



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0018356

(43) 공개일자 2016년02월17일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/38 (2006.01) *B63B 13/00* (2006.01)
B63J 4/00 (2006.01) *C02F 1/467* (2006.01)
C02F 1/50 (2006.01) *C25B 1/26* (2006.01)
C25B 9/00 (2006.01) *H01M 10/02* (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 16/00* (2006.01)

(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
H01M 10/38 (2013.01)
B63B 13/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0103942

(22) 출원일자 2015년07월22일
심사청구일자 2015년07월22일

(30) 우선권주장
1020140102604 2014년08월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인
울산과학기술원 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자
김영식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박정선
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

정무영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인
유미특허법인

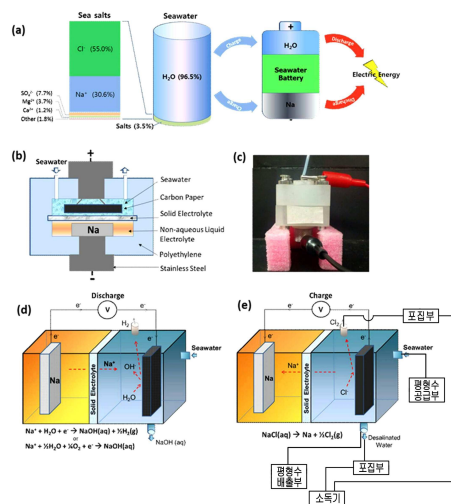
전체 청구항 수 : 총 28 항

- (54) 발명의 명칭 **염소 또는 염소계 활성물질을 생산하는 이차전지, 이를 이용한 선박 평형수 처리 장치 및 처리 방법**

(57) 요약

이차 전지 및 이차 전지 시스템에 관한 것으로, 나트륨 함유 용액 및 상기 나트륨 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질; 및 상기 양극부에 연결되어 충전시 양극부에서 발생하는 염소를 외부로 인출하는 염소배출부;를 포함하는 염소 생산 이차 전지를 제공한다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
B63J 4/002 (2013.01)
C02F 1/4674 (2013.01)
C02F 1/50 (2013.01)
C25B 1/26 (2013.01)
C25B 9/00 (2013.01)
H01M 10/02 (2013.01)
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 16/00 (2013.01)
-

특허청구의 범위

청구항 1

나트륨 함유 용액 및 상기 나트륨 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부;

액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 및

상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질;을 포함하고,

충전시 양극부에서 염소 및/또는 염소계 활성물질을 생산하는 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극부에 연결되어 충전시 양극부에서 발생하는 염소 및/또는 염소계 활성물질을 외부로 인출하는 배출부를 더 포함하고,

상기 배출부는 나트륨 함유 용액이 수용된 양극부 상단에 설치되어 전지 충전시 또는 충전 완료 후 선택적으로 개폐되어 염소를 배출하는 인출관 및/또는 양극부 하부에 설치되어 전지 충전시 또는 충전 완료 후 선택적으로 개폐되어 염소계 활성물질을 배출하는 배출관을 포함하는 이차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극부의 일측에 나트륨 함유 용액의 유입부 및 나트륨 함유 용액의 유출부가 구비된 이차 전지.

청구항 4

제1항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 나트륨염을 포함하는 것인 이차 전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합이고,

상기 나트륨염은 NaClO_4 , NaPF_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaTFSI , Na Bet i ($\text{NaN}[\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5]_2$), 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질, 도전제, 및/또는 바인더를 포함하고, 상기 음극 활물질은 탄소계 재료, 나트륨 alloy 물질, 나트륨 인터칼레이션, 전위가 4.07 V vs Na/Na^+ 보다 작은 전극물질, 및/또는 이들의 조합인 복합물질을 포함하는 것인 이차 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전위가 4.07 V vs Na/Na^+ 보다 작은 전극물질은 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, NaFePO_4 , BPOE, NMHFC, $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, $\text{Na}_{1.5}\text{VPO}_{4.8}\text{F}_{0.7}$ 또는 이들의 조합인 이차 전지.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 탄소계 재료는 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본, 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 나트륨 alloy 물질은 Si, Sn, Bi, SiO₂, Sb₂O₄, Si/C, Sn/C, Sb/C 복합체(composite), SnSb/C 복합체(composite), 비정질(amorphous) P/C 복합체(composite), 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 10

제6항에 있어서,

상기 나트륨 인터칼레이션 물질은 Li₄Ti₅O₁₂, NaCo₂O₄, Na₂Ti₃O₇, Fe₃O₄, TiO₂, TiS₂, VS₂, Sb₂O₄, Sb/C 복합체(composite), SnSb/C 복합체(composite), 비정질(amorphous) P/C 복합체(composite), 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 11

제6항에 있어서,

상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 또는 탄소섬유인 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 또는 은인 금속 분말; 금속 섬유; 도전성 폴리머; 산화루테튬, 산화이리듐인 금속산화물; 또는 이들의 혼합물인 것인 이차 전지.

청구항 12

제6항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론, 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 고체 전해질은, β -알루미나(β -Al₂O₃), 비정질 이온 전도도 물질 (phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 나시콘(Na superionic conductor, NASICON), 나트륨황화물계 고체전해질, 나트륨산화물계 고체전해질, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 이차 전지.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극 집전체는 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 천, 탄소 펠트, 금속박막, 금속산화물, DSA(불용성)전극, 또는 이들의 조합인 것인 이차 전지.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

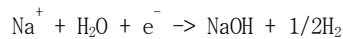
상기 양극 집전체의 기공도는 1 μ m 내지 250 μ m 인 염소 생산 이차 전지.

청구항 16

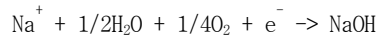
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이차 전지는 방전 시 하기 반응식 1 및/또는 2가 양극부에서 일어나는 것인 이차 전지.

[반응식 1]



[반응식 2]

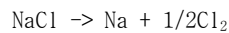


청구항 17

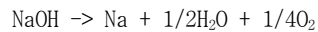
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이차 전지는 충전 시 하기 반응식 3 및/또는 4가 양극부에서 일어나는 것인 이차 전지.

[반응식 3]



[반응식 4]

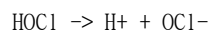
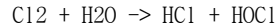


청구항 18

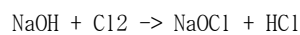
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이차 전지는 충전 시 하기 반응식 5 및/또는 6이 양극부에서 일어나는 것인 이차 전지.

[반응식 5]



[반응식 6]



청구항 19

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 나트륨 함유 용액은 해수인 것인 이차 전지.

청구항 20

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 이차전지,

상기 이차전지의 양극부에 연결되어 충전시 양극부로 선박 평형수를 공급하는 평형수공급부, 및

이차전지의 양극부에서 처리된 선박 평형수를 이차전지에서 외부로 배출하는 평형수배출부

를 포함하여, 상기 이차전지를 통해 선박 평형수를 살균 처리하는 구조의 선박 평형수 처리 장치.

청구항 21

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 이차전지,

상기 이차전지의 양극부에 연결되어 양극부의 배출부로부터 배출되는 염소 또는 염소계 활성물질을 포집하는 포집부, 및

상기 포집부에 연결되어 포집부로부터 염소 또는 염소계 활성물질을 선택적으로 공급받아 선박 평형수를 소독하는 소독기

를 포함하는 선박 평형수 처리 장치.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 염소계 활성물질은 차아염소산(HOCl) 또는 차아염소산나트륨(NaOCl)인 선박 평형수 처리 장치.

