

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)特許出願公表番号

**特表2022-547067
(P2022-547067A)**

(43)公表日 令和4年11月10日(2022.11.10)

(51)Int.Cl.	F I	テマコード(参考)
H01M 4/48	(2010.01)	H01M 4/48
H01M 4/38	(2006.01)	H01M 4/38
H01M 4/58	(2010.01)	H01M 4/58
H01M 4/52	(2010.01)	H01M 4/52
H01M 4/24	(2006.01)	H01M 4/24

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 216 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-514629(P2022-514629)	(71)出願人 505477235 ジョージア テック リサーチ コーポレーション アメリカ合衆国 ジョージア州 30318, アトランタ, エヌ, ダブリュー., ダルニー ストリート 926
(86)(22)出願日	令和2年9月3日(2020.9.3)	(74)代理人 100107766 弁理士 伊東 忠重
(85)翻訳文提出日	令和4年5月2日(2022.5.2)	(74)代理人 100070150 弁理士 伊東 忠彦
(86)国際出願番号	PCT/US2020/049142	(74)代理人 100135079 弁理士 宮崎 修
(87)国際公開番号	W02021/080694	
(87)国際公開日	令和3年4月29日(2021.4.29)	
(31)優先権主張番号	62/895,455	
(32)優先日	令和1年9月3日(2019.9.3)	
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高深度充電式電池システムおよび方法

(57)【要約】

【要約】

コア／シェルナノスケール構造が、可溶性中間体または絶縁性放電生成物を含む従来の電池材料の固有の制限を克服する高深度充電式アノードを提供する、高深度充電式電池システムと方法。高深度充電式電池システムと方法は、不動態化及び溶解のジレンマを同時に克服する。Znアノードにイオンふるい分け概念を適用して、より大きな亜鉛酸イオンを閉じ込め、より小さな水酸化物イオンの浸透を可能にし、ZnO溶解と電極形状変化を制限／防止することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コア材料を含むアノードコア要素であって、前記コア材料は、コア材料不動態化界面サイズ、コア材料固有溶解速度、およびコア材料水素発生反応（H E R）速度を有する、アノードコア要素と、

前記アノードコア要素の外表面上における共形シェルコーティングであって、前記共形シェルコーティングはコア／シェル構造を形成する、共形シェルコーティングとを含む電極であって、

前記アノードコア要素は、前記コア材料不動態化界面サイズよりも小さい特徴サイズを含み、

前記コア／シェル構造からの前記コア材料の溶解速度は、前記コア材料固有溶解速度よりも小さく、

前記シェルのH E R速度は、前記コア材料H E R速度よりも小さい、電極。

【請求項 2】

前記電極は高深度充電式である、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記電極は50%よりも大きい放電深度（D O D）を有する、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 4】

前記コア材料は、金属、金属酸化物、金属硫化物、およびそれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 5】

前記コア材料は、Zn、Li、Na、Mg、Ca、ZnO、Li₂O、Na₂O、MgO、CaO、ZnS、Li₂S、Na₂S、MgS、CaS、およびそれらの組み合わせを含むグループから選択される、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 6】

前記共形シェルコーティングはサーメットを含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 7】

前記共形シェルコーティングは炭素を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 8】

前記コア／シェル構造は、前記コア材料の比放電容量の理論的限界値の少なくとも70%の比放電容量を有する、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 9】

前記電極は約93.5%よりも大きいクーロン効率を有する、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 10】

前記アノードの前記コア／シェル構造は、前記共形シェルコーティングの層の析出技術によって析出サイクルシリーズにわたり形成され、

前記析出サイクルシリーズの前の前記アノードコア要素の形態は、前記析出サイクルシリーズの後の前記コア／シェル構造の形態と実質的に同じである、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 11】

前記アノードの前記コア／シェル構造は、前記共形シェルコーティングの層の原子層析出（A L D）技術によってA L Dサイクルシリーズにわたり形成され、

前記A L Dサイクルシリーズの前の前記アノードコア要素の形態は、前記A L Dサイクルシリーズの後の前記コア／シェル構造の形態と実質的に同じである、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 12】

前記アノードコア要素はナノロッド構造であり、

前記コア材料はZnOを含み、

前記共形シェルコーティングはTiN_xO_yを含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 13】

前記特徴サイズは前記ナノロッド構造の直径であり、

10

20

30

40

50

前記直径は約 $2 \mu m$ 未満である、請求項 1 2 に記載の電極。

【請求項 1 4】

前記直径は約 $500 nm$ 未満である、請求項 1 3 に記載の電極。

【請求項 1 5】

前記共形シェルコーティングは $10 nm$ 未満の厚さを有する、請求項 1 2 に記載の電極。

【請求項 1 6】

前記共形シェルコーティングは約 $6 nm$ の厚さを有する、請求項 1 5 に記載の電極。

【請求項 1 7】

前記コア／シェル構造は $500 mA h/g$ よりも大きい比放電容量を有する、請求項 1 2 に記載の電極。 10

【請求項 1 8】

前記アノードコア要素はナノ粒子であり、

前記コア材料は ZnO を含み、

前記共形シェルコーティングは炭素を含む、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 1 9】

前記共形シェルコーティングは、非晶質、微小多孔質、および導電性の炭素を含む、請求項 1 8 に記載の電極。

【請求項 2 0】

前記コア／シェル構造の集合体は $Zn - pom$ e 微小球（ザクロ様ナノ多孔質炭素コーティング ZnO クラスタ）を形成する、請求項 1 9 に記載の電極。 20

【請求項 2 1】

前記 $Zn - pom$ e 微小球の各々は約 $6 \mu m$ の直径を有する、請求項 2 0 に記載の電極。

【請求項 2 2】

前記 $Zn - pom$ e 微小球の各々は約 10^5 個のオーダーのコア／シェル構造を含む、請求項 2 0 に記載の電極。

【請求項 2 3】

前記特徴サイズは前記ナノ粒子の直径であり、

前記直径は約 $2 \mu m$ 未満である、請求項 1 8 に記載の電極。

【請求項 2 4】

前記直径は約 $100 nm$ 未満である、請求項 2 3 に記載の電極。 30

【請求項 2 5】

前記共形シェルコーティングは約 $15 nm$ 未満の厚さを有する、請求項 1 8 に記載の電極。 。

【請求項 2 6】

前記共形シェルコーティングは約 $10 nm$ の厚さを有する、請求項 1 8 に記載の電極。

【請求項 2 7】

前記 $Zn - pom$ e 微小球は $400 mA h/g$ よりも大きい比放電容量を有する、請求項 2 0 に記載の電極。

【請求項 2 8】

前記アノードコア要素はナノ粒子であり、

前記コア材料は ZnO を含み、

前記共形シェルコーティングは炭素を含む、請求項 1 に記載の電極。 40

【請求項 2 9】

前記共形シェルコーティングはイオンふるい分け炭素シェルを含む、請求項 2 8 に記載の電極。

【請求項 3 0】

前記特徴サイズは前記ナノ粒子の直径であり、

前記直径は $2 \mu m$ 未満である、請求項 2 8 に記載の電極。

【請求項 3 1】

前記直径は約 $100 nm$ 未満である、請求項 3 0 記載の電極。 50

【請求項 3 2】

前記共形シェルコーティングは30nm未満の厚さを有する、請求項28に記載の電極。

【請求項 3 3】

前記共形シェルコーティングは約20nmの厚さを有する、請求項28に記載の電極。

【請求項 3 4】

Ti_xN_yO_zのシェル層でコーティングされたZnOコアを含むアノードコア／シェル構造と、

水性電解液と、

カソードと

を含む、充電式電池システム。

10

【請求項 3 5】

前記充電式電池システムは高深度充電式である、請求項34に記載の充電式電池システム。

【請求項 3 6】

前記充電式電池システムは50%よりも大きい放電深度（DOD）を有する、請求項34に記載の充電式電池システム。

【請求項 3 7】

前記コア／シェル構造の各々は、電気経路として機能し、電気化学的に活性であり、前記アノードコア／シェル構造からのZnの溶解速度はZnO固有溶解速度よりも小さい、請求項34に記載の充電式電池システム。

20

【請求項 3 8】

前記アノードコア／シェル構造はナノロッド構造を含む、請求項34に記載の充電式電池システム。

【請求項 3 9】

前記カソードはNi(OH)₂を含む、請求項34に記載の充電式電池システム。

【請求項 4 0】

前記アノードコア／シェル構造は、前記Ti_xN_yO_zの前記コアにおける原子層析出（ALD）技術によって、ALDサイクルシリーズにわたり形成され、

前記ALDサイクルシリーズの前の前記コアの形態は、前記ALDサイクルシリーズの後のコア／シェル構造の形態と実質的に同じである、請求項34に記載の充電式電池システム。

30

【請求項 4 1】

前記ALDサイクルシリーズは少なくとも100サイクルを含む、請求項40に記載の充電式電池システム。

【請求項 4 2】

前記電池の電気化学的サイクルシリーズにわたって、前記電気化学的サイクルシリーズの後の前記コア／シェル構造の形態は、前記電気化学的サイクルシリーズの前の前記コア／シェル構造の形態と実質的に同じである、請求項34に記載の充電式電池システム。

【請求項 4 3】

前記アノードコア／シェル構造の質量負荷は約1.7mg/cm²よりも大きい、請求項34に記載の充電式電池システム。

40

【請求項 4 4】

前記コアはコア比放電容量を有し、

前記コア／シェル構造はコア／シェル比放電容量を有し、

前記電池が、前記コア比放電容量が50%に減衰するまでのサイクル数として定義されるコア電気化学サイクルシリーズを有する場合、コア／シェル比放電容量が50%に減衰するまでのサイクル数として定義されるコア／シェル電気化学サイクルシリーズは、前記コア電気化学サイクルシリーズよりも少なくとも150%長い、請求項34に記載の充電式電池システム。

【請求項 4 5】

50

炭素のシェル層でコーティングされた個々のZnOナノ粒子のザクロ状集合体を各々含むアノードZn-pome微小球と、
水性電解液と、
カソードと
を含む充電式電池システム。

【請求項46】

前記充電式電池システムは高深度充電式である、請求項45に記載の充電式電池システム。
。

【請求項47】

前記Zn-pome微小球は、前記炭素のシェル層および前記Zn-pome微小球のミクロ構造の両方に起因するイオンふるい分け能力を有するように構成され、
前記Zn-pome微小球からのZnの溶解速度はZnO固有溶解速度よりも小さい。請求項45に記載の充電式電池システム。

10

【請求項48】

前記カソードはNi(OH)₂を含む、請求項45に記載の充電式電池システム。

【請求項49】

前記Zn-pome微小球はボトムアップマイクロエマルジョン手法によって形成される、請求項45に記載の充電式電池システム。

20

【請求項50】

炭素のシェル層でコーティングされたZnOコアを含むアノードコア／シェルナノ粒子と
、
水性電解液と、
カソードと
を含む充電式電池システム。

20

【請求項51】

前記充電式電池システムは高深度充電式である、請求項50に記載の充電式電池システム。
。

30

【請求項52】

前記共形シェルコーティングはイオンふるい分け炭素シェルを含む、請求項50に記載の充電式電池システム。

【請求項53】

前記コア／シェルナノ粒子は約2μm未満の直径を有する、請求項50に記載の充電式電池システム。

30

【請求項54】

前記コア／シェルナノ粒子は約100nm未満の直径を有する、請求項50に記載の充電式電池システム。

40

【請求項55】

前記共形シェルコーティングは約30nm未満の厚さを有する、請求項52に記載の充電式電池システム。

【請求項56】

前記共形シェルコーティングは約20nmの厚さを有する、請求項52に記載の充電式電池システム。

40

【請求項57】

前記カソードはNi(OH)₂を含む、請求項50に記載の充電式電池システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2019年9月3日付けて出願された米国特許仮出願第62/895,455号の利益を主張し、その全内容および実質は、以下に完全に記載されているかのように、参照により本明細書に組み込まれる。

50

【0002】

本開示の種々の例示的な実施形態は、一般に、エネルギーを運ぶプロセス、方法、およびシステムに関する。それは、特に、高深度充電式電池システムおよび方法に関する。

【背景技術】**【0003】**

化石燃料のゆっくりとした再生と気候変動、大気汚染、水質汚濁などの環境問題のために、代替エネルギー運搬体が求められている。実際、化石燃料資源の枯渇は着実にエネルギー需要を増大させていている。

【0004】

低コストで、信頼性があり、環境に優しい持続可能な電気化学エネルギー貯蔵（EES）システムが求められている。近年のEESに関する広範な研究は、ポータブルデバイス、電気自動車（EV）およびグリッドスケールのエネルギー貯蔵システムへの応用のための技術の出現を促した。10

【0005】

電池が太陽や風力からクリーンな電気を運ぶ際には、電池は現在のエネルギー問題や環境問題を緩和することが期待されている。多種多様な電気化学セル、すなわち、「電池」が知られており、一般に、それらは電気化学的酸化還元反応によって化学エネルギーを電気エネルギーに変換するデバイスである。

【0006】

電池は、一般に、3つの構成要素、すなわち、電池の放電中（換言すると、電力を供給している間）に酸化される（電子を譲る）材料を含むアノード、電池の放電中に還元される（電子を受け入れる）材料を含むカソード、およびカソードとアノードとの間でイオンの移動を提供する電解液を備えていると説明することができる。放電中、アノードは電池の負極であり、カソードは正極である。20

【0007】

また、電池は、一般に、電気化学反応が本質的に不可逆であり、電池が放電されると使用不能となる「一次」電池と、電気化学反応が、少なくとも部分的には、可逆的であり、電池が「再充電」され、2回以上使用され得る「二次」電池に分類することができる。二次電池は、その利便性（特に電池交換が困難であり得る用途）、コスト削減（交換の必要性の低減）、および環境面での利益（電池廃棄時の廃棄物の低減）の観点から、多くの用途でますます使用されるようになってきている。30

【0008】

フアラデーエネルギー貯蔵メカニズムを利用する二次電池はEES技術の中で最も顕著なシステムである。疑う余地なく、リチウムイオン電池（LIB）は、高エネルギー密度、軽量、および低自己放電率のために、携帯デバイスやEVの分野で大きな成功を収めてきた。これらの理由から、LIBは依然として大きな注目を集めている。

【0009】

しかしながら、LIBは、安全性（可燃性有機電解液の使用）、エネルギー密度、寿命、並びにLiおよびCo金属などの材料の入手可能性に関する懸念に関連する課題に引き続き直面している。特に、電池の安全性は、電気自動車用途においてますます重要な関心事となっている。これらの問題は、EVの普及とグリッドエネルギー貯蔵の開発を深刻に制限する。40

【0010】

これらの制限に対する1つのアプローチは、可燃性有機溶媒の代替としてのフッ素化有機電解液および固体電解液の研究を含む。超安全な電池への別のアプローチは、水性電解液に適合する電池の化学的性質を開発することである。水性電解液を使用する電池では、安全性、イオン伝導性、および費用対効果が向上する。しかし、水性電池の成功の主な障害には、その狭い安定電圧ウィンドウ、および水の電気分解で発生する水素および酸素ガスの放出が含まれる。

【0011】1020304050

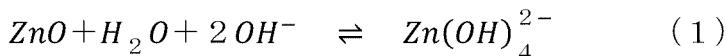
中性電解液とアルカリ性電解液は、亜鉛アノードにとって水性電解液の2つの主要なクラスである。「塩中水」電解液や溶融水和物電解液のような中性電解液中の充電式亜鉛アノードが研究されてきた。それにもかかわらず、アルカリ性電解液中で亜鉛アノードを高深度でサイクルさせることは、亜鉛種の化学的および物理的形態の劇的な変化およびサイクル中の重大な水素発生副反応のために、困難なままである。これらの困難にもかかわらず、アルカリ性電解液中の高く充電式亜鉛アノードが、充電式Zn - 空気電池の開発を推進することを可能にすることが重要である。というのも、空気カソードにとって、中性電解液よりもアルカリ性電解液の方が動力学的に有利であるからである。

【0012】

Zn - 空気電池に対して非アルカリ性電解液が調べられてきたが、空気カソードにおけるそれらの酸素還元反応(ORR)や酸素発生反応(OER)速度は遅い。アルカリ性電解液では、2つの連続した亜鉛転化反応(錯体化(下記式(1))およびアノード(下記式(2)))がある。この固体 - 溶質 - 固体メカニズムは、本質的に亜鉛アノードの不動態化および溶解の問題を引き起こす。

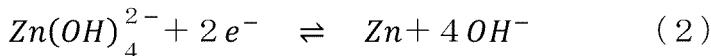
【0013】

【化1】



【0014】

【化2】



【0015】

これらの問題は、(i) 絶縁性放電生成物ZnOが亜鉛アノードの表面を不動態化し、亜鉛アノードが金属亜鉛にさらに放電または再充電するのを防ぐこと、並びに(ii) 亜鉛酸塩中間体Zn(OH)₄²⁻がアルカリ性電解液に可溶であることにより、活性材料の損失、電極上のランダムなZnO析出、およびサイクルにわたる電極の形態変化が生じることによる。

【0016】

さらに、水素発生反応(HER)(下記式(3))は亜鉛アノード上における副反応である。pH14のアルカリ性電解液では、Zn/ZnO標準還元電位(-1.26V対標準水素電極(SHE))はHERの電位(-0.83V対SHE)より低い。従って、HERは、充電中に熱力学的に好まれ、低クーロン効率、電解液乾燥、気泡蓄積、最終的にはセル故障の原因となる。

【0017】

【化3】



【0018】

ここでは、亜鉛アノードの容量損失に対するHERの影響を同定するために、電池 - ガスクロマトグラフィー(GC)定量分析法を使用する。カソードおよび全体の反応は、それぞれ以下の通りである。

【0019】

10

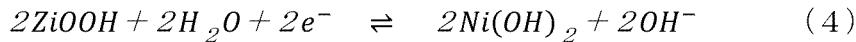
20

30

40

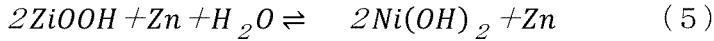
50

【化4】



【0020】

【化5】



10

【0021】

Znアノードを考慮すると、HER抑制Znアノードは高いクーロン効率（放電容量／充電容量）を有するはずである。従って、超安全、高エネルギー、低成本のEESデバイスの必要性が、新たなエネルギー貯蔵技術の探求を促してきた。

【0022】

水の安定性ウィンドウ内では、亜鉛は水に対して安定な最も活性の高い金属であるため、魅力的なアノード材料である。充電式Zn系水性電池は、その820ミリアンペア時／グラム（mA・h/g；以下「mA h/g」または同様の単位）という高重量容量（比容量）、5854ミリアンペア時／立方センチメートル（mA・h/cm³；以下「mA h/cm³」、「mA h/mL」または同様の単位）という高体積容量、コスト効率、並びに空気および水溶液中での高い化学的安定性のために、大規模なエネルギー貯蔵システムにおいて非常に大きなポテンシャルを有している。従って、アノードとして、Znは、Li（2062 mA h/cm³）と比較して、約3倍の体積容量を有する。可燃性有機電解液の必要性なしに、水性Zn系電池は、いかなる破局的事象を管理するためにリチウム系電池が必要とする熱管理、高性能電子制御、および構造的保護を含む、比較的複雑なサブシステムを必要としない。

20

【0023】

水性電解液を使用することにより、亜鉛系電池は、より安全であるばかりでなく、乾燥室よりむしろ外気中で製造することができ、また、運転中の湿気および空気に対する耐性がより高い。2個の価電子と高い密度を有する亜鉛金属は、リチウム金属の3倍の体積容量がある。種々の亜鉛系電池の中で、Zn-空気電池は、4400 Wh/L（W・h/L、以下「Wh/L」または同様の単位）という理論体積エネルギー密度（エネルギー密度）を有し、それは従来のLiイオン電池（1400 Wh/L）の3倍より高く、Li-S電池（5200 Wh/L）に迫る。一次Zn-空気電池は、すでに、非常に高いエネルギー密度と安全性を必要とする補聴器用の電池として一般的に好まれてきた。最後に、亜鉛は、豊富で、低成本で、環境に優しいため、大規模な用途に適している。

30

【0024】

インターラーションおよび脱インターラーションを受けるLIBグラファイト・ホスト・アノードとは対照的に、亜鉛アノードは、水性電解液中の充電／放電プロセスの間に溶解／析出、錯体形成、および還元／酸化反復プロセスを受ける。亜鉛アノードの全体的な反応は以下のとおりである。

40

【0025】

この溶解／析出サイクルの結果、大規模用途の次世代電池におけるZnの実用化を妨げてきた長年の制約は、とりわけ、樹状突起成長、形状変化、および不動態化によるその低い再充電性能である。

【0026】

固体-溶質-固体メカニズム、放電生成物（ZnO）の絶縁性、および水安定性ウィンドウの結果としての水性電池用充電式Znアノードに対する主な課題は、（1）ZnO（可溶性および絶縁性放電生成物）が未反応Znの表面を不動態化し、活性材料の低利用およ

50

び乏しい再充電性能をもたらすこと、(2) ZnOの溶解がランダムな位置でZn堆積を生じさせ、それが連続サイクルの後に電極形態変化および樹状突起成長をもたらし、希薄電解液構成では、Zn樹状突起はセパレータを貫通して電池を短絡させることができること、および(3) Znアノード上でのH₂発生はクーロン効率を損ない、特に、(飽和ZnOを有するよく用いられるビーカセルよりむしろ)電解液の量が限られた密封セルでは、H₂の発生が、電解液を乾燥させ、また電池の内圧を高め、気泡が、イオン経路を遮断し、クーロン効率の低下(約60%)、さらには突然の電池故障にさえ至ること、である。

【0027】

Zn(OH)₄²⁻イオンおよび/またはZn²⁺イオンが、エネルギー的に好ましい結晶学的方向に沿ってより速く成長して、不均一に析出するとき、Zn樹状突起が充電プロセス中に形成されて(すなわち、Zn金属の電析)、内部短絡に至る。さらに、充電プロセス中のZn電極材料の不均一な再分布と相まった亜鉛酸イオンの不完全な還元は、多くの充電/放電サイクルにわたって特定の領域での電極の高密度化をもたらし、使用可能な容量の損失を引き起こす。

10

【0028】

Zn電極の樹状突起形成と形状変化の他に、バルク亜鉛アノード上の不動態化層は、活性Znが比較的絶縁性の高いZnOに変換され、Zn電極の内部抵抗を増加させるため、サイクル寿命を短くする。この不動態化は、Zn表面上の絶縁性ZnO膜が放電生成物および/または水酸化物イオンの移動を阻止し、充電/放電サイクルのエネルギー効率の顕著な損失を引き起こすので、放電プロセスを阻害する。アルカリ性電解液中のZnアノードの不動態化メカニズムが研究されてきたが、この問題を解決するための有効な方法はまだ提案されていない。

20

【0029】

過去には、不動態化、溶解、およびHERの課題のうち一つ又は二つを克服する試みがなされてきた。例えば、最近、Zn電極の設計を変更することにより、Zn電極の樹状突起形成と形状変化を緩和する試みがなされてきた。一つの試みでは、Zn系電池の再充電性能を改善するために、3D-亜鉛スポンジアノードが調製された。この設計で亜鉛電池の性能は改善されたが、次の問題、すなわち、(1)特に、高い放電深度(DOD)では、3D-亜鉛アノードに不動態化が依然として存在するという問題、(2)より大きい電極-電解液接触面積は亜鉛の溶解を加速し、形状変化と容量減少をもたらすという問題、および(3)亜鉛スポンジの多孔性と低い放電深度のため、体積容量が減少するという問題、が残っている。

30

【0030】

別の研究では、炭素でコーティングされたZnアノードが、防食性能を改善するために利用された。しかし、これらの研究のほとんどは溶解の問題と不動態化の問題を同時に克服することはできなかった。これらの研究では、ナノスケールの炭素でコーティングされた酸化亜鉛粒子が充電式亜鉛セルにおけるアノード材料として使用されたが、溶解の問題を緩和するための改善の余地がかなりある。ミクロンサイズのZnOの球から成るアノードが、電極のタップ密度を増加させた複雑な共沈法またはボールミリング法によって合成されたが、不動態化の問題はいまだに解決されないままである。

40

【0031】

また、ZnSO₄-MSO₄(M=Mn、Co)、Zn(CF₃SO₃)₂-Mn(CF₃SO₃)₂およびZn(TFSI)₂-LiTFSI(ここで高価なTFSI塩をより低コストの塩に置き換えるべきではあるが)などのマイルドな電解液を使用したいくつかの亜鉛電池システムが、亜鉛樹状突起成長を効果的に緩和するために開発された。それにもかかわらず、アルカリ性電解液中の亜鉛アノードの可逆性は、高い比エネルギー密度(5200Wh/kg)を有するいくつかの高深度充電式Zn-空気電池を利用する際の大きな関心事である。

50

【0032】

電池テストプロトコルに関して、Znアノードの性能に関する以前の結果のほとんどは、閉じたセル（円筒形セルまたはコインセル）よりむしろビーカセルを用いて得られた。これらのビーカセルでは、豊富な電解液が、電池の全体的な比容量を有意に低下させた。また、これらのビーカセルではZnOで飽和した電解液が使用されていたので、電解液中のZnOのアウトソーシングにより亜鉛酸塩が必然的に減少するため、活性材料の寄与を帰属し、電池の性能を計算することは困難である。これらのセルの性能は、妥当な電解液含有量が高体積容量および高重量容量の極めて重要な要素である実用的な商業用電池における実際の条件を反映することはできない。

【0033】

これらの問題のある従来の電池テストプロトコルは、いくつかの問題、すなわち、(1) 電解液の量が電極材料の量を約1000倍超え、それは全体のエネルギー密度を低下させ、電解液副反応の問題を覆い隠すという問題、(2) 開かれたセル構成はガス発生とセル膨張の問題を覆い隠すという問題、(3) サイクル寿命を延ばすために電解液は通常ZnOで飽和されているが、電解液に溶解したZnOからの容量は使用した活性物質の250倍であり（例えば、電解液を10mLと仮定すると誘導結合プラズマで測定したZnOの溶解度は約0.256mol/L）、比容量を計算する際には溶解したZnOの質量はカウントされておらず、活性材料の真の性能は評価されなかったという問題、および(4) Znの利用は通常低く（<約50%）、それはサイクル寿命を延ばすが、全体のエネルギー密度を低下させるという問題、を提起する。

【0034】

前述のように、Li-Sセルと比較したZn-空気セルの利点は、ZnがLiよりもはるかに経済的であり、可燃性の有機液体が存在しないために電池がより安全であることであり、それはZn系電池を電気自動車および大規模エネルギー貯蔵にとっての魅力的な候補とする。ZnOがZn表面を不動態化するという懸念を排除する中性または弱酸性条件での充電式Znアノード材料に関する最近の進歩がある。

【0035】

Zn系水性電池が最先端のLIBよりも高い比エネルギーを有するためには、しかしながら、酸素カソードが使用されなければならず、それは、アルカリ性電解液（例えば、KOH）に好都合であり、ORRおよびOERを促進する。発展中の効率的なORRおよびOER電極触媒は、Zn-空気電池の分極を低下させ、ラウンドトリップエネルギー効率を改善することはできたが、それらの可逆性は、主に、はるかに注目されていないZnアノードによって制限される。

【0036】

以上のことから、電池技術の向上が必要とされていることは明らかである。電池は、アノード、カソード、および電解液の3つの主構成要素のそれぞれを取りまとめる特定の材料によって特徴づけることができる。これらの構成要素の選択は、特定の用途に最適化することができる特定の電圧および放電特性を有する電池を生み出すことができる。

【0037】

弱酸性電解液中のZnアノードの安定したサイクルが実証されたが、酸素カソードはアルカリ性電解液中で最小の過電位を有するので、アルカリ性電解液は亜鉛-空気電池にとって理想的である。しかしながら、希薄アルカリ性電解液（電解液対電極の質量比が100:1未満）中の高深度充電式の（DODが50%を超える）Znアノードは、多重な課題のために未だに存在しない。

【0038】

利益を増大させるため特に豊かな道は、アノード、カソード、および電解液の選択に関連して不動態化および溶解の問題を制限することによる再充電性能および比容量の改善に関する。Zn対Liが上で議論されたが、種々の化学的性質が、求められている改良を提供し得る。例示的な電極は、コア材料を備えるアノードコア要素を含み、コア材料は不動態化界面サイズおよび固有溶解速度を有し、アノードコア要素の外表面上の共形シェルコーティングはコア/シェル構造を形成し、アノードコア要素はコア材料の不動態化界面サ

10

20

30

40

50

イズよりも小さい形状サイズを含み、コア／シェル構造からのコア材料の溶解速度は固有溶解速度よりも小さい。さらに、シェルは、副反応としての水の水素への還元というHERに対して活性が低い材料で作られるべきである。

【発明の概要】

【0039】

本発明の例示的な実施形態では、コア／シェルのナノスケール構造は、高深度充電式アノードを提供して、可溶性中間体または絶縁性放電生成物を含む他の電池材料の固有の制限を克服することができる。

【0040】

表面積の大きいナノ材料から出発することにより、不動態化層の問題を回避することができた。しかし、溶解の問題はより深刻である。他方、非多孔質コーティングはZnOの溶解を防げたが、亜鉛酸化還元反応が起こるのに必要なOH⁻の輸送をも遮断する。従って、不動態化と溶解というジレンマを同時に解決することが、答えである。

【0041】

特定の例示的な実施形態は、特定の金属、コーティング、厚さを開示しているが、本発明は、孔サイズ、多孔性、および表面電荷の観点からコア材料およびシェル材料を最適化することによりアノードの性能および安定性の種々の改善をもたらす無数のコア材料／コーティングを包含する。制御されたイオンふるい分け特性およびHER抑制特性を有する多くの材料が、本明細書において熟考される。設計の原理は、大規模生産のために、出発材料の他の形態（例えば、粒子）に適用することができる。機械論的な理解と設計の原理は、多くのタイプの充電式高エネルギー水性電池をカバーする。

【0042】

イオンと分子を選択的な膜を用いてサイズごとに分離するという概念が知られている。グラフェン、グラフェンオキシド、ポリマー、および金属炭化物膜のような、制御可能な孔サイズおよび透過性を有する種々の材料は、種々の用途においてイオンふるい分け能力を有することが実証されている。より大きな亜鉛酸イオンを閉じ込め、より小さな水酸化物イオンを透過させるために、Znアノードにイオンふるい分け概念を適用することで、ZnOの溶解と電極形状の変化を制限／防止することができる。

【0043】

本発明の例示的な実施形態では、電極は、亜鉛のコア材料を含むアノードコア素子を含み、コア材料は、約2μmのコア材料不動態化界面サイズ、コア材料固有溶解速度、およびコア材料水素発生反応（HER）速度を有する。

【0044】

電極は、さらに、アノードコア素子の外表面上にTiO₂の共形シェルコーティングを含み、従ってZnO@TiO₂コア／シェル構造を形成する。電極は、水素発生反応を抑制するイオンふるい分けコーティングで密封されたサブミクロンの亜鉛アノードとができる。ZnOナノロッドはTiO₂でコーティングされ、不動態化、溶解、および水素発生の問題を同時に克服する。電極は、希薄電解液において100%の放電深度でサイクルした場合に、約616mA h/gの高い放電容量と約93.5%のクーロン効率を有する優れた可逆的高深度サイクル性能を達成する。また、ビーカセルでは約350回の高深度なサイクルも可能である。

【0045】

例示的な実施形態では、電極は、さらに、アノードコア素子の外表面上にTiN_xO_yの共形シェルコーティングを含み、従ってZnO@TiN_xO_yコア／シェル構造を形成する。アノードコア素子は、ナノスケールであり、亜鉛不動態化界面サイズより小さい特徴サイズを含む。アノードコア素子は、約2μm未満、より好ましくは約500nm未満の直径を有するナノロッドであり得る。

【0046】

比較的薄い（約10nm未満の厚さを有する）共形TiN_xO_yコーティングがアルカリ性電解液中のZn溶解を緩和するので、コア／シェル構造からの亜鉛の溶解速度は、Zn

10

20

30

40

50

固有溶解速度よりも小さい。

【0047】

$ZnO@TiN_xO_y$ コア／シェルナノロッド構造は、高深度充電式 Zn アノードを提供する。 ZnO の小さい直径は、不動態化を完全に防止し、活性材料をほぼ完全に利用することを可能にする一方で、比較的薄く共形の TiN_xO_y コーティングは、 Zn 溶解を緩和するだけでなく、ナノ構造の形態を力学的に維持もし、ナノロッドに電子を送達もする。その結果、 $ZnO@TiN_xO_y$ コア／シェルナノロッドアノードは、バルク Zn 箔アノードおよびコーティングされていない ZnO ナノロッドアノードと比較して優れた比容量およびサイクル寿命を達成する。

10

【0048】

$ZnO@TiN_xO_y$ コア／シェルナノロッドアノードの放電容量は、コーティングされていない ZnO ナノロッドアノードの放電容量の約2倍である。驚くべきことに、 $ZnO@TiN_xO_y$ ナノロッドアノードは、約508 mA h/gという比放電容量を達成し、それは、従来の亜鉛アノードの比放電容量よりもはるかに高いことが分かった。さらに、ビーカセル内で約640回を超えて（64日間より長きにわたって）高深度にサイクルを行うことができ、開始一停止条件下でサイクルした場合に優れた長期間の電気化学的性能（約7500サイクルより多い）を提供することができる。

20

【0049】

本発明の別の例示的な実施形態では、電極は、亜鉛のコア材料を含むアノードコア一次要素を含み、コア材料は、約2 μmのコア材料不動態化界面サイズ、コア材料固有溶解速度、およびコア材料HER速度を有する。

20

【0050】

電極は、アノードコア一次要素の外表面上に炭素の共形シェルコーティングをさらに含み、従って $ZnO@C$ コア／シェル構造を形成する。アノードコア一次要素は、ナノスケールであり、亜鉛不動態化界面サイズよりも小さい特徴サイズを含む。アノードコア一次要素は、約2 μm未満の直径を有する粒子であり得、より好ましくは、約100 nm未満の直径を有するナノ粒子（ナノ粒子）である。

【0051】

比較的薄い（約15 nm未満の厚さを有する）共形非晶質、微小多孔質及び導電性の炭素コーティングがアルカリ性電解液中の亜鉛溶解を緩和するので、コア／シェル構造からの亜鉛の溶解速度は、 Zn 固有溶解速度よりも小さい。

30

【0052】

これらのコア／シェル構造の集合体（二次クラスタ）は、 $Zn-pome$ 微小球（ザクロ様ナノ多孔質炭素コーティング ZnO クラスタ）を形成する。各二次クラスタ/ $Zn-pome$ 微小球は、サイズが約6 mmであり得、サイクル中の亜鉛酸塩中間体種の溶解を遅らせる非晶質、微小多孔質及び導電性の炭素シェルによって個々にカプセル化された約10⁵個のオーダーの ZnO ナノ粒子を含む。シェルは電極-電解液接触面積を減少させることにより亜鉛溶解をさらに抑制する。

40

【0053】

ナノスケールのザクロ構造化 Zn アノードは、ボトムアップマイクロエマルション手法によって製作することができる。開示されているように、 $Zn-pome$ において、一次 ZnO ナノ粒子は、集合して二次クラスタとなり、その後、導電性の微小多孔質炭素骨格によって個々にカプセル化される。 ZnO ナノ粒子の小さなサイズは、不動態化の問題を克服する一方で、二次構造およびイオンふるい分け炭素シェルは溶解問題を軽減する。

【0054】

誘導結合プラズマ（ICP）分析は、 $Zn-pome$ アノードからの Zn 溶解が効果的に抑制され、アルカリ性水性電解液中において従来の ZnO アノードと比較してかなり長いサイクル寿命をもたらすことを確認する。 $Zn-pome$ アノードは、長時間停止した後もその容量を維持する。この性能は、限られた量の電解液、密封されたコインセル、および約100%のDODという過酷ではあるが実用的な条件下で達成される。

50

【0055】

本発明の別の例示的な実施形態では、電極は、亜鉛のコア材料を含むアノードコア一次要素を含み、コア材料は、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ のコア材料不動態化界面サイズ、コア材料固有溶解速度、およびコア材料HER速度を有する。

【0056】

電極は、アノードコア素子の外表面上にイオンふるい分け炭素の共形シェルコーティングをさらに含み、従って $ZnO@C$ コア／シェル構造を形成する。アノードコア一次要素は、亜鉛不動態化界面サイズよりも小さい特徴サイズを含むように、ナノスケールである。アノードコア一次元素は、約 $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満の直径を有する粒子であり得、より好ましくは、約 100 nm 未満の直径を有するナノ粒子（ナノ粒子）である。

10

【0057】

比較的薄い（約 30 nm 以下の厚さを有する）共形イオンふるい分け炭素コーティングがアルカリ性電解液中の亜鉛溶解を緩和するので、コア／シェル構造からの亜鉛の溶解速度は、 Zn 固有溶解速度よりも小さい。

【0058】

イオンふるい分け炭素ナノシェルでコーティングされた ZnO ナノ粒子アノードは、制御可能なシェル厚さでスケーラブルな方法で合成することができる。ナノサイズ ZnO は不動態化を防止し、一方、微小多孔質炭素シェルは Zn 種の溶解を遅らせる。極めて過酷なテスト条件下（閉じたセル、希薄電解液、 ZnO 飽和なし）で、この Zn アノードは Zn 箔およびベア ZnO ナノ粒子と比較して有意に改善された性能を示す。イオンふるい分けナノシェルは、Li-S電池用の硫黄カソードのような他の電極にも有益であり得る。

20

【0059】

本発明の別の例示的な実施形態では、電極は、コア材料を含むアノードコア素子を含み、コア材料は、コア材料不動態化界面サイズ、コア材料固有溶解速度、およびコア材料水素発生反応（HER）速度を有し、アノードコア素子の外表面上の共形シェルコーティングは、コア／シェル構造を形成し、アノードコア素子は、コア材料不動態化界面サイズより小さい特徴サイズを含み、コア／シェル構造からのコア材料の溶解速度は、コア材料固有溶解速度より小さく、シェルのHER速度は、コア材料HER速度より小さい。

【0060】

電極は、高深度充電式であり得る。

30

【0061】

電極のDODは50%を超えることができる。

【0062】

コア材料は、金属、金属酸化物、金属硫化物、およびそれらの組み合わせを含むグループから選択することができる。

【0063】

コア材料は、 Zn 、 Li 、 Na 、 Mg 、 Ca 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 ZnS 、 Li_2S 、 Na_2S 、 MgS 、 CaS 、およびそれらの組み合わせを含むグループから選択することができる。

40

【0064】

共形シェルコーティングはサーメットを含むことができる。共形シェルコーティングは、炭素を含むことができる。

【0065】

コア／シェル構造は、コア材料の比放電容量の理論的限界値の少なくとも70%の比放電容量を有することができる。

【0066】

電極は、約93.5%より大きいクーロン効率を有することができる。

【0067】

アノードコア／シェル構造は、共形シェルコーティングの層の析出技術によって析出サイクルシリーズの経過に伴い形成することができ、析出サイクルシリーズの前のアノードコ

50

ア要素の形態は、析出サイクルシリーズの後のコア／シェル構造の形態と実質的に同じである。

【0068】

アノードコア／シェル構造は、共形シェルコーティングの層の原子層析出（ALD）技術によってALDサイクルシリーズの経過に伴い形成することができ、ALDサイクルシリーズの前のアノードコア要素の形態は、ALDサイクルシリーズの後のコア／シェル構造の形態と実質的に同じである。

【0069】

本発明の別の例示的な実施形態では、アノードコア要素はナロッド構造であり、コア材料は ZnO を含み、共形シェルコーティングは TiN_xO_y を含む。 10

【0070】

ナロッドの直径は、約 $2\mu m$ 未満であり得る。ナロッドの直径は、約 $500nm$ 未満であり得る。

【0071】

共形シェルコーティングは、 $10nm$ 未満の厚さを有することができる。共形シェルコーティングは、約 $6nm$ 未満の厚さを有することができる。

【0072】

本発明の別の例示的な実施形態では、アノードコア要素はナノ粒子であり、コア材料は ZnO を含み、共形シェルコーティングは炭素を含む。 20

【0073】

共形シェルコーティングは、非晶質、微小多孔質及び導電性の炭素を含むことができる。

【0074】

コア／シェル構造の集合体は、 $Zn-pome$ 微小球（ザクロ様ナノ多孔質炭素コーティング ZnO クラスタ）を形成し得る。各 $Zn-pome$ 微小球は、約 $6\mu m$ の直径を有することができる。各 $Zn-pome$ 微小球は、約 10^5 個のオーダーのコア／シェル構造を含むことができる。 30

【0075】

ナノ粒子の直径は、約 $2\mu m$ 未満であり得る。ナノ粒子の直径は、約 $100nm$ 未満であり得る。

【0076】

共形シェルコーティングは、 $15nm$ 未満の厚さを有することができる。共形シェルコーティングは、約 $10nm$ 未満の厚さを有することができる。 30

【0077】

本発明の別の例示的な実施形態では、アノードコア要素はナノ粒子であり、コア材料は ZnO を含み、共形シェルコーティングはイオンふるい分け炭素シェルを含む。

【0078】

本発明の別の例示的な実施形態では、充電式電池システムは、 TiN_xO_y のシェル層でコーティングされた ZnO コア、水性電解液、およびカソードを含むアノードコア／シェル構造を含む。 40

【0079】

本発明の別の例示的な実施形態では、充電式電池システムは、アノード $Zn-pome$ 微小球を含み、その各々は、炭素のシェル層でコーティングされた個々の ZnO ナノ粒子のザクロ状集合体、水性電解液、およびビーカソードを含む。

【0080】

本発明の別の例示的な実施形態では、充電式電池システムは、イオンふるい分け炭素のシェル層でコーティングされた ZnO コア、水性電解液、およびビーカソードを含むアノードコア／シェルナノ粒子を含む。

【0081】

充電式電池システムの各々において、充電式電池システムは、高深度充電式であり得る。

【0082】

10

20

30

40

50

充電式電池システムの各々において、充電式電池システムは、DODが50%を超えることができる。

【0083】

充電式電池システムの各々において、カソードはNi(OH)₂を含むことができる。

【0084】

充電式電池システムの各々において、アノードコア／シェル構造は、析出サイクルシリーズにわたってコア上における共形シェルの析出技術によって形成することができ、析出サイクルシリーズの前のコアの形態は、析出サイクルシリーズの後のコア／シェル構造の形態と実質的に同じであり続けることができる。

【0085】

本開示のこれらおよび他の目的、特徴および利点は、添付の説明、特許請求の範囲および図面と併せて以下の明細書を読むことによって、より明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0086】

添付の図面は、本明細書に組み込まれ、本明細書の一部を構成し、以下に記載するいくつかの態様を図示する。

【0087】

【図1A】アルカリ性電解液中のZnアノードの典型的な問題を例示し、問題を克服することによる高性能Znアノードの設計を示し、亜鉛アノードの不動態化の問題の概略図を含む。

【図1B】アルカリ性電解液中のZnアノードの典型的な問題を例示し、問題を克服することによる高性能Znアノードの設計を示し、亜鉛アノードの溶解の問題の概略図を含む。

【図1C】亜鉛アノードを1サイクル充放電した後に反応器内で発生したH

【図1C】²

【図1C】を測定することによって亜鉛アノードのクーロン効率にHERが及ぼす影響を定量的に同定するために開発された電池GC定量分析法の概略図である。

【図1D】Zn-Ni電池における亜鉛アノード上の充電容量の分布を示す。Znアノードの容量減少は、ほぼ完全にHERによって引き起こされる。従って、HER抑制亜鉛アノードは高いクーロン効率を有するはずである。

【図2A】亜鉛アノードのクーロン効率に対するHERの影響を定量的に同定するために使用される電池GC定量分析法の概略図を提示する。

【図2B】亜鉛アノードのクーロン効率に対するHERの影響を定量的に同定するために使用される電池GC定量分析法の実験セットアップを提示する。ここで、PRRは減圧レギュレータを表し、MFCは質量流制御器を表し、GCはガスクロマトグラフィーを表す。

【図2C】亜鉛アノードのクーロン効率に対するHERの影響を定量的に同定するために使用される電池GC定量分析法の反応器の設計を示す。

【図3A】図1Cおよび2A～2CのZn-Ni電池システムに対する充電中に起こる電極反応のグラフを含む。

【図3B】図1Cおよび2A～2CのZn-Ni電池システムに対する充電中に起こる電極反応の概略図を含む。

【図4】本願発明のHER抑制密封ナロッド(HSSN)亜鉛アノードの設計原理の概略図である。当該アノードは、アルカリ性電解液中において不動態化、溶解、および水素発生の問題を同時に克服するために、HER抑制イオンふるい分けコーティングを有する密封されたサブミクロンサイズのアノードである。

【図5】HSSNアノードの製作を示す。図5Aはカーボン紙の概略図および走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。図5BはZnOナロッドアノードの概略図および走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。図5CはHSSNアノードの概略図および走査型電子顕微鏡(SEM)画像である。

10

20

30

40

50

【図6A】0.5 mg/cm²

【図6A】²

【図6A】~5.5 mg/cm²

【図6A】²

【図6A】の範囲のZnOナノロッドの質量負荷を有するコーティングされていないZnOナノロッドアノードのSEM画像である。

【図6B】0.5 mg/cm²

【図6B】²

【図6B】~5.5 mg/cm²

【図6B】²

【図6B】の範囲のZnOナノロッドの質量負荷を有するコーティングされていないZnOナノロッドアノードのSEM画像である。

【図6C】0.5 mg/cm²

【図6C】²

【図6C】~5.5 mg/cm²

【図6C】²

【図6C】の範囲のZnOナノロッドの質量負荷を有するコーティングされていないZnOナノロッドアノードのSEM画像である。

【図7】図7AはTiO_x

【図7】²

【図7】コーティングプロセスの概略図である。図7BはTiO_x

【図7】²

【図7】コーティングの前のZnOナノロッドのSEM画像である。図7CはTiO_x

【図7】²

【図7】コーティングの後のZnOナノロッドのSEM画像である。図7Dは本発明のHSSNアノードのSEM画像および元素マッピングである。

【図8A】本発明のHSSNアノードから収集された单一のZnO@TiO_x

【図8A】²

【図8A】ナノロッドの特徴である。ZnO@TiO_x

【図8A】²

【図8A】ナノロッドの走査型透過電子顕微鏡(SEM)画像および元素マッピングを含む。

【図8B】本発明のHSSNアノードから収集された单一のZnO@TiO_x

【図8B】²

【図8B】ナノロッドの特徴である。ZnO@TiO_x

【図8B】²

【図8B】ナノロッドのSEM画像および元素マッピングを含む。

【図8C】本発明のHSSNアノードから収集された单一のZnO@TiO_x

【図8C】²

【図8C】ナノロッドの特徴である。ZnO@TiO_x

【図8C】²

【図8C】ナノロッドのSEM画像および元素マッピングを含む。

【図9A】本発明のHSSNアノードから収集された单一のZnO@TiO_x

【図9A】²

【図9A】ナノロッドの特徴である。コア領域およびシェル領域におけるZn元素およびTi元素の空間分布を示す。

【図9B】本発明のHSSNアノードから収集された单一のZnO@TiO_x

【図9B】²

【図9B】ナノロッドの特徴である。コア領域およびシェル領域におけるエネルギー分散X線(EDX)分光を示す。

10

20

30

40

50

【図10】本発明のHSSNアノードから収集された单一のZnO@TiO

【図10】²

【図10】ナノロッドの特徴である。ZnO@TiO

【図10】²

【図10】ナノロッドの透過型電子顕微鏡(TEM)回折画像であり、六方晶系ZnOの回折パターンを示す。Aは[002]方向を表し、Bは[110]方向を表し、Cは[12]方向を表す。

【図11】本発明のHSSNアノードから収集された单一のZnO@TiO

【図11】²

【図11】ナノロッドの特徴である。ZnO@TiO

10

【図11】²

【図11】ナノロッドのTEM画像であり、TiO

【図11】²

【図11】コーティングの厚さ(～30nm)を示す。

【図12A】ZnOをエッチングによって除去した後の本発明のHSSNアノードの様々な大きさのSEM画像である。

【図12B】ZnOをエッチングによって除去した後の本発明のHSSNアノードの様々な大きさのSEM画像である。

【図12C】ZnOをエッチングによって除去した後の本発明のHSSNアノードの様々な大きさのSEM画像である。

【図13】本発明のHSSNアノードおよびコーティングされていないZnOアノードを4MのKOH溶液に浸した後の溶解されたZnの濃度を示すICP結果を提示する。HSSNアノードでは、90%のZnO溶解が抑制され、それはTiO

20

【図13】²

【図13】コーティングが亜鉛酸イオンを効果的にブロックすることを意味する。

【図14A】4MのKOH溶液に浸した後のコーティングされていないZnOアノードの様々な大きさのSEM画像および元素マッピングである。

【図14B】4MのKOH溶液に浸した後のHSSNアノードの様々な大きさのSEM画像および元素マッピングである。HSSNアノードにおけるZnの保持は、TiO

30

【図14B】²

【図14B】コーティングが亜鉛酸イオンを効果的にブロックできるという仮定を支持する。

【図15】充電前後のコーティングされていないZnOアノードおよびHSSNアノードのX線回折(XRD)パターンのグラフである。充電後のHSSNアノードの弱いZnOピークは残留未反応ZnOからのものである。

【図16】コーティングされていないZnOアノードの充電前後のSEM画像である。

【図17】HSSNアノードの充電前後のSEM画像である。

【図18】25μLの電解液での5回の定電流サイクル後のコーティングされていないZnOナノロッドアノードのSEM画像である。アノードを～0.25mA/cm

40

【図18】²

【図18】での2時間の充電と、1.5Vまでの～0.25mA/cm

【図18】²

【図18】での放電とでサイクルさせた。アノード上のZnOナノロッドの質量負荷は～3.3mg/cm

【図18】²

【図18】である。

【図19】25μLの電解液での5回の定電流サイクル後のHSSNアノードのSEM画像である。アノードを～0.25mA/cm

【図19】²

【図19】での2時間の充電と、1.5Vまでの～0.25mA/cm

50

【図19】²

【図19】での放電とでサイクルさせた。アノード上のZnOナノロッドの質量負荷は～3.3 mg/cm²

【図19】²

【図19】である。

【図20】充電後のZnO@TiO_x

【図20】²

【図20】ナノロッドのSTEM画像である。

【図21】充電後のZnO@TiO_x

【図21】²

【図21】ナノロッドのSTEM画像および元素マッピングである。同じアノード試料を、図17および図20～図21で使用した。

【図22】充電後の本発明のHSSNアノードのSEM画像および元素マッピングである。

【図23A】ZnOアノードおよびHSSNアノードのブルナウアー・エメット・テラー(BET)孔幅分布を示すグラフである。TiO_x

【図23A】²

【図23A】コーティング後は、ナノ孔が測定されており、TiO_x

【図23A】²

【図23A】コーティングがナノ多孔質であることを示している。

【図23B】ZnOアノードおよびHSSNアノードの表面積を示すグラフである。TiO_x

【図23B】²

【図23B】コーティング後は、ナノ孔が測定されており、TiO_x

【図23B】²

【図23B】コーティングがナノ多孔質であることを示している。

【図24】ZnO@TiN

【図24】^x

【図24】O

【図24】^y

【図24】アノードのX線光電子分光法(XPS)による研究である。充電後の本発明のHSSNアノードのSEM画像および元素マッピングである。TiN

【図24】^x

【図24】O

【図24】^y

【図24】コーティングにおいて、O/Nの原子数比は、～6.66である。

【図25】作用電極としてTiO_x

【図25】²

【図25】またはTiN

【図25】^x

【図25】O

【図25】^y

【図25】電極、基準電極としてHg/HgO電極、および対向電極としてPt箔を有する4MのKOH電解液中の3電極セルの概略図である。

【図26】TiNのALDレシピの概略図である。

【図27】TiN

【図27】^x

【図27】O

【図27】^y

【図27】電極およびTiO_x

10

20

30

40

50

【図27】²

【図27】電極のIR補正分極曲線を示す。如何なる固定電位においても、TiN

【図27】^x

【図27】O

【図27】^y

【図27】電極上の水素発生はTiO

【図27】²

【図27】電極よりも激しい。ここで、スキャン速度は2mV/sである。

【図28】CP基板、ならびにTiN

10

【図28】^x

【図28】O

【図28】^y

【図28】電極およびTiO

【図28】²

【図28】電極のIR補正偏光曲線を示す。HERはTiO

【図28】²

【図28】の存在によって抑制され得る。ここで、CPはカーボン紙であり、スキャン速度は2mV/sである。

【図29A】TiO

20

【図29A】²

【図29A】コーティングのXPS概観スペクトルである。

【図29B】TiN

【図29B】^x

【図29B】O

【図29B】^y

【図29B】コーティングのXPS概観スペクトルである。

【図29C】4点プローブシステムを用いて測定されたTiN

【図29C】^x

【図29C】O

30

【図29C】^y

【図29C】コーティングおよびTiO

【図29C】²

【図29C】コーティングのシート抵抗および抵抗率を示す表である。

【図30A】TiO

【図30A】²

【図30A】クラスタ、TiN

【図30A】^x

【図30A】O

【図30A】^y

【図30A】-1クラスタ、およびTiN

40

【図30A】^x

【図30A】O

【図30A】^y

【図30A】-2クラスタの基本モデルを示す。

【図30B】各クラスタの吸着自由エネルギー図を示す。

【図31A】TiO

【図31A】²

【図31A】クラスタ、TiN

【図31A】^x

【図31A】O

50

【図3 1 A】 y

【図3 1 A】 - 3 クラスタ、およびT i N

【図3 1 A】 x

【図3 1 A】 O

【図3 1 A】 y

【図3 1 A】 - 4 クラスタの基本モデルを示す。

【図3 1 B】 各クラスタの吸着自由エネルギー図を示す。

【図3 2】 クラスタ (M) およびH吸着クラスタ (M-H) のシミュレートされたエネルギー、結合エネルギー、および自由エネルギーの要約の表である。クラスタ中の原子は、最も小さい「原子」がNであり、より大きい「原子」がHであり、さらに大きな「原子」がT i であり、そして最も大きい「原子」がOである。

10

【図3 3】 コーティングされていないZ n Oアノード、H S S Nアノード、およびZ n O @ T i N

【図3 3】 x

【図3 3】 O

【図3 3】 y

【図3 3】 アノードを 4 M の KOH 溶液中に浸した後の溶解された Z n の濃度を示す I C P の結果を示す。H S S NアノードおよびZ n O @ T i N

20

【図3 3】 x

【図3 3】 O

【図3 3】 y

【図3 3】 アノードでは 90 % の Z n O 溶解が抑制される。これは、H S S Nアノードと Z n O @ T i N

【図3 3】 x

【図3 3】 O

【図3 3】 y

【図3 3】 アノードのイオンふるい分け能力が非常に類似していることを示している。

【図3 4】 4 M の KOH 溶液に浸した後の Z n O @ T i N

30

【図3 4】 x

【図3 4】 O

【図3 4】 y

【図3 4】 アノードの SEM 画像および元素マッピングを含む。Z n O @ T i N

【図3 4】 x

【図3 4】 O

【図3 4】 y

【図3 4】 アノードにおける Z n の保持は、T i N

【図3 4】 x

【図3 4】 O

【図3 4】 y

【図3 4】 コーティングが亜鉛酸イオンを効果的にブロックできるということを支持する

40

- 【図3 5 A】 パウチセルのセル構成要素を示す。

- 【図3 5 B】 組み立てられたパウチセルを示す。分離器の直径は 1.5 cm であり、アノードの直径は 1 cm である。

- 【図3 6】 アノードとして H S S N および Z n O @ T i N

【図3 6】 x

【図3 6】 O

【図3 6】 y

- 【図3 6】 を有する Z n - N i 電池の電圧プロファイルを示す。本発明の H S S N アノードは、より高いクーロン効率を有し、より良い H E R 抑制能力を有する。

50

【図37A】100%のDODにおける希薄電解液中のZnO@TiN

【図37A】x

【図37A】O

【図37A】y

【図37A】アノードおよびHSSNアノードのサイクル性能を示す。

【図37B】種々のC速度におけるHSSNアノードおよびZnO@TiN

【図37B】x

【図37B】O

【図37B】y

【図37B】アノードのサイクル性能を示す。ここで、充電状態は20%である。

【図38A】HSSNアノードおよびZnO@TiN

【図38A】x

【図38A】O

【図38A】y

【図38A】アノードのBET孔幅分布を示すグラフである。

【図38B】HSSNアノードおよびZnO@TiN

【図38B】x

【図38B】O

【図38B】y

【図38B】アノードの表面積を示すグラフである。

【図39】本発明のHSSNアノードのクーロン効率の、アルカリ性電解液中の(100%のDODにおける)従来の亜鉛系アノードとの比較を示す表である。

【図40】40%のDODにおける希薄電解液中の本発明のHSSNアノードのサイクル性能を示す。

【図41】40%のDODにおける希薄電解液中の本発明のHSSNアノードの充放電プロファイルを示す。

【図42】CP-TiO

【図42】₂

【図42】電極およびHSSN電極のCV曲線である。電気化学反応中にはTiO

【図42】₂

【図42】からの容量寄与はない。ここで、スキャン速度は10mV/sである。

【図43】電池故障前後のHSSNアノードの光学顕微鏡画像である。

【図44】100%のDODにおける大量の電解液を有するビーカセル中の本発明のHSSNアノードのサイクル性能を示す。

【図45A】40%のDODにおける希薄電解液中でサイクルされたHSSNアノードの(50回目のサイクルから70回目のサイクルまでの)電圧プロファイルである。

【図45B】100%のDODにおける大量の電解液を有するビーカセル中でサイクルされたHSSNアノードの(50回目のサイクルから70回目のサイクルまでの)電圧プロファイルである。

【図46】アルカリ性電解液中の電解液対放電容量(E/DC)比およびクーロン効率の面において、本発明のHSSNアノードを従来の亜鉛系アノードと比較する表である。ここで、アノード番号0のDODは40%であり、残りのアノード番号1-22のDODは100%である。

【図47】E/DC比およびクーロン効率の面における(100%のDODでの)HSSNアノードと従来のアノードとの比較をグラフによって示す。

【図48】電気化学的サイクルの間の亜鉛電極の形態学的变化の図1Aと類似の別の概略図であり、従来技術のZn箔は、ZnO不動態化層のために非常に低い利用率(<1%)を示す。箔の上に示されるように、臨界不動態化サイズは~2μmである。

【図49】10mAのもとでのZn箔についての1サイクルの放電および充電のテストのグラフであり、これは、Zn箔が~1.7mA hの容量(1%の利用率)しか供給できず

10

20

30

40

50

、充電容量は放電容量のわずか1／5であるということを示す。

【図50】Znメッシュ（D e x m e t）上のZnO不動態化層のSEM画像であり、当該不動態化層は、10μLの電解液において1mAのもとでZnメッシュを放電することによって形成される。使用された分離器は、セルガード3501であった。

【図51】電気化学的サイクルの間の亜鉛電極の形態学的变化の概略図であり、従来技術のコーティングされていないZnOナノロッドの特徴サイズは、臨界不動態化サイズよりも小さいが、大きな電極－電解液表面積は、アノード溶解を加速し、電極形状変化を促進する。

【図52】電気化学的サイクル中の亜鉛電極の形態学的变化の概略図であり、本発明のZnO@TiN

10

[図52] x

【図52】O

[図52] y

【図52】ナノロッドアノードの形状は、本発明の密封ナノロッド構造によりサイクルの間で保持される。

【図53】TiNのALDレシピの概略図である。

【図54A】ビーカセルの写真である。

【図54B】コインセルの写真である。

【図54C】Zn-Ni單一コインセルのスケーラビリティの写真である。上下のケースの直径は約2cmであり、分離器の直径は約1.5cmであり、そして作用電極（WE）の直径は約1cmである。

20

【図55】パウチセルの光学写真である。

【図56】本発明のZnO@TiN

[図56] x

【図56】O

[図56] y

【図56】コア／シェルナノロッドアノードの製作プロセスの概略図である。

【図57】ZnOナノロッドアノードの低倍率SEM画像である。

【図58A】異なる質量負荷を有する3つのZnOナノロッドアノードの高倍率SEM画像である。

30

【図58B】異なる質量負荷を有する3つのZnOナノロッドアノードの高倍率SEM画像である。

【図58C】異なる質量負荷を有する3つのZnOナノロッドアノードの高倍率SEM画像である。

【図59】ZnO@TiN

[図59] x

【図59】O

[図59] y

【図59】ナノロッドアノードのSEM画像である。試料は、100サイクルのALDによって析出される。

40

【図60】ZnO@TiN

[図60] x

【図60】O

[図60] y

【図60】ナノロッドのTEM画像である。試料は、100サイクルのALDによって析出される。

【図61】ZnO@100TiN

50

[図61] x

【図61】O

[図61] y

【図61】ナノロッドの高分解能透過型電子顕微鏡（H R T E M）画像であり、それは、
T i N

【図61】x

【図61】O

【図61】y

【図61】コーティングの厚さ（～6.1 nm）を示す。試料は、100サイクルのALDによって析出される。

【図62】ZnO@TiN

【図62】x

【図62】O

【図62】y

【図62】ナノロッドのH R T E M画像であり、それは、ZnOの格子、[002]方向、およびdが～0.26 nmであることを示す。試料は、100サイクルのALDによって析出される。

【図63】ZnO@TiN

【図63】x

【図63】O

【図63】y

【図63】ナノロッドの電子回折パターンであり、それは、ZnOの回折パターンを示す。ここで、Aは[002]方向を表し、Bは[200]方向を表し、Cは[202]方向を表す。試料は、100サイクルのALDによって析出される。

【図64】ZnO@TiN

【図64】x

【図64】O

【図64】y

【図64】ナノロッドのSEM画像および元素マッピングである。試料は、100サイクルのALDによって析出される。

【図65】ZnOナノロッドアノードおよびZnO@TiN

【図65】x

【図65】O

【図65】y

【図65】ナノロッドアノードのXPS測定のグラフである。試料は、100サイクルのALDによって析出される。

【図66】Znの2pピークの高分解能XPSスペクトルのグラフである。試料は、100サイクルのALDによって析出される。

【図67】Tiの2pピークの高分解能XPSスペクトルのグラフである。試料は、100サイクルのALDによって析出される。

【図68】200サイクルのALDを施されたZnO@TiN

【図68】x

【図68】O

【図68】y

【図68】ナノロッドアノードのXPS概観スペクトルである。

【図69】200サイクルのALDを施されたZnO@TiN

【図69】x

【図69】O

【図69】y

【図69】ナノロッドアノードの高分解能のZnの2pおよびTiの2pのスペクトルである。

【図70】4MのKOH溶液中にZnO@TiN

【図70】x

10

20

30

40

50

【図70】○

【図70】y

【図70】アノードおよびコーティングされていないZnOアノードを浸した後の溶解されたZnの濃度を示すICP結果および画像（挿入図）を示す。

【図71】 $25\mu\text{L}$ の電解液による2時間の充電の前後における、コーティングされていないZnOナロッドアノードのSEM画像である。

【図72】 $25\mu\text{L}$ の電解液による2時間の充電の前後における、ZnO@TiN

【図72】x

【図72】○

【図72】y

【図72】ナロッドアノードのSEM画像である。

【図73】200サイクルのALDを施された約 0.5mg/cm^2

【図73】2

【図73】のZnO@TiN

【図73】x

【図73】○

【図73】y

【図73】ナロッドアノードの、 $25\mu\text{L}$ の電解液を用いて1Cの速度で1時間の定電流充電した後の、SEM画像である。スズがアノード集電材として用いられた。

【図74】2時間の充電後のZnO@TiN

10

【図74】x

【図74】○

【図74】y

【図74】ナロッドアノードのSEM画像および元素マッピングである。

【図75】2時間の充電後のZnO@TiN

【図75】x

【図75】○

【図75】y

【図75】ナロッドアノードのTEM像である。図72ならびに図74～図75は、100サイクルのALDを施された同じアノード試料からのものである。

30

【図76】充電前後のZnOナロッドおよびZnO@TiN

【図76】x

【図76】○

【図76】y

【図76】ナロッドアノードのXRD結果である。充電後の、200サイクルのALDを施されたZnO@TiN

【図76】x

【図76】○

【図76】y

【図76】ナロッドアノードの弱いZnOピークは、残留未反応ZnOからのものである。スズ箔がアノード集電材として用いられた。

40

【図77】コーティングされていないZnOアノードおよびZnO@TiN

【図77】x

【図77】○

【図77】y

【図77】ナロッドアノードの電気化学インピーダンス分光（EIS）結果および等価回路である。ここで、Z

【図77】w

【図77】はWarburgインピーダンスを表し、R

50

【図77】ct

【図 7 7】は電荷移動抵抗を表し、CPEは二重層容量を表し、そしてR

【図 7 7】 e

【図 7 7】は全オーム抵抗を表す。

【図 7 8】 200サイクルのALDを施した初期のZnO@TiN

【図 7 8】 x

【図 7 8】 O

【図 7 8】 y

【図 7 8】ナノロッドアノードのSEM画像である。

【図 7 9】 25 μLの電解液で0.33Cにて3時間の定電流充電した後のZnO@TiN 10

【図 7 9】 x

【図 7 9】 O

【図 7 9】 y

【図 7 9】ナノロッドアノードのSEM画像である。

【図 8 0】さらに、25 μLの電解液で0.33Cにて(0.7時間の)1.5Vまでの定電流放電した後のZnO@TiN

【図 8 0】 x

【図 8 0】 O

【図 8 0】 y

【図 8 0】ナノロッドアノードのSEM画像である。図78～図80のすべてのSEM画像は、質量密度が~1.7 mg/cm² 20

【図 8 0】 z

【図 8 0】の同じ試料からのものである。この結果は、充放電ステップ中にほとんど形状変化がないことを示している。

【図 8 1】初期のコーティングされていないZnOナノロッドアノードのSEM画像である。

【図 8 2】 25 μLの電解液で0.33Cにて3時間の定電流充電した後のコーティングされていないZnOナノロッドアノードのSEM画像である。図81～図82のすべてのSEM画像は、質量密度が~1.7 mg/cm²

【図 8 2】 z

【図 8 2】の同じ試料からのものである。図81に示されるように、いくつかのナノロッドは、移送中の外部機械的力のために、最初から剥離していた。充電後、炭素纖維の最上層上に成長したほとんどのZnOナノロッドは、剥離した。電解液が少量であったため、内部炭素纖維上に成長したZnOナノロッドは、1回目の充電において電解液と接触せず、残留した。

【図 8 3】ビーカセルおよびコインセルの概略図である。

【図 8 4】ビーカセル内およびコインセル内の純粋な集電材のサイクル性能を示す。ここで、「現実」は、電解液中の亜鉛をすべてカウントすることを表し、「擬似」は、電解液中の亜鉛をカウントすることなく計算することを表し、また、4つのデータ点ごとに1つのドットが示されている。

【図 8 5】 ZnOなしの電解液を有するコインセルにおける0.2Cの速度での約2.1 mg/cm²

【図 8 5】 z

【図 8 5】のコーティングされていないZnOナノロッドアノードおよびZnO@TiN

【図 8 5】 x

【図 8 5】 O

【図 8 5】 y

【図 8 5】ナノロッドアノードの最初の32回の定電流サイクルに対する放電容量を示す。50 μLの電解液が分離器上へ滴下され、10 μLの電解液がカソード上へ滴下された。挿入図は、コインセルの光学画像を示す。

10

20

30

40

50

【図 8 6】 ZnOアノードおよびZnO@TiN

【図 8 6】 x

【図 8 6】 O

【図 8 6】 y

【図 8 6】 アノードの充電電圧プロファイルのグラフである。

【図 8 7】 コインセルにおける0.25Cの速度での~1.5 mg/cm²

【図 8 7】 2

【図 8 7】 のコーティングされていないZnOナロッドアノードおよびZnO@TiN

【図 8 7】 x

【図 8 7】 O

10

【図 8 7】 y

【図 8 7】 ナロッドアノードの放電容量保持率を示す。25 μLの電解液が分離器上へ滴下された。カットオフ電圧は約1.5/1.9Vである。コーティングされていないZnOナロッドアノードおよびZnO@TiN

【図 8 7】 x

【図 8 7】 O

【図 8 7】 y

【図 8 7】 ナロッドアノードの(約100%に相当する)最大放電容量は、それぞれ、約235.2 mA h/gおよび約153.5 mA h/gである。

【図 8 8】 ZnO飽和およびZnOなしの電解液をそれぞれ有するパウチセルにおける~1.1 mg/cm²

【図 8 8】 2

【図 8 8】 のZnO@TiN

【図 8 8】 x

【図 8 8】 O

【図 8 8】 y

【図 8 8】 ナロッドアノードのサイクル性能を示す。それらのアノードは、約1.4/2Vのカットオフ電圧を有し、充電のために1Cで、放電のために5Cでサイクルされた。

【図 8 9】 本発明のアノードと以前に報告されたアノードとの間の比放電容量の比較である。電極中および電解液中の亜鉛が両方カウントされる。

【図 9 0】 ZnOで飽和された10mLの4M濃度のKOH電解液を有するビーカセル中で0.5Cの充電速度および2Cの放電速度で200サイクルの(~2mg/cm²)

【図 9 0】 2

【図 9 0】 の) ZnO@TiN

【図 9 0】 x

【図 9 0】 O

30

【図 9 0】 y

【図 9 0】 ナロッドアノードのサイクル性能を示す。カットオフ電圧は、約1.4/2Vである。5つのデータ点ごとに1つのドットが示されている。

【図 9 1】 約0.1 mV/sのスキャン速度でのコインセル中のZnO@TiN

40

【図 9 1】 x

【図 9 1】 O

【図 9 1】 y

【図 9 1】 アノードに対するサイクリックボルタモグラム(CV)である。CVは、ZnOなしの電解液中でZnO@TiN

【図 9 1】 x

【図 9 1】 O

【図 9 1】 y

【図 9 1】 アノードとNi(OH)

50

【図9 1】²

【図9 1】カソードを有する2つの電極を用いて行われた。

【図9 2】パウチセル中のZnO@TiN

【図9 2】^x

【図9 2】O

【図9 2】^y

【図9 2】アノードの約0.1mV/sのスキャン速度におけるCVである。ZnOで飽和された電解液中のZnO@TiN

【図9 2】^x

【図9 2】O

10

【図9 2】^y

【図9 2】アノードとNi(OH)

【図9 2】²

【図9 2】カソードを有する2つの電極を用いて、パウチセル中のアノードに対するCVは行われた。

【図9 3】ビーカセル中のZnO@TiN

【図9 3】^x

【図9 3】O

【図9 3】^y

【図9 3】アノードの約0.1mV/sのスキャン速度におけるCVである。ZnOで飽和された4Mの電解液中のZnO@TiN

20

【図9 3】^x

【図9 3】O

【図9 3】^y

【図9 3】アノード、Hg/HgO基準電極、およびグラファイト対向電極を有する3つの電極を用いて、ビーカセル中のアノードに対するCVは行われた。

【図9 4】コインセル中の開始-停止条件下でサイクルされる電流密度プロファイルである。

【図9 5】100μLの電解液で開始-停止条件下でサイクルされたZn箔およびZnO@TiN

30

【図9 5】^x

【図9 5】O

【図9 5】^y

【図9 5】ナノロッドアノードの長期放電容量保持率を示す。約0.02%のDODを有するZn箔および約1%のDODを有するZnO@TiN

40

【図9 5】^x

【図9 5】O

【図9 5】^y

【図9 5】ナノロッドアノードは、図9 4で示される同じ電流密度でサイクルされた。スズ箔をアノード集電材として用いた。セルは、およそ0Vと2Vの間でサイクルされた。

【図9 6】開始-停止条件下での、2000回目および4000回目のサイクルのZnO@TiN

【図9 6】^x

【図9 6】O

【図9 6】^y

【図9 6】ナノロッドアノードの電圧プロファイルである。

【図9 7】(図9 4に示される)同じ電流密度での長期の開始-停止条件後の、アノードとしてのZnO@TiN

50

【図9 7】^x

【図97】○

【図97】y

【図97】ナノロッドアノードの写真である。

【図98】(図94に示される)同じ電流密度での長期の開始-停止条件後の、アノードとしてのZn箔の写真である。

【図99】速度テストのもとでのZnO@TiN

【図99】x

【図99】○

【図99】y

【図99】ナノロッドアノードの放電容量を示し、それは、数回の活性化サイクル後の異なる速度での電気化学的安定性を示す。 10

【図100A】アルカリ性水溶液中の速い溶解速度を有するZnOナノ粒子を示す。

【図100B】炭素でコーティングされたZnOナノ粒子を示す。

【図100C】ZnOクラスタの空き領域中へ充填された炭素が、電極のイオンふるい分け、導電率、および構造安定化において重要な役割を果たす本発明のZn-ザクロを示す。

【図100D】1つのザクロクラスタ内における、電解液との接触表面積の計算値および一次ナノ粒子の数を、クラスタの直径に対して示す。電解液との表面接触が小さければ小さいほど、容量減退は小さくなる。

【図101】2MのKF、2MのK

20

【図101】2

【図101】CO

【図101】3

【図101】、および4MのKOHを含む100μLの電解液で1mAのもとでZnメッシュを放電した後にZnメッシュ上に形成されたZnO不動態化層を含むZnメッシュの断面SEM画像である。不動態化層は約2μmである。

【図102】Zn-pomeの合成を示す。図102AはZn-pomeがボトムアップマイクロエマルション手法によって調製されたことを示す。図102BはZnOナノ粒子の写真を提示する。図102Cは約1500rpmでの5分間の遠心分離から収集されたZnOクラスタの写真を提示する。図102Dは、まず400rpmで1分間の遠心分離をして大きなクラスタを除去し、次に約1500rpmでの5分間の遠心分離をすることによって得られるZnOクラスタの写真を提示する。図102Eは、図102Dおよび図102Gに示されるZnクラスタを使用して合成されたZn-pomeの写真を提示する。図102Fは約1500rpmでの5分間の遠心分離から収集されたZnOクラスタのSEM画像を提示する。ZnOクラスタのサイズは、一様ではない。図102Gは、まず400rpmで1分間の遠心分離をして大きなクラスタを除去し、次に約1500rpmで5分間の遠心分離をすることによって得られるZnOクラスタのSEM画像を提示する。図102Hは、図102Dおよび図102Gに示されるZnクラスタを使用して合成されたZn-pomeのSEM画像を提示する。 30

【図103A】マイクロエマルション手法によって組み立てられたZnOナノ粒子のクラスタのSEM画像である。

【図103B】マイクロエマルション手法によって組み立てられたZnOナノ粒子のクラスタのSEM画像である。

【図103C】マイクロエマルション手法によって組み立てられたZnOナノ粒子のクラスタのSEM画像である。

【図103D】Zn-pome(ナノ多孔質炭素コーティングZnOクラスタ)のSEM画像である。

【図103E】Zn-pome(ナノ多孔質炭素コーティングZnOクラスタ)のSEM画像である。

【図103F】Zn-pome(ナノ多孔質炭素コーティングZnOクラスタ)のSEM 50

画像である。

【図103G】Zn-pomeのTEM画像である。

【図103H】ZnOを1MのHCl中で24時間エッティング除去した後のZn-pomeの炭素骨格のTEM画像である。

【図103I】集束イオンビーム(FIB)分析によって得られた1つのZn-pome微粒子の断面SEM画像である。

【図104】図104AはZn-pomeのTEM画像である。図104BはZnOのエッティングの概略図である。図104C～Fは1MのHCl中でZnOをエッティングによって除去した後のZn-pomeのTEM画像である。

