

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0071571
(43) 공개일자 2024년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/628 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0153231

(22) 출원일자 2022년11월16일

심사청구일자 2022년11월16일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

유재수

서울특별시 강남구 역삼로 438, 103동 603호 (대치동, 풍림아이원아파트)

왕티안

경기도 용인시 기흥구 서그내로 53번길 3-13, 205호

(74) 대리인

김연권

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 덴드라이트를 방지하기 위한 인공 보호층을 포함하는 아연 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 아연 금속 전지

(57) 요약

본 발명은 덴드라이트를 방지하기 위한 인공 보호층을 포함하는 아연 전극 및 이를 포함하는 아연 금속 전지에 관한 것이다. 본 발명의 실시예에 따르면, Zn 음극 표면에 ZnP-NC 보호층을 적용하여 균일한 Zn 증착을 제공하여 덴드라이트의 형성을 억제할 수 있고, 고성능 충전식 수계 아연 이온 전지(AZIB)의 설계를 가능하게 한다.

대표도 - 도1c



(52) CPC특허분류

H01M 10/44 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345347193
과제번호	2018R1A6A1A03025708
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(혁신법)이공분야기초연구사업/기초연구기반구축사업/대학중점연구소지원사업
연구과제명	[대학중점연구소] 융복합 에너지 자율형 다기능 센서 플랫폼 연구 2단계(2/3)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2018.06.01 ~ 2027.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711154904
과제번호	2020R1A2B5B01002318
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(혁신법) 이공개인기초/중견후속연구(연평균연구비 1억원 이내)
연구과제명	[중견연구 후속] 저차원 TMDC 및 금속-유기구조체 (MOF)기반 인체부착형 에너지 발
전-저장 소자기술 개발(3/3)	
기 여 율	50/100
과제수행기관명	경희대학교(국제캠퍼스)
연구기간	2020.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

아연 기관; 및

상기 아연 기관 상에 코팅된 ZnP-NC 보호층

을 포함하고,

상기 ZnP-NC 보호층은 인(P)과 결합한 질소-도핑된 탄소 골격(N-doped carbon framework, NC) 및 아연-인(ZnP) 합금을 포함하며,

상기 ZnP-NC 보호층은 상기 아연 음극의 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성되는 것을 방지하는 것을 특징으로 하는 덴드라이트 방지용 아연 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 질소-도핑된 탄소 골격(NC)은 전도성을 보유하여 아연 음극 표면의 전기장 분포를 균일하게 조절하는 것을 특징으로 하는 덴드라이트 방지용 아연 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 ZnP-NC 보호층은 아연 음극의 표면에서 전해질 내의 아연 이온을 균일하게 확산시켜 상기 표면에 균일하게 증착시키는 것을 특징으로 하는 덴드라이트 방지용 아연 음극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 ZnP-NC 보호층을 포함하는 아연 음극과 탈이온수 사이의 접촉각이 50° 내지 65° 인 것을 특징으로 하는 덴드라이트 방지용 아연 음극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 ZnP-NC 보호층은 수소 발생을 억제하는 것을 특징으로 하는 덴드라이트 방지용 아연 음극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 질소-도핑된 탄소 골격은 3차원 구조로 인해 아연의 도금 및 박리 과정에서 아연 음극의 두께가 유지되도록 하는 것을 특징으로 하는 덴드라이트 방지용 아연 음극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 질소-도핑된 탄소 골격의 탄소 공급원은 탄소 나노튜브(carbon nanotubes), 그래핀, 그래다인(graphdiyne), 유기물 유래 탄소 및 바이오매스 유래 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 덴드라이트 방지용 아연 음극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 인은 적린(red phosphorus)인 것을 특징으로 하는 덴드라이트 방지용 아연 음극.

청구항 9

질소-도핑된 탄소 골격(NC)에 인(P)을 투입하고 기화, 응축 및 전환 공정을 수행하여 인(P)이 결합된 탄소 골격(NC)을 제조한 후, 아연 기관의 표면에 코팅하여 인이 결합된 탄소 골격(P-NC)이 코팅된 아연 음극을 제조하는 단계; 및

상기 코팅된 아연 음극에 아연을 증착하여 아연-인(ZnP) 합금을 포함하는 ZnP-NC 보호층이 생성되는 단계를 포함하는 덴드라이트 방지용 아연 음극의 제조방법.

청구항 10

양극(cathode);

제1항에 따른 ZnP-NC 보호층을 포함하는 아연 음극(anode); 및

상기 양극 및 상기 음극의 계면과 맞닿는 전해질을 포함하는 덴드라이트 방지용 아연 금속 전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 아연 금속 전지는 400 시간 내지 1400 시간 동안 덴드라이트를 억제하는 것을 특징으로 하는 덴드라이트 방지용 아연 금속 전지.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 아연 금속 전지는 250 충/방전 사이클 내지 400 충/방전 사이클 동안 방전 용량이 유지되는 것을 특징으로 하는 덴드라이트 방지용 아연 금속 전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 덴드라이트의 성장을 억제(dendrite-free)하기 위한 ZnP-NC 보호층을 포함하는 아연 전극 및 이를 포

[0001]

함하는 아연 금속 전지에 관한 것이다. ZnP 합금 보호층과 탄소 골격의 시너지 효과는 균일한 전기장 분포와 전극 표면의 균질한 Zn 이온 플럭스를 제공하여 장기적으로 안정적인 Zn 도금/박리 거동을 유도한다.

배경 기술

- [0003] 수계 아연 기반 이차전지의 금속 아연은 높은 이론적 용량(820 mAh g^{-1}), 낮은 산화환원 전위(-0.762 V , 표준 수소 전극 기준) 및 높은 풍부도를 갖기 때문에 대규모 에너지 저장 장치에 적용하기에 유망한 전지이다.
- [0004] 한편, 아연 금속과 전해질 계면 사이에 생성된 패시베이션층(passivation layer)은 불안정성, Zn 이온의 비전도성 및 높은 열역학적 활성으로 인해 리튬 금속 표면의 고체 전해질 계면(SEI)과는 다르다. 연속적인 도금/박리 과정에서 음극 표면의 Zn 이온의 불균일한 분포는 덴드라이트의 성장을 유도한다. 제어할 수 없는 아연 덴드라이트는 전해질에 의한 아연 금속 부식을 증가시키고 쿨롱 효율(CE)을 크게 감소시킨다. 심각하게는 전지의 분리막을 관통하여 내부 단락 고장을 일으킬 것이다.
- [0005] 또한, 아연 음극과 전해질 사이의 부반응(부식 및 수소 발생)은 전지의 팽창을 유발하여 사이클 수명을 제한한다. 따라서 균일한 아연 증착을 달성하고 원치 않는 부반응을 억제하기 위해 아연의 전기 도금 거동을 조절하는 것은 수계 아연-이온 배터리(AZIB)의 전기화학적 성능을 향상시키는 데 큰 의미가 있다.
- [0007] 금속 증착 모델에 따르면 전기 도금된 금속의 최종 형태는 전극/전해질 계면에서 금속 이온의 분포에 크게 영향을 받는다. 따라서 전극/전해질 계면에서 균일한 이온 플럭스는 증착 형태를 제어하는 핵심 요소이다. 불균일한 Zn 이온 플럭스는 연속 도금/박리 공정 동안 아연 덴드라이트 형성 및 성장을 유발하는 불균일한 핵 생성을 유발한다. 이 문제를 해결하기 위해 이상적인 SEI 필름을 아연 음극에 구축하는 전략을 세울 수 있다.
- [0009] 하지만 용액에서 아연 염 음이온의 고유한 전기화학적 안정성은 Zn 이온 전도성 SEI를 형성할 수 없다. 따라서 아연 음극의 인공 보호층이 더욱 효과적인 대안이 될 수 있다. 그러나 ex situ 기술로 제조된 대부분의 코팅층은 불균일성으로 인해 지속적인 아연 도금/박리 중에 보호층이 균열을 일으킬 수 있다. 대조적으로, 화학적 또는 전기화학적 반응에 의해 얻어지는 보호층은 일반적으로 보다 균일하고 안정적인 구조를 나타내므로 균일한 Zn 이온 플럭스를 달성하기가 더 쉽다.
- [0010] 본 발명에서 아연 음극의 균질한 보호층은 덴드라이트가 없는 아연 증착을 달성하고 수계 Zn 이온 배터리(AZIB)의 전기화학적 성능을 촉진하도록 설계된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2017-0139579호, " 덴드라이트 성장을 억제하는 이차전지"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명의 일 목적은 in situ 조건에서 보호층을 제조하여 균일한 Zn 이온 플럭스를 유도하며 덴드라이트가 없는 아연 증착을 달성하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 목적은 아연 음극의 용해 및 수소 발생 반응을 효과적으로 억제하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 목적은 수계 Zn 이온 배터리(AZIB)의 전기화학적 성능을 촉진하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 목적은 인공 보호층을 적용하여 장기적으로 안정적인 Zn 도금/박리 거동을 가능하게 하는 것

이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명에 따른 덴드라이트 방지용 아연 음극은 아연 기판 및 아연 기판 상에 코팅된 ZnP-NC 보호층을 포함하고, ZnP-NC 보호층은 인(P)과 결합한 질소-도핑된 탄소 골격(N-doped carbon framework, NC) 및 아연-인(ZnP) 합금을 포함하며, ZnP-NC 보호층은 상기 아연 음극의 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성되는 것을 방지한다.
- [0019] 일 실시형태에 따라서는, 질소-도핑된 탄소 골격(NC)은 전도성을 보유하여 아연 음극 표면의 전기장 분포를 균일하게 조절할 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따라서는, ZnP-NC 보호층은 아연 음극의 표면에서 전해질 내의 아연 이온을 균일하게 확산시켜 상기 표면에 균일하게 증착시킬 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따라서는, ZnP-NC 보호층을 포함하는 아연 음극과 탈이온수 사이의 접촉각이 50° 내지 65° 일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따라서는, ZnP-NC 보호층은 수소 발생을 억제할 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 따라서는, 질소-도핑된 탄소 골격은 3차원 구조로 인해 아연의 도금 및 박리 과정에서 아연 음극의 두께가 유지되도록 할 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 따라서는, 질소-도핑된 탄소 골격의 탄소 공급원은 탄소 나노튜브(carbon nanotubes), 그래핀, 그래다이엔(graphdiyne), 유기물 유래 탄소 및 바이오매스 유래 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 따라서는, 인은 적린(red phosphorus)일 수 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 덴드라이트 방지용 아연 음극의 제조방법은 질소-도핑된 탄소 골격(NC)에 인(P)을 투입하고 기화, 응축 및 전환 공정을 수행하여 인(P)이 결합된 탄소 골격(NC)을 제조한 후, 아연 기판의 표면에 코팅하여 인이 결합된 탄소 골격(P-NC)이 코팅된 아연 음극을 제조하는 단계 및 코팅된 아연 음극에 아연을 증착하여 아연-인(ZnP) 합금을 포함하는 ZnP-NC 보호층이 생성되는 단계를 포함한다.
- [0027] 본 발명에 따른 덴드라이트 방지용 아연 금속 전지는 양극(cathode), 덴드라이트 방지용 아연 음극에 따른 ZnP-NC 보호층을 포함하는 아연 음극(anode) 및 양극과 음극의 계면과 맞닿는 전해질을 포함한다.
- [0028] 일 실시형태에 따라서는, 아연 금속 전지는 400 시간 내지 1400 시간 동안 덴드라이트를 억제할 수 있다.
- [0029] 일 실시형태에 따라서는, 아연 금속 전지는 250 충/방전 사이클 내지 400 충/방전 사이클 동안 방전 용량이 유지될 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, ZnP-NC 보호층이 적용된 아연 음극은 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, ZnP-NC 보호층이 적용된 아연 음극은 음극 표면의 균일한 전기장 분포와 균질한 Zn 이온 플럭스를 유도하여 장기적으로 안정적인 Zn 도금/박리 거동을 가능하게 한다.
- [0033] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, ZnP-NC 보호층이 적용된 아연 음극을 포함하는 아연 금속 전지는 전기화학적 성능이 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1a는 순수 아연 음극(pristine)의 아연 박리/도금 공정을 나타낸 모식도이다.
- 도 1b는 N-도핑된 탄소 골격에 결합한 적색 인(RP-NC)의 형성 과정을 나타낸 모식도이고, 도 1c는 Zn@RP-NC 음

극의 아연 박리/도금 공정의 모식도이다.

도 2a는 Zn@RP-NC, Zn@ZnP-NC의 Zn 2p의 고해상도 XPS 스펙트럼이다.

도 2b는 Zn@RP-NC, Zn@ZnP-NC의 P 2p의 고해상도 XPS 스펙트럼이다.

도 2c는 Zn@RP-NC, Zn@ZnP-NC의 C 1s의 고해상도 XPS 스펙트럼이다.

도 3은 Zn@ZnP-NC, Zn@RP-NC, 순수 Zn, PDF#04-0831의 X선 회절(XRD) 패턴이다.

도 4a, 도 4b, 도 4c는 각각 Ti@RP-NC, Ti@NC, 순수 Ti 호일에 대한 Zn 도금/박리의 CV 곡선이다.

도 5는 순수 Zn, Zn@NC, Zn@ZnP-NC 전극의 선형 분극 곡선이다.

도 6a, 도 6b는 0.25mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 각각 순수 Zn, Zn@RP-NC의 접촉각을 나타낸 이미지이다.

도 6c, 도 6d는 0.25mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 각각 0.5mAh cm^{-2} 의 용량을 갖는 Zn@ZnP-NC, 1.0mAh cm^{-2} 의 용량을 갖는 Zn@ZnP-NC의 접촉각을 나타낸 이미지이다.

도 7a는 ZnP 합금 층에서 증착 공정의 개략도이다.

도 7b는 순수 Zn에서 증착 공정의 개략도이다.

도 8a, 도 8b는 0.5mAh cm^{-2} 로 도금한 순수 Zn 전극의 SEM 이미지이다.

도 8c, 도 8d는 0.5mAh cm^{-2} 로 도금한 Zn@NC 전극의 SEM 이미지이다.

도 8e, 도 8f는 각각 0.5mAh cm^{-2} 로 도금한 Zn@RP-NC 전극의 평면도, 단면 SEM 이미지이다.

