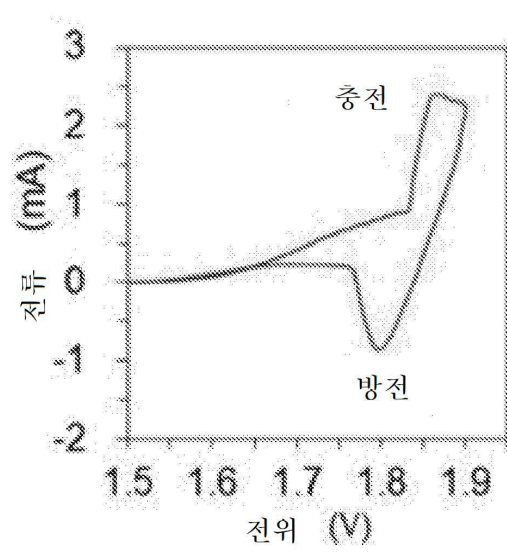
도면89



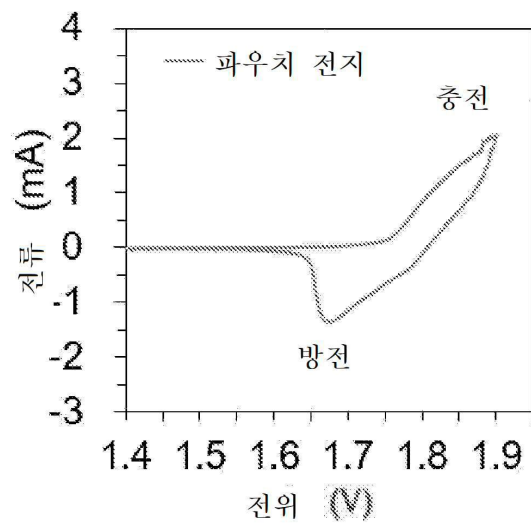
도면90



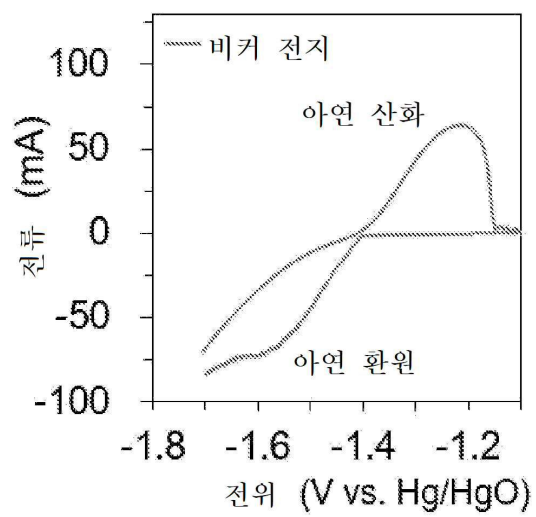
도면91



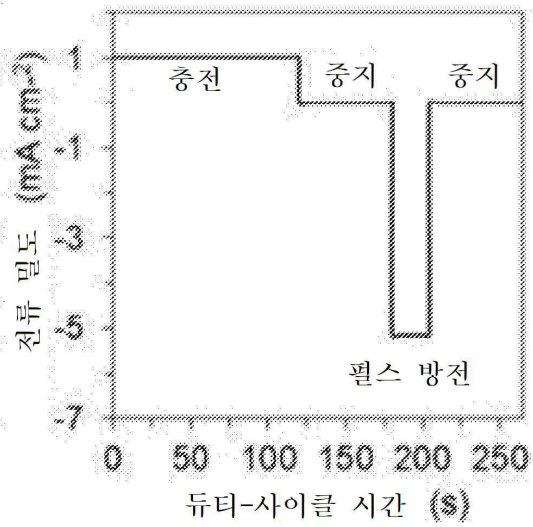
도면92



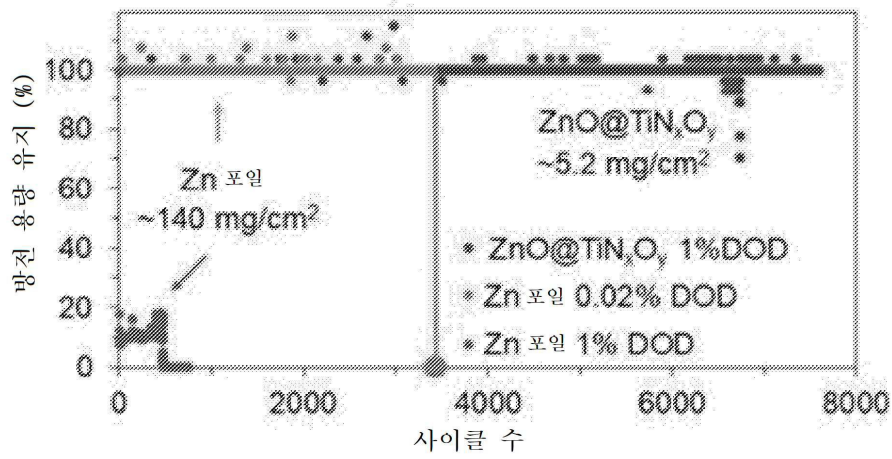
도면93



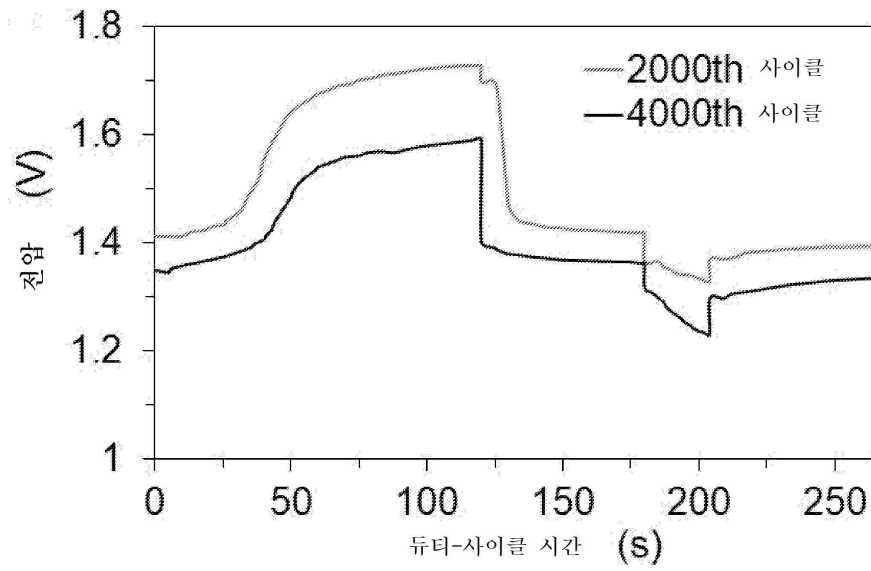
도면94



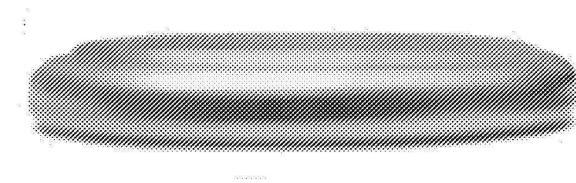
도면95



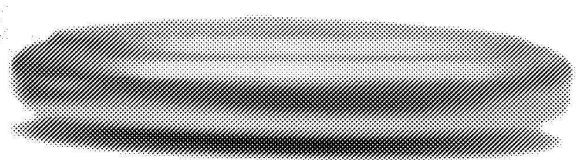