【図105】Zn-pomeのFIBミリングであり、FIBミリング後のZn-pomeのトップビュー画像である。 10

【図106】Zn-pomeのFIBミリングであり、FIBミリング後のZn-pomeの断面画像である。

【図107A】ZnOナノ粒子、ZnO@Cナノ粒子、およびZn-pomeのXRDパターンを示す。

【図107B】ZnOナノ粒子、ZnO@Cナノ粒子、およびZn-pomeのXPSスペクトルを示す。

【図107C】ZnOナノ粒子およびZn-pomeの高分解能XPSスペクトルである。

【図107D】Zn-pomeのTGA重量減少曲線である。 20

【図107E】Zn-pomeのBET孔サイズ分布である。

【図107F】ZnOナノ粒子、ZnO@Cナノ粒子、およびZn-pomeについての4MのKOH電解液中の亜鉛の溶解および非溶解部分を示し、埋め込まれた写真は、ZnOナノ粒子、ZnO@Cナノ粒子、およびZn-pomeの電子顕微鏡画像を示す。

【図108】CR2032コインセルケースの写真(左)およびコインセル構成要素および使用されるそれらの配置の概略図(右)を含む。

【図109A】ZnOナノ粒子およびZn-pomeの比容量のグラフである。

【図109B】Zn-pome/Ni(OH)

【図109B】2

【図109B】の電圧プロファイルである。 30

【図109C】5Cの放電速度におけるZnOナノ粒子/Ni(OH)

【図109C】2

【図109C】およびZn-pome/Ni(OH)

【図109C】2

【図109C】の比容量のグラフである。

【図109D】0.5Cで1サイクルし、24時間休止し、次いで1CでサイクルするZn-pomeセルの自己放電のテストを示す。

【図109E】サイクルの前のZn-pomeアノードのSEM画像である。

【図109F】2回のサイクルの後のZn-pomeアノードのSEM画像である。

【図109G】2回のサイクルの後のZn-pomeアノードのSEM画像である。

【図110A】Zn-pome、ZnOナノ粒子@C、およびZnOナノ粒子の比容量のグラフである。

【図110B】ベアZnOアノードおよびZn-pomeアノードの(1Cの速度での)追加の電池サイクルデータを示す。

【図111】ベアZnOアノードおよびZn-pomeアノードの5Cの放電速度での性能を示す。

【図112】24時間の休止、続いて0.5Cでの1回目のサイクルの後の、ベアZnOアノードおよびZn-pomeアノードの(1Cで充電し5Cで放電する)サイクル性能を提示する。

【図113A】1Cでのサイクルの後のZn-pomeアノードのSEM画像であり、1 50

0サイクル後のSEM画像である。

【図113B】1Cでのサイクルの後のZn-pomeアノードのSEM画像であり、10サイクル後のSEM画像である。

【図113C】1Cでのサイクルの後のZn-pomeアノードのSEM画像であり、10サイクル後のSEM画像である。

【図113D】1Cでのサイクルの後のZn-pomeアノードのSEM画像であり、10サイクル後のSEM画像である。

【図113E】1Cでのサイクルの後のZn-pomeアノードのSEM画像であり、20サイクル後のSEM画像である。

【図113F】1Cでのサイクルの後のZn-pomeアノードのSEM画像であり、20サイクル後のSEM画像である。 10

【図113G】1Cでの20サイクル後のZn-pomeアノードのSEM画像である。

【図113H】1Cでの20サイクル後のZn-pomeアノードのSEM画像である。

【図113I】1Cでの20サイクル後のZn-pomeアノードのSEM画像である。

【図113J】1Cでの20サイクル後のZn-pomeアノードのSEM画像である。

【図113K】1Cでの20サイクル後のZn-pomeアノードのSEM画像である。

【図113L】1Cでの20サイクル後のZn-pomeアノードのSEM画像である。

【図114A】短い棒状形状を有する商用のZnOナノ粒子のSEM画像である。

【図114B】ZnO@Cナノ粒子のTEM画像である。

【図114C】ZnO@Cナノ粒子中の炭素含有量を決定するために使用されるTGAの結果である。 20

【図114D】炭素でコーティングされたZnOナノ粒子(ZnO@C)のSEM画像である。

【図114E】HClがエッチングしたZnO@C粒子のTEM画像であり、それは均一な中空炭素ナノシェルをもたらす。

【図114F】ベアZnOナノ粒子およびZnO@Cナノ粒子に対するXRDの結果である。

【図115】5.0kVにおけるZnO@Cナノ粒子のSEM像である。ZnO@Cコア-シェル構造が見える。

【図116】異なる質量のドーパミン塩酸塩を用いて合成された、異なる炭素シェル厚さを有するZnO@C粒子のSEM画像を含む。ドーパミン塩酸塩の質量は100mg(1:1)、200mg(2:1)、および300mg(3:1)である。 30

【図117】Ar環境下でのZnO@ポリドーパミンナノ粒子のTGAデータを示す。約680°Cより上では、試料の重量が劇的に減少することから、ZnOは炭素によって還元され、炭素シェルから逃れることができると示唆される。

【図118A】DFTによって計算された水酸化物イオンおよび亜鉛酸イオンの構造およびサイズを示す。

【図118B】ベアZnOナノ粒子およびZnO@Cナノ粒子に対するXPSスペクトルである。

【図118C】ベアZnOナノ粒子およびZnO@Cナノ粒子に対するXPS高分解能Znスペクトルである。 40

【図118D】ZnOナノ粒子およびZnO@Cナノ粒子のN2分子吸着／脱離等温線のグラフである。

【図118E】ZnOナノ粒子およびZnO@Cナノ粒子のBET孔幅分布のグラフである。

【図118F】ベアZnOナノ粒子およびZnO@Cナノ粒子からのKOH電解液中の5分、1日、および10日間のZnO溶解のICP-AES定量化的グラフである。ベアZnOは、ZnO@Cよりもはるかに速く溶解する。

【図119】放電プロセス中のベアZnOアノード(1.03mg)、ZnO@Cアノード(0.94mg)、およびバルクZn箔アノードの比容量およびクーロン効率を示す。 50

挿入図は、実験中に製作された典型的な2032コインセルを示す。

【図120】ベアZnOアノードおよびZnO@Cアノードのサイクルデータの第2のセットである。ベアZnOおよびZnO@Cの質量負荷は、それぞれ、～0.941mgおよび～0.98mgである。サイクル性能は、図119に提示されるデータと類似している。

【図121】1回目の充電プロセスについてのベアZnOとZnO@Cとの間の電圧プロファイルの比較であり、ZnO@C粒子は、より低い過電圧を示す。

【図122】全てのサイクルについてのベアZnOとZnO@Cとの間の電圧プロファイルの比較であり、ZnO@C粒子は、各サイクルについて、より低い過電圧を示す。

【図123】1回目、10回目、20回目、30回目、および40回目のサイクルにおけるZnO@Cアノードを有するセルの電圧プロファイルを示す。
10

【図124A】サイクルの前のベアZnOアノードのSEM画像である。

【図124B】3サイクル後のベアZnOアノードのSEM画像であり、それは、劇的な形状変化を示す。孔は黄色の矢印で示す。

【図124C】サイクルの前のZnO@CアノードのSEM画像である。

【図124D】3サイクル後のZnO@CアノードのSEM像であり、ナノ粒子は、サイクルの前の球形を維持した。

【図125】充電後のZnO@C粒子のTEM画像であり、活性材料は依然としてナノシェル内に十分に閉じ込められている。

【図126】異なる厚さのナノシェルコーティングを有するZnO@C電池の性能を示す。活性材料の質量は～1mgであり、電池は、1Cの速度かつ100%のDODにおいてテストされる。本文に示したZnO@C 2:1は優れた性能を示している。
20

【図127】1Cの速度かつ100%のDODにおけるZnOで飽和した電解液を有するZnO@Cパウチセルのクーロン効率を提示する。

【図128】95%を超えるクーロン効率および500サイクルにわたる～100%の保持率を有するZnO@Cパウチセルの、12Cの実速度におけるクーロン効率を提示する
。

【発明を実施するための形態】

【0088】

本開示の好ましい例示的な実施形態を詳細に説明するが、他の例示的な実施形態が考えられることは理解されるべきである。従って、本開示は、その範囲において、以下の説明または図面に示される構成要素の構造および配置の詳細に限定されることは意図されない。本開示は、他の例示的な実施形態を用いることができ、種々の方法で実行または実施することができる。また、好適な例示的実施形態を説明する際に、特定の用語は、明確化のために使用される。

【0089】

本明細書および添付の特許請求の範囲で使用されるように、単数形の「a」、「a n」、および「t h e」は、文脈が明確に他のことを指示しない限り、複数の指示物を含む。

【0090】

また、好適な例示的実施形態を説明する際に、用語は、明確化のために使用される。各用語は、当業者によって理解されるように、その最も広い意味を意図し、類似の目的を達成するために類似の方法で動作する全ての技術的等価物を含むことが意図される。
40

【0091】

範囲は、本明細書では、「about」または「approximately」の1つの特定の値からとし、および／または「about」または「approximately」の別の特定の値までとして表現することができる。そのような範囲が表現される場合、別の例示的な実施形態は、1つの特定の値からとし、および／または他の特定の値までとする範囲を含む。

【0092】

「comprising」または「including」もしくは類似の用語を用いるこ
50

とは、少なくともその指定された化合物、元素、粒子、または方法ステップが、その組成物または物品もしくは方法中に存在することを意味するが、他の化合物、材料、粒子、方法ステップが、たとえ指定されたものと同じ機能を有するとしても、他の化合物、材料、粒子、方法ステップの存在を排除しない。

【0093】

1つ以上的方法ステップの言及は、追加の方法ステップまたは明示的に特定されたこれらのステップの間を介在する方法ステップの存在を排除しない。同様に、装置またはシステム内の1つ以上の構成要素の言及は、追加の構成要素または明示的に特定されたこれらの構成要素の間を介在する構成要素の存在を排除しないことも理解されるべきである。

10

【0094】

本発明の例示的な実施形態は、高深度充電式電池システムの革新的な構成要素と、充電式電池の革新的なシステムおよび方法とを含む。コア／シェルナノスケール構造は、可溶性中間体または絶縁性放電生成物を含む従来の電池材料の固有の制限を克服する高深度充電式アノードを提供する。本発明は、不動態化と溶解のジレンマを同時に克服する。イオンふるい分け概念が、より大きな亜鉛酸イオンを閉じ込め、より小さな水酸化物イオンの浸透を可能にするZnアノードに適用され、それにより、ZnOの溶解と電極形状変化を制限／防止することができる。

20

【0095】

本発明の例は、高深度充電式高エネルギー水性電池アノードのためにZnOナノロッドを密封すること、高エネルギー水性電池のためのザクロ誘導ナノ構造を有する高深度充電式亜鉛アノード、高深度充電式Zn系水性電池のためのイオンふるい分け炭素ナノシェル、およびアルカリ性水性電解液中の高深度充電式・水素発生抑制性亜鉛アノードを含む。

20

【0096】

アルカリ性水性電解液中の高深度充電式・水素発生抑制性亜鉛アノード

【0097】

図1Aは、不動態化の問題の説明図であり、図1Bは、溶解の問題の説明図である。上述したように、これらの問題は、以下のプロセス、すなわち、(i)絶縁性放電生成物ZnOが亜鉛アノードの表面を不動態化し、亜鉛アノードが金属亜鉛にさらに放電または再充電するのを妨げるというプロセス、および(ii)亜鉛酸塩中間体Zn(OH)₄²⁻がアルカリ性電解液に可溶であることにより、活性材料の損失、電極上のランダムなZnO析出、およびサイクルの経過に伴う電極の形態変化が生じるというプロセスを原因とする。

30

【0098】

GC定量分析法（図1Cおよび2A～C）は、本明細書において、亜鉛アノードの容量減少に対するHERの影響を同定するために使用される。これは、アルカリ性電解液（ZnOで飽和した4MのKOH）中で1回のサイクルの間に亜鉛アノードを充放電した後に、GCを用いて発生したH₂を測定することによって達成される（図3A～B）。

40

【0099】

NiOOHの量は過剰であったので、放電段階におけるZnの完全な枯渇を保証することができた。言い換えると、Znアノード上の容量減少（充電容量-放電容量）はZnアノード上の副反応に起因する。図1Dに示されるように、Znアノードの容量減少は、ほぼ完全に（約99.47%；87.34%/87.81%とほぼ同じ）、HERによって引き起こされる。残りの～0.46%の容量減少は、O₂との反応によるZnの酸化に起因すると考えられる。Znアノードを考慮すると、HER抑制Znアノードは高いクーロン効率（放電容量/充電容量）を有するはずである。

50

【0100】

例示的な実施形態では、本発明は、不動態化、溶解、およびHERの問題に同時に対処するため、HER抑制イオンふるい分け層でコーティングされた、密封されたサブミクロンサイズのアノードを含む（図4）。このような設計は、少なくとも以下の利点、すなわち(i)サブミクロンサイズのZnOは、不動態化を回避し、活性材料の完全な利用を可

能にするという利点、(i i) イオンふるい分けコーティング層は、亜鉛酸塩を内部に閉じ込め、電極の形状変化を緩和という利点、および(i i i) コーティング層は、HER 抑制材料で作られており、それは副反応を抑えるという利点の特徴をなす。結果は、HER 抑制密封ナノロッド (HSSN) 亜鉛アノードが、長いサイクル寿命、高いクーロン効率、及び高い比放電容量を示すことを実証する。

【0101】

ZnO 不動態化層の臨界厚さは、亜鉛金属アノードが完全に不動態化された場合に～2 μmと以前に定量化されてきた。従って、サブミクロンサイズの亜鉛アノードは、不動態化問題を克服することができると考えられる。しかし、ナノスケールになるように特徴サイズを小さくすると、電極-電解液接触面積が増加するため、溶解およびHERの問題が激化するだろう。従って、HER 抑制イオンふるい分け層を均一にコーティングすることによりサブミクロンサイズのアノードを密封することが開発され、これは、OH⁻/H₂O 輸送を可能にしながら、HER を抑制し、コーティング内に大きな亜鉛酸イオンを選択的にブロックすることができる（図4）。

10

【0102】

コーティング技術は重要である。なぜならば、不均一なコーティングによる従来の試みは、依然として溶解およびHERの問題に悩まされる構造を作り出すからである。それは、これらの従来の結果が、サイクル寿命が短く（20サイクル未満）、比放電容量が低かった理由である可能性がある。本発明のこの実施形態において、TiO₂コーティング材料が研究され、それが、アルカリ性電解液で安定であり、かつ低いHER活性を有することが実証される。

20

【0103】

本発明のHSSNアノードは、図5A～Cに示すように成功裏に製作された。ZnOナノロッドはまず、カーボン紙上に水熱的に成長させた。カーボン紙上のZnOナノロッドの質量負荷は、0.5 mg/cm²から5.5 mg/cm²まで調整することができる。

20

【0104】

コーティングされていないZnOナノロッドアノードの合成

【0105】

ZnOナノロッドを、水熱法によりカーボン紙（約8.4 mg/cm²）上に成長させた。カーボン紙（Fuel Cell Store）は、湿潤性を高めるために、まず空気中で500°Cにて1時間加熱された。次に、カーボン紙を0.1MのKMnO₄（Sigma Aldrich）水溶液に1時間浸し、シード層を形成した。ZnO前駆体溶液は、50 mLの硝酸亜鉛六水和物（30 mM、Alfa Aesar）、50 mLのヘキサメチレンテトラミン（30 mM、Sigma Aldrich）、およびアンモニア（28.0～30.0%のNH₃ベース、Sigma Aldrich）を混合することによって調製された。

30

【0106】

シードしたカーボン紙を溶液に入れ、次いで90°Cのオーブン中で加熱した。DI-H₂Oを80°Cで3時間洗浄、乾燥した後、カーボン紙上に白色の生成物が得られた。表1に要約し、図6A～Cに示すように、反応条件を調整することによって、カーボン紙上のZnOナノロッドの異なる質量負荷（0.5～5.5 mg/cm²）が達成された。具体的には、「リピート」列は、最初の反応からのZnOナノロッドを装填したカーボン紙が、反応をリピートするために新しい前駆体溶液に入れられたことを意味する。

40

【0107】

40

50

【表1】

質量負荷	バッチあたりのカーボン紙の面積	NH ₃ の量	全水熱時間	リピート	
0. 5 m g / c m ²	2 × (2. 1 * 6) c m ²	2 mL	1 3 時間	いいえ	10
0. 9 m g / c m ²	1 × (2. 1 * 6) c m ²	4 mL	2 2 時間	いいえ	
5. 5 m g / c m ²	1 × (2. 1 * 6) c m ²	4 mL	2 * 2 0 = 4 0 時間	1 回	20

表1 ZnOナノロッドの異なる質量負荷の実験条件

【0108】

HER抑制密封ナノサイズ (HSSN) 亜鉛アノードの合成

【0109】

HSSN亜鉛アノード (ZnOコア/TiO₂シェル構造) を溶液法を用いて合成した。成長したZnOナノロッドを有するカーボン紙を、室温で10分間0.075Mの(NH₄)₂TiF₆および0.2MのH₃BO₃の溶液に浸した。約30nmの厚さのTiO₂層が析出した。

【0110】

ZnO@TiN_xO_yアノードの合成

【0111】

ZnO@TiN_xO_yアノードを達成するために、ALDを通してコーティングされていないZnOナノロッドアノード上へTiNを析出させた。ALDはCambridge FIFI Plasma ALDシステムで行った。詳細なALDレシピを図26に示す。TiNの前駆体はTDMATとN₂であった。TiN ALDプロセスの間、レシピを250°Cで200サイクル(サイクル当たり1Å)実行した。次に、ZnO@TiNナノロッドを空気に曝露させ、TiNが部分的にTiN_xO_yに酸化された(図24)。

【0112】

4点プローブシステムを用いたTiN_xO_yおよびTiO₂コーティングのシート抵抗測定

【0113】

TiN_xO_yおよびTiO₂コーティングのシート抵抗を測定するために、TiN_xO_yおよびTiO₂をそれぞれガラススライド上に析出させる。ガラススライドはアセトン/エタノール中で超音波処理により洗浄され、次いで紫外オゾン(UVO)処理が行われた。TiN_xO_yは、ガラススライド上のTiNのALDを通して得られ、続いて空气中で酸化された。

【0114】

40

10

30

50

TiNの前駆体はTDMA-TとN₂であった。詳細なALDレシピを図26に示す。ALDプロセスの間、レシピを250°Cで400サイクル（サイクル当たり1Å）実行した。0.1Mの(NH₄)₂TiF₆+0.2MのH₃BO₃の溶液にスライドガラスを25°Cで11時間浸すことによって、ガラススライド上に約1μmの厚さのTiO₂層を析出させた。シート抵抗は4点プローブ測定システム（2000マルチメータ、Keithley）を用いて測定された。

【0115】

材料の特性評価および測定

【0116】

SEM (Hitachi SU 8230)、TEM (Hitachi HT7700、FEI Tecnai F30、およびJEOL 100 CX-II)、およびSTEM (Hitachi HD-2700) を用いて形態学的および組成的分析を行った。XRDパターン (Panalytical XPerf PRO Alpha-1) をCu K-Alpha放射で行った。XPSはThermo Scientific K-Alphaシステムで測定した。比BET表面積と孔サイズ分布を物理吸着 (BELSORP Max、Microtrac BEL Corp.) により決定した。4MのKOH電解液中の試料の溶解Zn濃度をICP測定で測定した。サイクリックボルタニメトリー、線形掃引ボルタニメトリーおよび電気化学インピーダンス分光法をVSPシステム (Biologic) を用いて実施した。定電流モードで動作するLANHEを用いて電池サイクルテストを行った。

10

20

【0117】

電池ガスクロマトグラフィー定量分析測定では、気密電池システム（図2A～C）をガスクロマトグラフィー (MG#5、SR1インスツルメンツ) に接続した。測定前にArでシステムをバージした。ステンレス鋼棒をアノードとして使用した。ZnOで飽和した4MのKOH (Sigma Aldrich) を電解液として用いた。NiOOH (~8mA h/cm²) / Ni(OH)₂ (~32mA h/cm²) の混合物である商用のNi-Zn AA電池 (PowerGenix) から4cm²のカソードを得てアノードと対にした。

30

【0118】

1サイクルの間に、電池は15分間20mAで充電され、その後0.8Vまで完全に放電 (20mA) された。次に、熱伝導度検出器を用いてH₂測定を行った。Arはガスクロマトグラフィー用キャリアガスであった。Znアノードの容量減少はほぼ完全に (99.47%) HERによって引き起こされた。

【0119】

【数1】

$$\text{容量減少} = \text{充電容量} - \text{放電容量} = \text{容量 (HER)} + \text{容量 (その他)}$$

(6)

【0120】

40

電気化学

【0121】

亜鉛アノードを直径1cmの円形ディスクに切断した。NiOOH (~8mA h/cm²) / Ni(OH)₂ (~32mA h/cm²) の混合物である商用のNi-Zn AA電池 (PowerGenix) からカソードを得てアノードと対にした。

【0122】

コインセル

【0123】

CR2032ケース (MTI Corporation) を用いてコインセルを作製した。水性電解液は、4MのKOH (Sigma Aldrich, 99.99%)、2Mの

50

KF (Alfa Aesar, 99.99%)、および2MのK₂CO₃ (Alfa Aesar, 99.997%) からなる。25 μLの電解液を用いた。分離器としてガラス纖維 (GEヘルスケア、Whatman TM10370003) を使用した。

【0124】

パウチセル

【0125】

パウチ型電池 (図35A～B) は、AmpacのSealPAKを用いて組み立てられた。アノード上の活性材料 (ZnO) の質量負荷は1.5 mg/cm²である。水性電解液は、ZnOで飽和した4MのKOH (Sigma Aldrich, 99.99%)、2MのKF (Alfa Aesar, 99.99%)、および2MのK₂CO₃ (Alfa Aesar, 99.997%) を含む。分離器としてガラス纖維 (GEヘルスケア、Whatman TM10370003) を使用した。電極端子としてTiワイヤを用いた。

【0126】

セルは、1Cの充電速度および1.4～1.9Vの5Cの放電速度で、定電流サイクルされる。100%のDODでサイクルされたアノードについては、アノードをパウチセル中で6サイクルの間、前サイクルさせることによって活性化した。充電容量限界カットオフは658 mA h/g (ZnOの理論的比容量) である。40%のDODでサイクルされたアノードについては、アノードは、1サイクルの間、100%の活性材料利用率で前サイクルさせ、次いで、完全に充電されることによって活性化させた。

【0127】

ビーカセル

【0128】

ビーカ型電池では、アノード上の活性材料 (ZnO) の質量負荷は1.6 mg/cm²である。10mLのZnOで飽和した4MのKOH (Sigma Aldrich) を電解液として用いた。セルは、1Cの充電速度、および1.4Vと1.9Vの間で5Cの放電速度で、100%のDODにて定電流サイクルされる。アノードは、ビーカセル中で、50サイクルの間、前サイクルさせることによって活性化された。充電容量の制限カットオフは、658 mA h/gである。アノード端子としてAgワイヤを用いた。カソード端子としてステンレス鋼ワイヤを用いた。

【0129】

上述のように、充電容量はZnOの理論的容量 (約658 mA h/g) に制限された。理論的比容量 (充電容量) は、次式により計算した。

【0130】

【数2】

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

【0131】

ここで、MWは活性物質のモル重量、nは該当する反応で移動する電子の数、そしてFはファラデー一定数である。本研究では、ZnOのMW=81.38 g/mol；n=2；F=96485 C/molであった。

【0132】

電極の比放電容量は、次式により計算した。

【0133】

【数3】

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

10

20

30

40

50

【0134】

ここで、Iは放電電流、tはサイクル当たりの放電時間、そしてmは活性材料(ZnO)の質量である。

【0135】

mCの速度は、1/m時間でのフル充電/放電に相当する。E/D C比は次式のとおりである。

【0136】

【数4】

$$E/C\text{比} = \text{電解液体積} / \text{測定された放電容量}$$

(9) 10

【0137】

したがって、Zn金属の理論的重量容量は、次式のとおりである。

【0138】

【数5】

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

【0139】

Zn金属の理論的体積容量は、次式のとおりである。

【0140】

【数6】

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

【0141】

ここで、 ρ_{Zn} はZnの密度であり、次式のとおりである。

【0142】

【数7】

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

【0143】

Zn - 空気電池の理論的重量エネルギー密度（放電状態ZnOに基づいて計算）は、次式のとおりである。

【0144】

【数8】

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

【0145】

ここで、Vは、電池電圧であり、V = 1.66 Vである。

【0146】

Zn - 空気電池の理論的体積エネルギー密度は、次式のとおりである。

【0147】

20

30

40

50

【数9】

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

【0148】

ここで、 ρ_{ZnO} はZnOの密度であり、次式のとおりである。

【0149】

【数10】

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

10

【0150】

室温において穏和溶液法によりZnOナノロッド上にTiO₂層をコーティングした。ZnOナノロッドを0.075Mの(NH₄)₂TiF₆と0.2MのH₃BO₃を含む水溶液に浸した。TiO₂コーティングの後に、ZnOナノロッド構造は良好に維持された(図7A～D)。

【0151】

本発明のHSSNアノードのSTEM画像および元素マッピング(図8A～C)により、TiO₂コーティングが均一であることが確認される。ZnおよびTiの空間分布は、コア領域およびシェル領域においてEDX分光法を用いることによって得られた(図9A～B)。コア領域はシェル領域よりもはるかに高いZn強度を示し、ZnOコア/TiO₂シェル構造がさらに確認される。

20

【0152】

合成中に、(NH₄)₂TiF₆はZnOの表面上でTiO₂に加水分解されたが、(NH₄)₂TiF₆の加水分解により生成された酸によって、ZnOの表面は、溶液中にわずかに溶解された。このように、合成中にいくつかのZn種がTiO₂コーティングに入ったように見え、これはTiO₂シェル上のZnシグナルを説明してもよい。

【0153】

図10から明らかなように、コア中のZnOは、六角形の密な結晶構造を有し、TiO₂コーティングは非晶質である。TiO₂層の厚さは、~31.7nmである(図11)。TiO₂の質量負荷は~0.35mg/cm²であり、これは(約3mg/cm²のZnOナノロッドを有する)本発明のHSSNアノードの~10.4重量%に過ぎない。ZnOをエッティングして除去した後に、中空ナノアレイは、所定の位置に留まり(図12A～C)、TiO₂コーティングが、厚さは約30nmのみであるものの、力学的に強く、ZnOナノロッドをしっかりと支持していることを示している。

30

【0154】

TiO₂シェルの亜鉛酸塩溶解を抑制する能力を評価するために、HSSNアノードとコーティングされていないZnOアノードの両方をZnOのない4MのKOH溶液に15分間浸した。ZnO活性材料の質量と溶液体積の比は0.02mg/μLであった。次に、誘導結合プラズマ原子発光分光法(ICP-AES)を用いて、両溶液中の溶解されたZnの濃度を測定した。図13に示すように、HSSNアノードの溶解されたZn(1.9%)は、コーティングされていないZnOアノードのそれ(~16.9%)よりもはるかに低かった。~90%のZnO溶解がHSSNアノードで抑制され、それは、TiO₂シェルが亜鉛酸イオンを効果的にブロックしているということを示している。4MのKOH溶液(図14A～B)に浸した後に、両アノードは画像化された。TiO₂コーティングが亜鉛酸塩をシェル内に効果的に閉じ込めることができることも支持されている。

40

【0155】

また、亜鉛系アノードは、コインセルでの単一の充電の前後に特性評価された。図15に示すように、XRDパターンは、充電生成物である金属Znの存在を確認した。0.25

50

mA/cm^2 で1.5時間充電した後、コーティングされていない ZnO ナノロッドアノードは、激しい構造劣化を示した。ナノロッドは、カーボン紙（図16）から剥離する。対照的に、HSSNアノードは、明らかな形状変化を有さない（図17）。さらに、HSSNアノードは、5サイクル後もほとんど変化しないままであった（図18～19）。

【0156】

本発明のHSSNアノードの充電後のSTEM画像および元素マッピングを図20～22に示す。これらの結果は、 TiO_2 シェルがサイクル中に亜鉛活性材料を内部に閉じ込める事を示しており、これは TiO_2 シェルのイオンふるい分け効果によるものと考えられる。 N_2 吸収スペクトル（図23）に示されるように、 TiO_2 層は、ナノサイズの孔を有し、これは、シェル内に大きな亜鉛酸イオンをブロックし、シェルを通る $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ の輸送を可能にする。 TiO_2 の多孔性は、イオンふるい分け性能を最適化するためにさらに設計することができると思われる。

10

【0157】

上述のように、イオンふるい分けコーティング層は、ナノ構造 Zn アノードが活性材料の溶解を効果的に抑制するために重要である。HERを考慮すると、このようなイオンふるい分けコーティング層はHER抑制性であるべきである。 TiO_2 シェルのHER抑制能力とそのクーロン効率に及ぼす効果を評価するために、 TiO_2 と TiN_xO_y のHER活性を研究した。

【0158】

TiN_xO_y （図24）は、均一なコーティングとイオンふるい分け特性を達成したため、制御材料として選定された。アノードを最適に表すために、HSSNおよび $\text{ZnO@TiN}_x\text{O}_y$ アノードから ZnO をエッチングし、それぞれ、カーボン紙基板上に TiO_2 および TiN_xO_y 中空ナノロッドコーティングが得られた（図24）。次いで、4MのKOH電解液中に、作用電極として TiO_2 または TiN_xO_y 電極、基準電極として Hg/HgO 電極、および対向電極としてPt箔を有する3電極セルを組み立てた（図25～26）。

20

【0159】

IR補正分極曲線（図27）に示されるように、 TiN_xO_y 電極上のHERは、 TiO_2 上よりも厳しい（固定HER電位での電流密度がより高い）。これらの実験結果は、 TiO_2 が TiN_xO_y より水素抑制性が高いことを明らかにした。さらに、 TiO_2 電極のHER活性をカーボンペーパー基板と比較もし、 TiO_2 コーティングの存在がHERを抑制できることを実験的に示した（図28）。 TiO_2 の水素抑制特性を理解するために、 TiO_2 および TiN_xO_y のシート抵抗を、4点プローブシステムを用いて測定した（図29A～C）。

30

【0160】

TiO_2 は電気伝導率がより低く、これが、HER活性がより低く、HER抑制能力がより良好である理由の一部であってもよい。力場モデルに基づくシミュレーションも行い、 TiO_2 の水素抑制特性を確認した。スラブモデルではなくクラスタモデルが選択されたのは、アモルファス材料を表すのに適用可能であるからである（図30A）。3つの状態の図（図30B）において、 ΔG_{H^*} は、H吸着の自由エネルギーを表す。より高い $|\Delta G_{\text{H}^*}|$ の値を有する材料は、より低い触媒活性およびより良い水素抑制能力を有する。 TiO_2 の自由エネルギーは0.495eVであり、これは TiN_xO_y クラスタ（図31A～Bおよび図32）の自由エネルギーよりも高い。この結果は、 TiO_2 が最も水素抑制的であることを示している。

40

【0161】

力場モデルに基づくシミュレーションを行い、 TiO_2 および TiN_xO_y の水素抑制特性を調べた。エネルギーを最小化するためにモンテカルロ法と最小二乗法が用いられた。 Ti_5O_{10} クラスタを非晶質 TiO_2 を表すために使用した。 TiN_xO_y については、O対N（O/N）の全体的な原子数比は、XPS（図24）によって証明されるように～6.66であると実験的に決定された。

50

【0162】

非晶質 TiN_xO_y の多くの可能な構造から、4つの代表的モデル(TiN_xO_y-n 、ここで $n=1, 2, 3, 4$)を選択し、9および4のO/N原子数比で構築し、実際のシェル材料をシミュレートした。 TiN_xO_y-1 および TiN_xO_y-2 の Ti_5O_9N クラスタ($O/N=9$)と TiN_xO_y-3 および TiN_xO_y-4 の $Ti_5O_8N_2$ クラスタ($O/N=4$)を構築した。 ΔG_{H^*} はH吸着の自由エネルギーを表す。

【0163】

初期の H^+ 状態、中間体の H^* 状態、および最終生成物としての $1/2 H_2$ からなる3つの状態の図では、より高い $|\Delta G_{H^*}|$ の値を有する材料は、より低い触媒活性、したがってより良好な水素抑制能力を有する。 $\Delta G_{H^*} = \Delta E_H + \Delta E_{ZPE} - T \Delta S_H$ によって $\Delta G_{H^*}g$ が得られた。ここで、 ΔE_H はH種の結合エネルギーであり、 ΔE_{ZPE} と ΔS_H は、それぞれ、吸着Hの零点エネルギー変化およびエントロピー変化である。 ΔG_{H^*} に対するエントロピーとZPEの寄与が得られ、最終的に $\Delta G_{H^*} = \Delta E_H + 0.24 eV$ となった。 ΔE_H は $\Delta E_H = E_{M-H} - E_M - 1/2 * E_{H_2}$ によって求めた。 E_{H_2} は $-3.040 eV$ と計算された。これらの値の要約は、図32の表にリストされている。

10

【0164】

図33および34に示すように、HSSNアノードおよび $ZnO@TiN_xO_y$ アノードは、非常に類似したイオンふるい分け能力を有する。水素抑制能力により、本発明のHSSNアノードは $ZnO@TiN_xO_y$ 対応物と比較してより高いクーロン効率を示す。具体的に Zn アノードに焦点を合わせるために、以下に示すすべてのセルについて、過剰容量を有するカソードを得て Zn アノードと対にした。亜鉛アノードの比容量の計算は、特に指定のない場合、 ZnO の質量(理論的容量: 658 mA h/g)に基づく。セルを1Cの充電速度および5Cの放電速度で定電流サイクルした。ステンレス鋼コインセルケース上のHERを回避するために、アノードを、コインセルではなく、パウチセル中でサイクルさせた(図35A~B)。それらを100%のDODでサイクルさせた。したがって、セル上の副反応の程度は、セルのクーロン効率によって直接示すことができる。より高い「きれいな」クーロン効率は、より少ない副反応を意味する。

20

【0165】

希薄電解液($100 \mu L$)中でサイクルされたHSSNおよび $ZnO@TiN_xO_y$ アノードの充放電プロファイルを図36にプロットする。それらのサイクル性能および速度一性能テストは、図37Aおよび37Bに見られる。最初の12回の定電流サイクルにおける本発明のHSSNアノードの平均クーロン効率($\sim 93.50\%$)は $ZnO@TiN_xO_y$ アノードのそれ($\sim 84.96\%$)よりも高い。 TiO_2 は TiN_xO_y よりも低い電気伝導率を有するが、HSSNアノードは $ZnO@TiN_xO_y$ アノードよりもわずかに良好な速度能力を示した。これは、本発明のHSSNアノード上にはより多くの孔が存在し、従って、 TiO_2 シェルを通してより速い OH^-/H_2O の輸送が達成され得るためであってもよい(図38Aおよび38B)。HSSNアノードは $ZnO@TiN_xO_y$ アノード($\sim 88.07\%$)よりも高い $\sim 93.09\%$ というクーロン効率を達成する。100%のDODを有する類似のアルカリ性電解液において、従来の研究は、 $\sim 90\%$ よりも低いクーロン効率を示す(図39)。

30

【0166】

図40および41に示すように、希薄電解液中で40%DODにてサイクルすると、($1.05 mg/cm^2$ の ZnO を有する)本発明のHSSNアノードは、170サイクルより多い長期安定サイクルを示した。電気化学反応の間、 TiO_2 シェルからの容量寄与はなかった(図42)。希薄電解液中で100%DODにてサイクルすると、($\sim 1.5 mg/cm^2$ の ZnO を有する)本発明のHSSNアノードは、最初の12回の定電流サイクルにおいて平均クーロン効率93.5%および平均放電容量 $616 mA h/g$ を達成した(図37A)。

40

【0167】

50

容量フェージングは33サイクル後に発生する。電池の故障は、(1) シェル内のZn/ZnOの形状および体積変化によるHSSNアノード(図43)の構造的崩壊、および(2) 電解液分解および水素蓄積によって生じるZn種の質量移動の制限に起因し得る。大量のZnO飽和電解液を有するビーカセル中でもアノードを評価した。図44に示すように、(~1.6 mg/cm²のZnOを有する)本発明のHSSNアノードを、クーロン効率94.3%および放電容量621 mA h/gで350回より多くサイクルさせた。

【0168】

図40および44に示される電池の電圧プロファイルは、図45A~45Bに見られる。上記のサイクル結果から、希薄電解液中のZnアノードのサイクル寿命は、大量のZnO飽和電解液中よりもはるかに短い。これはアルカリ性Znアノードの電気化学によって説明できる。大量のZnO飽和電解液では、過剰の水で電解液のわずかな分解の影響を最小限に抑えることができる。さらに、電解液には過剰の亜鉛酸塩が存在し、それは、Znアノードの活性材料である。電解液から供給される亜鉛酸塩からの大きな容量寄与により、亜鉛アノードの長サイクル寿命を達成することができるが、それは真実ではない。希薄電解液(100 μL)では、電解液の分解とZn種の質量移動の制限によって生じる複雑な相乗効果の結果、電池はより速く故障する。しかし、それらの短いサイクル寿命にもかかわらず実用的な状況を表すことができるそれらの真の性能を評価するために、希薄電解液中でアノードをサイクルさせることが依然として必要である。

【0169】

また、電解液対放電容量(E/DC)比は、デバイスレベルのエネルギー密度にとって重要であり、実際の応用にとって極めて重要である。テストしたアルカリ性Znアノードのクーロン効率はE/DC比と高い相関を示した。従って、異なるZnアノード材料のクーロン効率を公平に比較するためにE/DC比を提供する必要がある。しかしながら、(図46の表に要約されている)わずかな以前の研究しか、この比率を報告したり、またはその計算に必要な情報を提供したりしていない。

【0170】

図47において、以前の結果が要約され、クーロン効率およびE/DC比の点でアノードをそれらと比較した。注目すべきことに、異なるZnアノードの「クリーンな」クーロン効率を比較するために、100%のDODを有する高深度でサイクルされるZnアノードのみをリストする。部分的に利用される(DOD<100%)金属亜鉛アノードは、それらのクーロン効率が亜鉛アノード上で生じる副反応の程度を示すことができないため、比較には含まれない。

【0171】

比較すると、本発明のアノードは、低いE/DC比(0.14 mL/mA h)で優れたクーロン効率(93.5%)を達成し、これは、設計された機能的にコーティングされたZnアノードの進歩を示唆する(図37A)。本発明の特徴をなすHER抑制コア/シェルZnアノードによって、(1) Zn種をシェル内に閉じ込め、活性材料の損失を最小限に抑えることができ、(2) そのHER抑制特性により、最小化されたHER、およびより少ない電解液の分解を達成できる。これらは、本発明のアノードが希薄電解液中で高いクーロン効率を達成することを可能にする。電流コレクタの質量を考慮した後の、本発明のHSSNアノードの全実放電容量と比放電容量は、それぞれ、~0.9 mA h/cm²と~91 mA h/gであった。その特別に特徴をなすコア/シェルナノロッド構造のため、その全体容量は実際のZnアノードの設計パラメータ(11.7 mA h/cm²)を満足することができなかつたが、本発明の設計原理は、実用的に高いエネルギー密度のZnアノードを達成する。

【0172】

アルカリ性電解液中の不動態化、溶解、および水素発生の問題を同時に克服するために、本発明の亜鉛アノード設計、すなわち、サブミクロンサイズのZnOをHER抑制し、イオンふるい分けをする層で密封することが開示される。この概念を実証するためにZnOナノロッドアノードとTiO₂シェルを選択した。製作したHSSNアノードは希薄電

10

20

30

40

50

解液において優れた可逆的高深度サイクル性能を達成する。本発明のHSSNアノードのクーロン効率は、以前に報告された亜鉛アノードのほとんどのそれよりも高いが、LIBの効率(99.9%)に近づくように改良されるであろう。

【0173】

孔サイズ、多孔性、および表面電荷の観点から、シェル材料を最適化することは、アノード性能および安定性の改善につながる。制御されたイオンふるい分け特性及びHER抑制特性を有する他の材料は、シェル材料として適用できる可能性がある。この設計原理は、大規模生産のための出発原料の他の形態(例えば、粒子)に適用できる可能性がある。また、本明細書における機構的理解および設計原理は、他の充電式高エネルギー水性電池の将来の設計を導くものでもある。

10

【0174】

充電式高エネルギー水性電池アノードのためのZnOナノロッドの密封

【0175】

背景で注釈したように、アルカリ性水溶液中では、亜鉛アノードは、2つの連続した反応すなわち、充電時の錯体形成(または溶解)および電気還元反応(式(1)に示される錯体形成/析出)、ならびに放電時の電気酸化および析出反応(式(2)に示される電気還元/電気酸化)を受ける。

20

【0176】

リチウムイオン電池における従来のインターライション電極とは異なり、亜鉛電極のこの固体-溶質-固体($ZnO - Zn(OH)_{4^{2-}} - Zn$)変態は、(i)放電生成物 ZnO が Zn の表面を不動態化し、 Zn のさらなる放電を妨げること、(ii) ZnO が絶縁性であり、金属 Zn に再充電されにくうこと、および(iii)可溶性亜鉛酸塩からの ZnO 析出が電極表面上でランダムに起こり、サイクルの経過に伴い電極の形態を変化させること、の一連の課題を本質的に表している。

30

【0177】

亜鉛金属箔は、水性電池において最も一般的に使用される亜鉛アノードである。しかしながら、図48～49に例示されるように、 Zn 箔の不動態化問題(ZnO の非導電性)は、 Zn 箔アノードの利用を制限し(<約1%)、それを再充電不能にする。約10mAの放電のもとでは、コインセルで約0.25mmの厚さと約1cmの直径を持つ Zn 箔の容量は~1.7mAhしか得られない。図50に示されるように、不動態化層の厚さ(または臨界不動態化サイズ)は、~2μmである。微小多孔質 Zn スポンジは公知であり、再充電性を向上させるが、 Zn スポンジの特徴サイズは~10μm(およそ2μmの臨界不動態化サイズより大きい)であるため、 Zn スポンジは、約40%のDODしか達成することができない。

40

【0178】

図51に示すように、コーティングされていない ZnO ナノロッドの特徴サイズは、臨界不動態化サイズよりも小さいが、電極-電解液表面積が大きいと、アノード溶解が加速され、電極の形状変化が促進される。さらに、 ZnO が比較的絶縁性であるため、電子はカーボン紙上にのみ分布することができ、これは、充電時にナノロッドの根上で高速錯体化および電気還元反応をもたらす。その結果、図51のナノロッドは、カーボン紙から脱離する。

【0179】

図52に示す本発明の例示的な実施形態では、不動態化および溶解という従来の Zn アノードのジレンマは、臨界不動態化サイズより小さい特徴サイズを有する密封構造($ZnO @ TiN_xO_y$ ナノロッドアノード)、およびアノードの溶解を制限/防止するための薄く共形のコーティングによって克服される。

【0180】

水熱法を用いてカーボン繊維紙上に ZnO ナノロッドを成長させた。次に、ALD技術を用いて ZnO ナノロッド上に強力で導電性の安定な TiN_xO_y コーティングを形成した。この構造は、以下の利点、すなわち、(i)各 ZnO ナノロッドの特徴サイズが臨界不

50

動態化サイズより小さいという利点、(i i) ZnOナノロッドを封入するカーボン紙骨格およびTi_xN_yO_yコーティングが、全てのZnOナノロッドが電気化学的に活性であるように電気経路として機能するという利点、および(i i i) Ti_xN_yO_yコーティングは、高速の水酸化物／水拡散を可能にし、電気化学的サイクルの間に大きな亜鉛酸塩が漏れるのをブロックし、それによってアノード構造の破壊を効果的に防止するという利点を含む利点を有する。

【0181】

ZnOナノロッドの合成

【0182】

カーボン紙 (Fuel Cell Store) は、湿潤性を高めるために、まず500°Cで1時間、空気中で熱処理した。次に、ZnOナノロッドを湿式化学プロセスによりカーボン紙上に成長させた。第1に、カーボン紙を0.1MのKMnO₄ (Sigma Aldrich) を含む水溶液に1時間浸し、シード層を形成した。第2に、シードされたカーボン紙を、50mLの硝酸亜鉛六水和物 (30 mM, Alfa Aesar)、50mLのヘキサメチレンテトラミン (30 mM, Sigma Aldrich)、およびアンモニア (28.0~30.0%のNH₃ベース, Sigma Aldrich) を含む前駆体溶液と共にガラス瓶の中へ浸した。

10

20

30

40

【0183】

第3に、密封したボトルを90°Cのオーブンに入れた。次に、白色カーボン紙ZnOナノロッドを、水洗し、80°Cで3時間乾燥することにより得た。表2に示すように、0.5 mg/cm²から5.5 mg/cm²にわたる範囲の異なる質量負荷のカーボン紙上ZnOナノロッドを、1瓶当たりのカーボン紙面積、NH₃濃度、水熱時間、および水熱回数を調節することによって、合成した。

【0184】

【表2】

質量負荷	1瓶あたりのカーボン紙の面積	NH ₃ の量	水熱時間	水熱回数
0.5 mg/cm ²	2 (2.1*6) cm ²	2 mL	13時間	1 1
0.9 mg/cm ²	1 (2.1*6) cm ²	4 mL	22時間	1 1
5.5 mg/cm ²	1 (2.1*6) cm ²	4 mL	20時間	2 2

表2

【0185】

ZnO@Ti_xN_yO_yコア／シェルナノロッドの合成

【0186】

ZnO@Ti_xN_yO_yコア／シェルナノロッドの合成をケンブリッジF J I プラズマALDシステムで行った。まず、TiNをZnOナノロッド上へ析出させた。TiNの前駆体はTetrakis (ジメチルアミド) Titanium (IV) (TDMAT, Sigma Aldrich) およびN₂であった。TiN ALDプロセス中、レシピを2

50

50°Cで100サイクルまたは200サイクル実行した。TiN ALDレシピを図53に示す。次に、ZnO@TiNナノロッドを空気に曝露すると、TiNが部分的にTiN_xO_yに酸化された（図67のXPSスペクトルによって証明）。従って、正確さのために、アノードは、全体を通してZnO@TiN_xO_yと称される。

【0187】

電気化学

【0188】

Znアノードを調べるために、Ni(OH)₂を充電式カソードとして用いて全電池を作製した。Ni(OH)₂カソードは、PowerGenixから商用Ni-Zn AA電池から得た。10

【0189】

コインセル

【0190】

図54A～54Cに示すように、CR2032ケース（MTI Corporation）、本発明の亜鉛アノード（円形ディスク、直径約1cm）、および過剰容量のNi(OH)₂カソードを用いて、コイン型電池を組み立てた。コインセルは、実用化に必要な少量の電解液を有している。水性電解液は、4MのKOH（Sigma Aldrich、99.99%）、2MのKF（Alfa Aesar、99.99%）、および2MのK₂CO₃（Alfa Aesar、99.997%）を含む。分離器としてガラス纖維（GEヘルスケア、Whatman™ 10370003）を使用した。20

【0191】

開始一停止操作のために、ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードおよびZn箔を前活性化させた。ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードを約1.4～2Vの間で0.5Cにて3回の前サイクルをさせた。Zn箔（約0.02%のDOD）をまず2時間放電し、約1.35mAの定電流で2時間再充電した。その後、1時間の同じ時間間隔で、約1.35mAにて、2回放電し、1回充電した。

【0192】

Zn箔（約1%のDOD）を、約1mAの定電流で2回の前サイクルをさせた。アノードとしてZn箔を用いたとき、商用のNi-Zn AA電池から得たカソードは、電解液として2MのKOHを有するビーカセル中のHgO/Hg基準電極に対して約0.6Vに電気化学的に酸化された。30

【0193】

パウチセル

【0194】

パウチ型電池（図55）は、AmpacのSealPAK、本発明の亜鉛アノード（円形ディスク、直径約1cm）、および過剰容量のNi(OH)₂カソードを用いて組み立てられた。水性電解液は、4MのKOH（Sigma Aldrich、99.99%）、2MのKF（Alfa Aesar、99.99%）、および2MのK₂CO₃（Alfa Aesar、99.997%）を含む。分離器としては、Cellgard 3501（アノードに近い）およびFreudenberg 700/28K（カソードに近い）を用いた。40

【0195】

ビーカセル

【0196】

ビーカ型電池（図54A）をビーカ、本発明の亜鉛アノード（円形ディスク、直径1cm）および過剰容量のNi(OH)₂カソードを用いて組み立てた。電解液は、10mLのZnOで飽和した4MのKOH（Sigma Aldrich）であった。

【0197】

EIS測定はBio-Logics装置で行った。周波数範囲は100kHzから10mHzの間であった。AC信号の振幅は約10mVであった。本発明の亜鉛アノードおよびN50

Ti(OH)_2 カソードを用いて組み立てたコイン型電池を用いてEISを測定し、100 μL の4MのKOH、2MのKF、および2Mの K_2CO_3 電解液をガラス纖維分離器に添加した。

【0198】

結果と考察

【0199】

ZnO ナノロッドは、約0.5～約5.5 mg/cm^2 （図56～58C）の質量負荷範囲のカーボン紙上で、水熱反応器中に置かれたカーボン紙の面積、 NH_3 濃度、水熱時間などを調整することによって合成される（表1）。ALDプロセス（図53）では、レシピを100または200サイクル実行した。100サイクルおよび200サイクルの TiN_{x}O_y 質量負荷は、約0.057 mg/cm^2 および約0.19 mg/cm^2 であり、これは、 $\text{ZnO}@\text{TiN}_{x}\text{O}_y$ ナノロッドアノードの、それぞれ、約0.6重量%および約1.9重量%に過ぎない（約3 mg/cm^2 の ZnO ナノロッドに対して）。

10

【0200】

ナノロッドの形態は、 TiN_{x}O_y コーティング後に変化しない（図59および64）。HRTEM画像は、100サイクルのALDを有する $\text{ZnO}@\text{TiN}_{x}\text{O}_y$ ナノロッドに対して約6.1 nmの厚さの均一な TiN_{x}O_y コーティングを示す（図60～61）。 ZnO ナノロッドは六方晶であり、 TiN_{x}O_y コーティングは非晶質であり、これは、TEM（図62～63）およびXRD（図76）の結果から明らかである。

20

【0201】

TEMに加えて、XPSの結果もまた、 ZnO 上の TiN_{x}O_y の完全な被覆を示し（図65～66および68～69）、これはサイクル中の亜鉛酸塩のカプセル化に重要である。さらに、 TiO_2 に属するXPS概観スペクトル（図65）の窒素ピークおよび高分解能XPSスペクトル（図67）の3つの Ti^{2+} ピークは、ALD-TiNが部分的に TiN_{x}O_y に酸化されていることを示している。

30

【0202】

TiN_{x}O_y コーティングは、厚さはわずか数ナノメートルであるが、 ZnO ナノロッドをしっかりと支持し、亜鉛酸塩をブロックし、 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ を通過させる。図70に示すように、 $\text{ZnO}@\text{TiN}_{x}\text{O}_y$ アノードおよびコーティングされていない ZnO アノード（直径1 cmのディスク）を、それぞれ2 mLの4MのKOH溶液で2本のチューブに浸した。次に、ICP原子発光分光法（ICP-AES）を用いて、両溶液中の溶解されたZnの濃度を測定した。 $\text{ZnO}@\text{TiN}_{x}\text{O}_y$ アノードの溶解されたZnは、コーティングされていない ZnO アノードのそれよりはるかに低く、これは TiN_{x}O_y コーティングが亜鉛酸塩を効果的にブロックすることを意味する。さらに、コインセルをこれらの2つのアノードと Ni(OH)_2 カソードによって組み立て、電気化学サイクル中の TiN_{x}O_y コーティングの影響を調べた。

30

【0203】

2時間の充電（1Cの速度で1時間の定電流、および1.93 Vで1時間の定電圧）の後、コーティングされていない ZnO ナノロッドアノードは、深刻な形態的劣化を示し、ほとんどすべての ZnO ナノロッドは、溶解のためにカーボン紙から脱離する（図71）。一方、100サイクルのALDを有する $\text{ZnO}@\text{TiN}_{x}\text{O}_y$ ナノロッドアノード（図72）については、明らかな形状変化はなく、200サイクルのALDを有する $\text{ZnO}@\text{TiN}_{x}\text{O}_y$ ナノロッドアノードは、充電後もその形態を維持した（図73）。追加のSEM画像、元素マッピング（図74）、TEM画像（図75）、およびXRDの結果におけるZnピーク（図76）はすべて、 TiN_{x}O_y コーティングが、依然として電気化学反応に関与することを許容しながら、亜鉛活性材料を内部に閉じ込めたことを支持する。図71～72および74～75に示される ZnO ナノロッドの質量負荷は、約0.5 mg/cm^2 である。より大きな質量負荷（~1.7 mg/cm^2 ）を有するより長いナノロッドについても、1回目の充電および放電（図78～80）の後に $\text{ZnO}@\text{TiN}_{x}\text{O}_y$ ナノロッドアノードの明白な形状変化は存在せず、一方、 ZnO ナノロッドアノードは、1

40

50

回目の充電（図81～82）の後に激しい構造劣化を示す。

【0204】

導電性 TiN_xO_y コーティングの電気化学的影響を調べるためにEISも用いた。ナイキストプロット（図77）および等価回路（Randles-Ershlerインピーダンス）に示されるように、 $ZnO@TiN_xO_y$ ナノロッドアノードの電荷移動抵抗（ R_{ct} ）は、コーティングされていない ZnO アノードのそれよりもはるかに低い。これは、 TiN_xO_y の良好な導電性と TiN_xO_y コーティング内の高い亜鉛酸塩濃度に起因し得る。

【0205】

ここで、亜鉛アノードが、亜鉛を含まない希薄電解液を有するコイン型セルにおいて、それらの真の性能を評価するためにテストされたが（図54A～C）、これは、大量の ZnO 飽和電解液を有するビーカセルを用いたこれまでのほとんどの研究とは異なる。 ZnO 飽和電解液中の亜鉛アノードの性能をテストするとき、電解液中の全ての亜鉛酸塩も電気化学反応に関与し、アノード中の Zn に加えて容量に寄与することができた。しかし、ほとんどの以前の研究は、電解液中の Zn を数えずにそれらの比容量を報告しており、これは擬似性能を与える。極端な場合には、アノードに活性材料がなくても、純粋な集電材だけが ZnO 飽和電解液中でサイクルすることができる。ここでは、2つの純粋なカーボン繊維紙基板（直径1cmディスク）を、10mLの ZnO で飽和した4MのKOH電解液を有するビーカセルおよび100μLの ZnO で飽和した4MのKOH電解液を有するコインセル中でそれぞれテストした（図83）。それらは、両方約1mA hの制限充電容量および約1.4/2Vのカットオフ電圧で約1mAにてサイクルされた。

10

20

30

【0206】

ZnO の理論的比容量は約658mA h/gである。図84に示されるように、電解液中の亜鉛がカウントされない場合、ビーカセル中の活性材料がない純粋な集電材は、約600mA h/gの擬似比放電容量を有する優れたサイクル性能を示すことができる（アノード上に約1.5mgの ZnO が存在すると仮定すると、約1mA hの理論的容量を有する）。しかしながら、電解液中の亜鉛（等価な ZnO 質量については表3を参照）をカウントすると、ビーカセル中の実際の比放電容量は約4mA h/gに過ぎないのに対し、コインセル中のそれは約150mA h/gである。これらの結果は、大量の ZnO 飽和電解液を有するビーカセル中の亜鉛アノードのテストが、全体的な比エネルギーを劇的に減少させることを示す。

【0207】

ビーカセル中の亜鉛アノードを10mLの ZnO で飽和した4MのKOH電解液でテストすると、電解液は、100μLのコイン型電解液の100倍の大きな容量を提供することができる（表3）。この大きな寄与により、活性材料の量がより少ない亜鉛アノードの真の性能を評価することは困難である。コイン型セルは、最少量の電解液を使用し、ビーカセルと比較して、より高い体積容量を有するため、テスト環境が厳しいにもかかわらず、テストの選択肢としてはより優れている。

【0208】

40

50

【表3】

システム	大量の電解液	希薄電解液
テスト装置	ビーカセル	コインセル
電解液体積	10 mL	100 μL
電解液	ZnOで飽和した4MのKOH	ZnOで飽和した4MのKOH
亜鉛酸塩の濃度	0.256 mol/L (*)	0.256 mol/L (*)
亜鉛の量	0.00256 mol	0.0000256 mol
等価なZnOの質量	208 mg (**)	2.08 mg (**)
電解液による容量寄与	137 mA h	1.37 mA h
アノード形状変化に及ぼす電解液からの亜鉛析出の効果	大	小

表3 等価なZnOの量および容量の計算

(*) ICP発光分光の結果

(**) 図84を作製するために使用される

【0209】

さらに、電解液から寄与された多くの容量を有するアノードの真の性能を評価することは困難である。コイン形セルは、最少量の電解液を使用し、ビーカセルと比べて、より高い体積容量を有するため、実用動作条件により近い。従って、希薄電解液を有するコインセルは、極めて過酷なテスト環境（～25サイクル）であるにもかかわらず、このテストのために選択された。アノードの真の性能を評価するために、ZnOを含まない電解液を用いた。なぜならば、電解液によって寄与される容量は、アノードの非現実的に高い容量を引き起こす可能性があるからである。4MのKOH、2MのKF、および2MのK₂CO₃は、表4に示されるICPの結果によって証明されるように、Zn(OH)₄²⁻の溶解度がより低く、したがって形状変化が4MのKOHより少ないため、特に記載がなければ、電解液として選択された。

【0210】

以下のICP発光分光法の結果は、4MのKOH、2MのKF、および2MのK₂CO₃を含む電解液が4MのKOH電解液より低いZn(OH)₄²⁻の溶解度を有することを示している。

【0211】

10

20

30

40

50

【表4】

電解液	亜鉛酸イオンの濃度 (m o l / L)
ZnOで飽和した4MのKOH	0.256
ZnOで飽和した4MのKOH + 2MのKF + 2MのK ₂ CO ₃	0.168

10

表4 異なる電解液中の溶解性のICP結果

【0212】

図85に示されるように、ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードは、活性材料の高い質量負荷(～2.1mg/cm²)を有する場合であってさえ、希薄電解液構成において顕著な電池性能を提供する。コインセルは、カットオフ電圧として約1.5および1.9Vを有し、定電流にて約100%の充電状態(SOC)まで高深度でサイクルされる。重量容量または比容量は、ZnOの理論的容量(約658mA h/g)に制限された。10回目の定電流サイクルにおけるZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードの可逆的放電容量は約279mA h/gであり、これはC/2の速度におけるコーティングされていないZnOナノロッドアノードのそれ(約148mA h/g)の2倍大きい。ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードの放電容量は、30サイクル後に約150mA h/g以下に減衰するが、対してコーティングされていないZnOナノロッドアノードの放電容量についてはわずか9サイクルである。

20

【0213】

ZnO@TiN_xO_yアノードについては、TiN_xO_yコーティングは、コーティングされていないZnOとほぼ同じ充電プロファイルを有しつつ、ZnOアノードの過電位を変化させなかった(図86)。約50%のSOCにより低い速度(C/4)にてサイクルしたが、初期サイクルにおけるコーティングされたZnOナノロッドアノードとコーティングされていないZnOナノロッドアノードとの間の容量差は小さいが、ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードは、コーティングされていないZnOナノロッドアノードよりも良好な容量保持率を示す(図87)。コーティングされておらず、かつ密封されたZnOナノロッドアノードの放電容量は、それぞれ31および53サイクル後に約50%まで減衰した。サイクルにわたるZnOの挙動を調べるために、電極を0.33°Cでの3回の定電流サイクル後に画像化した。図88に見られるように、ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードは、サイクル後もその元の形態を保持するが、コーティングされていないZnOナノロッドアノードのカーボンペーパー上には、ほとんどナノロッドが見出されない。

30

【0214】

ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードの優れた性能は、ZnOの小さな特徴サイズと共にTiN_xO_yコーティングに起因する。臨界不動態化厚さ未満では、アノード不動態化問題は、完全ではないにしても、ほぼ除去される。TiN_xO_yコーティングは、電気経路として働き、大きな亜鉛酸塩分子を閉じ込めるが、OH⁻と水を通過させる。力学的バックボーンとして、TiN_xO_yコーティングは、ZnOナノロッドがカーボン紙基板から脱離するのを防ぎ、したがって、反応のための短い亜鉛酸塩質量移動経路を提供する。

40

【0215】

TiN_xO_yコーティングなしでは、ZnOナノロッドは、充電時に基板から脱離する(

50

図89)。これは、一方では、電気的に切断されたZnOが電解液に溶解して亜鉛酸塩を形成し、次いで集電材に拡散するために、はるかにゆっくりした質量輸送につながる。一方、脱離したZnOや溶解された亜鉛酸塩はアノードから遠くにまで移動し、さらなるサイクリングには関与しない。どちらのメカニズムも、サイクリングの経過に伴って容量の減衰を引き起こす。Znの利用は、Zn(OH)₄²⁻の電気還元速度と質量移動速度の定量的比較によってモデル化できる可能性がある。

【0216】

ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードを、ZnOを含まない電解液(図88)を有するパウチセル内でもテストした。それは、約408mA h/g(特に明記されていない場合はZnOに基づく)の比放電容量を達成し、それは、508mA h/g(Zn)である。図89に示されるように、本発明のZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードは、表5に示された多くの以前に報告された亜鉛アノードよりもはるかに高い比容量を示す。

10

【0217】

20

30

40

50

【表5】

アノード 材料	セル 構造	電解液	質量負 荷	Zn O重 量%	報告され た容量 (mA h /g)	実容量 (m Ah/g (Zn)) ^c	
Inをド ープした ZnO (IZ O)	— ^a	ZnOで飽和した 4.5MのKOH、 1.0MのNaOH、および0.5M のLiOH	10 m g*	0. 98	569	32.56	10
ZnOナ ノプレー ト	— ^a	ZnOで飽和した4 MのKOH、1.6 MのK ₂ BO ₃ 、0. 9MのKF、および 0.1MのLiOH	10 m g*	1. 00	420	24.01	20
亜鉛酸カ ルシウム	サン ドイ ッヂ セル ^b	ZnOで飽和した4 MのKOH	10 m g*	0. 64	230	95.54	
ZnO@ RGO	サン ドイ ッヂ セル ^b	ZnOで飽和した6 MのKOH、	10 m g*	0. 90	510	211.8 5	30
CC-C F@Zn O	サン ドイ ッヂ セル ^b	ZnOで飽和した2 MのKOH	0.6 mg/ cm ⁻²	1	500	207.6 9	
Znスボ ンジ	3D プリ ント セル	4MのKOHおよび 1MのLiOH	—	0. 48	328	328.0 0	
Zn-A l-Sb -LDH	— ^a	ZnOで飽和した6 MのKOH	10 m g*	0. 81	328	18.91	50

Zn-A 1-Bi -LDO s/C	- ^a	ZnOで飽和した6MのKOH	9mg	0. 73	475	24.83
LDOs	- ^a	ZnOで飽和した6MのKOH	10m g	0. 91	540	31.00
Ag-L DH	- ^a	ZnOで飽和した6MのKOH	10m g*	0. 85	400	23.02

表5 本発明のアノードと以前に報告されたアノードとの間の比放電容量の比較

10

20

30

40

50

a : セルの構造と電解液の量は、報告されなかった。ビーカセルでは 10 mL の電解液が使用されたと仮定する。ICP の結果に基づくと、等価な ZnO の質量は約 208 mg である。

b : サンドイッチセルでは、アノード、分離器、およびカソードがパックされた。電解液の量は報告されなかった。ZnO で飽和した電解液によって寄与される容量はアノードによって寄与される容量の 2 倍であったと仮定する。

c : 電極中および電解液中の亜鉛の量は両方カウントされている。

* : 質量負荷は報告されなかった。計算のために、材料の質量は 10 mg であると仮定する。

【0218】

ZnO@TiN_xO_y ナノロッドアノードは、ZnO 飽和電解液を有するビーカセル（図 90）およびパウチセル（図 55 および 88）においてもテストされ、それぞれ、640 回（64 日間）より長い回のサイクルの間、および 50 回のサイクルの間に、～550 mA h/g の放電容量を達成する。図 91 は、ZnO を含まない電解液を有するコインセルにおける ZnO@TiN_xO_y ナノロッドアノードの CV を示す。パウチセルおよびビーカセルにおける ZnO@TiN_xO_y ナノロッドアノードの CV を図 92～93 に示す。

【0219】

さらに、ZnO@TiN_xO_y ナノロッドアノードは、開始一停止操作下で優れた性能を示し、マイクロハイブリッド車の鉛酸電池に取って代わる可能性があることを実証する。開始一停止操作には、エンジン再始動、休止、およびパルス放電が含まれる。テストの手順は、図 94 に示される。ZnO@TiN_xO_y ナノロッドアノードの容量は、デューティサイクル当たり約 1 % の DOD に固定された。ZnO@TiN_xO_y ナノロッドアノードは、約 1 % の DOD にて 7500 回よりも多い回数のサイクル間にわたって 100 % の放電容量を維持した。ZnO@TiN_xO_y ナノロッドアノードの電圧プロファイルを図 96～98 に示す。同じ電流密度下（図 95）では、Zn 箔の DOD は、ZnO@TiN_xO_y ナノロッドアノードの DOD の約 0.02 % (ZnO@TiN_xO_y ナノロッドア

ノードのDODの1/50)に過ぎないにもかかわらず、Zn箔は3400サイクル後に死滅し、ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードのサイクル数の半分にも満たない。ZnはZnOによって完全に不動態化されるので、このZn箔セルは<0Vまでの突然の電圧降下で死滅した。そして、セルは、おそらく、アノード上に発生した水素の蓄積のために、激しく膨張した(図96~98)。Znアノードの不動態化の後、激しい水素発生が起こる。ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードを有するセルはわずかに膨潤しただけであり、これは、より少ない副反応、およびより高い亜鉛利用率を示す。より小さい膨潤は、さらに、本発明のZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードが数千サイクルにわたって不動態化せず、その活性を保持していることを示す。Zn箔の開始-停止性能は、図94に示されるのと同じ時間間隔で、約1%のDODにてテストされ、劇的な放電容量減衰を示した(図95)。この結果は、ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードの高い安定性を示している。ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードもまた、図99の0.25C~4Cの異なるサイクル速度で安定したサイクルを実証した。

【0220】

ZnO@TiN_xO_yナノロッドアノードは、希薄でZnOを含まない電解液を有するコインセルでテストすると、非常に高い比放電容量と優れた可逆性を達成する。Zn金属アノードとNiOOHカソードで作られた商用のPowerGenix AA電池では、放電容量はわずか9サイクル(0.5C、20°C、理論容量の約105%まで充電)後に初期容量の約50%まで低下した。NiOOHカソードは非常に可逆的であり、Znアノードは貧弱な可逆性の主な原因である。

【0221】

本発明のZnO@TiN_xO_yコア/シェルナノロッドアノード構造はZnO不動態化と亜鉛酸塩溶解の問題を同時に克服し、Znアノードのサイクル寿命を著しく改善する。電解液消費と気泡蓄積は水素発生副反応に起因するので、アノードは、希薄電解液を有するコインセルでサイクルさせたときに最終的に劣化した。これは、水素発生抑制材料をコーティングすることによってさらに改良することができる。さらに、メカニズムの理解と設計原理は、亜鉛および他の金属アノード(例えば、Li、Na、Mg、Ca)の将来の設計、ならびに充電式Zn-空気水性電池および他の充電式で高エネルギーかつ安全な電池への経路へのガイダンスを提供する。

【0222】

高エネルギー水性電池のためのザクロ誘導ナノ構造を有する高深度充電式亜鉛アノード

【0223】

また、ZnSO₄-MSO₄(M=Mn、Co)、Zn(CF₃SO₃)₂-Mn(CF₃SO₃)₂、およびZn(TFSI)₂-LiTFSI(ここで、高価なTFSI塩はよりコストの低い塩に置き換えるべきであるが)のようなマイルドな電解液を使用するいくつかの亜鉛電池システムは、亜鉛樹状突起成長を効果的に緩和するために開発された。それにもかかわらず、アルカリ性電解液中の亜鉛アノードの可逆性は、高い比エネルギー密度(5200Wh/kg)を有するいくつかの充電式Zn-空気電池を利用する際の大きな懸念である。

【0224】

限られた量の電解液中の完全な充電式Znアノードの長年の挑戦に取り組むために、本発明の別の例示的な実施形態では、本発明は、ZnOザクロ(Zn-pome)材料を含む。ここで、酸化亜鉛ナノ粒子(ZnOナノ粒子)は、炭素シェル隔膜によって個々にカプセル化され、クラスタ内に保持される種に類似している。ナノ粒子上の炭素シェルコーティングは、その多孔性、水性アルカリ性媒体中の安定性、および電気伝導性のために選択された。

【0225】

図100は、ZnOナノ粒子(図100A)、ZnO@Cナノ粒子(図100B)、およびZn-pome(図100C)の電池サイクル中の亜鉛酸塩の運動の概略図を示す。Zn-pome電極にはいくつかの特徴的な利点がある。

10

20

30

40

50

【0226】

第一に、多層カーボンは、Zn-pomeにおいては、導体、プロテクタ、およびイオン障壁として作用し、Zn(OH)_{4²⁻}（放電生成物）の移動を十分に制限し、従って、Zn電極の樹状突起形成および形状変化を緩和する。一方、亜鉛酸塩よりも直径が小さい種（たとえばOHやH₂O）は炭素シェルを透過することができる。

【0227】

第二に、ナノスケール（<約100nm）の一次ZnO粒子の使用は、不動態化を回避する。いったんZnOが臨界不動態化厚さに達すると、Znに完全には変換できなくなる。完全放電後のコインセルにおける亜鉛箔上の不動態化層の厚さを、SEMによって決定した。図1A、48、および101に示されるように、不動態化層の厚さは、~2μmであり、これは、Zn材料のサイズが、形状（箔、ロッド、粒子など）に関係なく、~2μmより大きい場合、Znアノードは放電プロセスにおいて完全には消費され得ないことを示す。従って、Zn材料のサイズをナノスケールに制御することは、充電／放電プロセスにおいてZn材料を完全に利用するための実用的な手法である。それゆえ、Zn-pomeを構築するためにナノスケールZnO一次材料を選択した。加えて、ZnOナノ粒子上の強固な炭素シェルは電気的にもイオン的にも伝導性があり、これは効果的な動力学を可能にするだけでなく、Znアノードの機械的強度を改善する。

10

【0228】

第三に、（図100Dに示されるように）Zn-pomeは、ZnO@Cナノ粒子よりも小さな固体-電解液間接触面積を有し、これは、サイクル中の溶解速度を有意に減少させることができる。従って、Zn電極の再充電性を妨げてきた長年の限界（すなわち、Zn樹状突起形成、Zn電極形状変化、およびZnO不動態化）は、Zn-pomeの電極設計によって有意に緩和することができる。

20

【0229】

クラスタ内へのZnOナノ粒子のマイクロエマルションに基づく組み立て

【0230】

Zn-pomeの合成を、図102A～Hに概略的に示す。ZnOのナノ粒子（ZnOナノ粒子、Aldrich、100mg）を5分間超音波処理により2mLの蒸留水中に分散させ、次いでエマルションを0.5重量%のエマルション安定剤（両親媒性ブロック共重合体、Hypermer 2524、Croda USA）を含む8mLの1-オクタデセン（ODE、Aldrich）溶液と混合し、7000rpmで1分間均質化した。混合物中の水は、水蒸気が全く観察されなくなるまで、およそ92～98°Cの間で蒸発させた。次いで、ZnOクラスタを1500rpmで5分間遠心分離により集め、シクロヘキサンで2回洗浄した。シクロヘキサンをホットプレート上において80°Cにて乾燥した。最終的な粉末は、有機物を除去し、ZnOクラスタを凝縮するために、400°Cにて2時間および600°Cにて1時間空気中で焼成した。

30

【0231】

クラスタ上の炭素コーティング

【0232】

ZnOクラスタの粉末（約100mg）を、200rpm/分で攪拌しながら、200mLのビーカ中の100mLの水の中で分散させ、1000μLのTris-緩衝液pH8.5をビーカに加えた。ドーパミン（200mg、Aldrich）を混合物に添加し、次いで、24時間攪拌した。Zn-pomeを1500rpmでの遠心分離により収集し、蒸留水で3回洗浄した。その後、80°Cで加熱して水を除去した。最終的なZn-pomeをアルゴン雰囲気中で5°C/分の加熱速度で600°Cにて1時間炭化した。

40

【0233】

特性評価

【0234】

ベアZnO、ZnOクラスタ、およびZn-pomeの形態解析をSEM（Hitachi SU 8230）を用いて行った。ZnOクラスタをエッティングした後のZn-po

50

meと炭素シェルの形態をTEM(Hitachi HT7700)を用いて決定した。1MのHC1中でエッティングされた後のクラスタの断面画像を、SEM画像化およびFIBミリングを含むFEI Nova Nanolab 200 FIB/SEMを用いて生成した。ベアZnO、ZnOナノ粒子@C、およびZn-pomeのXRDパターン(Panalytical Xpert PRO Alpha-1)をCuK-Alpha放射で行った。

【0235】

XPSはAlK-Alpha(Thermo K-alpha)で測定した。Znの2p、Oの1s及びCの1sのXPS概観スペクトル及び高分解能スペクトルを測定した。Zn-pome中のZnOの重量パーセントは、熱重量分析(TA)装置(TA instrument, Q500)上で850°Cまで5°C/分の加熱速度で空気雰囲気下で測定した重量損失曲線から求めた。比BET表面積と孔サイズ分布を物理吸着(BELSORP-MAX, Microtrac BEL Japan, Inc.)により決定した。4MのKOH電解液中のベアZnO、ZnOナノ粒子@C、およびZn-pomeの溶解濃度をICP測定で測定した。同量の活性材料を有する3つの試料を4MのKOHに5分間浸し、遠心後の上澄を測定した。ICP試料を0.2μmのAcrodisc ICP ESフィルターで濾過し、ICP Matrix Solution中で100倍に希釈した。

【0236】

電極の調整

【0237】

約151mgの合成したZn-pomeを乳鉢中で穏やかに粉碎し、0.5gのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)(Aldrich)を含む4mLのバイアルの中へ移し、次いでPVDF(MTI、～10重量%のPVDF)を含む1.2gのNMP溶液を試料に添加し、30分間攪拌した。次いで、スラリーをドクターブレードを用いてスズ箔(Alfa)上へ注ぎ、80°Cで30分間乾燥した。