도 9는 용량에 따른 Zn@RP-NC 전극의 단면 SEM 이미지이다.

도 10a 내지 도 10d는 Zn@ZnP-NC 전극에서 각각 Zn, P, C, N을 대상으로 수행한 EDS 매핑 이미지이다.

도 11은 Zn@RP-NC 전극에서 Zn 도금의 형태학적 전개를 나타낸 개략도이다.

도 12a 내지 도 12d는 1.0mAh cm^{-2} 용량의 대칭 배터리(symmetric batteries)에서 Zn 도금/박리용 전극의 전기 화학적 성능을 나타낸 그래프이다.

도 12e는 0.5mAh cm^{-2} 용량의 대칭 배터리에서 Zn 도금/박리용 전극의 전기화학적 성능을 나타낸 그래프이다.

도 13은 0.5mA cm^{-2} 의 전류 밀도 조건에서 50사이클 후 순수 Zn 전극 및 Zn@ZnP-NC 전극의 XRD 패턴이다.

도 14a는 Zn 전극 표면의 Zn 이온 플럭스 분포 시뮬레이션 결과이다.

도 14b는 Zn 전극에서 Zn 증착 거동을 나타내는 모식도이다.

도 15a, 도 15b는 각각 Zn@ZnP-NC//MnO₂ 완전 전지, Zn//MnO₂ 완전 전지의 충전/방전 곡선이다.

도 15c는 Zn@ZnP-NC//MnO₂ 완전 전지, Zn//MnO₂ 완전 전지의 CV 곡선이다.

도 15d는 Zn@ZnP-NC//MnO₂ 완전 전지, Zn//MnO₂ 완전 전지의 사이클 성능을 나타낸 그래프이다.

도 15e는 Zn@ZnP-NC//MnO₂ 전지의 GITT 곡선 및 이온 확산도를 나타낸 그래프이다.

도 16a, 16b는 각각 Zn@ZnP-NC//MnO₂ 파우치 전지 및 작동 상태의 광학 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0037] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다

(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

- [0038] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(Aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0039] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0040] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0041] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0043] 본 발명에서는 아연 금속 전지에서 덴드라이트를 방지(dendrite-free)하기 위해 아연 증착을 조절하고자 한다. 아연을 균일하게 증착시키기 위한 전략으로 아연 음극 표면에 아연-인(ZnP) 고용체 합금 보호층을 설계하였고, 이는 아연 덴드라이트(dendrite, 수지상결정)의 통제되지 않는 성장을 억제한다. 보호층은 전도성 질소(N)-도핑된 탄소 골격(framework)과 결합된 적색 인(P)을 기반으로 한다. 인공 보호층은 아연 도금 과정에서 형성된다. 아연 음극 표면의 전해질 농도 구배는 이 인공 보호층에 의해 재분배되어 균일한 Zn 이온 플럭스(flux)를 얻을 수 있게 한다.
- [0044] 외부 전기장의 작용에 따라 배터리 내부의 Zn 이온은 전기장력에 의해 방향 이동을 겪는다. 본 명세서에서 '플럭스'는 단위 시간당 단위 면적을 통과하는 Zn 이온의 양을 의미한다.
- [0046] 전술한 바와 같이, 조밀하고 매끄러운 아연-인(ZnP) 고용체 합금 인공 보호층은 in-situ 조건에서 아연 도금으로 형성된다. 이 구조에서 N-도핑된 탄소 골격(NC)의 우수한 전도성은 전극 표면의 균일한 전기장 분포를 조절할 수 있다. ZnP-NC 보호층은 계면 근처에서 Zn 이온 플럭스를 재구성하여 아연 전극 표면에 균일하게 Zn 이온 확산을 일으킬 수 있다. 따라서, ZnP 합금 인공 보호층과 NC가 적용된 아연 음극(ZnP/ZnP-NC)은 대칭형 전지에서 장기간에 걸쳐 덴드라이트가 없는 도금/박리 거동과 작은 전압 분극을 나타낸다. 또한, Zn@ZnP-NC//MnO₂(음극: Zn@ZnP-NC, 양극: MnO₂) 수계 완전 전지(full cell)는 Zn//MnO₂(음극: Zn, 양극: MnO₂) 완전 전지보다 우수한 전기화학적 성능을 제공한다.
- [0047] 구체적으로는, ZnP-NC 보호층을 이용하여 제작된 아연 대칭형 전지는 2.0mA cm⁻²의 전류 밀도에서 1100시간 동안 덴드라이트가 없는 도금/박리(plating/stripping)과정을 가능하게 한다. 또한, 수성 Zn//MnO₂ 완전 전지(full cell)는 1.0A g⁻¹에서 350회 사이클 후에 200mAh g⁻¹의 가역 용량을 나타내어 고성능 고성능 충전식 수계 Zn 이온 전지 설계를 가능하게 한다.
- [0049] 본 발명에 따른 덴드라이트 방지용 아연 음극은 아연 기관 및 아연 기관 상에 코팅된 ZnP-NC 보호층을 포함한다. 이때 ZnP-NC 보호층은 인(P)과 결합한 질소-도핑된 탄소 골격(N-doped carbon framework, NC) 및 아연-인(ZnP) 합금을 포함한다. 또한, ZnP-NC 보호층은 아연 음극의 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성되는 것을 방지한다.
- [0050] 덴드라이트 방지용 아연 음극에서 인(P) 원자는 아연(Zn) 이온의 이동 역학을 개선하고, 아연의 박리 및 도금 과정에서 전기화학적 활성화 에너지를 줄이는 데 유용하다.
- [0051] 도금 전의 Zn@RP-NC 전극은 약한 친수성을 나타내어 전극 표면에 이온 농도 구배를 생성한다. 그 후, 3차원 탄소 골격에 고정된 인(P) 나노 입자는 초기 아연(Zn) 증착 과정에서 ZnP 합금층을 형성한다. 형성된 ZnP 합금층은 전극 표면의 친수성을 향상시키고, 이온 농도 구배는 전극 표면에서 점차적으로 균일해진다. 또한, 전극 표

면의 Zn 이온의 확산 메커니즘은 2차원에서 3차원 확산으로 점차 변화한다. 3차원 탄소 골격의 우수한 전기 전도성과 ZnP-NC 층의 높은 이온 전도성 덕분에 전극 표면의 균일한 전기장이 합금층을 통과한 Zn 이온을 만들어 전자를 쉽게 얻고 Zn 원자를 형성할 수 있다. 따라서 "tip effect"를 제거하고 Zn 이온의 균일한 분포를 실현할 수 있다.

- [0053] 일 실시형태에 따라서는, 질소-도핑된 탄소 골격(NC)은 전도성을 보유하여 아연 음극 표면의 전기장 분포를 균일하게 조절할 수 있다.
- [0055] 일 실시형태에 따라서는, ZnP-NC 보호층은 아연 음극의 표면에서 전해질 내의 아연 이온을 균일하게 확산시켜 상기 표면에 균일하게 증착시킬 수 있다.
- [0056] 질소-도핑된 탄소 골격(NC)은 전기장 분포를 균일하게 조절하고, 이는 아연 플러스(아연 이온 확산)를 균일하게 조절하여 균일한 아연 이온의 증착을 가능하게 한다.
- [0057] Zn이 Zn@NC 집진체에 도금되면 수직 배향된 Zn 소판(platelets)이 탄소 골격(NC)에서 관찰된다. 이는 빠른 Zn 증착을 달성하기 위한 탄소 골격의 우수한 전도도로 인한 것이다. 하지만, 외부 표면의 불규칙한 Zn 소판은 계속해서 Zn 덴드라이트로 성장하여 장기간 Zn 증착을 달성하기 어렵게 만든다. 따라서 탄소 골격 코팅층이 있는 Zn 음극은 N-도핑된 탄소 골격 상 평평한 Zn 증착을 달성하기 어렵다.
- [0059] 일 실시형태에 따라서는, ZnP-NC 보호층을 포함하는 아연 음극과 탈이온수 사이의 접촉각이 50° 내지 65° 일 수 있다. 바람직하게는 50° 내지 65° 일 수 있다. ZnP-NC 보호층으로 인해 아연 음극의 친수성이 향상되어 접촉각이 감소할 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 따라서는, ZnP-NC 보호층은 수소(H_2) 발생을 억제할 수 있다.
- [0062] Zn/Zn^{2+} 의 표준 전극 전위는 H_2/H^{+} 의 표준 전극 전위보다 낮고 수성 전해질에서 Zn의 열역학적 불안정성은 수소 발생 반응을 초래한다. 낮은 탈용매(desolvation) 에너지 장벽을 갖는 ZnP-NC 보호층은 Zn 전극이 물 분자와 직접 반응하는 것을 효과적으로 방지하여 수소의 생성을 억제할 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 따라서는, 질소-도핑된 탄소 골격은 3차원 구조로 인해 아연의 도금 및 박리 과정에서 아연 음극의 두께가 유지되도록 할 수 있다.
- [0065] 아연 금속 증착 과정에서 호스트 재료로 특정 두께의 탄소 골격은 3차원적으로 안정적인 구조를 가지므로 전해질의 침투에 도움이 되고 Zn 이온의 증착을 위한 충분한 공간을 제공한다. 한편, N-도핑된 탄소 골격의 우수한 전도성은 전극 표면의 균일한 전기장 분포를 조절할 수 있어 평면적이고 덴드라이트가 없는 Zn 증착을 가능하게 한다.
- [0067] 일 실시형태에 따라서는, 질소-도핑된 탄소 골격의 탄소 공급원은 탄소 나노튜브(carbon nanotubes), 그래핀, 그래디언트(graphdiyne), 유기물 유래 탄소 및 바이오매스 유래 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나일 수 있다.
- [0068] 이때, 탄소 나노튜브는 티오우레아(Thiourea, $SC(NH_2)_2$)-탄소 나노튜브 구조일 수 있으며, 티오우레아-탄소 나노튜브는 티오우레아와 탄소 나노튜브의 화합물을 $20^{\circ}C\ min^{-1}$ 의 가열속도로 Ar 분위기에서 $750^{\circ}C$ 에서 4시간 동안 열처리하여 제조할 수 있다.
- [0069] 또한, 탄소 나노튜브는 산 처리된 다중벽(multiwalled) 탄소 나노튜브일 수 있다.

- [0071] 일 실시형태에 따라서는, 인은 적린(red phosphorus)일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 또한, 인(P) 대신 주석(Sn), 구리(Cu, 은(Ag) 및 금(Au) 등 아연 친화적인 물질을 사용할 수 있다.
- [0072] 이들은 모두 Zn과의 합금화 반응을 통해 Zn 전극 표면에 균일한 계면층을 형성할 수 있다. 바람직하게는 적린을 사용할 수 있으며, 적린은 기화-응축-전환 과정을 통해 호스트 물질의 표면에 균일하게 고정될 수 있다는 점을 고려할 때 초기 증착 과정에서 균질한 계면층을 형성하는 점이 유리하다.
- [0074] 본 발명에 따른 텐드라이트 방지용 아연 음극의 제조방법은 질소-도핑된 탄소 골격(NC)에 인(P)을 투입하고 기화, 응축 및 전환 공정을 수행하여 인(P)이 결합된 탄소 골격(NC)을 제조한 후, 아연 기판의 표면에 코팅하여 인이 결합된 탄소 골격(P-NC)이 코팅된 아연 음극을 제조하는 단계 및 코팅된 아연 음극에 아연을 증착하여 아연-인(ZnP) 합금을 포함하는 ZnP-NC 보호층이 생성되는 단계를 포함한다.
- [0075] Zn 도금은 Zn 이온이 전극 표면에서 전자를 얻어 Zn 원자를 형성하는 과정이다. Zn 이온은 스트리핑(stripping) 전극으로부터 생성되며 전해질은 배터리 시스템에서 동적 균형을 이룬다.
- [0077] 인은 탄소 골격에 투입하기 전에 아게이트 유발(agate mortar)에서 연마하는 단계를 더 포함할 수 있다. 아르곤(Ar) 기체로 충전된 튜브형 전기로(tube type furnace)에 인을 투입하여 분말 형태로 만든다.
- [0078] 분말 형태로 분쇄하는 목적은 실험 중에 더 균일하게 가열 및 증발될 수 있도록 미세하고 균일한 입자를 얻기 위함이다. 30분간 더 분쇄하면 재료를 혼합하는 과정에서 N-도핑된 탄소 골격에 적린 입자가 더 고르게 분포하게 되고, 적린으로 전환된 후 탄소 골격에서 백린이 균일하게 분산될 수 있다.
- [0080] 인 나노입자는 기화-응축-전환 공정을 통해 N-도핑된 탄소 골격(NC)에 고정된다. 석영 튜브에 백린(white phosphorus) 분말과 N-도핑된 탄소 골격을 혼합한 후 밀봉하고 아르곤(Ar) 분위기에서 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ 의 속도로 500°C 로 가열하여 기화시킨다. 4시간 후 얻어진 시료를 냉각 속도 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}^{-1}$ 로 260°C 에서 2시간 동안 냉각하면 응축이 일어나며 백린이 적린으로 전환된다. 전환된 적린 나노입자는 크기가 약 10nm로 탄소 골격에 균일하게 고정된다.
- [0082] 코팅된 아연 음극에 아연을 증착하여 아연-인(ZnP) 합금을 포함하는 ZnP-NC 보호층이 생성하는 단계에서, ZnP-NC 보호층의 미세구조는 0.25 nm의 격자 간격으로 균질한 결정 방향을 나타내며, 이는 ZnP 고용체 합금의 형성을 시사한다.
- [0084] ZnP-NC 보호층의 제조 과정은 in situ 조건에서 진행된다.
- [0085] ex-situ 코팅 기술에 의해 제조된 보호층과 비교하여, in-situ ZnP 합금 계면층은 더 균일하고 조밀하다. 또한, ex situ 조건에서는 특정 영역의 물질 구조 및 화학 반응의 일관성을 달성하기 어렵다.
- [0087] 본 발명에 따른 텐드라이트 방지용 아연 금속 전지는 양극(cathode), 텐드라이트 방지용 아연 음극에 따른 ZnP-NC 보호층을 포함하는 아연 음극(anode) 및 양극과 음극의 계면과 맞닿는 전해질을 포함한다.
- [0089] 일 실시형태에 따라서는, 아연 금속 전지는 400 시간 내지 1400 시간 동안 텐드라이트를 억제할 수 있다.
- [0090] 보다 구체적으로, 아연 금속 전지는 전류 밀도/증착 용량이 $0.25\text{ mA cm}^{-2}/0.5\text{ mAh cm}^{-2}$ 조건과 $1.0\text{ mA cm}^{-2}/1.0\text{ mAh cm}^{-2}$ 조건에서는 400 시간 내지 600 시간동안, $0.5\text{ mA cm}^{-2}/1.0\text{ mAh cm}^{-2}$ 조건에서는 800 시간 내지 1200 시간동안, $2.0\text{ mA cm}^{-2}/1.0\text{ mAh cm}^{-2}$ 조건에서는 1000 시간 내지 1400 시간동안 텐드라이트를 억제할 수 있다.