청구항 23

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 이차전지 양극부로 선박 평형수를 공급하는 단계,

상기 이차전지를 충전시 생성된 염소계 활성물질로 양극부에 수용된 선박 평형수를 살균 처리하는 단계, 및

살균 처리된 선박 평형수를 이차전지 양극부에서 배출하는 단계

를 포함하는 선박 평형수 처리 방법.

청구항 24

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항의 이차전지 양극부에서 배출되는 염소 또는 염소계 활성물질을 포집하고, 포집된 염소 또는 염소계 활성물질을 이용하여 선박 평형수를 소독하는 단계를 포함하는 선박 평형수 처리 방법.

청구항 25

제23항 또는 제24항에 있어서,

상기 이차 전지의 양극부에 첨가제를 투입하여 염소계 활성물질 생성을 조절하는 단계를 더 포함하는 선박 평형수 처리 방법.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 염소계 활성물질은 차아염소산(HOCl) 또는 차아염소산나트륨(NaOCl)인 선박 평형수 처리 방법.

청구항 27

제25항에 있어서,

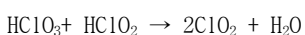
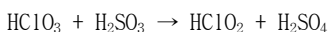
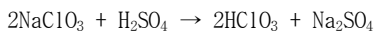
상기 첨가제는 황산(H₂SO₄) 및/또는 아염소산염(2NaClO₃)인 선박 평형수 처리 방법.

청구항 28

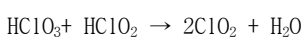
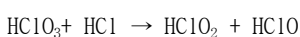
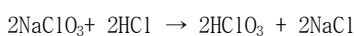
제27항에 있어서,

상기 활성물질 생성 조절 단계에서 이차전지 충전시 하기 반응식 7 및/또는 8이 양극부에서 일어나는 선박 평형수 처리 방법.

[반응식 7]



[반응식 8]



명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 충방전이 가능한 이차 전지에 관한 것이다. 보다 상세하게 본 발명은 충방전 과정에서 염소 또는 염소계 활성물질을 생산할 수 있도록 된 이차 전지와 이를 이용한 선박 평형수 처리장치 및 처리 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 일반적으로 이차 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써, 화학 에너지와 전기 에너지 간의 전환을 통해 충전과 방전이 가능한 전지를 의미한다. 이러한 이차 전지는 차량이나 선박 등 대용량의 전력 저장이 요구되는 곳에 주로 사용된다. 이차 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.

[0003] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

[0004] 다만, 리튬은 지구상에 한정된 양만이 존재하며 일반적으로 광물, 염호 등으로부터 어려운 공정을 통해 수득되고 있다. 이에 전지의 제조를 위해 고비용과 고에너지가 사용되는 문제가 있어, 리튬을 대체할 수 있는 차세대 이차 전지가 필요한 실정이다.

[0005] 이차 전지가 사용되는 선박은, 이차 전지와 별도로 선박 평형수(ballast water)의 처리를 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 선박 평형수는 배의 무게중심을 유지하기 위해 배 밑바닥이나 좌우에 설치된 탱크에 채우는 바닷물이다. 선박 평형수는 예를 들어, 정박지에서 선박 내에 채워진 후 다음 목적지로 이동하여 선박에서 배출된다. 이 과정에서 선박 평형수에 포함된 유해 생물이 이동 배출되어 해당 지역의 토착 생태계를 교란 파괴하는 문제가 발생된다.

[0006] 종래의 경우, 상기한 이차 전지와 이차전지가 탑재된 선박의 선박 평형수 처리는 각각 별도로 연구되어 개별적으로 설치되어 사용되고 있어, 이들을 하나로 통합시켜 운영하기 위한 기술의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 리튬 대신 해수를 이용하며, 해수로부터 염소 또는 염소계 활성물질을 생산할 수 있도록 된 염소 또는 염소계 활성물질 생산 이차전지와 이를 이용한 선박 평형수 처리 장치 및 처리 방법을 제공한다.

[0008] 또한, 이차전지로부터 생산된 염소 또는 염소계 활성물질을 이용하여 선박 평형수를 처리할 수 있도록 된 염소 또는 염소계 활성물질 생산 이차전지와 이를 이용한 선박 평형수 처리 장치 및 처리 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에서 이차 전지는, 나트륨 함유 용액 및 상기 나트륨 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질;을 포함하고, 충전시 상기 양극부에서 염소 및/또는 염소계 활성물질을 생산하는 구조일 수 있다.

[0010] 상기 양극부에 연결되어 충전시 양극부에서 발생하는 염소 및/또는 염소계 활성물질을 외부로 인출하는 배출부를 더 포함할 수 있다.

[0011] 상기 배출부는 나트륨 함유 용액이 수용된 양극부 상단에 설치되어 전지 충전시 또는 충전 완료 후 선택적으로 개폐되어 염소를 배출하는 인출관을 포함할 수 있다.

[0012] 상기 배출부는 나트륨 함유 용액이 수용된 양극부 하부에 설치되어 전지 충전시 또는 충전 완료 후 선택적으로 개폐되어 염소계 활성물질을 배출하는 배출관을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 양극부는 일 측면에 나트륨 함유 용액의 유입부 및 나트륨 함유 용액의 유출부가 위치할 수 있다.

- [0014] 상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 나트륨염을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 비수성 유기 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 비양성자성 용매, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0016] 상기 나트륨염은 NaClO_4 , NaPF_4 , NaPF_6 , NaAsF_6 , NaTFSI , Na Bet i ($\text{NaN}[\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5]_2$) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0017] 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질, 도전재, 및/또는 바인더를 포함하고, 상기 음극 활물질은 탄소계 재료, 나트륨 alloy 물질, 나트륨 인터칼레이션, 및/또는 이들의 조합인 복합물질을 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 음극 활물질은 전위가 4.07 V vs Na/Na^+ 보다 작은 전극물질을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 탄소계 재료는 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본, 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 보다 구체적으로 하드카본일 수 있다.
- [0020] 상기 나트륨 alloy 물질은 Si, Sn, Bi, SiO_2 , Sb_2O_4 , Si/C, Sn/C, Sb/C 복합체(composite), SnSb/C 복합체(composite), 비정질(amorphous) P/C 복합체(composite), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0021] 상기 나트륨 인터칼레이션 물질은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, NaCo_2O_4 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, Fe_3O_4 , TiO_2 , TiS_2 , VS_2 , Sb_2O_4 , Sb/C 복합체(composite), SnSb/C 복합체(composite), 비정질(amorphous) P/C 복합체(composite), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0022] 상기 전위가 4.07 V vs Na/Na^+ 보다 작은 전극물질은 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, NaFePO_4 , BPOE, NMHFC, $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, $\text{Na}_{1.5}\text{VPO}_{4.8}\text{F}_{0.7}$ 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0023] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 또는 탄소섬유를 포함하는 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 또는 은을 포함하는 금속 분말; 금속 섬유; 도전성 폴리머; 산화루테튬 또는 산화 이리듐을 포함하는 금속산화물; 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0024] 상기 바인더는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0025] 상기 고체 전해질은 β -알루미나($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$), 비정질 이온 전도도 물질 (phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 나시콘(Na superionic conductor, NASICON), 나트륨황화물계 고체전해질, 나트륨산화물계 고체전해질, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 양극 집전체는 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 천, 탄소 펠트, 금속, 금속산화물, 금속박막, DSA(불용성)전극, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0027] 상기 양극 집전체는 벌칸과 같은 카본블랙, 금속류 촉매, 산화금속류 촉매, 도전재, 그래핀 산화물, 또는 이들의 조합을 코팅한 구조일 수 있다.
- [0028] 상기 양극 집전체의 기공도는 1 μm 내지 250 μm 일 수 있다.
- [0029] 상기 이차 전지는 방전 시 하기 반응식 1 및/또는 2가 양극부에서 일어날 수 있다.
- [0030] [반응식 1]
- [0031] $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{NaOH} + 1/2\text{H}_2$
- [0032] [반응식 2]
- [0033] $\text{Na}^+ + 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{NaOH}$
- [0034] 상기 이차 전지는 충전 시 하기 반응식 3 및/또는 4가 양극부에서 일어날 수 있다.