도면96



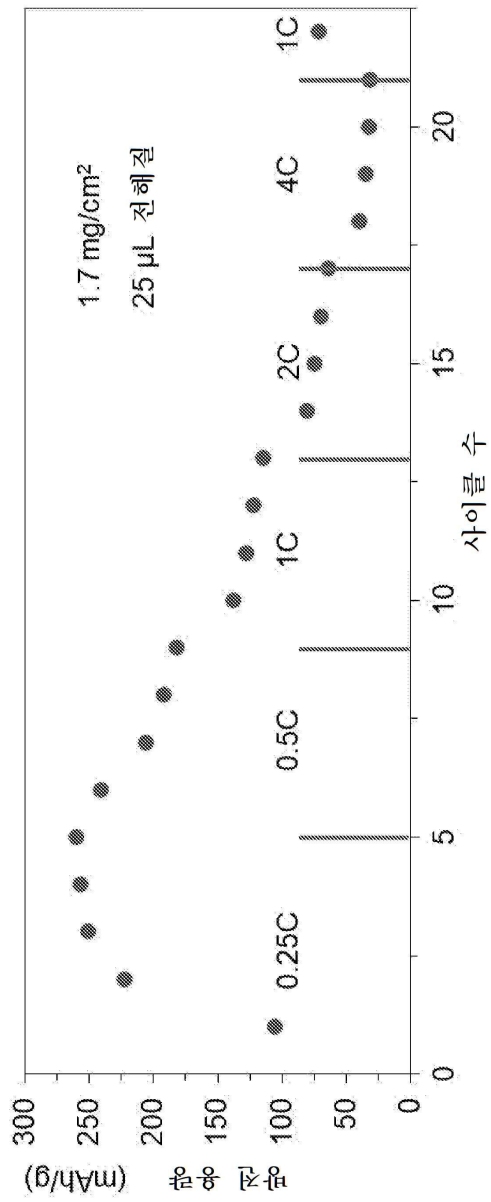
도면97



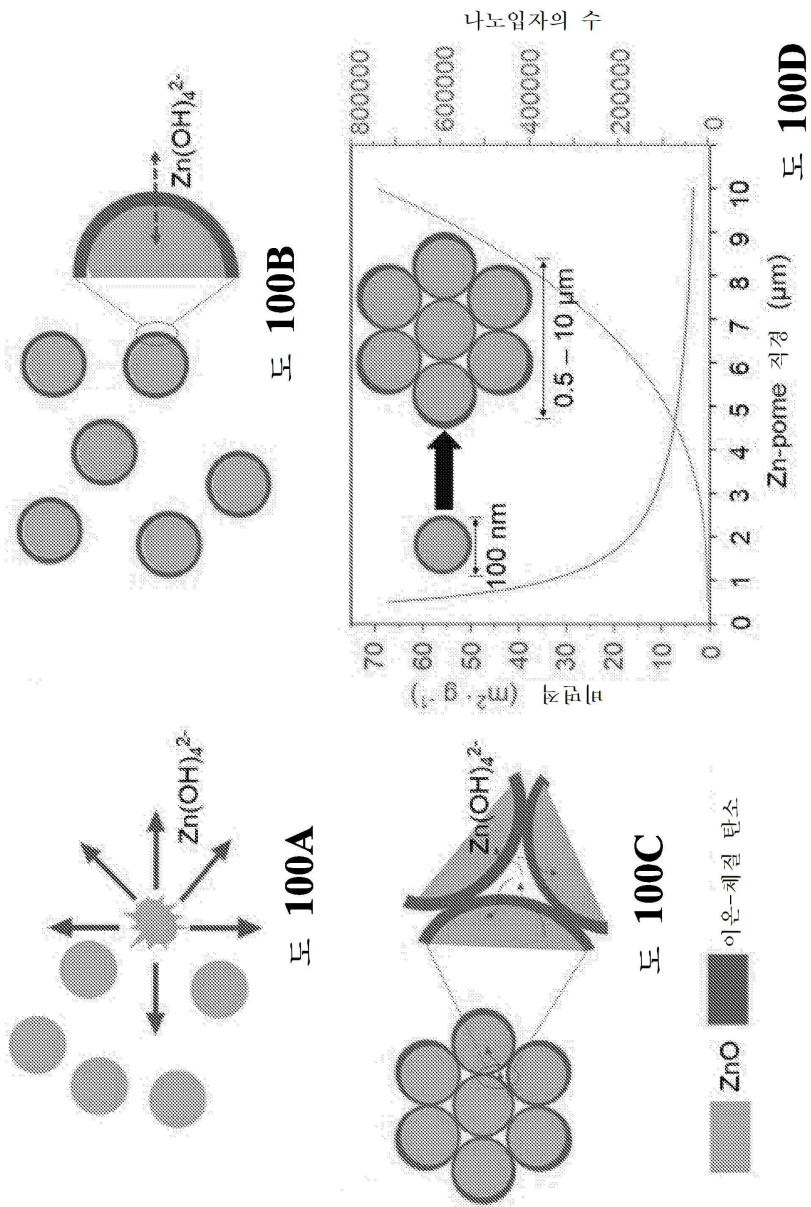
도면98



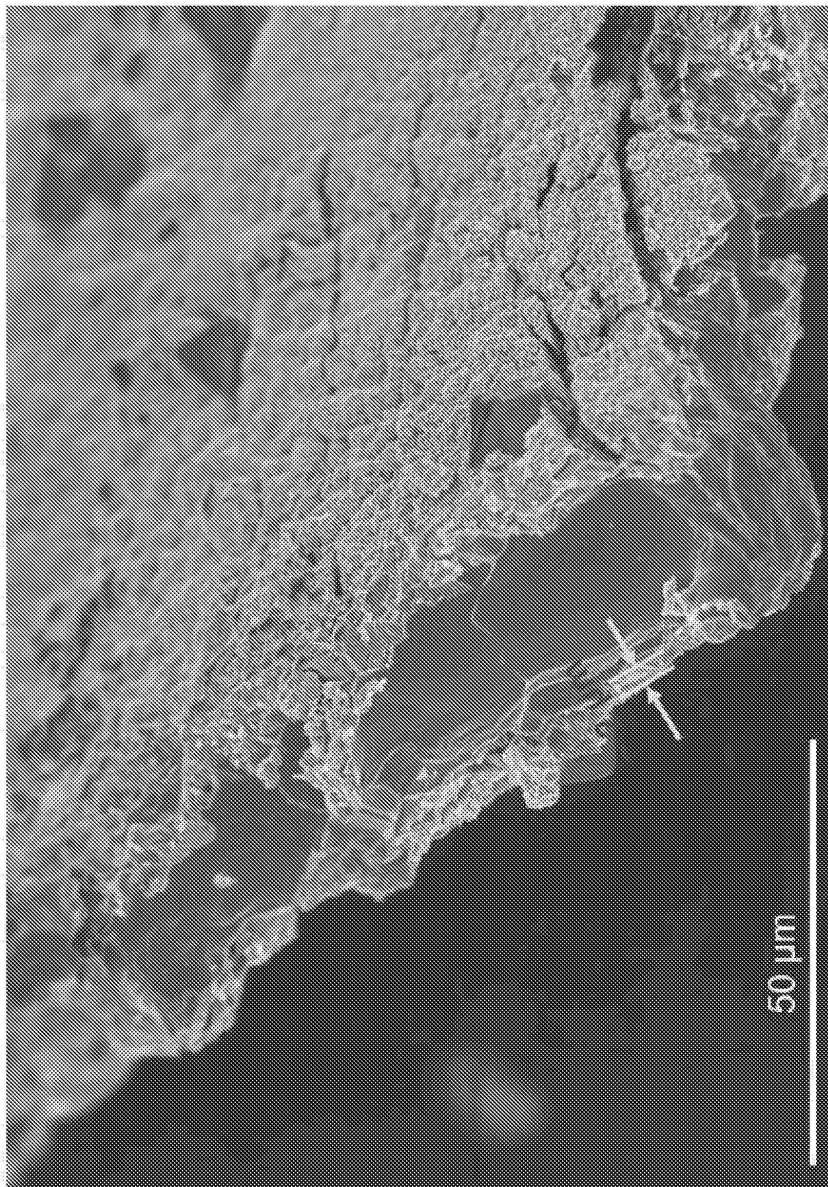
도면99



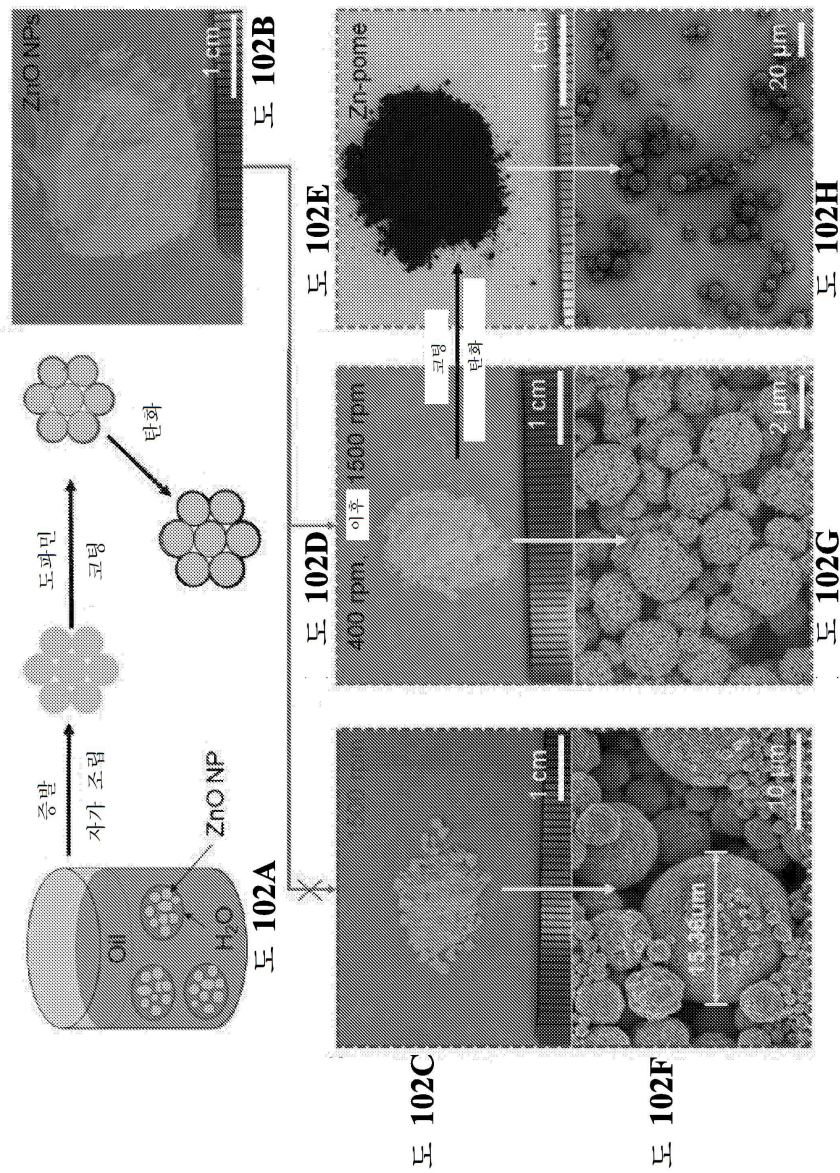
도면100



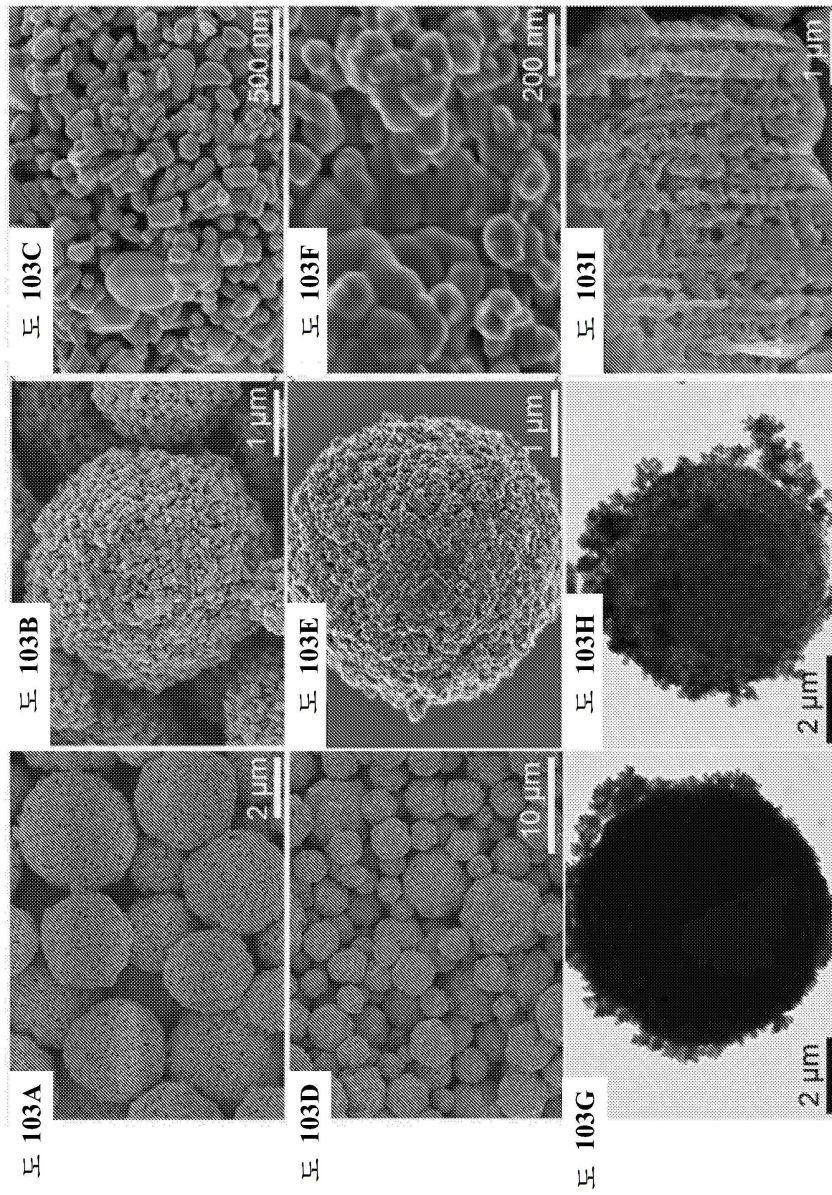
도면101



도면102

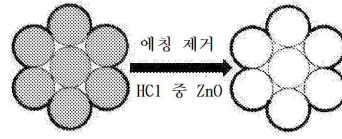
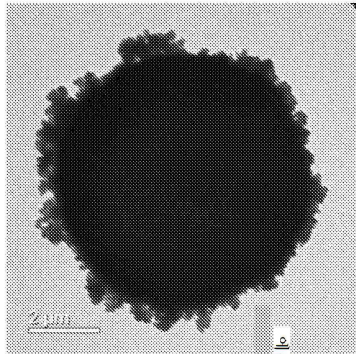