- [0091] 증착 용량은 단위 면적당 증착되는 Zn 이온의 양을 의미한다.
- [0093] 일 실시형태에 따라서는, 아연 금속 전지는 250 충/방전 사이클 내지 400 충/방전 사이클 동안 방전 용량이 유지될 수 있다. 이때 전류 밀도/증착 용량은 $5.0 \text{ mA cm}^{-2}/1.0 \text{ mAh cm}^{-2}$ 일 수 있다.
- [0095] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 아연 음극 및 아연 금속 전지를 상세하게 설명하기로 한다.
- [0097] 도 1a는 순수 아연 음극(pristine Zn)의 아연 박리/도금 공정을 나타낸 모식도이다.
- [0098] 도 1a를 참고하면, 순수 Zn 음극에서 불균일한 Zn 이온 플럭스는 불균일한 핵 생성을 유발하여 연속 도금/박리 공정 동안 Zn 덴드라이트 형성 및 성장을 유발한다.
- [0100] 도 1b는 N-도핑된 탄소 골격에 결합한 적색 인(RP-NC)의 형성 과정을 나타낸 모식도이고, 도 1c는 Zn@RP-NC 음극의 아연 박리/도금 공정의 모식도이다.
- [0101] 도 1b, 도 1c를 참고하면, 덴드라이트가 없는 아연 도금/박리 거동을 얻기 위해 RP-NC 코팅층에 아연 도금을 통한 ZnP-NC 인공 보호층의 제조 공정이 개략적으로 요약되어 있다. 적린(RP) 나노점을 기화-응축-전환(vaporization-condensation-conversion) 과정을 통해 N-도핑된 탄소 골격(NC)에 고정하여 RP-NC를 제조한다. 이어서, 아연 호일의 표면에 RP-NC를 균일하게 코팅하여 Zn@RP-NC 음극을 제조한다. 마지막으로, ZnP 합금 보호층은 덴드라이트-프리(dendrite-free) 증착을 달성하기 위해 in situ 전착(electrodeposition) 방법에 의해 Zn@ZnP-NC 음극을 제조한다. 도 1b를 참고하면, N-도핑된 탄소골격(NC)은 3D 구조를 나타내며, 이는 전류 밀도의 균형을 효과적으로 유지하고 금속 도금/박리 중 부피 변화를 지연시켜 전극의 구조 안정성을 유지하게 한다. 또한, 적린(RP)이 NC에 고정된 후 NC의 구조는 그대로 유지된다.
- [0103] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0105] **[비교예 1] 순수 Zn**
- [0106] 순수 Zn 금속은 중국 Qingyuan Metals에서 구입했다.
- [0108] **[비교예 2] Zn@NC**
- [0109] N- 메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone)의 폴리불화비닐리덴(polyvinylidene fluoride)과 탄소 골격(NC)의 슬러리를 슬러리 코팅법으로 Zn 호일에 적용하고 60℃ 진공오븐에서 12시간 동안 건조시켰다.
- [0111] **[비교예 3] Zn@RP-NC**
- [0112] N- 메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone)의 폴리불화비닐리덴(polyvinylidene fluoride)과 적린이 결합된 탄소 골격(RP-NC)의 슬러리를 Zn 호일에 슬러리 코팅법으로 도포하고 60℃ 진공오븐에서 12시간 건조하였다.
- [0114] **[실시예 1] Zn@ZnP-NC**
- [0115] 비교예 3으로부터 제조된 Zn@RP-NC 전극에 0.5 mAh cm^{-2} 증착 용량의 Zn을 0.25 mA cm^{-2} 의 전류 밀도로 도금하여 준비하였다.

[0117] [비교예 4] 순수 Zn 대칭 배터리

[0118] 비교예 1의 순수 Zn 전극을 직경 12mm의 디스크로 절단하였다. 전해질로 2M ZnSO₄ 용액을 사용하고, 분리막으로 유리 섬유를 사용하여 공기(air) 환경에서 표준 2-전극 Swagelok 셀을 조립하였다.

[0120] [비교예 5] Zn@NC 대칭 배터리

[0121] 비교예 2의 Zn@NC 전극을 직경 12mm의 디스크로 절단하였다. 전해질로 2M ZnSO₄ 용액을 사용하고, 분리막으로 유리 섬유를 사용하여 공기(air) 환경에서 표준 2-전극 Swagelok 셀을 조립하였다.

[0123] [실험예 4] Zn@ZnP-NC 대칭 배터리

[0124] 실시예 1의 Zn@ZnP-NC 전극을 직경 12mm의 디스크로 절단하였다. 0.5mAh cm⁻²의 증착 용량으로 Zn 금속을 증착했다. 전해질로 2M ZnSO₄ 용액을 사용하고, 분리막으로 유리 섬유를 사용하여 공기(air) 환경에서 표준 2-전극 Swagelok 셀을 조립하였다.

[0126] [비교예 6] 순수 Zn 완전 전지

[0127] CR2032 코인 셀에서 음극은 비교예 1의 순수 Zn, 양극으로는 MnO₂, 전해질로는 2M ZnSO₄ 및 0.1M MnSO₄을, 분리막으로는 유리 섬유를 사용하여 준비하였다.

[0129] [실험예 5] Zn@ZnP-NC 완전 전지

[0130] CR2032 코인 셀에서 음극은 실시예 1의 Zn@RP-NC, 양극으로는 MnO₂, 전해질로는 2M ZnSO₄ 및 0.1M MnSO₄을, 분리막으로는 유리 섬유를 사용하여 준비하였다.

[0132] [실험예 6] Zn@ZnP-NC 파우치 전지

[0133] 알루미늄-플라스틱 필름 배터리 파우치에서 음극은 실시예 1의 Zn@RP-NC, 양극으로는 MnO₂, 전해질로는 2M ZnSO₄ 및 0.1M MnSO₄을, 분리막으로는 유리 섬유를 사용하여 준비하였다.

[0135] 아래 표 1 및 표 2에 실시예 및 비교예를 정리하여 나타내었다.

표 1

	전극 종류	전류밀도	증착 용량
비교예 1	순수 Zn	-	-
비교예 2	Zn@NC	-	-
비교예 3	Zn@RP-NC	-	-
실시예 1	Zn@ZnP-NC	0.25 mA cm ⁻²	0.5 mAh cm ⁻²

표 2

	전지 종류	음극	양극
비교예 4	대칭 배터리	Zn(비교예 1)	Zn(비교예 1)
비교예 5	대칭 배터리	Zn@NC(비교예 2)	Zn@NC(비교예 2)

실험예 4	대칭 배터리	Zn@ZnP-NC(실시예 1)	Zn@ZnP-NC (실시예 1)
비교예 6	완전 전지	Zn	MnO ₂
실험예 5	완전 전지	Zn@ZnP-NC(실시예 1)	MnO ₂
실험예 6	파우치 전지	Zn@ZnP-NC(실시예 1)	MnO ₂

[실�험예 1]

ZnP 합금 인공 보호층의 조성은 Zn@RP-NC에 1.0 mAh cm⁻²의 용량과 0.25 mA cm⁻² 전류밀도로 Zn을 도금한 후 X선 광전자 분광법(XPS)으로 분석하였다.

도 2a는 Zn@RP-NC(비교예 3), 0.25 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 0.5 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 1.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 2.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 5.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻²의 전류밀도/증착 용량 조건에서 5번 도금한 Zn@ZnP-NC의 Zn 2p의 고해상도 XPS 스펙트럼이다. 도 2a를 참고하면, Zn@RP-NC 및 Zn@ZnP-NC의 고해상도 XPS Zn 2p 스펙트럼은 각각 Zn 2p_{1/2} 및 Zn 2p_{3/2}에 기인하는 1044.9 및 1021.7 eV에서 두 개의 별개 피크가 나타났다.

도 2b는 Zn@RP-NC(비교예 3), 0.25 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 0.5 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 1.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 2.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 5.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻²의 전류밀도/증착 용량 조건에서 5번 도금한 Zn@ZnP-NC의 P 2p의 고해상도 XPS 스펙트럼이다. 도 2b를 참고하면, Zn@RP-NC의 P 2p 스펙트럼은 P-P 2p_{3/2}(129.7 eV), P-P 2p_{1/2}(130.4 eV), P-O(133.4 eV)으로 이루어져 있다. 그러나 Zn@ZnP-NC의 P 2p 스펙트럼은 Zn@RP-NC의 스펙트럼과 다르며 P 2p의 특성 피크는 163.2 eV로 이동했으며 Zn 3s의 새로운 피크는 139.9 eV에서 나타났으며, 이는 P 원자가 Zn 격자 내로 들어가기 때문이다.

도 2c는 Zn@RP-NC(비교예 3), 0.25 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 0.5 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 1.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 2.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 5.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻²의 전류밀도/증착 용량 조건에서 5번 도금한 Zn@ZnP-NC의 C 1s의 고해상도 XPS 스펙트럼이다. 도 2c를 참고하면, Zn@RP-NC의 경우 284.6 eV, 285.6 eV 및 287.6 eV의 피크는 각각 C=C/C-C, C-N 및 C=O에, 283.7 및 290.4 eV의 피크는 각각 P-C 및 P-O-C 결합에 해당된다. RP 나노 입자는 Zn 증착을 위한 우수한 전기 접촉을 제공하고 균일한 전기장 분포를 달성할 P-C 화학 결합에 의해 NC와 결합된다. 한편, Zn@ZnP-NC의 C 1s 스펙트럼에서 288.5 eV에서 P-C 및 P-O-C 결합의 소실은 O-C=O 결합의 형성을 동반하는데, 이는 ZnP 화학 결합의 형성과 관련이 있다.

[실�험예 2]

도 3은 0.25 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 0.5 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 1.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 2.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻², 5.0 mA cm⁻²/1.0 mA cm⁻²의 전류밀도/증착 용량 조건에서 5번 도금한 Zn@ZnP-NC, Zn@RP-NC(비교예 3), 순수 Zn(비교예 1), PDF#04-0831의 X선 회절(XRD) 패턴이다. 도 2d를 참고하면, XRD 패턴에서 순수 Zn의 피크는 PDF#04-0831에 의해 할당된 (002), (100), (101), (102), (103) 및 (110)에 해당한다. 또한 Zn@ZnP-NC의 동일한 회절 피크는 Zn과 RP가 고용체(solid solution) 합금을 형성함을 의미한다.

[실�험예 3]

RP-NC 코팅된 Ti 호일(Ti@RP-NC), NC 코팅된 Ti 호일(Ti@NC), 순수 Ti 호일을 각각 기판으로 사용하였을 때 순환 전압전류법(CV) 곡선을 측정하여 Zn 이온의 핵형성 성장 거동을 조사했다. Ti 금속은 Zn 금속의 이상적인 에

피택설(epitaxial) 기판이다.

[0152] 도 4a, 도 4b, 도 4c는 각각 Ti@RP-NC, Ti@NC, 순수 Ti 호일에 대한 Zn 도금/박리의 CV 곡선이다.

[0153] 첫 번째 곡선(1st)에서 Ti@NC(37mV) 및 순수 Ti(31mV)에 비해 Ti@RP-NC는 58mV의 더 높은 핵형성 과전위(NOP)가 유도되었다. 높은 NOP는 PR-NC 코팅층이 Zn 이온의 증착 속도를 감소시킨다는 것을 의미하며, 이는 증착된 입자를 미세화하고 균일한 금속 증착을 달성하는 데 유리하다.

[0155] [실험예 4]

[0156] 다양한 전극의 선형 분극 곡선을 통해 내식성을 분석하였다.

[0157] 도 5는 순수 Zn(비교예 1), Zn@NC(비교예 2), Zn@ZnP-NC의 선형 분극 곡선이다. 2.0 mV s^{-1} , 3.0 mV s^{-1} , 4.0 mV s^{-1} , 5.0 mV s^{-1} , 6.0 mV s^{-1} 의 속도로 스캔하였다. 도 5를 참고하면, 순수 Zn과 비교하여 Zn@NC 및 Zn@ZnP-NC 전극의 부식 전위는 각각 -0.97 V 에서 -0.95 V 및 -0.92 V 로 증가했다.

[0159] 또한, 부식 전류 밀도는 전극의 자체 부식 반응 속도를 반영할 수 있다. 도 5를 참고하면, Zn@ZnP-NC 및 Zn@NC 전극의 값은 각각 4.18 mA cm^{-2} 및 4.73 mA cm^{-2} 로 원래의 Zn 전극의 값인 5.50 mA cm^{-2} 보다 낮다. 즉, Zn@ZnP-NC 전극의 더 높은 부식 양전위와 더 낮은 부식 전류는 인공 보호층에 의해 음극 용해 및 수소 발생 반응이 효과적으로 억제됨을 나타낸다.

[0161] 전극을 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)으로 분석하면 대칭으로 플롯된다. 전지는 계면 전하 이동 저항이 1043Ω (순수 Zn)에서 134Ω (Zn@ZnP-NC)로 감소하며, 이는 ZnP 합금 인공 보호층의 도입이 더 빠른 전하 이동을 생성할 수 있음을 알 수 있다.

[0162] ZnP-NC 보호층의 이온 전도도를 EIS 플롯으로 분석하였으며, ZnP-NC 보호층은 $1.207 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 의 이온 전도도를 보여 인공 보호층이 Zn 이온의 확산에 도움이 됨을 알 수 있다.