- [0035] [반응식 3]
- [0036] $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na} + 1/2\text{Cl}_2$
- [0037] [반응식 4]
- [0038] $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na} + 1/2\text{H}_2\text{O} + 1/4\text{O}_2$
- [0039] 상기 나트륨 함유 용액은 해수일 수 있다.
- [0040] 본 실시예의 선박 평형수 처리 장치는 상기 이차 전지와, 상기 이차전지의 양극부에 연결되어 충전시 양극부로 선박 평형수를 공급하는 평형수공급부와, 이차전지의 양극부에서 처리된 선박 평형수를 이차전지에서 외부로 배출하는 평형수배출부를 포함하여, 상기 이차전지를 통해 선박 평형수를 살균 처리하는 구조일 수 있다.
- [0041] 본 실시예의 선박 평형수 처리 장치는 상기 이차전지와, 상기 이차전지의 양극부에 연결되어 충전시 양극부에서 발생하는 염소를 외부로 배출하는 배출부와, 상기 배출부에서 배출되는 염소를 포집하는 염소포집부; 상기 염소포집부에 연결되어 염소포집부로부터 염소를 선택적으로 공급받아 선박 평형수를 소독하는 소독기를 포함할 수 있다.
- [0042] 본 실시예의 선박 평형수 처리 장치는 상기 이차전지와, 상기 이차전지의 양극부에 연결되어 충전시 양극부에서 발생하는 염소계 활성물질을 외부로 배출하는 배출부와, 상기 배출부에서 배출되는 염소계 활성물질을 포집하는 포집부, 상기 포집부로부터 염소계 활성물질을 선택적으로 공급받아 선박 평형수를 소독하는 소독기를 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 소독기 또는 상기 이차 전지 충전 시 양극부에서 하기 반응식 5 및/또는 6이 일어날 수 있다.
- [0044] [반응식 5]
- [0045] $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HOCl}$
- [0046] $\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$
- [0047] [반응식 6]
- [0048] $\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaOCl} + \text{HCl}$
- [0049] 본 실시예의 선박 평형수 처리 방법은 상기 이차전지의 충전시 양극부로 선박 평형수를 공급하는 단계와, 이차전지를 충전시 생성된 염소계 활성물질로 양극부에 수용된 선박 평형수를 살균 처리하는 단계, 살균 처리된 선박 평형수를 이차전지 양극부에서 배출하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0050] 본 실시예의 선박 평형수 처리 방법은 상기 이차전지의 양극부에서 배출되는 염소를 포집하고, 포집된 염소를 이용하여 선박 평형수를 살균 처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0051] 본 실시예의 선박 평형수 처리 방법은 이차 전지의 양극부에서 배출되는 염소계 활성물질을 포집하고, 포집된 염소계 활성물질을 이용하여 선박 평형수를 소독하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 이차 전지의 양극부에 첨가제를 투입하여 염소계 활성물질 생성을 조절하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0053] 상기 염소계 활성물질은 차아염소산(HOCl) 또는 차아염소산나트륨(NaOCl)일 수 있다.
- [0054] 상기 첨가제는 황산(H_2SO_4) 및/또는 아염소산염(2NaClO_3)일 수 있다.
- [0055] 상기 이차 전지는 첨가제를 투입하여 이산화염소를 생성할 수 있다.
- [0056] 상기 이차 전지는 첨가제 투입시 하기 반응식 7 및/또는 8이 양극부에서 일어날 수 있다.
- [0057] [반응식 7]
- [0058] $2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HClO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- [0059] $\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- [0060] $\text{HClO}_3 + \text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- [0061] [반응식 8]
- [0062] $2\text{NaClO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{HClO}_3 + 2\text{NaCl}$
- [0063] $\text{HClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{HClO}$
- [0064] $\text{HClO}_3 + \text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

발명의 효과

- [0065] 본 실시예에 의하면, 해수와 같은 풍부하고 획득이 용이한 자원을 이용함으로써 보다 낮은 비용으로 운영이 가능한 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [0066] 또한, 이차 전지의 충방전 과정에서 해수를 염소나 염소계 활성물질로 변환하여 제공할 수 있어, 별도의 염소나 염소계 활성물질의 생산 시설 없이 보다 적은 에너지로 선박 평형수를 소독할 수 있게 된다.
- [0067] 또한, 해수를 이용하여 전기의 충방전은 물론 염소 생산이 가능하여, 선박에서 전력 문제를 해결할 수 있고, 더 불어 얻어진 염소나 염소계 활성물질을 이용하여 선박 평형수를 용이하게 처리할 수 있게 된다.
- [0068] 이에, 선박 평형수 처리를 위해 전기분해설비와 같이 별도의 설비를 갖출 필요가 없으며, 이차 전지만으로 전력 문제와 선박 평형수 처리 문제를 동시에 해결할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0069] 도 1은 본 실시예에 따른 이차 전지의 개략도이다.
- 도 2는 본 실시예에 따른 이차 전지의 충전시 양극부에서 일어나는 반응 모형을 도시한 개략도이다.
- 도 3은 본 실시예에 따른 이차 전지의 충방전 데이터이다.
- 도 4는 본 실시예에 따른 이차 전지의 사이클 특성 데이터이다.
- 도 5는 본 실시예에 따른 주사속도에 의한 이차 전지의 충전 데이터이다.
- 도 6은 본 실시예에 따른 선박 평형수의 대장균 처리 특성 평가 데이터이다.
- 도 7은 본 실시예에 따른 선박 평형수의 해양 미생물에 대한 처리 특성 평가 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0070] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0071] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지는 나트륨 함유 용액 및 상기 나트륨 함유 용액에 함침된 양극 집전체를 포함하는 액상의 양극부; 액상의 유기 전해질, 상기 액상의 유기 전해질에 함침된 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하는 음극부; 상기 양극부와 상기 음극부 사이에 위치하는 고체 전해질; 및 상기 양극부에 연결되어 충전시 양극부에서 발생하는 염소 및/또는 염소계 활성물질을 외부로 인출하는 배출부;를 포함한다.
- [0072] 상기 배출부는 나트륨 함유 용액이 수용된 양극부 상단에 설치되어 전지 충전시 또는 충전 완료 후 선택적으로 개폐되어 염소를 배출하게 된다. 이를 위해, 상기 배출부는 양극부의 상단에 설치되어 선택적으로 개폐되는 인출관을 포함할 수 있다.
- [0073] 또한, 상기 배출부는 이차전지의 충전시 양극부에서 발생하는 염소계 활성물질을 배출할 수 있도록 되어 있다. 이를 위해, 상기 배출부는 나트륨 함유 용액이 수용된 양극부 하부에 설치되어 선택적으로 개폐되는 배출관을 포함하여, 전지 충전시 또는 충전 완료 후 선택적으로 개폐되어 염소계 활성물질을 배출하게 된다.
- [0074] 상기 이차전지는 예를 들어, 양극부로 나트륨을 유통시키기 위해 구비된 유출부를 염소계 활성물질이 배출되는 배출부로 이용하여, 필요시 유출부를 통해 염소계 활성물질을 인출하는 구조일 수 있다.
- [0075] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지의 개략도이다. 도 1은 본 발명의 일 구현예이며, 나트륨 함유 용액의 일 예로 해수를 들어 설명하도록 한다. 이하 도 1을 참조하여 본 발명의 일 구현예에 대해 설명하도록 한

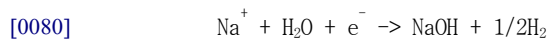
다.