【0238】

電気化学

【0239】

2032コインセルは、Zn-pomeアノード、商用のZn-Ni電池(PowerGenix)から得られたNi(OH)₂カソード、および分離器(GF-6, Whatman)を用いて、周囲環境下で組み立てられた。水性電解液は、4MのKOH(Aldrich)、2MのK₂CO₃(Aldrich)、および2MのKF(Aldrich)を含有する。制御セルは、Zn-pomeアノード電池と同じプロセスを用いて、まさしくZn-pomeアノードをベアZnOアノードで置き換えることによって組み立てた。ベアZnOとZn-pomeとの比較をするために、セルを1Cで充放電し、5Cの速度での放電と自己放電の性能をそれぞれ調べた。

【0240】

ZnOクラスタのSEM画像を、種々の倍率下で調べた(図103A～C)。約1～6μmの範囲の直径を有するこれらのクラスタは、主にZnOナノ粒子を含有した。Zn-pomeの丸いエッジ(図103D～F)は、ZnOクラスタが炭素骨格の薄い層で十分にコーティングされていることを示した。

【0241】

Zn-pomeの詳細な構造を、HRTEMとFIB分析を用いて調べた。TEM画像(図103Gおよび104A)によれば、典型的なZn-pome微粒子の直径は～6μmであった。Zn-pomeを1MのHC1で処理してZnOをエッティング除去すると、中空炭素骨格がTEM画像で明確に観察された(図103Hおよび104C-F)。これは、各ZnOナノ粒子が厚さ～10-15nmの炭素骨格の薄層によって個々にコーティングされていることを示した。

【0242】

10

20

30

40

50

さらに、コーティングされた炭素骨格は、固体「種」、すなわち ZnO ナノ粒子がなくても安定であった。これは Zn - p o m e の構造安定性にとって重要であり、特に、活性 Zn 材料が、高深度放電プロセス後に、主に酸化され、溶解する場合に重要であった。図 103 I は、FIB 分析によって得られた Zn - p o m e 微粒子の断面画像を示す。二次 Zn - p o m e 微粒子は ZnO ナノ粒子クラスタを含み、丸い表面を有する各 ZnO ナノ粒子は炭素骨格によって均一にカプセル化されていた。より多くの断面画像が、図 105～106 に示される。Zn - p o m e の前述の形態学的調査は、ボトムアップ手法で製作した Zn - p o m e が、強固な炭素骨格と ZnO ナノ粒子を含み、亜鉛系電池のアノードとして使用できることを明らかにした。

【0243】

XRD および XPS を用いて、Zn - p o m e の結晶構造および化学組成を特徴付けた（図 107 A～C）。Zn - p o m e の XRD パターンは、ZnO ナノ粒子および ZnO@C ナノ粒子のそれと類似している。炭素の特徴的なピークは検出されず、ZnO ナノ粒子上における炭素の非晶質コーティングを示した。Zn - p o m e に対する ZnO の強度の減少は、ZnO ナノ粒子が炭素骨格によって均一に覆われていることを示唆し、従って ZnO の回折信号をわずかに遮蔽する。

【0244】

同様に、ZnO ナノ粒子に対する XPS 概観スペクトルと比較して、Zn - p o m e に対して XPS 概観スペクトルにおける強い C の 1s 信号と比較的弱い Zn の 2p および O の 1s 信号は Zn - p o m e が観察できる。従って、Zn - p o m e は、非晶質炭素層で均一にコーティングされた ZnO ナノ粒子クラスタとして特徴付けられる。図 107 D に示されるように、炭素の含有量は、空気中の TGA に基づき Zn - p o m e 中で約 40% であることが分かる。BET の結果は、炭素シェルの平均孔サイズが約 10 Å であることを明らかにする（図 107 E）。これは、炭素骨格がシェル構造を通る亜鉛酸塩の浸透を適切に緩和できることを示している。

【0245】

炭素コーティングのイオンふるい分け能力を検証するために、水性アルカリ性電解液中の ZnO の溶解速度を調べた。等量の亜鉛を含む ZnO ナノ粒子、ZnO@C ナノ粒子、および Zn - p o m e の試料を同時に 1 mL の 4 M の KOH 溶液に浸した。一定時間後、溶液中に溶解した Zn 種の濃度を ICP で分析した。図 107 F に示されるように、Zn - p o m e は、KOH 中の溶解 Zn（約 1.05%）を、ZnO ナノ粒子（約 30.8%）および ZnO@C ナノ粒子（約 11%）と比較して、有意に減少させた。この効果は Zn - p o m e における炭素シェルと二次構造の相乗的機能に起因する。アルカリ性媒体中の亜鉛酸塩の拡散は二次粒子内に閉じ込められるが、閉じ込められた亜鉛酸塩は依然として電気化学的に還元され得る。ザクロ構造はまた、充電／放電プロセス中の Zn 樹状突起の形成および形状変化（すなわち、局所的な高密度化）を緩和することも期待される。従って、Zn 電極の再充電性に対する長年の制約を効果的に克服することができる。

【0246】

Zn - p o m e および ZnO ナノ粒子の電気化学的性能を、商用の亜鉛 - ニッケル電池から得られた過剰容量の Ni(OH)₂ カソードを含むフルのセル構成によって評価した。セルを、2 M の KF、2 M の K₂CO₃、および 4 M の KOH 中で 1.5 および 2.0 V の間の電圧ウインドウで 1 C にてサイクルさせた。本研究で使用された電池テストプロトコルは、以下の 3 つの点、すなわち、（1）限定された電解液：コインセルが実際の動作条件をより良く表すので、過剰な電解液を有するビーカセルではなく、限定された量の電解液を有する 2032 コインセル（図 108）が使用されたという点、（2）ZnO を含まない電解液：ZnO 飽和 KOH 電解液が、より高い比容量およびより長いサイクル寿命を提供するために一般的に使用されるが、電解液中に初期に存在する亜鉛種は、おそらくセルの容量に寄与し、電極上の活性亜鉛材料の実際の性能を隠すという点、および（3）ほぼ 100% の DOD：不動態化問題のために Zn アノードには < 約 50% の DOD が使用されるが、100% の DOD の下では、全エネルギー密度を送達することができるとい

10

20

30

40

50

う点について極めて過酷なものであったことに留意されたい。

【0247】

このような過酷なテスト条件下で、Zn-pomeアノード (Zn-pome/Ni(OH)₂) を含むセルは顕著な容量とサイクル寿命を示し、それぞれNi(OH)₂カソードを有するZnOナノ粒子およびZnOナノ粒子@Cアノードより優れていた。

【0248】

図109Aおよび図110A～図110Bに示されるように、Znナノ粒子/Ni(OH)₂の比容量は、最初の数サイクルではZn-pomeのそれより高かったが、Znナノ粒子/Ni(OH)₂の放電容量は、強アルカリ性水性電解液中のZnOの高い溶解速度に起因するアノードの減衰のために、20サイクルにわたって急激に減少した。25サイクル後の制御試料の急激な容量減衰の問題は、亜鉛の高い溶解、およびそれに続く活性材料の反復再分布による数サイクル後の樹状突起形成と実質的電極形状変化に最も帰することができる。

【0249】

他の問題は、亜鉛表面上のHERに起因し、それは亜鉛の効率的な利用を悪化させるだけでなく、セルの膨張ももたらし、セルの亀裂および電解液の乾燥を引き起こす。水素によって膨張されたセル内のゆるい接触は、さらに突然の容量減少を引き起こす。対照的に、Zn-pome/Ni(OH)₂の容量は50サイクルの間安定であり、その後徐々に減少し、Znナノ粒子/Ni(OH)₂より良好なサイクラビリティを示した。この改善は、Zn-pomeアノード中の炭素シェルのイオンブロック能力およびより小さい固体-電解液接触面積に帰することができる。図109Bは、1回目、10回目、20回目、30回目、および40回目のサイクルにおけるZn-pome/Ni(OH)₂電池の典型的な充放電プロファイルを提示する。Zn-pome/Ni(OH)₂セルの平均放電電圧は40サイクル後に約1.80Vにて維持され、優れたサイクル安定性を示す。

【0250】

Znナノ粒子/Ni(OH)₂セルと比較してZn-pome/Ni(OH)₂セルの性能が改善されたのは、炭素シェルと二次粒子構造のイオンふるい分け能力による。連続サイクルにおける充電電圧の増加は、おそらく、水の還元において発生した水素の蓄積によるものである。密封セルにおけるガス生成の管理は依然として懸念事項であるが、水素発生は電解液の調節（塩中水または固体状態の添加剤の使用など）によって効果的に抑制することができる。

【0251】

図109Cおよび111に示されるように、Zn-pome/Ni(OH)₂の電気化学的性能はまた、より高い放電速度(5C)においても、Znナノ粒子/Ni(OH)₂よりも優れている。Zn-pome/Ni(OH)₂の放電容量は45サイクルの間ほぼ400mA h/g(例えば、44回目のサイクルで411mA h/g)に維持される。しかし、Znナノ粒子/Ni(OH)₂は、3回目のサイクル後に放電容量の急速な減衰(21回目のサイクルでわずか約186mA h/g)に見舞われる。従って、ZnOナノ粒子と比較したZn-pomeの優れた性能(比容量とサイクラビリティの両方)は、ザクロ構造ZnOのナノデザインの利点を明らかに実証する。

【0252】

溶解抵抗率をさらに調べるために、コインセルを0.5Cで1サイクル使用し、次いで1Cでサイクルを再開する前に24時間停止させた。24時間の停止期間中、Znアノードは放電状態にあり、主要な種であるZnOは、保護されないまま放置すると、電解液中に急速に溶解した(図109F)。図109Dおよび112に示されるように、Znナノ粒子/Ni(OH)₂は、速い容量減衰を示した。一方、Zn-pome/Ni(OH)₂は停止後も高い容量を示し、40サイクル後(3回目のサイクルに基づく)でさえも容量の約84%を維持し、それは、Zn-pomeアノードが炭素骨格によりZn活性種の保持に有効であることを示した。

【0253】

10

20

30

40

50

Zn-pomeの形態発展をSEM(図109E-Gおよび113A-L)によって調べた。Zn-pomeアノードは10回の充電／放電サイクル後に微小球の形態を維持し、ザクロ構造の強固な形態を示した。従って、Zn-pomeは、アルカリ性Znイオン電池におけるZn樹状突起形成、形状変化および不動態化の問題を緩和することができる新規なZnアノード材料であると考えられる。

【0254】

ナノスケールザクロ誘導階層Znアノード材料(Zn-pome)はボトムアップマイクロエマルション手法により制作される。各Zn-pome微小球は、サイズが約 $6\text{ }\mu\text{m}$ であり、サイクル中に亜鉛酸塩中間体種の溶解を遅らせる非晶質、微小多孔質、および導電性炭素シェルによって個々にカプセル化された約 10^5 個のオーダーのZnOナノ粒子から構成される。二次構造は、電極-電解液接触面積を減少させることにより亜鉛溶解をさらに抑制する。ICP分析は、Zn-pomeが、ZnOナノ粒子およびZnO@Cナノ粒子と比較して、亜鉛の溶解を有意に抑制することを確認する。

10

【0255】

Zn-pomeアノードは、極めて過酷なテスト条件下(制限された電解液、ZnOを含まない電解液、および100%のDOD)で顕著な容量およびサイクル安定性を実証し、また電極中のZnOが溶解する大きな傾向のある放電状態での長期停止後も高容量を保持する。Zn-pomeアノードの成功は、繰り返される電気化学的サイクルの間に可溶性中間体を管理する本発明の設計原理に帰することができ、これは、Zn水性アノードおよび可溶性中間体を含む他の電池システム(例えば、リチウム硫黄電池)の将来の設計にとって重要である。

20

【0256】

充電式Zn系水性電池のためのイオンふるい分け炭素ナノシェル

【0257】

Znアノードの不動態化と溶解の問題を同時に解決する最適化構造を作製する。具体的には、この構造は、(1)コアとしてのサブミクロンのZnO粒子および(2)シェルとしてのイオンふるい分け炭素コーティングを特徴とする。第一に、数百マイクロメートルの厚さであるバルクZn箔とは異なり、サブマイクロメートル粒子は不動態化問題を有さず、長時間のサイクルにおいて活性を維持する。Znナノ粒子(充電状態)ではなく、約100nmのZnOナノ粒子(放電状態)を出発点として選択したのは、合成およびスケーラビリティの観点から、Znと比較して、ZnOは、出発材料として役立つナノ構造を作ることがはるかに容易であるためである。

30

【0258】

電池の性能面では、ZnからZnOへの出発は、体積膨張により炭素シェルを破壊する。直径がさらに小さいナノ粒子は、可逆性に対してそれ以上の利点をもたらさないが、溶解に関する懸念ははるかに厳しいことは注目に値する。均一なポリドーパミンコーティングの炭化を通して、炭素シェルをZnOナノ粒子上に析出させる。ポリドーパミンコーティングが厚さを制御できる均一なシェルを形成する能力は以前に確認してきた。本発明の二段階合成法は、比較的単純でスケーラブルであり、炭素シェルの厚さは、合成中にドーパミン質量を単純に調節することにより制御可能である。

40

【0259】

ZnO@Cの合成

【0260】

100mgの商用のZnOナノ粒子(<約100nm、Aldrich)を100mLのDI水中に分散させ、次いで10分間超音波処理し、次いで、1mLのTris-緩衝液(pH 8.5、Alfa)ならびに100(1:1)、200(2:1)および300(3:1)mgのドーパミン塩酸塩(Aldrich)を添加し、異なるナノシェル厚さのために混合し、次いで24時間攪拌した。製作したポリドーパミンコーティングZnOナノ粒子ZnO@Pを集め、遠心分離機でDI水で2回洗浄し、一晩乾燥した。次いで、ZnO@P粒子をArガス下で管状炉内で400°Cまで1°C/分の速度で加熱し、2時間静

50

置し、次いで600°Cまで5°C／分の速度で加熱し、1時間静置した。

【0261】

特性評価

【0262】

ZnO@Cナノ粒子の形態分析をSEM (Hitachi SU 8230)とTEM (Hitachi HT7700)を用いて行った。試料に対する炭素の重量パーセントは、TGA (TA装置、Q500)上の周囲環境下で、850°Cまで5°C／分の加熱速度で測定した重量損失曲線から決定した。閾値ZnO@P焼成温度は、Arガス中で試料を5°C／分の加熱速度で900°Cに加熱することによりTGAで測定した。

10

【0263】

ベアZnOナノ粒子とZnO@Cナノ粒子の両方のXRDパターン (Panalytical X'Pert PRO Alpha-1)をCuK-Alpha放射で行った。比 BET表面積と孔サイズ分布を物理吸着 (BELSORP-MAX, Microtrac BEL Japan, Inc.)により決定した。XPSをAlK-Alpha (Thermo K-alpha)で測定し、XPS概観スペクトル、ならびに高分解能Zn 2p、O 1s、およびC 1sスペクトルを測定した。

【0264】

4MのKOH電解液中の両試料の溶解濃度をICP測定で測定し、同じ量の活性物質を有する試料を4MのKOH中に5分間、1日および10日間浸し、遠心分離後の上澄を測定した。ICP試料を0.2μmのAcrodisc ICPESフィルタで濾過し、ICP Matrix Solution中で100倍に希釈した。

20

【0265】

電極の調整

合成したZnO@Cまたは受け取ったままのZnOナノ粒子を、カーボンブラック (MTI) および80:10:10の比のPVDF (MTI)と混合し、乳鉢中で粉碎し、次いでスラリーの2倍の質量のNMP (Aldrich)を試料に添加し、4mLのバイアル中で8時間攪拌して。スラリーの均一性を確実にした。

次いで、スラリーをドクターブレードを用いてスズ箔上に鋳造し、90°Cで1時間乾燥し、次いでカレンダーにかけた。

30

【0266】

電気化学

2032コイン電池を、雰囲気環境下で、底部における缶、次いでZnOアノード、100μLの電解液に浸した分離器、次いでNi(OH)₂、カソード、スペーサ、ばね、およびキャップを用いて組み立てた。商用のNi(OH)₂電極 (PowerGenix) をカソードとして用いた。電池テストに使用した分離器は、特に断らない限り、ガラス織維フィルター (GF 6, Whatman) であった。

【0267】

電解液の組成はKOH (4M, Aldrich)であり、K₂CO₃ (2M, Aldrich)とKF (2M, Aldrich)がイオン伝導性を高めるために添加された。Znメッシュ (Dexmet)を、Celgard 3501分離器を用いて10μL中において1mAで放電した。バルクZn箔電池のテストでは、アノードにZn箔 (0.25mm, Alfa)を使用したが、他の電池部品は同じままであり、GCP (Gavanostatic cycling with potential limitation) テストを1Cにて2mA hで実施した。

40

【0268】

GCPの電圧カットオフは、充電および放電プロセスに対して2Vおよび1.5Vであり、セルは、ベアZnOナノ粒子とZnO@Cナノ粒子間とを比較するために1Cで充電および放電された。ベアZnOとZnO@Cの質量負荷は、低質量負荷での比較のために1.03mgと0.904mgであった。0.941mgのベアZnOおよび0.98mgのZnO@Cを用いて、別の一組の実験を行った。各セルの容量は、下式 (16) を用

50

いて計算した。

【0269】

【数11】

$$\text{容量} = \frac{\text{材料の活性質量}}{\text{材料のモル質量}} * \frac{nF}{\frac{3.6C}{mAh}} \quad (16)$$

【0270】

ここで、nは該当する反応で移動する電子の数であり、Fはファラデー一定数である。 10

【0271】

計算

【0272】

Vienna ab initio Simulation Package (VASP) を用いて、Perdew、Burke、およびErnzerhof (PBE) の一般化勾配近似内で平面波DFT計算を行った。すべての計算にプロジェクト拡張波擬ポテンシャルを用いた。600 eVの平面波基底カットオフエネルギー、Γでのk点サンプリング、およびイオン間力が0.01 eV/Å未満になるという力の要件を用いて、20 Åのエッジ長を有する立方体ボックス内の分子種をモデル化した。すべてのイオンを自由に緩和して収束させ、分子種サイズをイオン座標から決定した。 20

【0273】

特性評価および電池性能は、特に指定のない限り、2:1のドーパミン塩酸塩/ZnOナノ粒子比で合成した粉末に対するものである。

【0274】

上述のように、炭素ナノシェルの孔サイズは、亜鉛酸イオンの輸送をブロックしながら、水酸化物イオンが通過することを可能にするように調整される。充電中、亜鉛酸塩中間体は炭素シェル内に捕捉され、シェル内でZnと反応し、他の場所でのZnの析出を防止する。対照的に、OH⁻副生成物は、そのより小さいサイズのために、シェルの微小孔を通して自由に拡散することができる。放電中に、捕獲されたZnは酸化されてZnOを形成し、OH⁻がシェルの外側から入ってくる。 30

【0275】

空気の存在下、室温で24時間、Tris-緩衝液(pH 8.5) 中でドーパミン塩酸塩と共にZnOナノ粒子を攪拌することにより、まず、均一なポリドーパミンシェルが、ZnOナノ粒子上へコーティングされる。600°Cで炭化後、ZnO@Cのナノ粒子が得られる。

【0276】

粒子は短い棒状である。SEM画像は、ZnO@Cの準球形の形態を示し(図114Bおよび115)、これは、コーティングが成功し、粒子は、ベアZnOよりもわずかに大きいサイズであることを示す。図114BのTEM画像は、表面上に均一に非晶質炭素シェルがコーティングしている単一のZnO@Cナノ粒子を示し、炭素シェルの厚さは約20~30 nmである。単にドーパミン塩酸塩の質量を変えるだけで、コーティングの厚さが調整できることに留意されたい。 40

【0277】

異なるコーティング厚さを有する単一のコーティングされた粒子のTEM画像が、図116に示される。上記のTGAの結果および図117から決定されたように、680°Cより高い温度では、ZnOコアは、Zn蒸気に還元されて脱出するので、600°Cが炭化温度として選択された。

【0278】

TEMの結果は、700°Cで炭素シェル内の部分的なZnO損失と、800°Cでの完全な損失を確認する。この現象は、100 mgのZnO@ポリドーパミンが、800°Cでの炭

50

化後に約20mgになり、600°Cでの処理後に約70mgになることからも確認される。完全で自立型の中空炭素ナノシェルは、ZnOをエッティング除去した後に、得ることができる（図114E）。ZnO@Cナノ粒子中の炭素質量分率は、大気中でTGAによって41%であると決定される（図114C）。ベアZnOおよびZnO@Cの両方についての図114FにおけるXRDパターンは、同じピーク位置を有し、コーティング後のZnO六方晶ウルツ鉱結晶構造の保持を示す。炭素シェルについては結晶性の痕跡は観察されない。

【0279】

亜鉛酸陰イオン種と水酸化物陰イオン種の性質を調べるために、上述の密度汎関数理論（DFT）計算を行って、各種の構造とサイズを調べた。溶媒和シェルのない水酸化物イオンおよび亜鉛酸イオンのサイズは、それぞれ、2.42および6.09Åであるとシミュレートされる（図118A）。ここで計算したこれらの「剛直な分子」のサイズは、熱運動下でのこれらのイオンのサイズよりも実質的に小さいが、計算は、水酸化物陰イオンのサイズが亜鉛酸陰イオン種よりもはるかに小さいことを支持する。有効なイオンふるい分けナノシェルは均一であり、水酸化物イオンと亜鉛酸イオンのサイズの間の孔サイズを有するべきである。

【0280】

XPSの結果は、炭素コーティングの均一性を確認する。図118Bに示されるように、ベアZnOは、強いZnおよびO信号を有するが、ZnO@Cは、C信号のみを有する。両試料の高分解能Znスペクトル間の比較は、ZnO@CにおけるZnO上の炭素の完全な被覆をさらに確認する（図118C）。BET法を用いて、炭素でコーティングされたZnOの孔サイズを分析する（図118D）。孔幅は、吸着／脱着等温線から、溶媒和シェルを加えた水酸化物イオンのサイズと亜鉛酸イオンのサイズとの間の約5～8Åであると計算される（図118E）。

【0281】

水酸化物種はより移動性が高く、亜鉛酸塩種は、ナノシェルを通して拡散するとき、より移動性が低いと予想される。対照的に、コーティングされていないZnO粒子は、同じ範囲の孔を有さない。試料がZnO@Cがアルカリ性電解液に溶解するのを防止する能力を直接検証するために、ZnOおよびZnO@C粉末の両方をKOH(4M)に5分間、1日および10日間浸し、誘導結合プラズマ原子発光分光法(ICP-AES)を用いて溶解されたZn(OH)₄²⁻を定量化する。図118Fに示されるように、Znは、依然として電解液に溶解するが、ベアZnOから溶解されたZn(OH)₄²⁻は、ZnO@Cからのそれよりも、はるかに低く、かつはるかに遅く、これは、炭素ナノシェルが、亜鉛酸塩の脱出を遅くする障壁として機能することを確認する。

【0282】

ZnO@Cナノ粒子アノードの電気化学的性能を評価するために、それらを過剰な面積容量を有する商用のNi(OH)₂対向電極と対にした。2032コイン形電池は、電解液の量を制限し、実用化条件を模倣するために使用される。本発明のアノードを評価するために、空気電極ではなくNi(OH)₂対向電極が使用される。なぜならば、Ni(OH)₂の方が電気化学的により単純であり、電池性能に影響する要因がより少なく、また密封コイン電池と両立可能であるからである。

【0283】

セルは、定電流で、理論的容量(658.5mA h/g (ZnO))まで充電され、1Cの速度および100%のDODで1.5Vまで完全に放電される。電解液の分解を避けるため、上限電圧カットオフは2Vに設定される。図119は、同様の質量負荷におけるZnO@Cアノードの比容量とベアZnOアノードの比容量の比較である。厳しいZnO不動態化のためにわずか7サイクルで急速に劣化するZn箔の性能も同じプロットで示した。ベアZnOアノードは、厳しい容量劣化が明らかになる前に20サイクル持続し、不動態化を緩和する際の特徴サイズの減少の成功を示す。ナノシェル封入がないと、亜鉛酸塩は、再析出の前に溶解および拡散することができ、電極形態は、サイクルの経過に伴い変

10

20

30

40

50

化する。ZnO@Cアノードは、ベアZnOアノードと比較して、サイクル寿命が約1.6倍長く、長持ちする。この性能の向上は亜鉛酸塩の移動度の低下によるものと考えられる。

【0284】

注目すべきことに、ベアZnOは、初期のエネルギー貯蔵容量の半分まで急速に減衰するが、ZnO@Cは、減衰が有意に遅く、サイクル寿命が有意に長い。図120に示される別の組のサイクルデータは、同様の電池性能を示す。これは、炭素ナノシェルが、水酸化物イオンを自由に通過させる一方で、亜鉛酸イオンの輸送を減少させるのに適した孔サイズを有するという仮説を支持する。また、炭素シェルは、アノード材料の導電率を増加させ、これは、不動態化層の形成を防止するのに有用である。炭素ナノシェルの助けを得て、ZnO@Cを有する電池の各单一サイクルに対する過電位は、ベアZnOのそれよりも低い（図121～122）。

10

【0285】

窒素ドーピングもまた、炭素層の導電性を増加させ、界面での電荷移動を促進する。図123は、充電および放電プロセス中の電圧対比容量を示す。充電プロセスの性能は類似しており、安定した性能を示している。図124A～Dは、サイクル前および3サイクル後の、ベアZnOアノードおよびコーティングされたZnOアノードの両方のSEM画像を示す。注目すべきことに、ベアZnOアノードの表面は、サイクル後に、図124Bにおいて黄色矢印で標識される、穴を有し、これは、ZnOの溶解の結果である。対照的に、ZnO@Cアノードは電極形態を維持し、ZnO@C上の炭素シェルがZnアノードの溶解と不動態化を緩和する能力を確認する。また、図125のTEM画像から、充電後、活性材料は依然としてナノシェル内に閉じ込められることが確認される。

20

【0286】

本研究で報告された過酷なテスト条件下での電池性能を、過去の報告のほとんどにおける穏和なテスト条件下での性能と比較するために、ZnOで飽和された電解液を用いてZnO@Cパウチセルをテストし（図127）、電池が100%のDOD下で1Cにて、>90%の効率をもって100サイクルに達する。

20

【0287】

ZnOで飽和された電解液を使用する別のZnO@Cパウチセルは、500サイクルの間、約95%の効率および100%の保持率という性能を示す（図128）が、電池は12Cにてサイクルされる。比較は、Zn系水性電池における電池活性材料の真の性能を反映するためには、希薄電解液構成の高深度充電式アノードが要求され、必要であるが、過去の報告のほとんどにおける劇的に向上した電池性能は、電解液中に飽和したZnOおよび活性材料の低い利用率に起因しているということの明白な証拠である。

30

【0288】

本発明のさらに別の例示的な実施形態では、Znアノード材料の溶解および不動態化の問題は、臨界不動態化厚さを十分に下回るZnOナノ粒子上ヘイオンふるい分け炭素ナノシェルコーティングを適用することによって同時に解決される。炭素ナノシェルは、均一で完全である。微小孔は、ZnOの溶解を遅くし、亜鉛酸イオンの輸送を制限する一方で、水酸化物イオンを自由に通過させることに成功しており、ナノシェルの剛性はアノードの形状変化と樹状突起成長を防止する。

40

【0289】

電池寿命はZnO@Cアノードによって大幅に向上し、コーティングされたアノードは、ベアZnOおよびZn箔よりも性能が高く、過酷なテスト条件下でコイン電池でのサイクル寿命の、それぞれ、約1.6倍および6倍長いサイクル寿命を有する。合成は比較的単純で、制御可能なナノシェルの厚さとスケーラブルである。

【0290】

本明細書に開示された例示的な実施形態および特許請求の範囲は、その適用において、明細書に記載され、図面に示された構成要素の構成および配置の詳細に限定されないことを理解されたい。むしろ、明細書および図面は、想定される例示的な実施形態の例を提供す

50

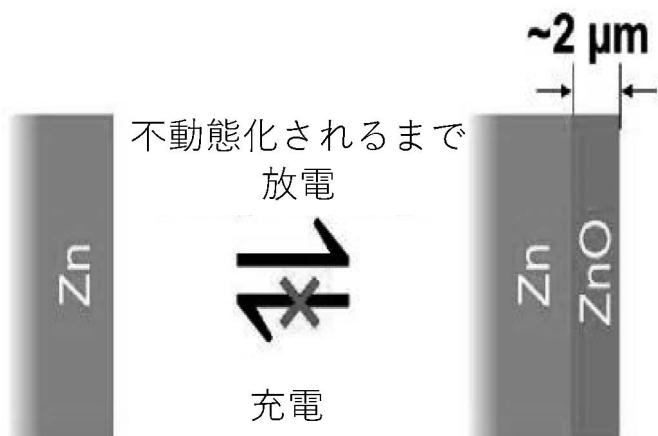
る。本明細書に開示された例示的な実施形態および特許請求の範囲は、さらに、他の例示的な実施形態も可能であり、様々な方法で実施および実行されることが可能である。また、本明細書で使用される語法および用語は、説明の目的のためのものであり、特許請求の範囲を限定すべきものではないということを理解されたい。

【0291】

従って、当業者であれば、本出願及び特許請求の範囲が基づく概念は、本出願に提示された例示的な実施形態及び特許請求の範囲のいくつかの目的を実行するための他の構造、方法、及びシステムの設計のための基礎として容易に利用できることを理解するであろう。したがって、特許請求の範囲は、そのような等価な構成を含むとみなされることが重要である。

10

【図1A】



20

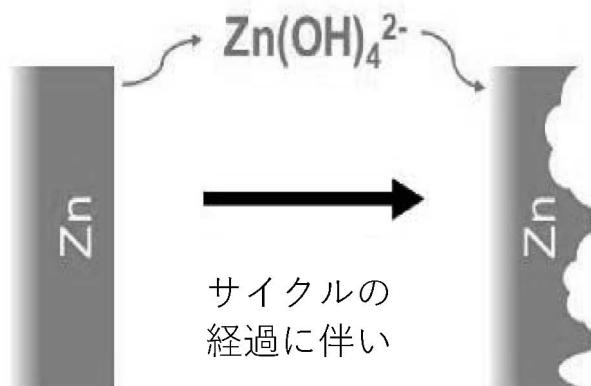
FIG. 1A

30

40

50

【図 1 B】

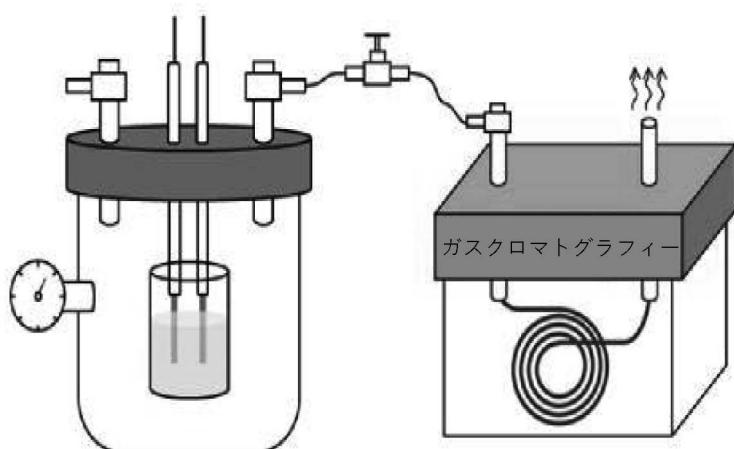


10

FIG. 1B

20

【図 1 C】



30

FIG. 1C

40

50

【図1D】

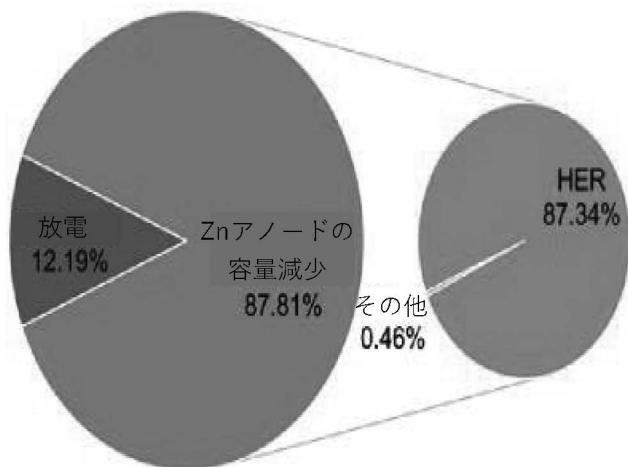


FIG. 1D

10

20

30

40

50

【図 2 A】

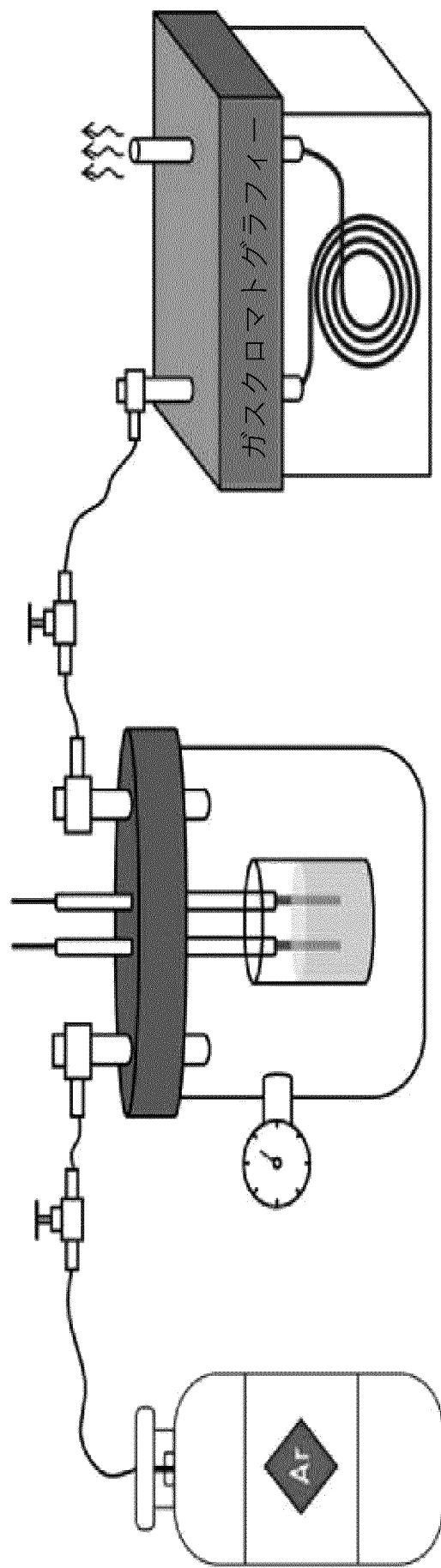


FIG. 2A

10

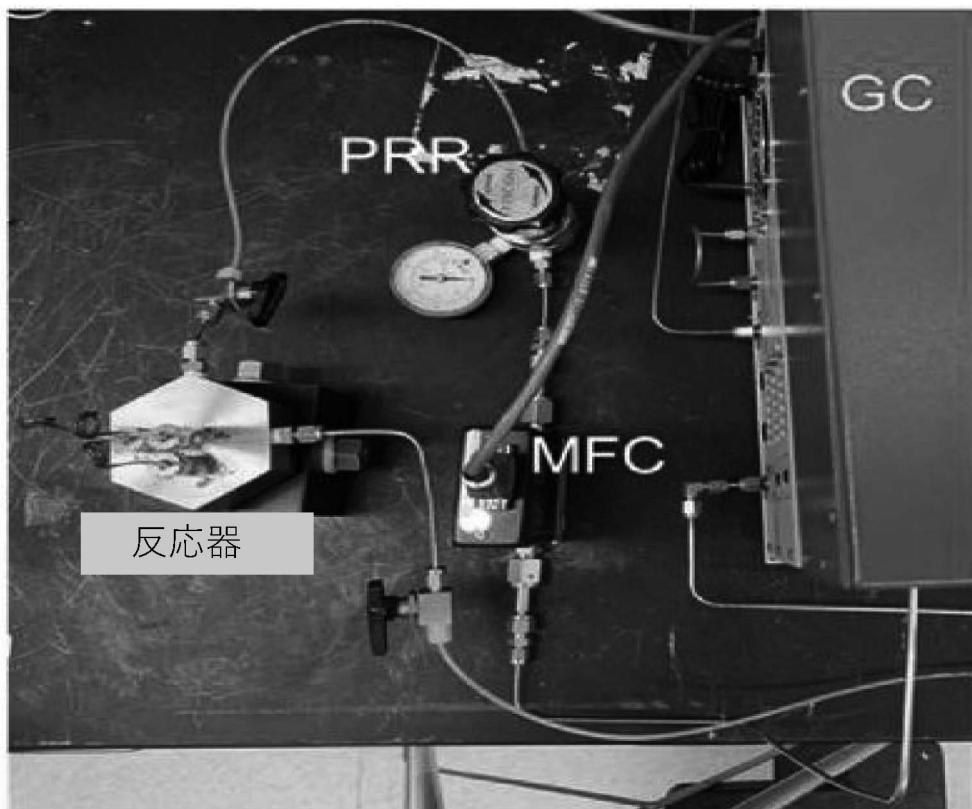
20

30

40

50

【図 2 B】

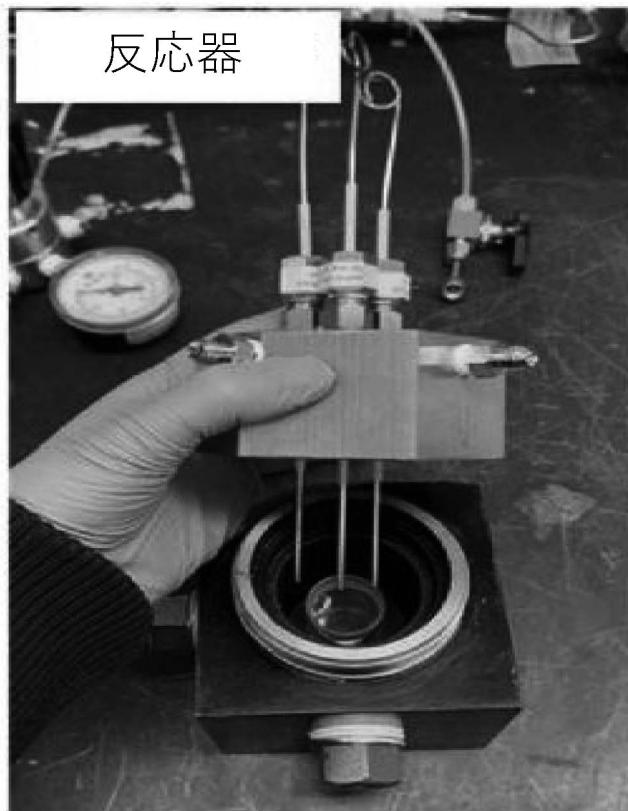
**FIG. 2B**

30

40

50

【図2C】



10

20

FIG. 2C

30

40

50

【図 3 A】

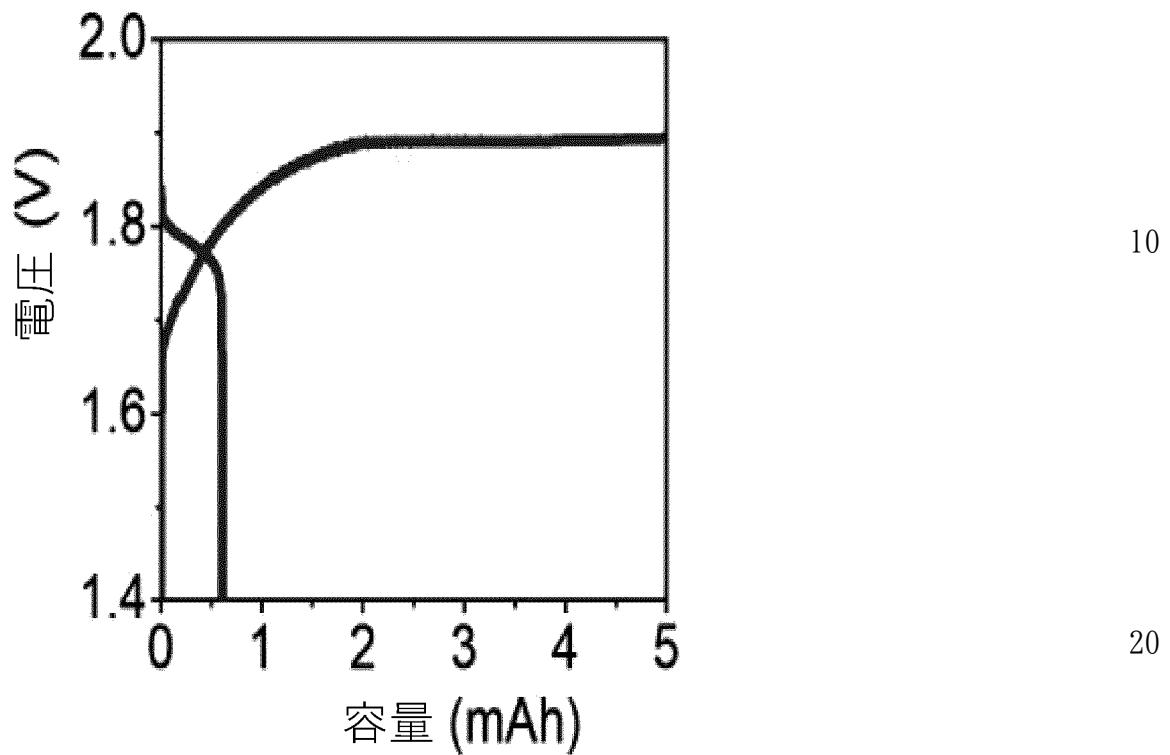


FIG. 3A

30

【図 3 B】

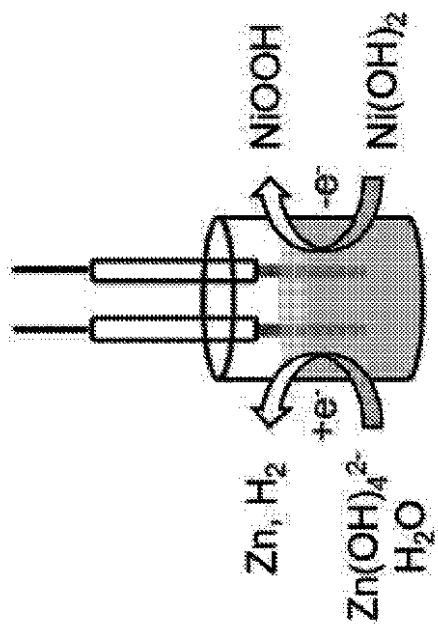
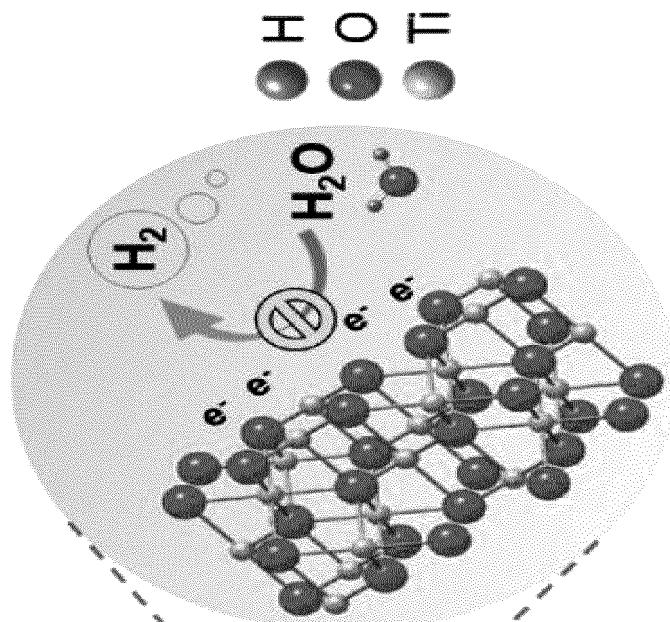


FIG. 3B

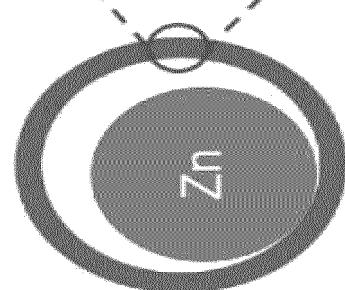
40

50

【図4】

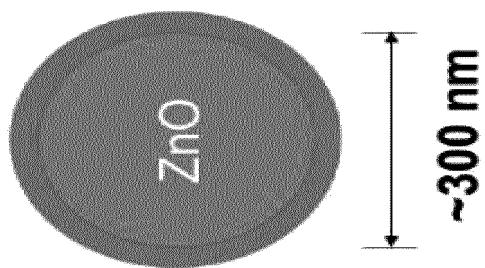


10



20

充電 \downarrow 放電



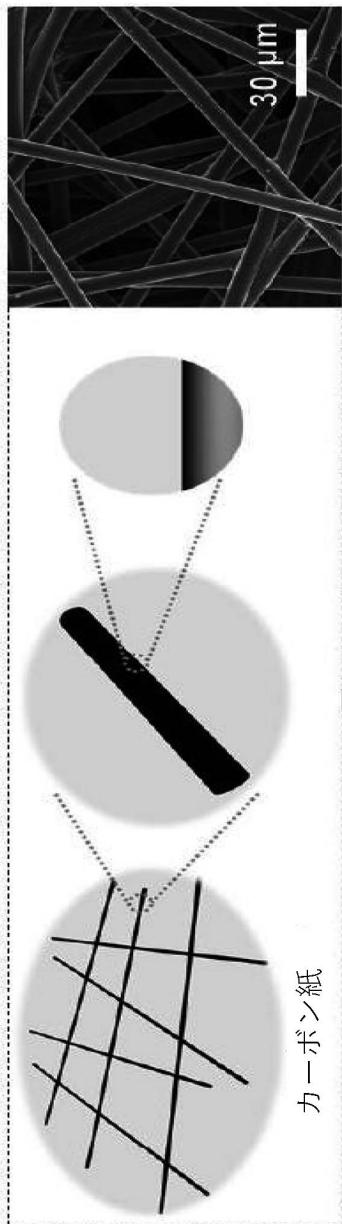
30

FIG. 4

40

50

【図5】



10

20

30

40

50

【図 6 A】

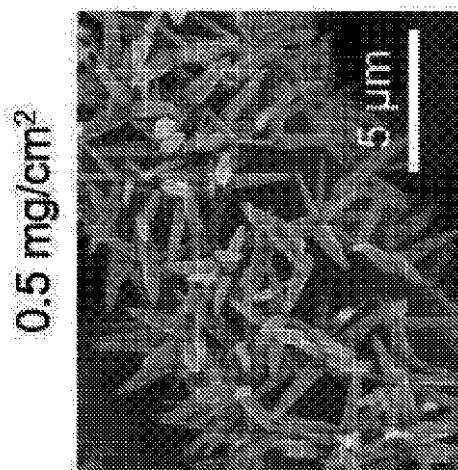


FIG. 6A

10

【図 6 B】

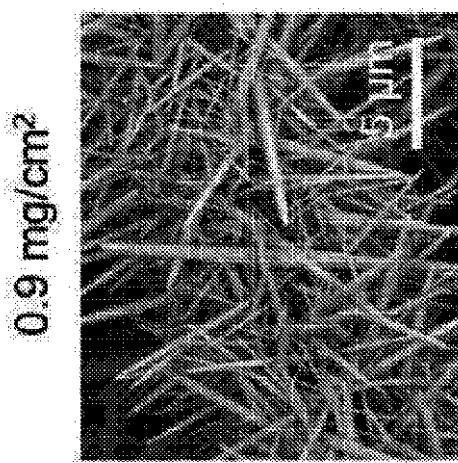


FIG. 6B

20

【図 6 C】

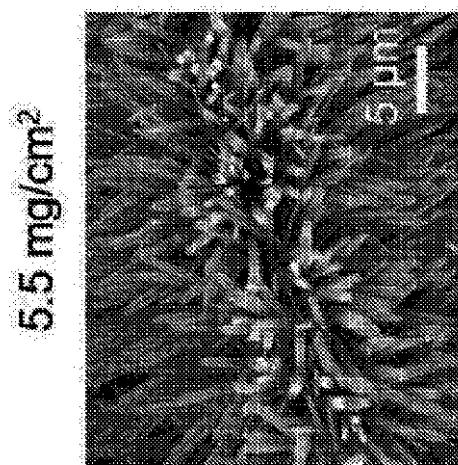


FIG. 6C

30

40

50

【図7】

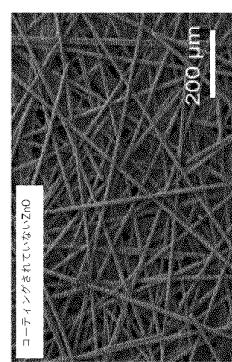
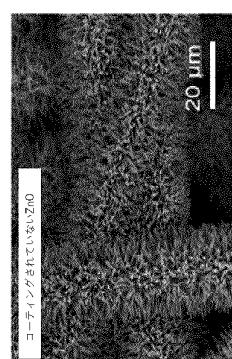
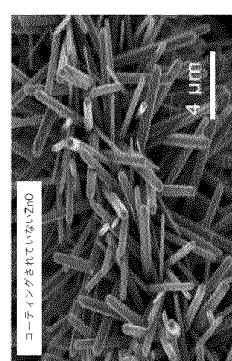
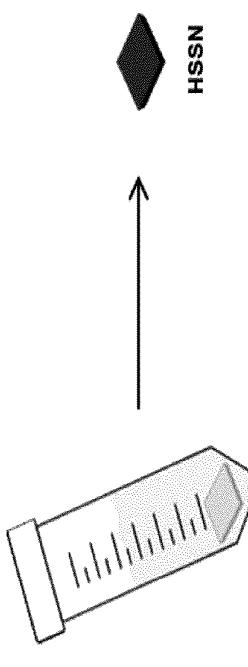


FIG. 7B

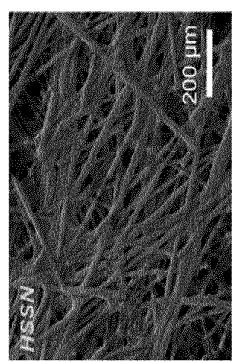
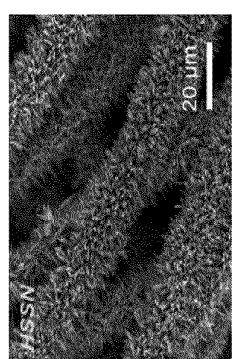
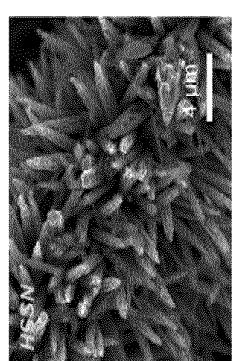


FIG. 7C

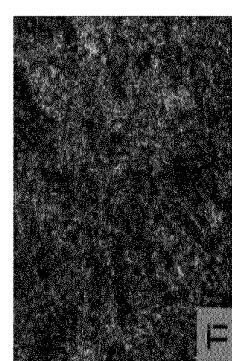


FIG. 7D

10

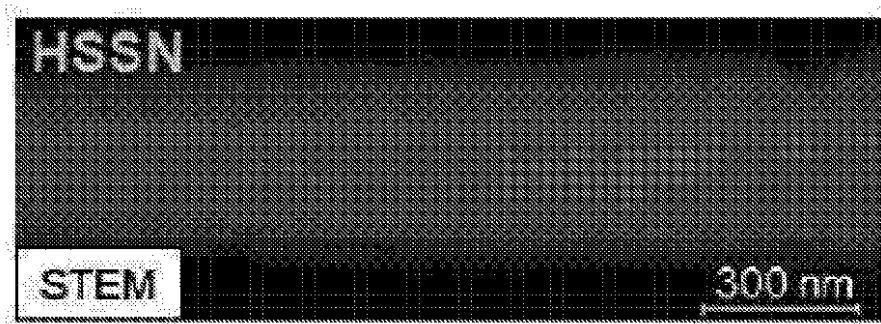
20

30

40

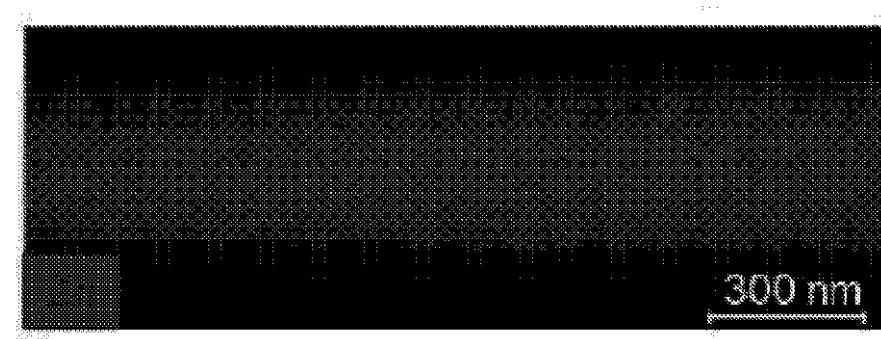
50

【図 8 A】



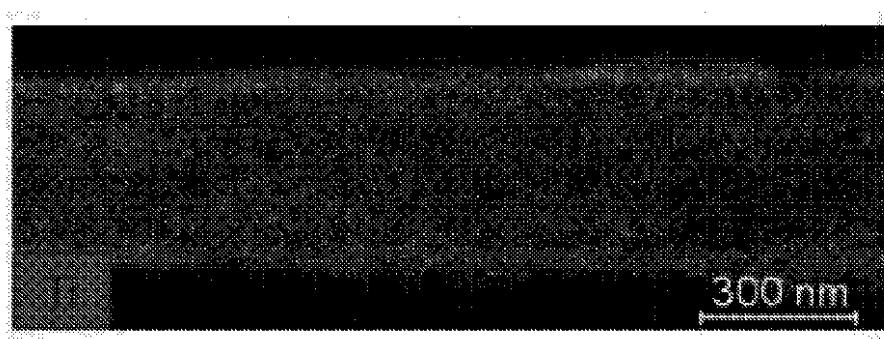
10

【図 8 B】



20

【図 8 C】



30

40

50

【図 9 A】

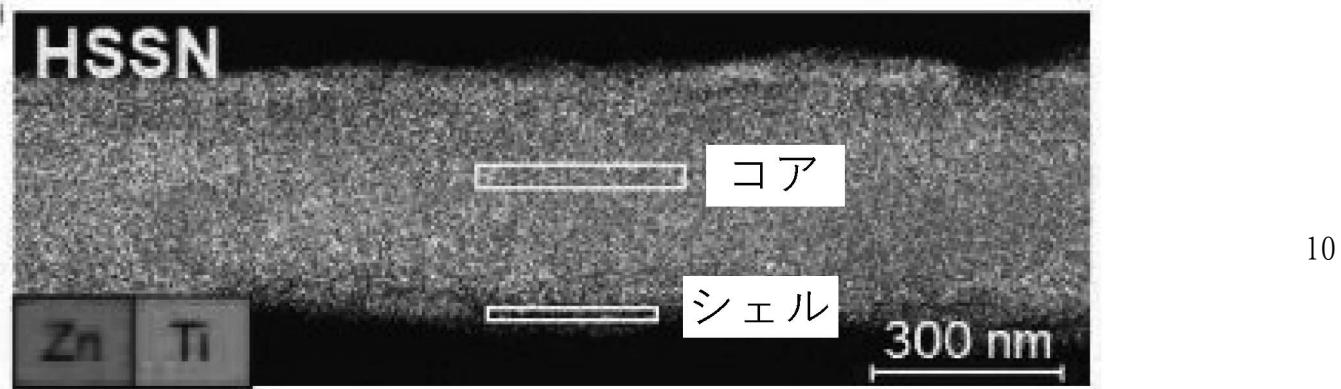


FIG. 9A

【図 9 B】

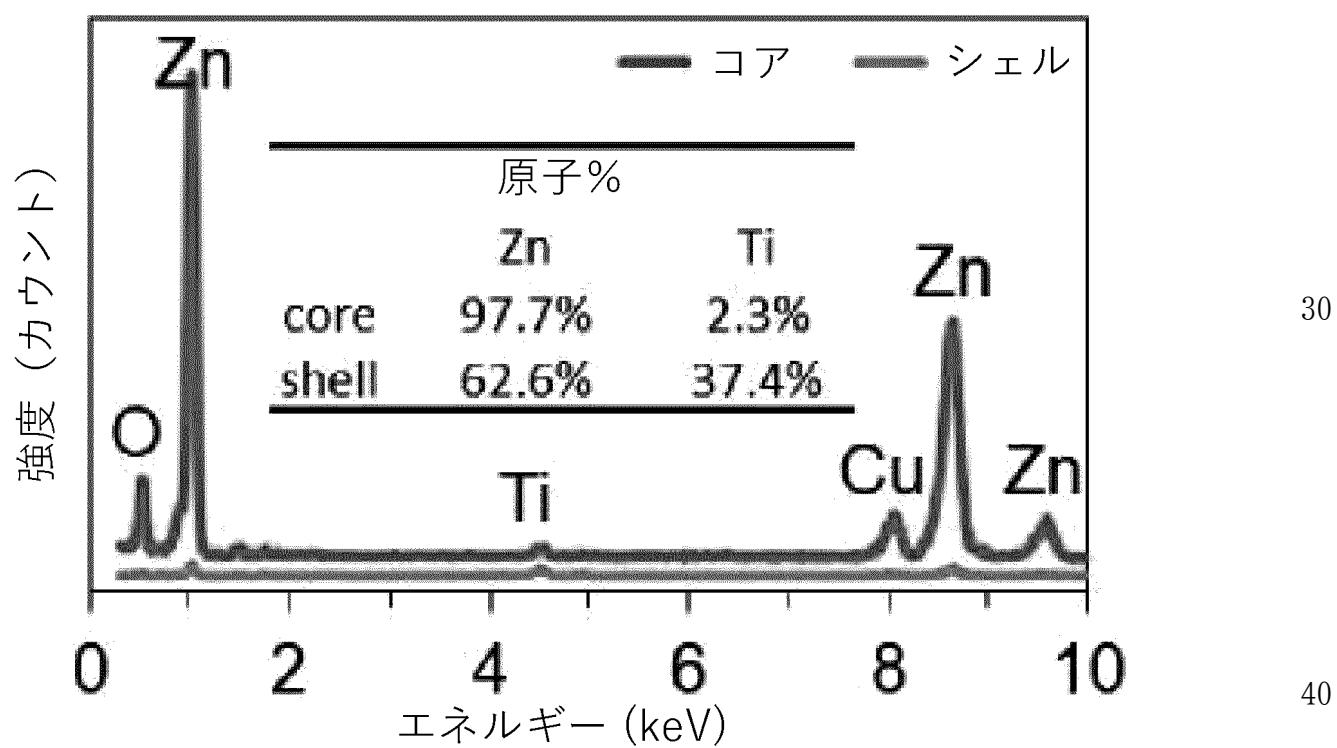
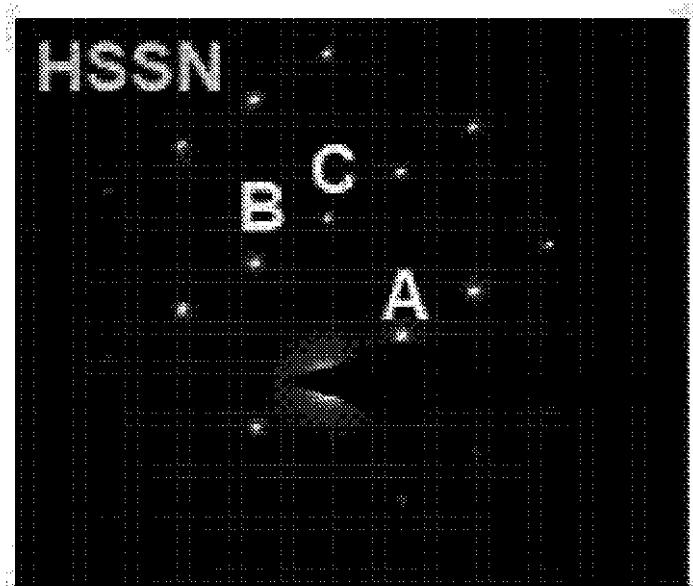


FIG. 9B

【図10】

**FIG. 10**

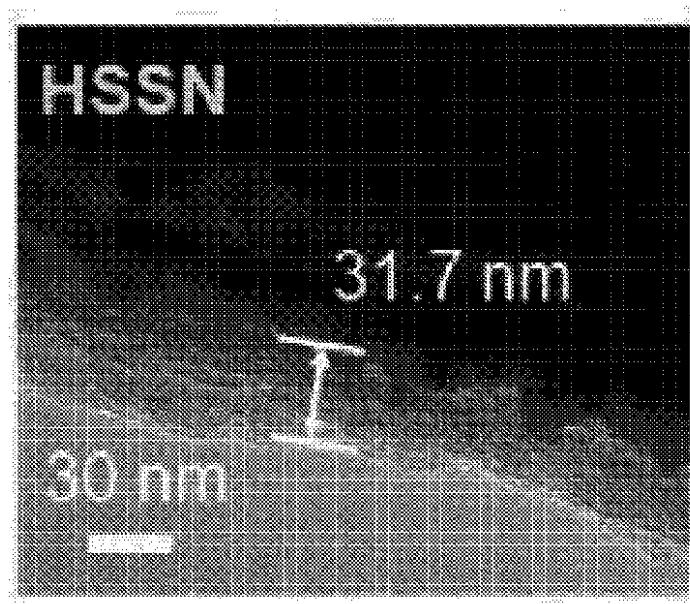
10

【図11】

20

FIG. 11

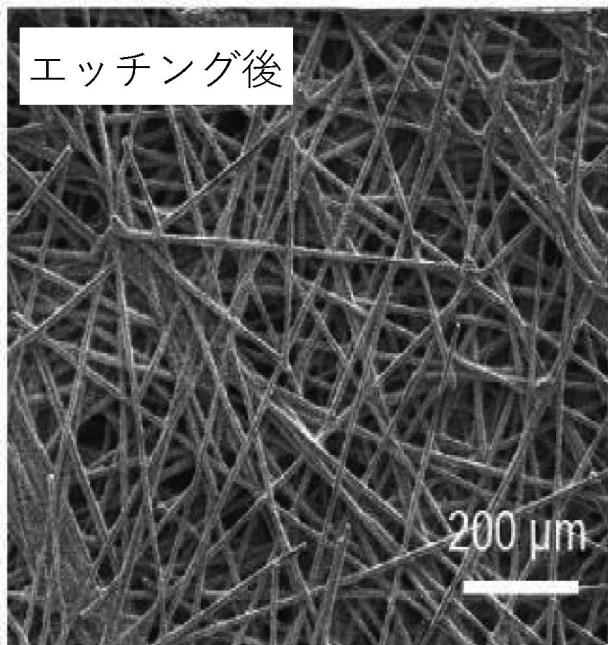
30



40

50

【図12A】



10

20

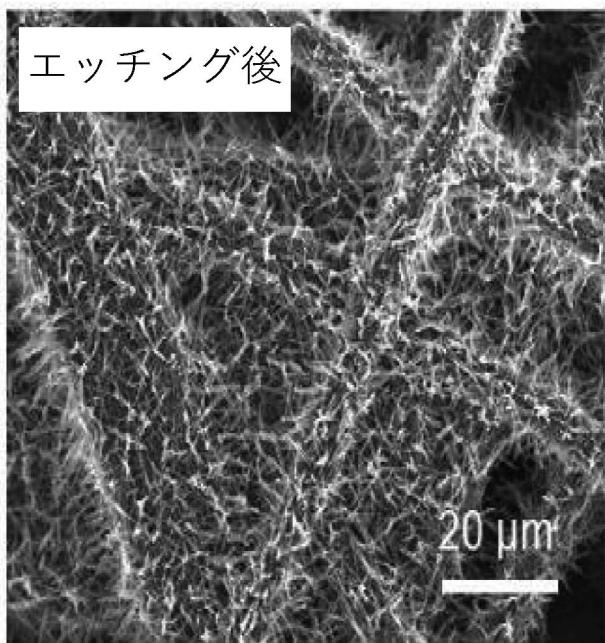
FIG. 12A

30

40

50

【図 1 2 B】



10

20

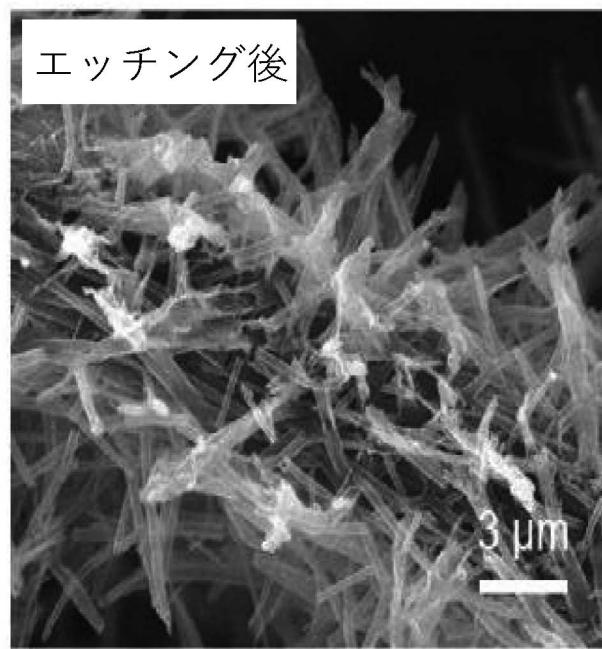
FIG. 12B

30

40

50

【図 1 2 C】



10

20

FIG. 12C

30

40

50

【図13】

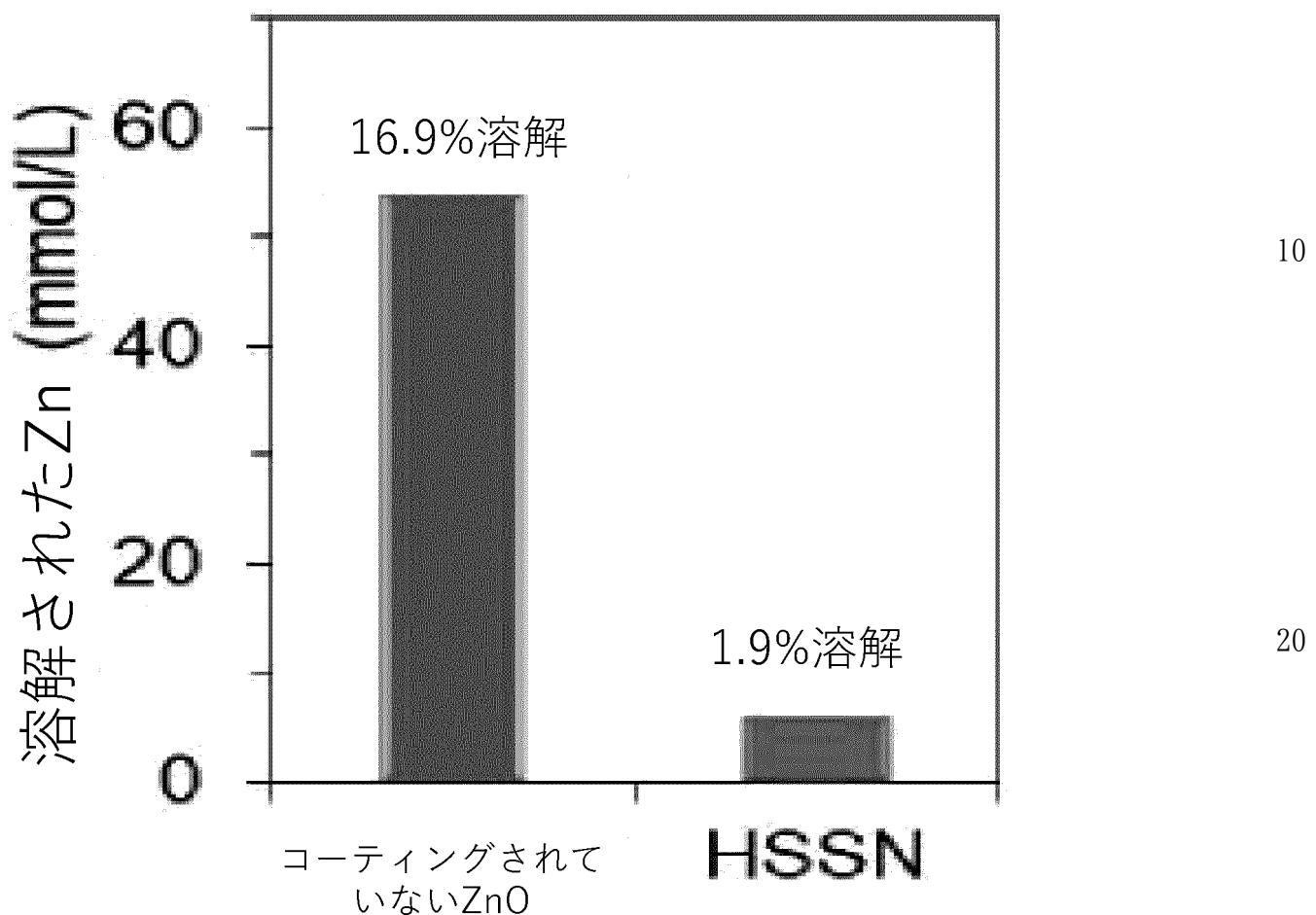


FIG. 13

【図14A】

4MのKOHに浸した後のコーティングされていないZnO

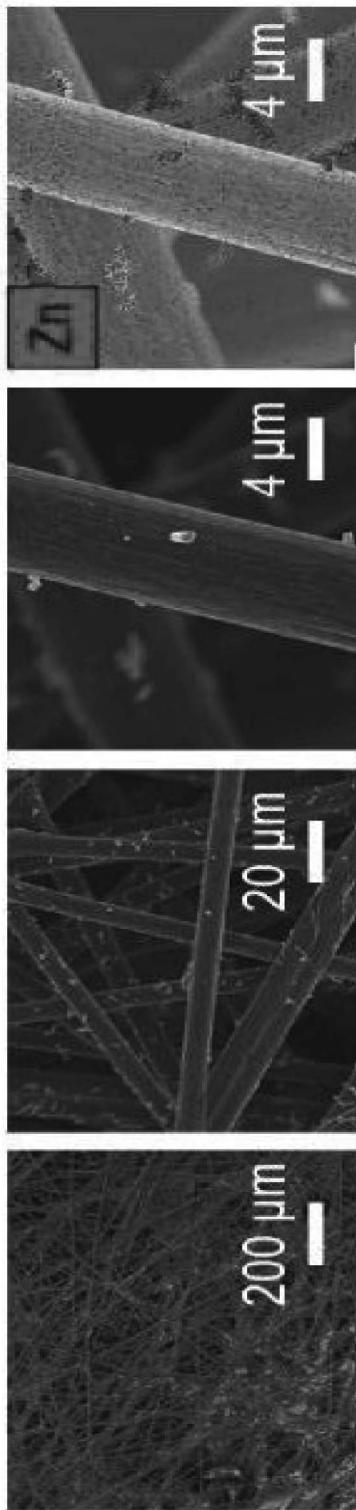


FIG. 14A

10

20

30

40

50

【図14B】

4MのKOHに浸した後のHSSN

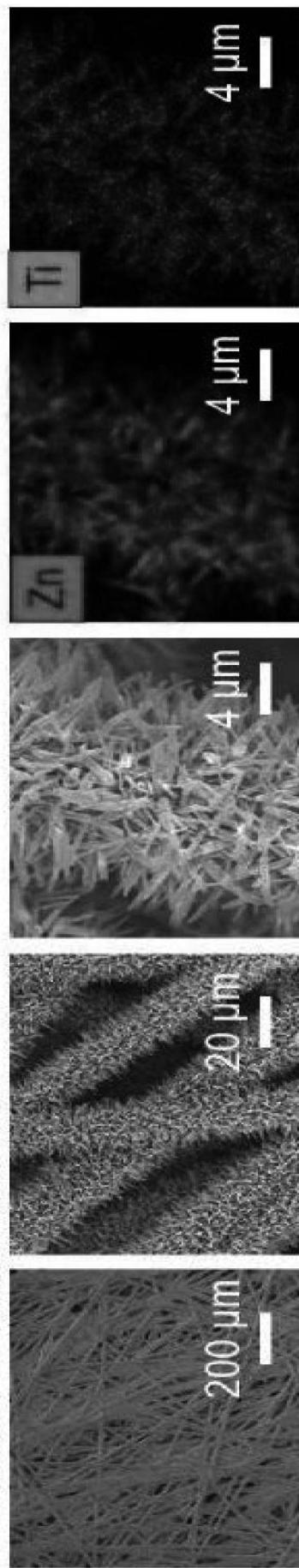


FIG. 14B

10

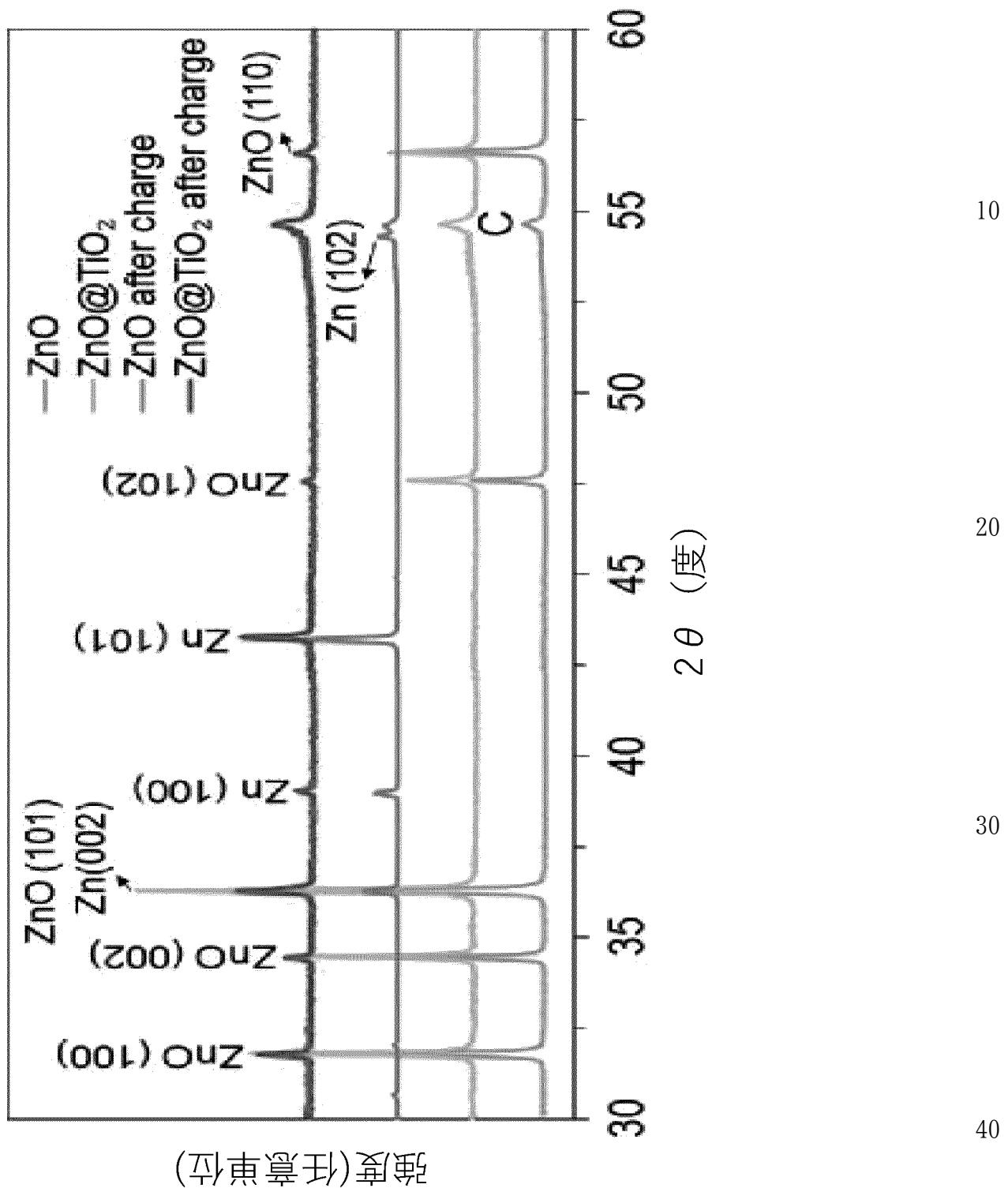
20

30

40

50

[図15]