[0164] [실험예 5]

[0165] 전극 표면의 젖음성은 Zn 이온의 증착 거동에 중요한 역할을 한다. 전극 표면의 우수한 젖음성은 전극과 전해질의 계면에서 Zn 이온의 균일한 분포를 효과적으로 개선할 수 있다. 접촉각 측정 실험을 위해 전극 표면에 탈이온수(deionized water)를 떨어뜨렸다.

[0166] 도 6a, 도 6b는 0.25 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 각각 순수 Zn(비교예 1), Zn@RP-NC(비교예 2)의 접촉각을 나타낸 이미지이다. 도 6a, 도 6b를 참고하면, Zn@RP-NC(133°)의 접촉각이 크게 증가했다. 이는 순수 Zn 호일(pristine Zn)(92°)과 비교하여 RP-NC 코팅층이 훨씬 더 소수성임을 나타낸다.

[0167] 도 6c, 도 6d는 0.25 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 각각 0.5 mAh cm^{-2} 의 용량을 갖는 Zn@ZnP-NC(실시예 1), 1.0 mAh cm^{-2} 의 용량을 갖는 Zn@ZnP-NC(실시예 2-1)의 접촉각을 나타낸 이미지이다. 도 6c, 도 6d를 참고하면, 1.0 mAh cm^{-2} 용량의 Zn@ZnP-NC(54°)의 접촉각은 0.5 mAh cm^{-2} 용량의 Zn@ZnP-NC(62°)보다 작았으며, 이는 ZnP 합금 계면은 전극의 친수성을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 나타낸다. 결과적으로 전해질 이온은 금속 음극과 쉽게 접촉할 수 있으며 이는 Zn 이온 플럭스를 조절하여 균일한 Zn 증착을 달성하는 데 도움이 된다.

[0169] 도 7a는 ZnP 합금 층에서 증착 공정의 개략도이다. 이를 통해 Zn@RP-NC에 대한 개략적인 Zn 증착 과정을 알 수 있다. 초기 전기화학적 증착 공정에서 접촉각이 크면 전극 표면에서 전해질의 급격한 농도 구배가 발생하여 전극 표면에서 ZnP 합금의 부분적 형성이 촉진된다. 후속 증착 공정에서 ZnP 합금의 우수한 젖음성으로 인해 전해질의 이온 농도 구배가 점차 안정화되어 덴드라이트가 없는 Zn 증착의 전체 조건인 균일한 Zn 이온 플럭스가 달

성된다.

[0170] 도 7b는 순수 Zn에서 증착 공정의 개략도이다. 순수 Zn의 약한 습윤성과 본질적으로 고르지 않은 표면은 전해질 농도 구배를 악화시킨다. 또한, 거친 표면은 Zn 금속 표면의 제한된 핵 생성 사이트(site)로 인해 후속 증착 공정에서 고르지 않은 증착 및 텐드라이트 성장을 발생시킨다.

[실험예 6]

[0173] 균일한 Zn 증착에 대한 ZnP-NC 인공 보호층의 효과를 검증하기 위해 순수 Zn, Zn@NC 및 Zn@RP-NC 전극의 Zn 증착 형태의 전개를 SEM으로 분석하였다.

[0174] 도 8a, 도 8b는 순수 Zn 전극에 $0.25 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.25 \text{ mA cm}^{-2}/1.0 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.25 \text{ mA cm}^{-2}/3.0 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 전류밀도/증착 용량 조건에서 3번 도금한 Zn@ZnP-NC의 SEM 이미지이다. 도 8a, 도 8b를 참고하면, 거친 표면은 Zn 전극의 급격한 농도 구배로 인해 불균일한 Zn 증착으로 인한 것임을 알 수 있다. Zn 전극의 많은 기공과 균열은 Zn 이온 플럭스의 불균일을 유발한다. 고 분극 증착은 배터리의 고장을 초래한다.

[0175] Zn/Zn^{2+} 의 표준 전극 전위는 H_2/H^+ 의 표준 전극 전위보다 낮고, 수성 전해질에서 Zn의 열역학적 불안정성은 전해질과 활성 Zn 금속을 지속적으로 소모하는 수소 발생 반응 및 화학적 부식을 발생시켜 Zn 금속 표면에 기공 및 균열이 나타나게 된다. 한편, 전극-전해질 계면에서의 Zn 이온 플럭스와 전기장의 불균일한 분포는 Zn 이온이 거칠고 불균일한 증착을 형성하도록 유도한다. 큰 분극은 Zn 이온 도금/박리를 달성하기 위해 더 많은 에너지가 필요함을 의미한다. 또한 불균일한 전기장 분포는 이 현상을 증폭시켜 Zn 증착을 불균일하게 만든다.

[0177] 도 8c, 도 8d는 $0.1 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.25 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.3 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.5 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 전류밀도/증착 용량 조건에서 4번 도금한 Zn@ZnP-NC의 SEM 이미지이다. 도 8c, 도 8d를 참고하면, 0.5 mAh cm^{-2} Zn이 Zn@NC 집전체에 도금되었을 때 수직으로 배향된 작은 Zn 판(platelets)이 NC에서 관찰되었는데, 이는 빠른 Zn 증착을 달성하기 위한 NC의 우수한 전도성으로 인한 것이다. 즉, 외부 표면의 불규칙한 Zn 작은 판(platelets)은 계속해서 Zn 텐드라이트로 성장하여 Zn의 장기간 증착을 달성하기 어렵게 만든다.

[0179] 도 8e, 도 8f는 각각 $0.1 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.25 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.3 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.5 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 전류밀도/증착 용량 조건에서 4번 도금한 Zn@ZnP-NC의 평면도, 단면 SEM 이미지이다. 도 8e, 도 8f를 참고하면, 전극 표면에 0.5 mAh cm^{-2} Zn을 도금한 Zn@RP-NC 전극의 경우에는 비교적 평평하고 조밀한 도금층이 관찰되었다. 도 8f를 참고하면, Zn 기관의 두께가 증가하여 기관에 Zn 이온이 증착되었음을 알 수 있고, 더 높은 표면 아래에 조밀한 보호층을 형성한다.

[실험예 7]

[0182] 실험예 7은 전류 밀도 0.25 mA cm^{-2} 에 증착 용량은 각각 0.0 mAh cm^{-2} , 0.5 mAh cm^{-2} , 1.0 mAh cm^{-2} , 3.0 mAh cm^{-2} 조건으로 Zn 도금 처리를 하였다.

[0184] 도 9는 용량에 따른 Zn@RP-NC 전극의 단면 SEM 이미지이다.

[0186] Zn@RP-NC 전극에서 Zn 도금의 형태학적 전개는 ex situ 단면 SEM 이미지와 증착 용량이 다른 해당 에너지 분산 X선 분광법(EDS) 매핑에 의해 분석하였다.

- [0187] 도 10a 내지 도 10d는 Zn@ZnP-NC 전극에서 각각 Zn, P, C, N을 대상으로 수행한 EDS 매핑 이미지이다.
- [0189] 도 9의 첫번째 이미지를 참고하면, 두께가 10-15 μm 인 RP-NC 코팅층이 관찰된다.
- [0190] 도 9의 두번째 이미지 및 도 10a의 두번째 이미지를 참고하면, 0.5 mAh cm^{-2} Zn이 Zn@RP-NC 전극에 도금되었을 때, Zn 기판의 두께가 변하지 않았음에도 불구하고 전극 표면에 Zn 원소 축적이 발견되었다.
- [0191] 도 9의 세번째 이미지를 참고하면, Zn 증착 용량을 1.0 mAh cm^{-2} 로 증가시킬 때 텐드라이트가 없는 더 조밀한 증착 형태가 나타났다.
- [0192] 도 9의 네번째 이미지를 참고하면, 3.0 mAh cm^{-2} 의 증착 용량으로 도금된 Zn은 훨씬 더 조밀한 형태를 나타냈다.
- [0193] 도 10a 내지 도 10d를 참고하면, 증착된 Zn 이온이 전극 표면에 ZnP 합금을 형성함을 알 수 있다.
- [0194] 도 10a의 세번째 이미지를 참고하면, Zn 원소는 전극 표면에 균일하게 분포된 형태가 나타났다.
- [0195] 도 10a 내지 도 10d에서 각각 네번째 이미지와 도 8g(도 8g는 3.0 mAh cm^{-2} 로 도금한 Zn@RP-NC 전극의 단면 SEM 이미지이다.)를 참고하면, 전극 두께가 약 2배 증가했음에도 전극 구조가 그대로 유지되었음을 알 수 있다. 이는 ZnP 합금층이 Zn-이온 플럭스를 균일하게 제어할 수 있고, 따라서 텐드라이트가 없는 Zn 증착이 용이하게 달성될 수 있음을 확인시켜준다.
- [0197] 도 11은 Zn@RP-NC 전극에서 Zn 도금의 형태학적 전개를 나타낸 개략도이다. 전극의 표면 형태는 Zn 증착이 증가함에 따라 더 조밀해진다. 0.5 mAh cm^{-2} 의 고정 용량에서 균질한 ZnP 합금 계면층이 기본적으로 형성된다. 후속 증착 공정에서 계면층에 의한 Zn 이온 플럭스 조절의 이점을 통해 NC의 우수한 전도성은 텐드라이트가 없는 Zn 증착을 달성한다.
- [0199] **[실험예 8]**
- [0200] 도 12a 내지 도 12d는 1.0 mAh cm^{-2} 용량의 대칭 배터리(symetric batteries)에서 Zn 도금/박리용 전극의 전기 화학적 성능을 나타낸 그래프이다.
- [0201] 도 12a를 참고하면, 0.5 mA cm^{-2} 의 낮은 전류 밀도에서 순수 Zn 전극을 포함하는 대칭 배터리(비교예 4) 및 Zn@NC 전극을 포함하는 대칭 배터리(비교예 5)는 각각 90 시간과 150 시간 후에 갑작스러운 고장을 보였다. 대조적으로, ZnP-NC 보호층으로 코팅된 Zn@RP-NC 전극을 포함하는 대칭 배터리(실험예 4)는 1000 시간 동안 가역적이고 안정적인 도금/박리 거동을 나타냈다.
- [0202] 도 12b를 참고하면, 1.0 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 순수 Zn 전극을 포함하는 대칭 배터리(비교예 4)는 약 100h에서 불규칙한 과전위 및 빠른 단락 회로를 나타냈고, Zn@NC 전극을 포함하는 대칭형 배터리(비교예 5)도 약 300h에서 단락 오류를 나타냈다. 반면, ZnP-NC 보호층으로 코팅된 Zn@RP-NC 전극을 포함하는 대칭 배터리(실험예 4)는 500 시간 이상 가역적이고 안정적인 도금/박리 거동을 나타냈다.
- [0203] 도 12c를 참고하면, 2.0 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 순수 Zn 전극을 포함하는 대칭 배터리(비교예 4)는 약 100 시간에서 불규칙한 과전위 및 빠른 단락 회로를 나타냈고, Zn@NC 전극을 포함하는 대칭형 배터리(비교예 5)도 동일한 테스트 조건에서 약 200h에서 단락 오류를 나타냈다. 반면, ZnP-NC 보호층으로 코팅된 Zn@RP-NC 전극을 포함하는 대칭 배터리(실험예 4)는 1.0 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 500시간 이상 동안 길고 안정적인 도금/박리 거동을 유지했고, 2.0 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 1100시간 동안 장기간 안정적인 도금/박리 거동을 나타냈다.
- [0204] 도 12d를 참고하면, 5.0 mA cm^{-2} 의 높은 전류 밀도에서 순수 Zn 전극을 포함하는 대칭 배터리(비교예 4)는 약 65h에서 불규칙한 과전위 및 빠른 단락 회로를 나타냈고, Zn@NC 전극을 포함하는 대칭형 배터리(비교예 5)도 약 130h에서 단락 오류를 나타냈다. 반면, ZnP-NC 보호층으로 코팅된 Zn@RP-NC 전극을 포함하는 대칭 배터리(실험

예 4)는 300 시간 이상 가역적이고 안정적인 도금/박리 거동을 제공하였다.

[0205] 도 12e는 0.5 mAh cm^{-2} 용량의 대칭 배터리에서 Zn 도금/박리용 전극의 전기화학적 성능을 나타낸 그래프이다.

[0206] 도 12e를 참고하면, 0.25 mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 순수 Zn 전극을 포함하는 대칭 배터리(비교예 4)는 138 시간 후에 갑작스러운 고장을 보였다. ZnP-NC 보호층으로 코팅된 Zn@RP-NC 전극을 포함하는 대칭 배터리(실험예 4)는 500 시간 이상 가역적이고 안정적인 도금/박리 거동을 나타냈다.

[0208] 결과적으로 NC는 Zn 증착을 위한 호스트이지만, NC는 텐드라이트 성장을 효과적으로 억제할 수 없으며, 짧은 시간 동안만 배터리 단락을 지연시킬 수 있음을 시사한다. 한편, 3차원 전도성 NC는 Zn 음극 표면에 균일한 전기장 분포를 구현할 수 있다. 탄소 재료는 우수한 전기 전도성을 가지며, N-도핑된 탄소는 전자 구조를 조정하고 화학적 활성을 증가시키며 탄소와 활성 물질 간의 연결을 향상시킬 수 있다.

[0210] [실험예 9]

[0211] 수소 발생은 Zn 전극 표면에 느슨하고 부서지기 쉬운 $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 의 형성을 유도하여 낮은 쿨롱 효율(CE) 및 심각한 용량 감소를 초래할 수 있다. 인공 보호층은 수소 발생 반응을 효과적으로 억제할 수 있다. 이를 확인하기 위해 순수 Zn 전극 및 Zn@ZnP-NC 전극 표면의 부산물을 XRD에 의해 분석했다.

[0212] 도 13은 $0.25 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.1 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.5 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 전류밀도/증착 용량 조건에서 3번 도금한 순수 Zn 전극 및 $0.25 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.1 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.5 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 전류밀도/증착 용량 조건에서 3번 도금한 Zn@ZnP-NC의 50 사이클 후의 XRD 패턴이다. 도 13을 참고하면, 순수 Zn 전극과 비교하여 Zn@ZnP-NC 전극에서 두드러지는 피크가 감지되지 않았으며, 이는 조밀하고 매끄럽게 형성된 ZnP-NC 층이 전극 계면에서 수소 발생 반응을 억제할 수 있음을 나타낸다.