[0076] 도 1(a)는 이차 전지의 개략적인 원리를 나타낸 것으로, 도 1(a)로부터 나트륨 함유 용액(예를 들어, 해수) 내 나트륨 이온의 농도 변화에 따른 전위 차이를 이용하여 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지가 구동되는 것을 알 수 있다.

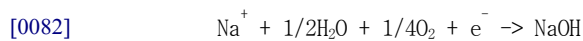
[0077] 도 1(b) 및 (c)는 음극에 Na 대극을 이용하여 충방전 실험을 수행한 개략도 및 사진이다. 또한, 도 1(d) 및 (e)는 음극에 Na 대극을 이용한 하프셀(half cell)의 충방전 시의 화학 반응을 나타낸 개략도이다. 상기 구조에서 음극은 음극 활물질을 포함하는 새로운 구조의 음극으로 대체될 수 있다. 도 2는 이차 전지의 충전시 양극부에서 일어날 수 있는 모형을 보여준다.

[0078] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는 방전 시 하기 반응식 1 및/또는 2가 양극부에서 일어날 수 있다.

[0079] [반응식 1]

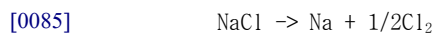


[0081] [반응식 2]

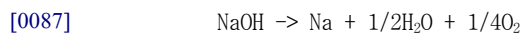


[0083] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지는 충전 시 하기 반응식 3 및/또는 4가 양극부에서 일어날 수 있다. 이러한 반응식을 통해 충전시 양극부에서 염소가 얻어진다.

[0084] [반응식 3]



[0086] [반응식 4]



[0088] 상기 반응으로부터 전지의 충방전이 이루어질 수 있다. 이러한 구조의 전지는 리튬 대신 나트륨을 에너지원으로 사용하기 때문에 리튬 이후의 차세대 대안이 될 수 있다.

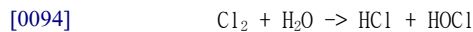
[0089] 또한, 나트륨 함유 용액(예를 들어, 해수)과 유사 조성의 인간의 체액을 이용해서도 충방전이 가능할 것으로 예상된다. 이러한 경우 응용분야는 매우 다양하게 확장될 수 있다.

[0090] 상기 양극부의 일 측면에는 나트륨 함유 용액의 유입부 및 나트륨 함유 용액의 유출부가 위치할 수 있다. 이로부터 양극부 내 나트륨 함유 용액의 지속적인 공급이 가능할 수 있다.

[0091] 상기 이차 전지는 충전시 양극부에서 일어나는 반응식에 의해 양극부 내에서 나트륨이 음극부로 이동하여 제거된다. 이에, 양극부 내에 수용된 나트륨 함유 용액은 염소로 변환된다. 양극부 내의 염소는 예를 들어, 충전이 완료되어 양극부 내의 나트륨이 모두 제거되었을 때 양극부 상단에 구비된 인출관을 개방하여 외부로 인출할 수 있다.

[0092] 상기 반응식 외에 상기 이차전지는 충전 시 하기 반응식 5 및/또는 6이 양극부에서 일어날 수 있다.

[0093] [반응식 5]



[0096] [반응식 6]



[0098] 이러한 반응식을 통해 충전시 이차전지 양극부에서 염소계 활성물질이 생성된다. 염소계 활성물질은 예를 들어, 충전이 완료되었을 때 양극부 하부에 구비된 배출관을 개방하여 외부로 인출할 수 있다.

[0099] 본 실시예에서, 상기 이차 전지의 양극부에서 생산되는 염소계 활성물질은 차아염소산(HOCl) 또는 차아염소산나

트륨(NaOCl)일 수 있다. 상기 염소계 활성물질은 HOCl 또는 NaOCl 뿐만 아니라 HClO_2 , HClO_3 , NaClO_2 , NaClO_3 , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- 일 수 있다. 상기 염소계 활성물질은 이와 같이 염소를 포함한 염으로 이해할 수 있다.

[0100] 이와 같이, 본 실시예의 이차 전지는 이차 전지의 충방전을 통해 전기 에너지를 공급하며 더불어 충전시 해수를 염소 및/또는 염소계 활성물질로 변환하여 제공할 수 있게 된다.

[0101] 상기 음극부는 유기 전해질을 포함할 수 있으며, 상기 음극부 내 유기 전해질은, 비수성 유기 용매 및/또는 나트륨염을 포함할 수 있다.

[0102] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0103] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산은 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

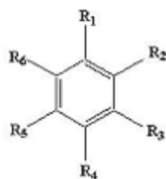
[0104] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0105] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0106] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 상기 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0107] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 4의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0108] [화학식 4]



[0109]

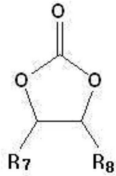
[0110] 상기 화학식 4에서, R_1 내지 R_6 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.

[0111] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로

톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0112] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 5의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0113] [화학식 5]



[0114]

[0115] 상기 화학식 5에서, R_7 및 R_8 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이며, 상기 R_7 과 R_8 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이다.

[0116] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트 또는 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 사용하는 경우 그 사용량을 적절하게 조절하여 수명을 향상시킬 수 있다.

[0117] 상기 나트륨염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 나트륨 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 나트륨 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.

[0118] 보다 구체적으로, 상기 나트륨염은 $NaClO_4$, $NaPF_4$, $NaPF_6$, $NaAsF_6$, $NaTFSI$, $Na\text{Bet}i$ ($NaN[SO_2C_2F_5]_2$) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0119] 상기 나트륨염의 농도는 0.001 내지 10M일 수 있으며, 보다 구체적으로, 0.1 내지 2.0M 범위 내일 수 있다. 나트륨염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 나트륨 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0120] 상기 음극 집전체 표면에 위치하는 음극 활물질 층은, 음극 활물질, 도전재, 및/또는 바인더를 포함하고, 상기 음극 활물질은 탄소계 재료, 나트륨 alloy 물질, 나트륨 인터칼레이션, 및/또는 이들의 조합인 복합물질을 포함할 수 있다.

[0121] 상기 음극 활물질은 전위가 4.07 V vs Na/Na^+ 보다 작은 전극물질을 포함할 수 있다.

[0122] 상기 탄소계 재료는 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본, 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 보다 구체적으로 하드카본일 수 있다.

[0123] 상기 나트륨 alloy 물질은 Si, Sn, Bi, SiO_2 , Sb_2O_4 , Si/C, Sn/C, Sb/C 복합체(composite), SnSb/C 복합체(composite), 비정질(amorphous) P/C 복합체(composite), 또는 이들의 조합이 될 수 있다. 보다 구체적으로 Sn/C 일 수 있다.