도면103



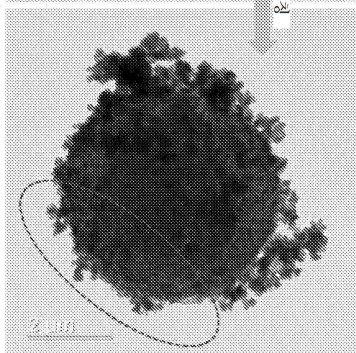
도면104

도 104A

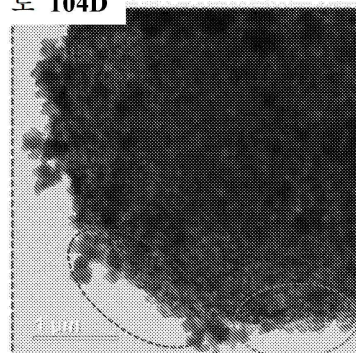


도 104B

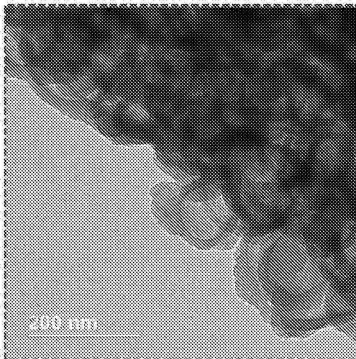
도 104C



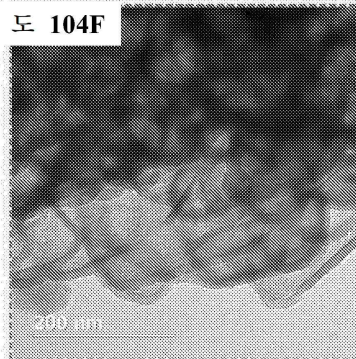
도 104D



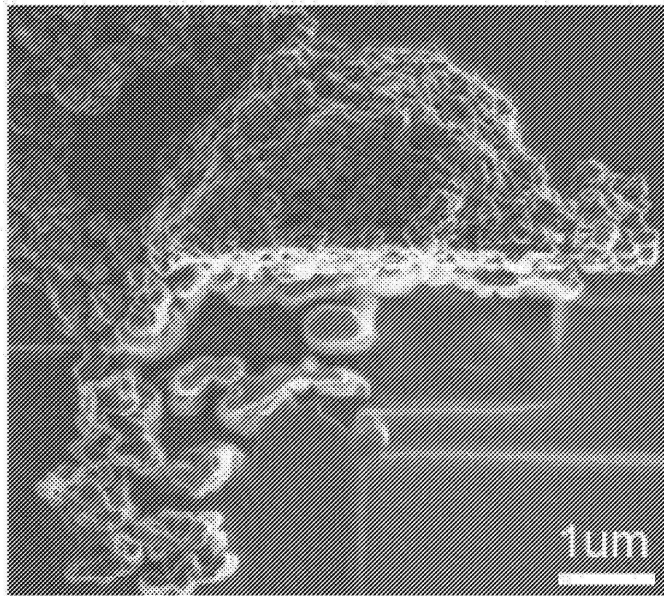
도 104E



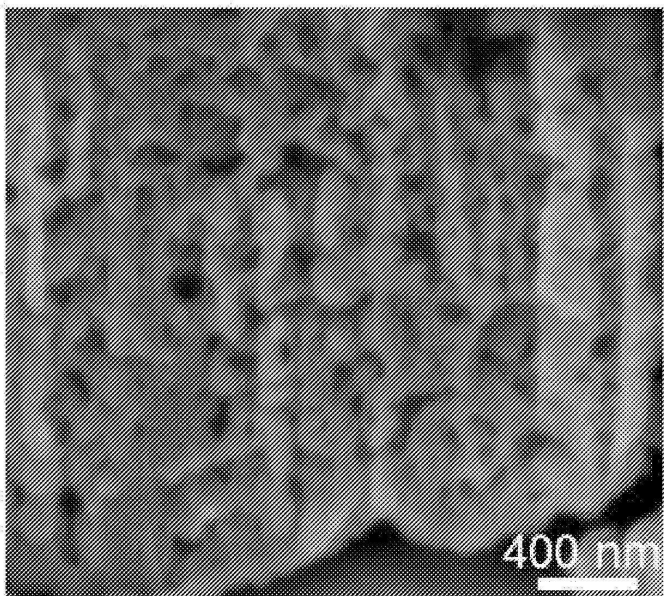
도 104F



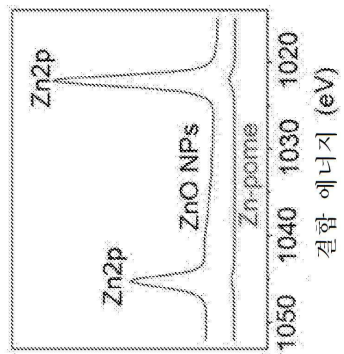
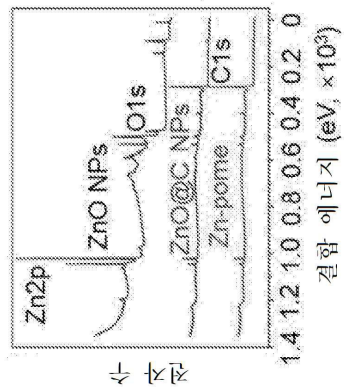
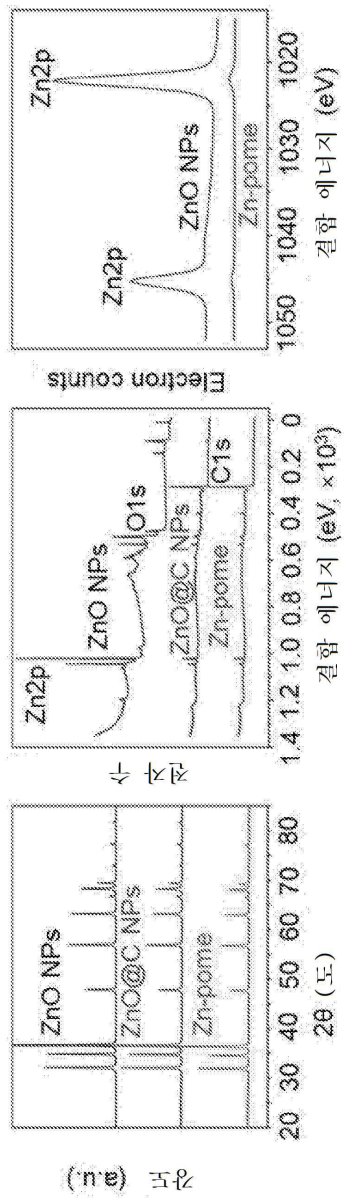
도면105



도면106



도면107abc

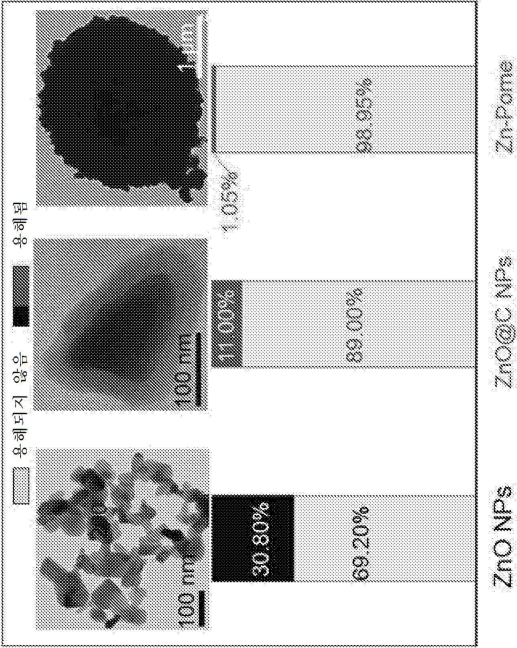


도 107A

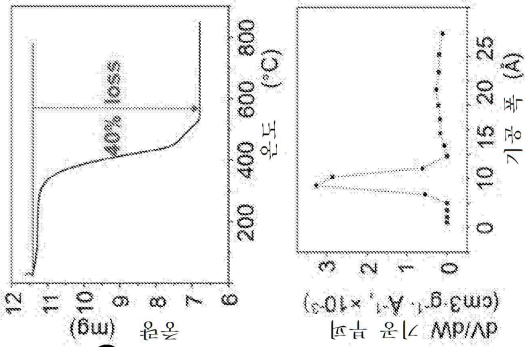
도 107B

도 107C

도면107def

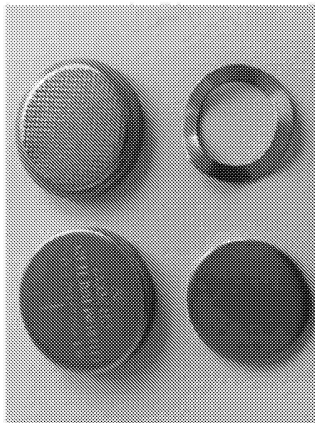
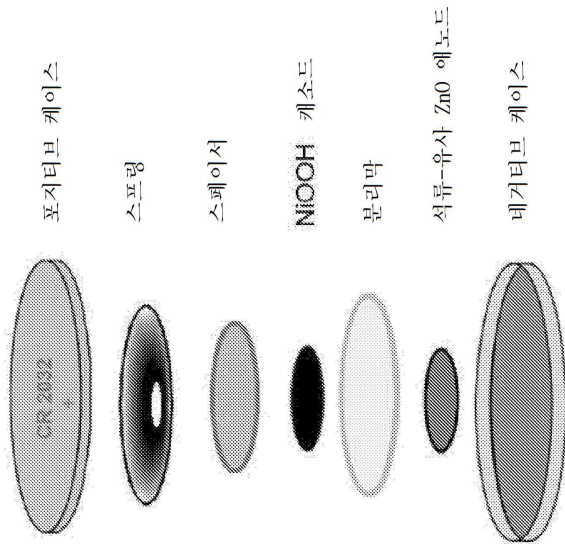