[0214] [실험예 10]

[0215] 안정적인 Zn 음극에 대한 인공 보호층의 균일한 Zn 증착 거동을 확인하기 위해 $0.25 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.1 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.5 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 전류밀도/증착 용량 조건에서 3번 도금한 순수 Zn 전극 및 $0.25 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.1 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$, $0.5 \text{ mA cm}^{-2}/0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 전류밀도/증착 용량 조건에서 3번 도금한 Zn@ZnP-NC의 Zn 이온 플럭스 분포를 COMSOL Multiphysics® 소프트웨어에 의해 분석하였다. 순수 Zn 전극의 경우 도금이 진행되는 동안 전극 기관의 돌출부에 Zn 이온이 축적되는 경향이 있다. 이러한 Zn 돌출부는 "팁 효과(tip effect)"를 추가로 유도하여 전극 표면에 고르지 않은 증착 및 결과적으로 텐드라이트 성장을 일으킬 수 있다.

[0217] 도 14a는 Zn 전극 표면의 Zn 이온 플럭스 분포 시뮬레이션 결과이다. 도 14a를 참고하면, 순수 Zn 전극은 돌출부 근처에서 빨간색 영역을 볼 수 있다. 핫스팟(hot spots)이라고 불리는 이 영역에는 텐드라이트 성장을 위한 조건을 제공할 큰 Zn 이온 플럭스가 포함되어 있다. 반대로, ZnP-NC 코팅층이 Zn 전극 표면에 도입되었을 때, Zn 이온 플럭스는 효과적으로 재분배되고 균질화된다. 따라서, Zn@ZnP-NC 전극의 표면에는 핫스팟이 발견되지 않았으며, 이는 ZnP-NC 계면 보호층의 조절하에 균일한 Zn-이온 플럭스가 달성되었음을 나타낸다.

[0219] 도 14b는 Zn 전극에서 Zn 증착 거동을 나타내는 모식도이다.

[0220] 도금이 수행되기 전, Zn@RP-NC 전극은 약한 친수성을 나타내어 전극 표면에 명백한 이온 농도 구배를 초래한다. 그 후, 3D 탄소 골격에 고정된 RP 나노 입자는 초기 Zn 증착 과정에서 ZnP 합금 층을 형성한다. 형성된 ZnP 합금층은 전극 표면의 친수성을 향상시키고, 이온 농도 구배는 전극 표면에서 점차 균일해진다. 전극 표면의 Zn 이온의 확산 메커니즘은 2차원에서 3차원 확산으로 점차 변화해간다. 3차원 탄소 골격의 우수한 전기 전도성과

ZnP-NC 층의 높은 이온 전도성 덕분에 전극 표면의 균일한 전기장은 합금층을 통과한 Zn 이온을 만들어 전자를 쉽게 얻을 수 있고, Zn 원자를 형성함으로써 "팁 효과"를 제거하고 Zn 이온의 균일한 분포를 실현한다.

[0221] Zn 도금 공정 중에 박리된 Zn 이온이 전극과 접촉하면 Zn 이온은 전극 표면에서 전자를 받아 원자를 형성하고 전극 표면에 증착된다. 순수 Zn 전극의 경우 도금이 진행되는 동안 돌기 부근에 Zn 이온이 축적되는 경향이 있었다. 이러한 Zn 돌출부는 "팁 효과"를 추가로 유도하여 고르지 않은 증착을 유발하고 결과적으로 전극 표면에 덴드라이트 성장을 유발할 수 있다.

[0223] 전극과 전해질 계면에서 불균일한 전기장 분포는 표면 결함(거친 표면, 미세 균열, 금힘, 접힌 선 등)으로 인해 발생하며, 이는 국부 전류 밀도를 증가시켜 불균일한 핵 생성 및 Zn 덴드라이트 성장을 초래한다. 이때 핵 생성은 Zn 이온이 전자를 얻어 원자를 형성하고 Zn 전극 표면에 핵이 생성되는 과정을 말하며, 이는 후속 아연 증착을 위한 사이트 역할을 한다.

[0225] 본 명세서에서 "/"기호를 기준으로 좌측은 음극 물질을, 우측은 양극 물질을 의미한다.

[0226] **[실험예 11]**

[0227] 양극 물질인 Mn 기반 산화물의 독특한 터널 구조는 Zn 이온의 수송을 촉진하여 수계 아연 이온 전지(AZIB)에서 광범위하게 연구된다.

[0228] Zn@ZnP-NC 음극의 실제 적용을 테스트하기 위해 MnO₂를 양극으로 사용하는 완전 전지(full cell)를 조립했다.

[0229] 도 15a, 도 15b는 각각 Zn@ZnP-NC//MnO₂ 완전 전지(실험예 5), Zn//MnO₂ 완전 전지(비교예 6)의 충전/방전 곡선이다.

[0230] 도 15a를 참고하면, 두 번째 사이클에서 Zn@ZnP-NC//MnO₂ 전지의 방전 용량은 1.0A g⁻¹의 전류 밀도에서 173mAh g⁻¹이었으며 후속 350 사이클까지 안정적으로 유지되었다. 도 15b를 참고하면, 두 번째 사이클에서 Zn//MnO₂ 전지의 방전 용량은 204 mAh g⁻¹ 인 반면, 용량은 후속 사이클에서 빠르게 감소했다.

[0232] **[실험예 12]**

[0233] 도 15c는 Zn@ZnP-NC//MnO₂ 완전 전지(실험예 5), Zn//MnO₂ 완전 전지(비교예 6)의 CV 곡선이다.

[0234] 도 15c를 참고하면, Zn@ZnP-NC//MnO₂ 전지는 Zn//MnO₂ 전지보다 더 높은 환원 전위와 더 낮은 산화 전위를 보여 ZnP 합금 보호층이 전극의 가역성을 개선했음을 의미한다.

[0236] **[실험예 13]**

[0237] 도 15d는 Zn@ZnP-NC//MnO₂ 완전 전지(실험예 5), Zn//MnO₂ 완전 전지(비교예 6)의 사이클 성능을 나타낸 그래프이다.

[0238] 도 15d를 참고하면, Zn@ZnP-NC//MnO₂ 전지는 350 주기 후에 203mAh g⁻¹의 가역 용량을 유지했다. 용량이 약간 증가한 이유는 미리 첨가된 MnSO₄가 양극에 증착되어 ex-active 사이트를 제공하기 때문이다. 반면, Zn//MnO₂ 전지의 용량은 50 주기 이후 지속적으로 감소하여 사이클 종료 시 48mAh g⁻¹의 매우 낮은 용량을 나타내는데, 이는 순수 Zn 음극이 심각한 부식과 부반응을 겪는다는 것을 의미한다.

[0239] 즉, Zn@ZnP-NC//MnO₂ 전지의 우수한 전기화학적 성능은 ZnP 합금 보호층이 전극 부식을 지연시킬 뿐만 아니라 부반응을 효과적으로 방지한다는 것을 의미한다.

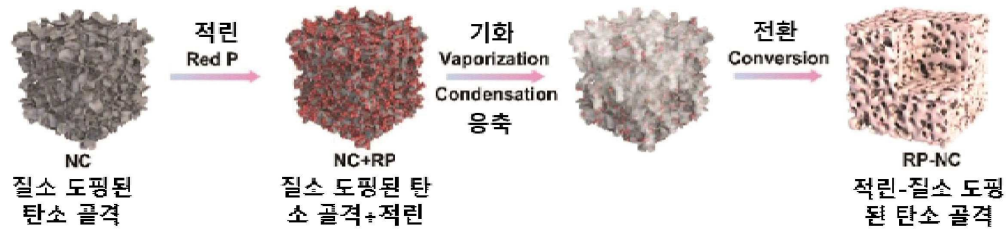
- [0241] **[실험예 14]**
- [0242] 완전 전지의 반응 속도는 정전류식 간헐적정 기술(GITT)에 의해 평가되었다.
- [0243] 도 15e는 Zn@ZnP-NC//MnO_2 전지의 GITT 곡선 및 이온 확산도를 나타낸 그래프이다.
- [0244] 도 15e를 참고하면, Zn@ZnP-NC//MnO_2 전지(실험예 5)의 계산된 D_{ion} 값은 Zn//MnO_2 전지(비교예 6)의 D_{ion} 값보다 높았으며, 이는 Zn@ZnP-NC//MnO_2 전지에서 빠른 Zn-이온 확산 속도를 의미한다.
- [0246] **[실험예 15]**
- [0247] 보호층이 적용된 전극의 실제 적용을 증명하기 위해 파우치 전지를 조립했다. Zn@ZnP-NC//MnO_2 전지(실험예 6)는 1.43V의 개방 회로 전위를 전달했다.
- [0248] 도 16a, 16b는 각각 Zn@ZnP-NC//MnO_2 파우치 전지 및 작동 상태의 광학 이미지이다.
- [0249] 도 16a를 참고하면, 직렬로 연결된 두 개의 Zn@ZnP-NC//MnO_2 전지에 의해 적색 및 녹색 전자 장치를 쉽게 밝힐 수 있다. 도 16b를 참고하면, 청색 발광 다이오드(3.0V)의 밝기는 구조적 왜곡 및 회복 실험에서도 변함없이 유지되었다. 이는 Zn@ZnP-NC//MnO_2 전지가 웨어러블/플렉서블 전자 제품에 대한 잠재력을 제공한다.
- [0251] 본 발명에서는 Zn 금속 표면에 ZnP-NC 인공 보호층을 제작하여 덴드라이트가 없는 Zn 증착을 제공한다. ZnP 합금 인공 보호층과 탄소 골격(framework)의 시너지 효과는 균일한 전기장 강도 분포와 전극 표면의 균질한 Zn 이온 플럭스를 제공하게 하여 장기적으로 안정적인 Zn 도금/박리 거동을 유도한다. 또한 전극 표면에 Zn을 정량적으로 전기 도금하여 ZnP 합금 인공 보호층의 역학 전개 메커니즘을 밝혔다.
- [0252] 결과적으로 Zn@ZnP-NC 음극은 $2.0\text{mA cm}^{-2}/1.0\text{mAh cm}^{-2}$ 에서 장기간(1100시간) 덴드라이트가 없는 Zn 도금/박리를 실현했다. 또한, Zn@ZnP-NC//MnO_2 완전 전지는 1.0A g^{-1} 에서 350 사이클 후에 약 200mAh g^{-1} 의 안정적인 용량을 제공했다. 이 인공 보호층의 적용을 통해 덴드라이트가 없는 Zn 금속 음극을 제공할 수 있고, 고성능 충전식 수계 아연 이온 전지(AZIB)의 설계를 가능하게 한다.
- [0254] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