[0124] 상기 나트륨 인터칼레이션 물질은 $Li_4Ti_5O_{12}$, $NaCo_2O_4$, $Na_2Ti_3O_7$, Fe_3O_4 , TiO_2 , TiS_2 , VS_2 , Sb_2O_4 , Sb/C 복합체(composite), SnSb/C 복합체(composite), 비정질(amorphous) P/C 복합체(composite), 또는 이들의 조합일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 나트륨 인터칼레이션 물질은 $Li_4Ti_5O_{12}$ 일 수 있다.

[0125] 상기 전위가 4.07 V vs Na/Na^+ 보다 작은 전극물질은 Na_2FePO_4F , $NaFePO_4$, BPOE, NMHFC, $Na_3V(PO_4)_3/C$, $Na_{1.5}VPO_4F_{0.7}$ 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0126] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.

- [0127] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0128] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 산화루테튬, 산화 이리듐 등의 금속산화물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0129] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0130] 상기 음극은 활물질, 바인더, 및 도전재를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0131] 상기 고체 전해질은, 상기 고체 전해질은 나트륨 이온의 이동 속도가 빠르고 수용액 및 유기용액과 안정할 수 있는 물질로서, 비정질 이온 전도도 물질 (phosphorus-based glass, oxide-based glass, oxide/sulfide based glass), 나시콘(Na superionic conductor, NASICON), 나트륨황화물계 고체전해질, 나트륨산화물계 고체전해질, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0132] 보다 구체적으로 나시콘일 수 있으며, 이러한 경우 이온 전도도가 보다 개선될 수 있다.
- [0133] 상기 양극부 내 포함되는 상기 양극 집전체는 탄소 페이퍼, 탄소 섬유, 탄소 천, 탄소 펠트, 금속박막, 금속산화물, DSA(불용성)전극, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 보다 구체적으로 탄소 페이퍼일 수 있다. 탄소 페이퍼의 경우 나트륨 함유 용액 내 포함된 기타 금속 이온의 산화/환원 반응으로부터 발생할 수 있는 부산물을 최소화할 수 있다.
- [0134] 상기 양극 집전체는 벌칸과 같은 카본블랙, 금속류 촉매, 산화금속류 촉매, 도전재, 그래핀 산화물, 또는 이들의 조합을 코팅한 구조일 수 있다.
- [0135] 상기 양극 집전체의 기공도의 범위는 1 μm 내지 250 μm 일 수 있다. 이러한 범위를 만족시키는 경우, 넓은 표면적을 가진 전극을 구성하여 보다 많은 전극반응을 유도할 수 있다.
- [0136] 한편, 본 발명의 일 구현예에서, 선박 평형수 처리 장치는 상기 이차전지에서 선박 평형수를 직접 처리하는 구조로 되어 있다. 이를 위해 본 실시예의 선박 평형수 처리장치는, 상기 이차전지의 양극부에 연결되어 충전시 양극부로 선박 평형수를 공급하는 평형수공급부와, 이차전지의 양극부에서 처리된 선박 평형수를 이차전지에서 외부로 배출하는 평형수배출부를 포함하여, 별도의 소독기 없이 상기 이차전지를 통해 선박 평형수가 살균 처리되는 구조로 되어 있다.
- [0137] 상기 평형수공급부는 예를 들어, 이차전지의 상부에 형성되어 양극부 내부로 해수를 공급하는 유입부에 연결되어, 상기 유입부를 통해 선박 평형수를 공급하는 구조일 수 있다.
- [0138] 상기 평형수배출부는 예를 들어, 이차전지의 양극부 하부에 형성된 유출부에 연결되어, 상기 유출부를 통해 살균 처리된 선박 평형수를 배출시키는 구조일 수 있다.
- [0139] 본 처리장치는 이차전지의 충전시 평형수공급부와 평형수배출부를 통해 이차전지의 양극부로 선박 평형수를 연속적으로 공급하게 되며, 이차전지 충전 과정에서 선박 평형수를 살균 처리하게 된다.
- [0140] 상기 이차전지의 양극부 내에서는 충전시 하기 반응식 5 및/또는 6이 일어나 선박 평형수를 살균 처리하게 된다.
- [0141] [반응식 5]

- [0142] $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HOCl}$
- [0143] $\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$
- [0144] [반응식 6]
- [0145] $\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaOCl} + \text{HCl}$
- [0146] 이차 전지 충전시 상기 반응식 5 및/또는 반응식 6이 양극부에서 일어나면서 양극부에서 염소계 활성물질이 생성된다. 본 실시예에서, 상기 이차 전지의 양극부에서 생산되는 염소계 활성물질은 차아염소산(HOCl) 또는 차아염소산나트륨(NaOCl)일 수 있다.
- [0147] 이렇게 생성된 염소계 활성물질은 대단히 높은 살균력을 갖고 있어, 선박 평형수 내에 잔존하는 세균이나 해양 미생물을 살균시키게 된다.
- [0148] 이차전지 양극부의 반응온도 및 주사속도 또는 혼합시간 등에 따라 활성물질은 HOCl 또는 NaOCl 뿐만 아니라 HClO_2 , HClO_3 , NaClO_2 , NaClO_3 , ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- 이 함께 생성될 수 있다.
- [0149] 여기서, 상기 이차전지에서 염소계 활성물질을 생성하는 과정에서 양극부에 첨가제를 투입하여 염소계 활성물질의 생성을 조절할 수 있다.
- [0150] 본 실시예에서, 상기 첨가제는 황산(H_2SO_4) 및/또는 아염소산염(2NaClO_3)일 수 있다. 첨가제를 추가하여 생산되는 부가적 반응은 하기 반응식 7 및/또는 8일 수 있다.
- [0151] [반응식 7]
- [0152] $2\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HClO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- [0153] $\text{HClO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- [0154] $\text{HClO}_3 + \text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- [0155] [반응식 8]
- [0156] $2\text{NaClO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{HClO}_3 + 2\text{NaCl}$
- [0157] $\text{HClO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{HClO}$
- [0158] $\text{HClO}_3 + \text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- [0159] 상기 첨가제에 의해 부산물의 생성이 억제되고, 차아염소산(HOCl) 또는 차아염소산나트륨(NaOCl)의 생성이 보다 활성화된다.
- [0160] 또한, 첨가제를 투입하게 되면 이산화염소가 제조되며, 그 제조되는 반응 과정을 살펴보면 다음과 같다.
- [0161] 즉, 일 공정으로, 무기산(HCl 또는 H_2SO_4)과 아염소산염을 반응하여 생성된 아염소산과 염소산을 반응하여 이산화염소를 생성할 수 있다.
- [0162] 이때, 반응식은 다음과 같다.
- [0163] $\text{NaClO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{NaCl}$
- [0164] $2\text{NaClO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HClO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- [0165] 아염소산의 농도와 무기산의 양과 농도에 따라 불균등 분해 반응을 한다.
- [0166] $2\text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HClO}$
- [0167] 이때 생성된 차아염소산은 다시 아염소산과 반응하여 염소산이 된다.
- [0168] $\text{HClO} + \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HCl}$