도 107F

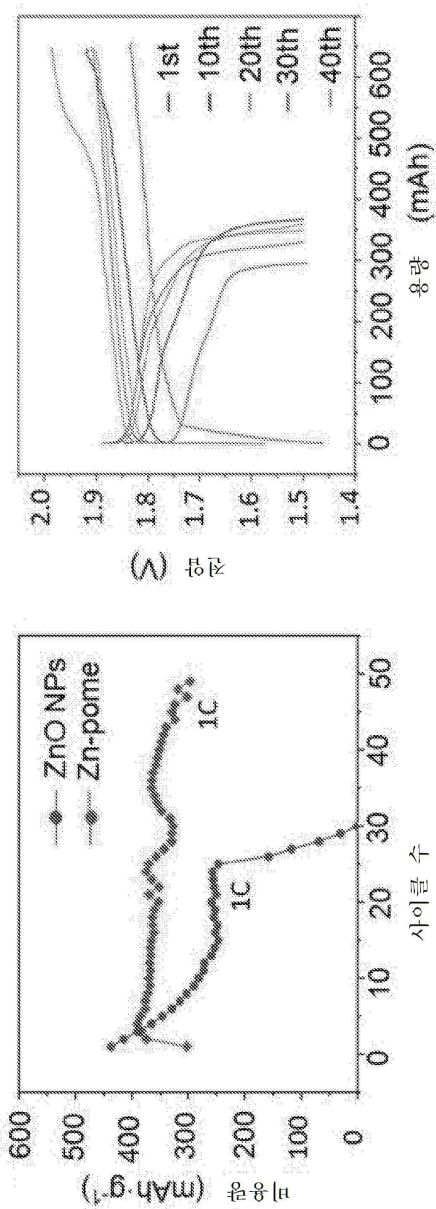


도 107E

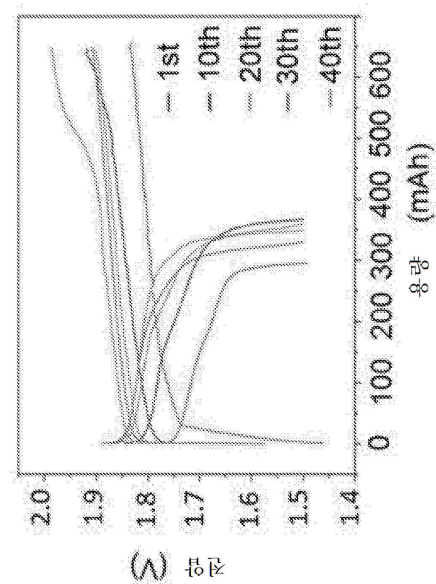
도면108



도면109ab

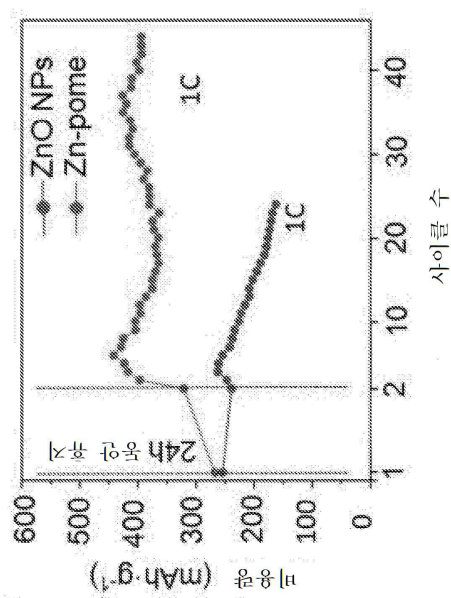


도 109A

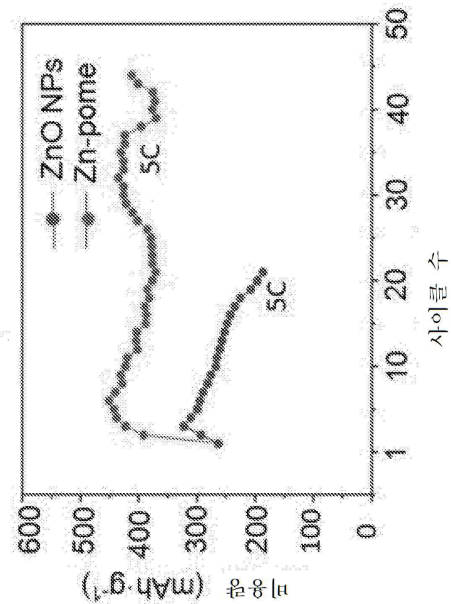


도 109B

도면109cd

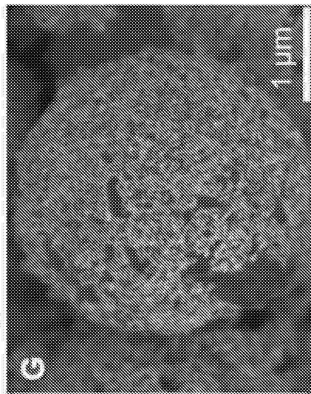


도 109D



도 109C

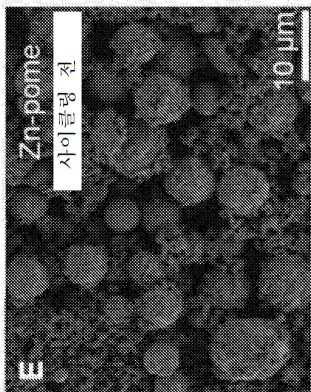
도면109efg



도 109G

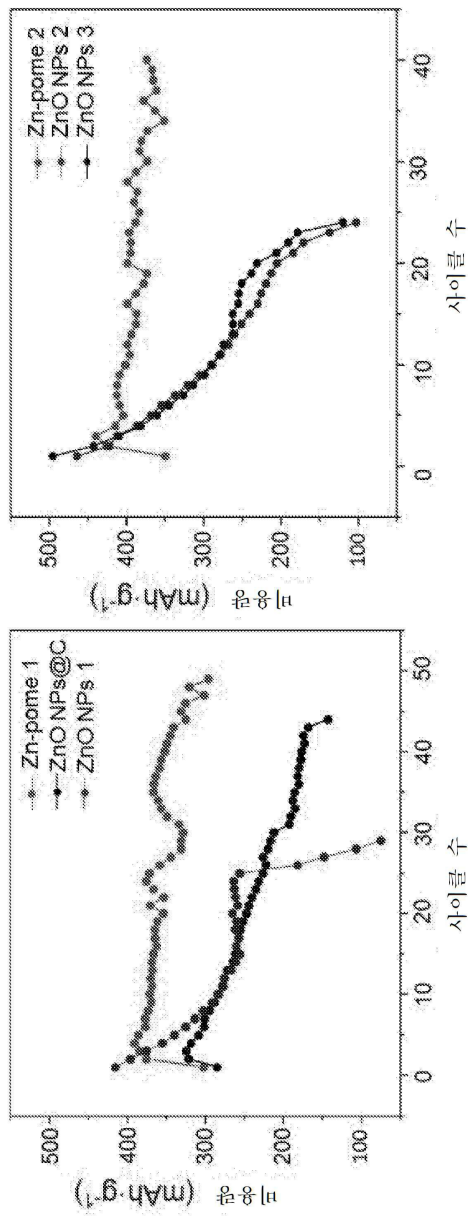