도면1a



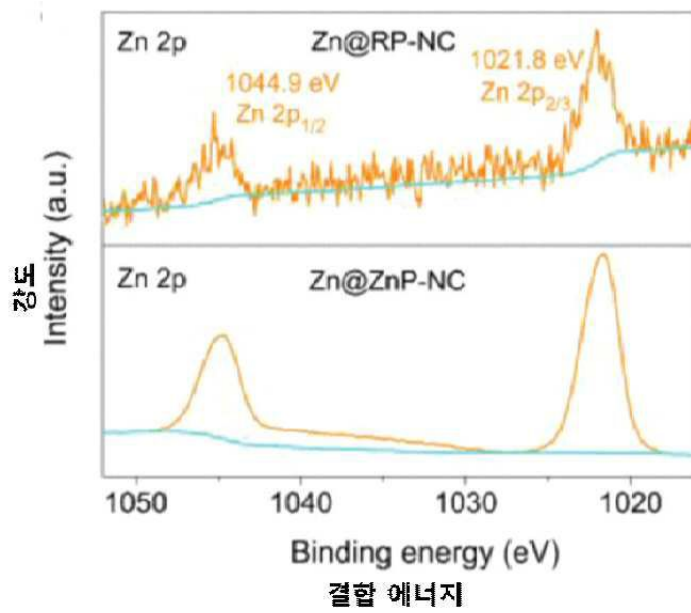
도면1b



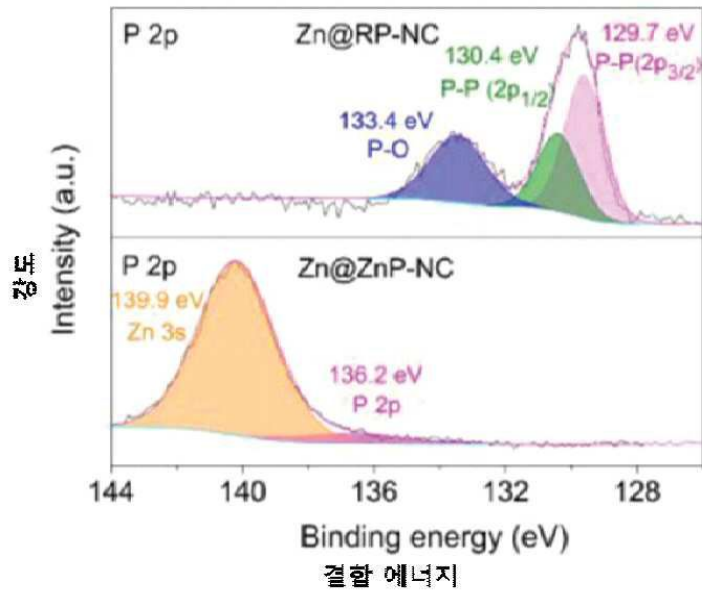
도면1c



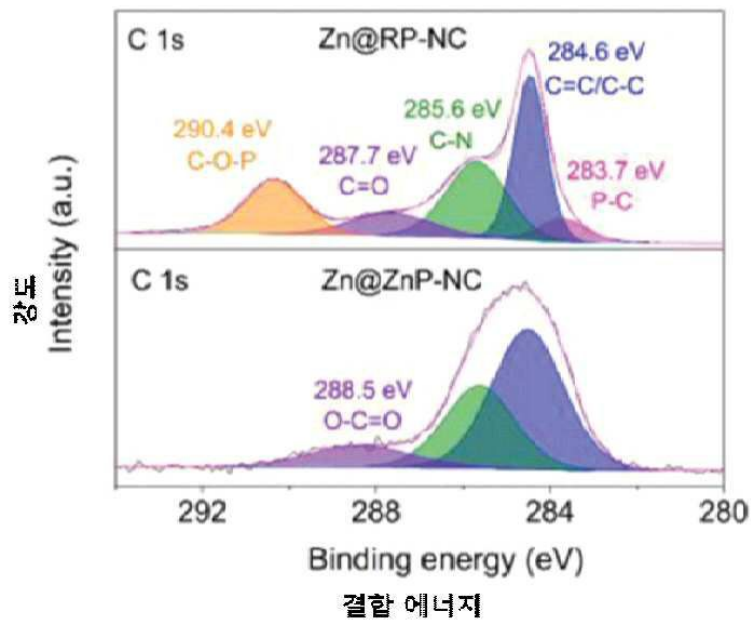
도면2a



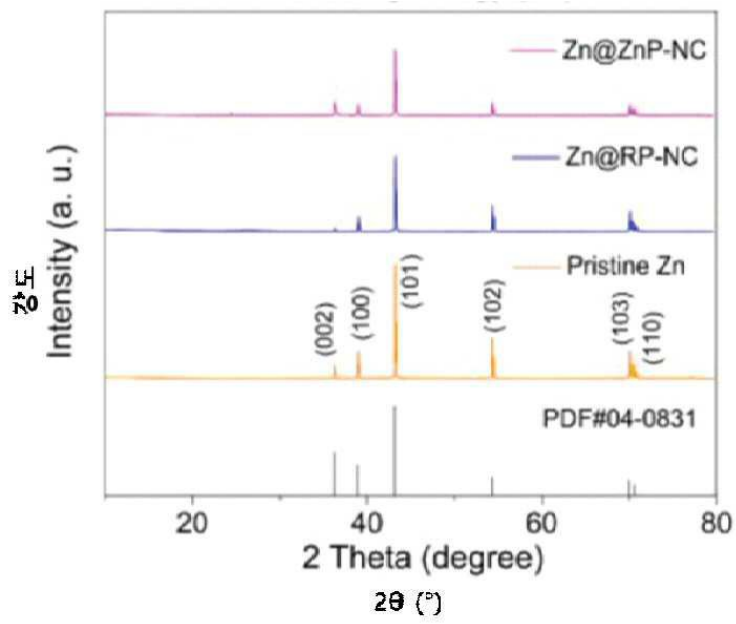
도면2b



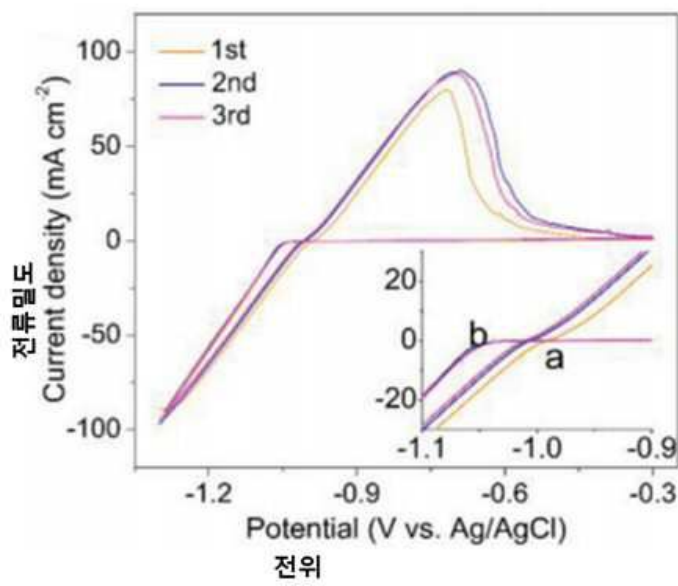
도면2c



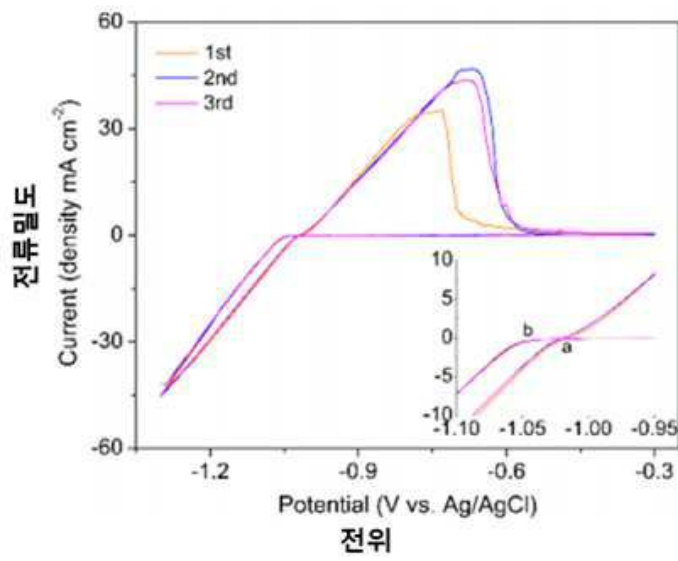
도면3



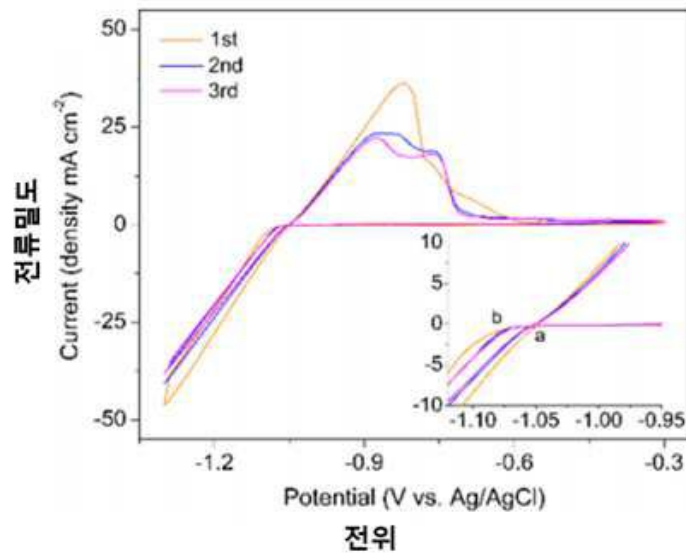
도면4a



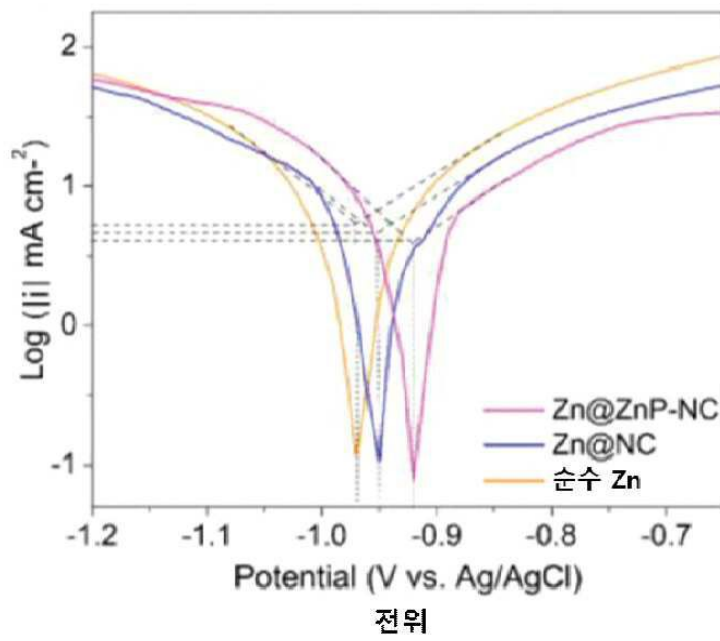
도면4b



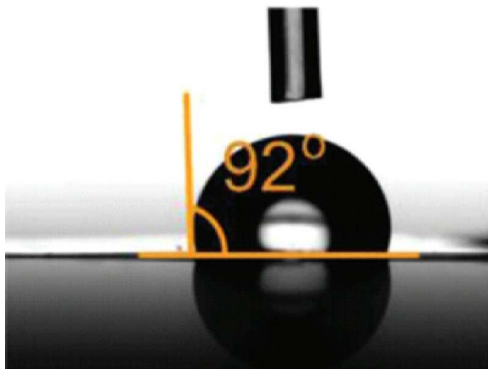
도면4c



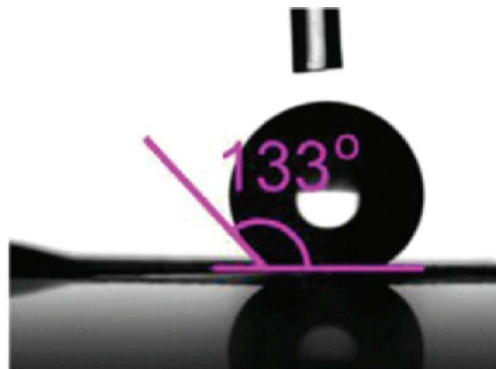
도면5



도면6a



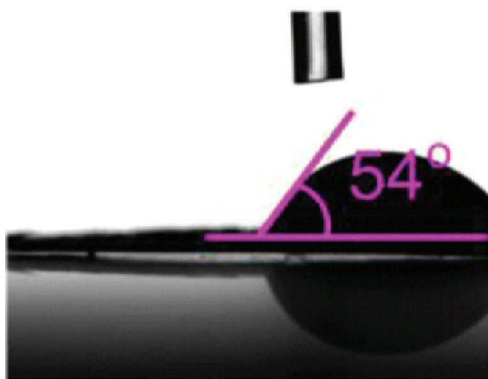
도면6b



도면6c



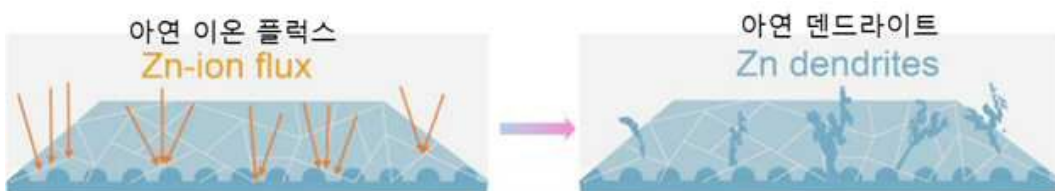
도면6d



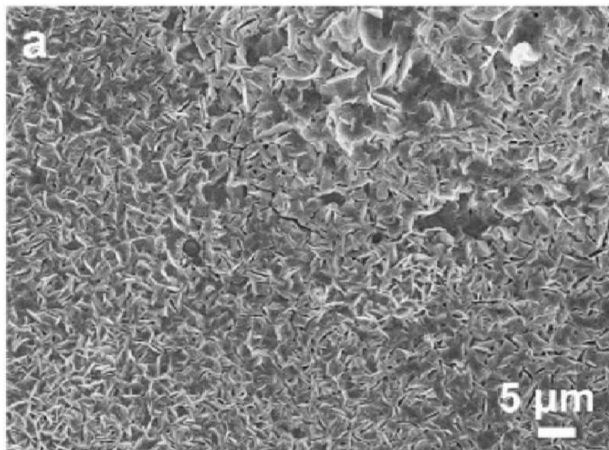