- [0169] 새로 생성된 2분자의 염소산은 2분자의 아염소산염과 축합반응을 하여 4분자의 이산화염소가 생성된다.
- [0170] $2\text{HClO}_3 + 2\text{HClO}_2 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- [0171] 위의 반응식을 종합하면
- [0172] $5\text{NaClO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow 4\text{ClO}_2 + 5\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- [0173] $5\text{NaClO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{ClO}_2 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- [0174] 다른 공정으로, 차아염소산염과 무기산(HCl 또는 H_2SO_4)이 아염소산염을 염소산으로 산화시켜 이산화염소를 합성할 수 있다.
- [0175] 반응식은 다음과 같다.
- [0176] $2\text{NaClO}_2 + \text{NaClO} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{ClO}_2 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- [0177] $2\text{NaClO}_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
- [0178] 위의 두 반응식에 있어서 차아염소산염과 아염소산염은 산에 의하여 차아염소산과 아염소산이 생성되며 이 차아염소산이 아염소산을 산화하여 염소산을 생성한다. 이때 새로 생성된 염소산이 아염소산과 축합반응을 일으켜 이산화염소와 물이 생성된다.
- [0179] 다른 공정으로, 아염소산염을 염소로 산화하여 이산화염소를 생성할 수 있다.
- [0180] 염소로 산화하는 방법은 염소가 담수에 의하여 가수분해 되어 차아염소산과 염산이 생성되며 염산은 아염소산염을 아염소산으로 만들고, 생성된 아염소산은 차아염소산과 반응하며 염소산이 생성된다. 이 생성된 염소산이 아염소산과 축합반응을 하여 이산화염소와 물이 생성된다. 이들의 화학적 반응식은 다음과 같다.
- [0181] $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$
- [0182] $\text{NaClO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{NaCl}$
- [0183] $\text{HClO} + \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 + \text{HCl}$
- [0184] $\text{NaClO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{HClO}_2 + \text{NaCl}$
- [0185] $\text{HClO}_3 + \text{HClO}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- [0186] 위식을 간단히 정리하면,
- [0187] $2\text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaCl}$
- [0188] 언급한 공정들에서 보는 바와 같이 아염소산염을 출발 화합물로부터 이산화염소를 합성할 경우 차아염소산, 아염소산, 염소산이 필연적으로 필요하게 된다. 이때 아염소산염, 산의 양과 농도가 균일하고 신속한 혼합 및 반응 온도에 따라 ClO_2 뿐만 아니라 ClO_2^- , ClO_3^- , Cl_2 , Cl^- 이 함께 생성되므로 상기 반응조건을 확립하여 부산물을 억제할 수 있다.
- [0189] 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 선박 평형수 처리 장치는, 상기 이차전지의 배출부에 연결되어 이차전지에서 생산된 염소를 포집하는 포집부와, 상기 포집부로부터 염소를 공급받아 선박 평형수를 소독하는 소독기를 포함한다.
- [0190] 상기 포집부는 염소를 저장하며 필요시 소독기로 염소를 공급한다. 상기 소독기는 포집부로부터 공급된 염소를 이용하여 선박 평형수를 살균 소독한다.
- [0191] 이에, 이차전지 구동 중에 양극부에서 생산된 염소는 배출부에 연결된 포집부로 이송되어 저장된다. 포집부에 저장된 염소는 필요시 소독기로 공급된다.
- [0192] 상기 소독기는 포집부에서 공급받은 염소를 이용하여 선박 평형수를 소독 처리한다. 이때, 소독기에서는 하기 반응식 5 및/또는 6이 일어나 선박 평형수를 살균 처리하게 된다.

- [0193] [반응식 5]
- [0194] $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl} + \text{HOCl}$
- [0195] $\text{HOCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OCl}^-$
- [0196] [반응식 6]
- [0197] $\text{NaOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaOCl} + \text{HCl}$
- [0198] 상기 반응식과 같이 염소는 수중에서 차아염소산(HOCl)으로 가수분해된다. 차아염소산의 산화력에 의해 선박 평형수 내의 균체가 파괴되어 살균 처리된다.
- [0199] 본 발명의 또다른 구현예로, 선박 평형수 처리 장치는 상기 이차전지의 양극부에 연결되어 충전시 양극부에서 발생하는 염소계 활성물질을 외부로 배출하는 배출부와, 상기 배출부에서 배출되는 염소계 활성물질을 포집하는 포집부, 상기 포집부로부터 염소계 활성물질을 선택적으로 공급받아 선박 평형수를 소독하는 소독기를 포함한다.
- [0200] 상기 배출부는 나트륨 함유 용액이 수용된 양극부 하단에 설치되어 전지 충전시 또는 충전 완료 후 선택적으로 개폐되어 양극부 내에서 생성된 염소계 활성물질을 배출하게 된다. 상기 염소계 활성물질을 차아염소산(HOCl) 또는 차아염소산나트륨(NaOCl)일 수 있다.
- [0201] 상기 포집부는 염소계 활성물질을 저장하며 필요시 소독기로 염소계 활성물질을 공급한다. 상기 소독기는 포집부로부터 공급된 염소계 활성물질을 이용하여 선박 평형수를 살균 소독한다.
- [0202] 이에, 이차전지 구동 중에 양극부에서 생산된 염소계 활성물질을 배출부에 연결된 포집부로 이송되어 저장된다. 포집부에 저장된 염소는 필요시 소독기로 공급된다.
- [0203] 상기 소독기는 포집부에서 공급받은 염소계 활성물질을 이용하여 선박 평형수를 살균 처리한다. 본 실시예의 이차전지에서 생성되는 활성물질인 차아염소산 또는 차아염소산나트륨은 대단히 높은 살균력을 갖고 있어, 선박 평형수 내에 잔존하는 세균이나 해양 미생물을 살균시키게 된다.
- [0204] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0205] 실시예: 이차 전지의 제조
- [0206] 양극부의 제조
- [0207] 카본 페이퍼(Fuel Cell Store, 2050-A)를 집전체로 이용하였다. 양극부 용기 내 해수를 투입 후 상기 집전체를 해수에 함침시켜 양극부를 제조하였다.
- [0208] 상기 카본 페이퍼의 공극률은 28%이다.
- [0209] 음극부의 제조
- [0210] 스테인리스 스틸(McMASTER)을 집전체로 이용하였다. 상기 집전체 상에 하드 카본(MTI):도전재인 super P 카본블랙(TIMCAL):바인더인 폴리(테라플루오로에틸렌)을 70:20:10 (중량%)로 혼합하여 음극 활물질층을 형성하여 음극을 제조하였다.
- [0211] 음극 용기 내 유기 전해질을 투입 후 상기 제조된 음극을 함침시켰다.
- [0212] 상기 유기 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC):디에틸렌 카보네이트(DEC) (1:1부피비) 및 1M의 NaClO_4 나트륨염(Aldrich)을 혼합하여 제조하였다.
- [0213] 고체 전해질의 제조
- [0214] NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)을 고체 전해질로 사용하였다. 상기 고체 전해질은 본 실험실에서 고상 반응(solid-state reaction)을 거쳐 만들어 졌다. 당업계에 잘 알려진 고상 반응으로 구체적인 방법에 대해서는 생략하도록 한다.
- [0215] 상기 양극부 및 음극부 사이에 고체 전해질을 위치시켰다. 상기 고체 전해질의 두께는 1mm이다.