【図16】

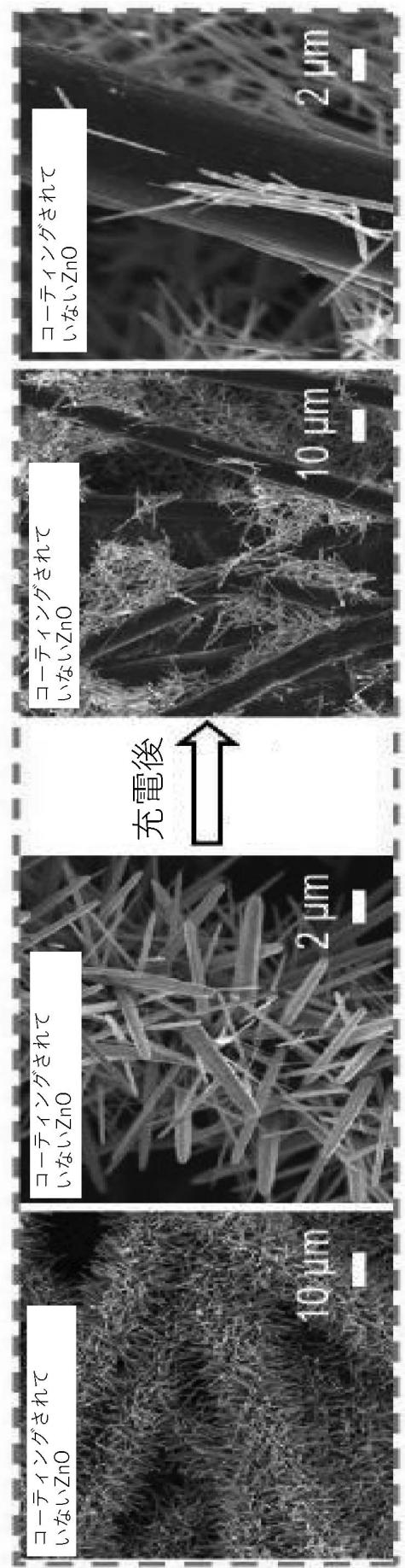


FIG. 16

10

20

30

40

50

【図17】

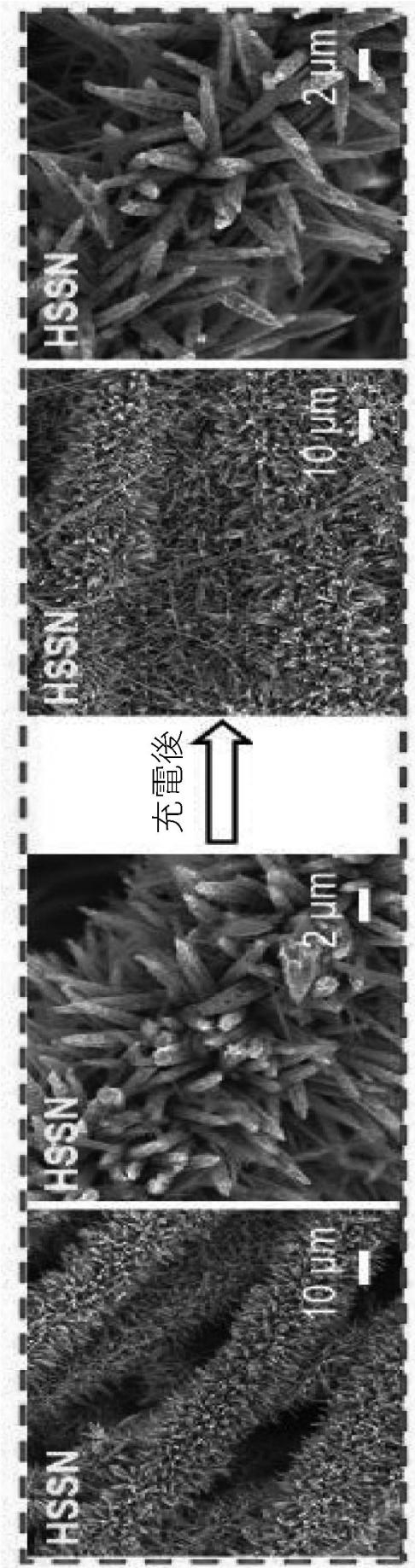


FIG. 17

10

20

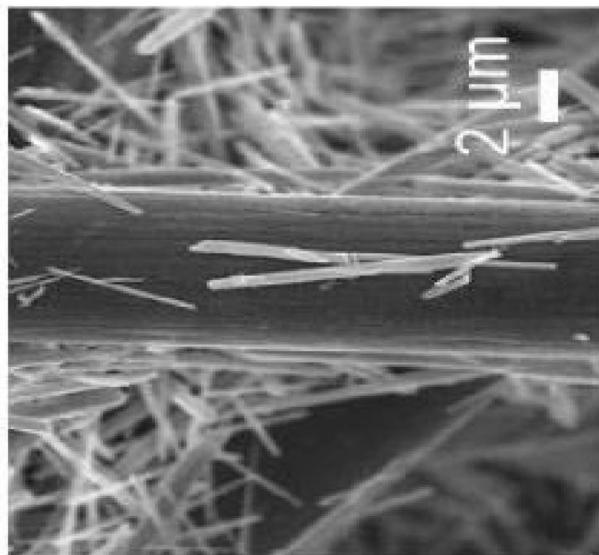
30

40

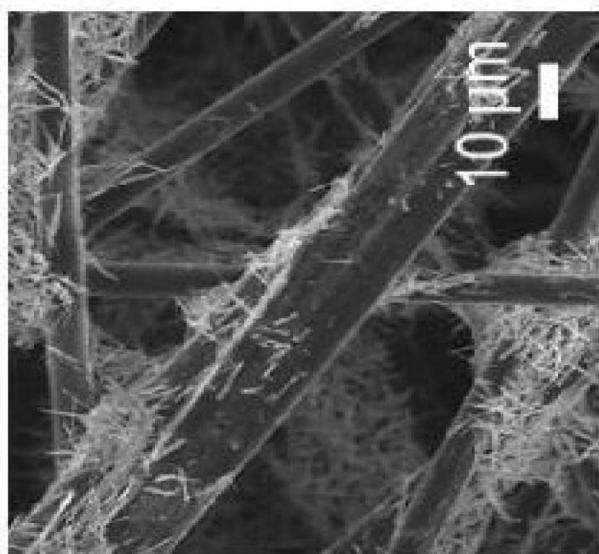
50

【図18】

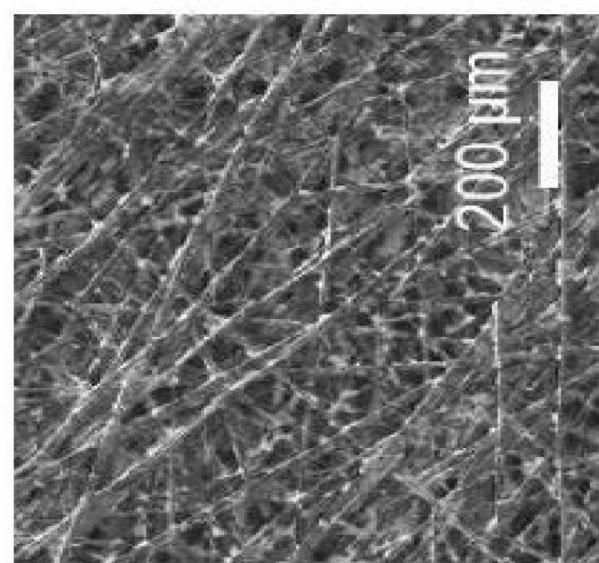
5サイクル後のコーティングされていないZnOアノード



10



20



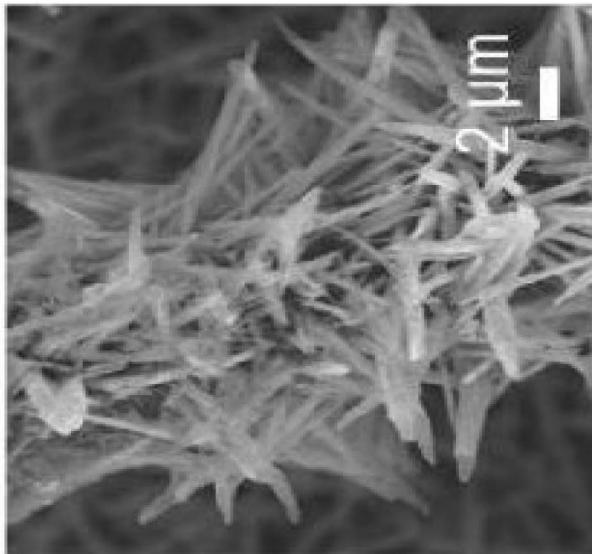
30

FIG. 18

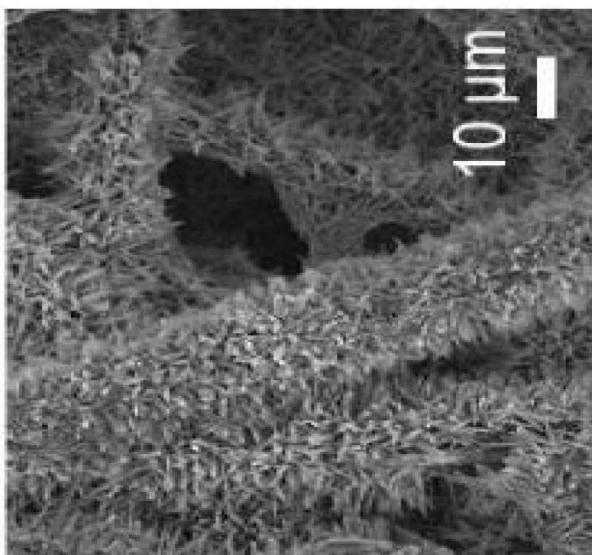
40

50

[図19]



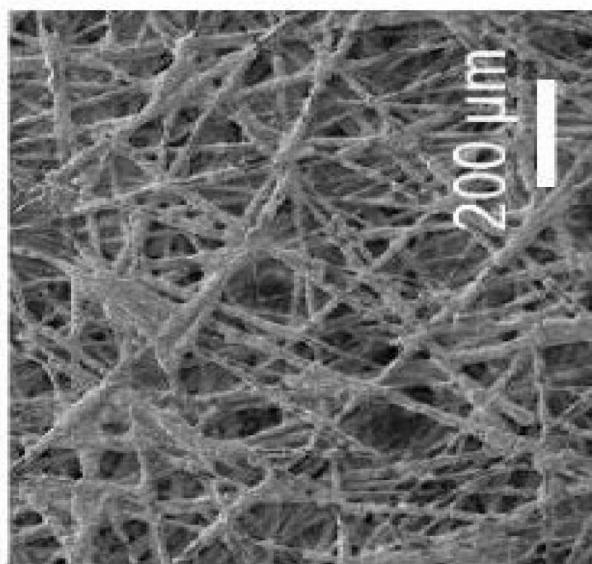
10



20

FIG. 19

5サイクル後のHSSNアノード



30

40

50

【図 20】

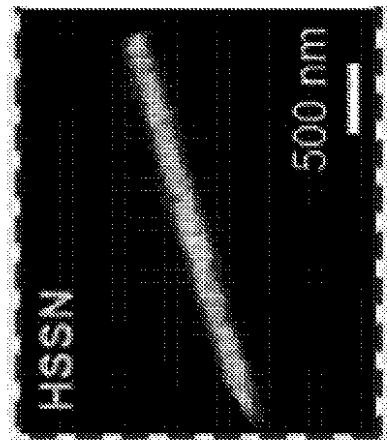


FIG. 20

10

【図 21】



FIG. 21

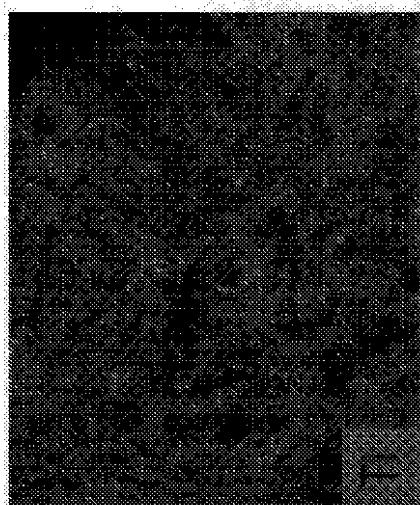
20

30

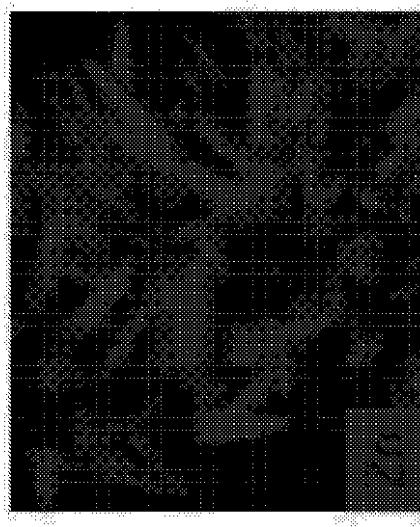
40

50

【図22】



10



20



30

FIG. 22

40

50

【図 23A】

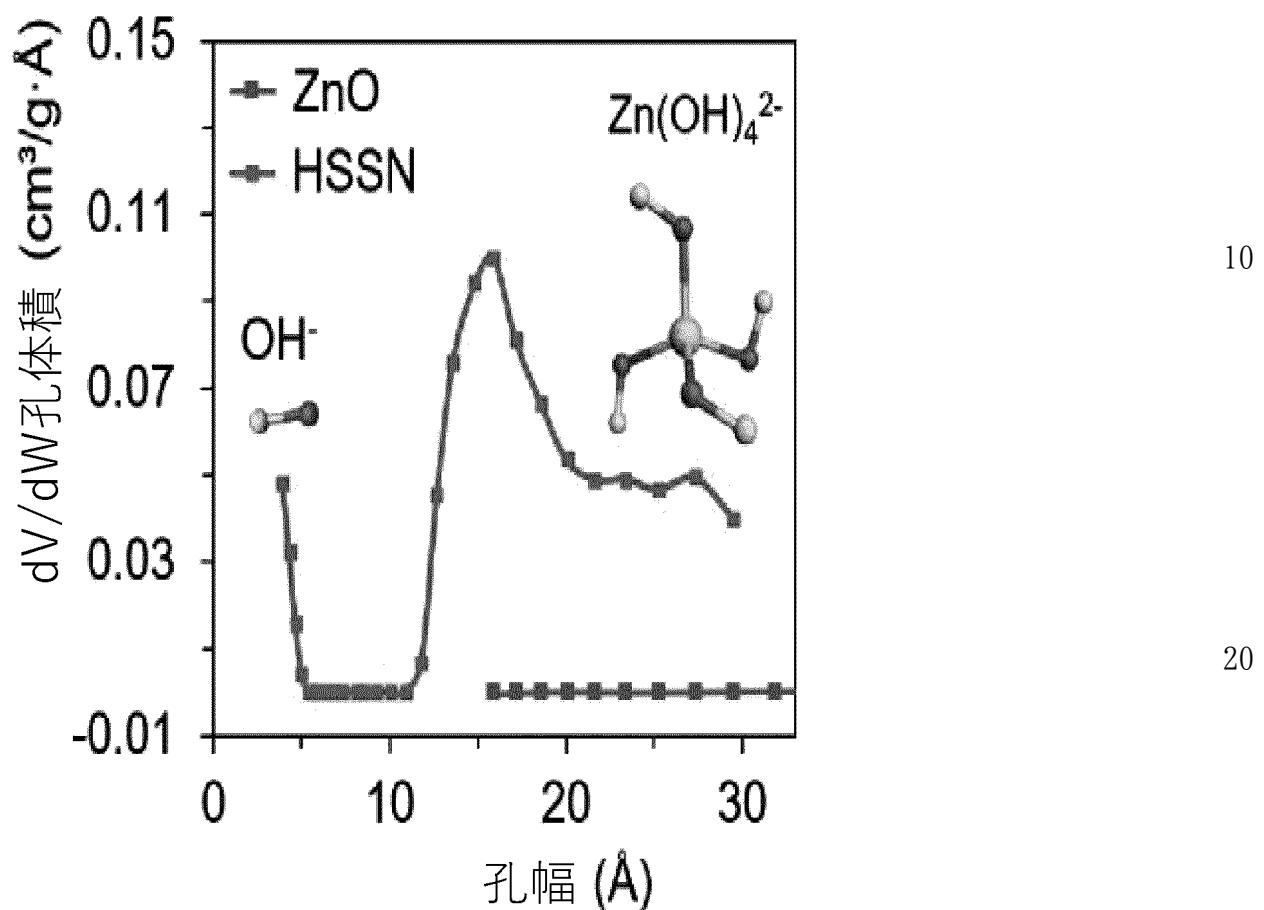


FIG. 23A

30

40

50

【図23B】

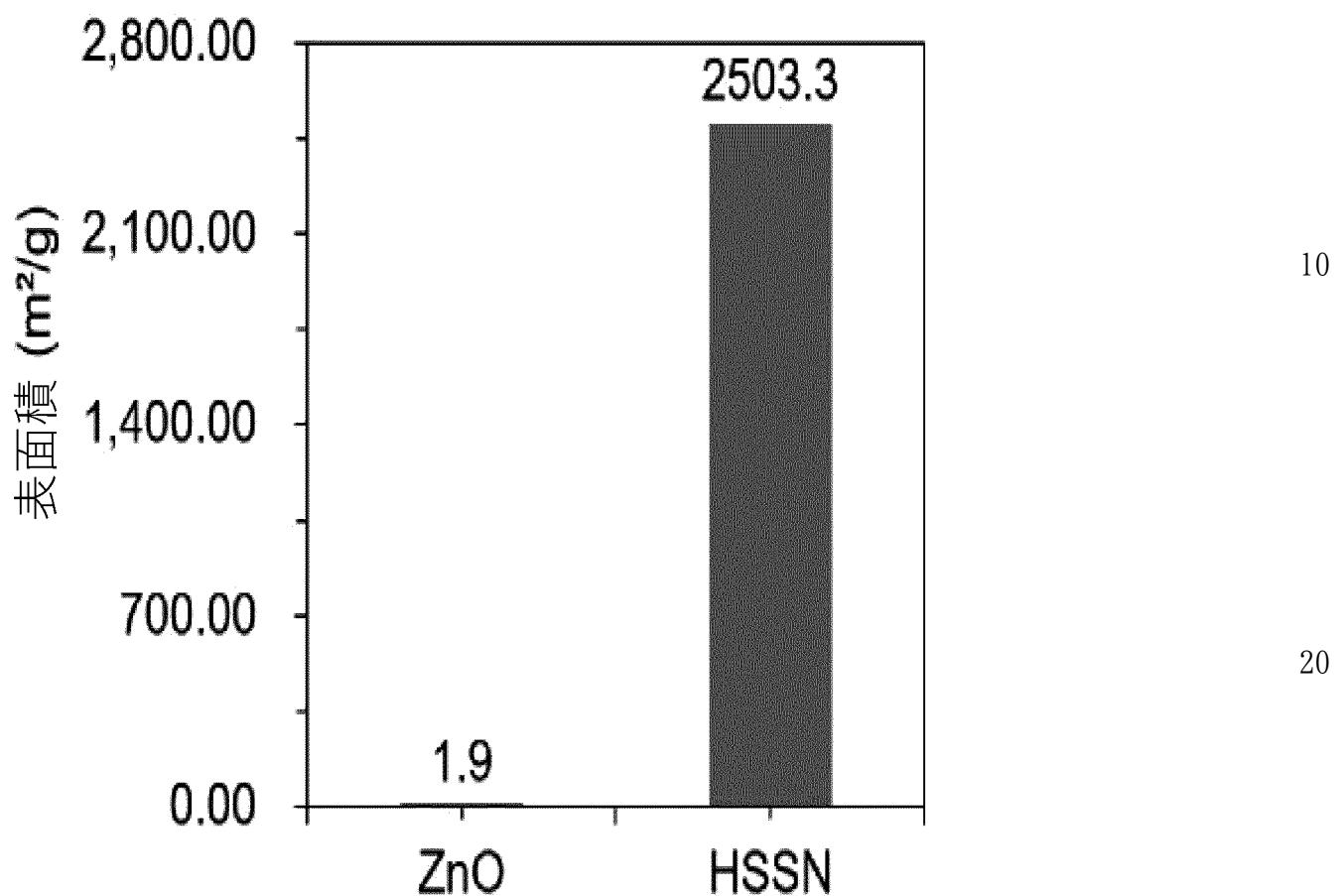


FIG. 23B

【図24】

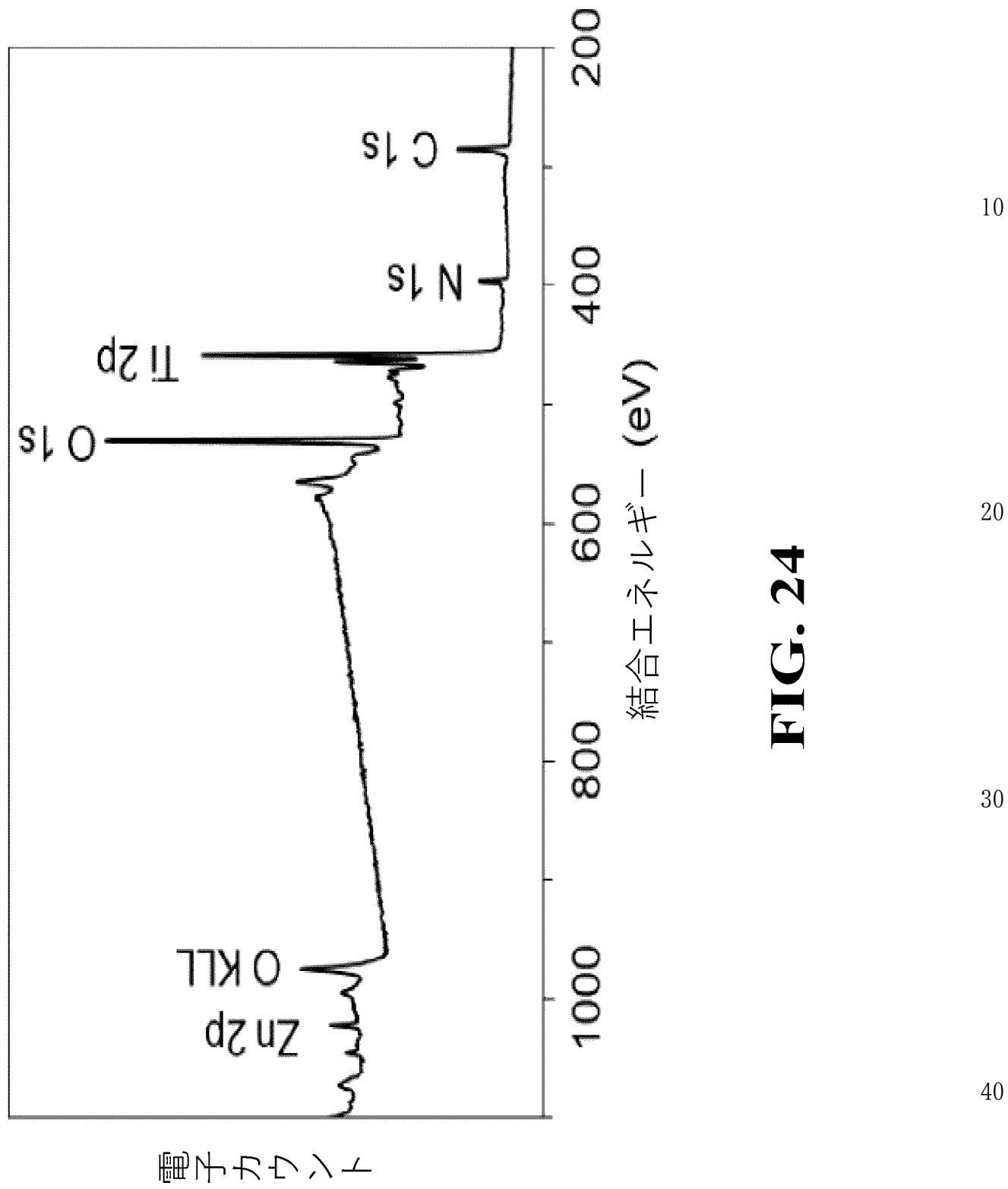
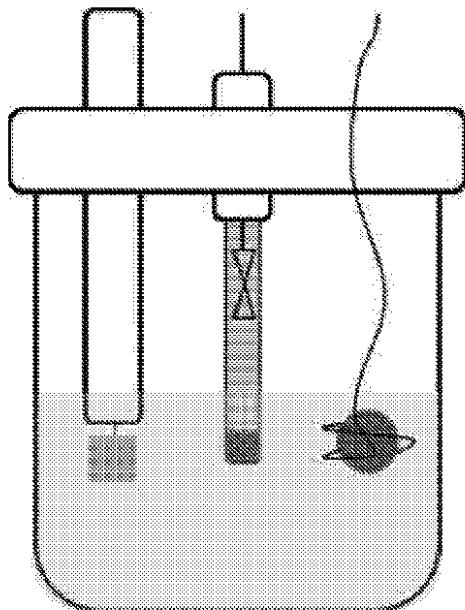


FIG. 24

【図25】

**FIG. 25**

10

20

30

40

50

【図26】

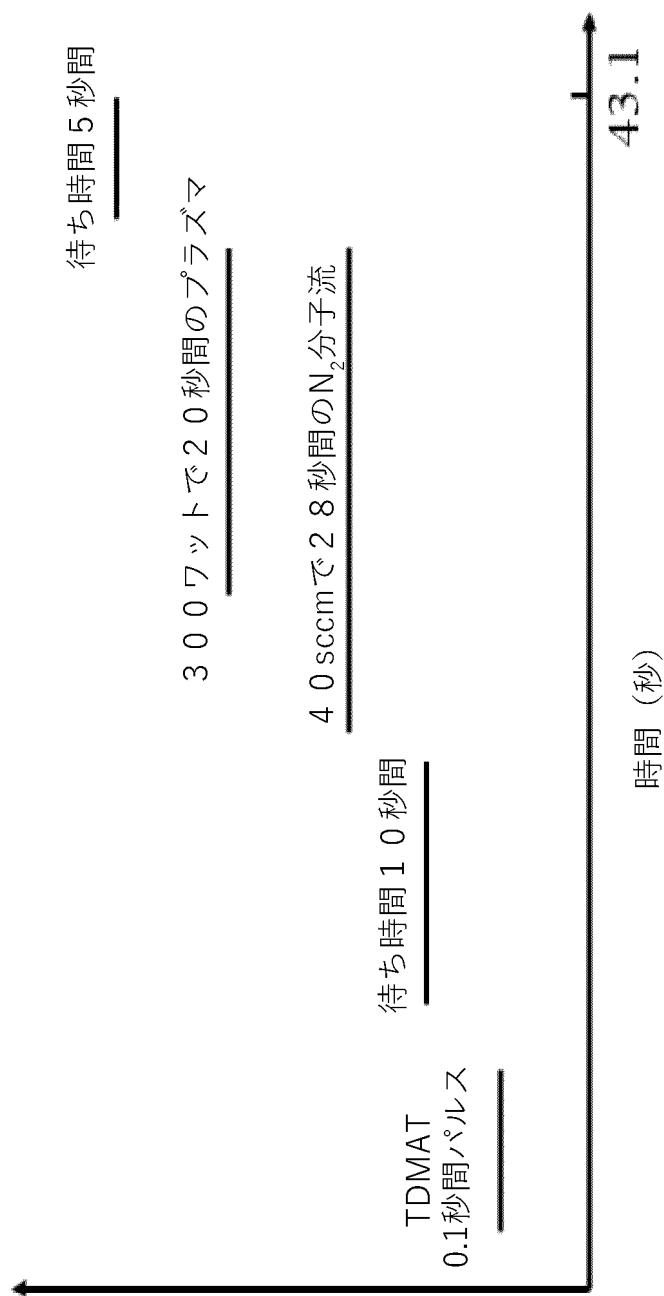


FIG. 26

10

20

30

40

50

【図27】

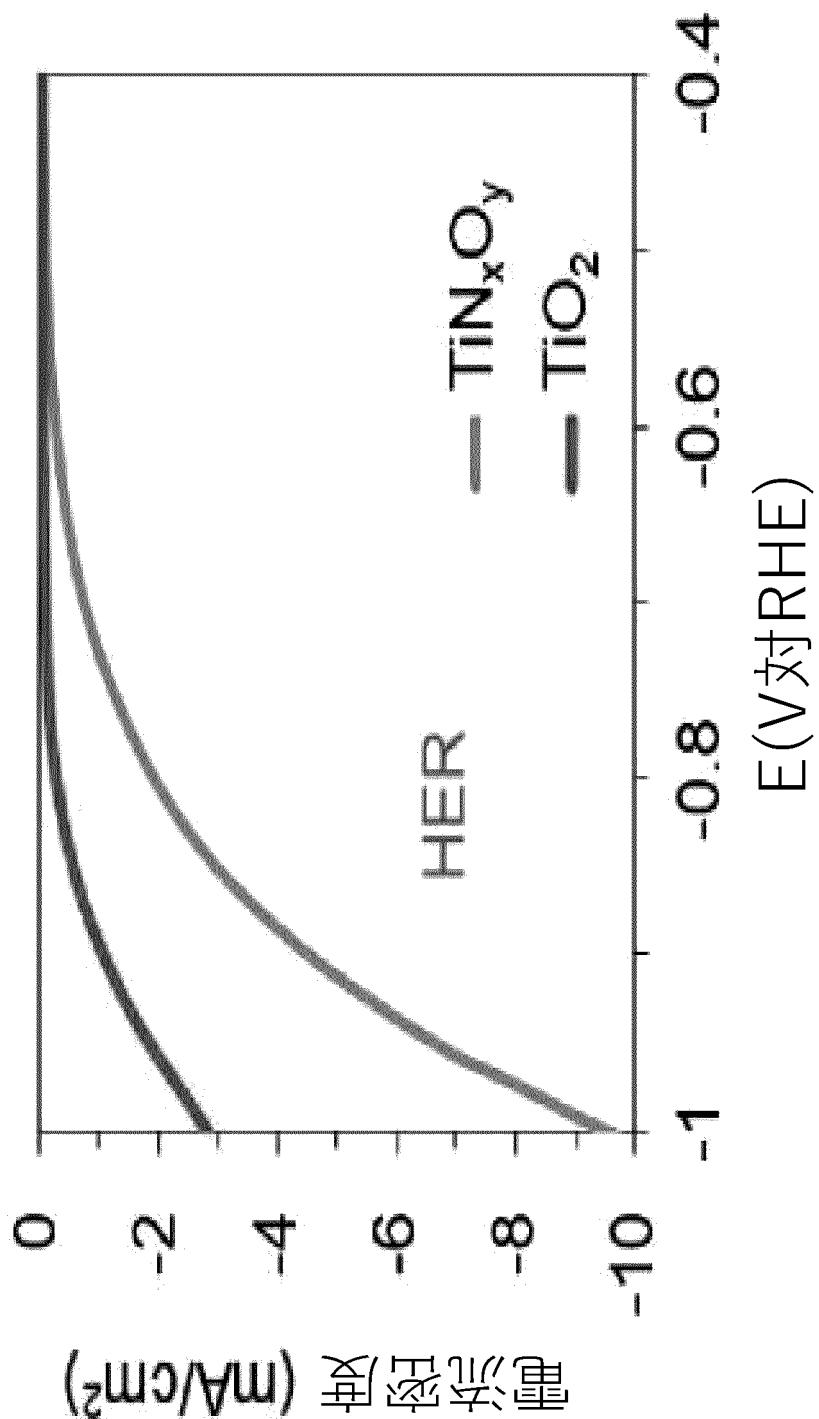


FIG. 27

【図28】

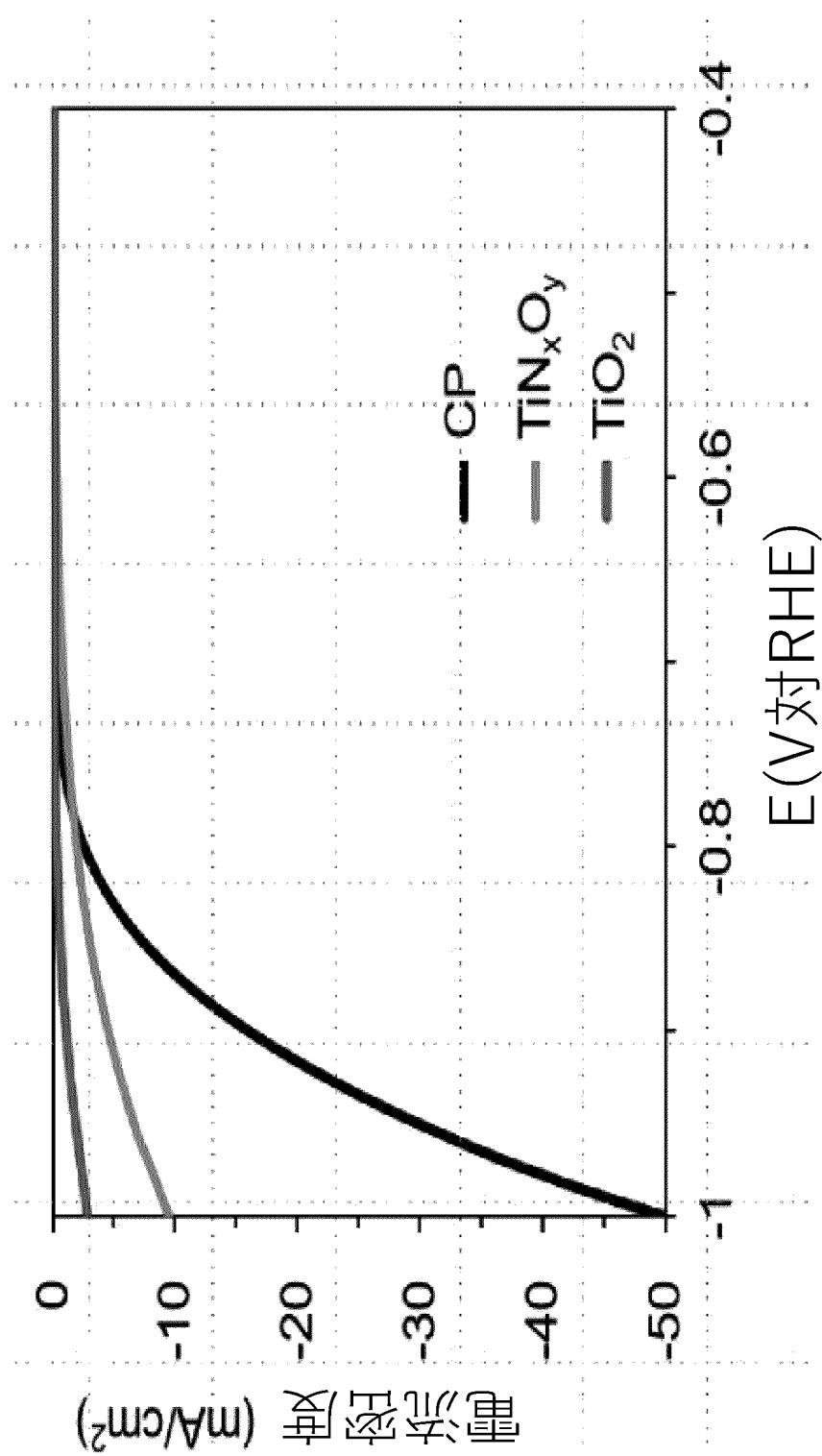


FIG. 28

【図 29A】

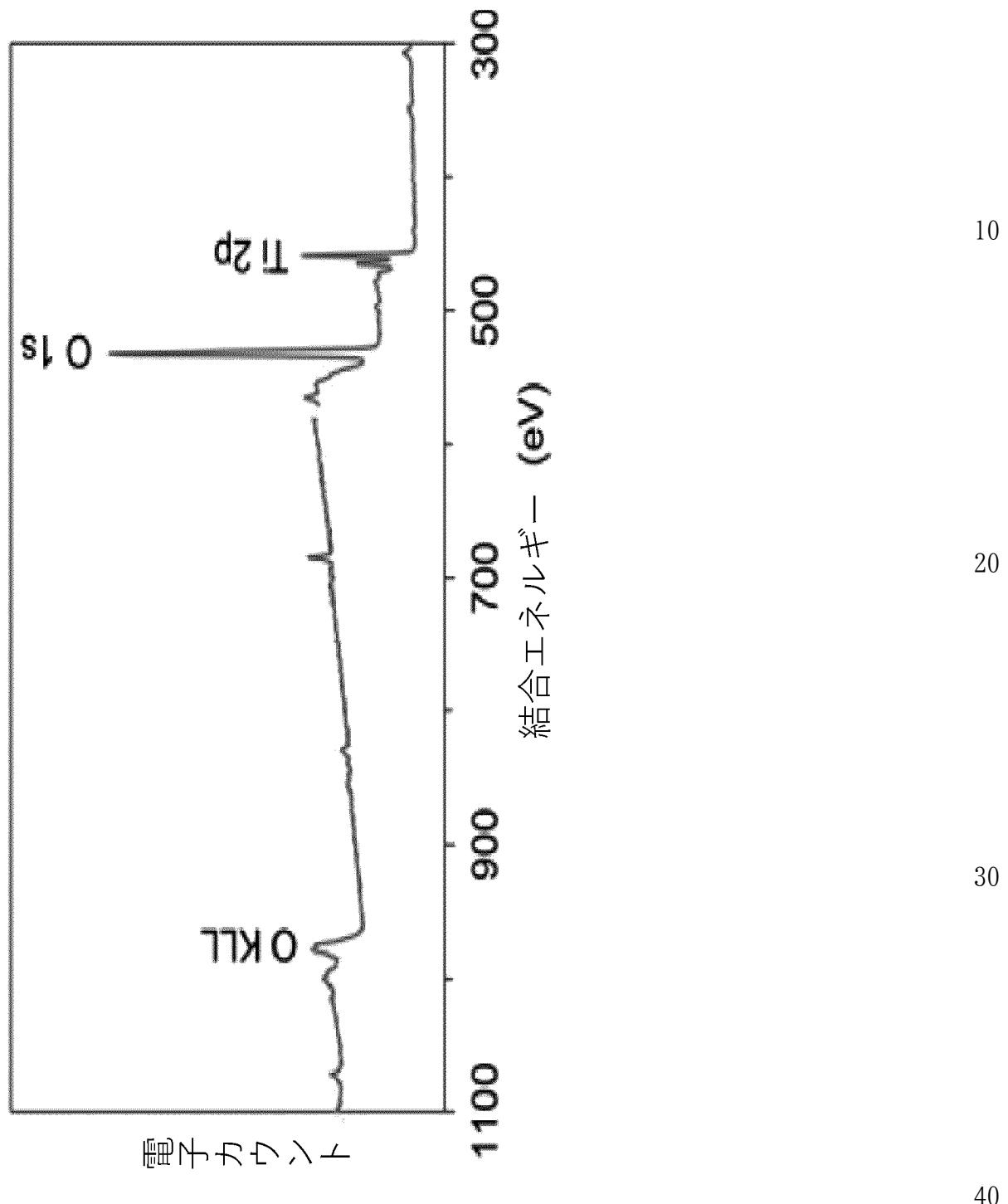


FIG. 29A

【図29B】

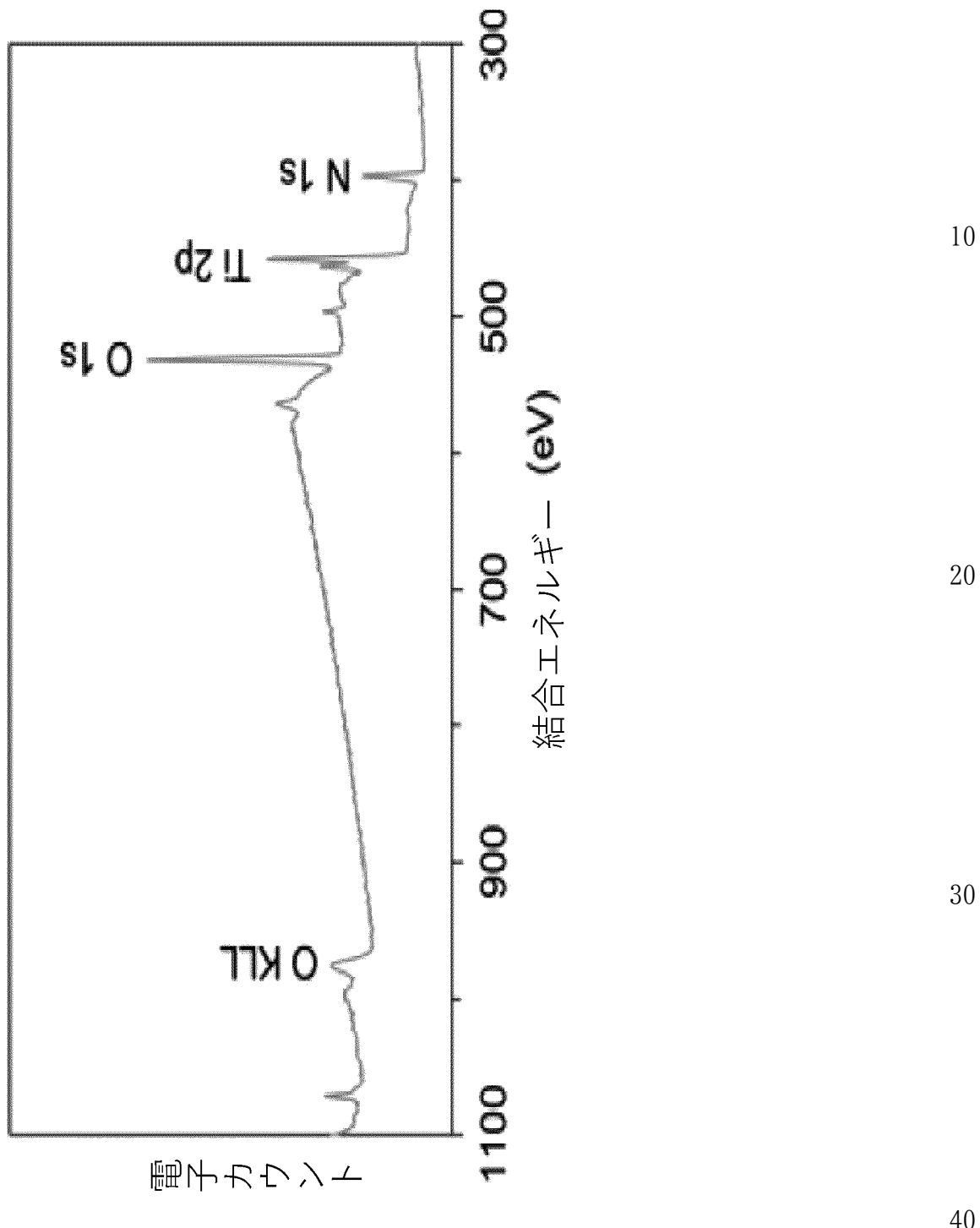


FIG. 29B

【図29C】

シートの抵抗 ($\Omega/\text{sq.}$)	抵抗率 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)
TiN _x O _y	466.85
TiO ₂	∞

FIG. 29C

10

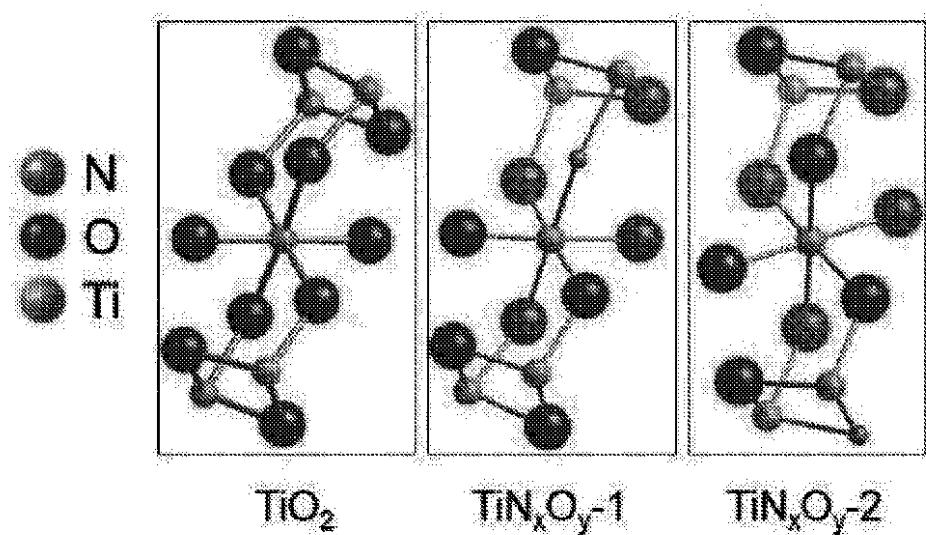
20

30

40

50

【図30A】

**FIG. 30A**

10

20

30

40

50

【図30B】

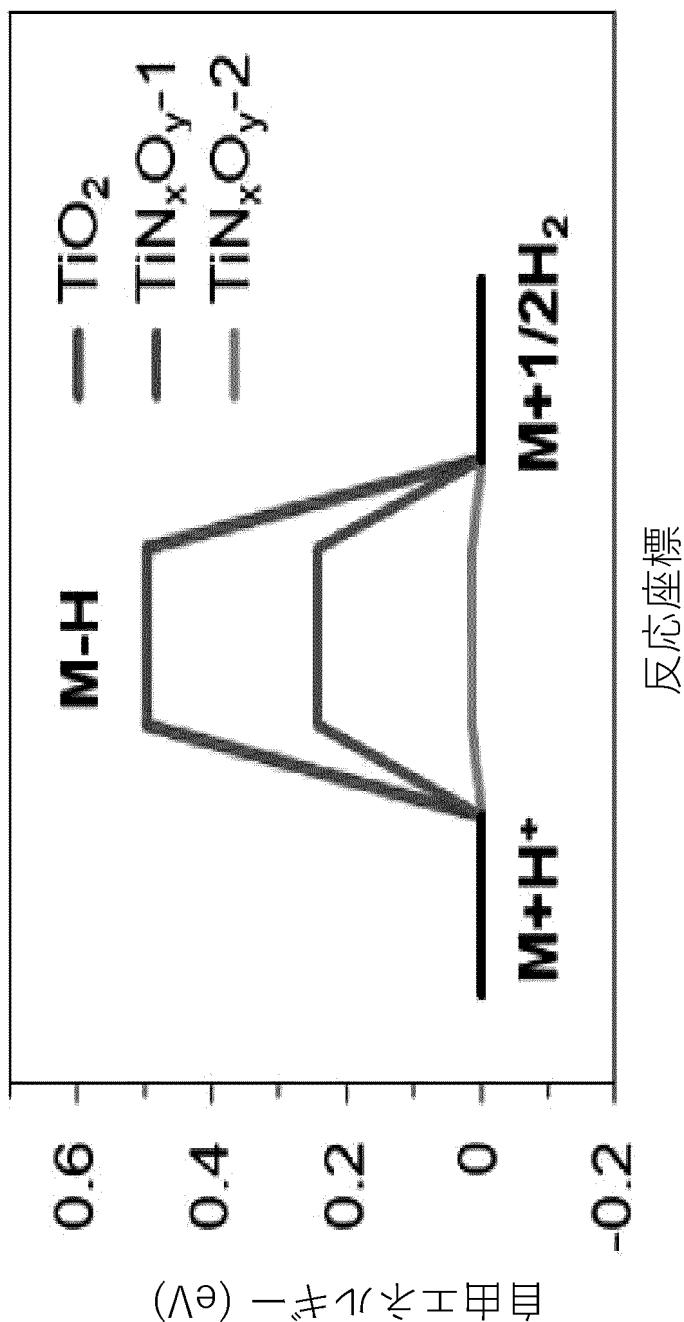


FIG. 30B

10

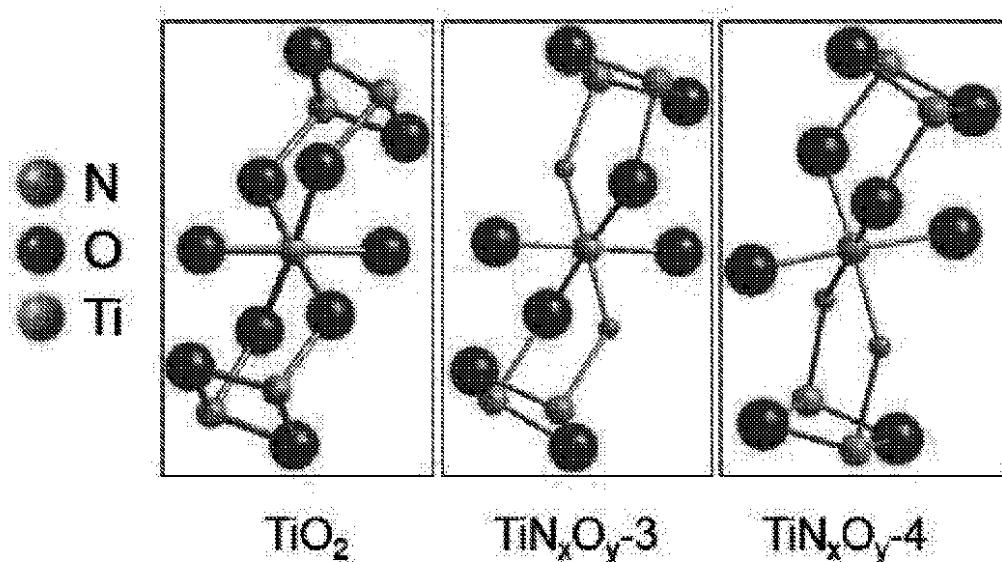
20

30

40

50

【図31A】

**FIG. 31A**

10

20

30

40

50

【図31B】

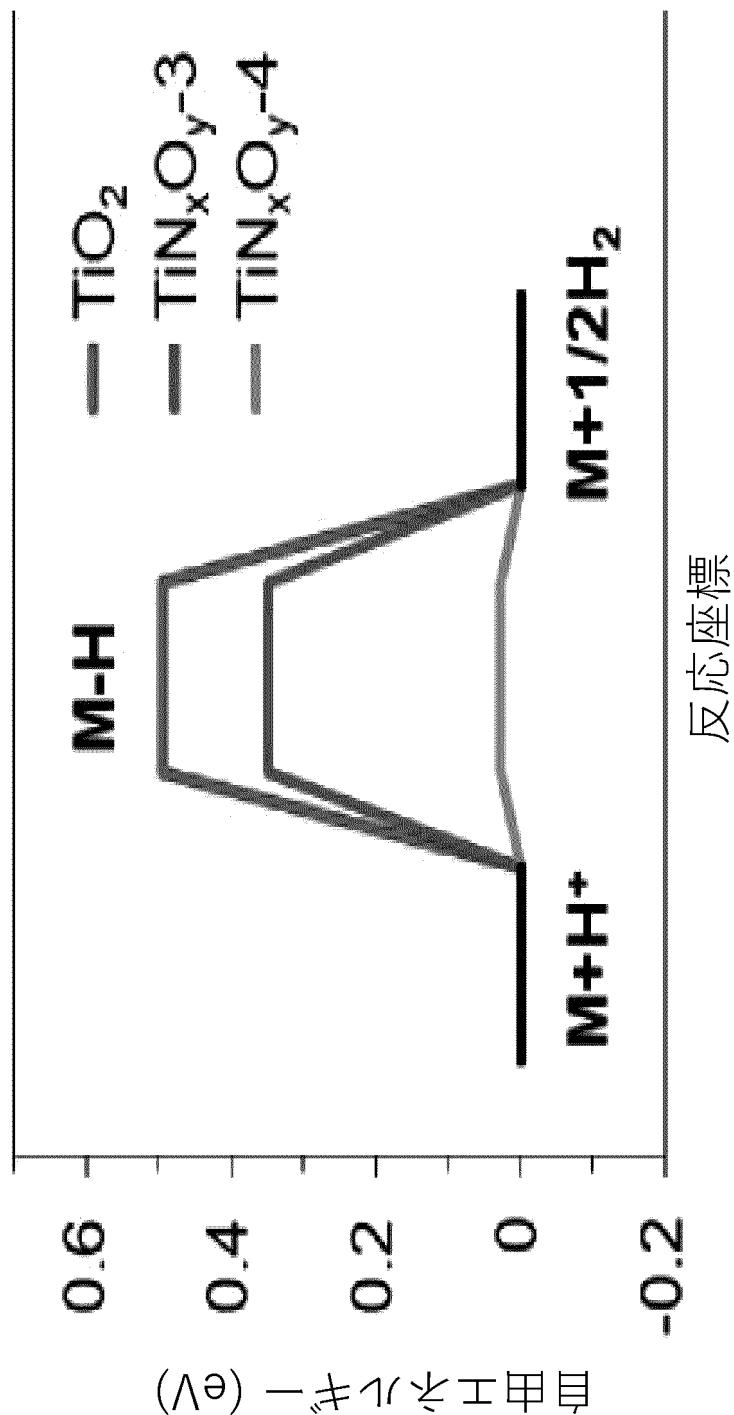


FIG. 31B

10

20

30

40

50

[図32]

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
E_{M-H}					
	-13.547 eV	-16.382 eV	-16.125 eV	-19.498 eV	-19.792 eV
	0.255 eV	0.003 eV	-0.227 eV	0.108 eV	-0.214 eV
ΔE_H	0.495 eV	0.243 eV	0.013 eV	0.348 eV	0.026 eV

FIG. 32

10

20

30

40

50

【図33】

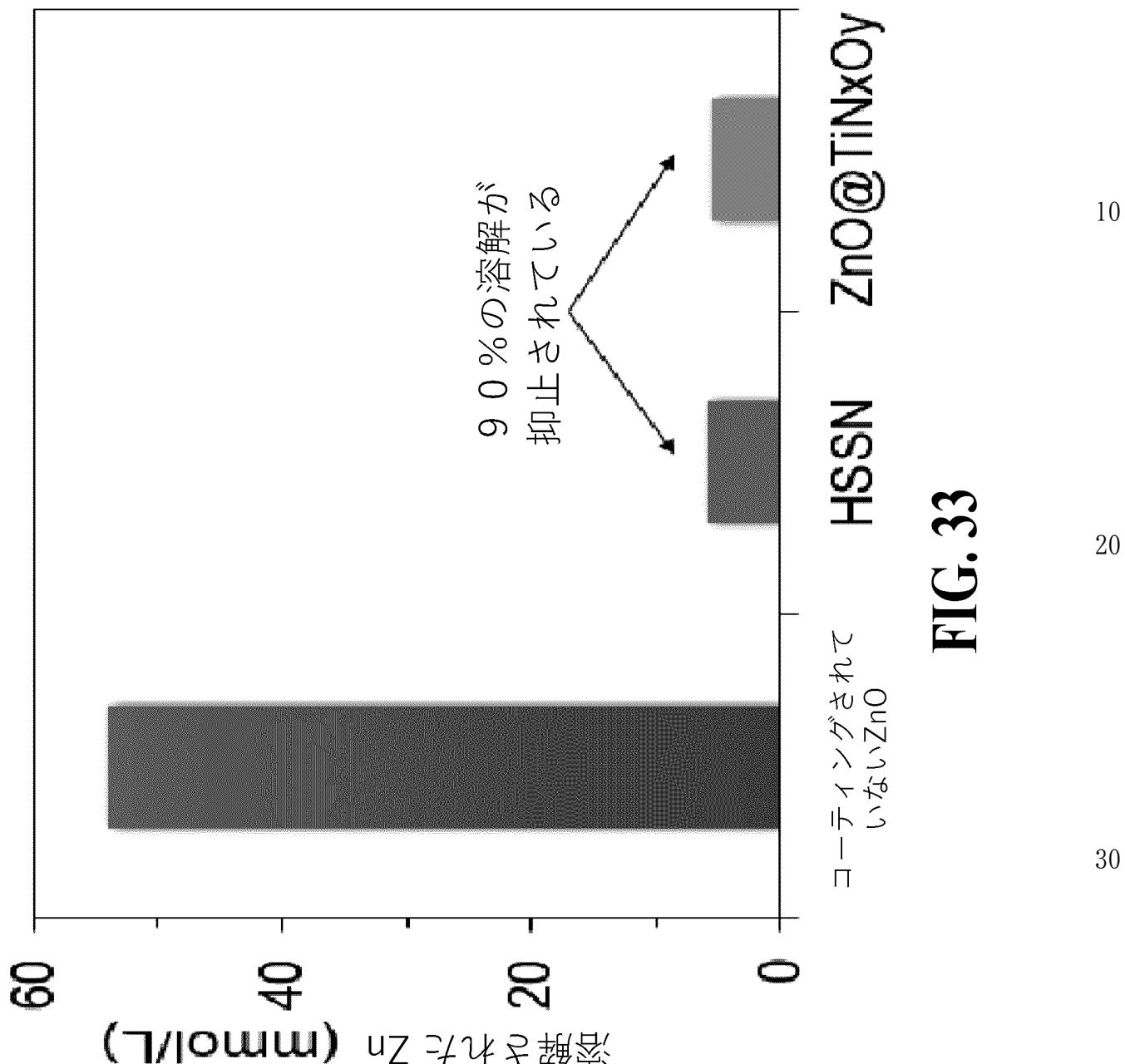


FIG. 33

【図34】

4MのKOHに2時間浸した後の $ZnO@TiN_xO_y$

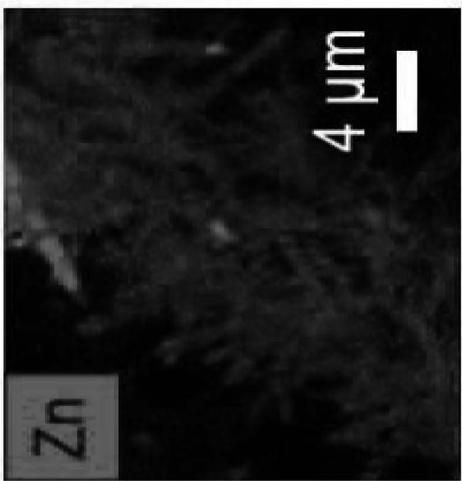
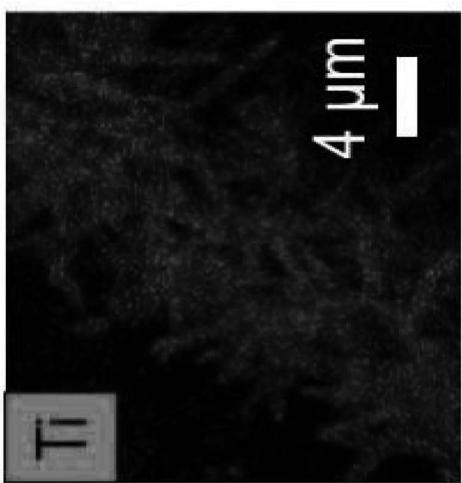
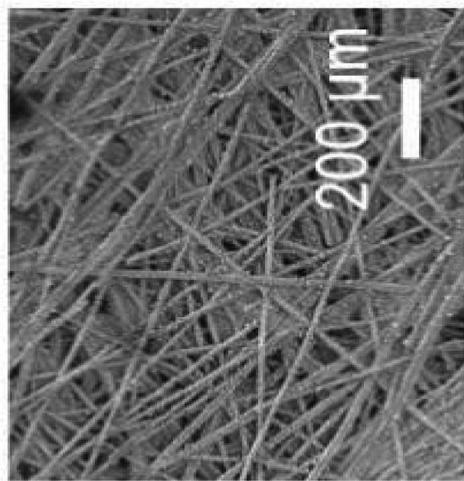
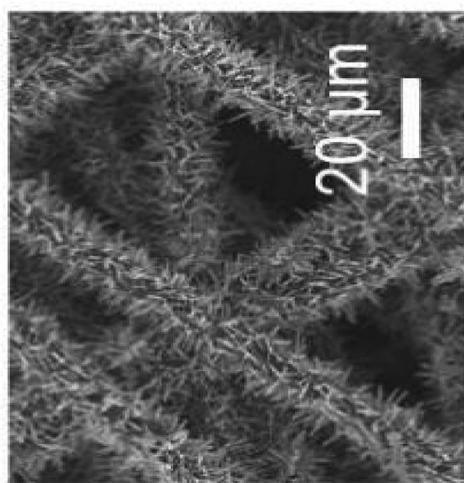
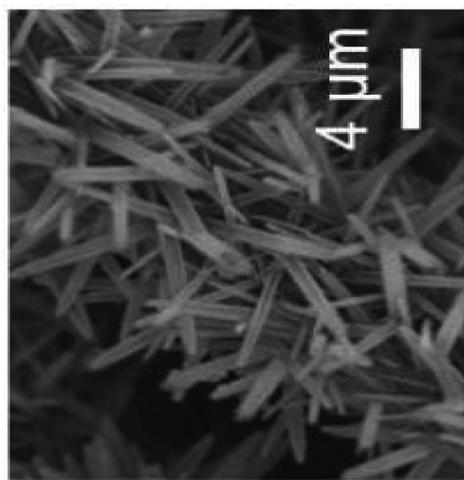


FIG. 34

10

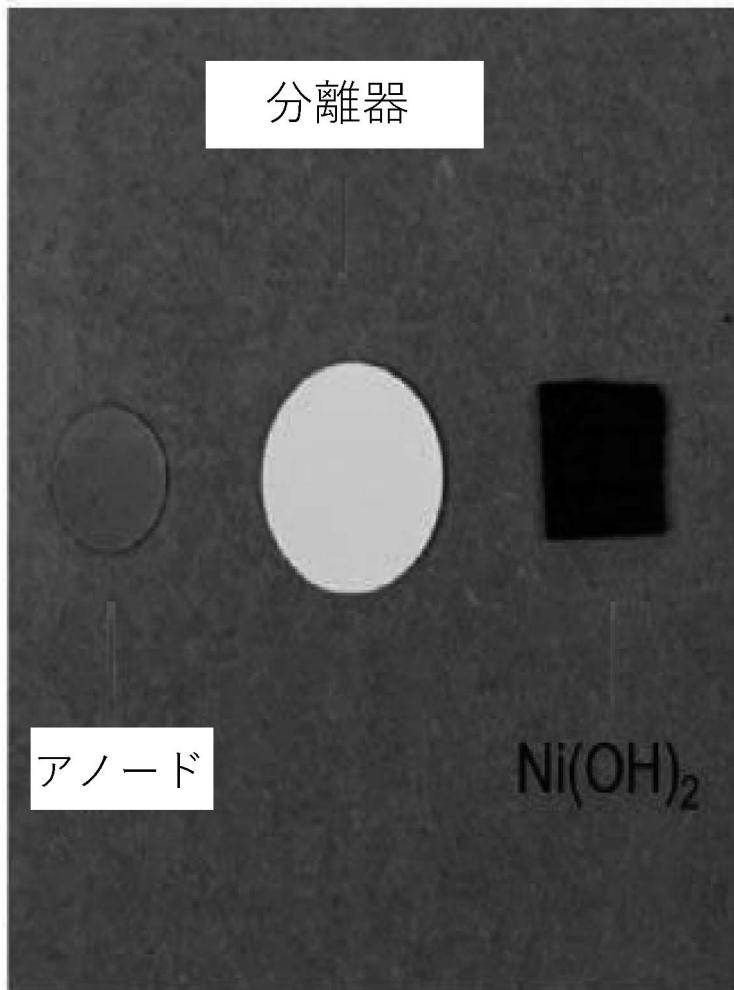
20

30

40

50

【図35A】



10

20

30

FIG. 35A

40

50

【図35B】



10

20

30

FIG. 35B

40

50

[図36]

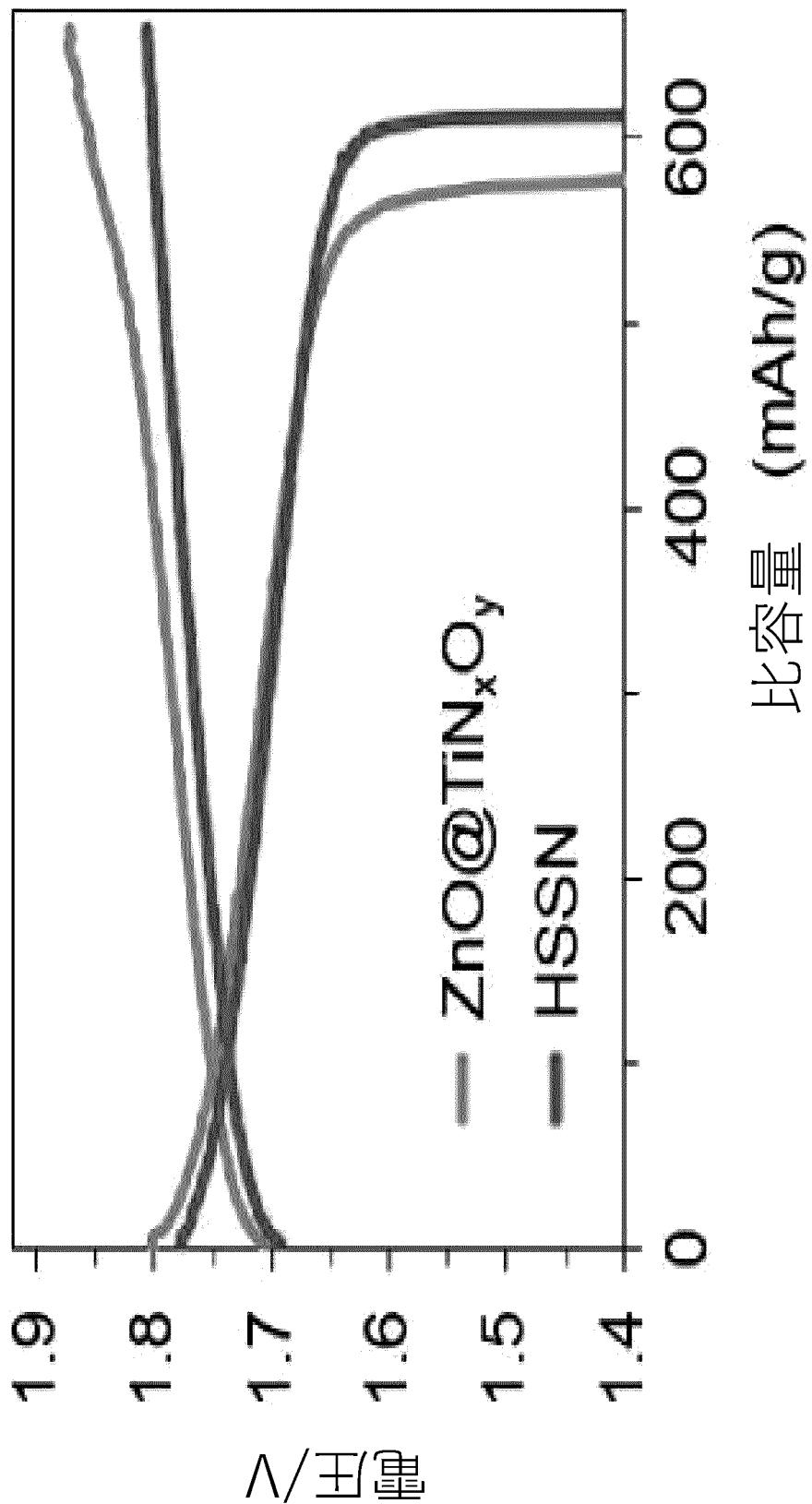
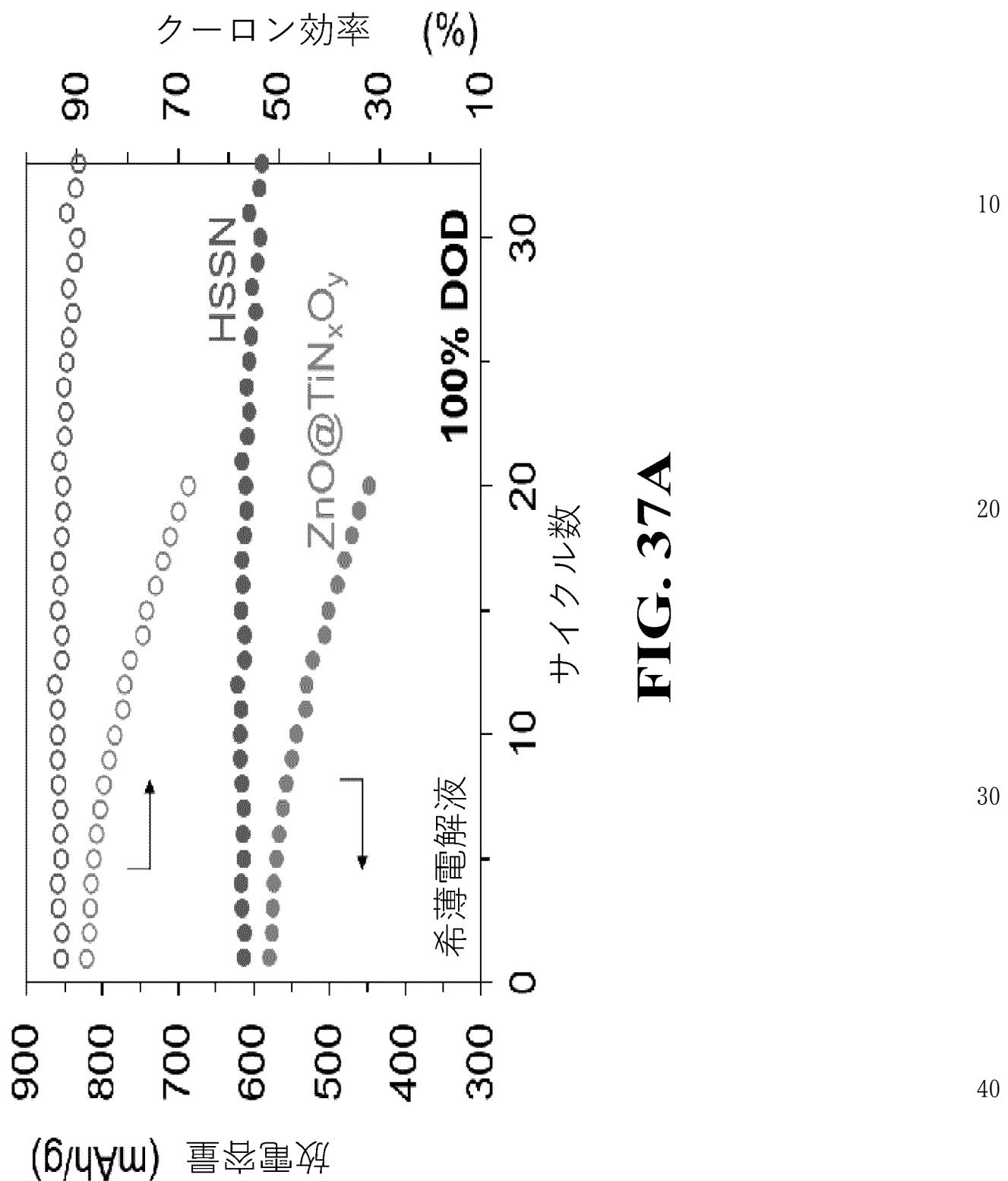