도 109F



도 109E

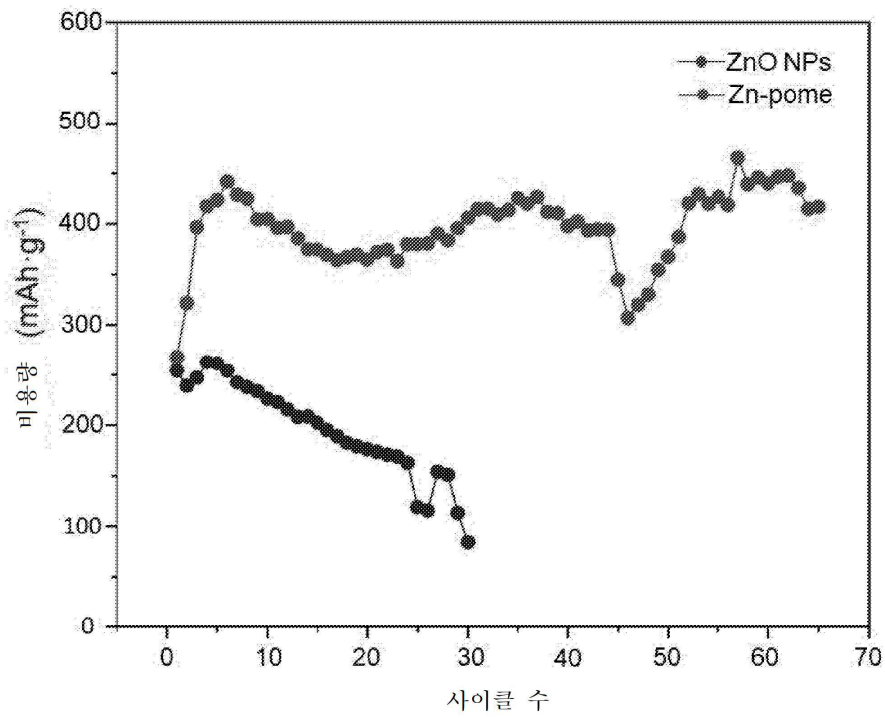
도면110



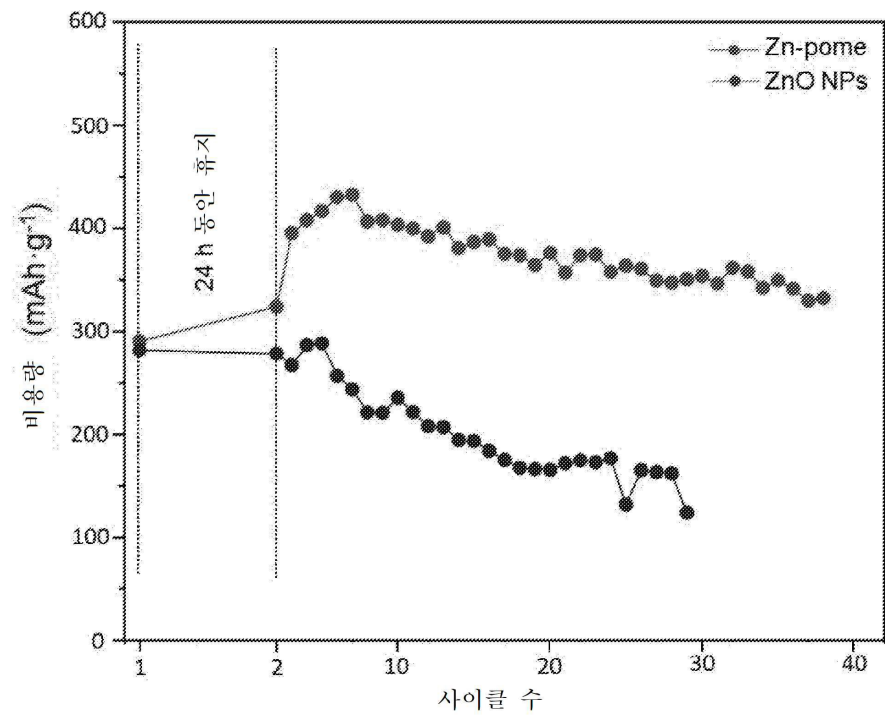
도 110B

도 110A

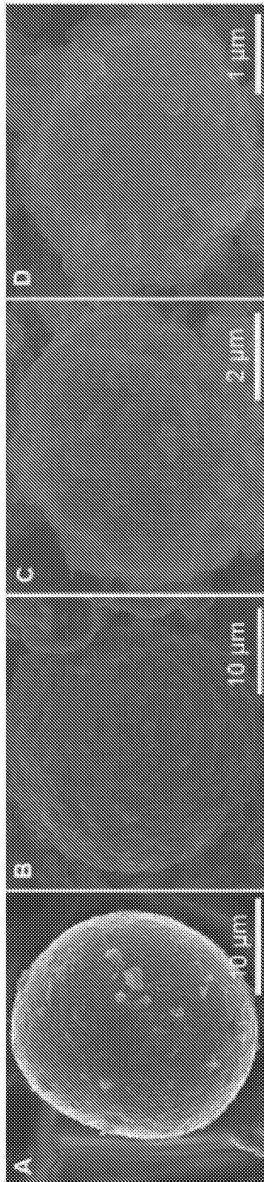
도면111



도면112

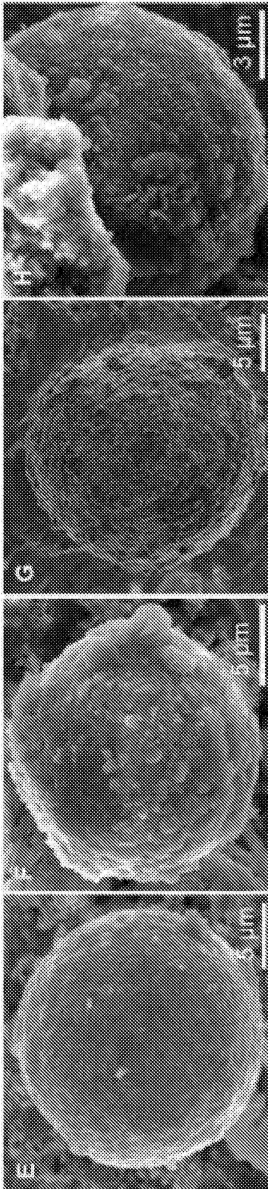


도면113ad



도 113A 도 113B 도 113C 도 113D

도면113eh



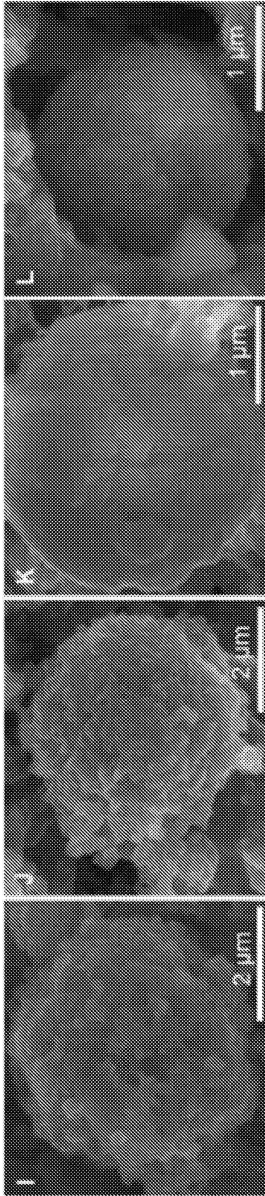
도 113H

도 113G

도 113F

도 113E

도면113i1