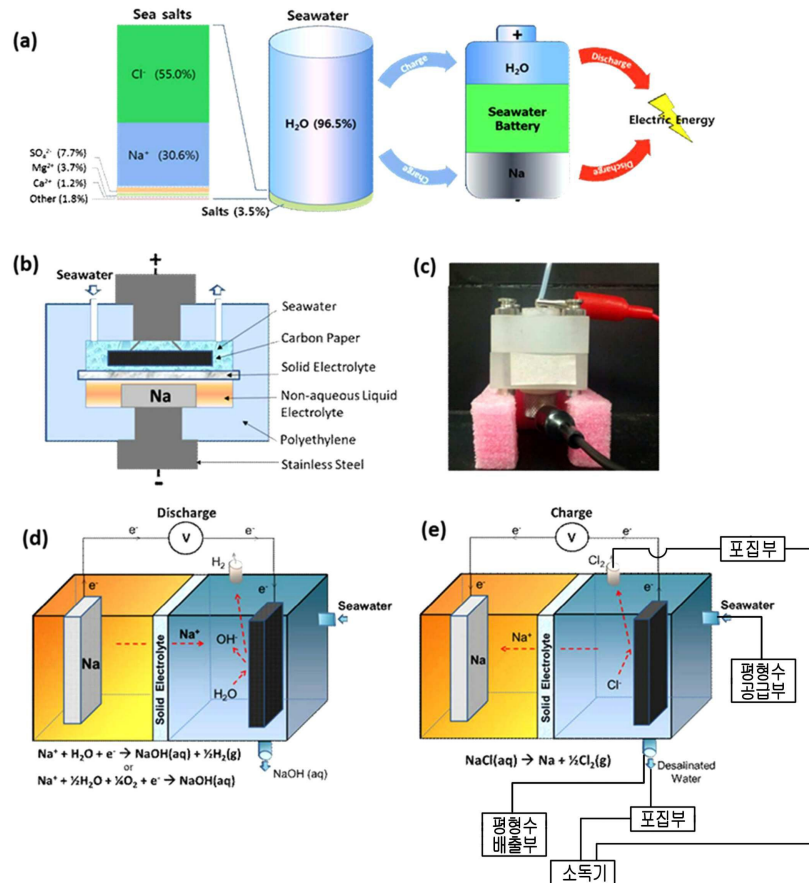
- [0216] 염소배출부의 제조
- [0217] 양극부를 이루는 용기의 측면과 하단에 나트륨 함유 용액을 공급하는 유입부와 유출부를 설치하고, 용기 상단에 인출관을 설치하여 염소가 배출되는 염소배출부로 이용하였다.
- [0218] 염소배출부에는 개폐밸브를 설치하여 필요시 양극부 내의 염소를 배출할 수 있도록 하였다. 양극부 내에 나트륨 함유 용액을 공급하고 충전 개시 후 충전이 완료되어 양극부 내의 나트륨이 모두 음극부로 이동되었을 때를 1사이클로 하여, 매 사이클마다 상기 개폐밸브를 개방하여 양극부 내의 염소를 외부로 배출하였다.
- [0219] 실험예: 전지 특성 평가
- [0220] 충방전 특성 평가
- [0221] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 이차 전지의 충방전 데이터이다.
- [0222] 도 3으로부터, 해수 전지를 충전함으로써 해수에 녹아 있는 나트륨 이온이 음극에 있는 하드 카본에 축적되는 것을 알 수 있다. 축적된 나트륨 이온은 전지를 방전할 때 전기를 생산하면서 다시 해수에 방전된다. 충전 전압은 약 평균 3 V 이며, 방전 전압은 평균 약 2.3V 에서 나타남을 볼 수 있다. 첫 사이클에서 약 31%의 비가역 용량이 나타났는데, 이것은 나트륨 이온이 처음 음극으로 처음 들어갈 때 음극 표면에 생성되는 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interface, SEI) 형성 시 소모되는 양을 나타낸다. SEI 형성후, 안정된 가역용량을 보여주고 있다.
- [0223]
- [0224] 사이클 특성 평가
- [0225] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 이차 전지의 사이클 특성 데이터이다.
- [0226] 첫사이클에서 SEI 형성후 안정한 가역 용량을 보이고 있으며, 약 40 사이클 후에도 84%의 효율을 보이고 있는 것을 도 4로부터 알 수 있다.
- [0227] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 주사속도에 의한 전지의 충전 데이터이다.
- [0228] 도 5로부터, 주사속도를 점점 높임으로써 전압이 조금씩 상승하는 것을 알 수 있다. 0.15mA의 주사속도가 상승함에 따라 0.7V 가량의 전압이 상승함을 알 수 있다. 이로부터 높은 주사속도에서도 안정한 전압을 유지함을 알 수 있다.
- [0229] 염소계 활성물질질을 이용한 선박 평형수 처리 특성 평가
- [0230] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 선박 평형수의 대장균 처리 특성 평가 데이터이다.
- [0231] 본 실시예에 따른 이차전지 충방전시 양극부에서 생성되는 활성물질로 해수(선박 평형수)의 살균 처리가 이루어지는 지 여부에 대해 실험을 실시하였다. 실험은 본 실시예의 이차전지에 대해 20mA로 20시간 충전을 진행한 후 양극부에 수용된 해수의 대장균 농도와, 이차전지 구동 전에 양극부에 채워지는 해수의 대장균 농도를 검출하여 비교하였다.
- [0232] 실험 결과, 도 6에 도시된 바와 같이, 이차전지 구동 전에는 해수의 대장균의 농도가 약 5×10^6 cfu임을 알 수 있다. 이차전지를 구동하여 충전을 진행한 후 이차전지 양극부에 수용된 해수의 대장균의 농도는 0 cfu로 대장균이 모두 사멸되었음을 알 수 있다.
- [0233] 또한, 도 7은 해양 미생물에 대한 처리 특성을 평가한 데이터이다. 실험 조건은 대장균에 대한 실험과 동일하다.
- [0234] 도 7에 도시된 바와 같이, 실험 결과, 이차 전지 구동 전 해수의 미생물 농도는 약 2×10^3 cfu로, 다양한 종류의 미생물이 자라고 있음을 알 수 있다. 이차전지를 구동하여 충전을 진행한 후 이차전지 양극부에 수용된 해수의 해양미생물 농도는 0 cfu로, 해양 미생물이 모두 사멸되었음을 알 수 있다.
- [0235] 이와 같이, 본 실시예의 이차전지를 충전함으로써 양극부에서 차아염소산이나 차아염소산나트륨 등의 강력한 살균력을 갖는 활성물질이 생성되어 대장균 등의 세균이나 해양 미생물을 살균 처리함을 알 수 있다. 따라서, 종래 전기분해설비와 같은 별도의 장치를 구비하지 않고, 본 실시예의 이차전지만으로 선박의 평형수를 처리할 수 있게 된다.