FIG. 36

【図37A】

**FIG. 37A**

【図37B】

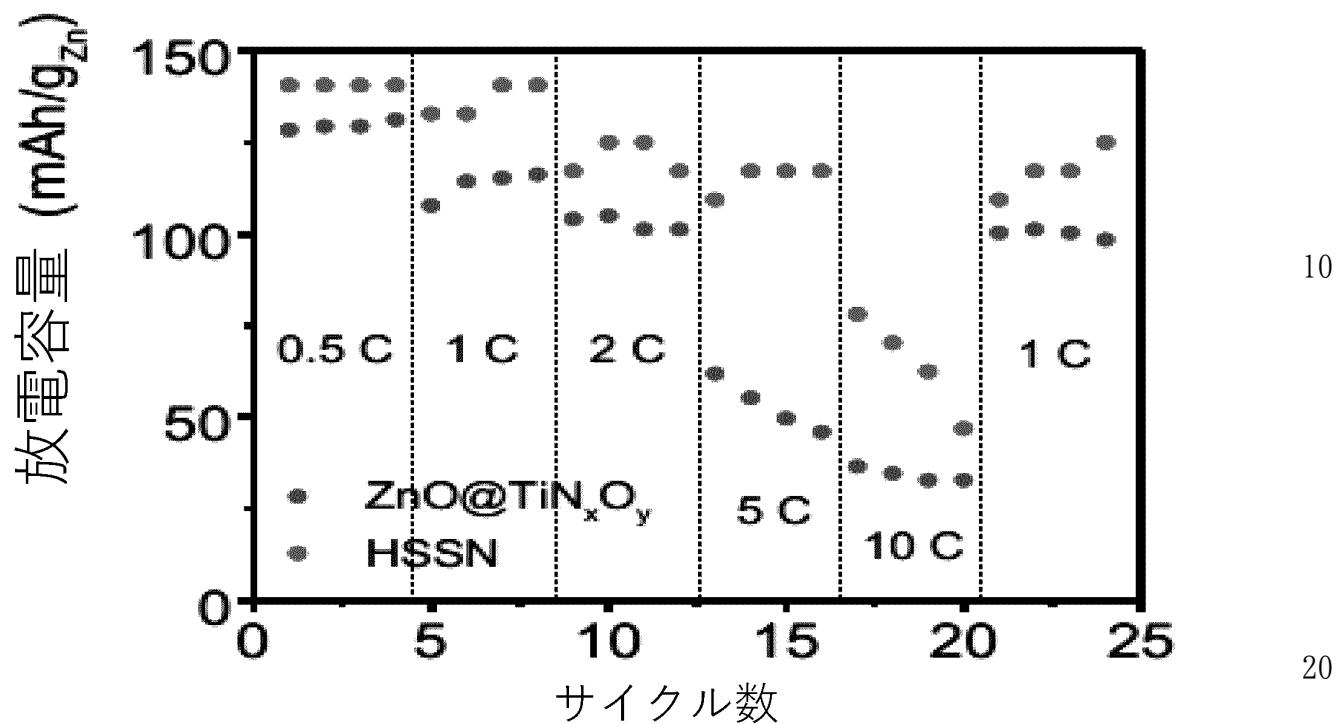


FIG. 37B

30

40

50

【図3 8 A】

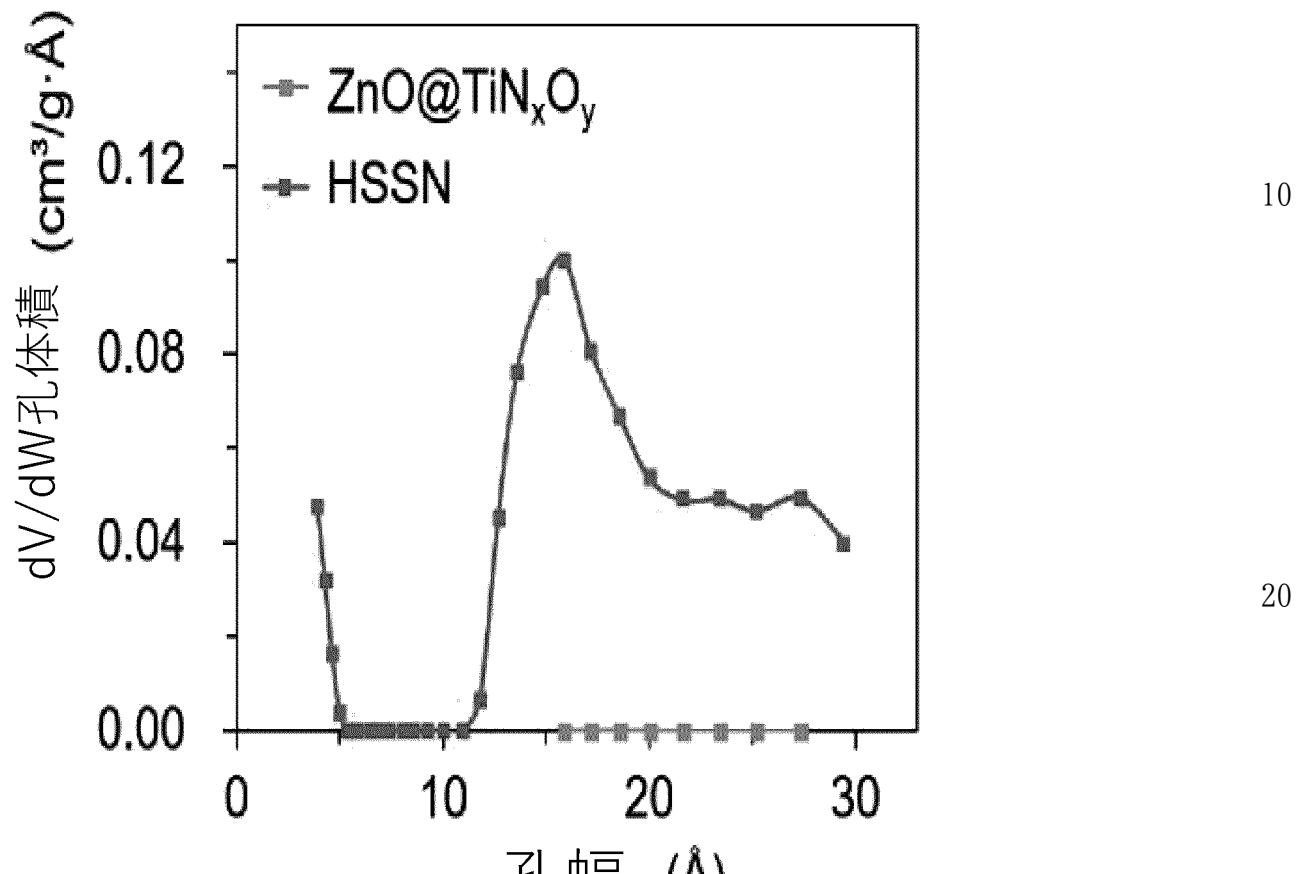


FIG. 38A

【図38B】

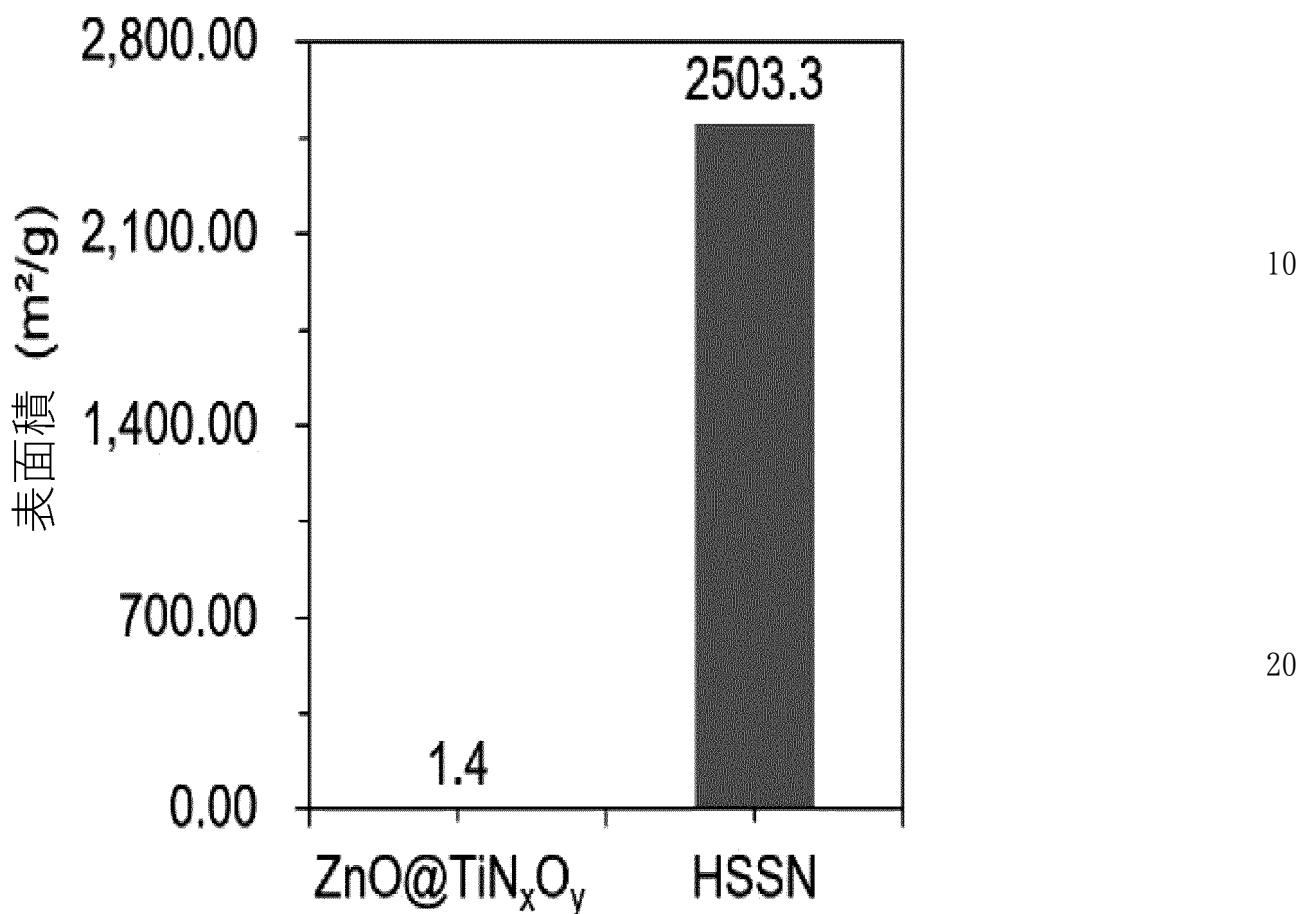


FIG. 38B

【図39】

アノード材料	クーロン効率 (%)
Ca(OH) ₂ でコーティングされたZnO	29.10
Sn ₆ O ₄ (OH) ₄ でコーティングされたZnO	37.50
ZnOナノプレート	69.15
Agで修飾されたZnO	71.43
ZnAlSb-LDH	78.10
ZnO/SnO₂	84.62
ZnO@RGO	85.00
ZnO微粒子	86.63
ZnO@Ag@ポリピロール	89.00
LDOs	89.42
Ag/ZnO	89.67
IZO	91.04
SnO₂@ZnO	91.19
Ag-LDH	93.19
本発明のHSSNアノード	93.50

FIG. 39

【図40】

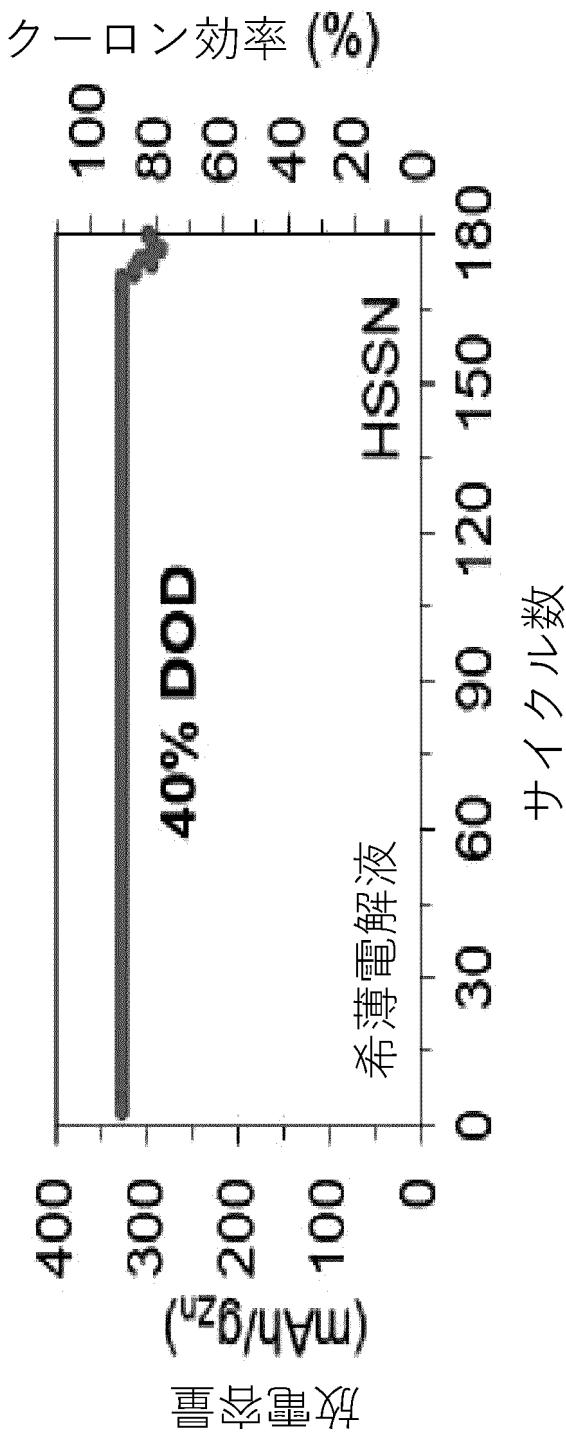


FIG. 40

【図41】

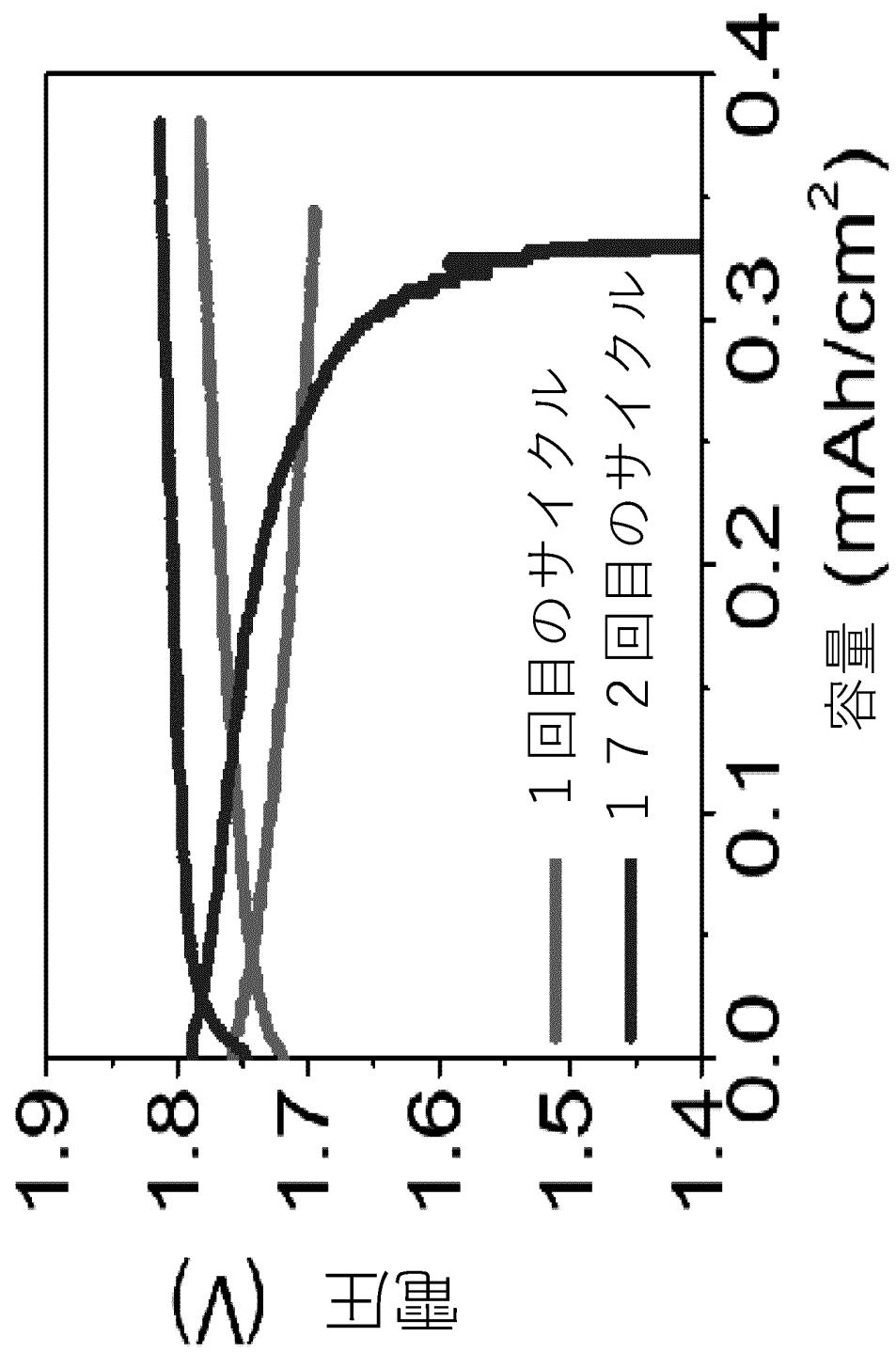


FIG. 41

10

20

30

40

50

[図42]

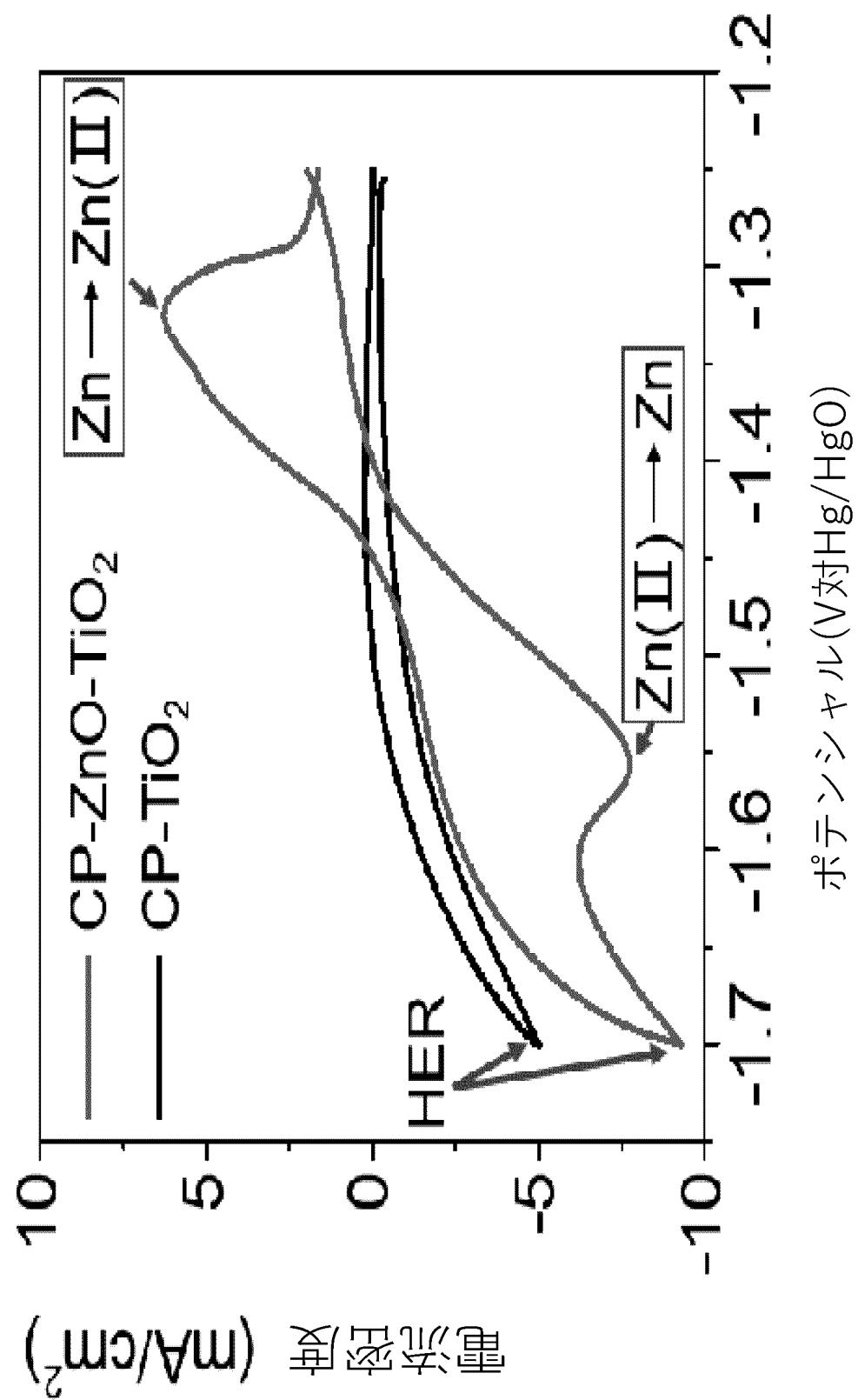


FIG. 42

10

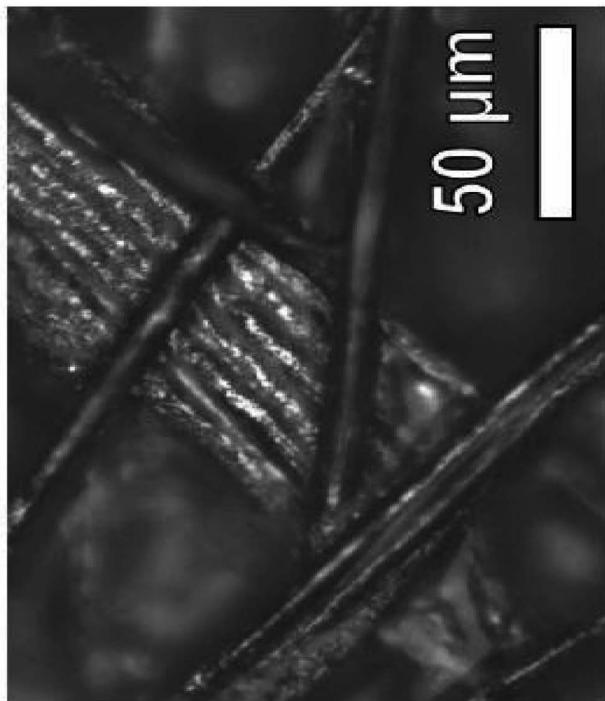
20

30

40

50

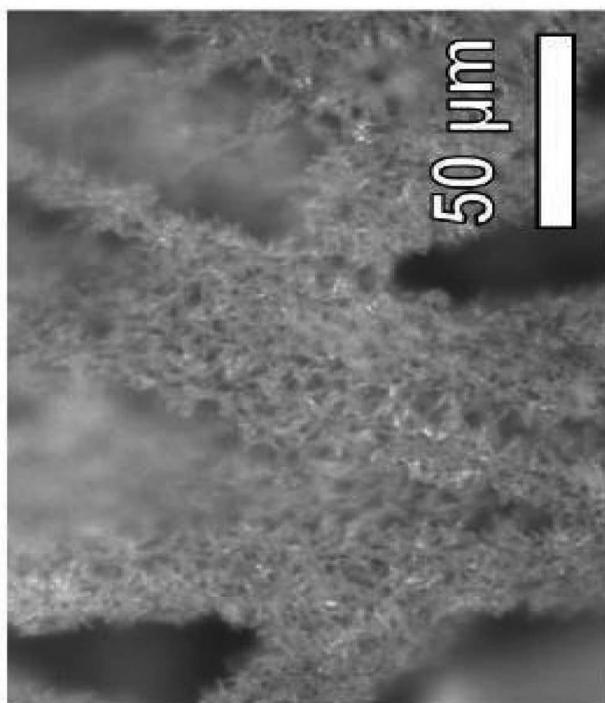
【図4 3】



10

サイクル後
↑

FIG. 43



30

40

50

【図44】

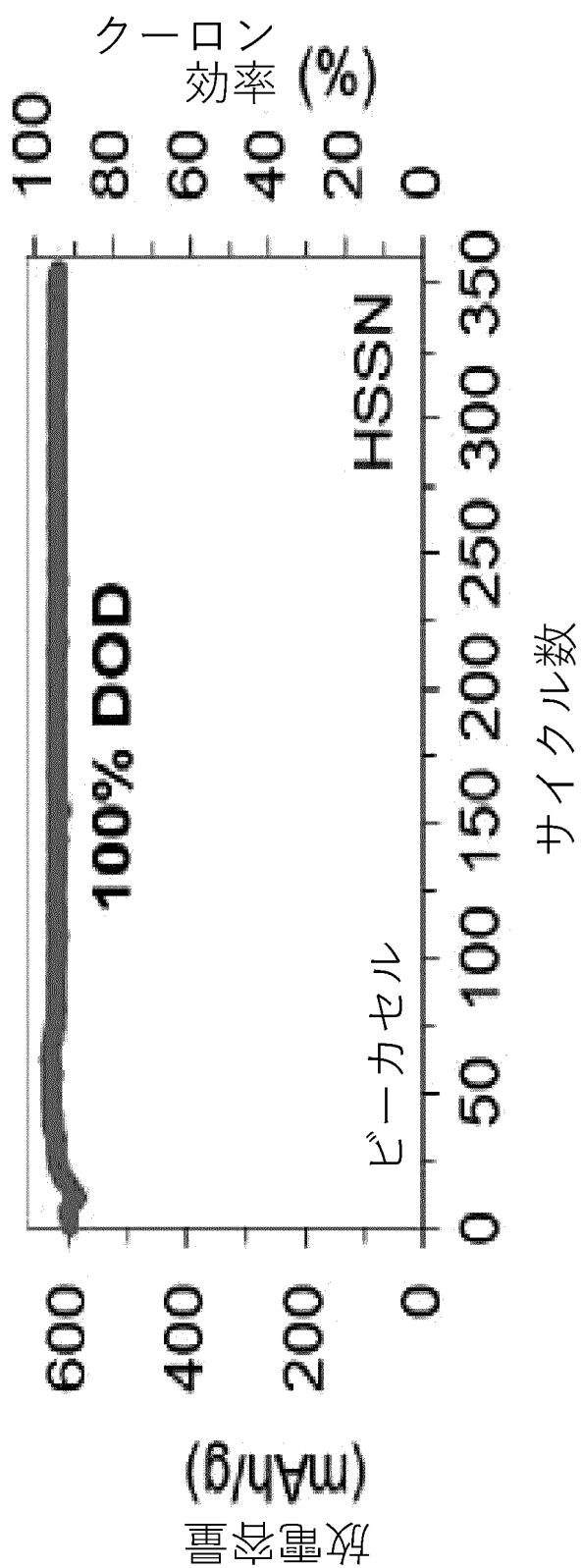


FIG. 44

【図45A】

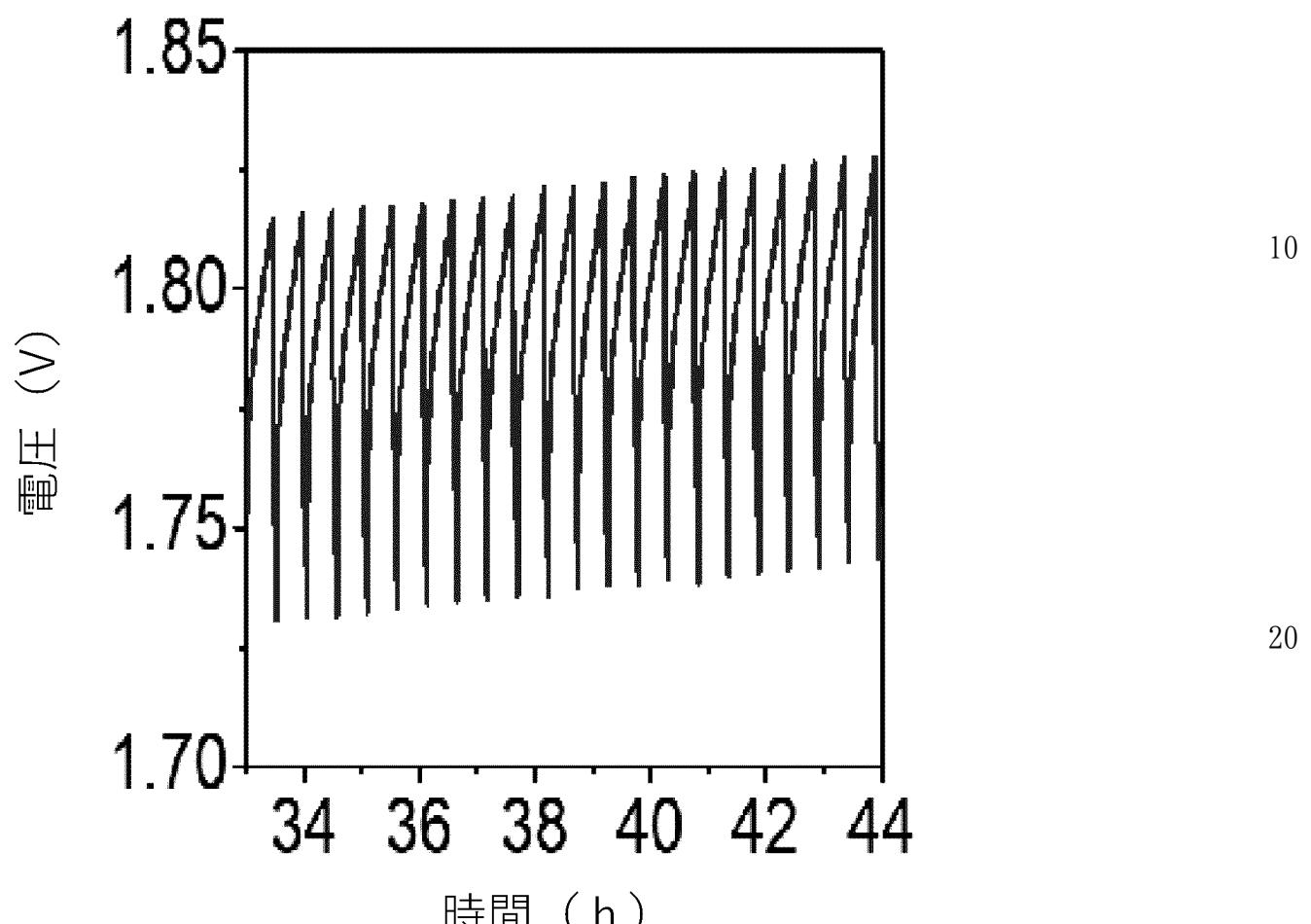


FIG. 45A

40

50

【図45B】

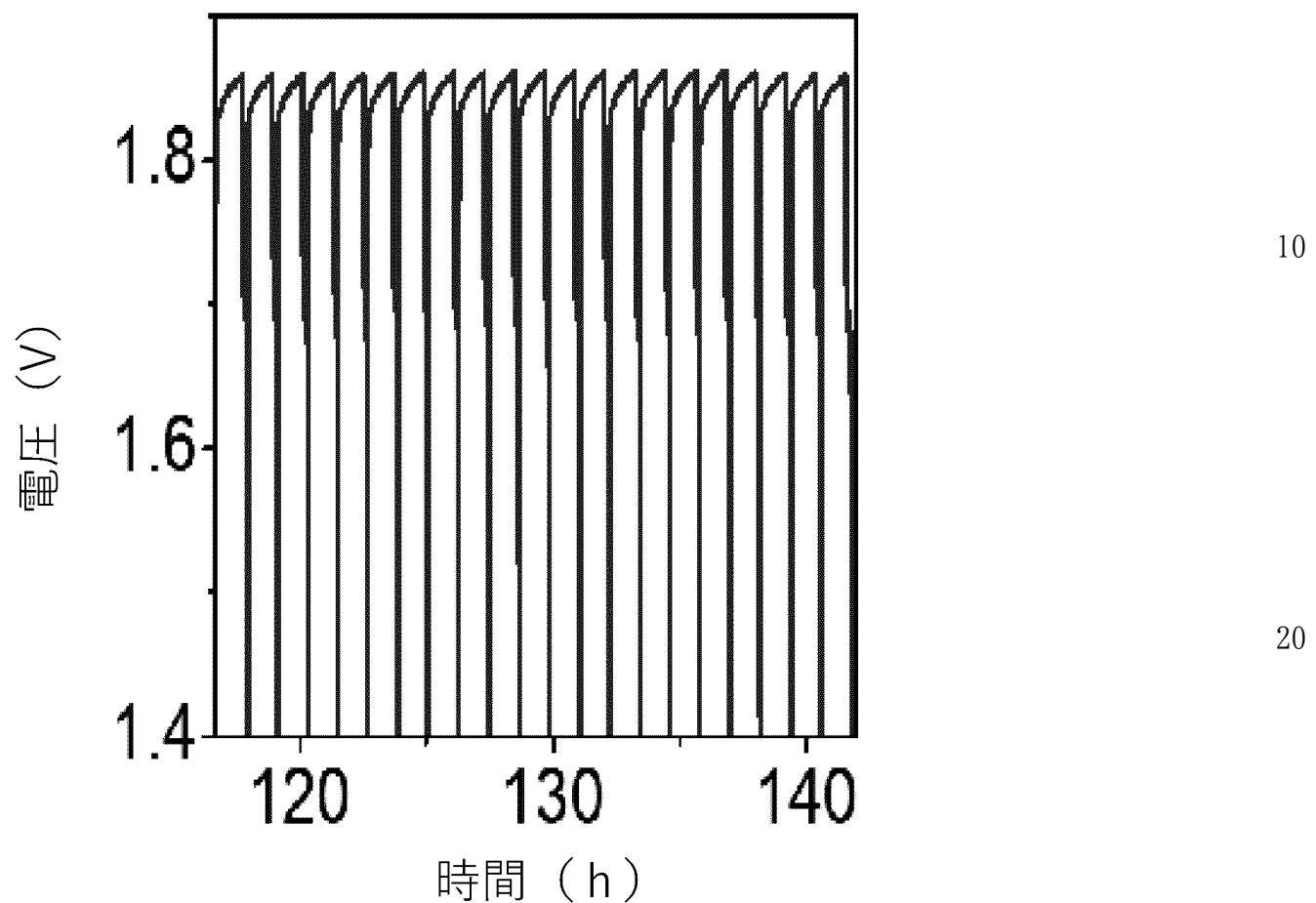


FIG. 45B

【図46】

アノード番号	アノード材料	E/DC比 (mL/mAh)	クーロン効率 (%)
0	Znスポンジ	0.0062	~100
1	後部コーティング亜鉛	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-ラザニア	0.32	47.9
6	ZnOナノ粒子	0.06	67.1
7	ZnO粒子	0.05	72.7
8	ZnOナノロッド	0.05	79.3
9	亜鉛酸カルシウム	0.10	77.5
10	Zn@Bi ₂ O ₃ -CaO-ZnOガラス	8.00	83.3
11	IHCP-ZnO/C	0.10	60.8
12	商用ZnO	0.58	85.5
13	トリエン-ZnO	0.59	84.5
14	エン-ZnO	0.58	86.5
15	ジエン-ZnO	0.53	93.7
16	Cr _x ZnO	0.41	82.0
17	Ni _x Zn _(1-x) O	0.34	98.0
18	微結晶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	本発明のHSSNアノード	0.14	93.5

FIG. 46

【図47】

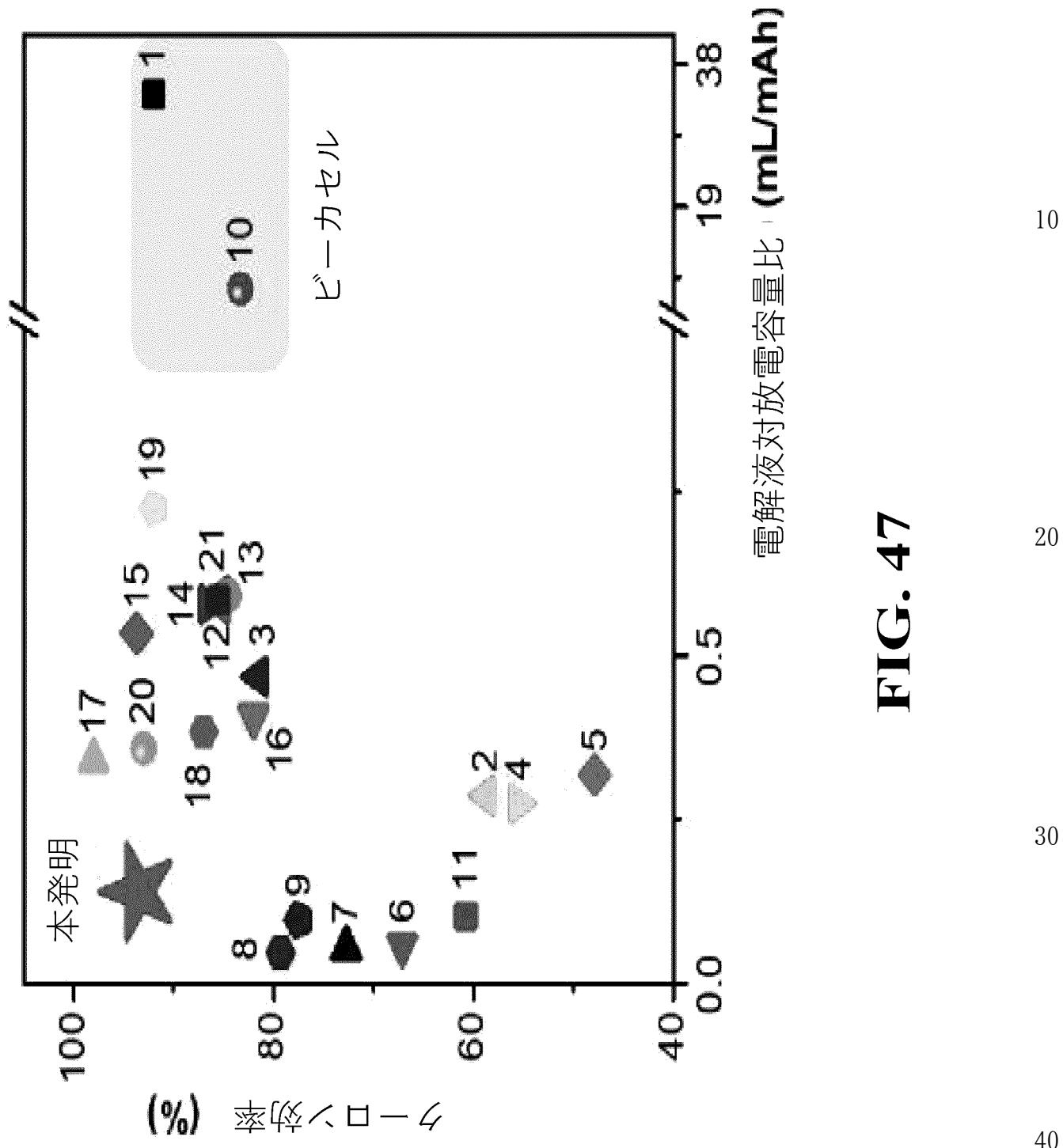


FIG. 47

【図48】

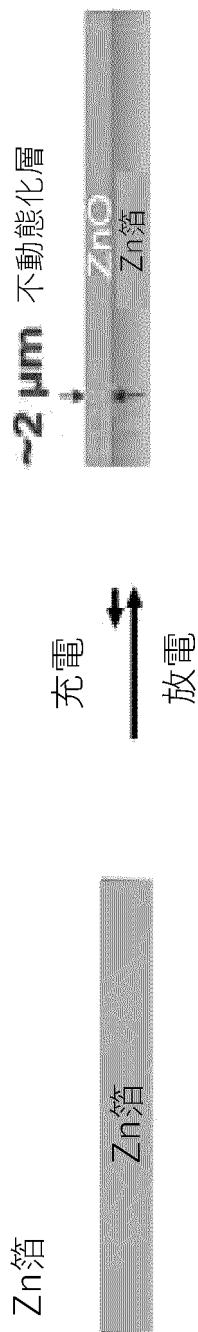


FIG. 48

10

20

30

40

50

【図49】

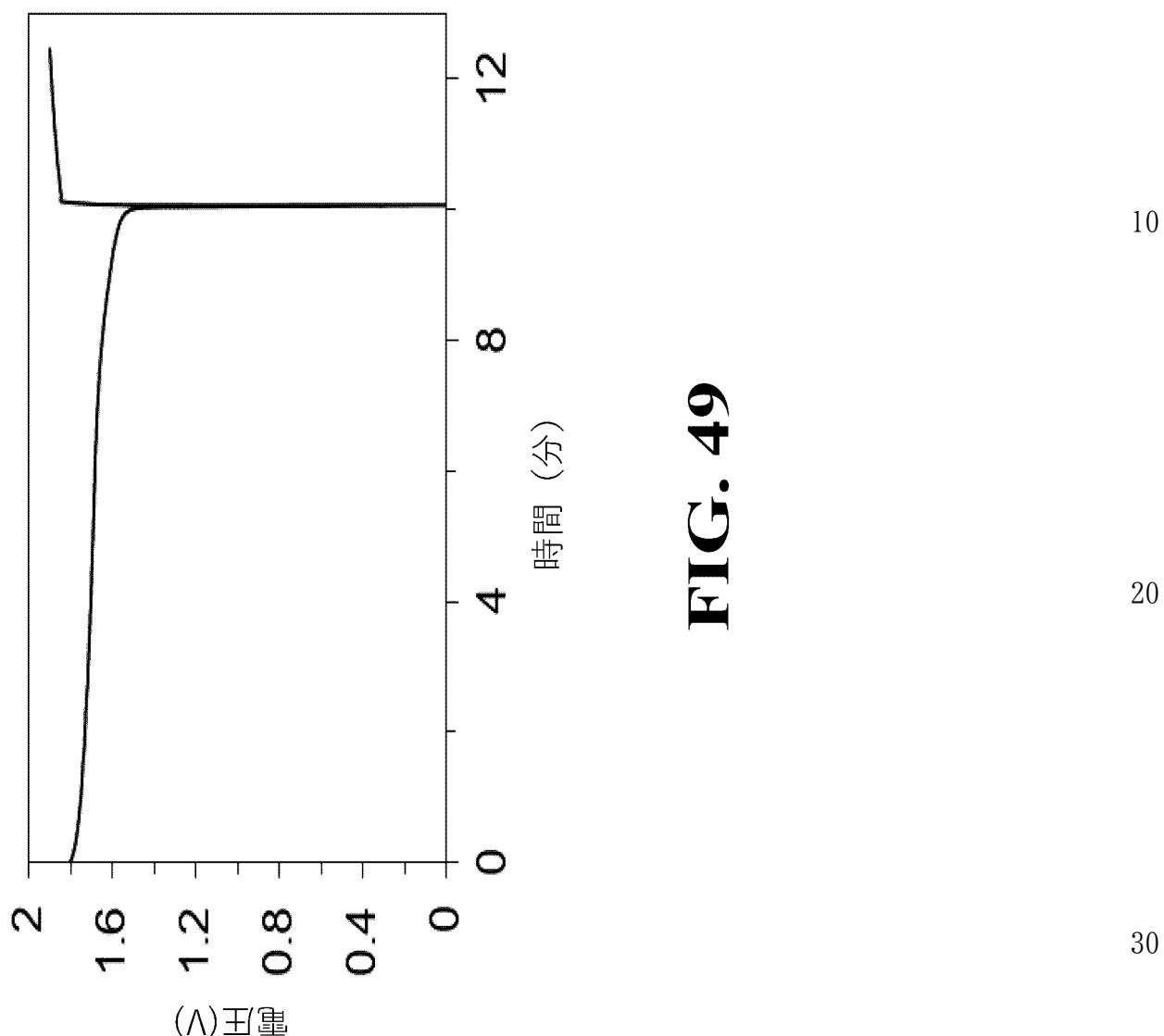
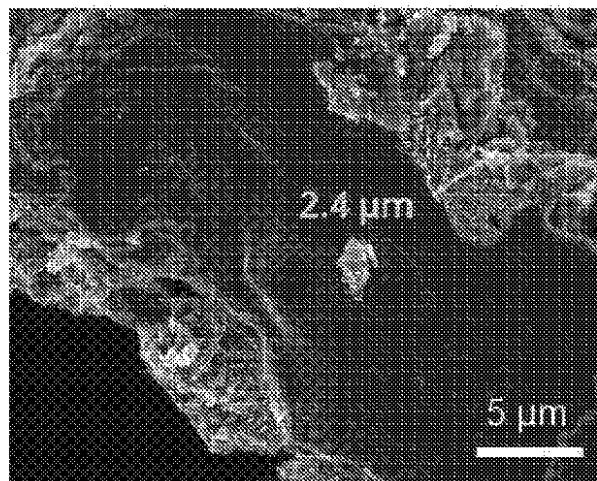


FIG. 49

【図50】



10

FIG. 50

20

30

40

50

【図 5 1】

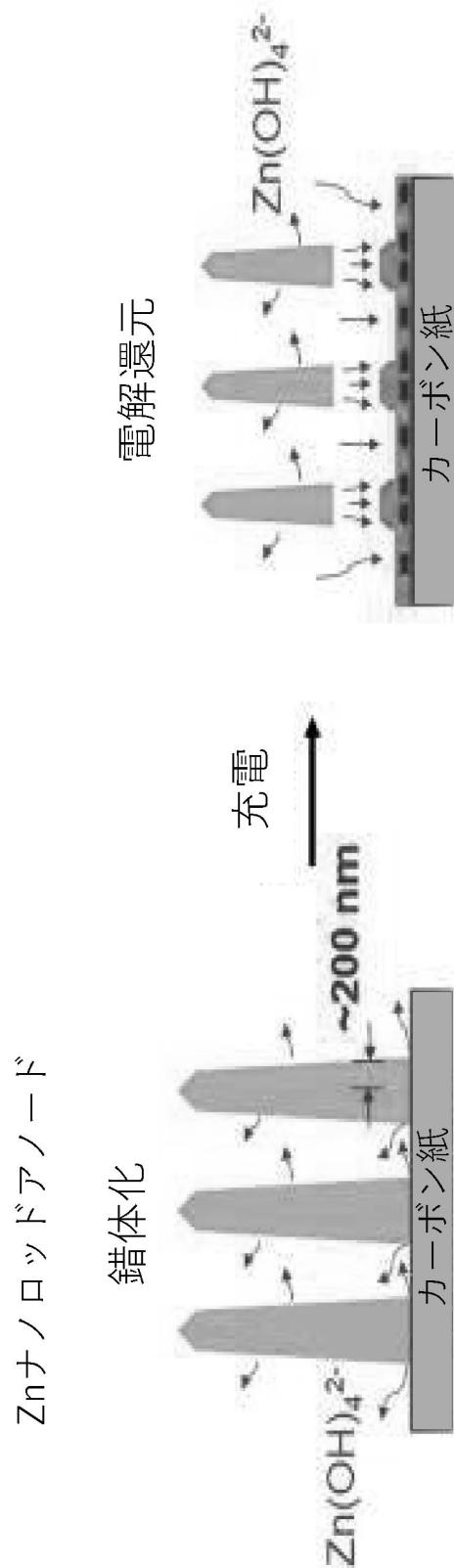


FIG. 51

10

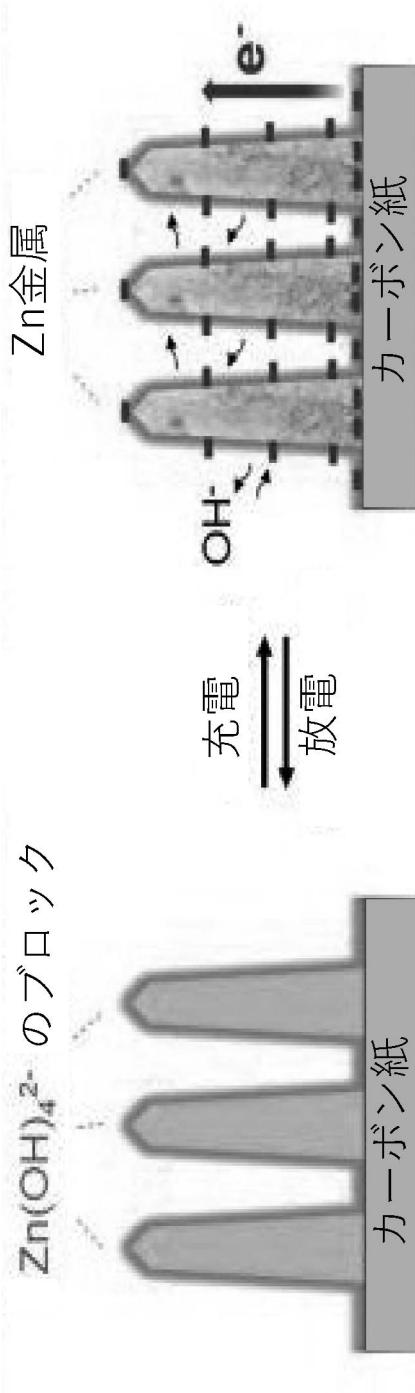
20

30

40

50

【図52】

ZnO@TiN_xO_y ナノロッジアノード錯体化／析出
 $Zn(OH)_4^{2-}$ のブロッケ**FIG. 52**

10

20

30

40

50

【図53】

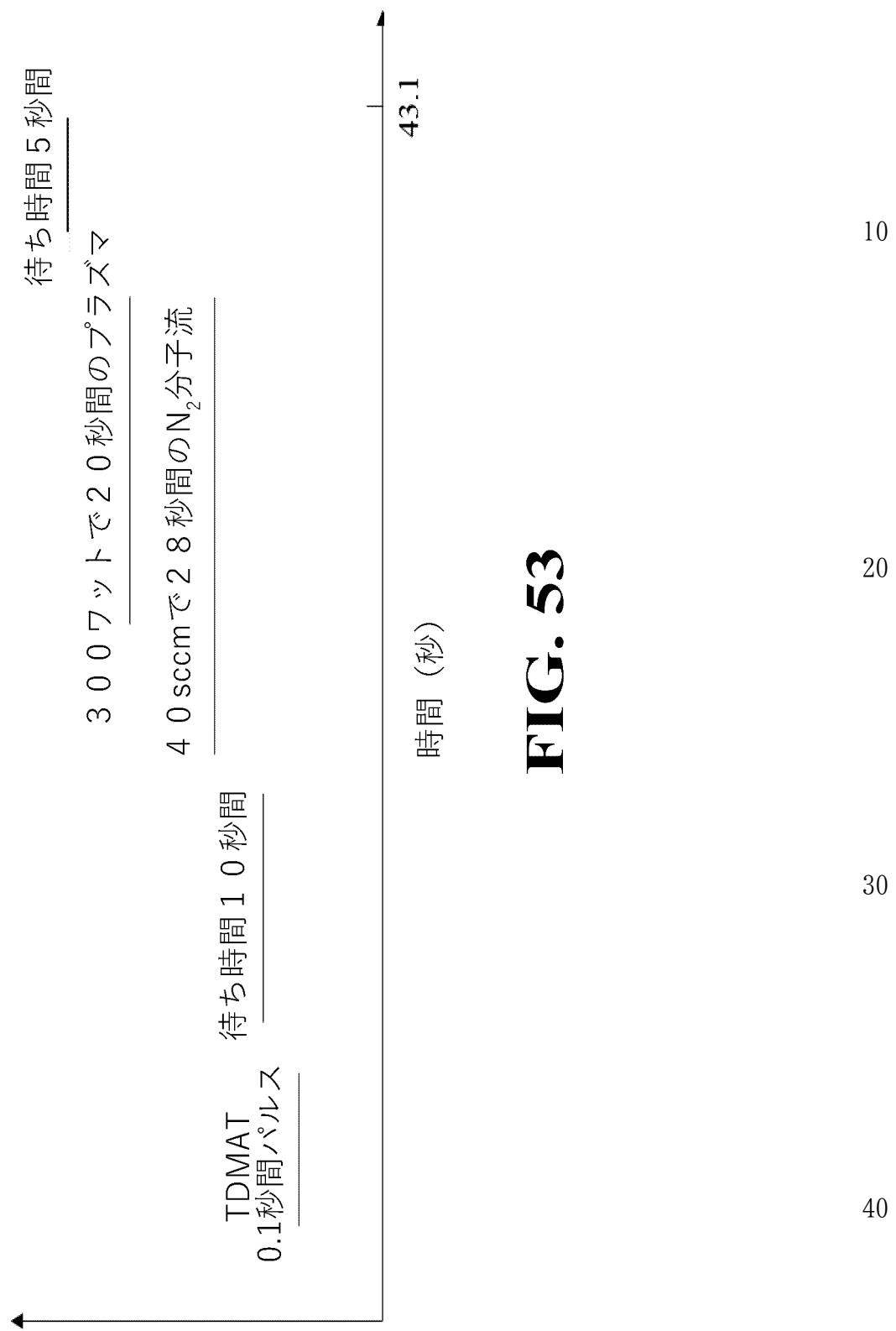


FIG. 53

10

20

30

40

50

【図 5 4 A】



FIG. 54A

10

【図 5 4 B】

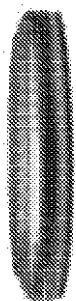


FIG. 54B

20

30

40

50

【図 54C】

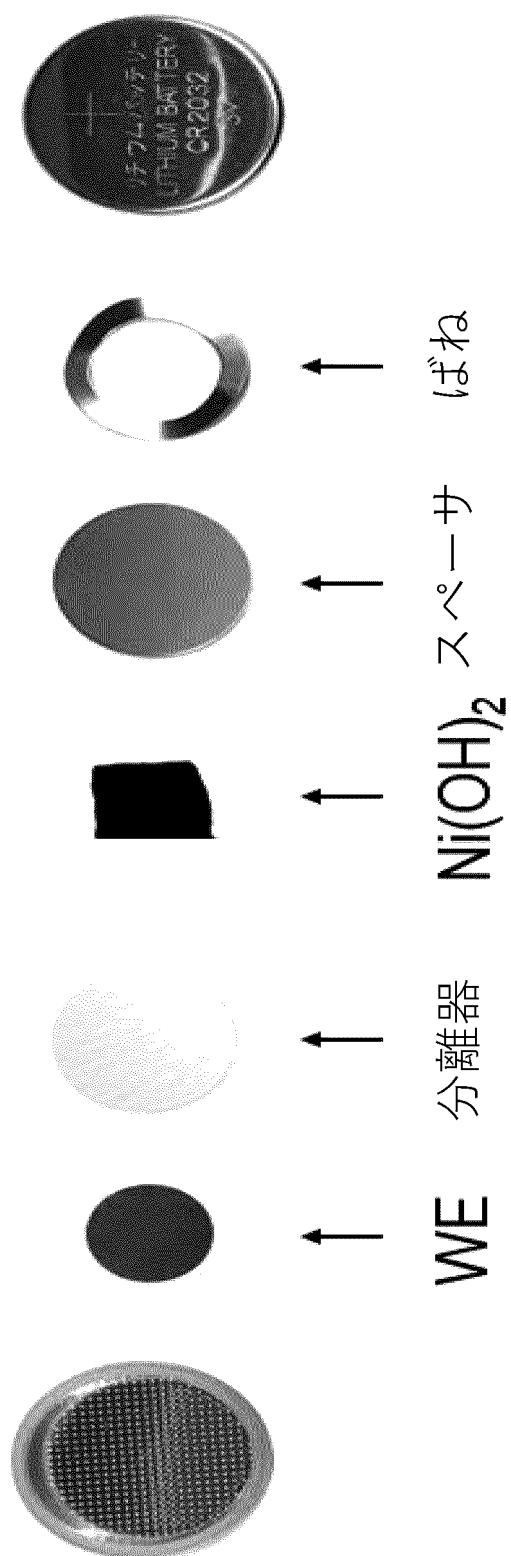


FIG. 54C

10

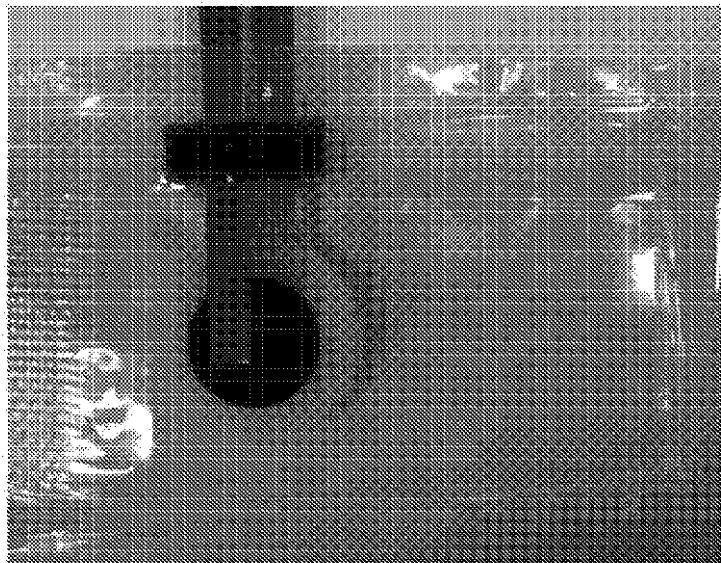
20

30

40

50

【図55】



10

FIG. 55

20

30

40

50

【図56】



10

TiN ALD



20

水熱法
ZnOナノワイヤ成長



30

FIG. 56

40

50

【図 5 7】

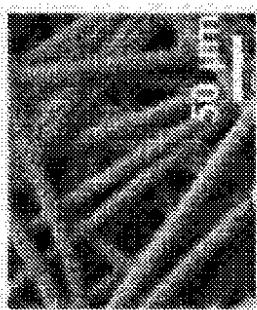


FIG. 57

10

【図 5 8 A】

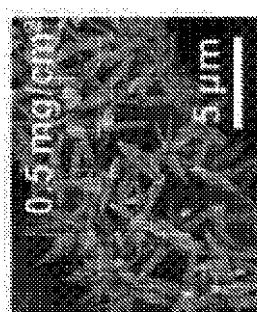


FIG. 58A

20

【図 5 8 B】

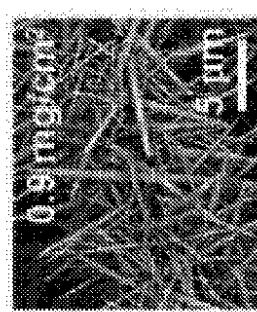


FIG. 58B

30

【図 5 8 C】



FIG. 58C

40

50

【図 59】

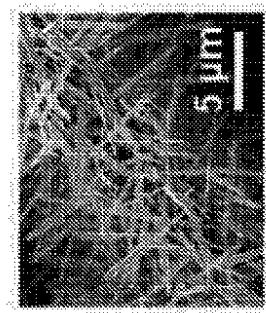


FIG. 59

10

【図 60】

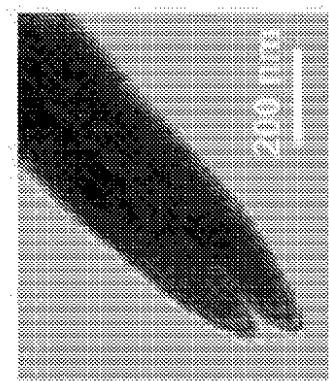


FIG. 60

20

【図 61】

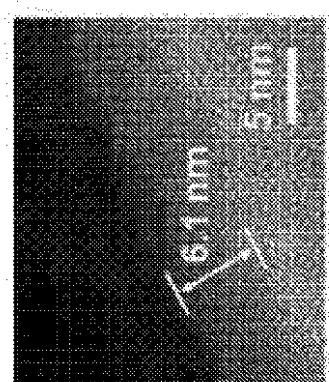


FIG. 61

30

40

50

【図 6 2】

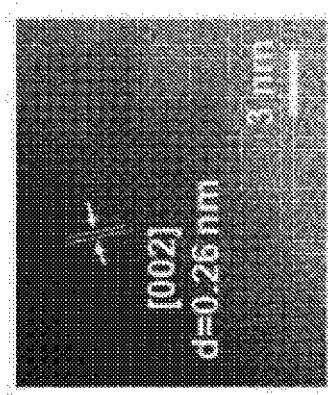


FIG. 62

10

【図 6 3】

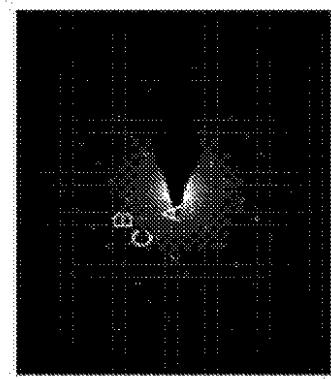


FIG. 63

20

30

40

50

【図 6 4】

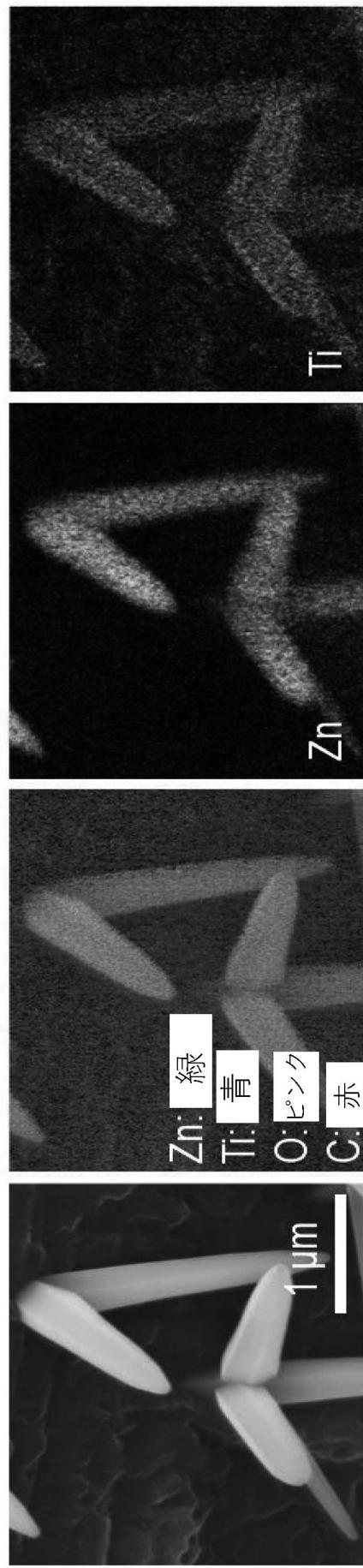


FIG. 64

【図65】

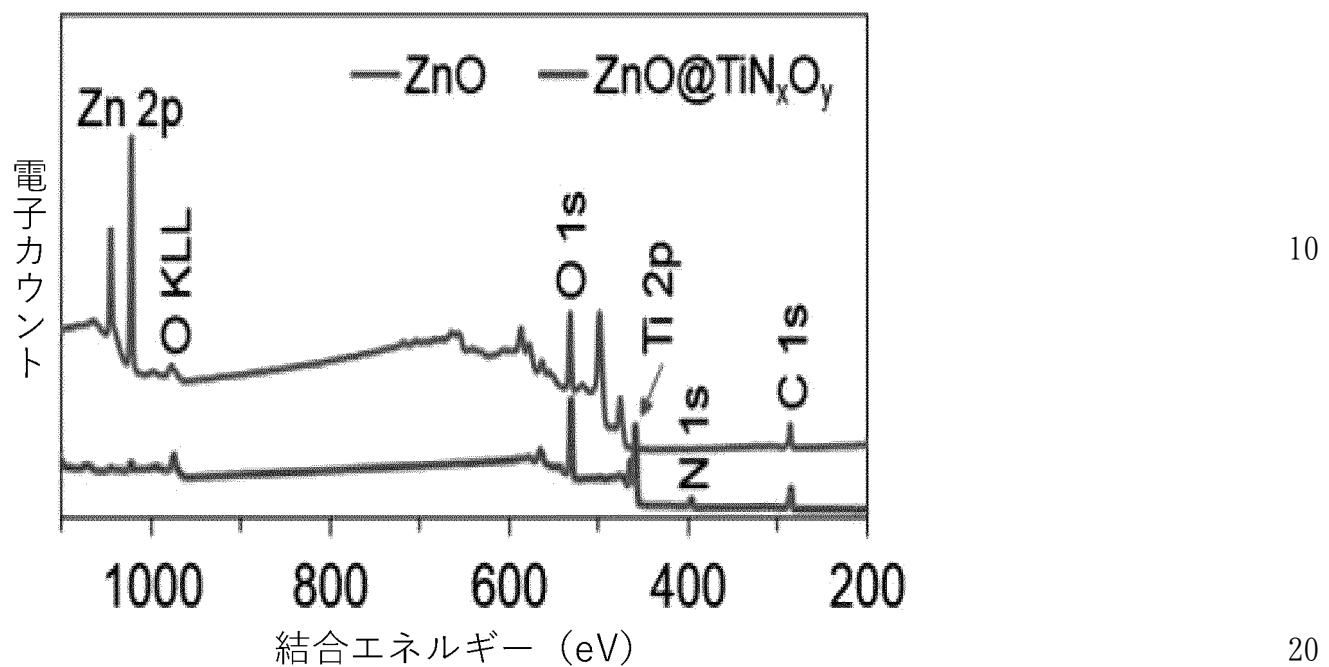


FIG. 65

【図 6 6】

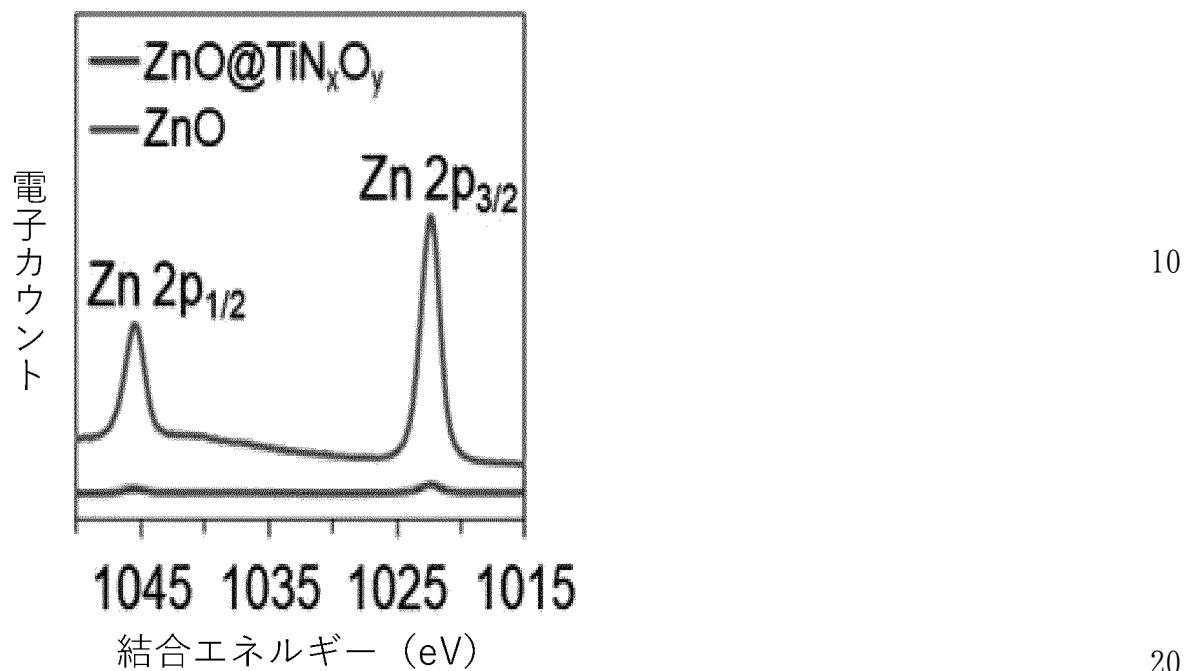


FIG. 66

30

40

50

【図 6 7】

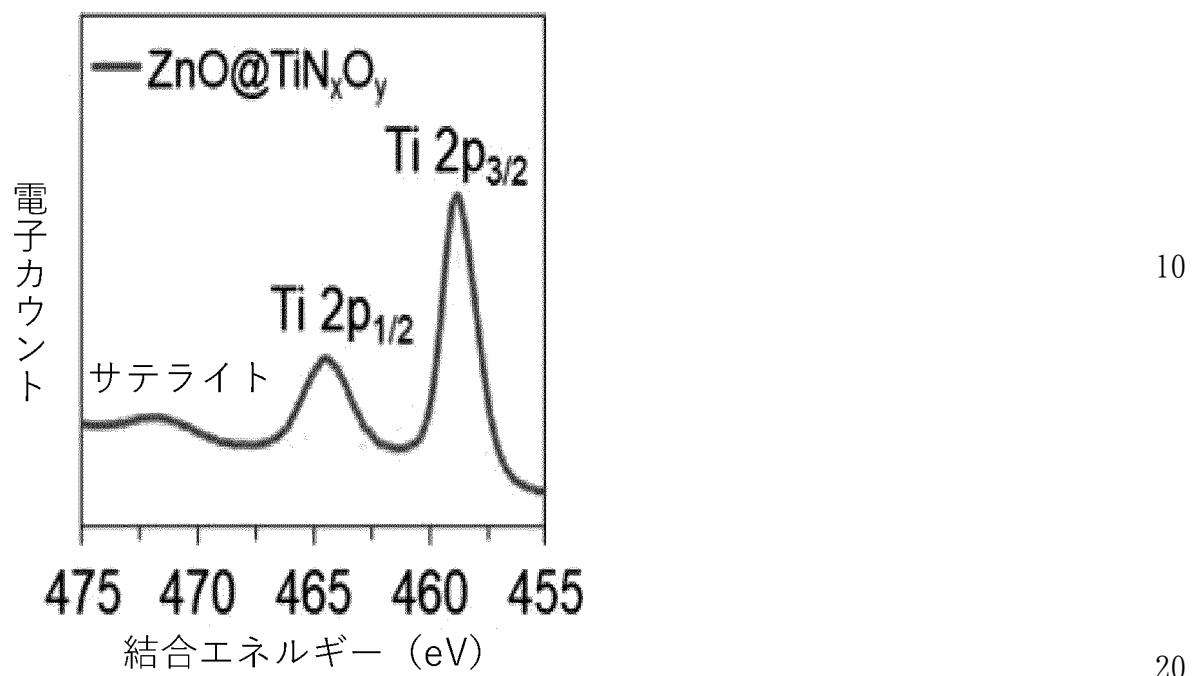


FIG. 67

30

40

50

[図 68]

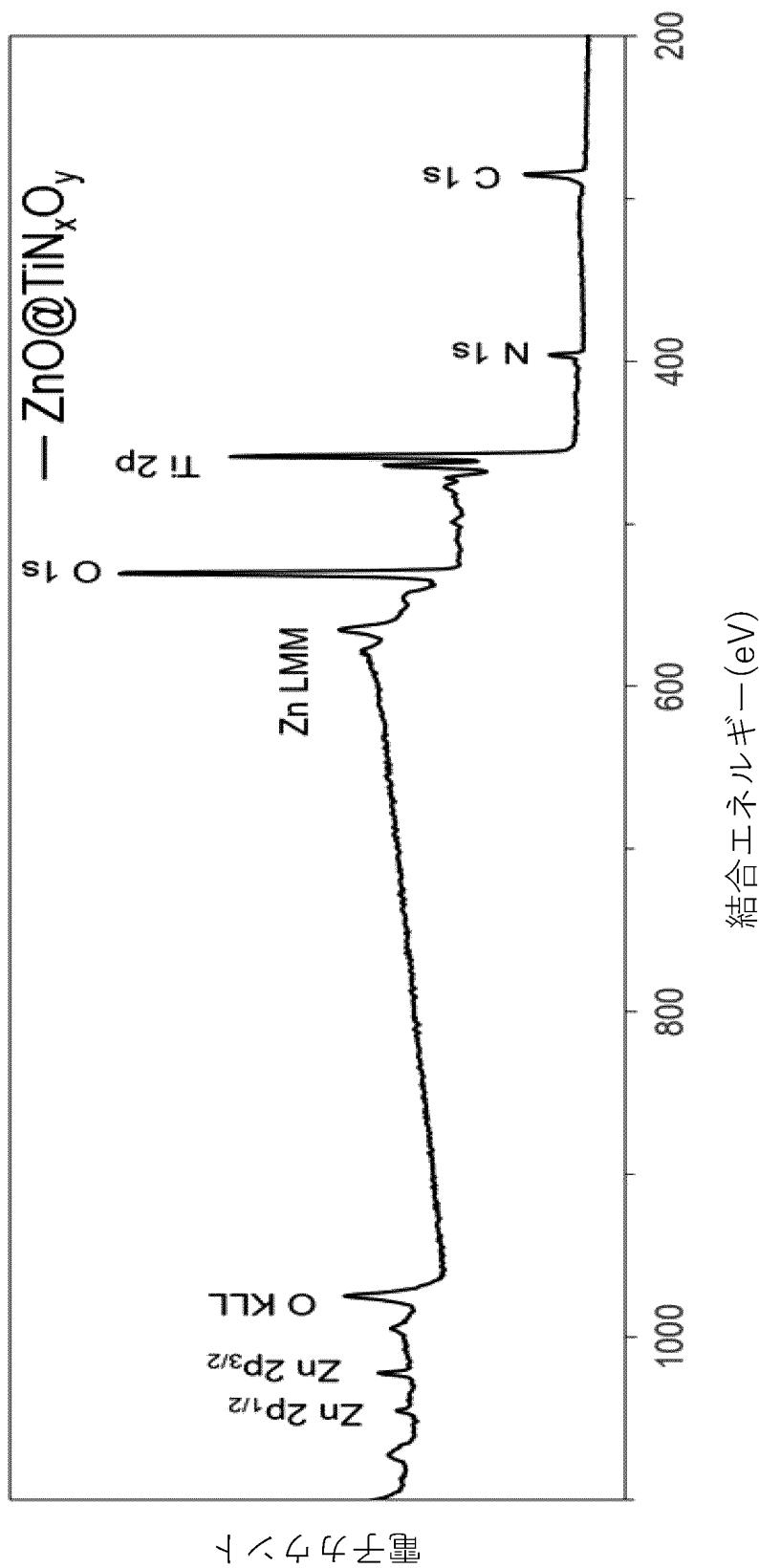


FIG. 68

10

20

30

40

50

[図 6.9]