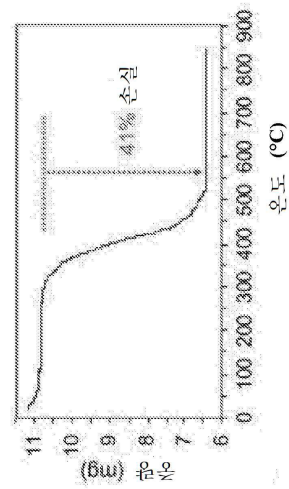
도 113L

도 113K

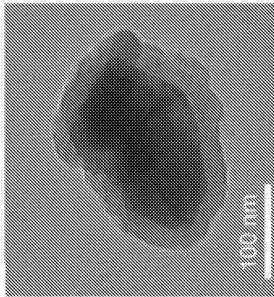
도 113J

도 113I

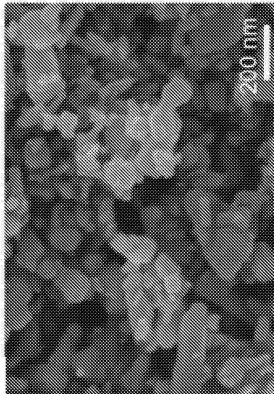
도면114abc



도 114C

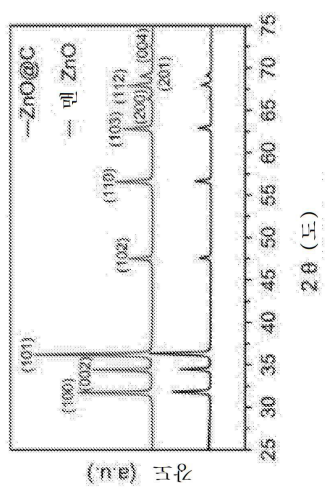


도 114B

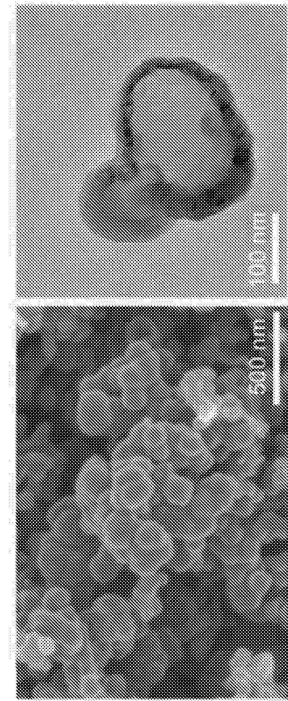


도 114A

도면114def



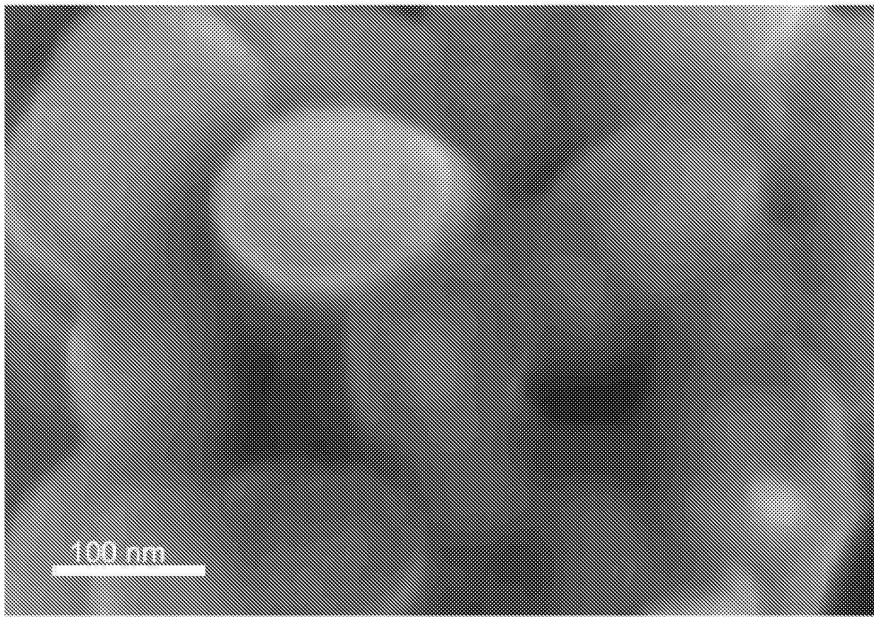
도 114F



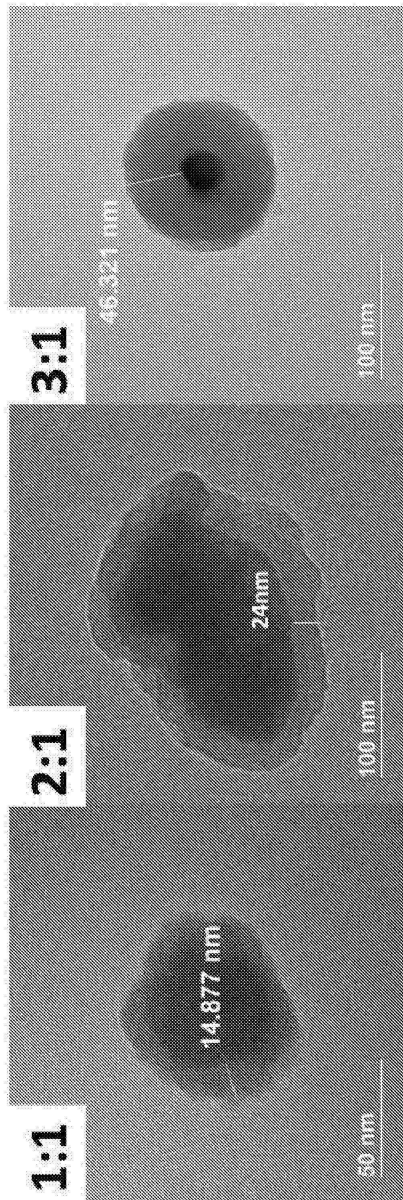