[0236]

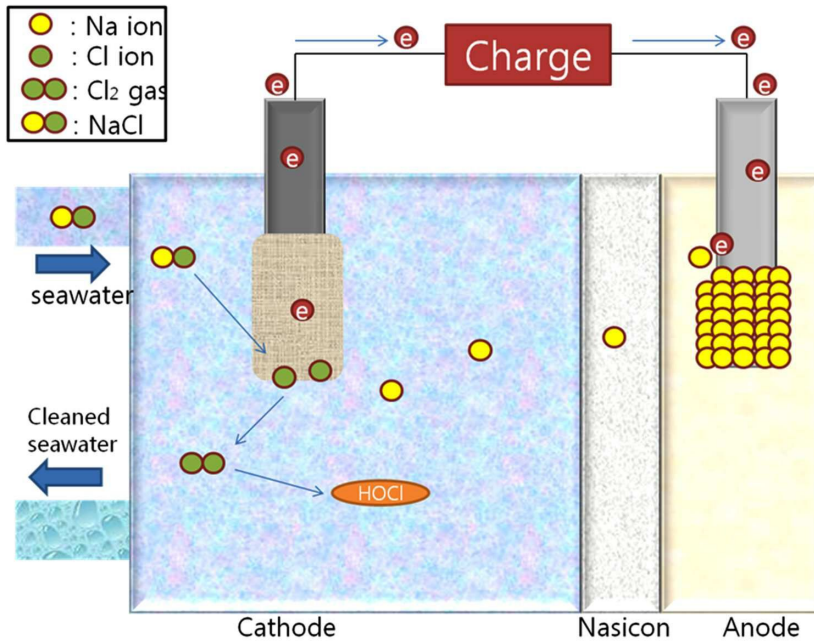
본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

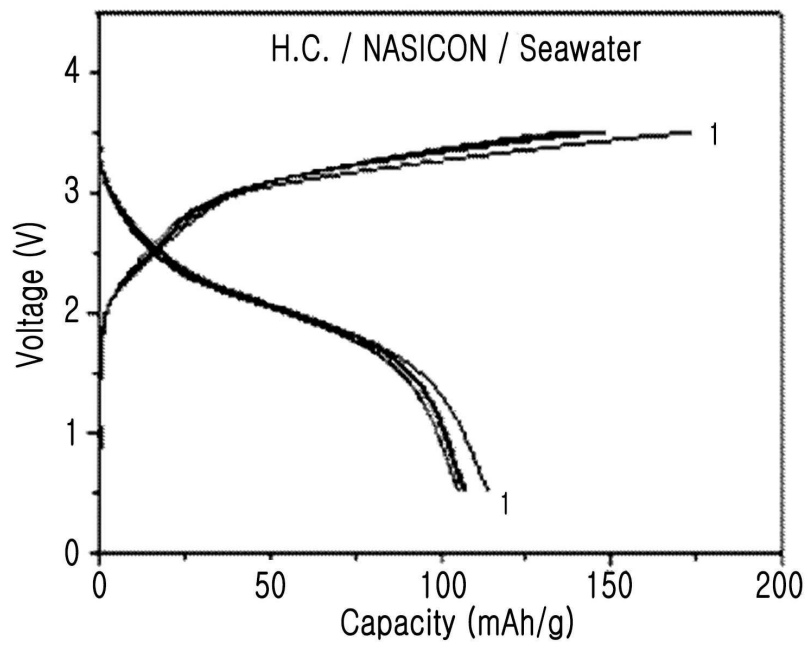
도면1



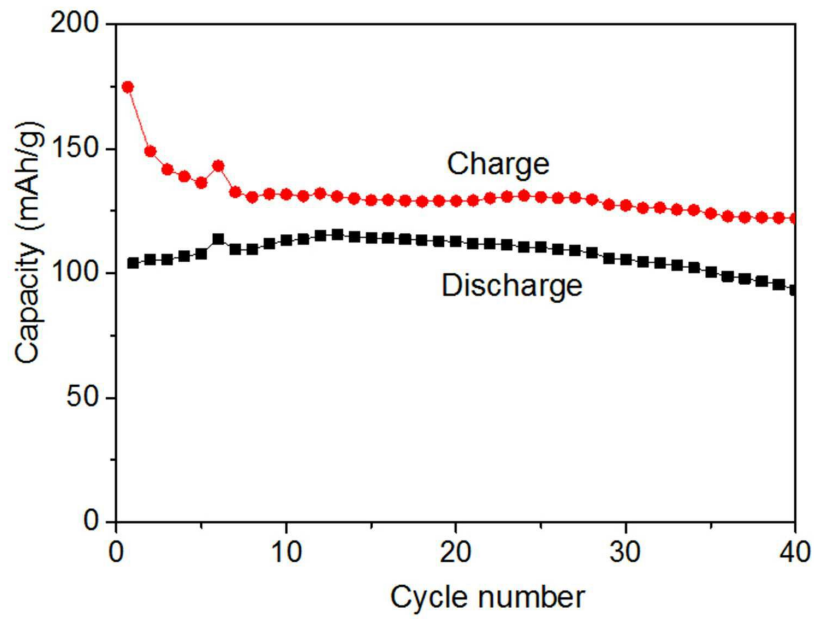
도면2



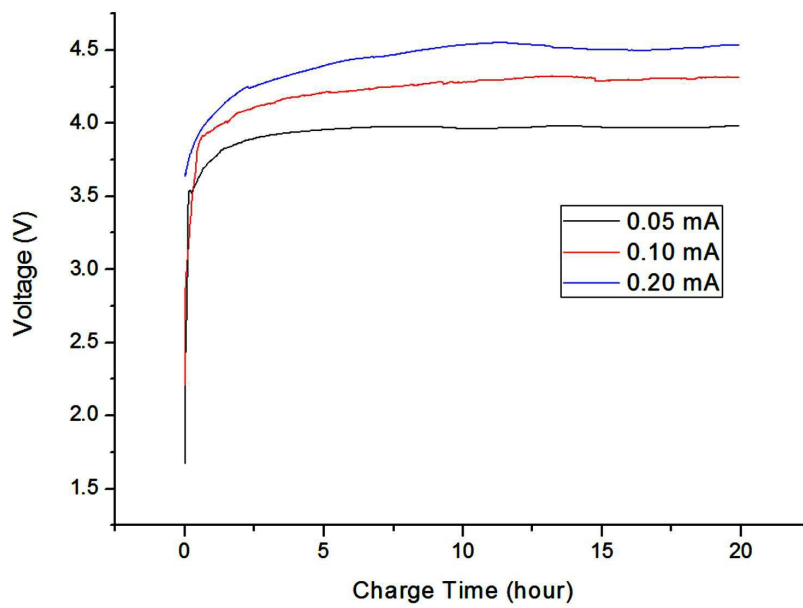
도면3



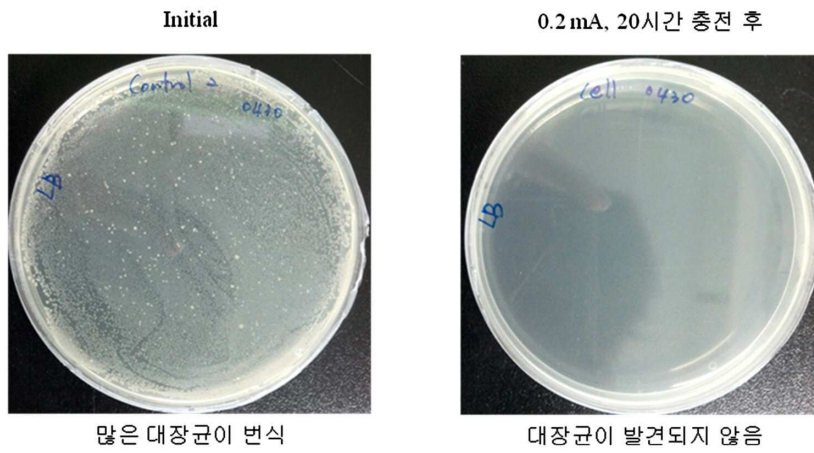
도면4



도면5



도면6



도면7