도면7a



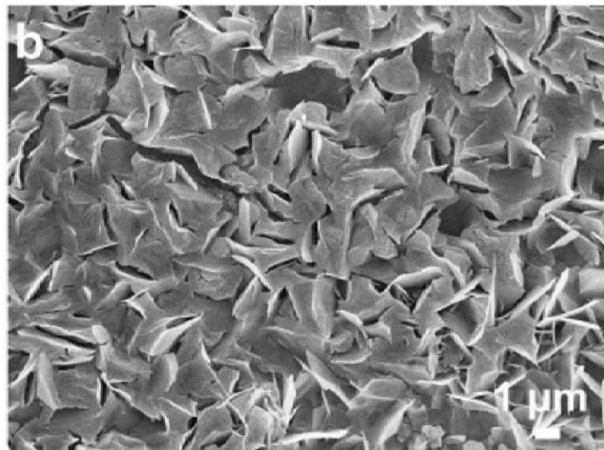
도면7b



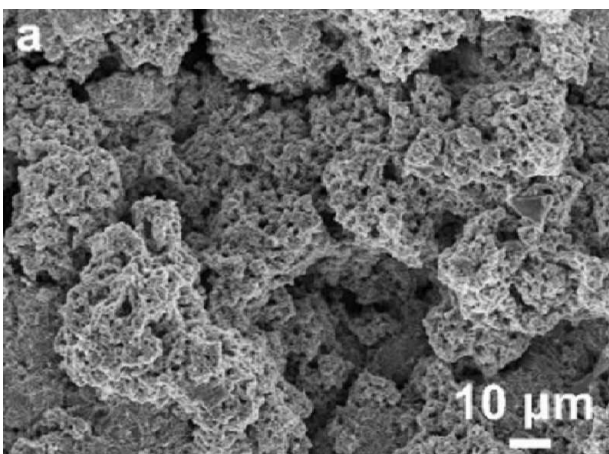
도면8a



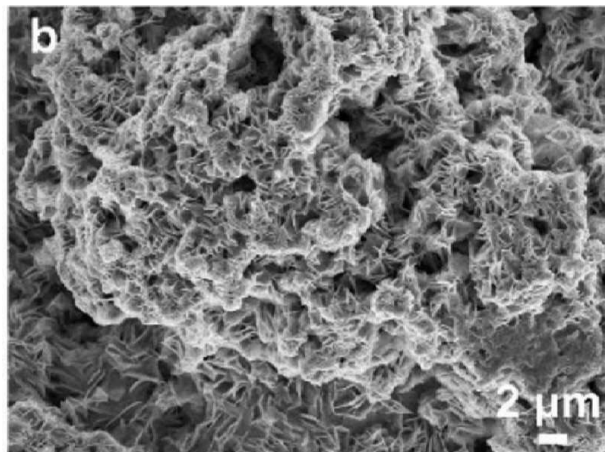
도면8b



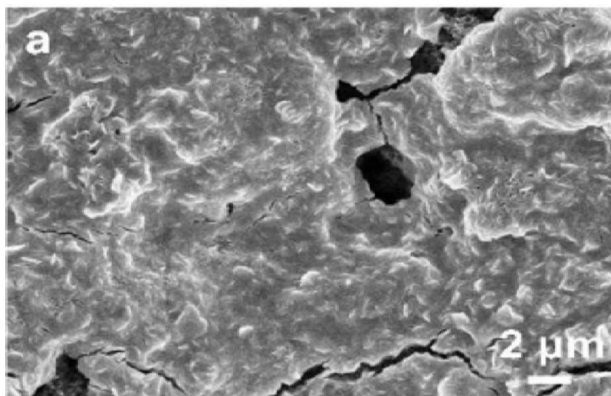
도면8c



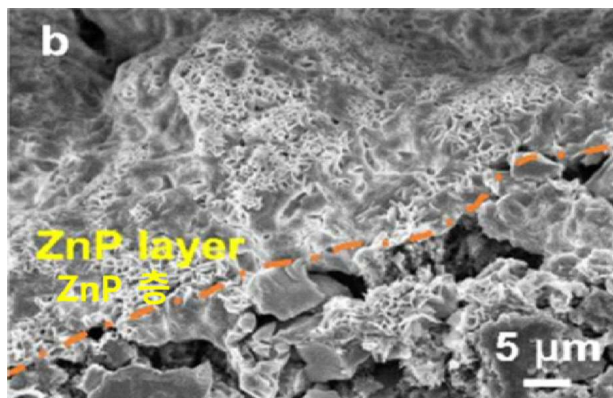
도면8d



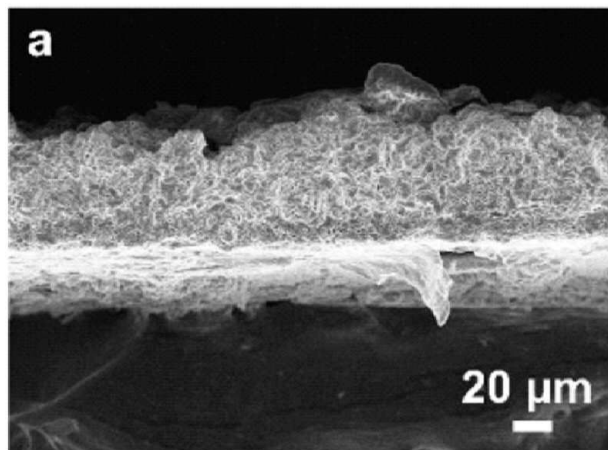
도면8e



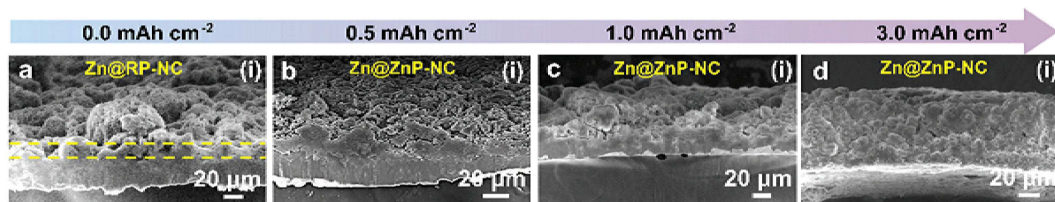
도면8f



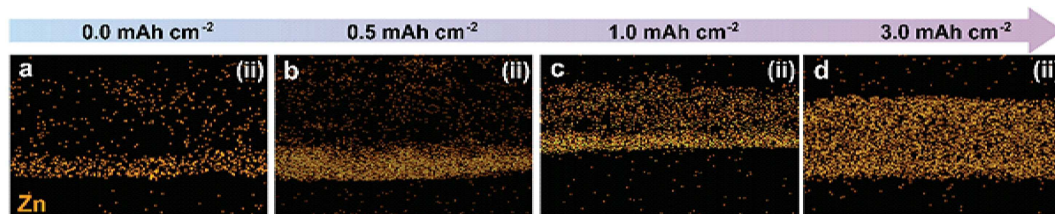
도면8g



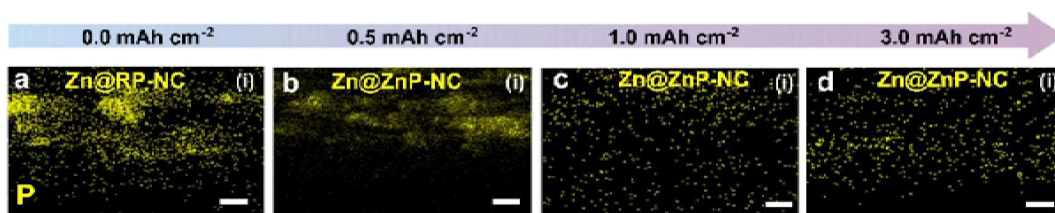
도면9



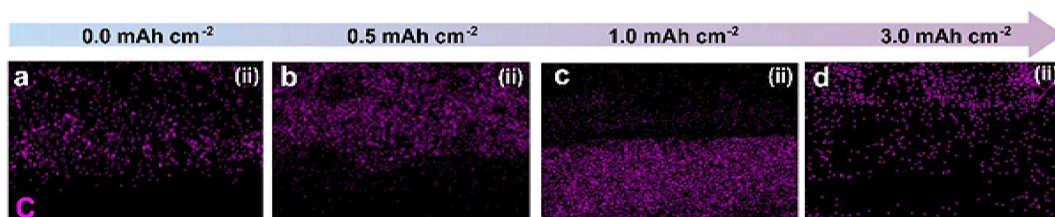
도면10a



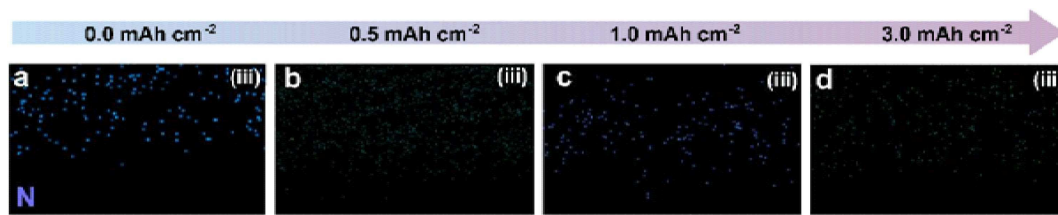
도면10b



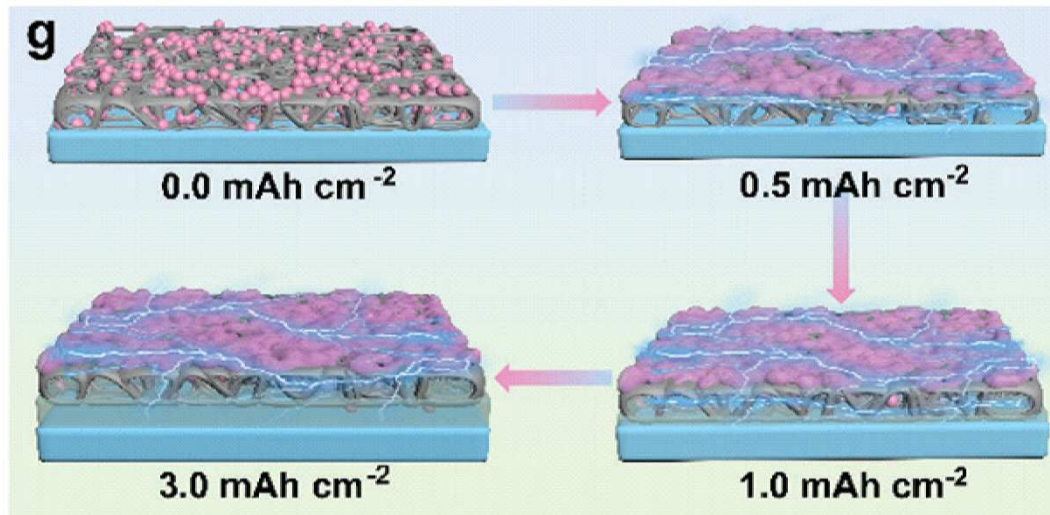
도면10c



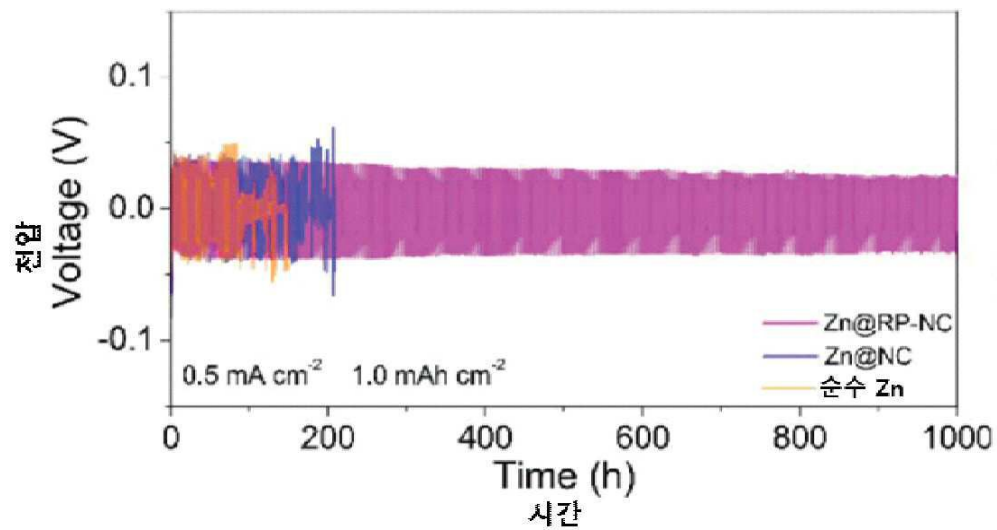