도 114E

도 114D

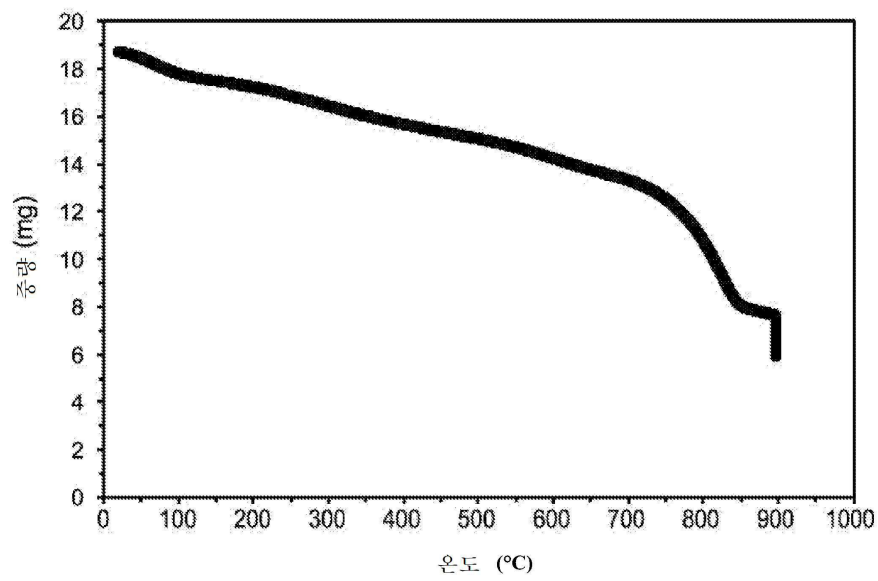
도면115



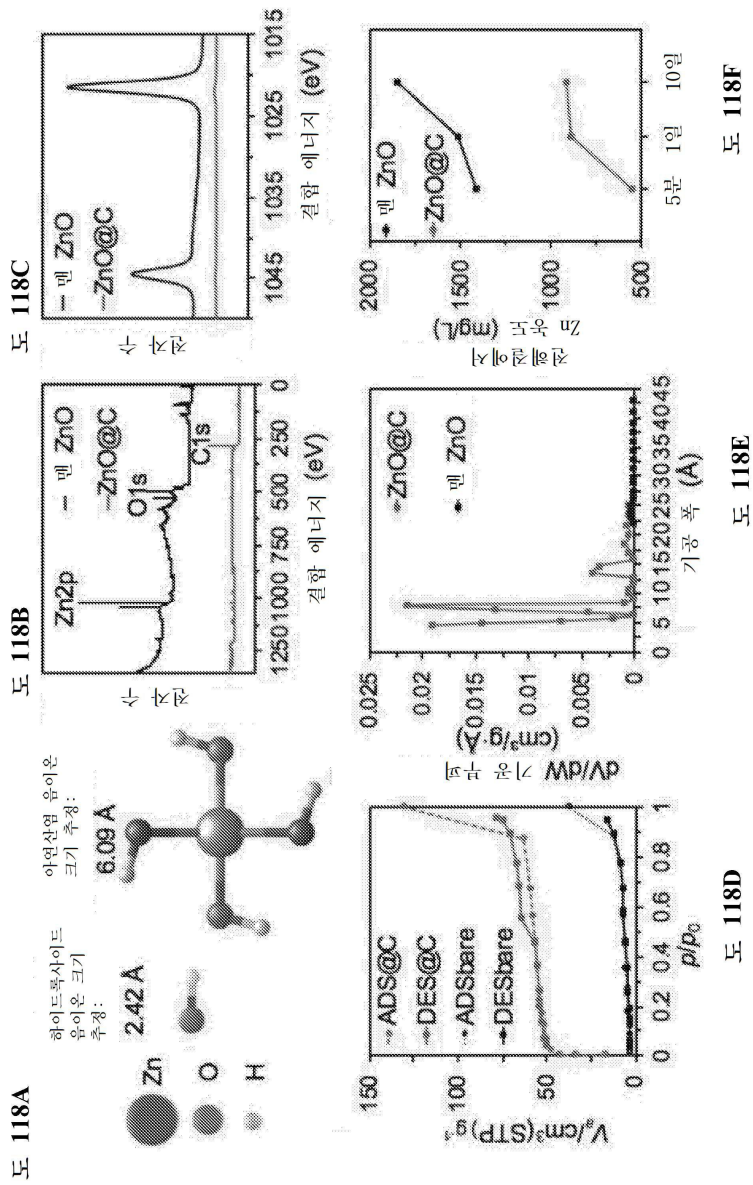
도면116



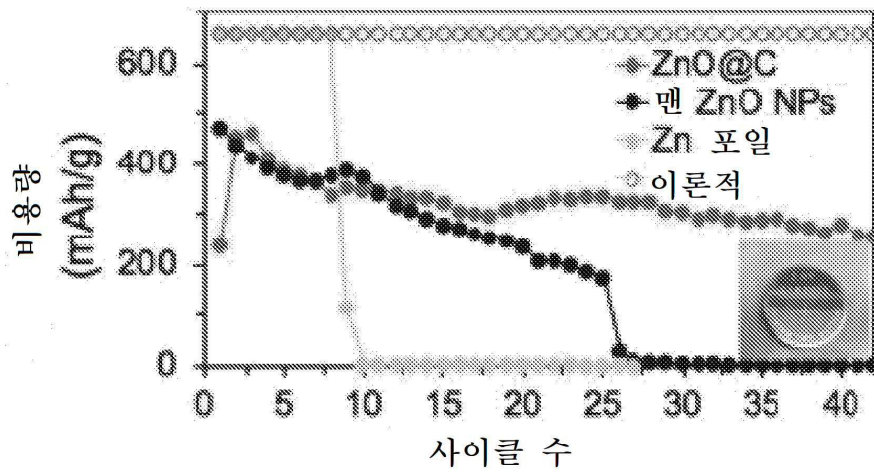
도면117



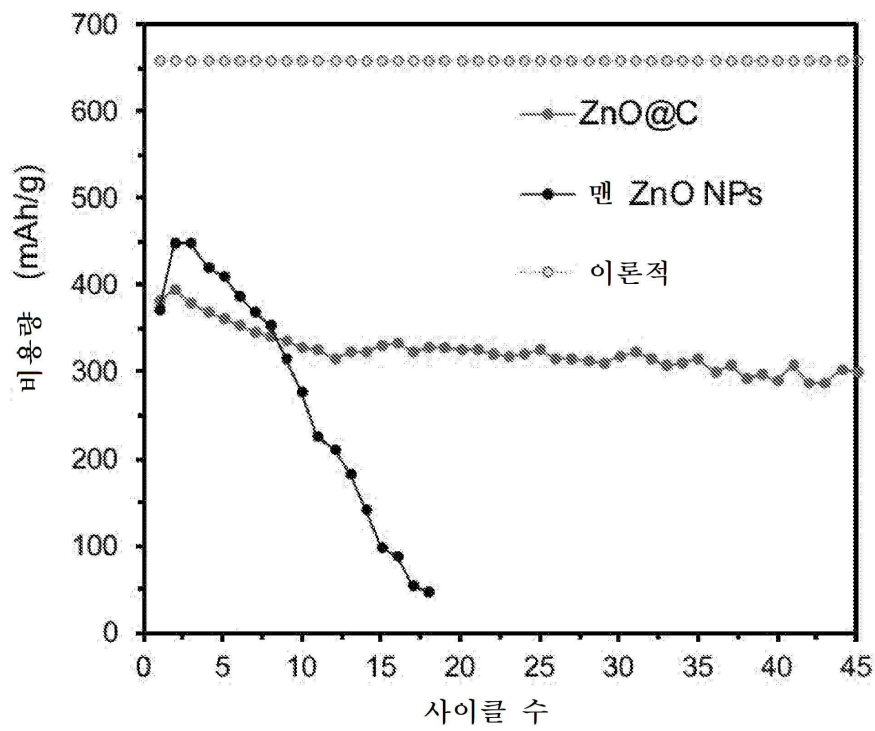
도면118



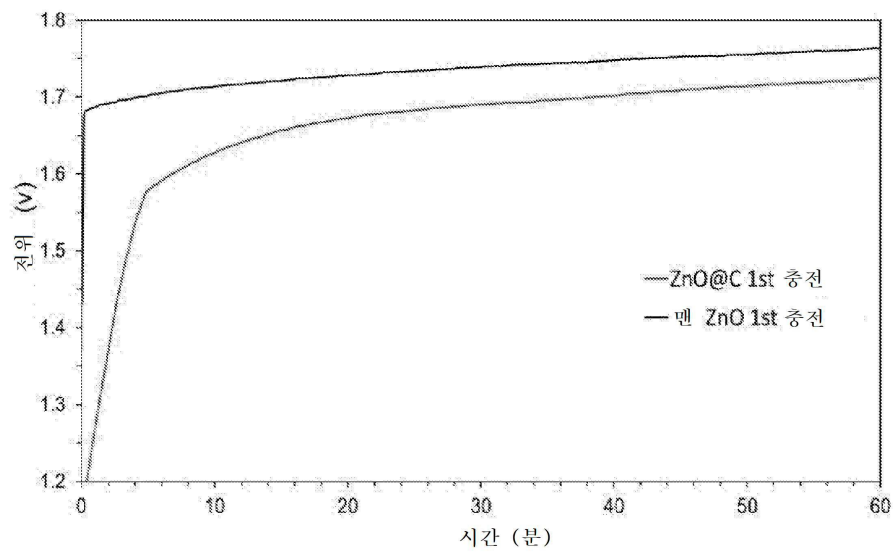
도면119



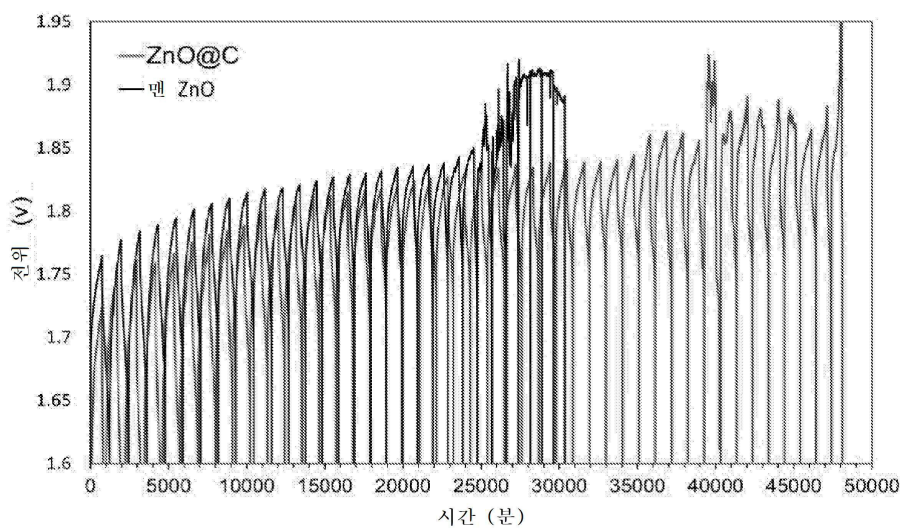
도면120



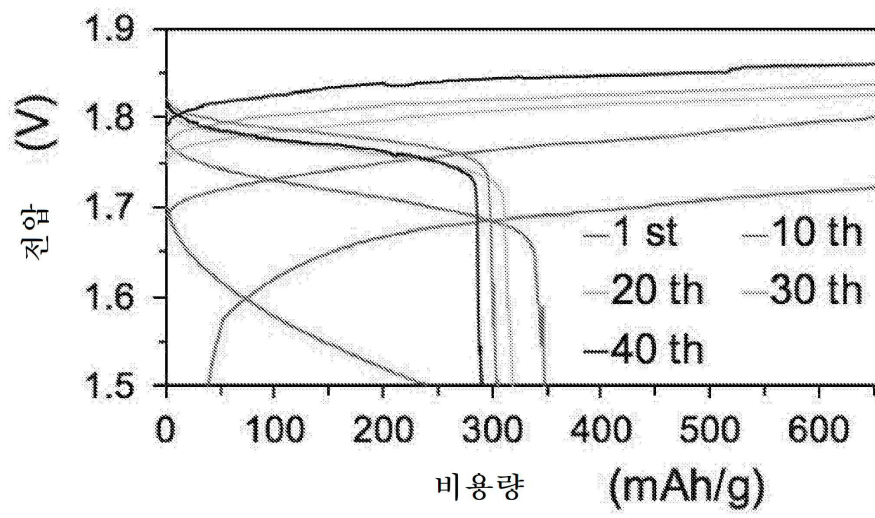
도면121