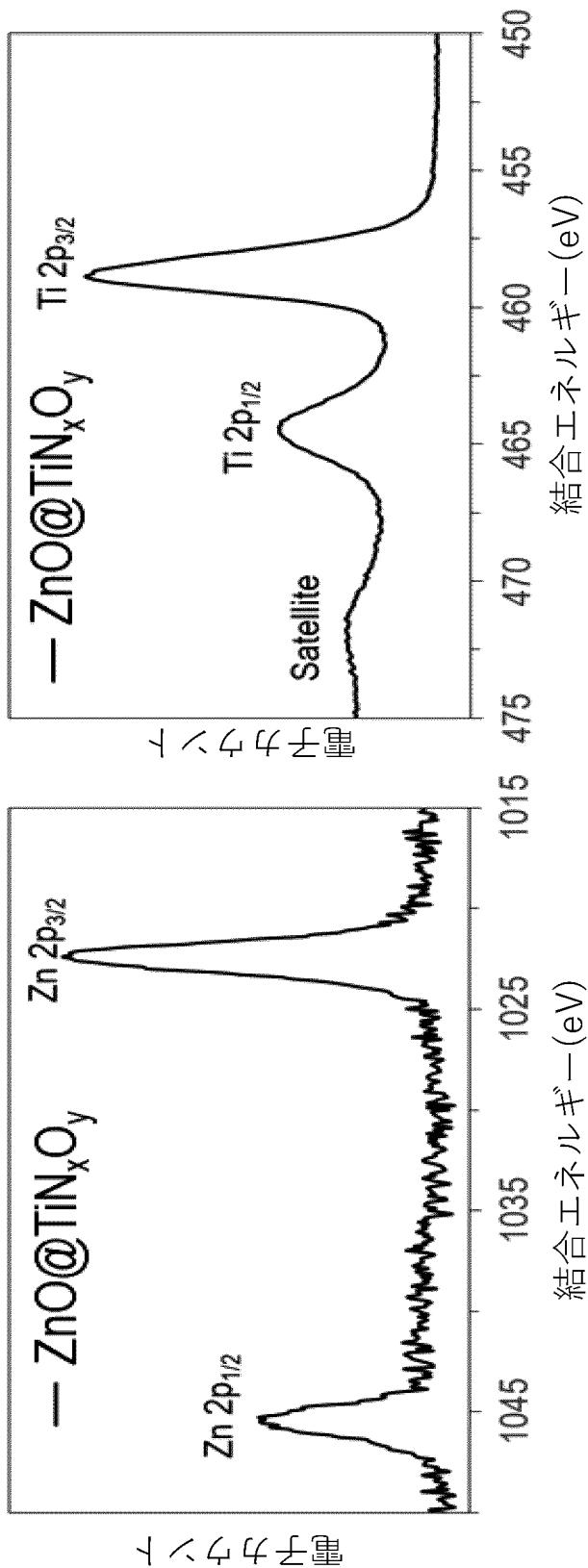


FIG. 69

10

20

30

40

50

【図 7 0】

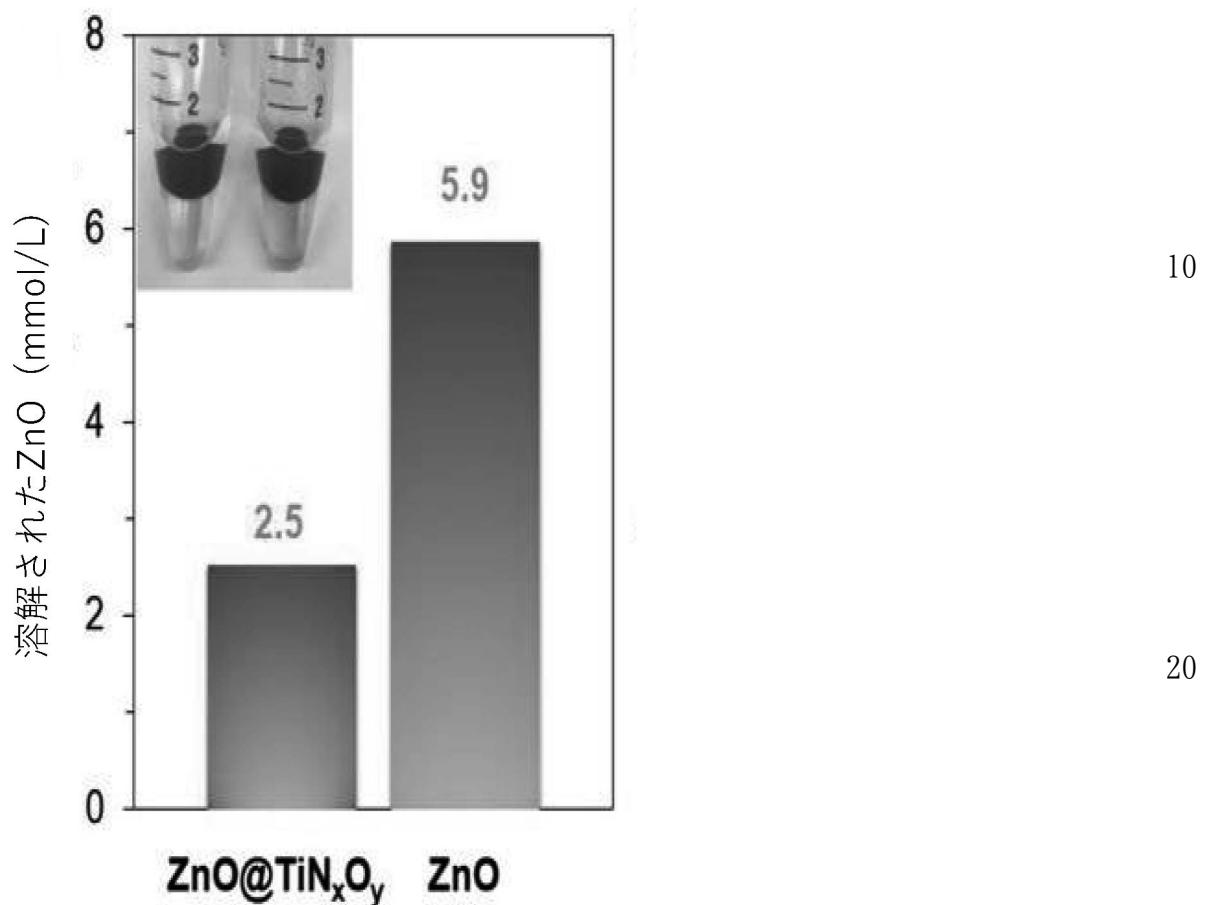
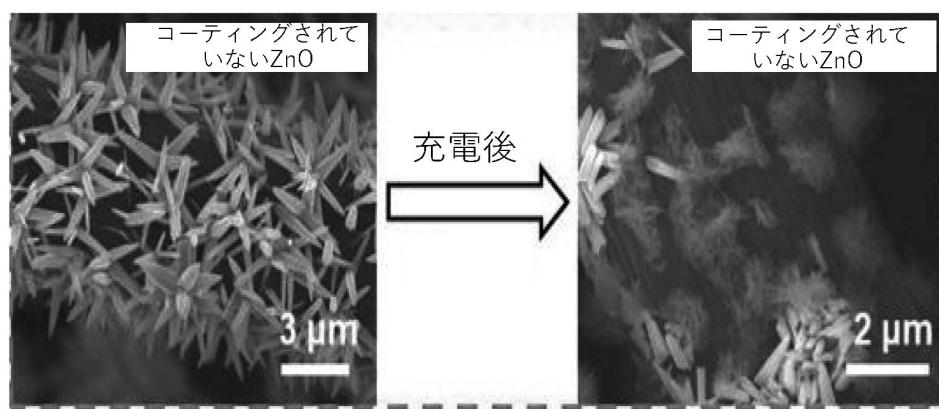


FIG. 70

【図 7 1】

FIG. 71



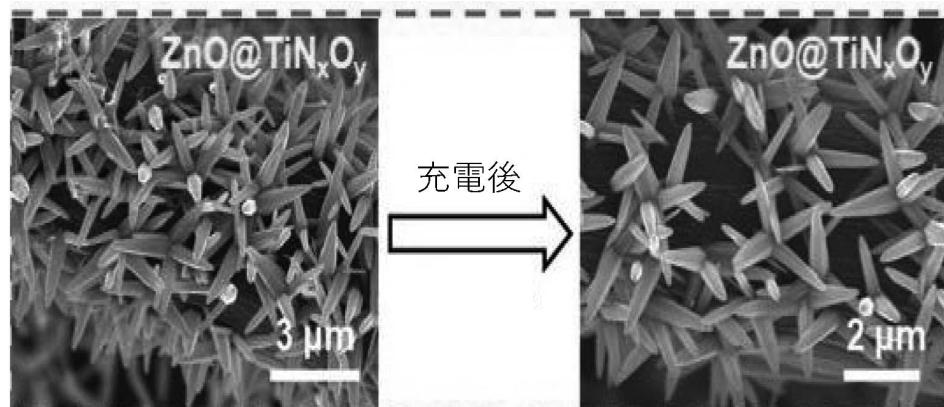
30

40

50

【図 7 2】

FIG. 72



10

20

30

40

50

【図 7 3】

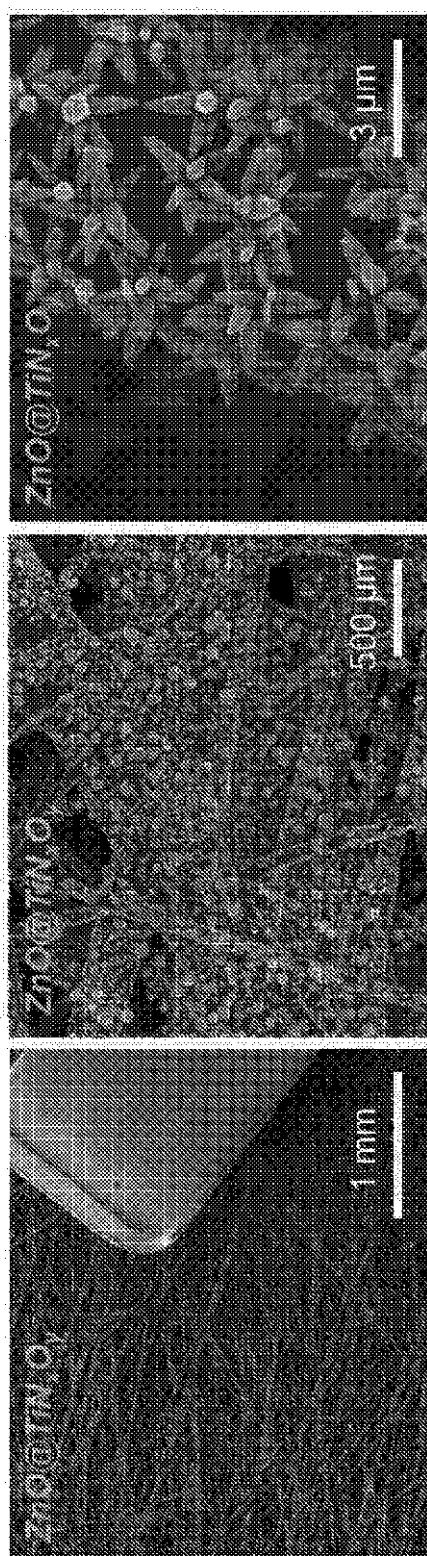


FIG. 73

10

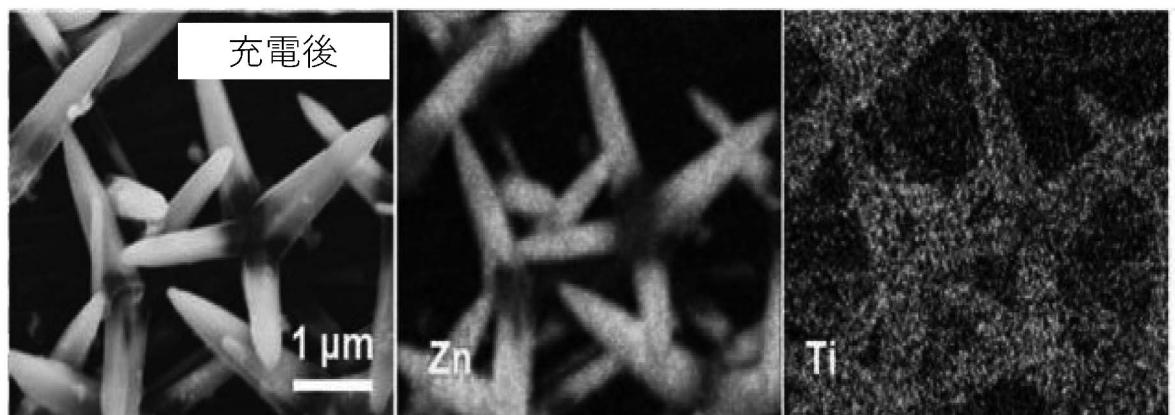
20

30

40

50

【図 74】



10

FIG. 74

20

【図 75】

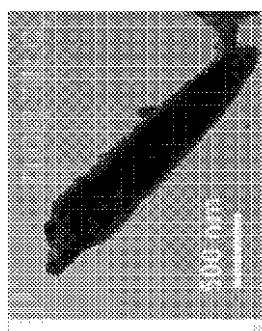


FIG. 75

30

40

50

【図 7 6】

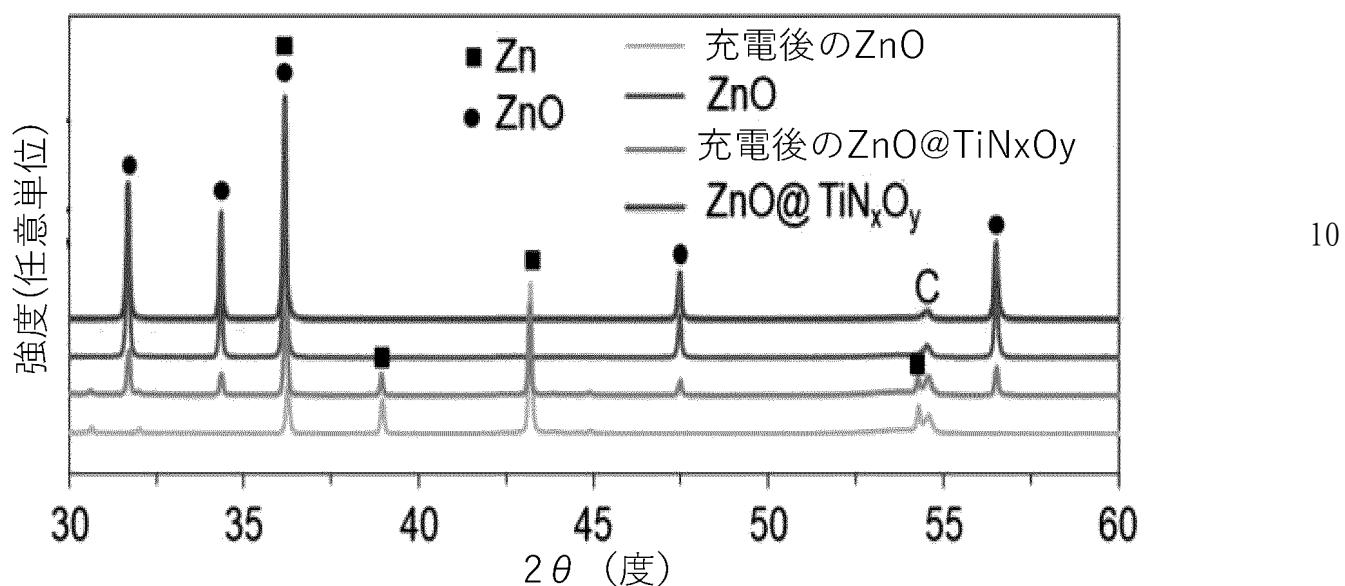


FIG. 76

【図 7 7】

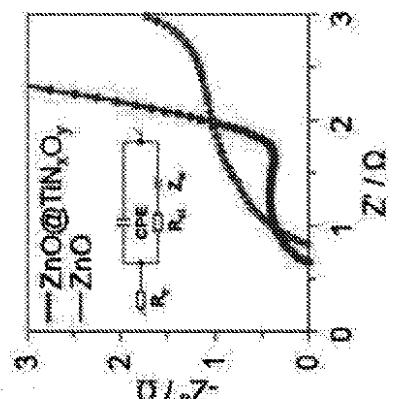
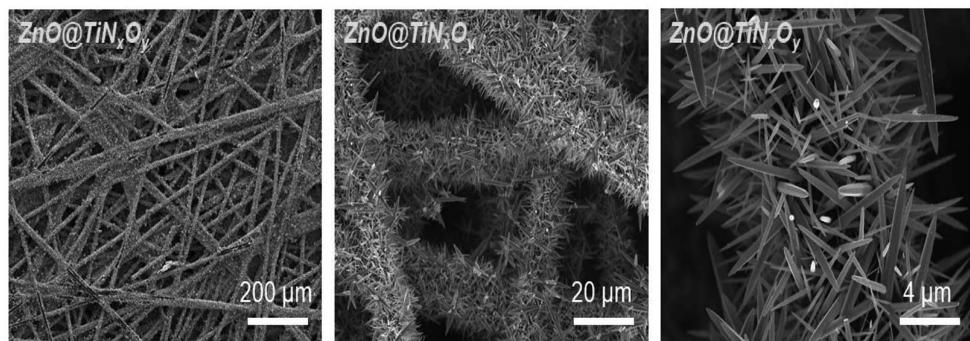
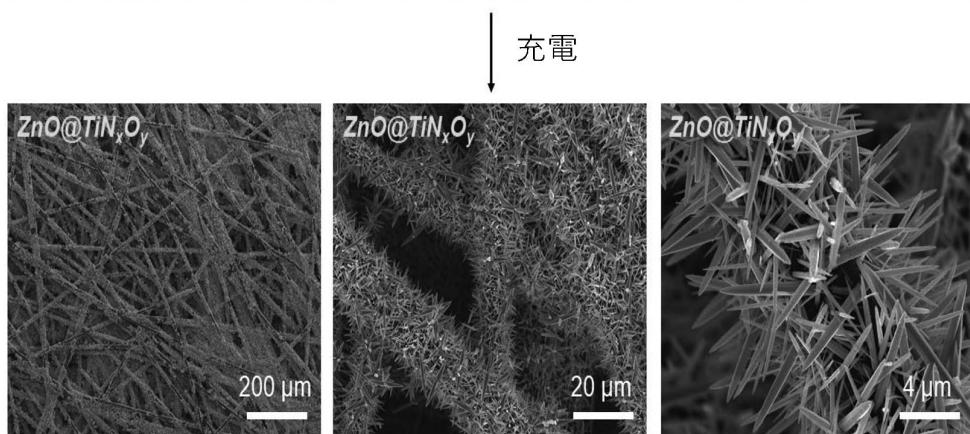


FIG. 77

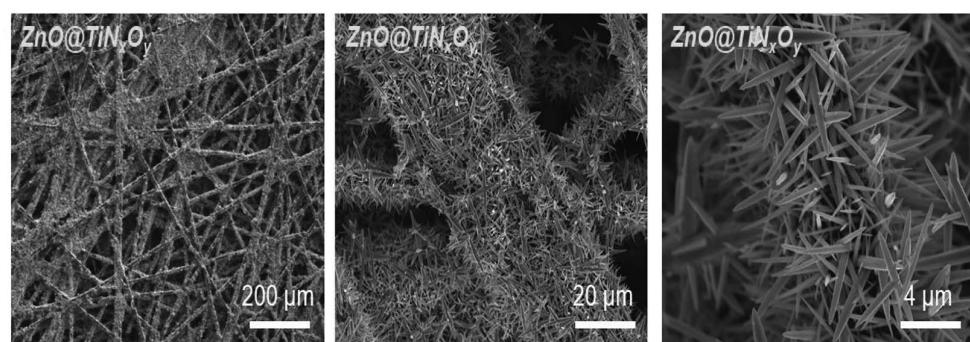
【図 78】

**FIG. 78**

10

**FIG. 79**

20

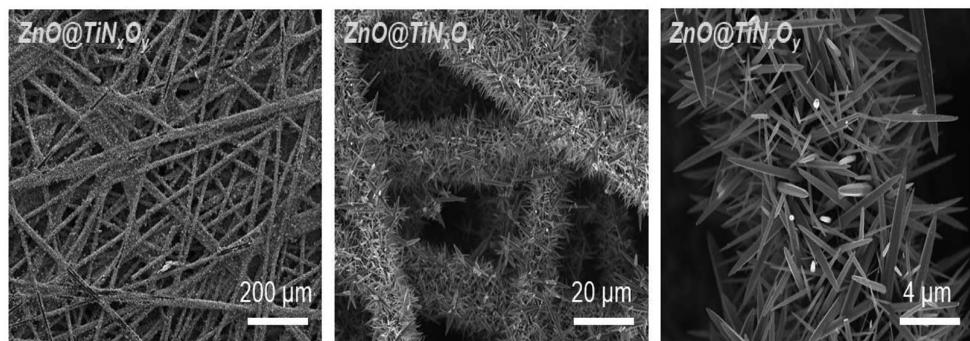
**FIG. 80**

30

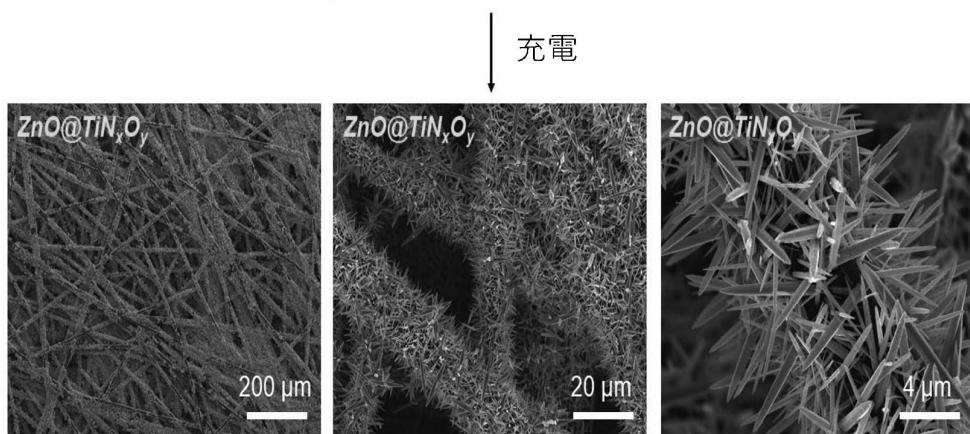
40

50

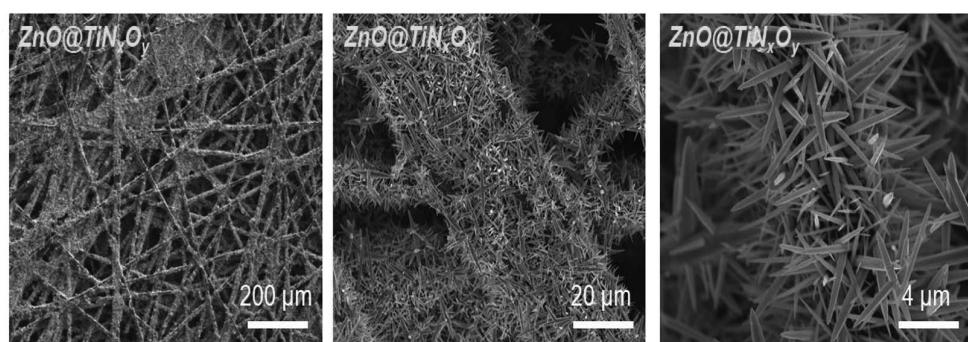
【図 79】

**FIG. 78**

10

**FIG. 79**

20

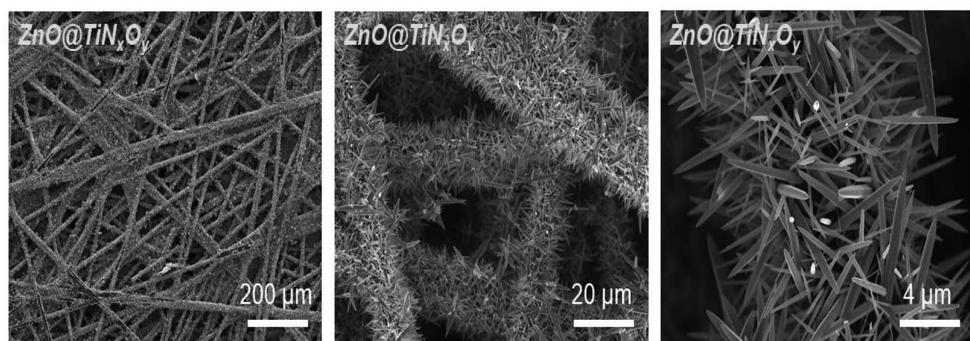
**FIG. 80**

30

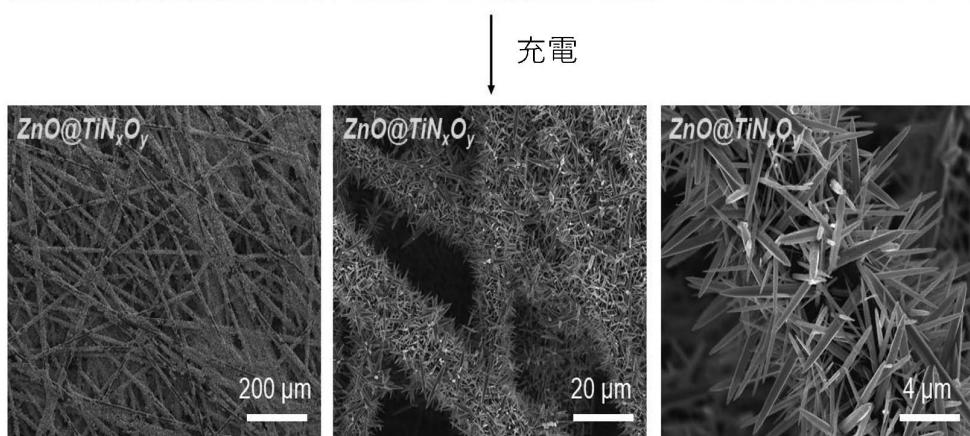
40

50

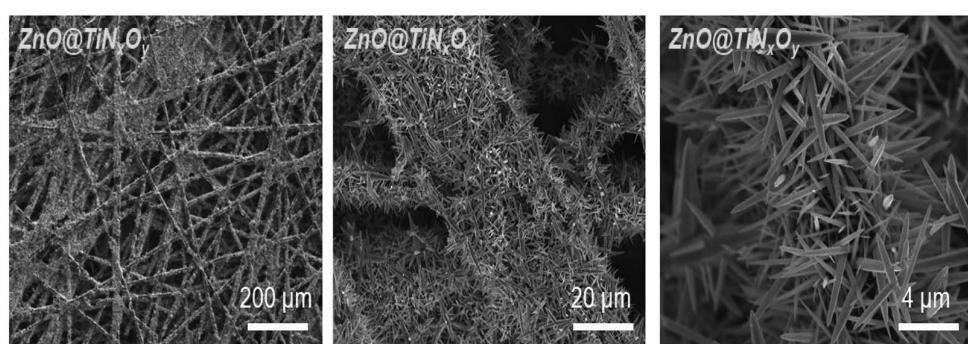
【図 80】

**FIG. 78**

10

**FIG. 79**

20

**FIG. 80**

30

40

50

【図81】

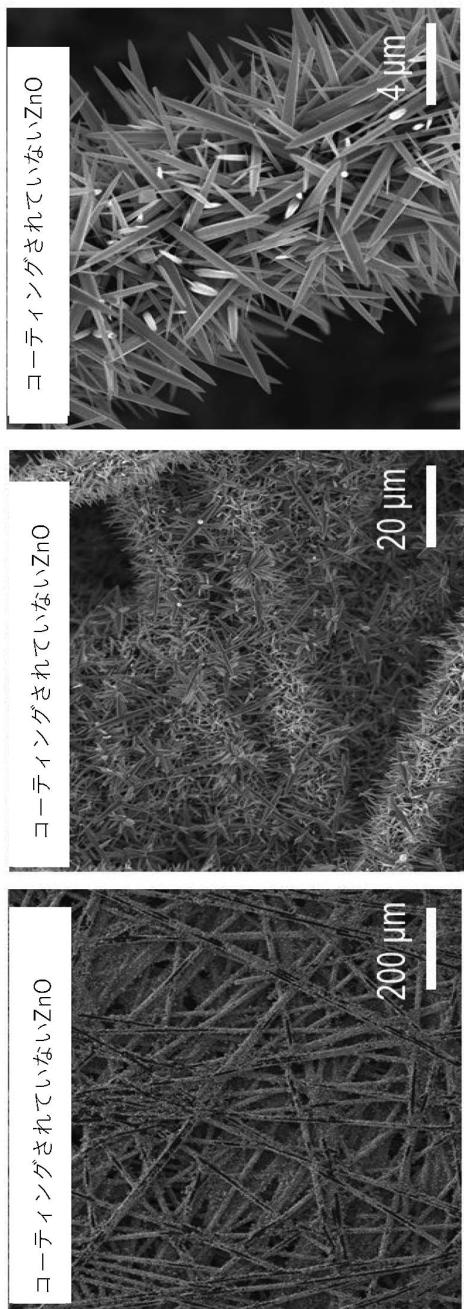


FIG. 81

充電

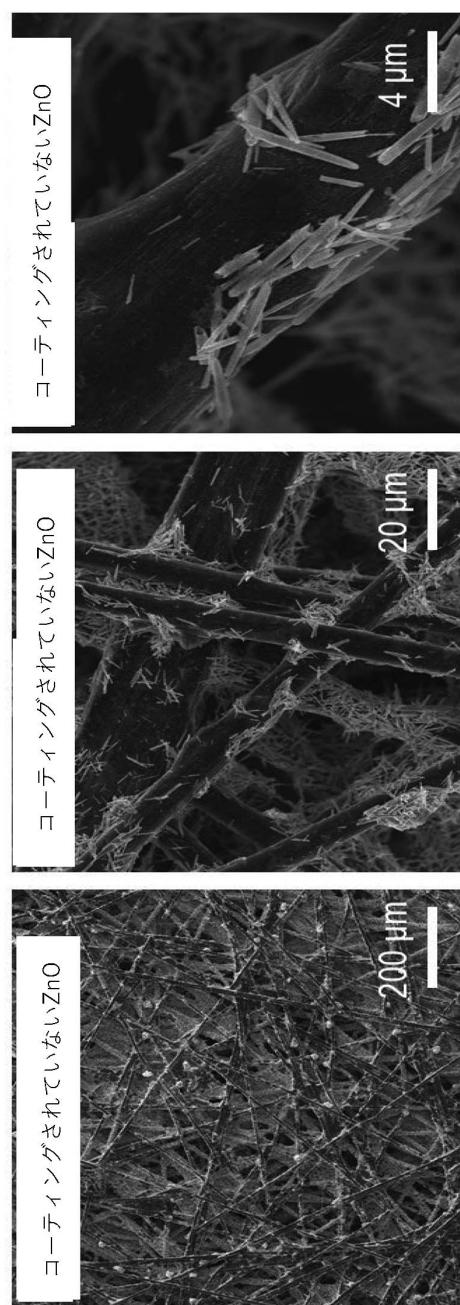


FIG. 82

10

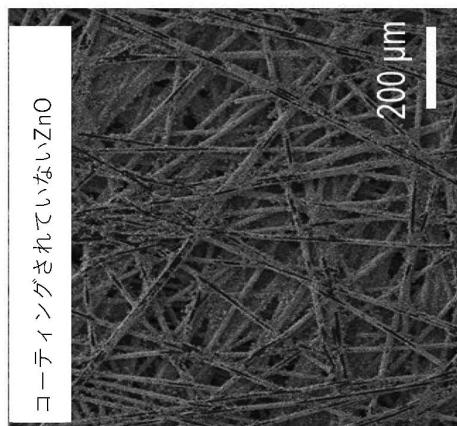
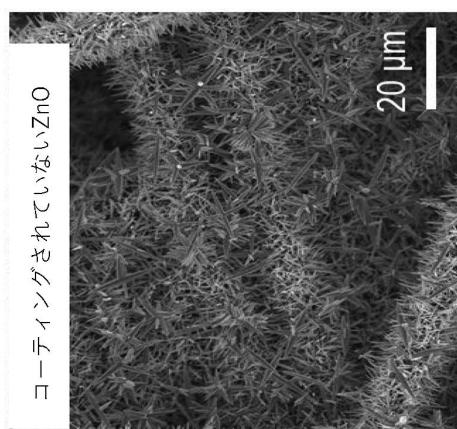
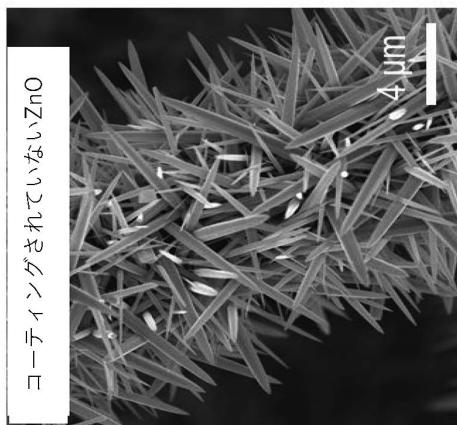
20

30

40

50

【図82】



充電
↓

FIG. 81

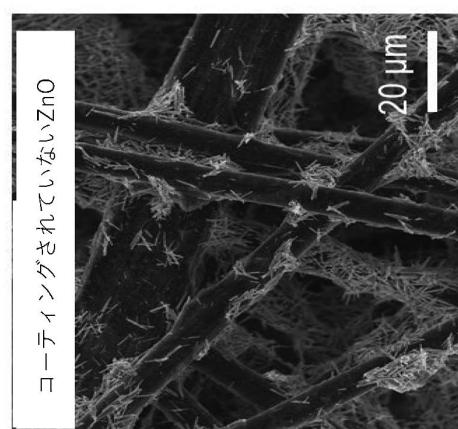
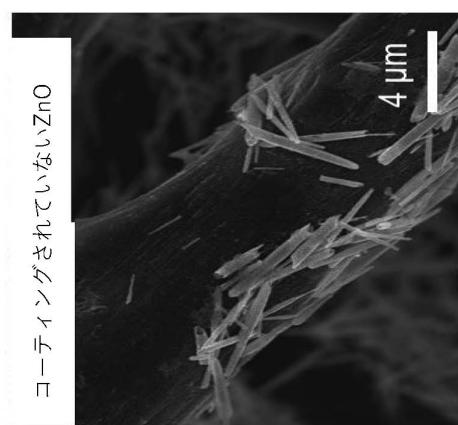


FIG. 82

10

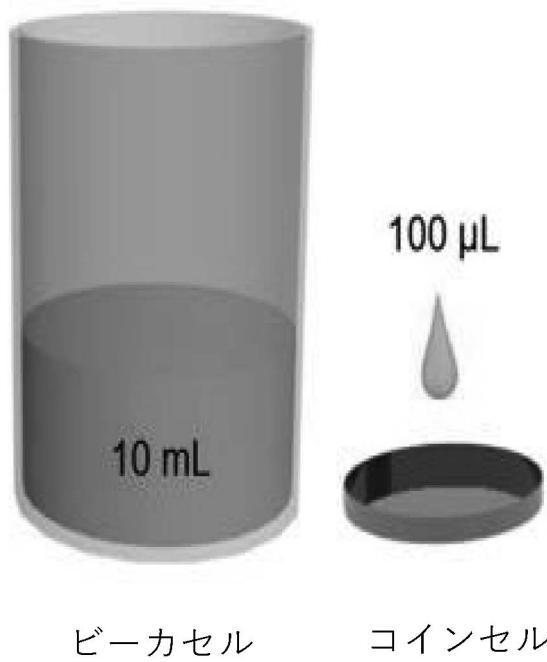
20

30

40

50

【図 8 3】



ビーカセル

コインセル

【図 8 4】

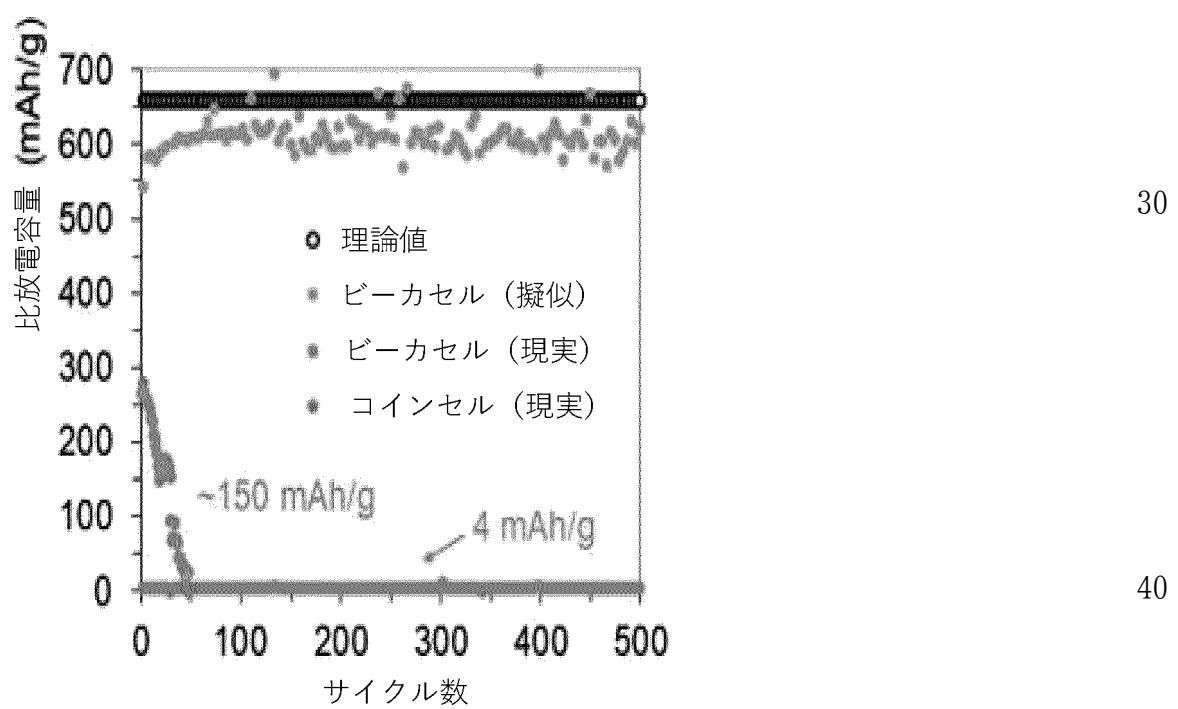


FIG. 84

【図 85】

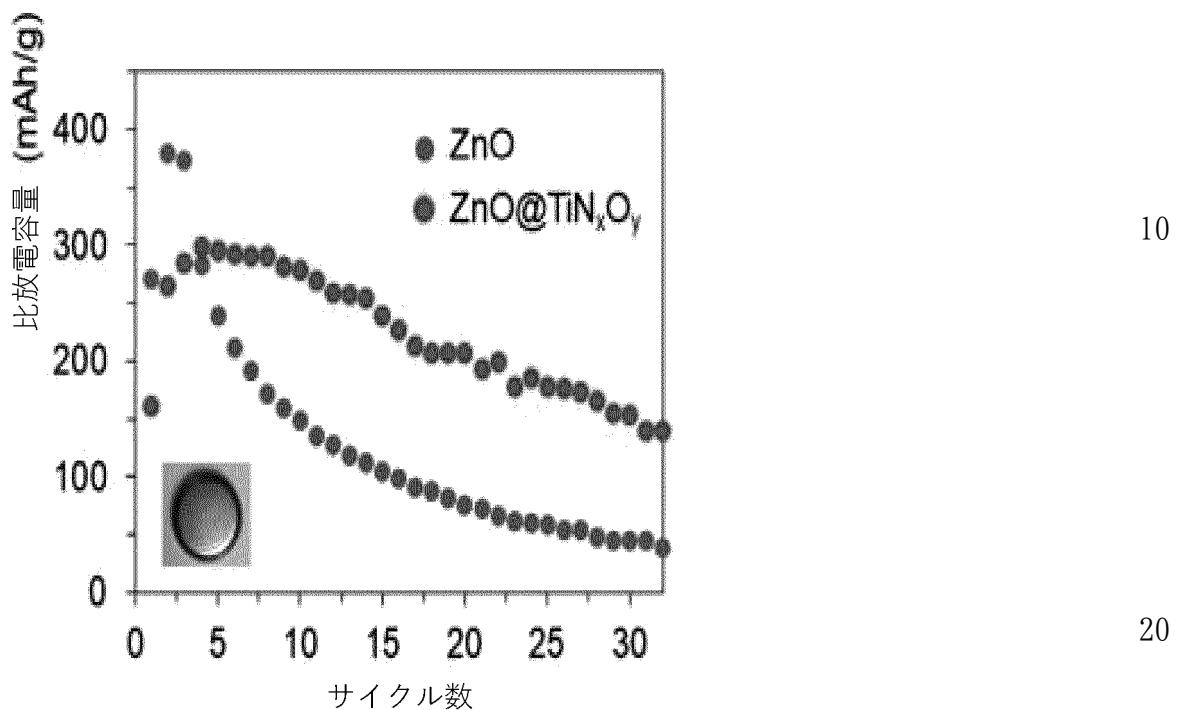


FIG. 85

【図 8 6】

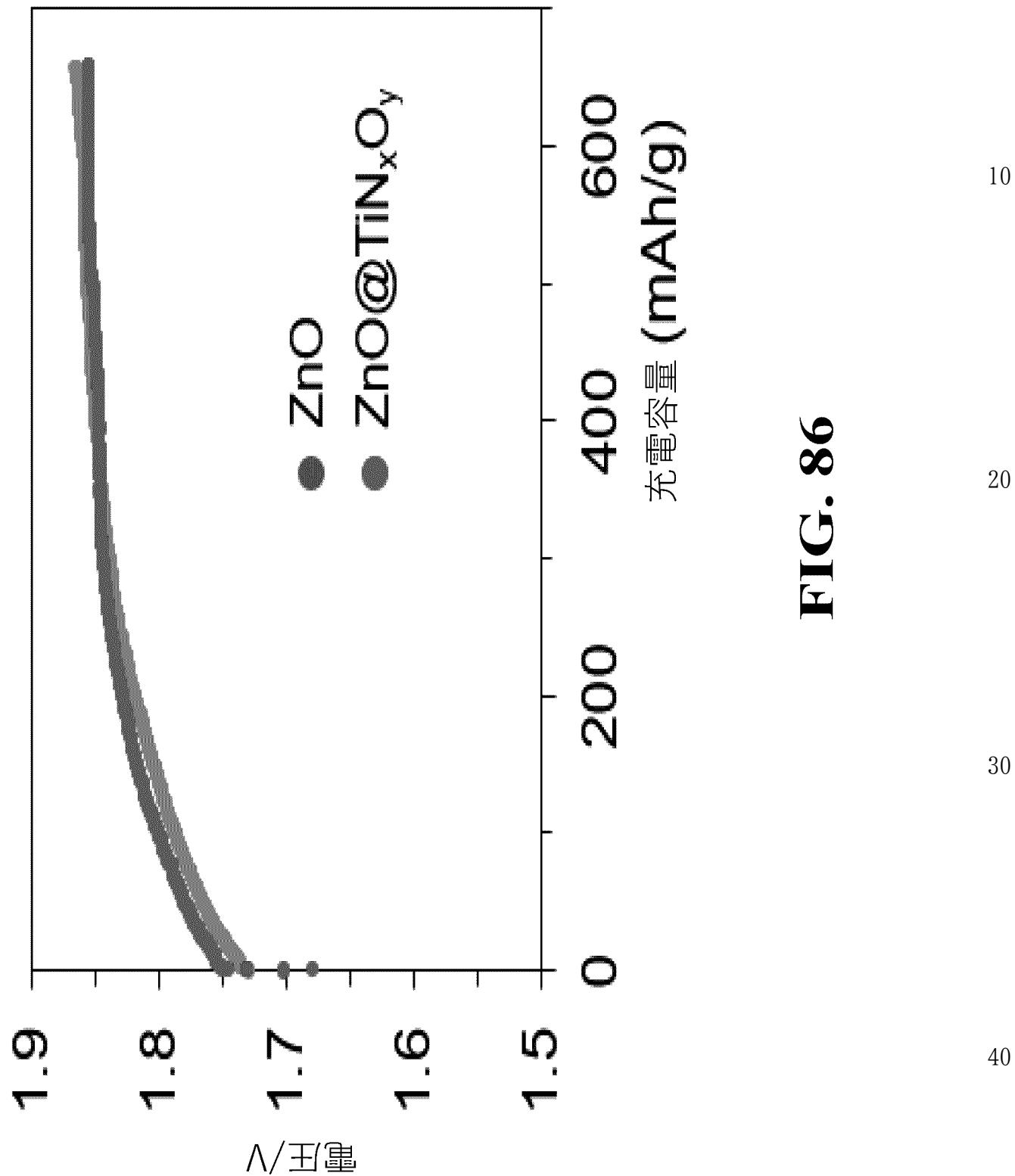


FIG. 86

【図 8 7】

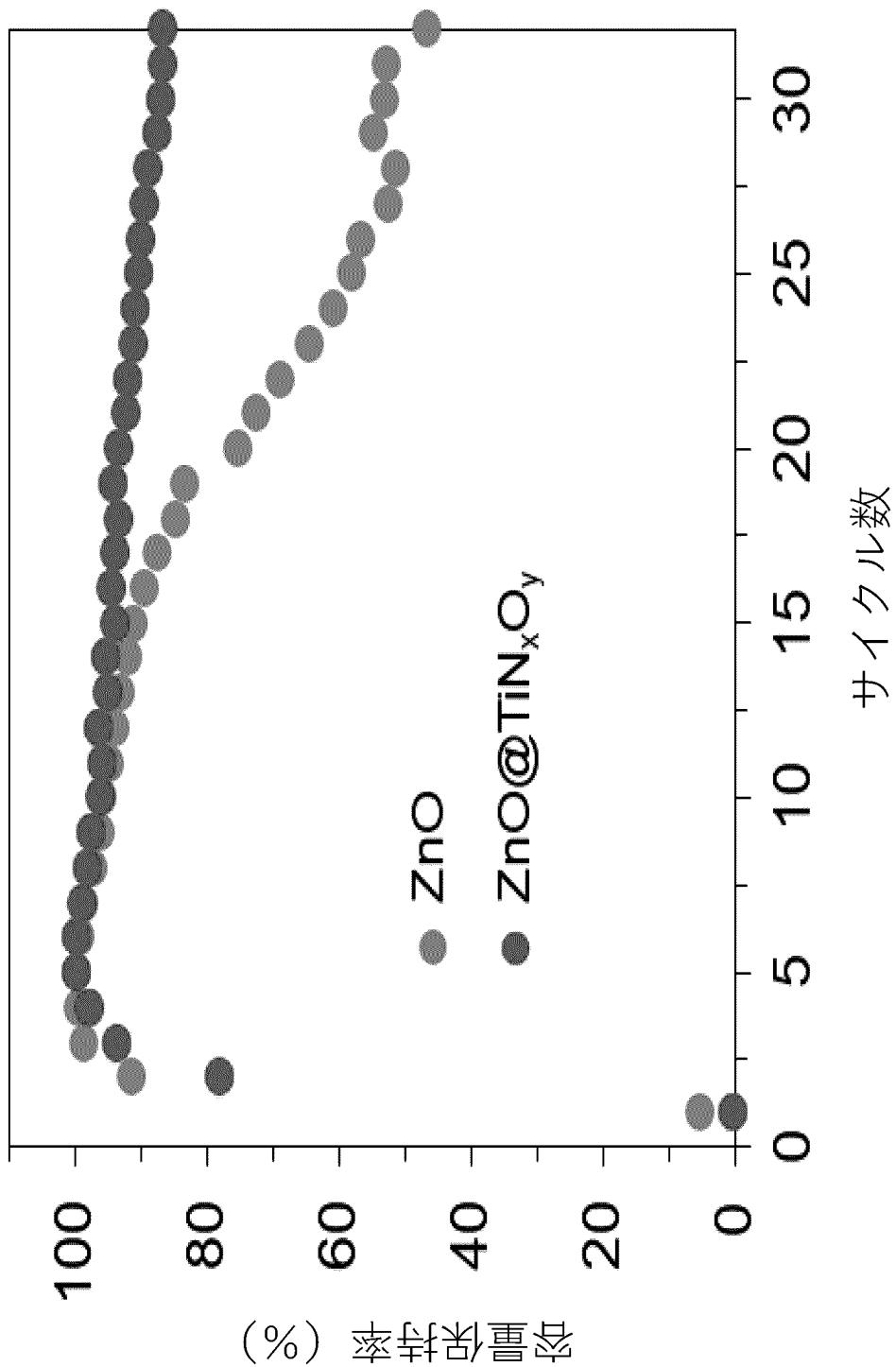


FIG. 87

【図88】

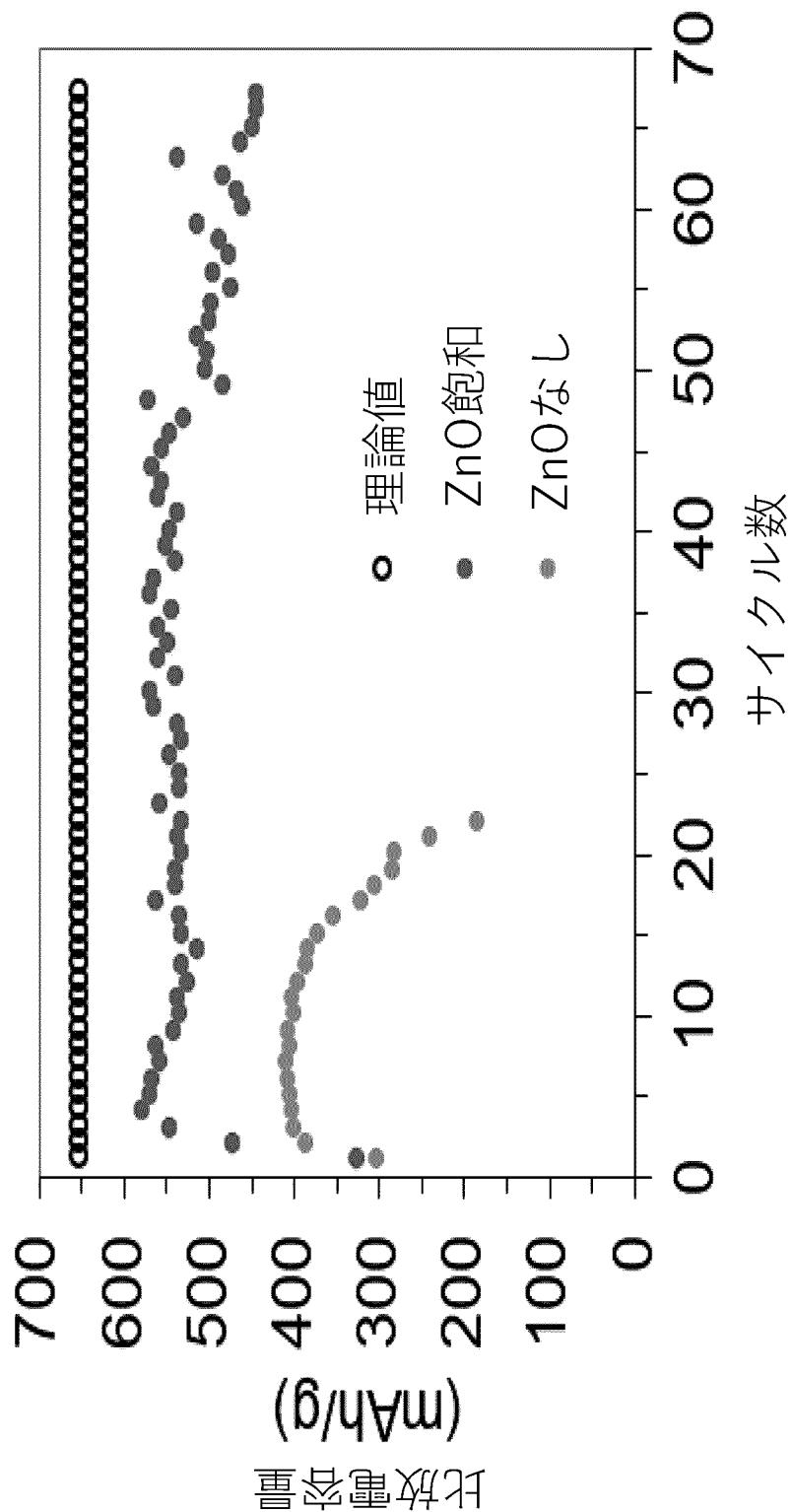


FIG. 88

【図 89】

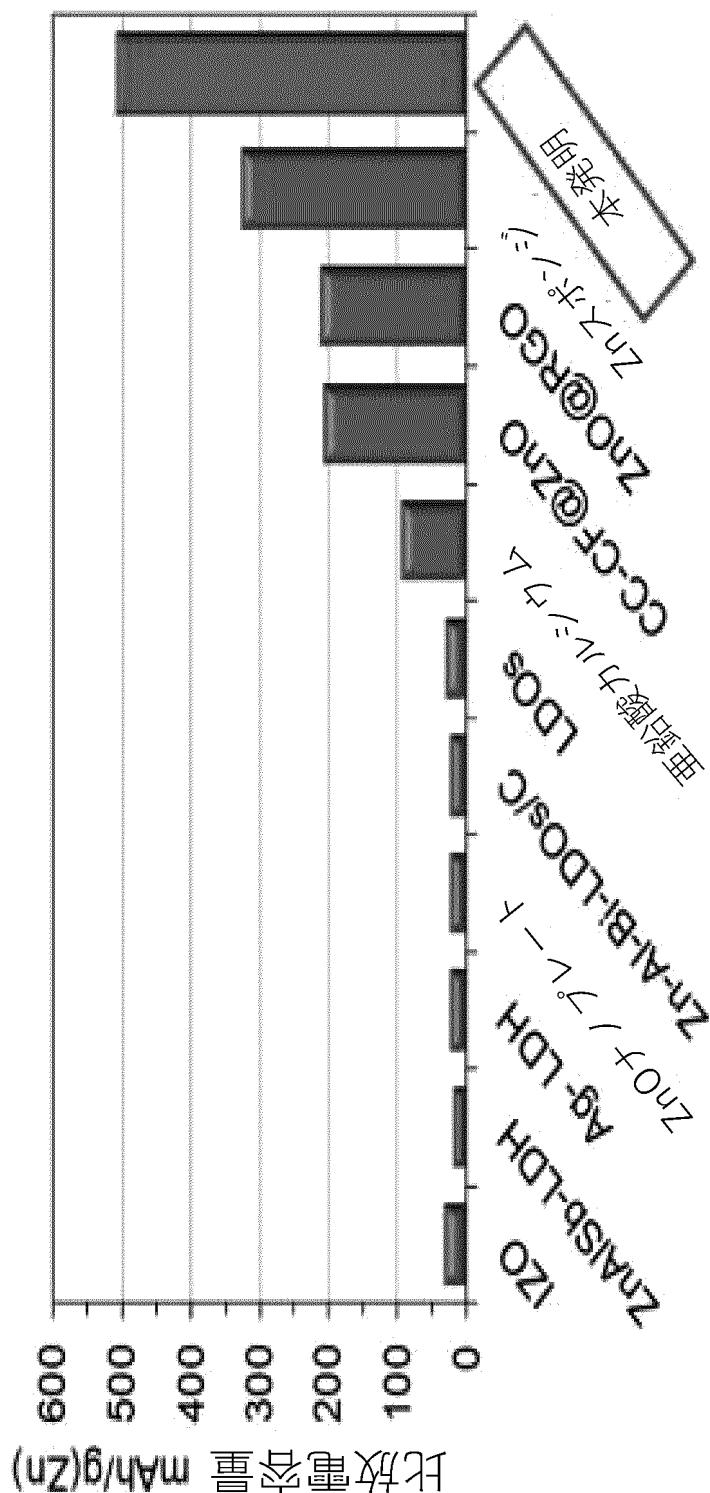


FIG. 89

【図90】

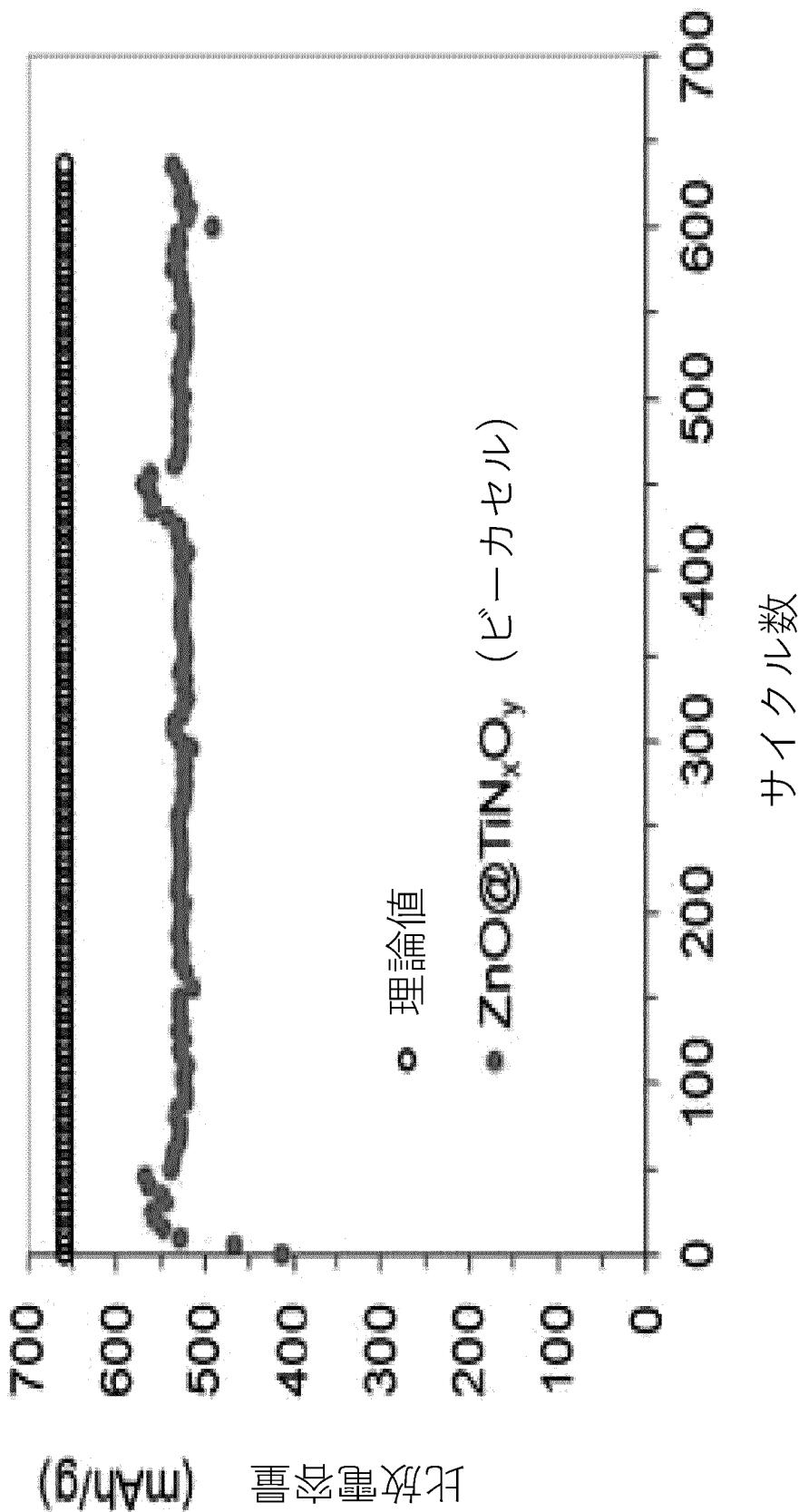
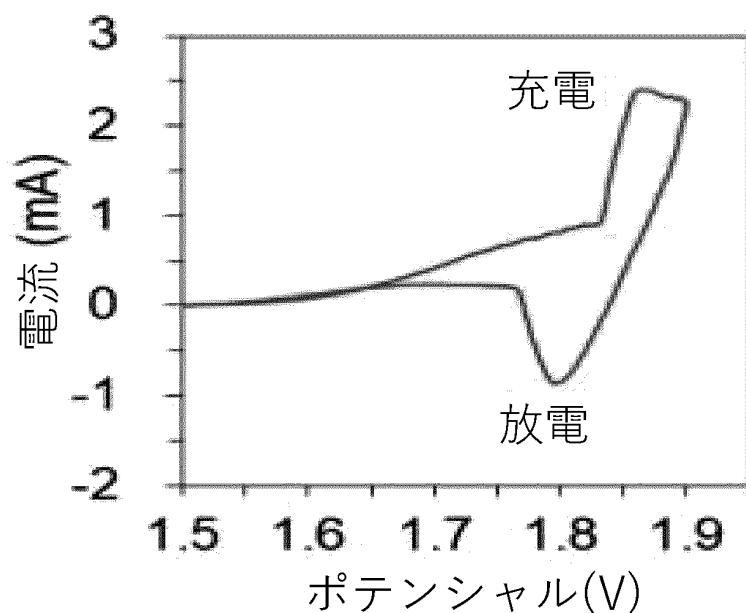


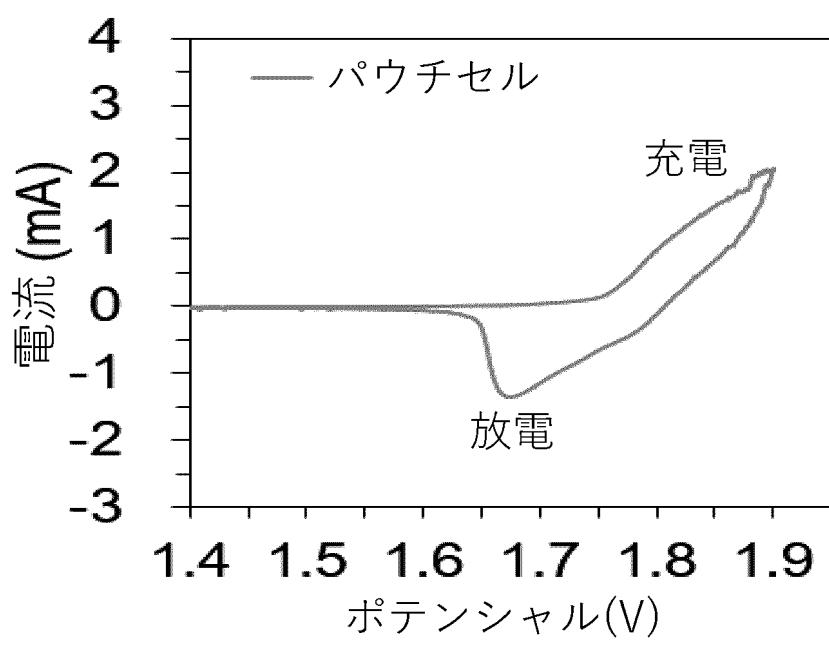
FIG. 90

[図 9 1]

**FIG. 91**

10

[図 9 2]



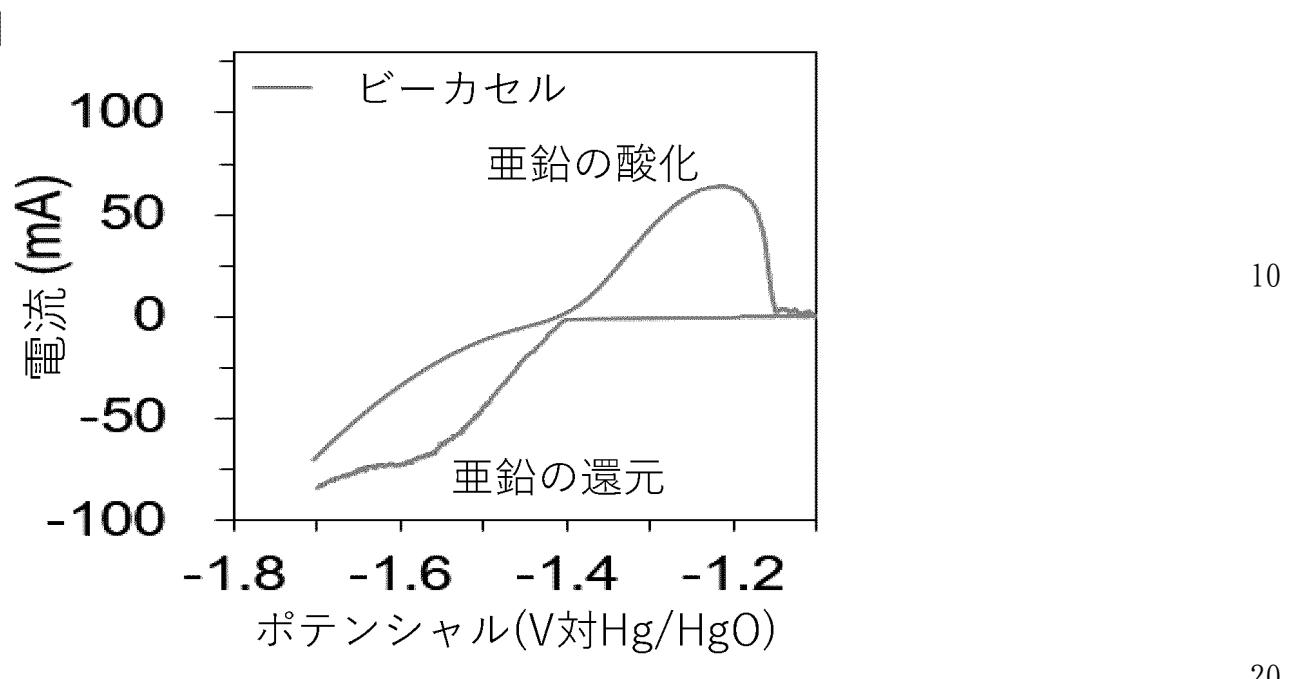
30

40

FIG. 92

50

【図93】

**FIG. 93**

20

30

40

50

【図94】

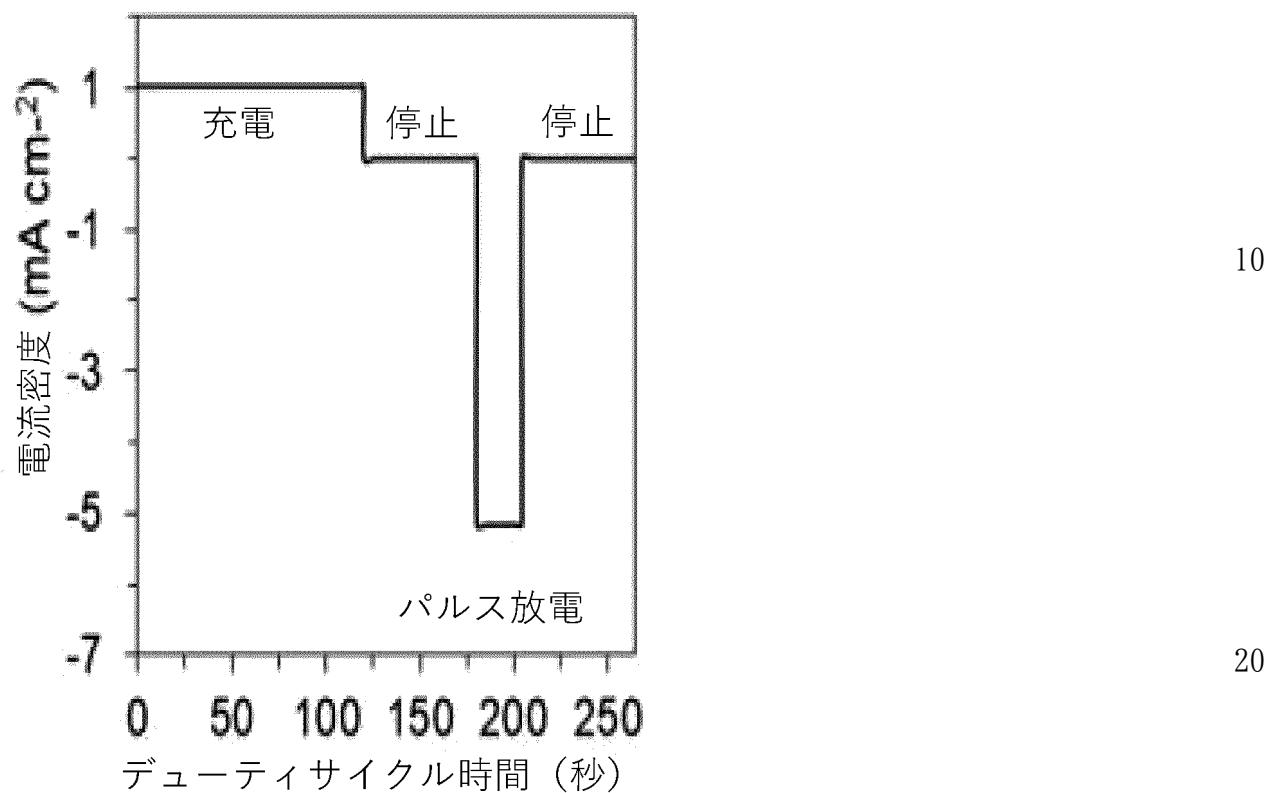


FIG. 94

30

40

50

【図95】

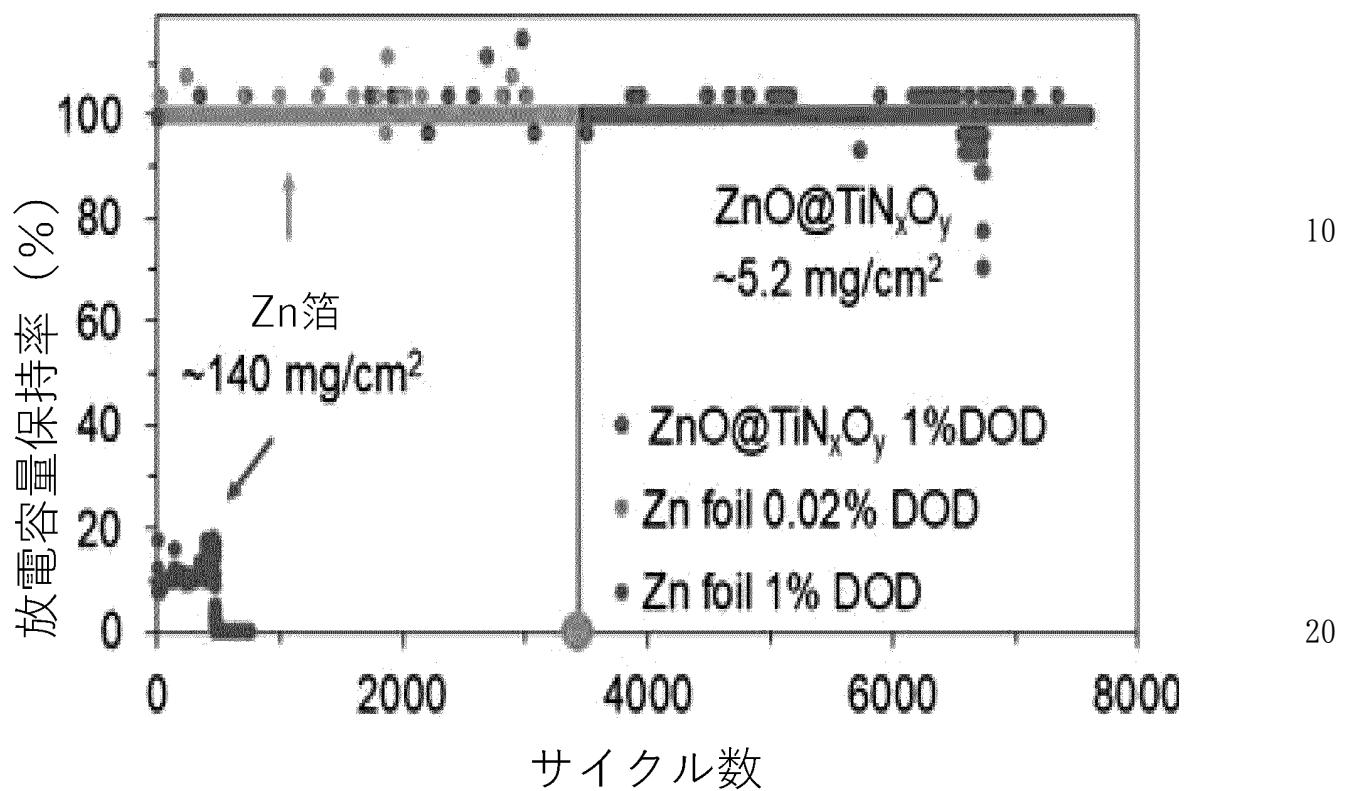


FIG. 95

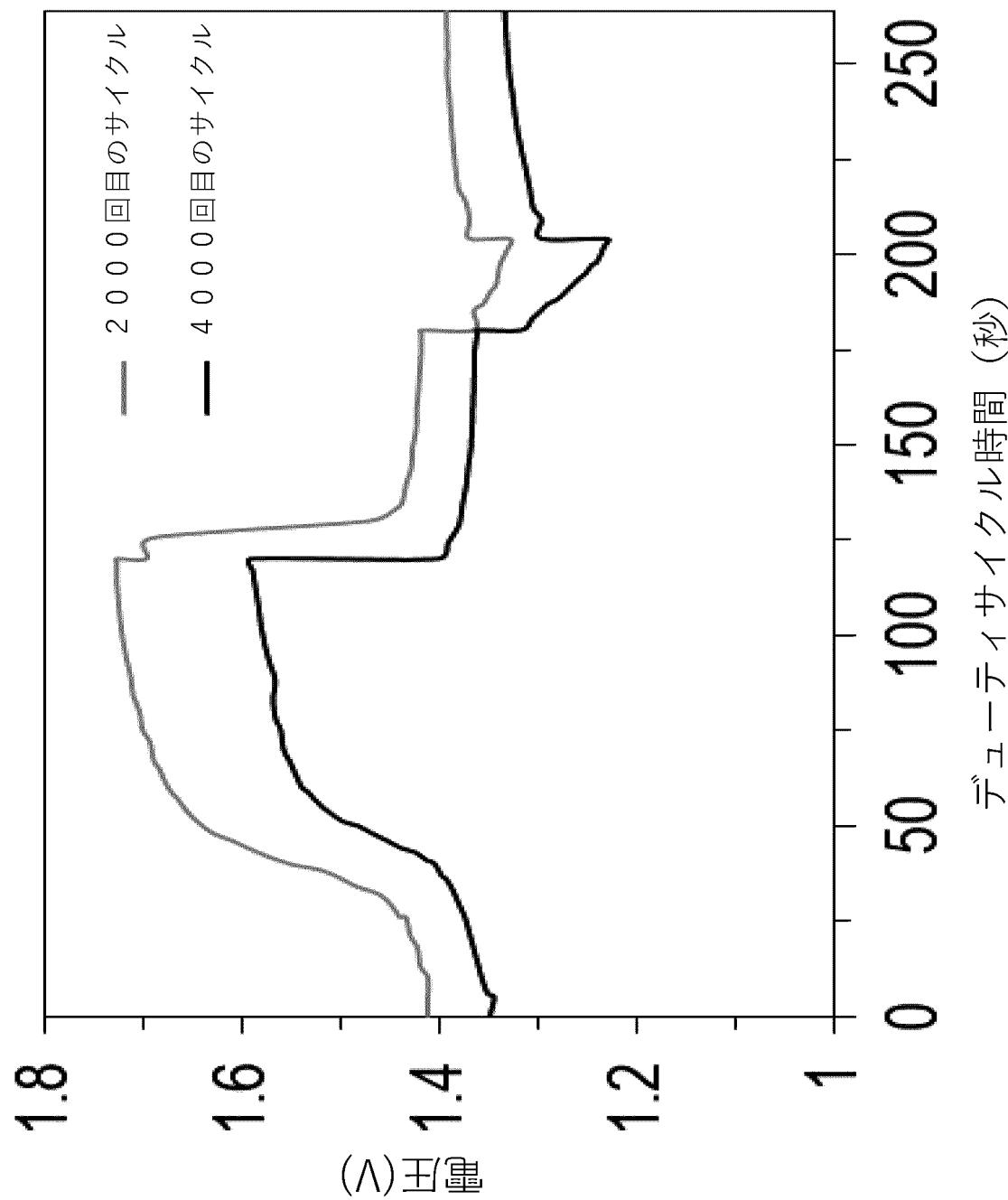
30

40

50

【図96】

FIG. 96



10

20

30

40

50

【図97】

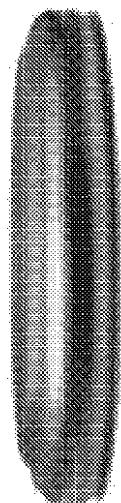


FIG. 97

10

【図98】

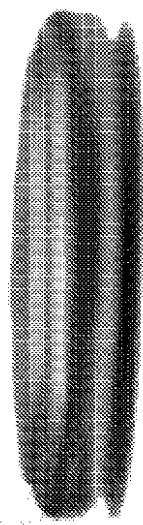


FIG. 98

20

30

40

50

[図99]