도면10d



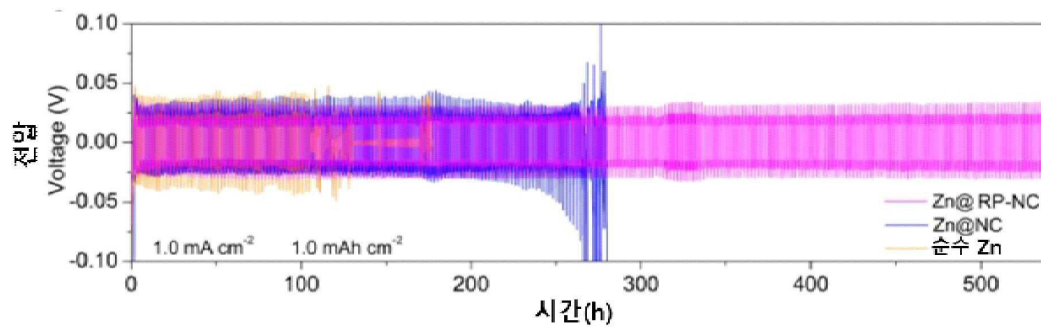
도면11



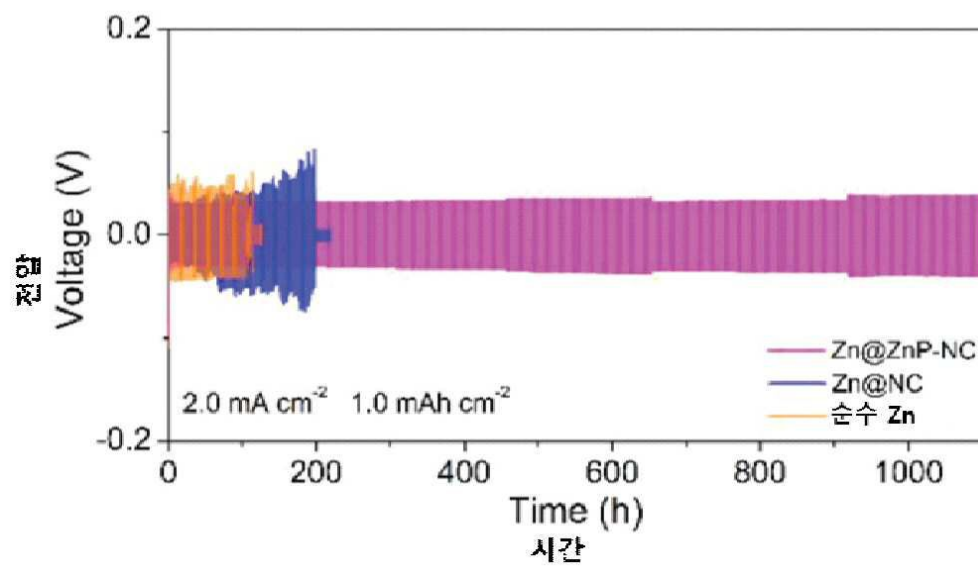
도면12a



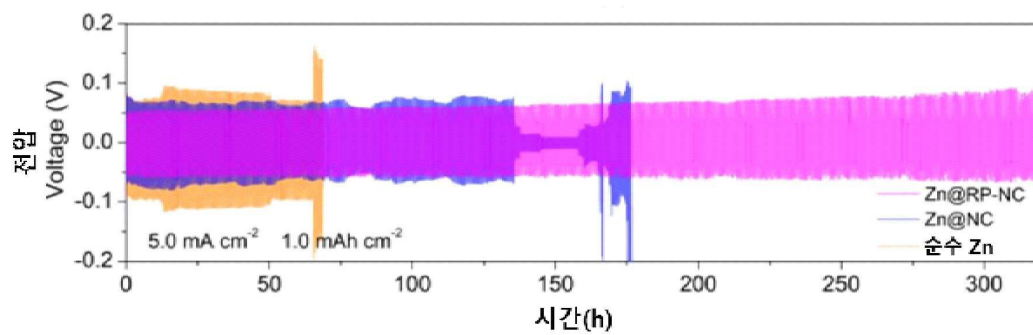
도면12b



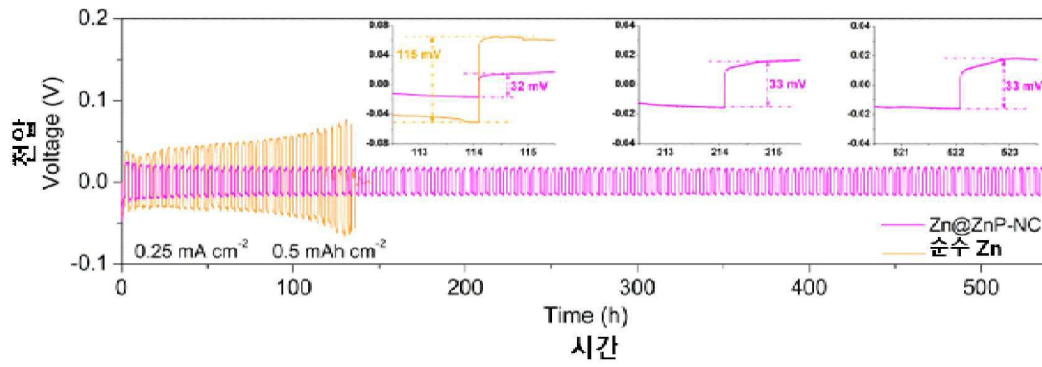
도면12c



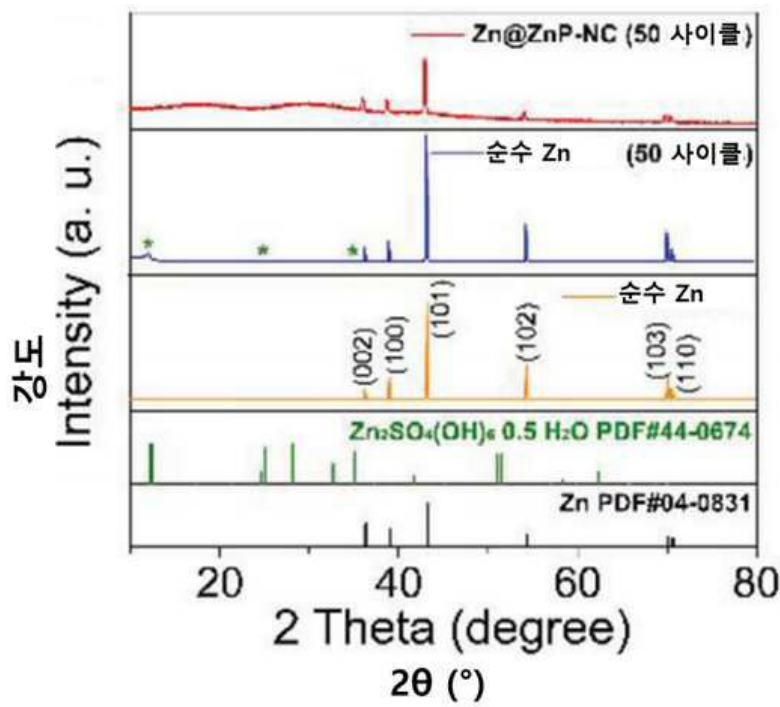
도면12d



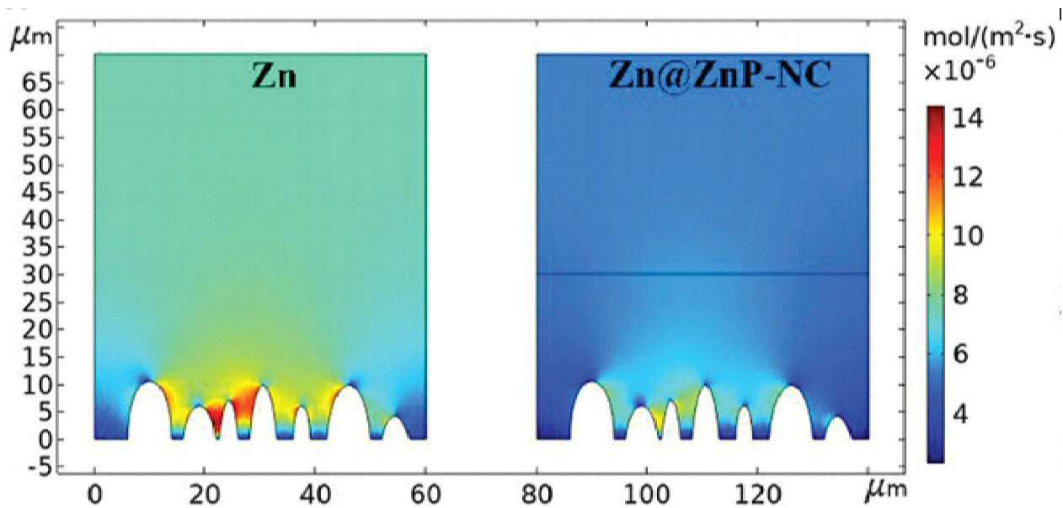
도면12e



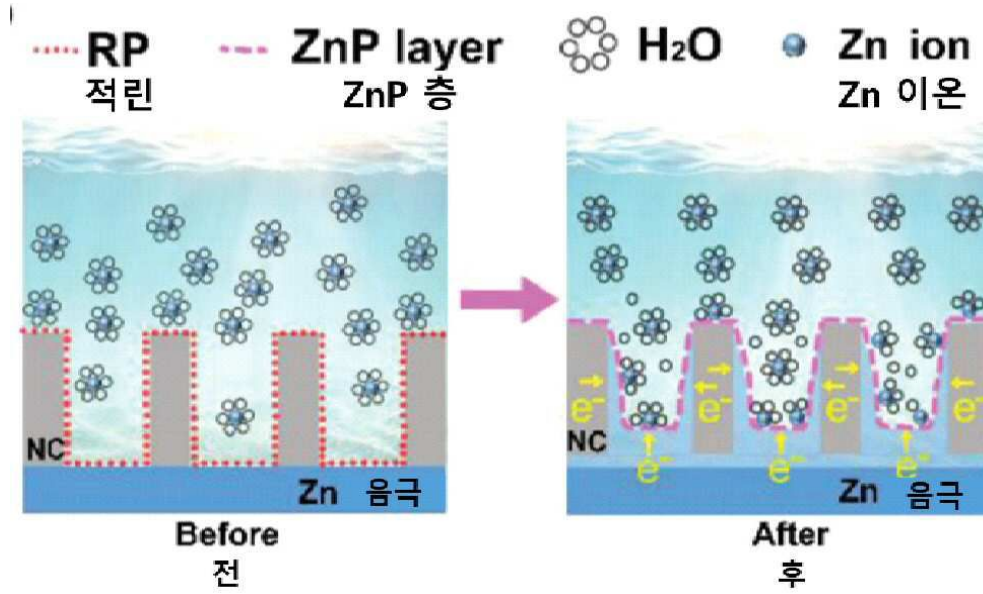
도면13



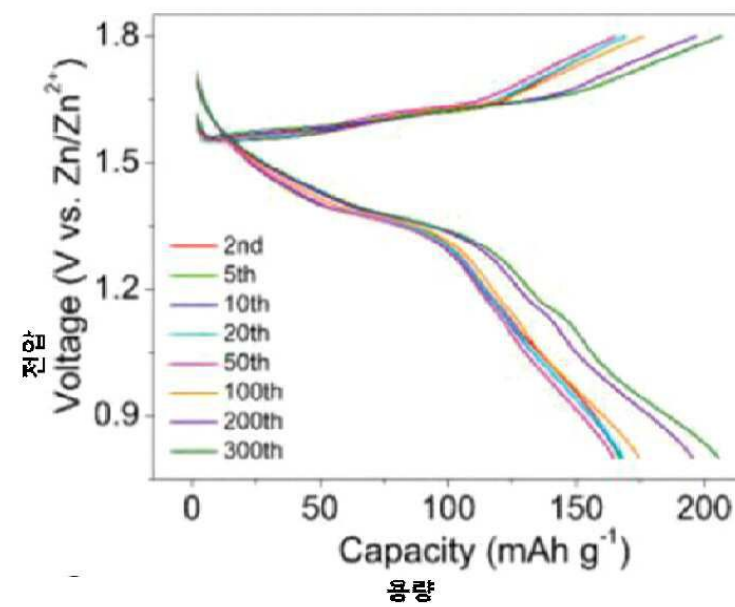
도면14a



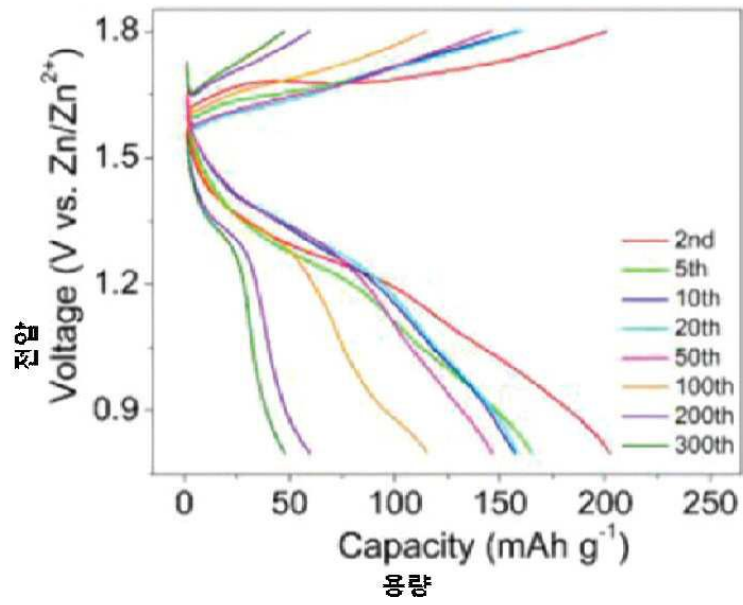
도면14b



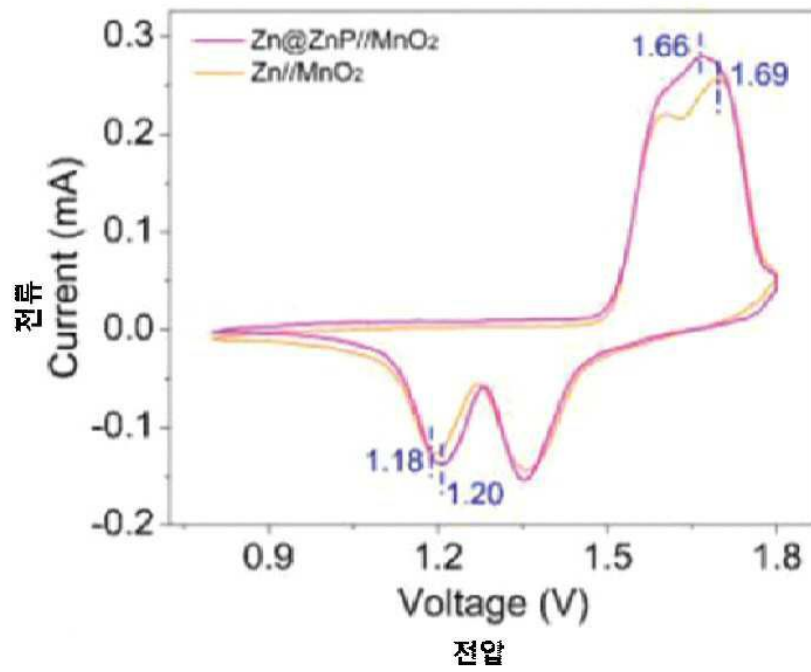
도면15a



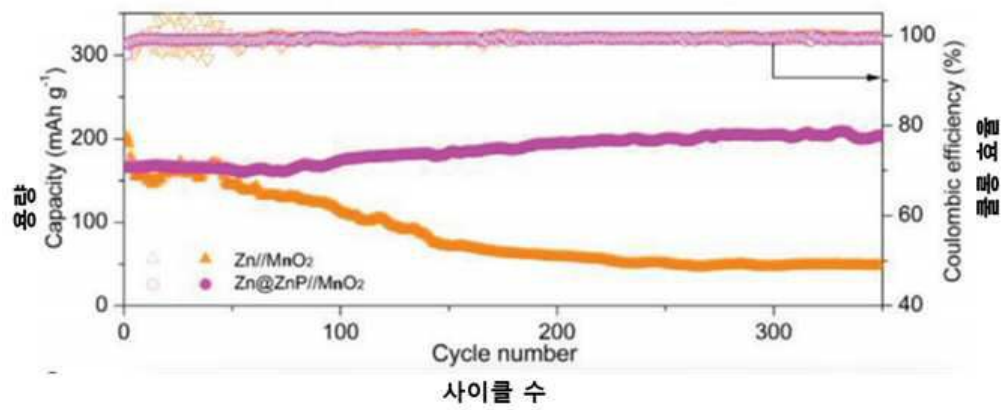
도면15b



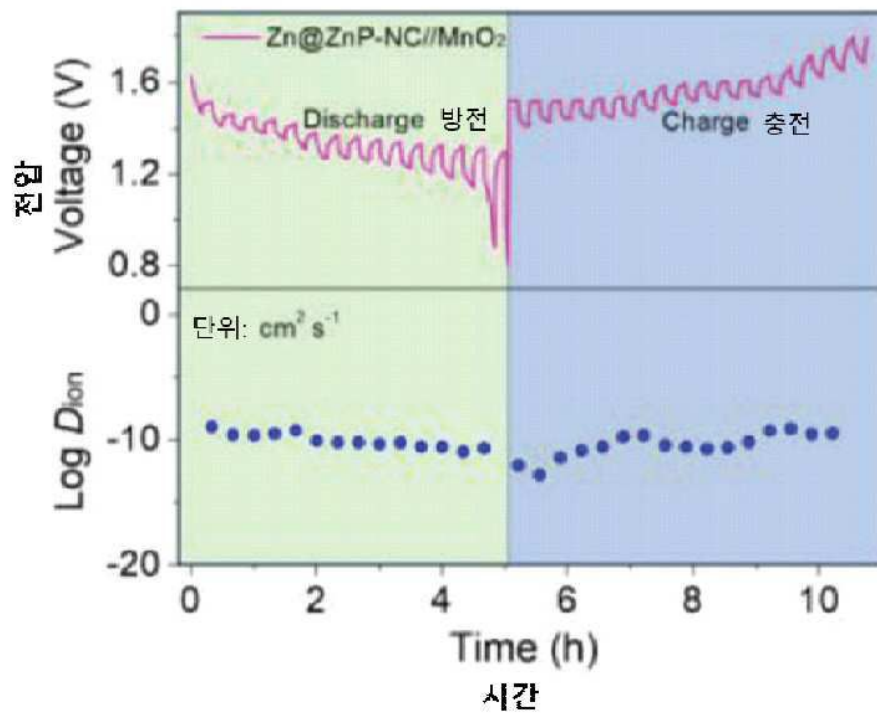
도면15c



도면15d



도면15e



도면16a



도면16b