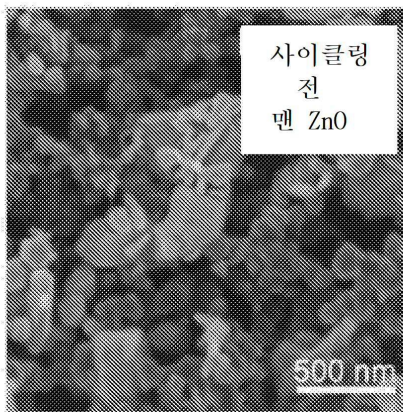
도면122



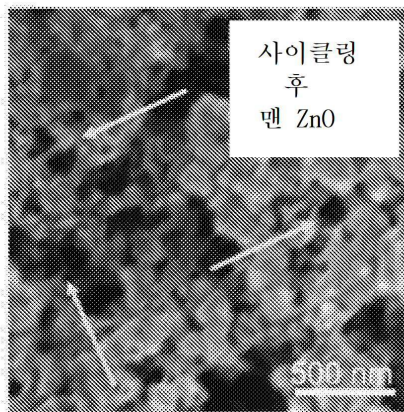
도면123



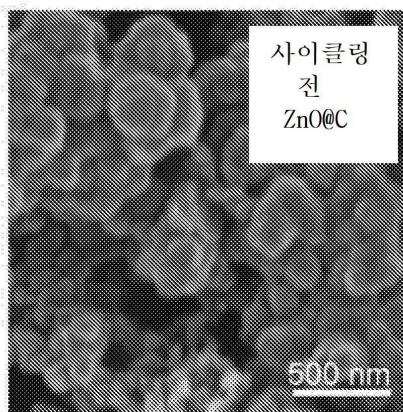
도면124



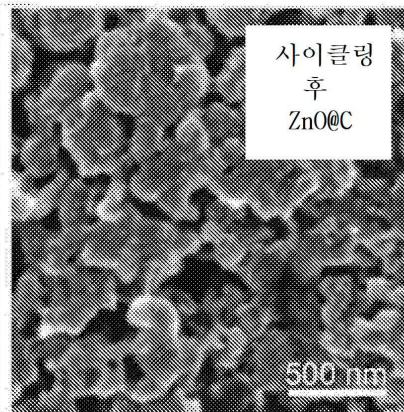
도 124A



도 124B

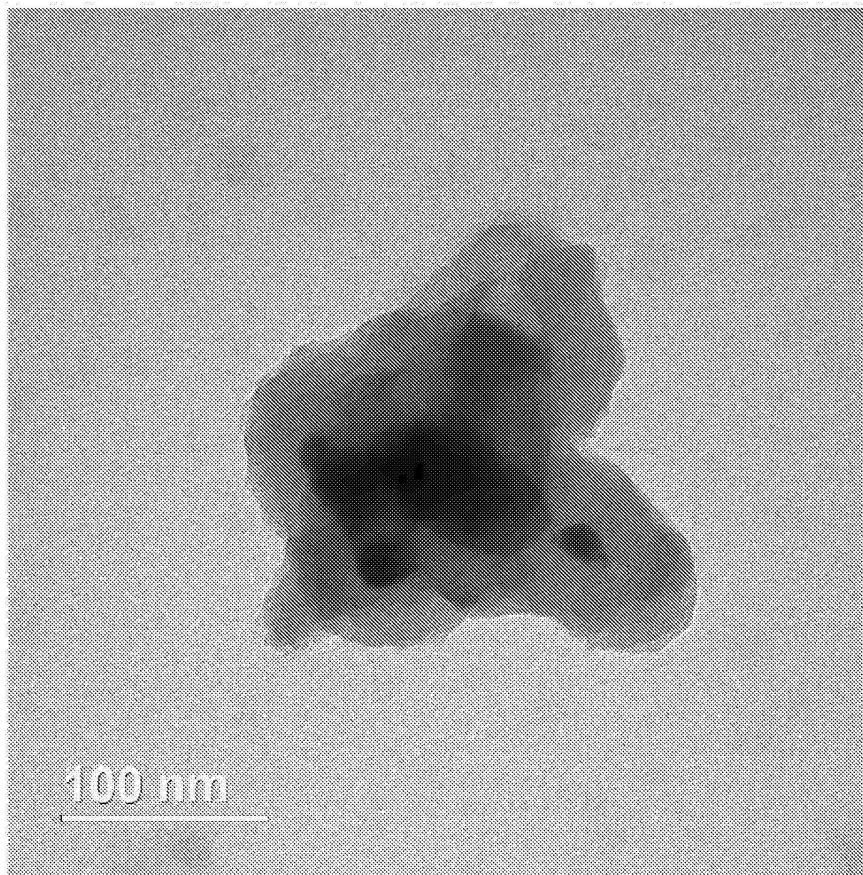


도 124C

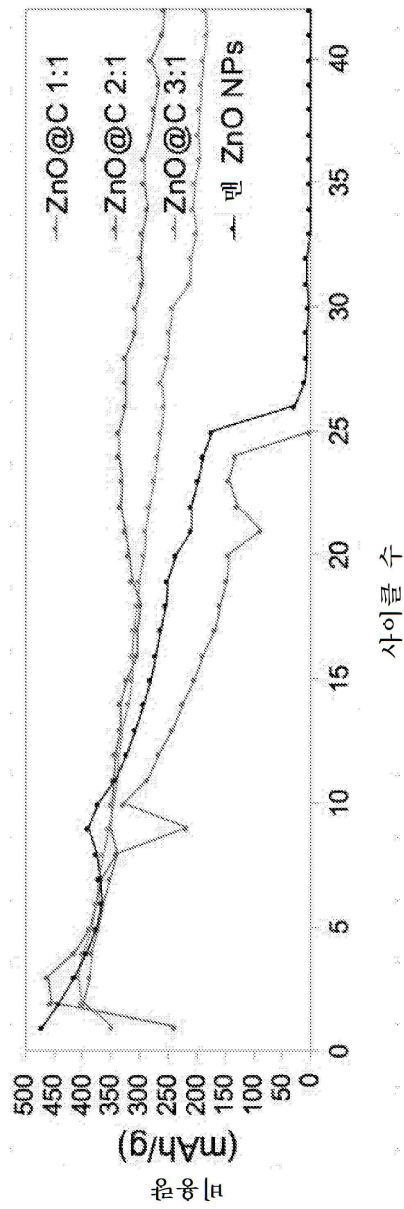


도 124D

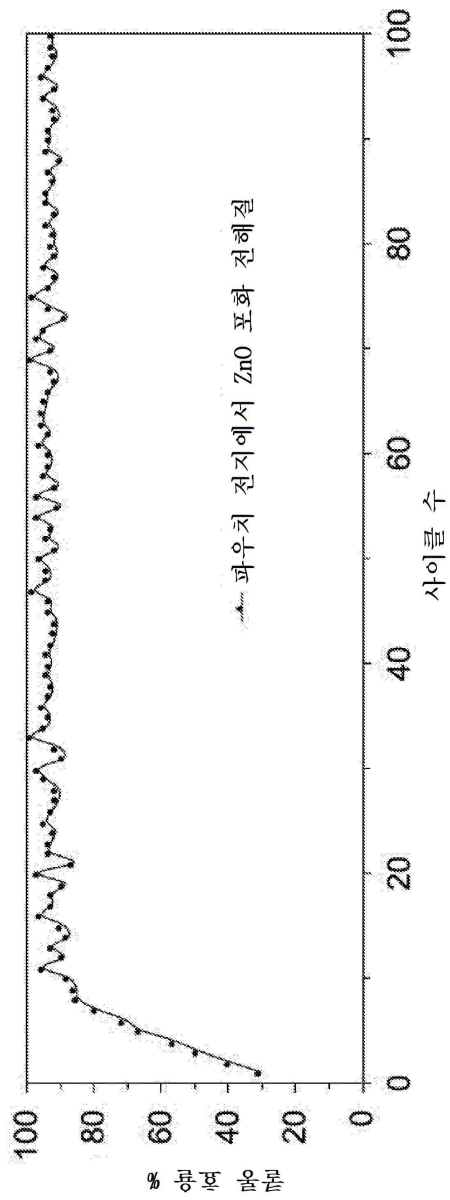
도면125



도면126



도면127



도면128