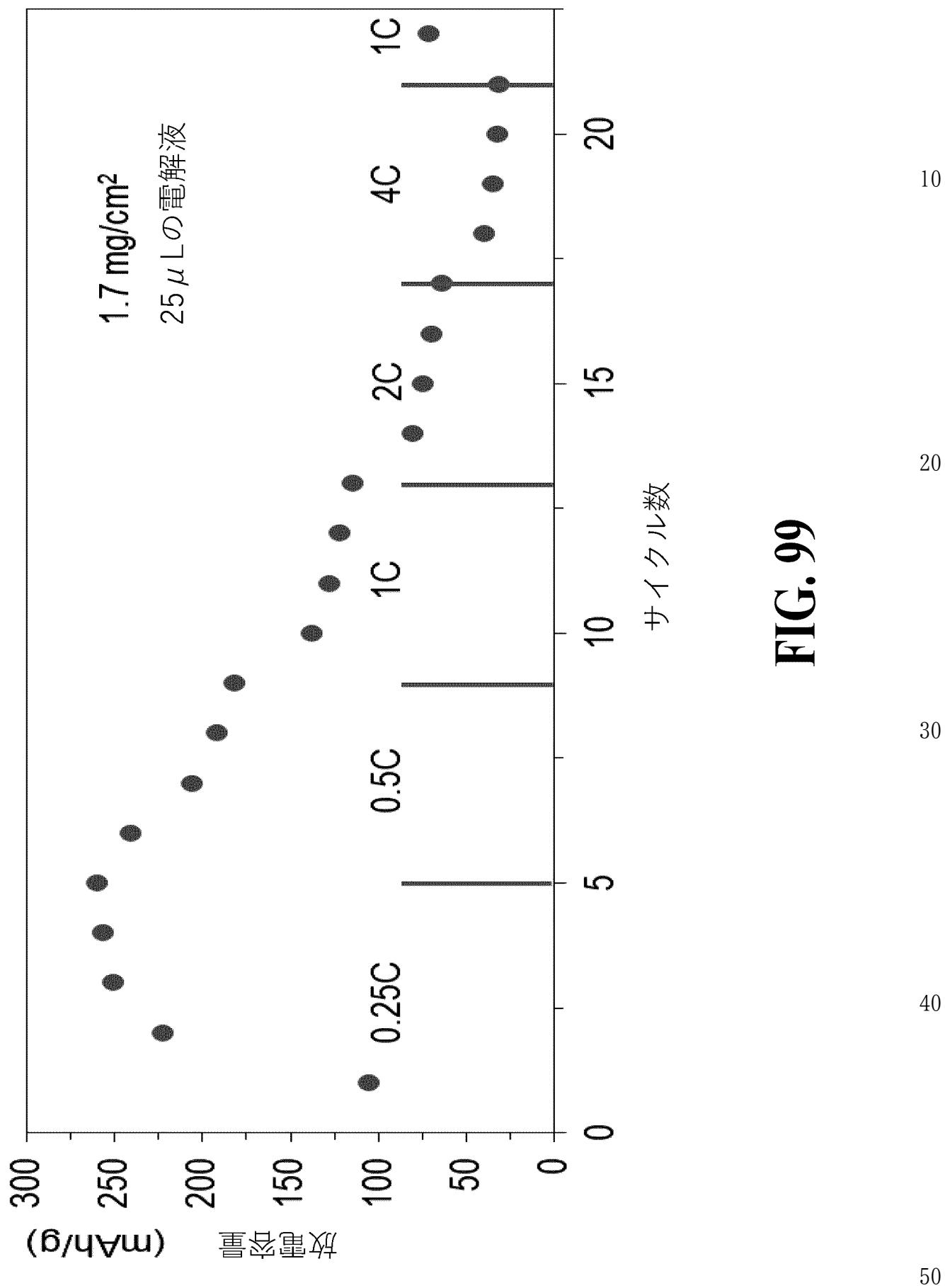
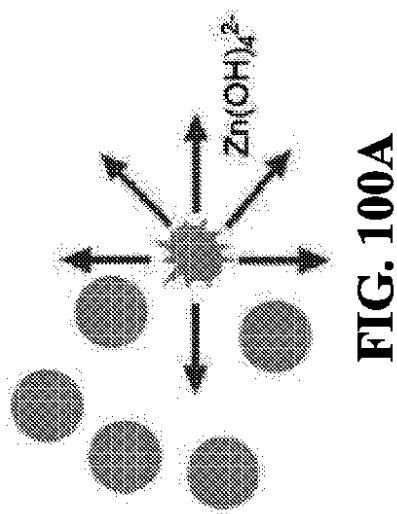


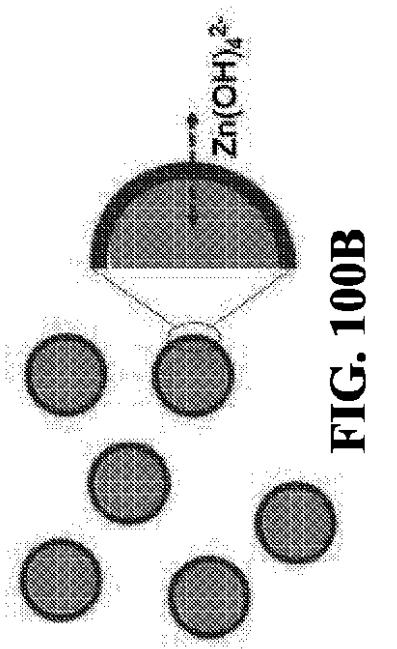
FIG. 99

【図 100A】

**FIG. 100A**

10

【図 100B】

**FIG. 100B**

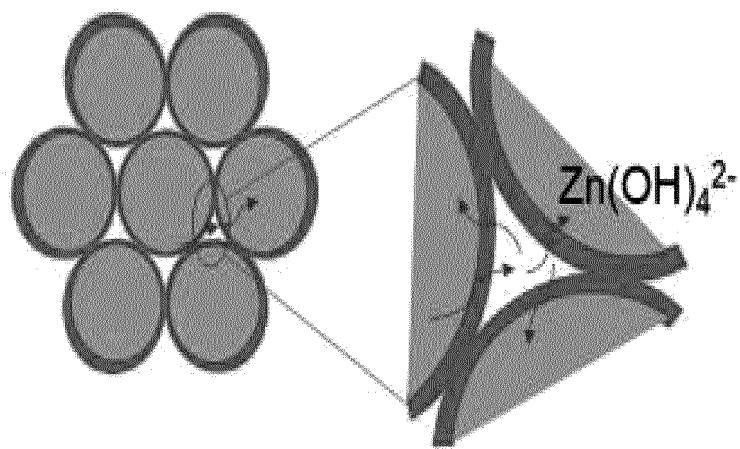
20

30

40

50

【図 100C】



10

FIG. 100C



ZnO イオンふるい分け炭素

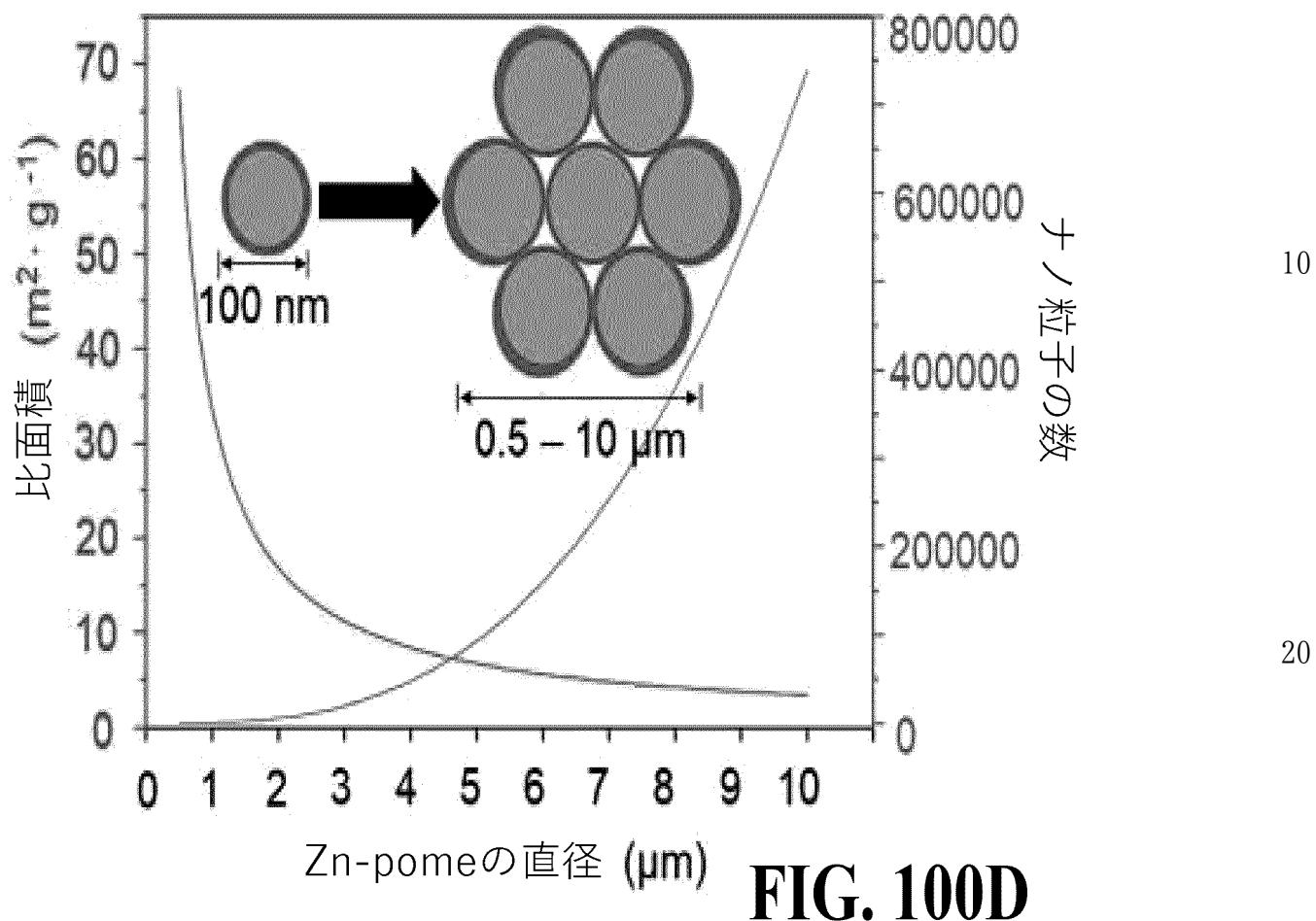
20

30

40

50

【図 100D】



30

40

50

【図 101】

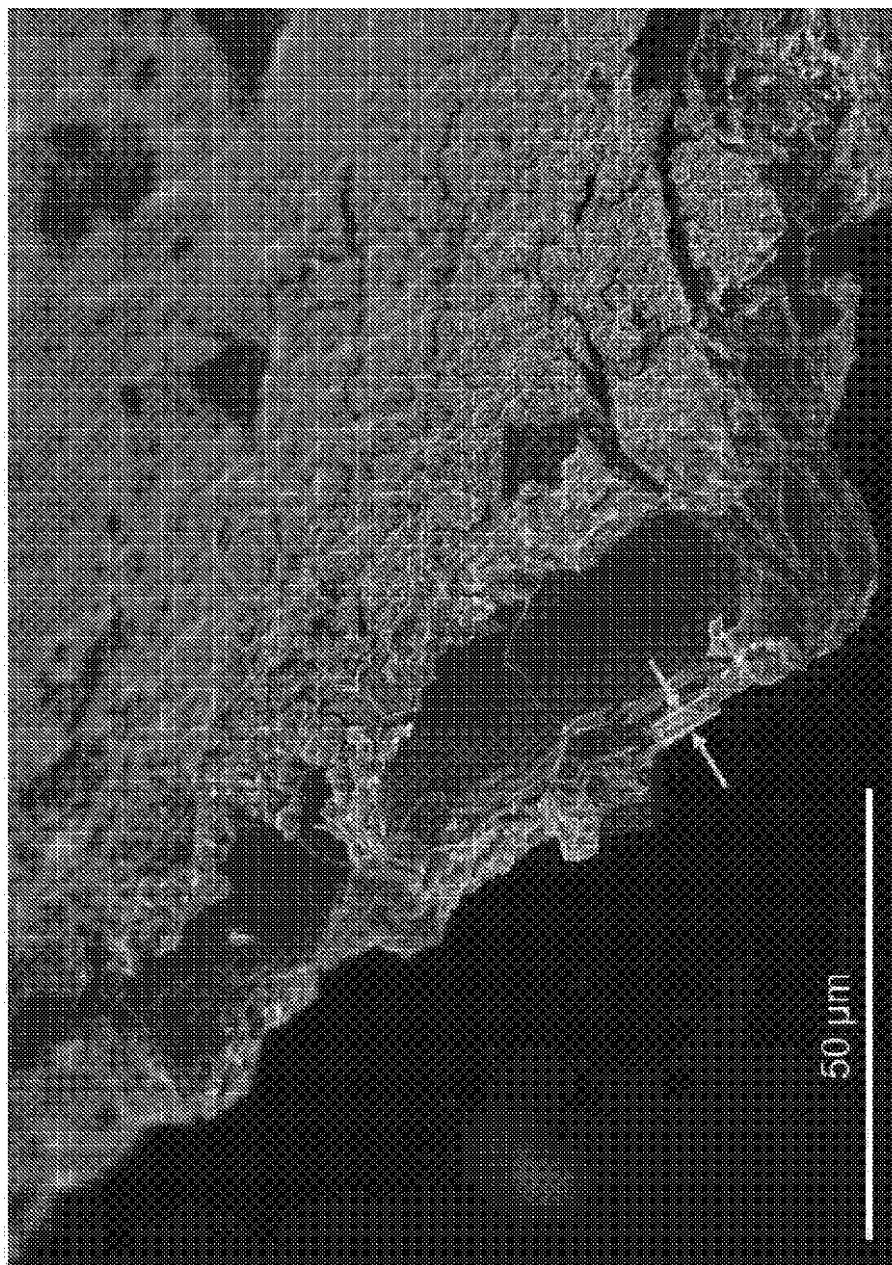


FIG. 101

10

20

30

40

50

【図102】

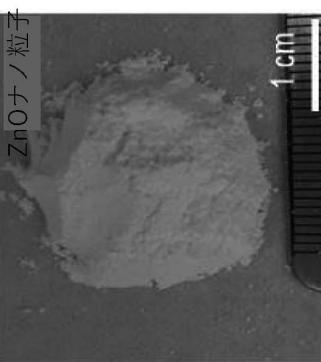


FIG. 102B

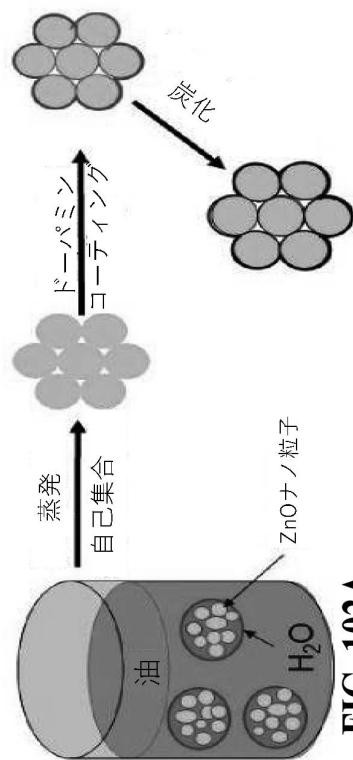


FIG. 102A

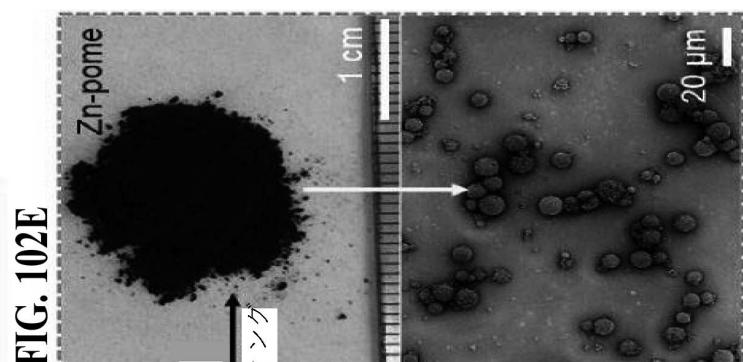


FIG. 102E

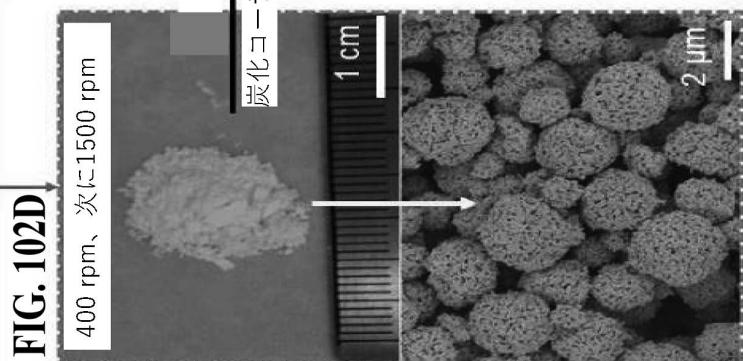


FIG. 102D

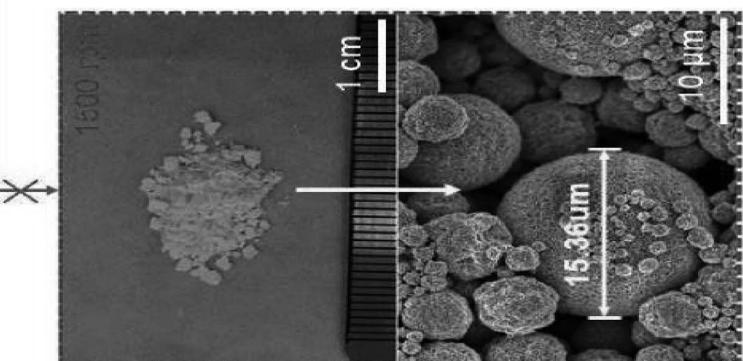


FIG. 102C

FIG. 102F

FIG. 102H

FIG. 102G

10

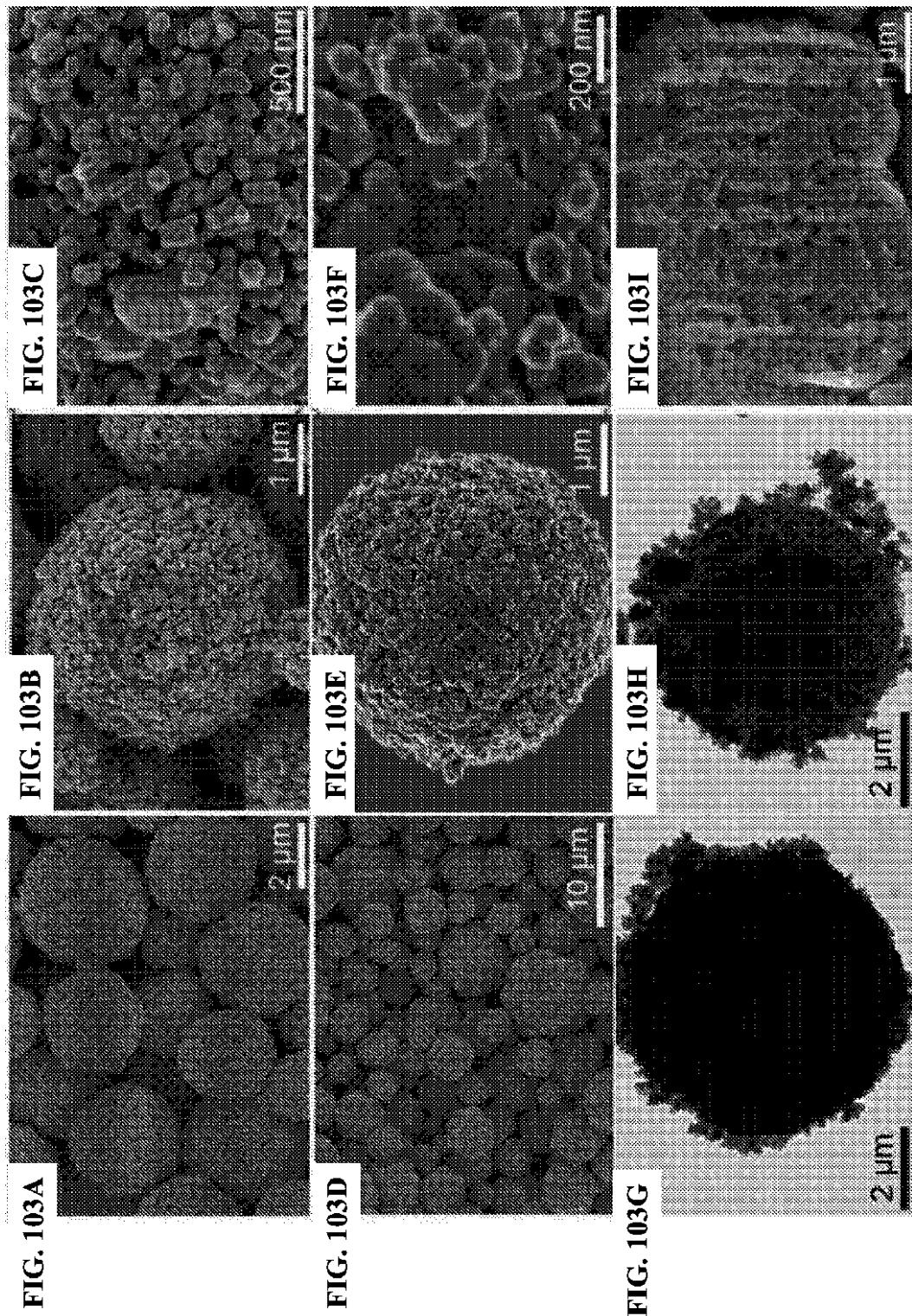
20

30

40

50

【図 103A - 103I】



10

20

30

40

50

【図104】



FIG. 104B

-

FIG. 104D

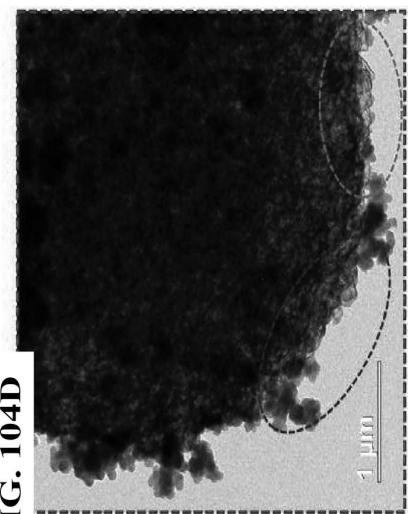
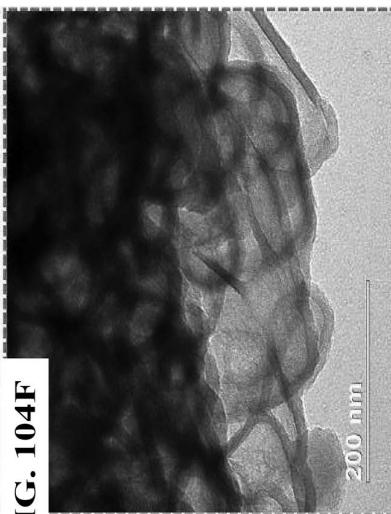


FIG. 104F



10

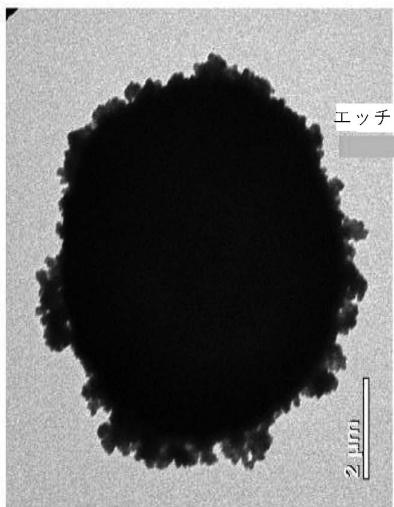


FIG. 104A

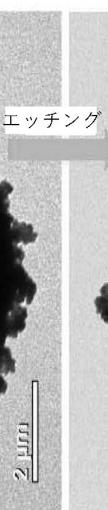


FIG. 104C

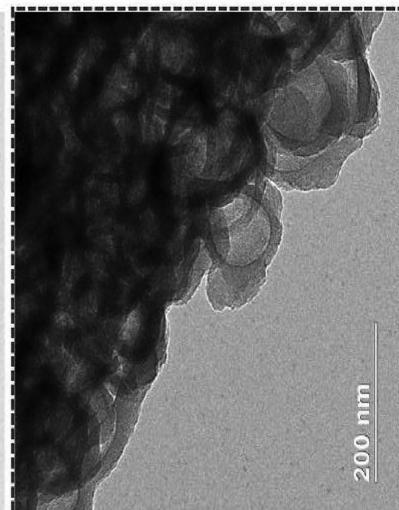


FIG. 104E

20

30

40

50

【図 105】

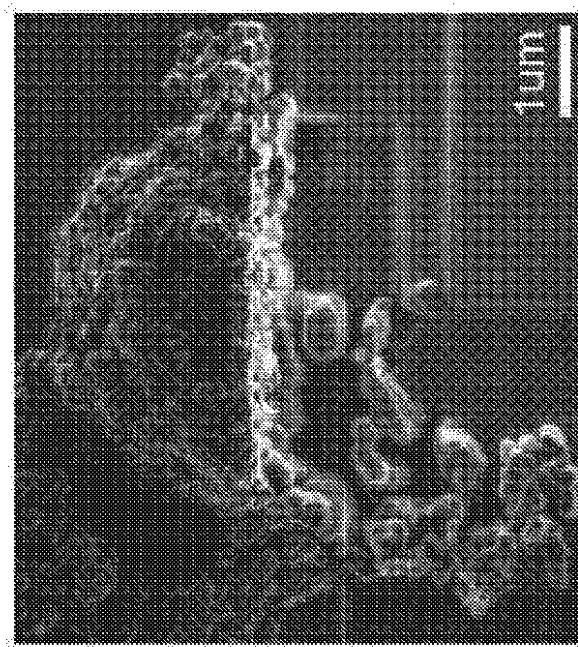


FIG. 105

10

【図 106】

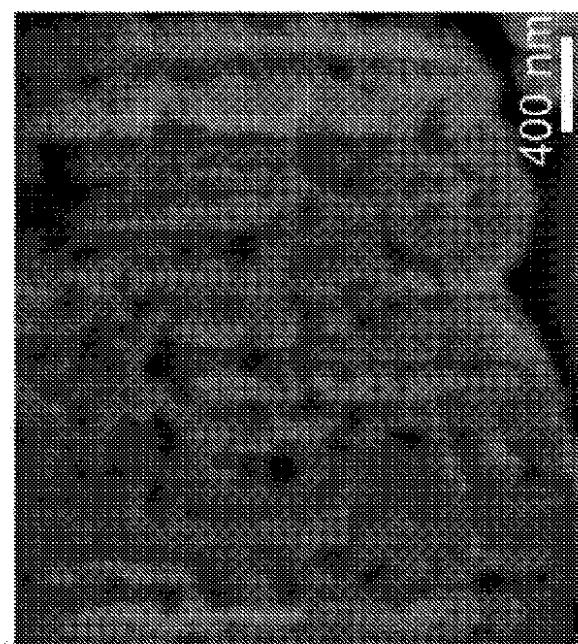


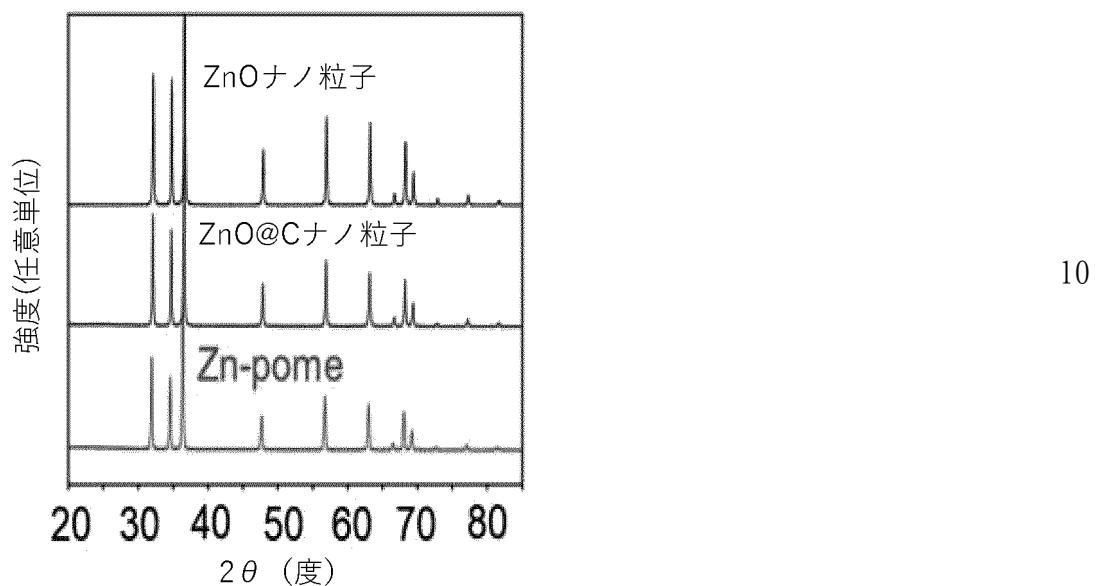
FIG. 106

30

40

50

【図 107A】

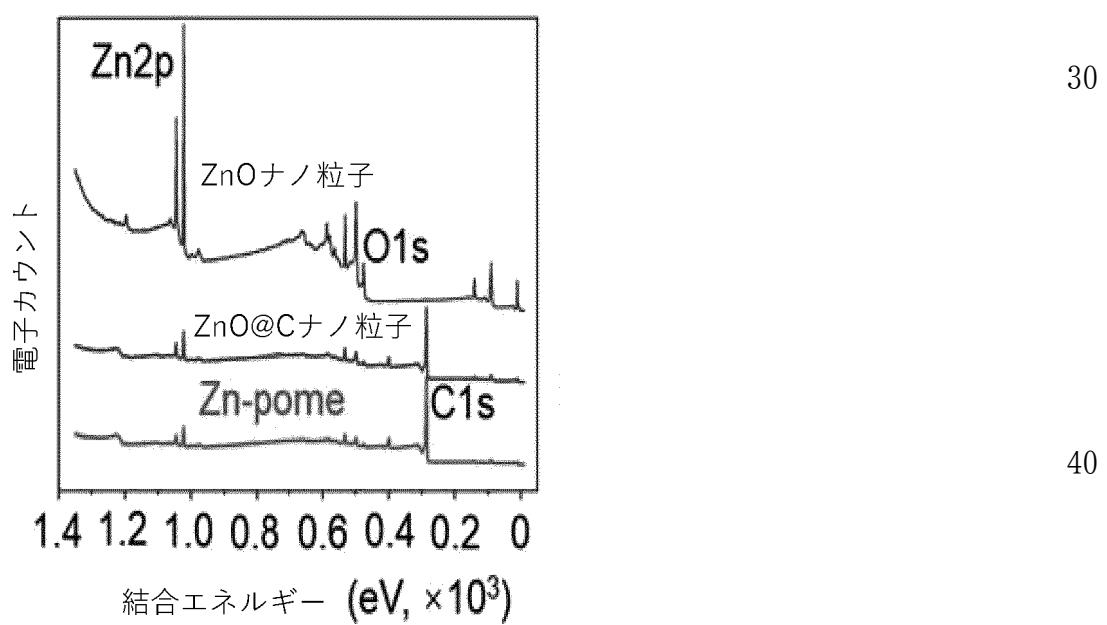


10

20

FIG. 107A

【図 107B】



30

40

50

FIG. 107B

[図 107C]

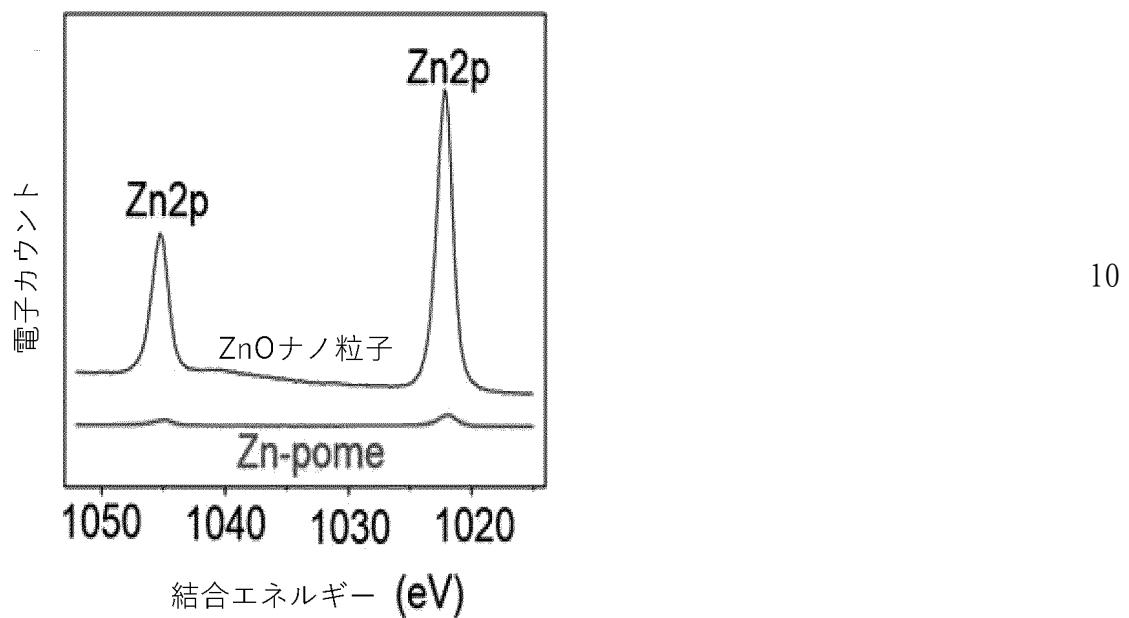


FIG. 107C

[図 107D]

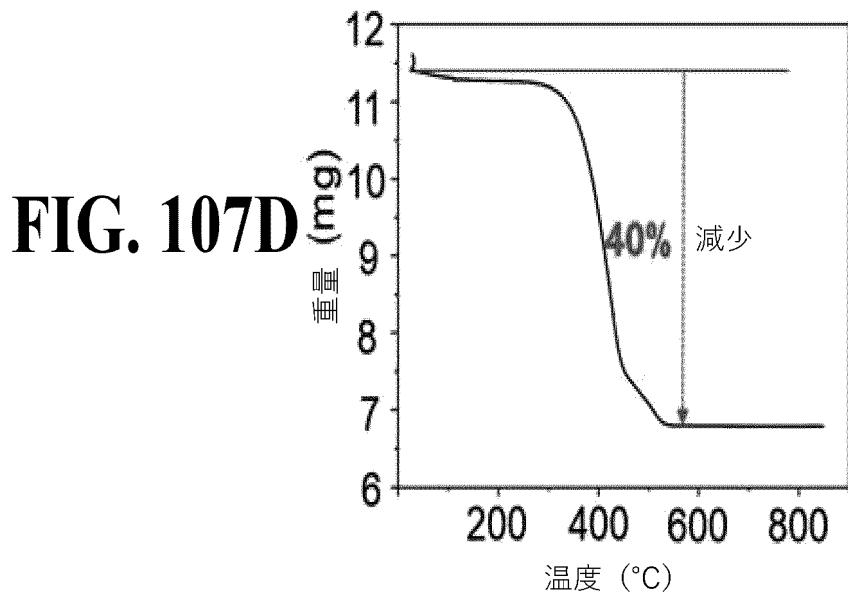


FIG. 107D

20

30

40

50

【図 107E】

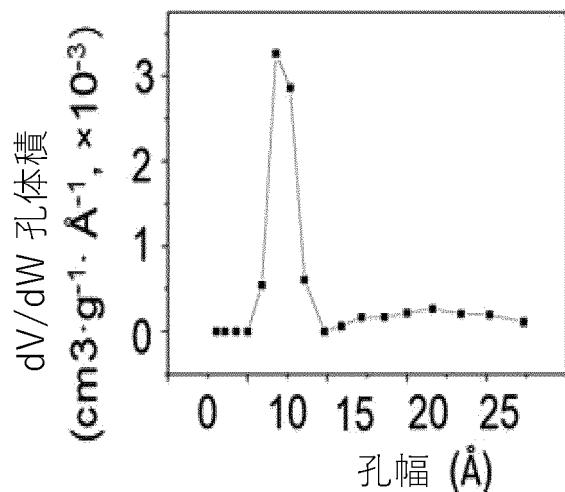


FIG. 107E

10

20

30

40

50

【図107F】

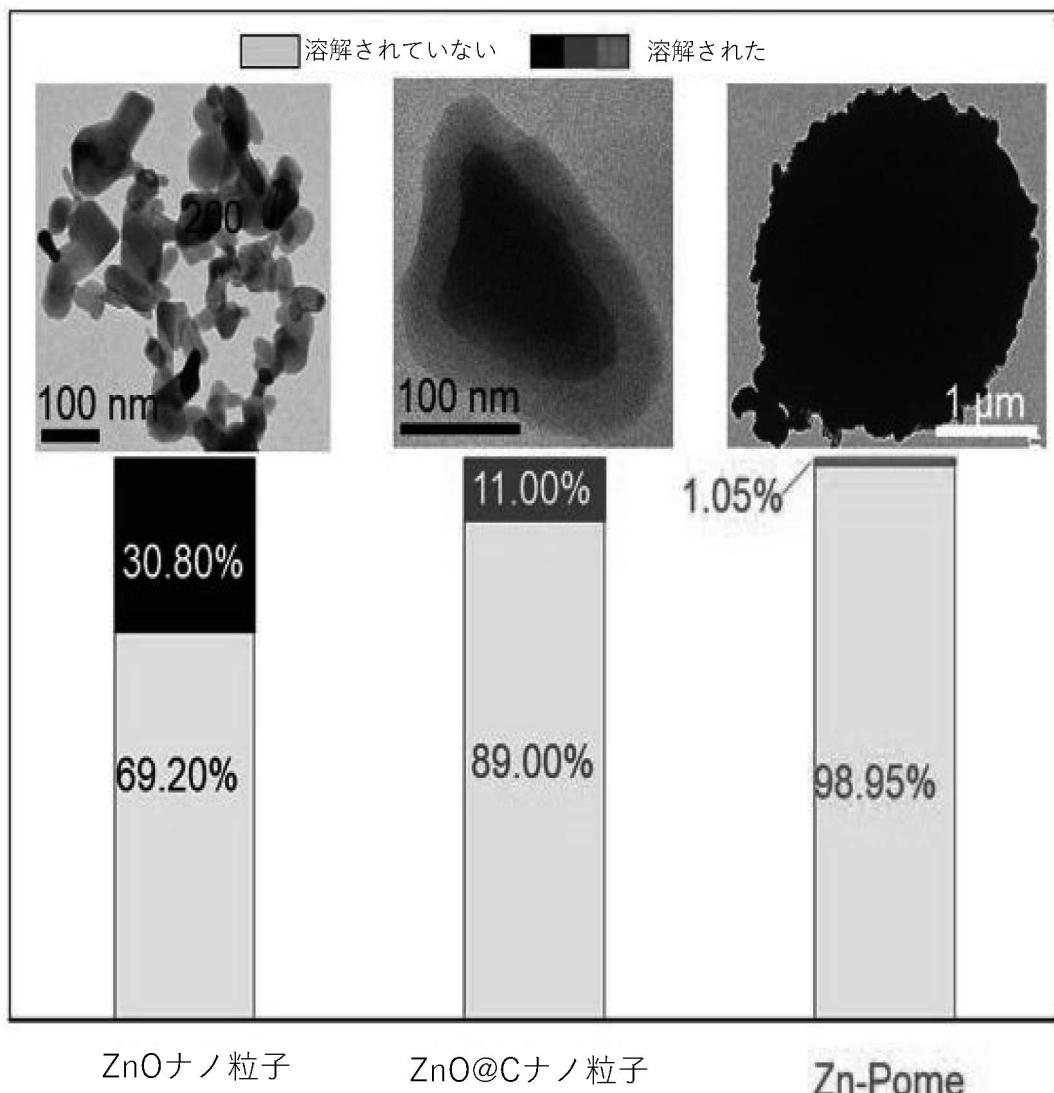


FIG. 107F

【図108】

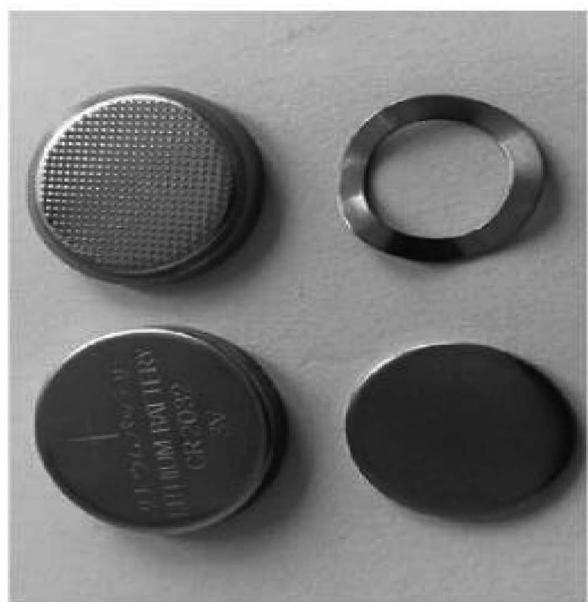
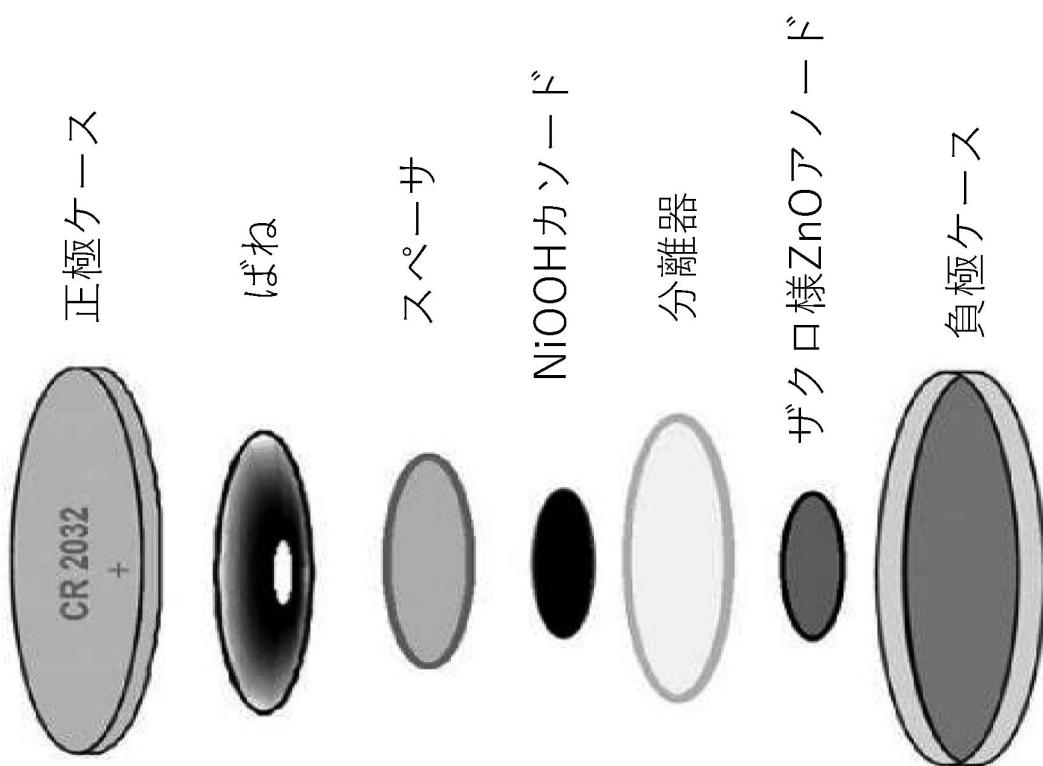


FIG. 108

10

20

30

40

50

[図 109A]

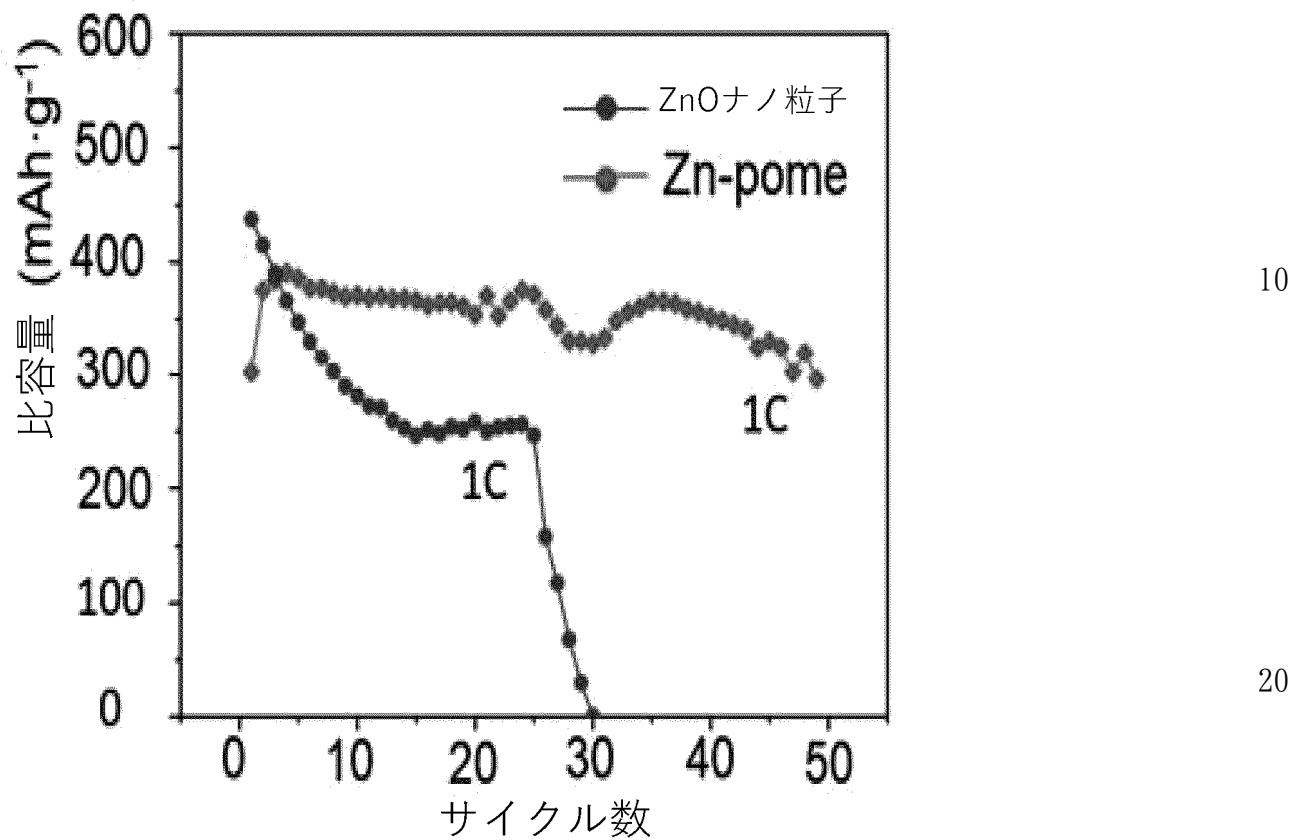


FIG. 109A

30

40

50

[図 109B]

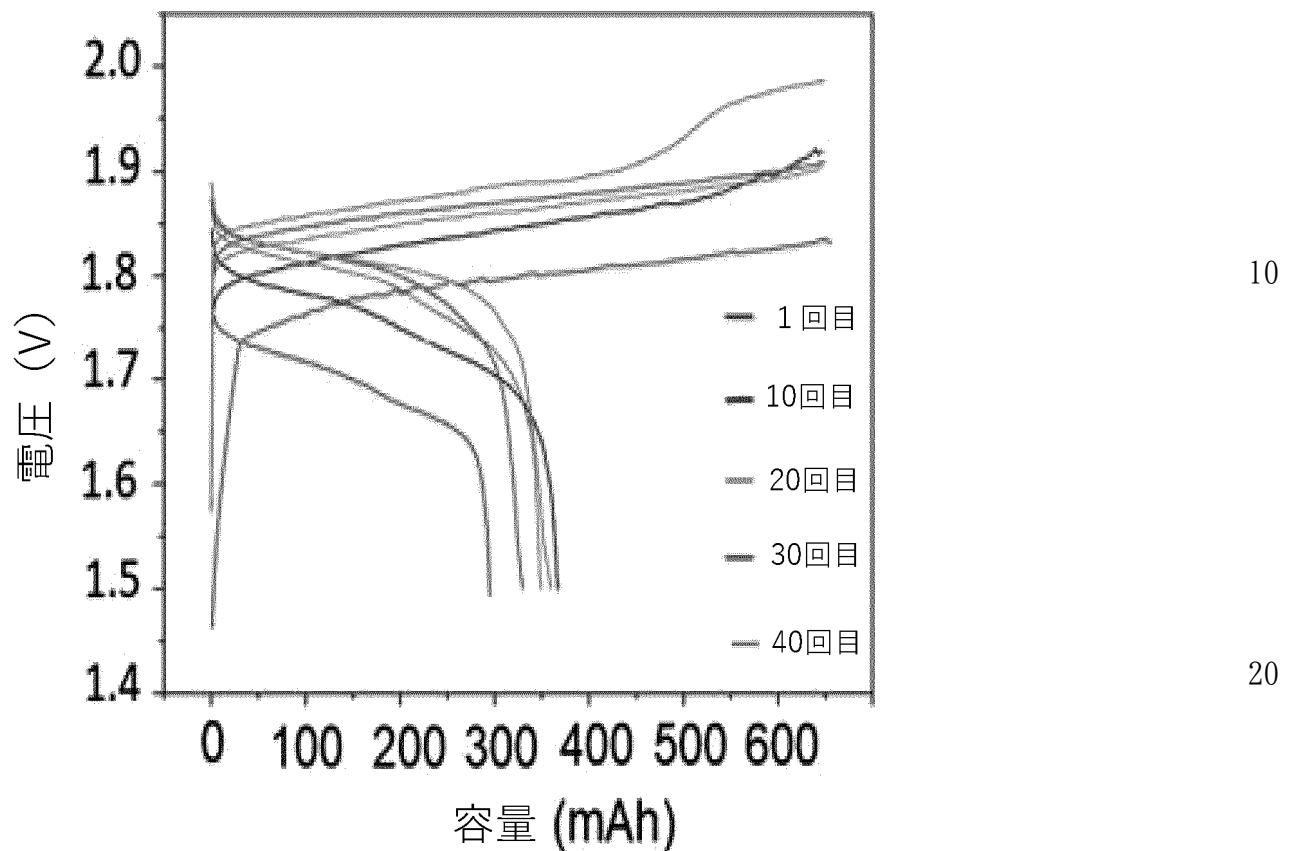


FIG. 109B

30

40

50

[図 109C]

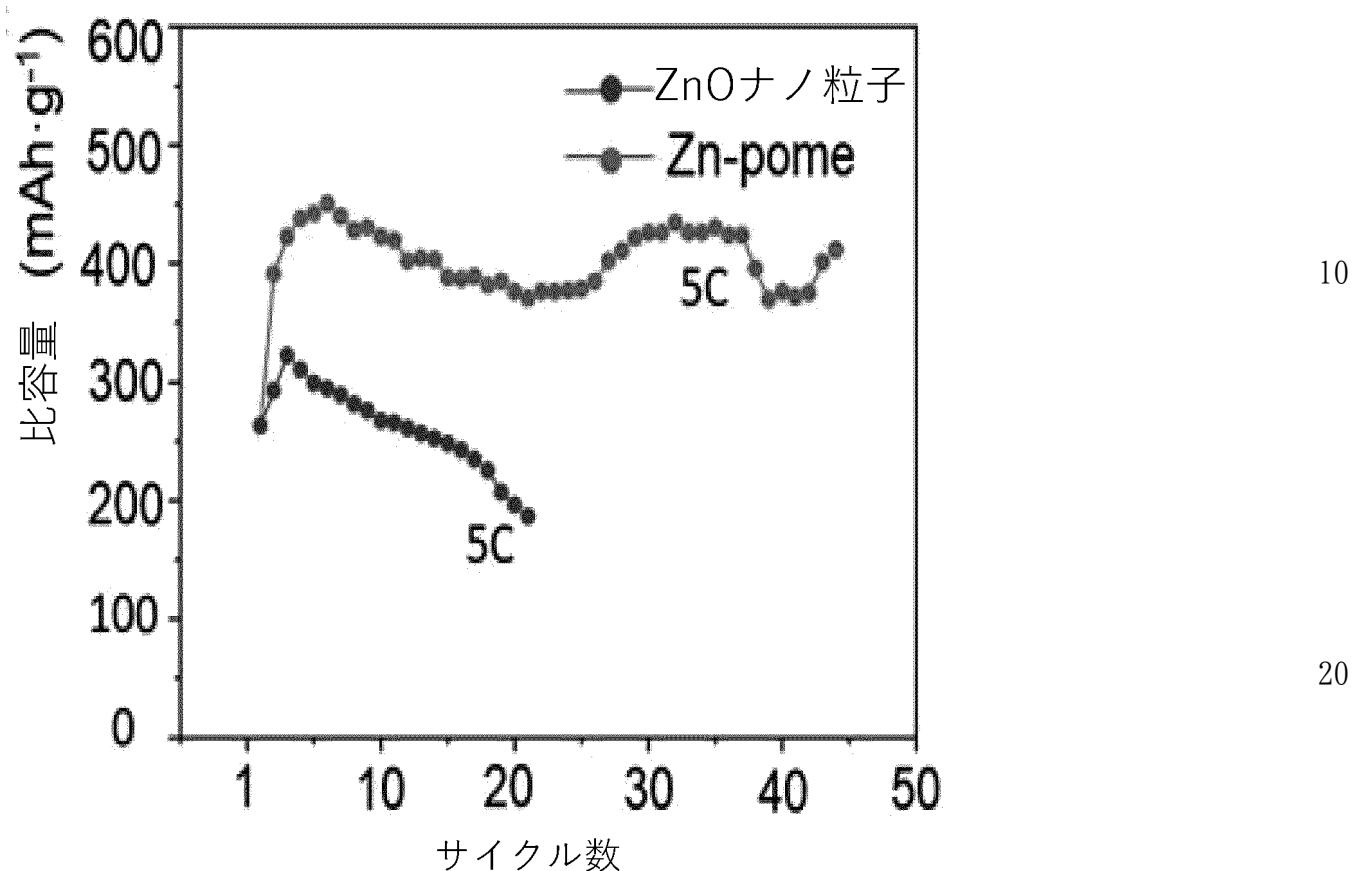


FIG. 109C

30

40

50

[図 109D]

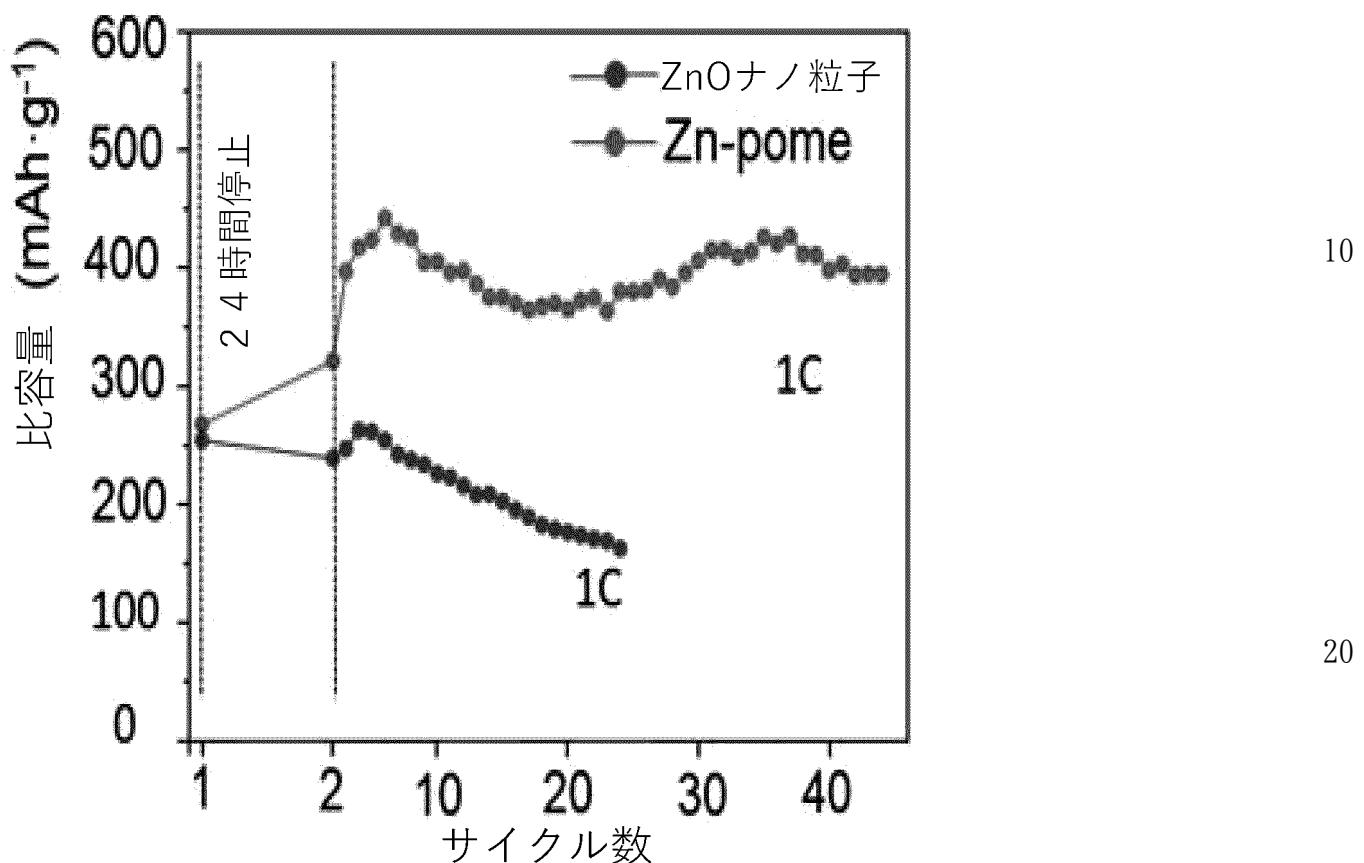


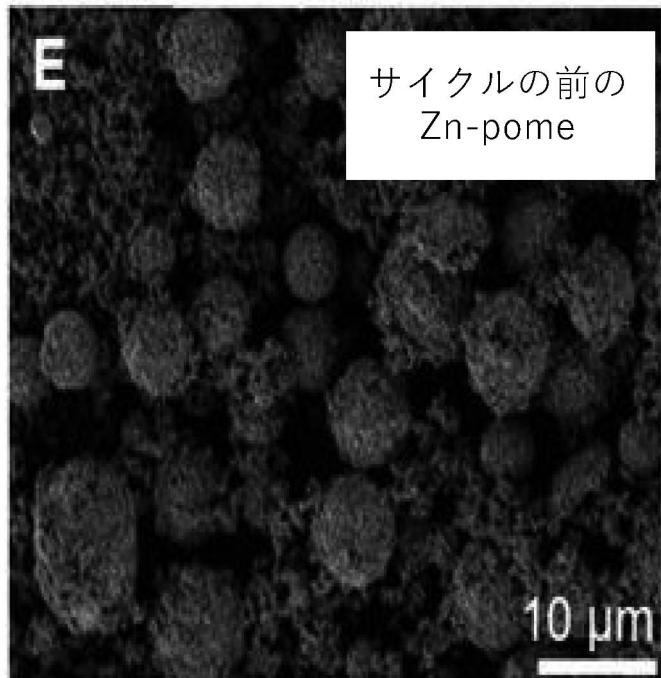
FIG. 109D

30

40

50

【図109E】



10

20

FIG. 109E

30

40

50

【図 109 F】

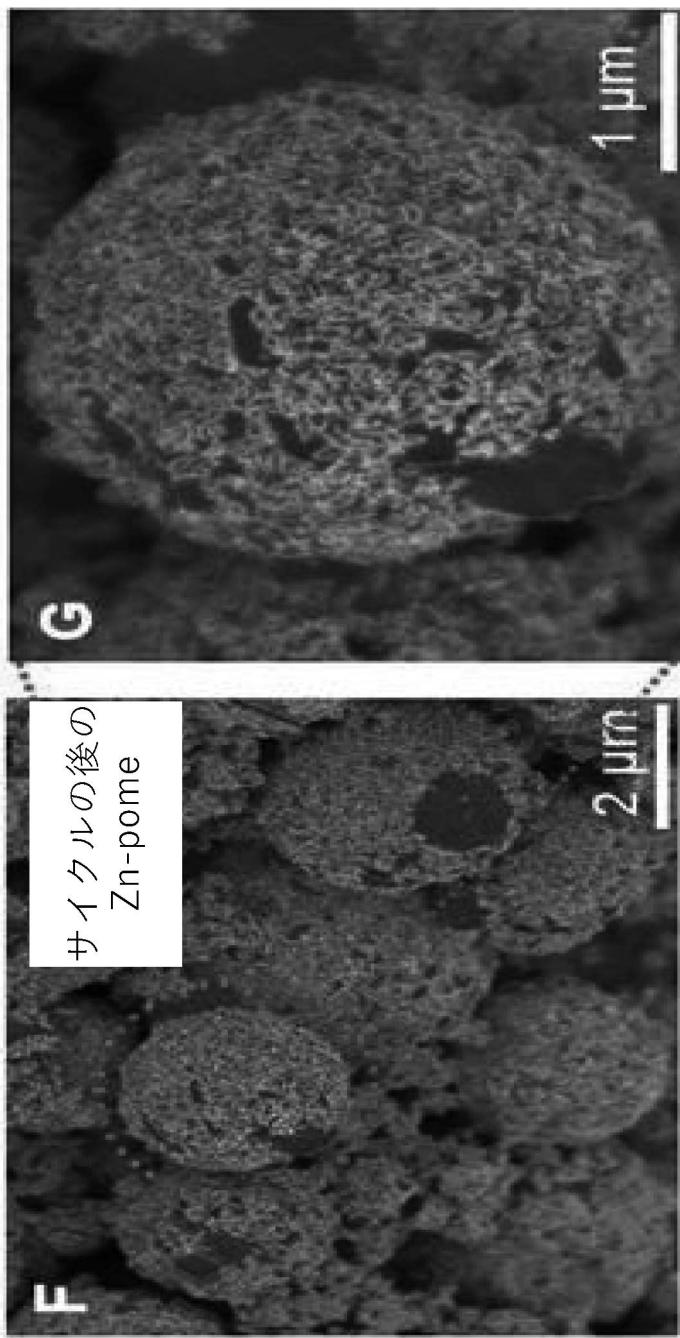


FIG. 109G

10

FIG. 109F

20

30

40

50

【図 110A】

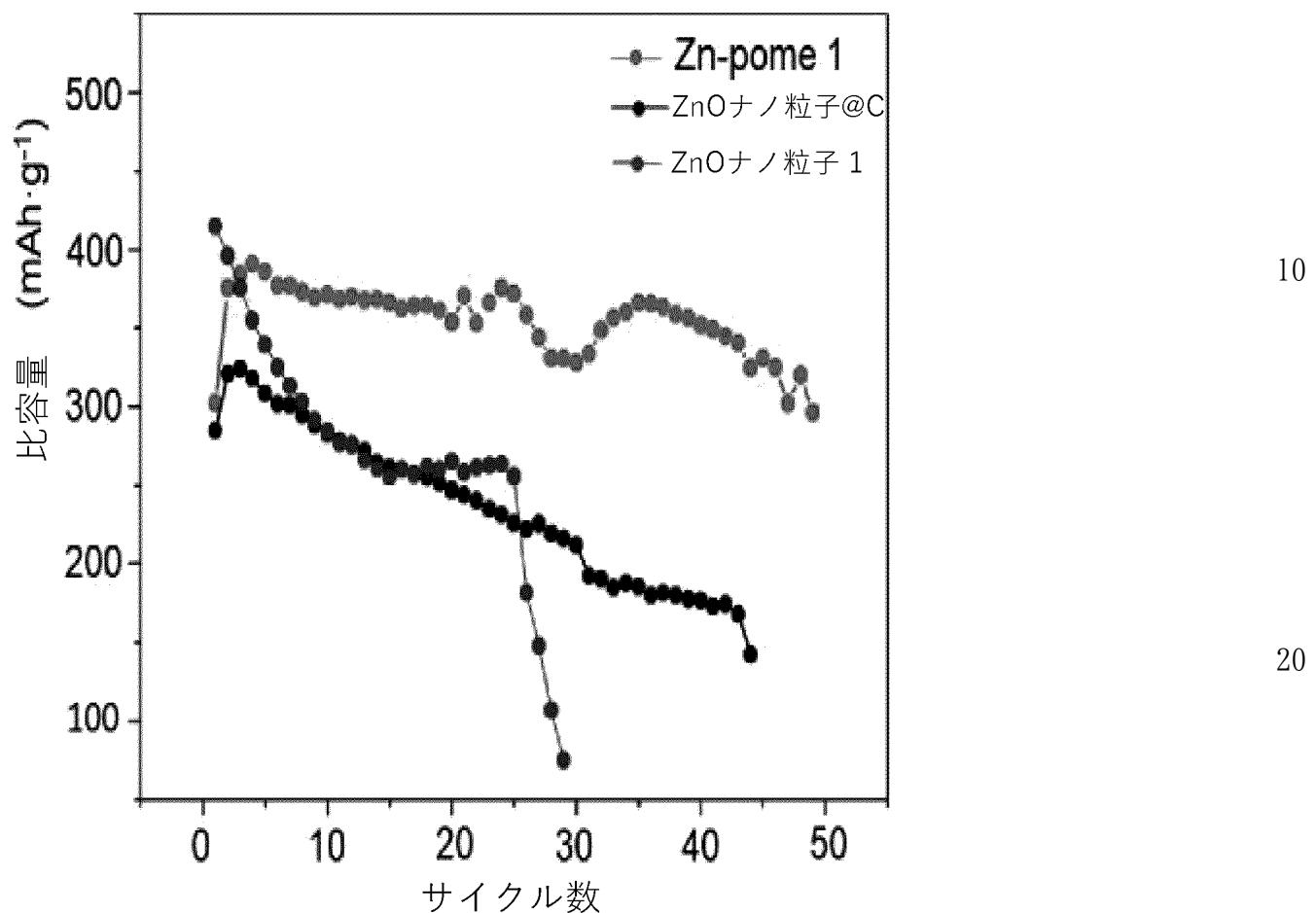


FIG. 110A

30

40

50

[図 110B]

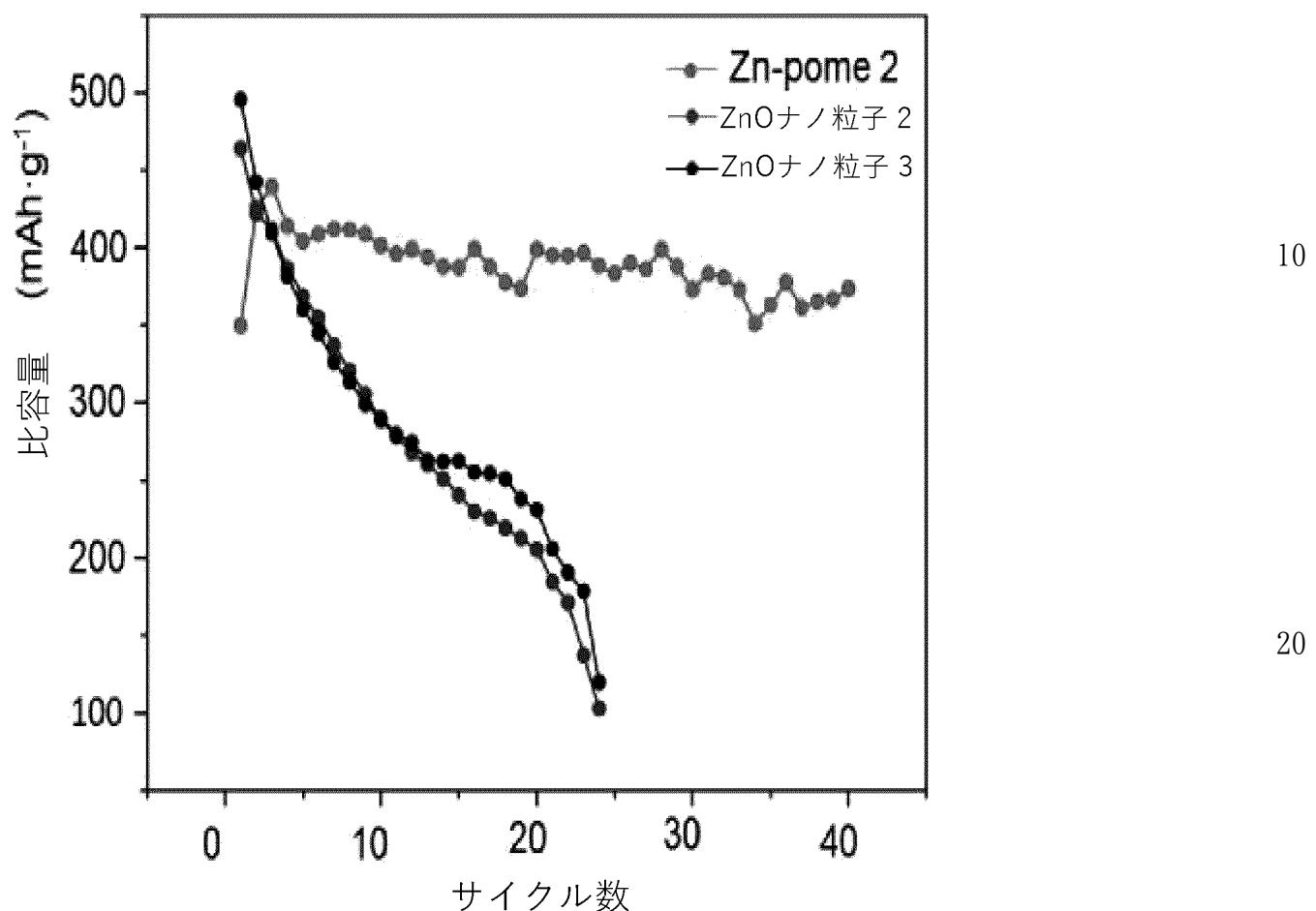


FIG. 110B

【図 1 1 1】

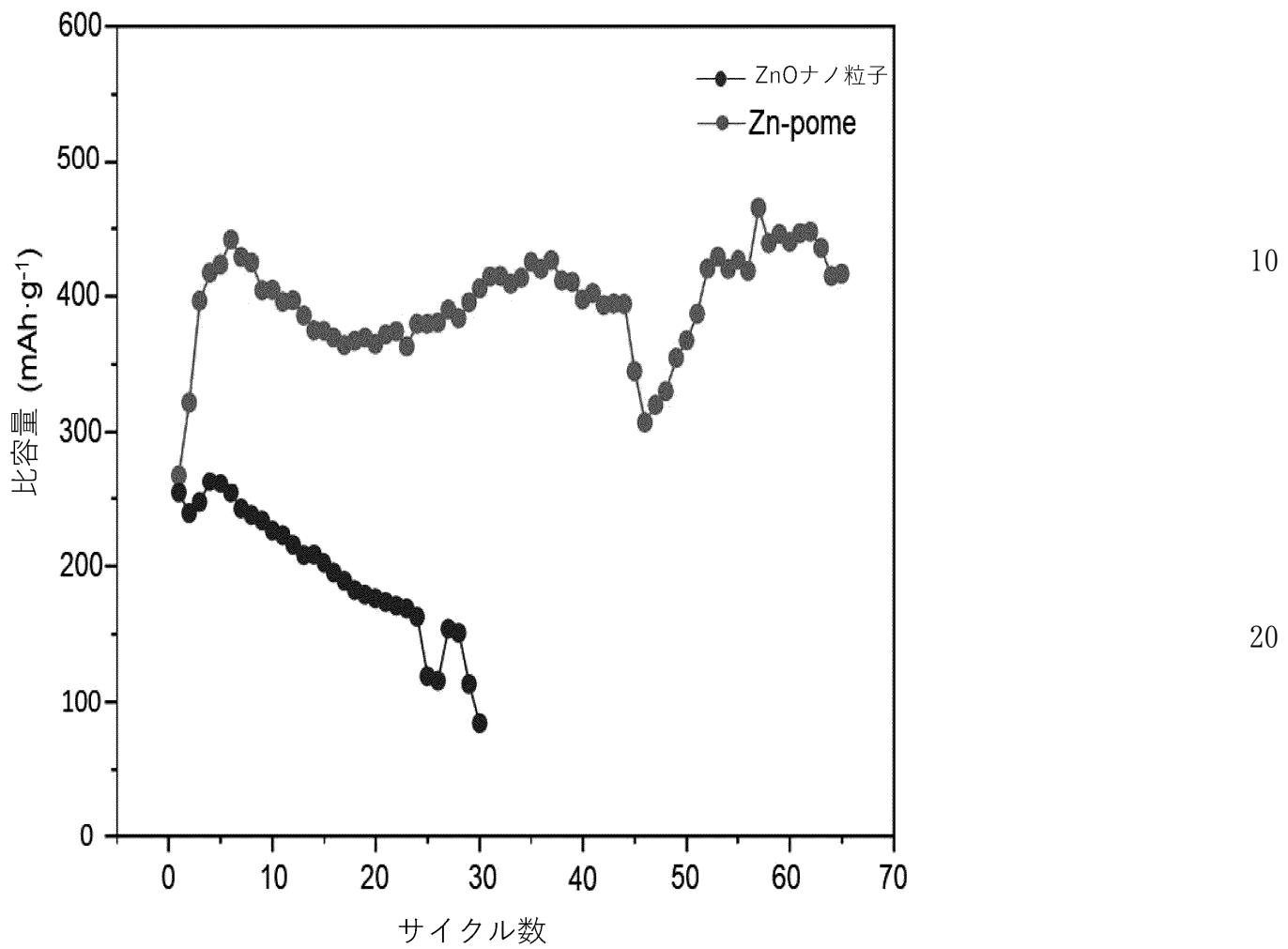


FIG. 111

【図 112】

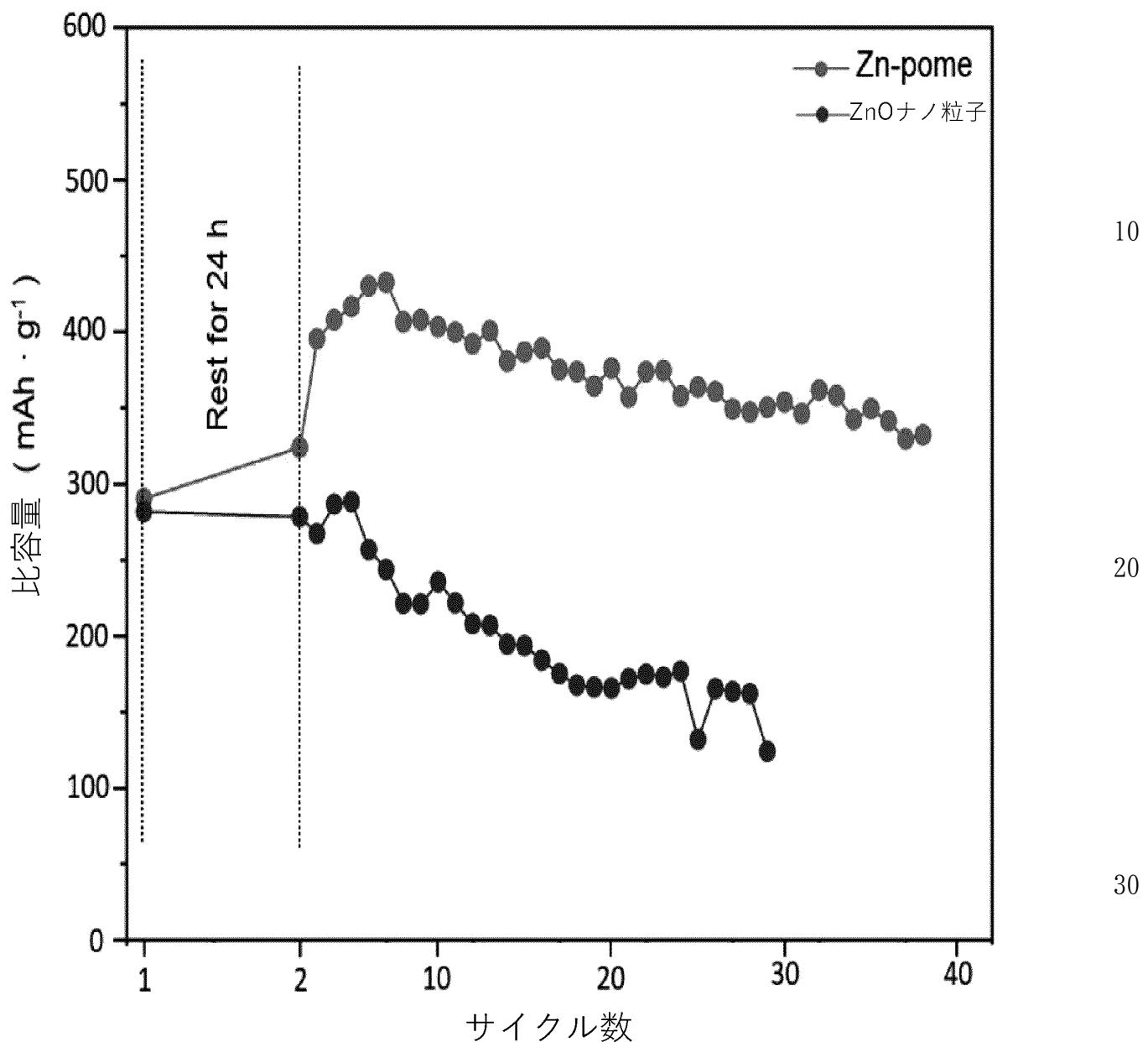


FIG. 112

【図 1 1 3 A】

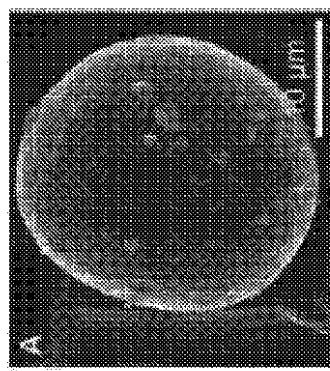


FIG. 113A

10

【図 1 1 3 B】

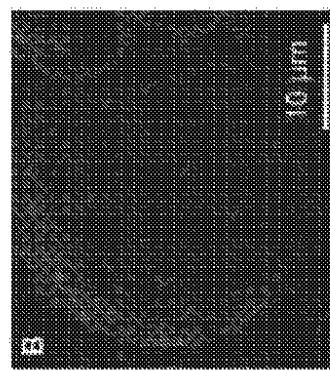


FIG. 113B

20

【図 1 1 3 C】

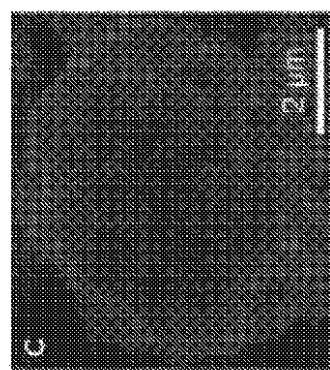


FIG. 113C

30

40

50

[図 1 1 3 D]

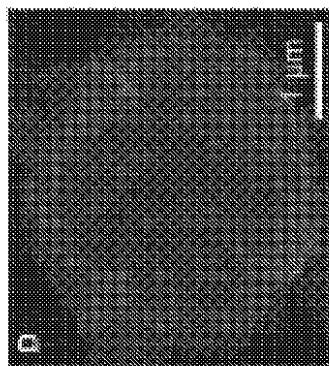


FIG. 113D

10

[図 1 1 3 E]

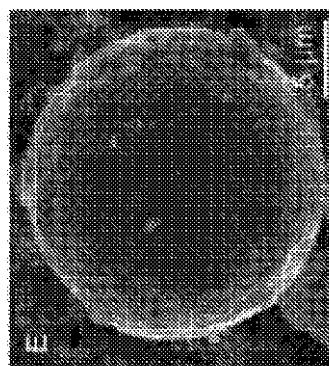


FIG. 113E

20

[図 1 1 3 F]

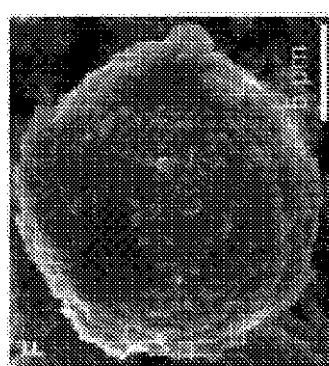


FIG. 113F

30

40

50

[図 1 1 3 G]

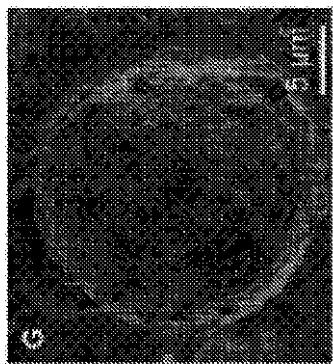


FIG. 113G

10

[図 1 1 3 H]

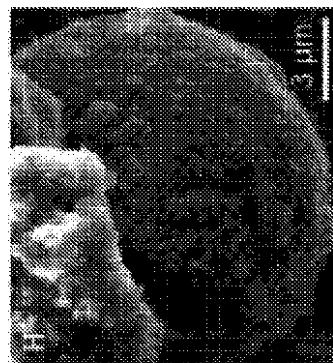


FIG. 113H

20

[図 1 1 3 I]

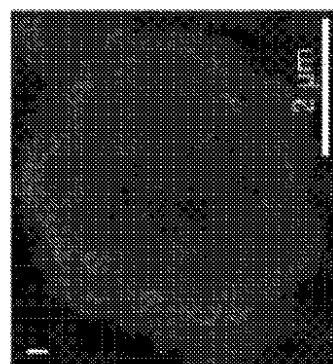


FIG. 113I

30

40

50

【図 1 1 3 J】

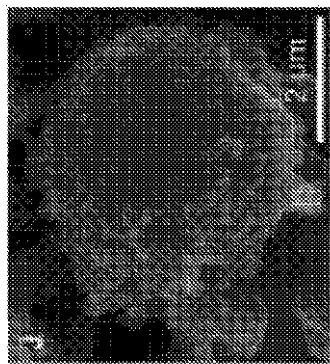


FIG. 113J

10

【図 1 1 3 K】

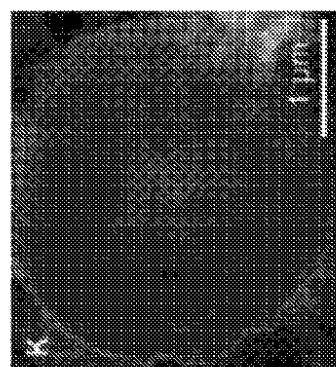


FIG. 113K

20

【図 1 1 3 L】

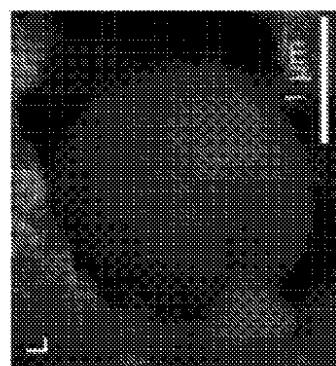


FIG. 113L

30

40

50

【図 1 1 4 A】

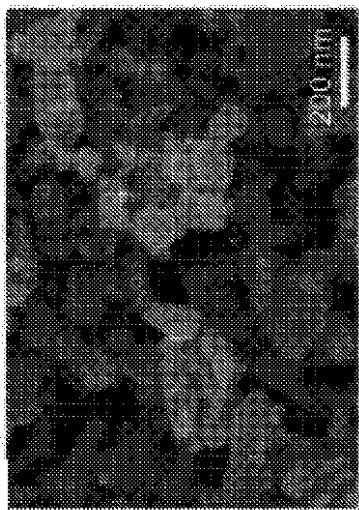


FIG. 114A

10

【図 1 1 4 B】

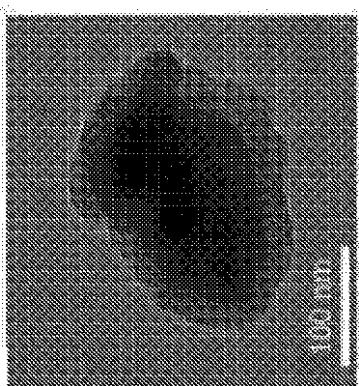


FIG. 114B

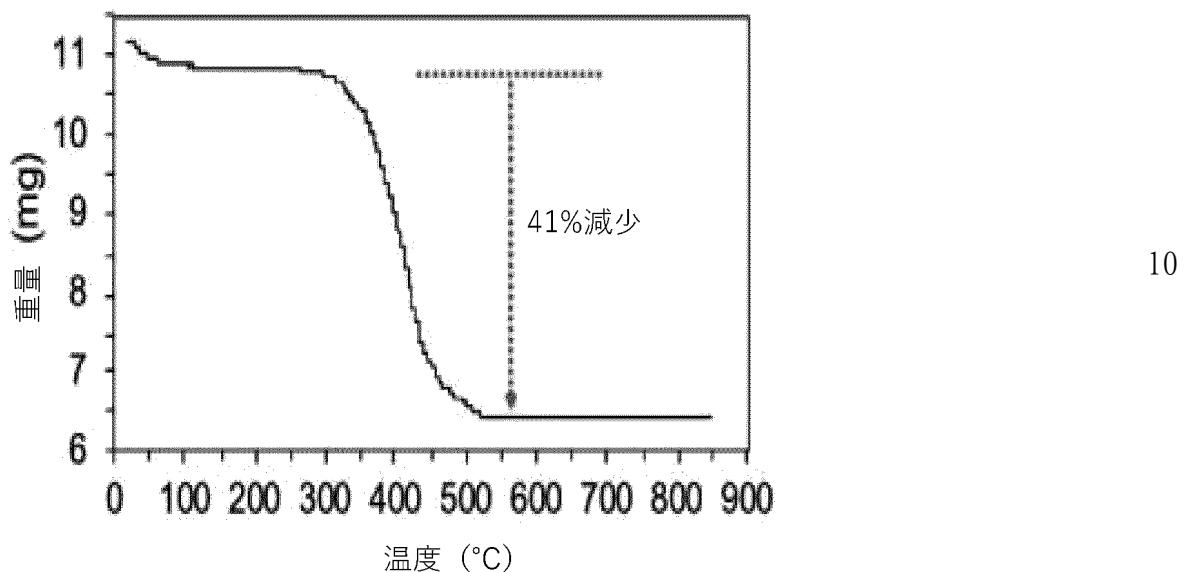
20

30

40

50

[図 1 1 4 C]

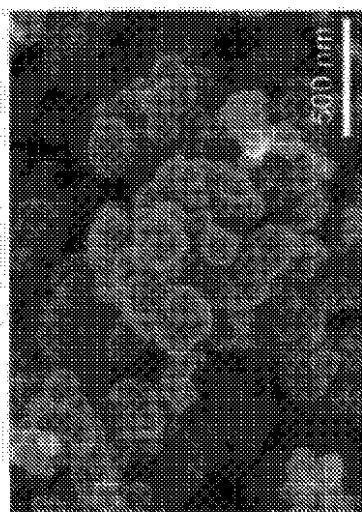


20

FIG. 114C

[図 1 1 4 D]

FIG. 114D



30

40

50

【図 1 1 4 E】

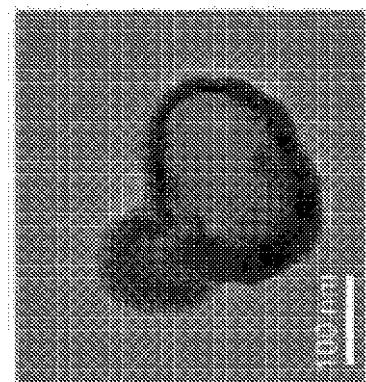


FIG. 114E

10

【図 1 1 4 F】

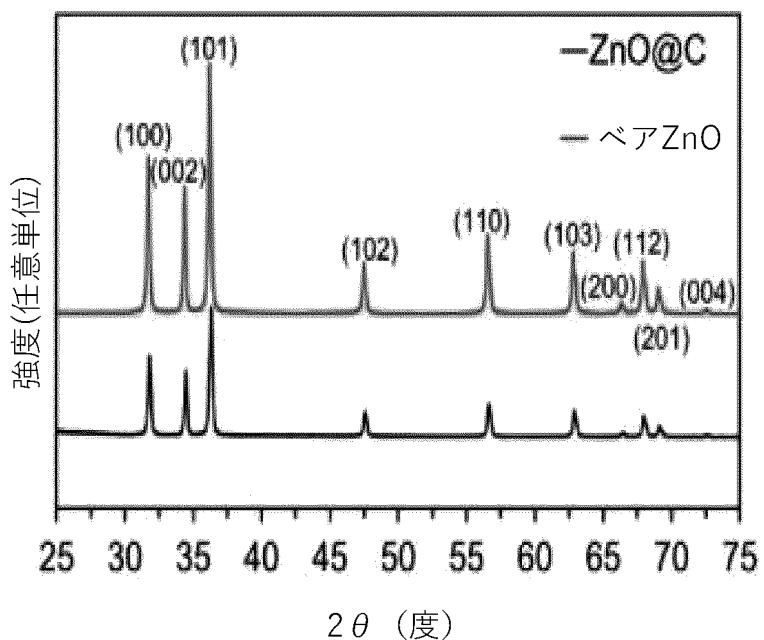


FIG. 114F

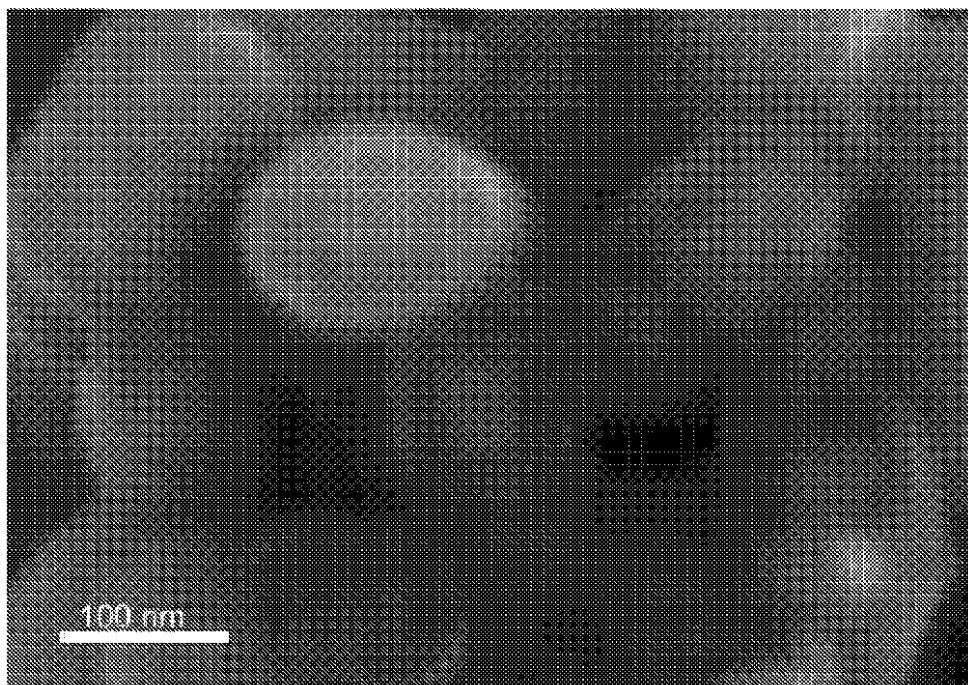
20

30

40

50

【図115】



10

20

FIG. 115

30

40

50

【図116】

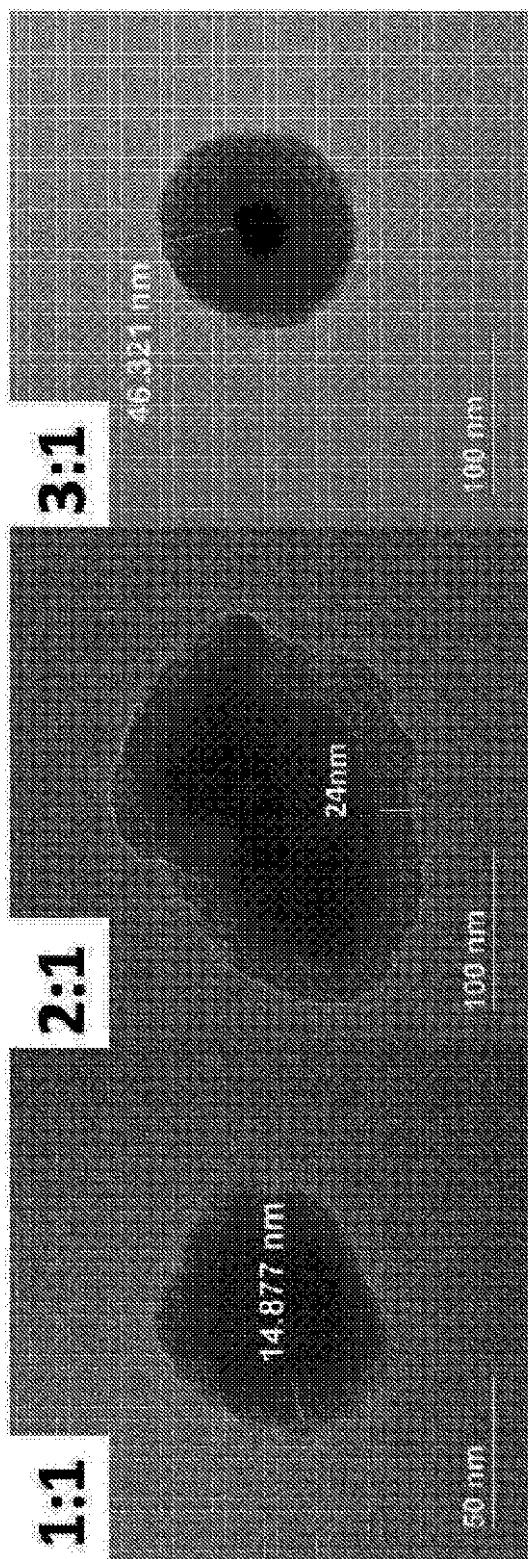


FIG. 116

10

20

30

40

50

【図 117】

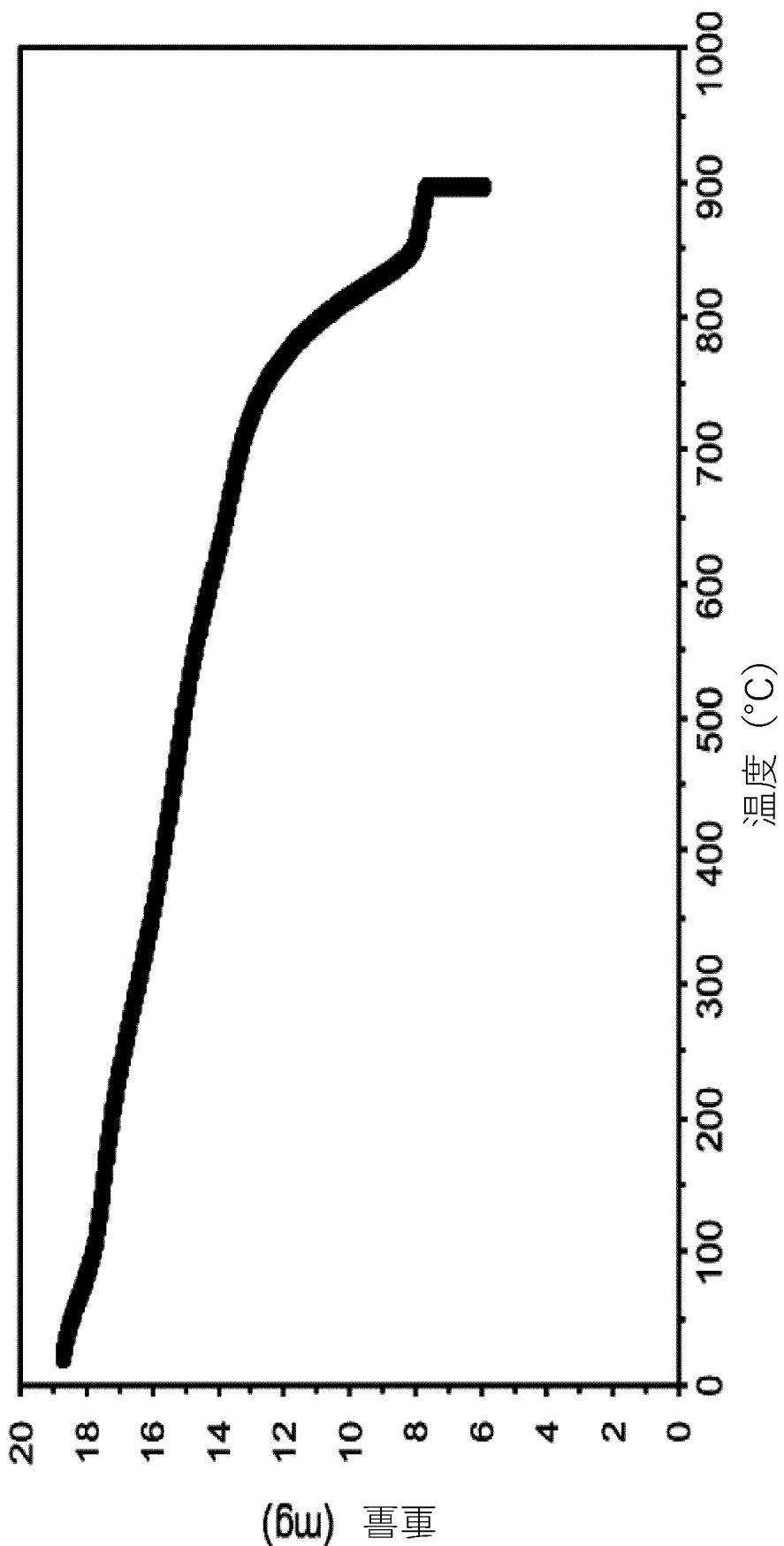
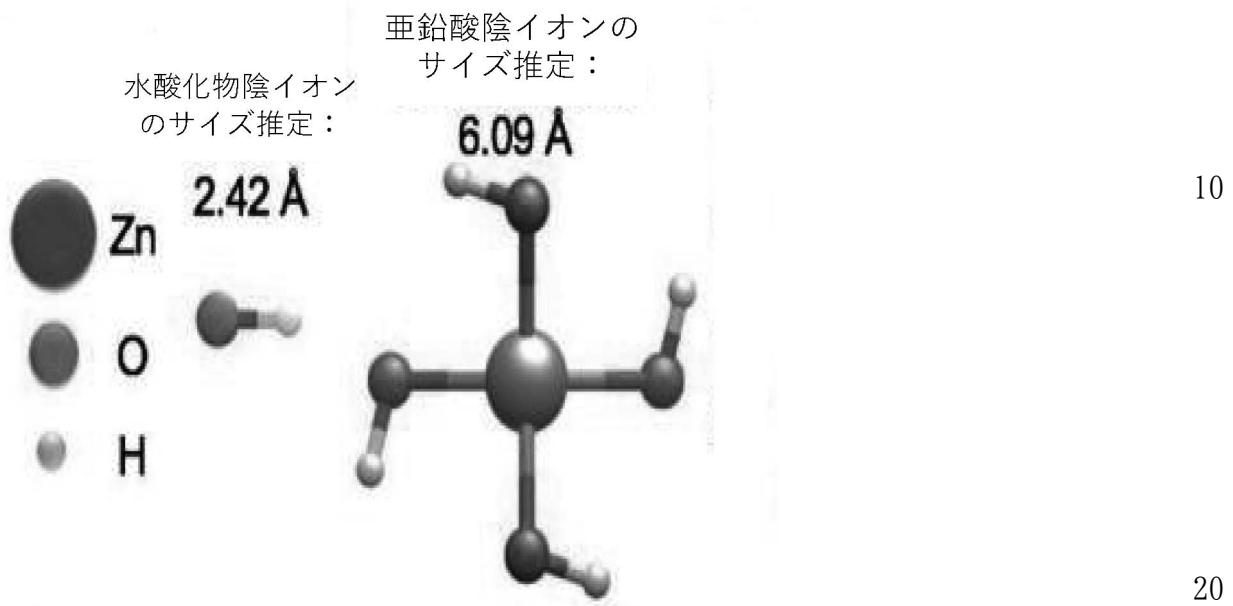


FIG. 117

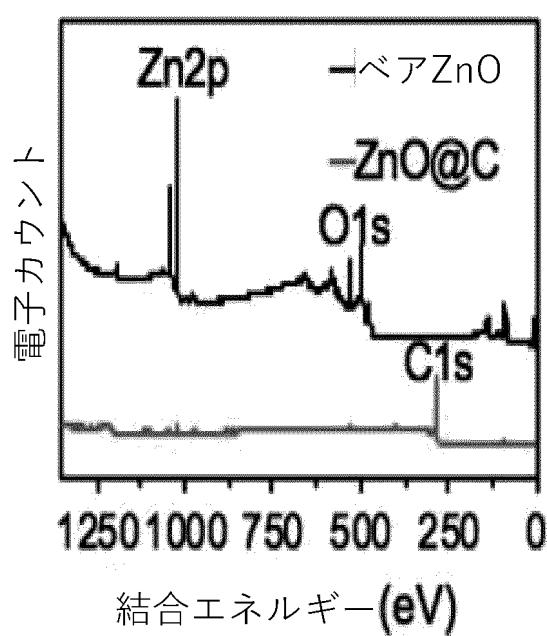
【図 118 A】

FIG. 118A



【図 118 B】

FIG. 118B



10

20

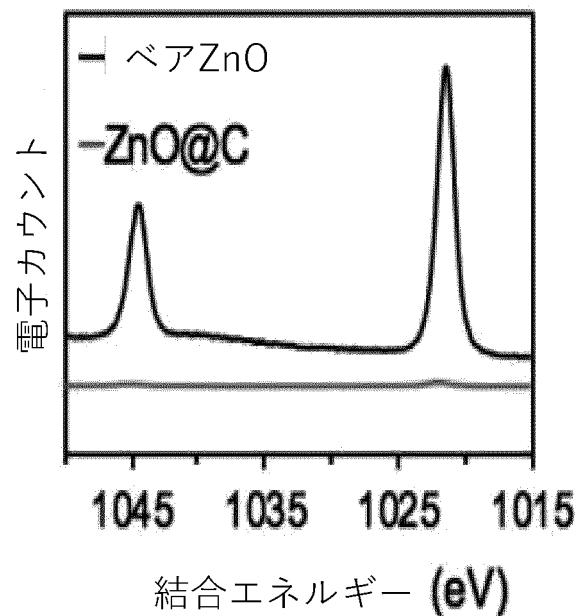
30

40

50

【図 118 C】

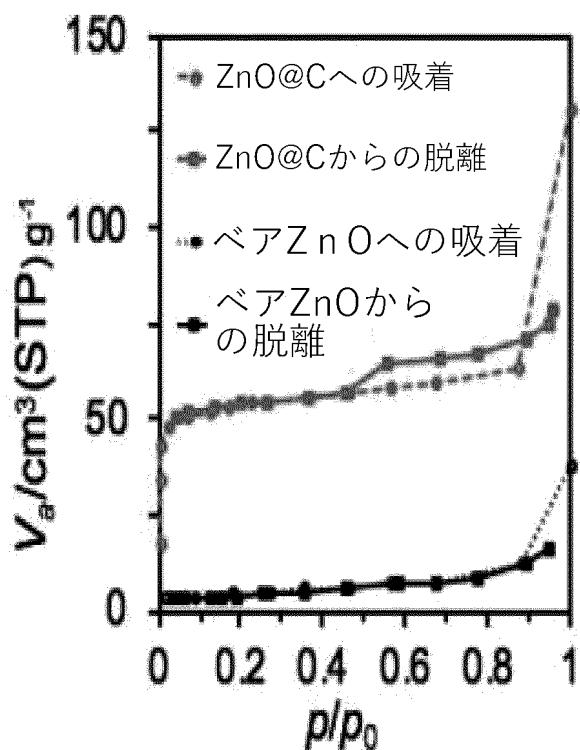
FIG. 118C



10

20

【図 118 D】



30

40

FIG. 118D

50

【図 118 E】

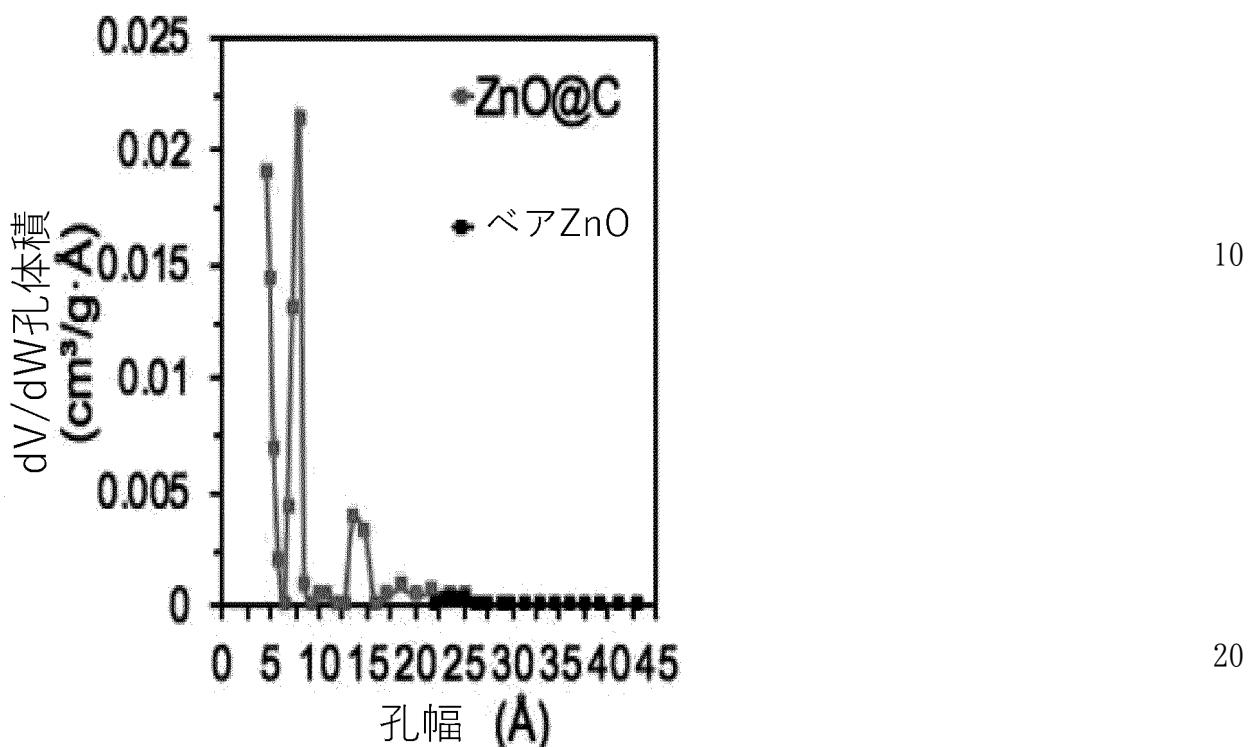


FIG. 118E

【図 118 F】

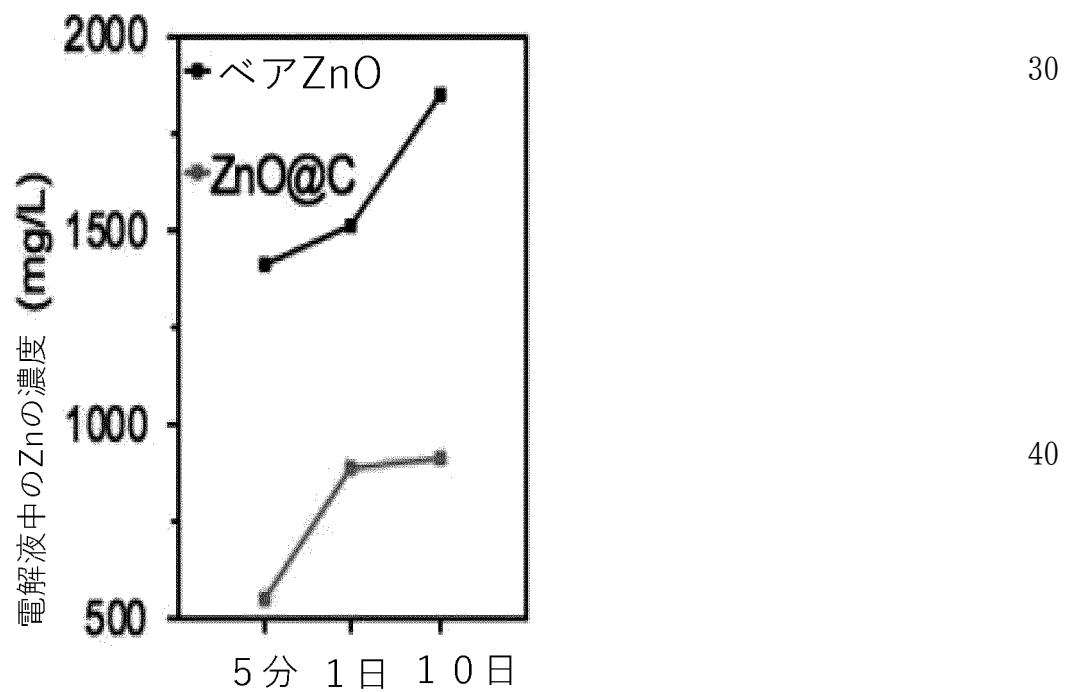


FIG. 118F

【図119】

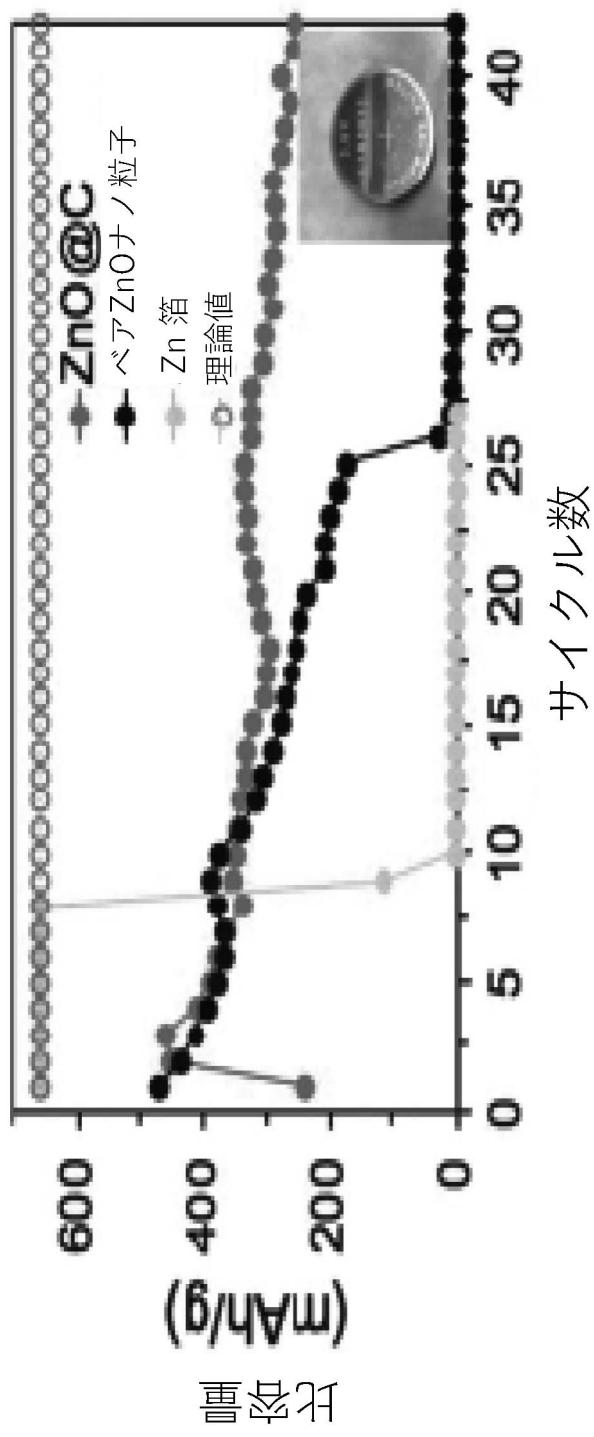


FIG. 119

【図120】

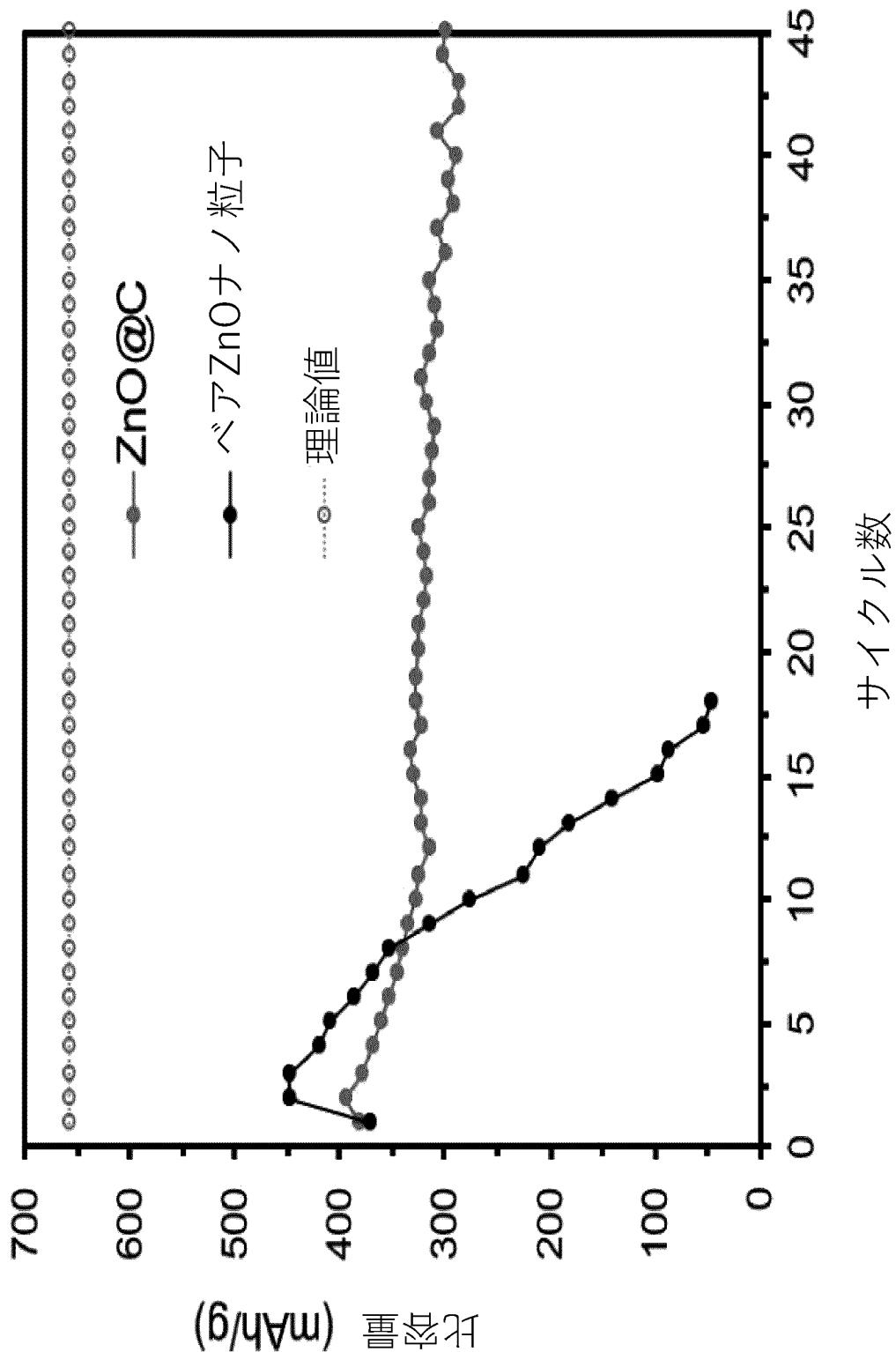


FIG. 120

【図 121】

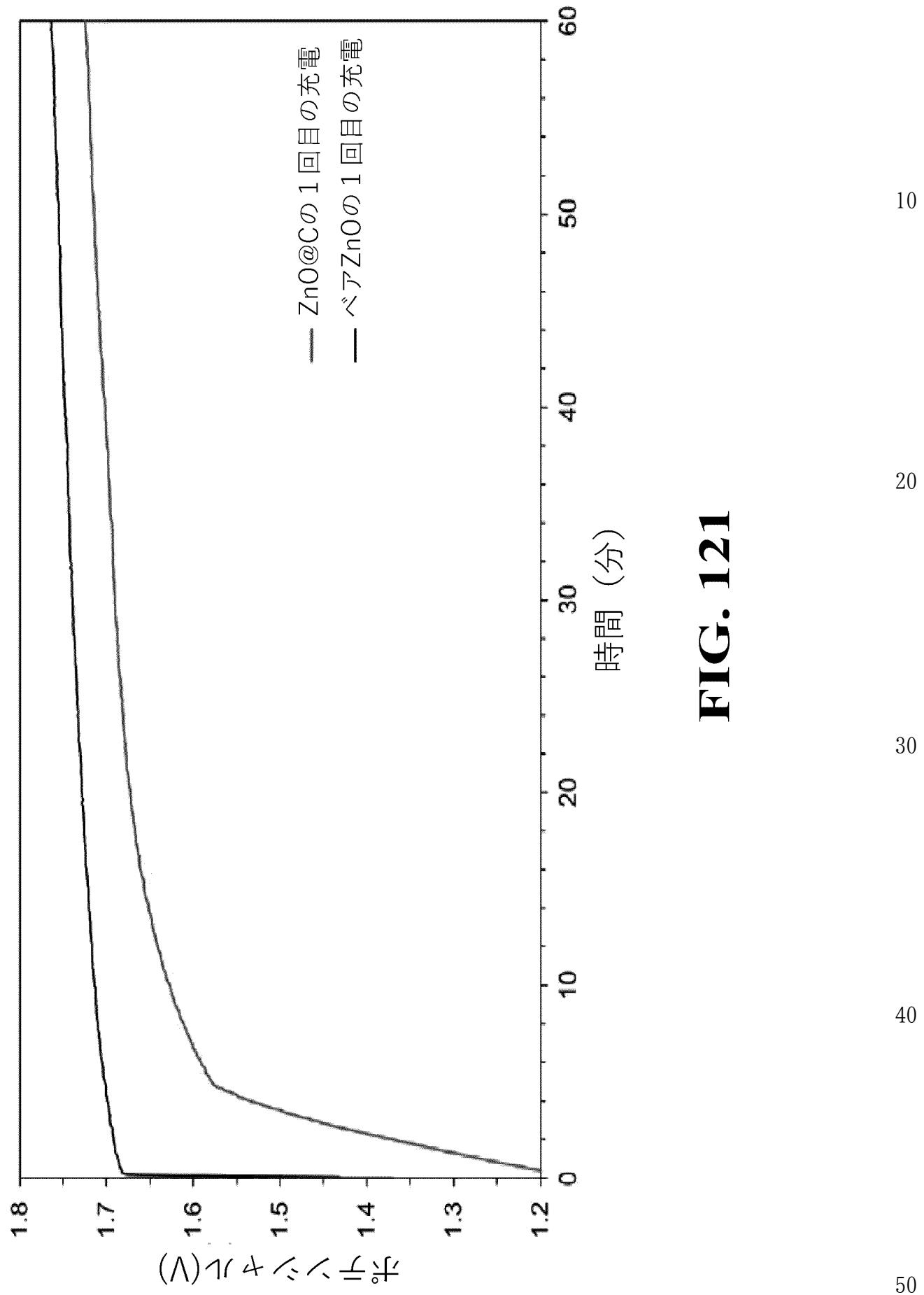


FIG. 121

【図122】

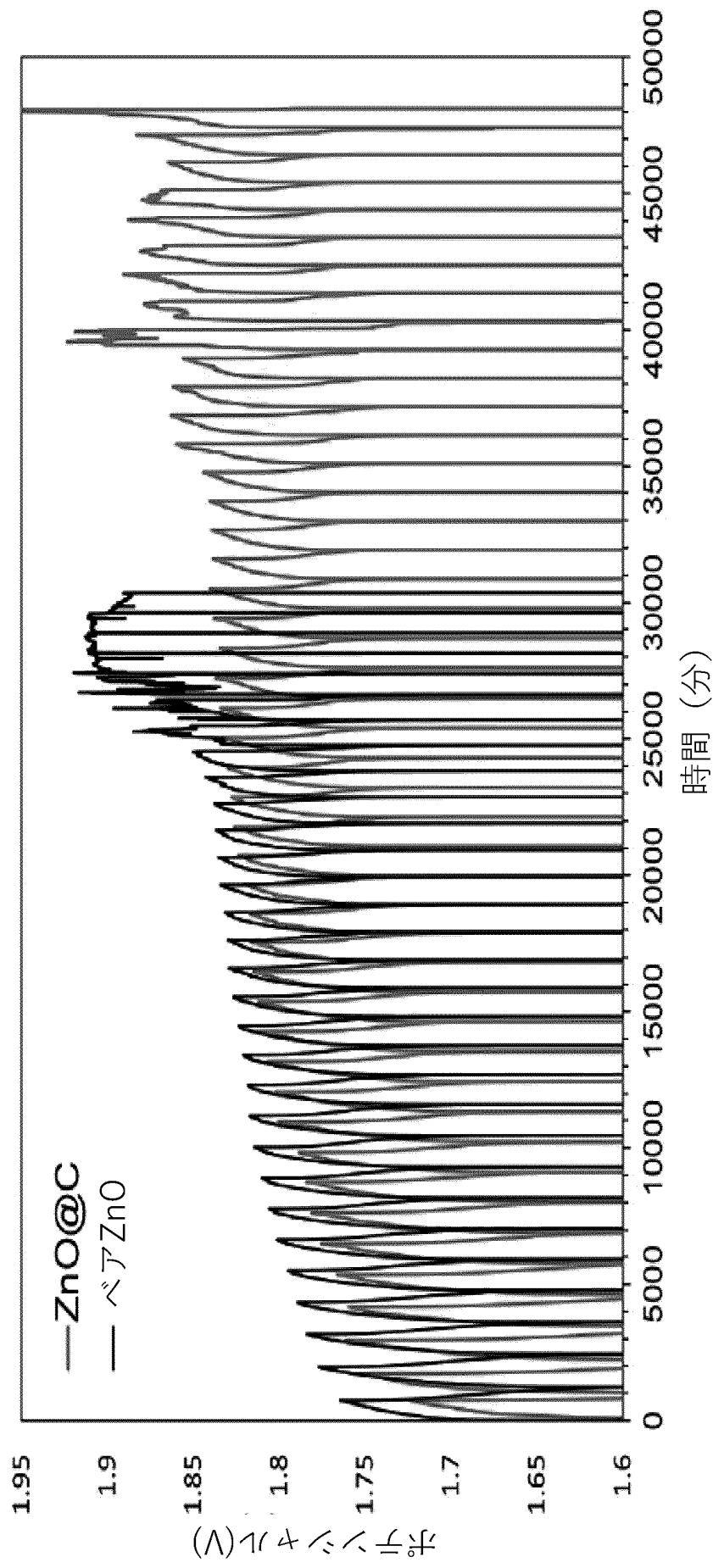


FIG. 122

【図123】

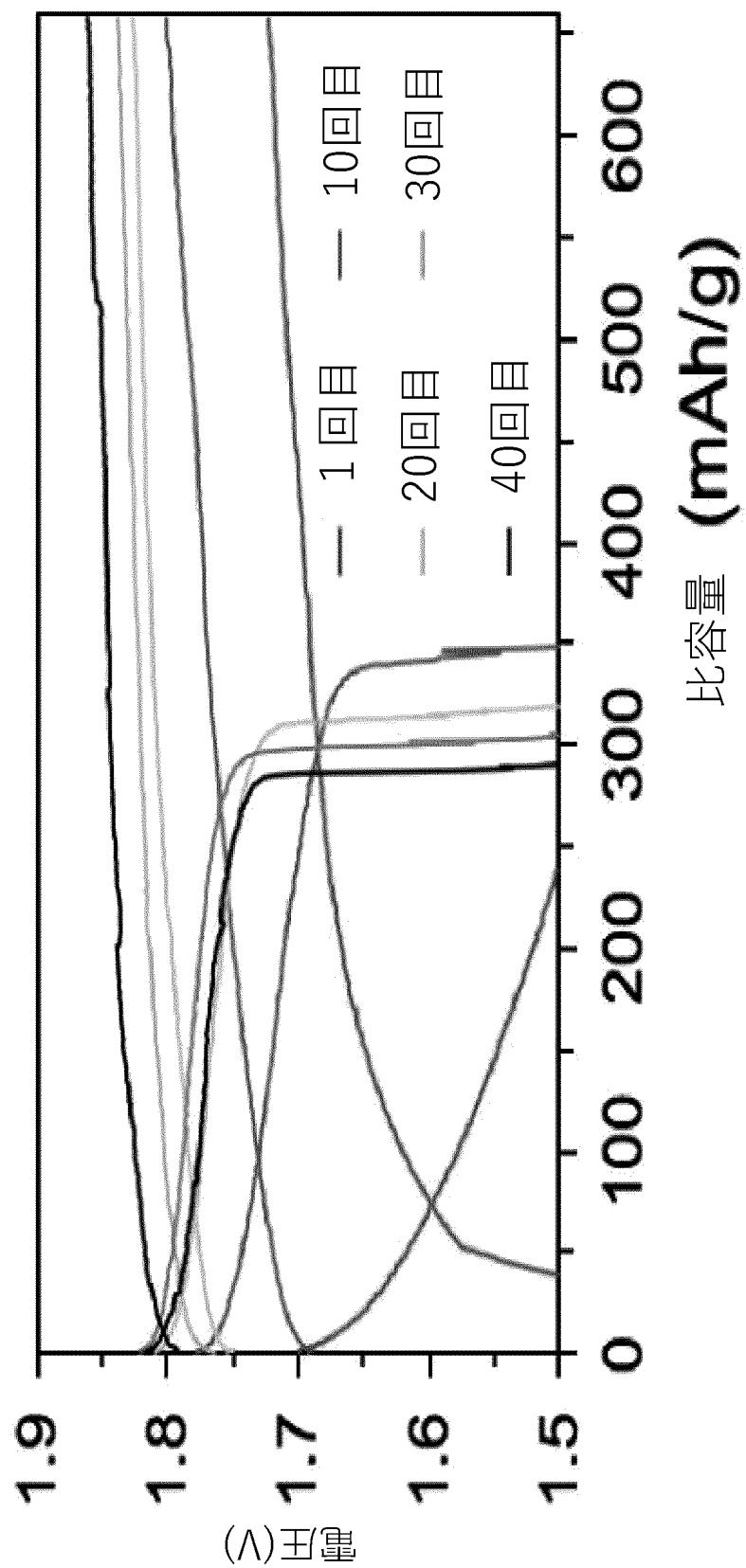
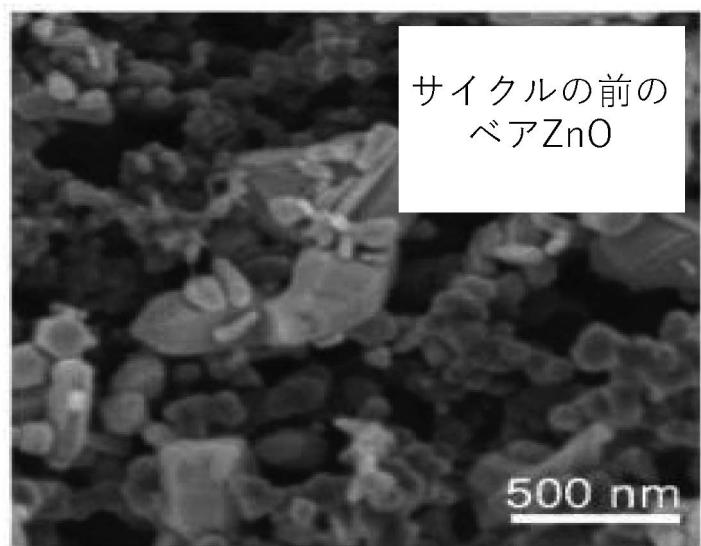


FIG. 123

【図 124 A】

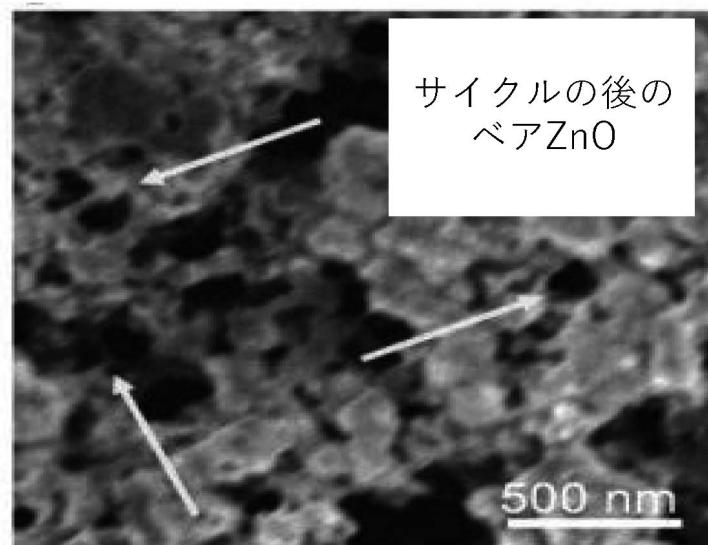


10

FIG. 124A

20

【図 124 B】



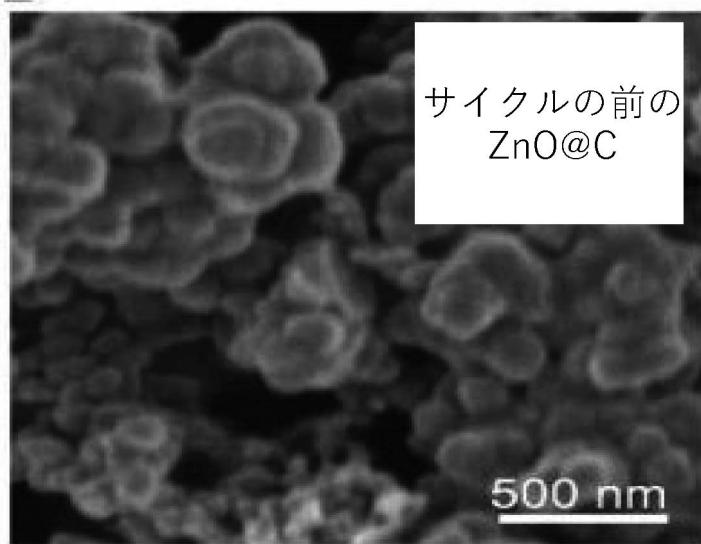
30

40

FIG. 124B

50

【図 124 C】

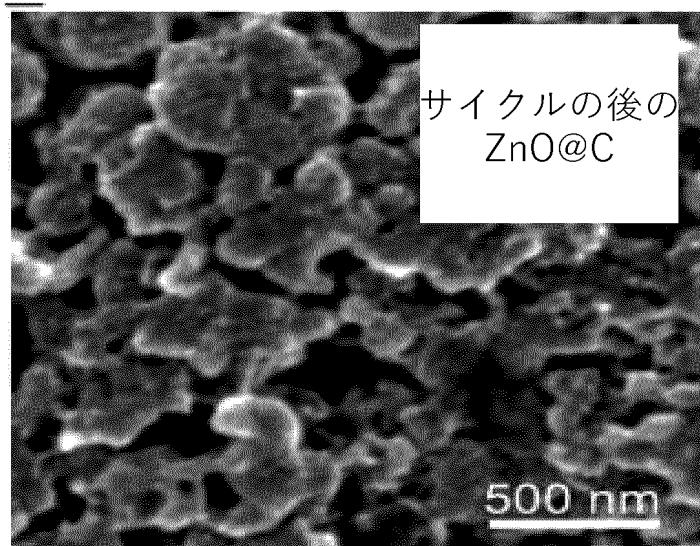


10

FIG. 124C

20

【図 124 D】



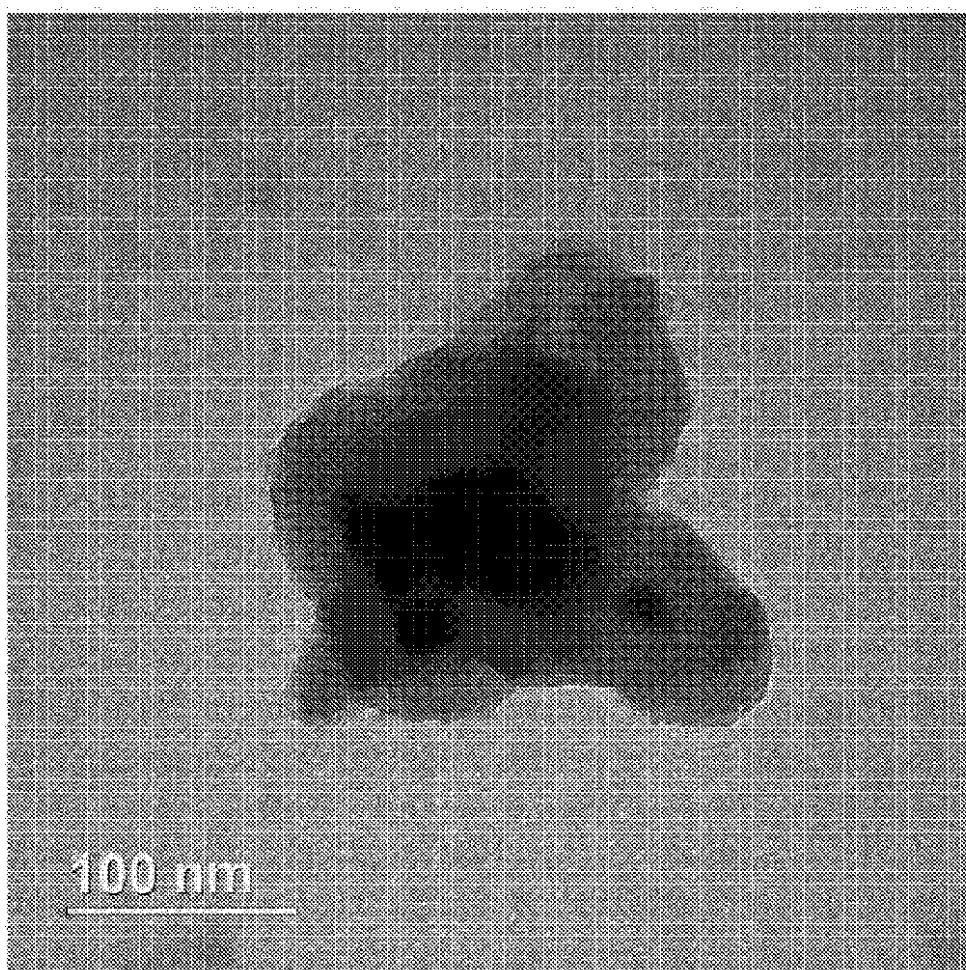
30

40

FIG. 124D

50

【図125】



10

20

30

FIG. 125

40

50

[図126]

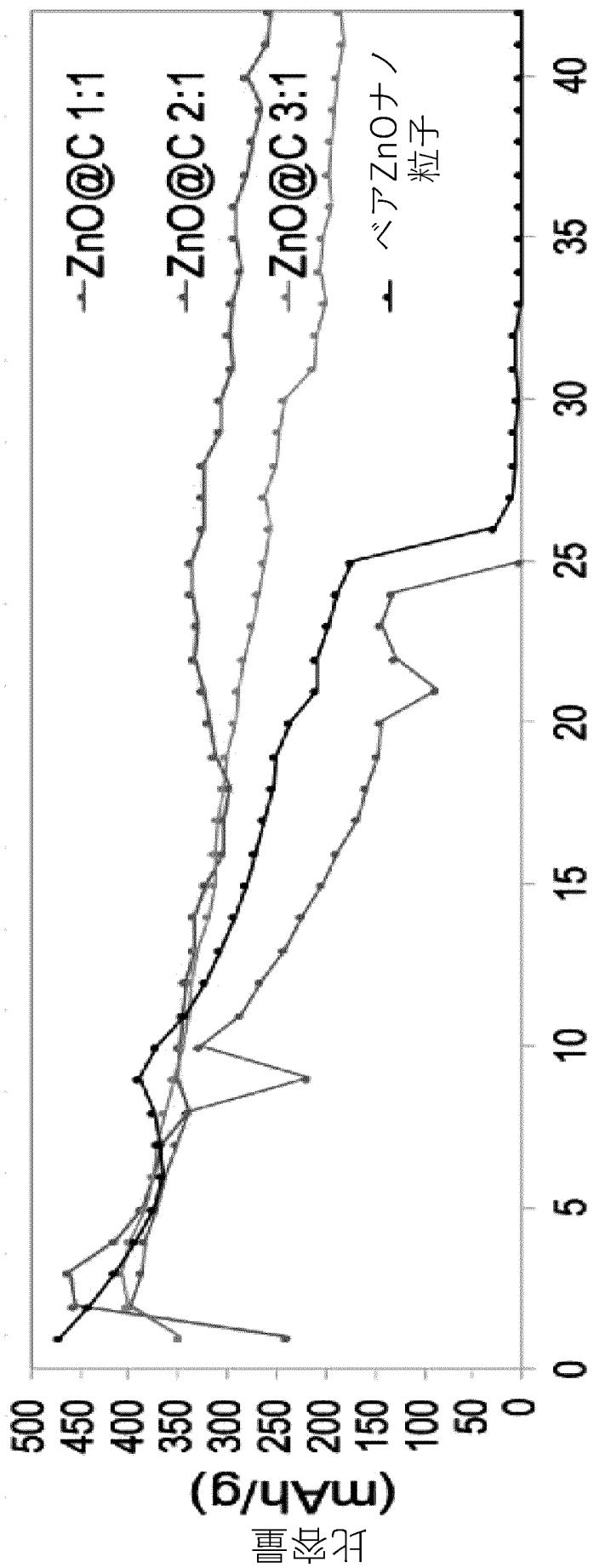
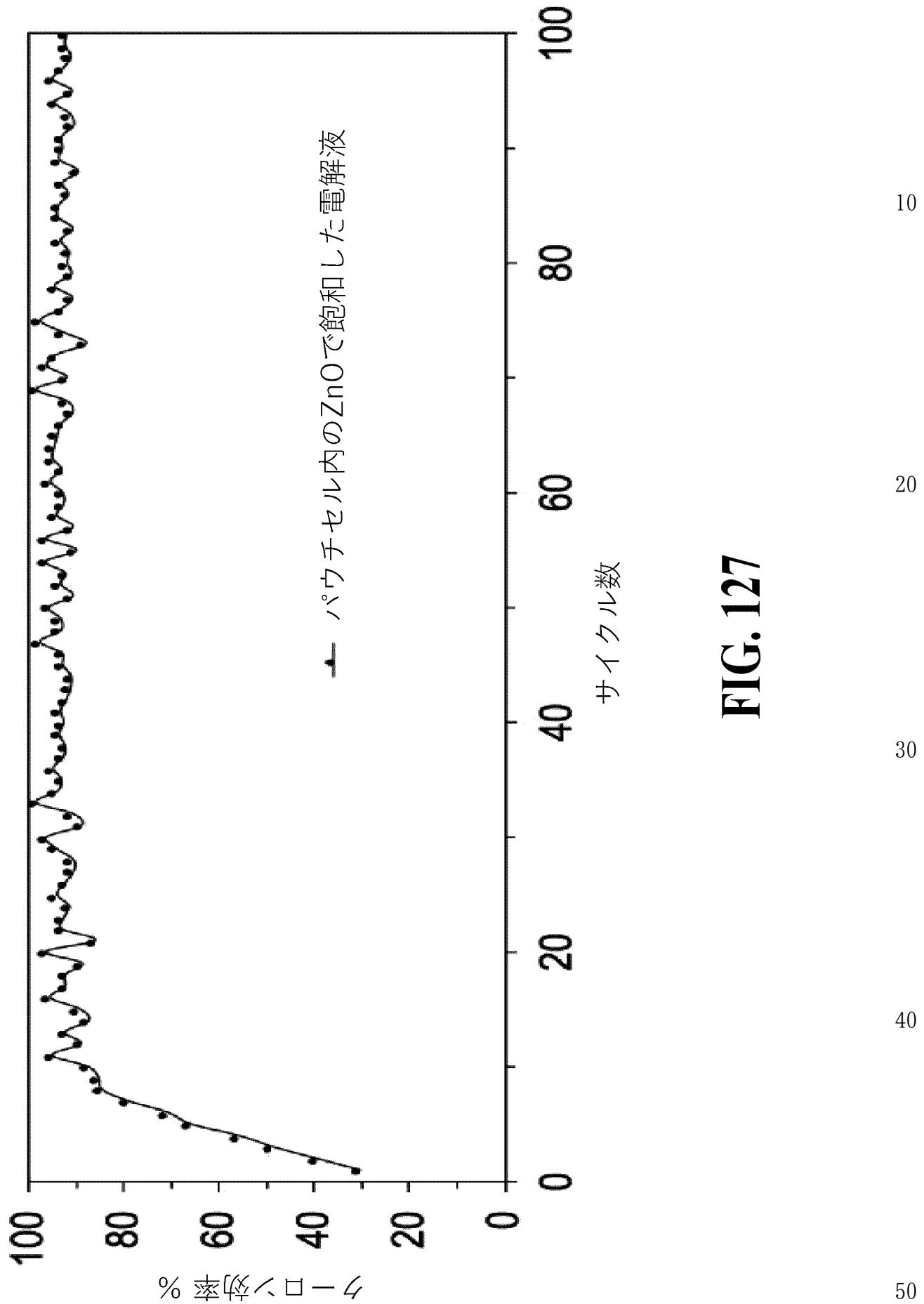


FIG. 126

【図127】



【図128】

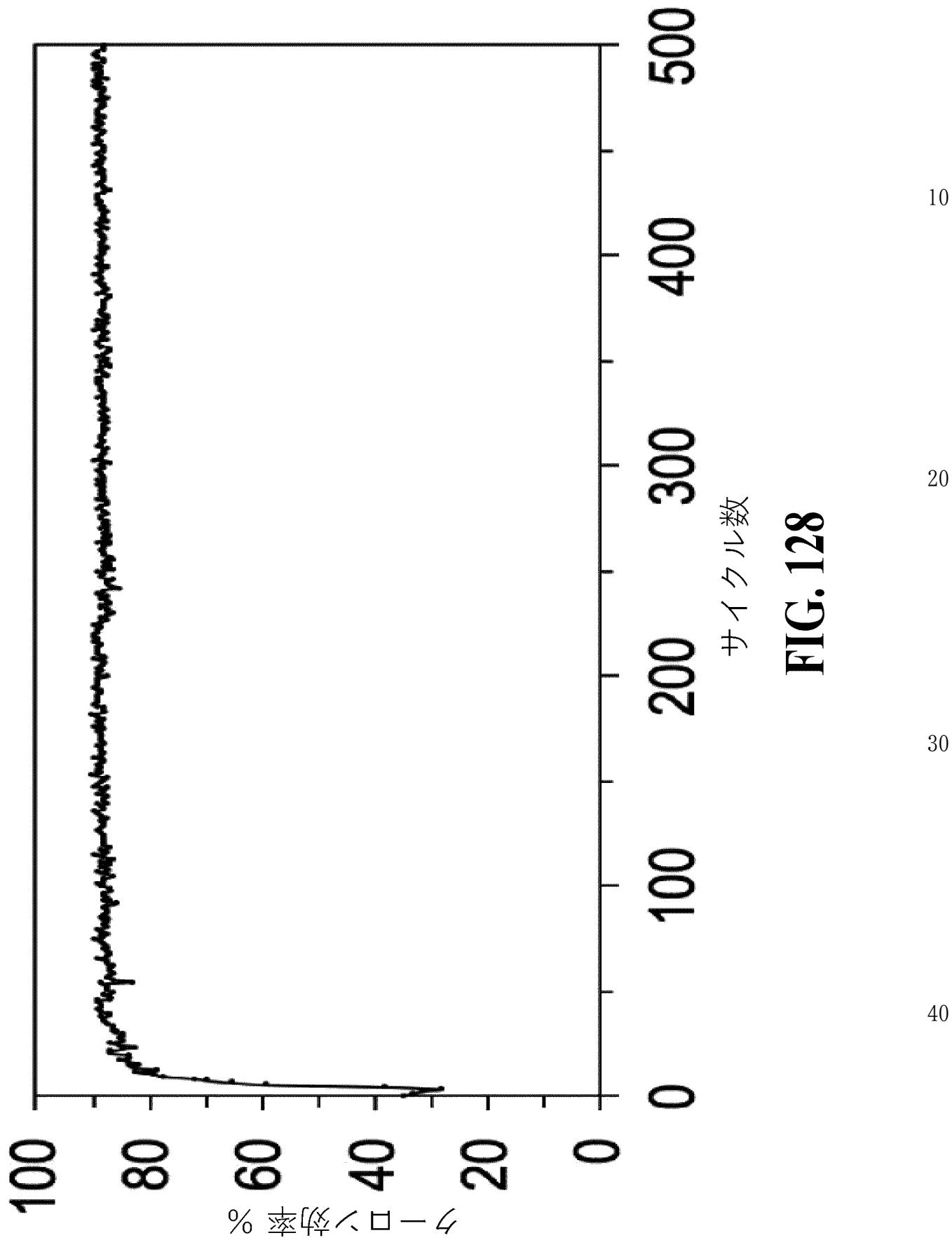


FIG. 128

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 20/49142

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

10

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
see supplemental box

20

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

30

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Claims 1-33

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 20/49142
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC - H01M 10/48; H01M 2/10; H01M 10/42 (2021.01) CPC - H01M 10/4257; H01M 10/488; H01M 50/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) See Search History document		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched See Search History document		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) See Search History document		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2014/287301 A1 (Sila Nanotechnologies) 25 September 2014 (25.09.2014) para [0011], para [0061], para [0066], para [0068], para [0096], para [0099]-[0102], para [0108], para [0112]-[0113]	1-5, 7-11 ----- 6, 12-33
Y	US 2010/133110 A1 (Nocera et al.) 3 June 2010 (03.06.2010) para [0060], para [0063], para [0072]	6, 12-17
Y	US 2017/210981 A1 (Konica Minolta, Inc.) 27 July 2017 (27.07.2017) para [0011], para [0028], Fig 1	18-33
A	US 2017/365853 A1 (Polyplus Battery Company) 21 December 2017 (21.12.2017) para [0091]	1
A	US 2011/027496 A1 (Doye et al.) 3 February 2011 (03.02.2011) para [0006], para [0034]	6, 12
A	US 9,499,699 B1 (Sandia Corporation) 22 November 2016 (22.11.2016) col 2, ln 45-46	6
A	US 2010/277740 A1 (Hulteen et al.) 4 November 2010 (04.11.2010) para [0002], para [0035]	6
A	US 2011/062452 A1 (Kyotani et al.) 17 March 2011 (17.03.2011) para [0004]	18
A	US 3,493,434 A (Goodkin) 3 February 1970 (03.02.1970) col 1, ln 11-16	18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
** "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention ** "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone ** "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art ** "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 March 2021		MAY 19 2021
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-8300		Authorized officer Lee Young Telephone No. PCT Helpdesk: 571-272-4300

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 20/49142

Bx. III (Lack of Unity)

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be searched, the appropriate additional search fees must be paid.

Group I: Claims 1-33 is directed toward an electrode comprising: anodic core elements comprising core material, the core material having a core material passivation interface size, a core material intrinsic dissolution rate, and a core material hydrogen evolution reaction (HER) rate; and a conformal shell coating on an outer surface of the anodic core elements forming core/shell structures; wherein the anodic core elements comprise a feature size smaller than the core material passivation interface size; wherein a dissolution rate of the core material from the core/shell structures is less than the core material intrinsic dissolution rate; and wherein the HER rate of the shell is less than the core material HER rate.

Group II: Claims 34-57 is directed toward a rechargeable battery system comprising: anodic core/shell structures comprising a ZnO core coated with a shell layer; an aqueous electrolyte; and a cathode.

The inventions listed as Groups I-II do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, they lack the same or corresponding special technical features for the following reasons:

Special Technical Features:

The invention of Group I includes the special technical feature of an electrode comprising: anodic core elements, the core material having a core material passivation interface size, a core material intrinsic dissolution rate; and a core material hydrogen evolution reaction (HER) rate; wherein the anodic core elements comprise a feature size smaller than the core material passivation interface size; wherein a dissolution rate of the core material from the core/shell structures is less than the core material intrinsic dissolution rate; and wherein the HER rate of the shell is less than the core material HER rate, not required by Group II.

The invention of Group II includes the special technical feature of a rechargeable battery system comprising: structures comprising a ZnO core; an aqueous electrolyte; and a cathode, not required by Group I.

Shared Technical Features:

The inventions of Groups I-II share the technical features of anodic core/shell structures comprising a core material coated with a shell layer.

However, these shared technical features do not represent a contribution over prior art, because the shared technical feature is being obvious over US 2014/287301 A1 to Sila Nanotechnologies (hereinafter "Sila"). Sila teaches an electrode comprising: anodic core elements (para [0011], A battery electrode composition is provided comprising anode and cathode electrodes and an electrolyte ionically coupling the anode and the cathode. At least one of the electrodes may comprise a plurality of active material particles provided to store and release ions during battery operation; and para [0113], active material in the form of nanoparticles can be dispersed in the suitable liquid; Nanoparticles are core elements; see instant claim 18, the anodic core elements are nanoparticles) wherein the structures comprise a core material coated with a shell layer (para [0011], the plurality of active material particles may comprise a conformal, metal -ion permeable coating; and para [0098], each of the example composite core-shell nanoparticles shown here is generally composed of a Li₂S core 1202 and a protective shell 1204 that is permeable to Li⁺ ions).

As the common features were known in the art at the time of the invention, they cannot be considered special technical features that would otherwise unify the groups.

Therefore, Groups I-II lack unity under PCT Rule 13 because they do not share a same or corresponding special technical feature.

10

20

30

40

50

 フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード（参考）
 H 0 1 M 10/30 (2006.01) H 0 1 M 10/30 Z

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, T J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R 0, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, G T, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 リュウ, ニアン
 アメリカ合衆国 ジョージア州 30318, アトランタ, エヌ, ダブリュー., ダルニー ストリート 926, ジョージア テック リサーチ コーポレイション内

(72) 発明者 ウ, ユトン
 アメリカ合衆国 ジョージア州 30318, アトランタ, エヌ, ダブリュー., ダルニー ストリート 926, ジョージア テック リサーチ コーポレイション内

(72) 発明者 ジャン, ヤミン
 アメリカ合衆国 ジョージア州 30318, アトランタ, エヌ, ダブリュー., ダルニー ストリート 926, ジョージア テック リサーチ コーポレイション内

F ターム(参考) 5H028 AA02 EE01 EE05 HH01 HH05 HH10
 5H050 AA07 AA08 BA11 CA03 CB02 CB13 DA09 EA01 EA08 HA01
 HA02 HA04 HA05 HA19