

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 5월 26일 (26.05.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/086546 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 12/08 (2006.01)
H01M 10/26 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/001976
- (22) 국제출원일: 2016년 2월 29일 (29.02.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0162341 2015년 11월 19일 (19.11.2015) KR
- (71) 출원인: 서울대학교 산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR];
08826 서울시 관악구 관악로 1 (신림동), Seoul (KR).
- (72) 발명자: 오승모 (OH, Seung Mo); 08826 서울시 관악구 관악로 1, 302 동 906 호 (서울대학교 공과대학), Seoul (KR). 김현승 (KIM, Hyun-seung); 08826 서울시 관악구 관악로 1, 302 동 906 호 (서울대학교 공과대학), Seoul (KR).
- (74) 대리인: 나승택 (NA, Seung Taek); 06733 서울특별시 서초구 서운로 3(서초동) 경목빌딩 8층, Seoul (KR).

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (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, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

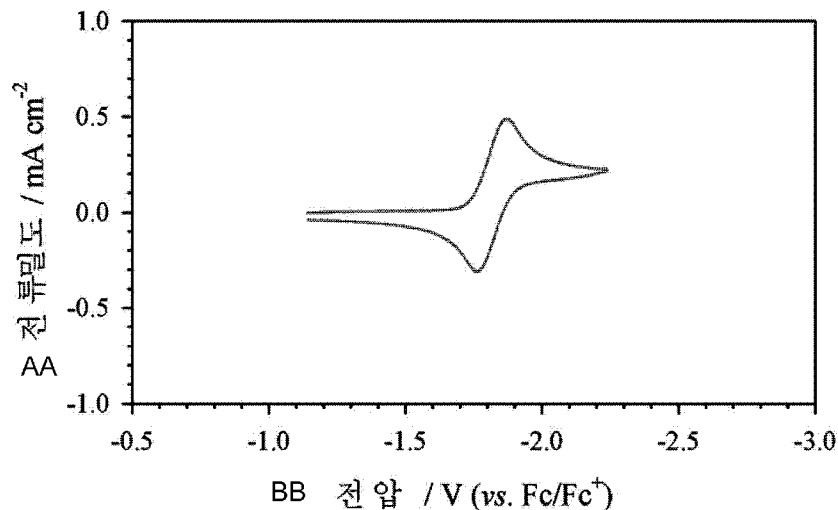
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ELECTROLYTE SOLUTION FOR REDOX FLOW BATTERY, AND REDOX FLOW BATTERY CONTAINING SAME

(54) 발명의 명칭: 레독스 플로우 전지용 전해액 및 이를 포함하는 레독스 플로우 전지



AA ... Current density
BB ... Voltage

(57) Abstract: The present invention relates to: an electrolyte solution for a redox flow battery, comprising a solute and a solvent, wherein the solute comprises at least one of organic materials substituted with a functional group, which chemically and electrochemically reacts stably, and thus a larger amount thereof is dissolved in an electrolyte, thereby enabling a large capacity per volume to be expressed; and a redox flow battery containing the same.

(57) 요약서: 본 발명은 용질 및 용매를 포함하는 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 용질은 화학적 및 전기화학적으로 안정하게 반응하는 작용기가 치환된 유기물 중 적어도 하나를 포함함으로써 보다 많은 양이 전해질에 용해되어 큰 부피당 용량을 발현할 수 있는 레독스 플로우 전지용 전해액 및 이를 포함하는 레독스 플로우 전지에 관한 것이다.

WO 2017/086546 A1



— 청구범위 보정서 및 설명서와 함께 (조약 제 19 조(1))

명세서

발명의 명칭: 레독스 플로우 전지용 전해액 및 이를 포함하는 레독스 플로우 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 레독스 플로우 전지용 전해액 및 이를 포함하는 레독스 플로우 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 용질 및 용매를 포함하는 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 용질은 화학적 및 전기화학적으로 안정하게 반응하는 작용기가 치환된 화합물 중 적어도 하나를 포함함으로써 보다 많은 양이 전해질에 용해되어 큰 부피당 용량을 발현할 수 있는 레독스 플로우 전지용 전해액 및 이를 포함하는 레독스 플로우 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 정보사회의 발달로 인한 개인 IT 디바이스의 발전과, 전기에너지에 대한 의존도가 높아지면서, 이 에너지를 효율적으로 저장하고 활용함에 대한 기술이 필수적이 되어가고 있다. 특히, 석유를 대체할 전력의 공급원으로서 신재생에너지가 부각되면서 이 발전 시스템을 통한 안정적인 전력 공급이 필요하게 되고, 기존의 발전 시설을 통한 전력의 효율적인 공급을 위하여 중대형 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS)이 스마트 그리드의 중요성과 더불어 주목받고 있다.
- [3] 여기서 경제성과 더불어 긴 수명을 가지는 이차전지인 레독스 플로우 전지가 각광받고 있다. 기존의 리튬, 소듐을 사용한 이차전지와는 달리, 레독스 플로우 전지의 경우 용매 속에 활물질이 녹아 있는 상태로 양극과 음극에서 각각의 활물질이 산화 환원 반응을 거치면서, 충전되고 방전되는 용량 발현 메커니즘을 가진다.
- [4] 이렇게, 전극의 활물질이 용매에 녹아서 반응을 하는 이차전지이기 때문에, 음전해액과 양전해액으로 사용되는 전해액에 각각 녹여 주는 활물질의 산화환원쌍의 표준 환원 전위를 달리 하게 되면, 이 각각의 전위 차로 인하여 셀의 작동 전압이 결정되는 특성을 가진다.
- [5] 또한 외부 탱크에서 공급되는 전해액의 산화 환원 반응으로 용량이 발현되므로, 외부의 저장 탱크의 크기 조절을 통한 전체 셀의 용량 조절이 용이하다는 장점이 존재한다. 이것에 더하여, 활물질인 레독스 커플의 산화 환원 반응이 양극과 음극의 표면에서 발생하므로, 기존의 이온에 기반한 전지에 비하여 전극의 물리적인 변형이 적어 수명 특성이 우수한 장점이 있다.
- [6] 이런 레독스 플로우 전지의 활물질과 용매로는 주로 바나듐 계열의 염과 물이 주로 사용되어 왔다. 대표적으로 전바나듐계 레독스 플로우 전지가 그러한데, 양전해액과 음전해액에 바나듐 염을 녹여서 사용한다. 다만, 중대형 에너지 저장 시스템의 경우 주변 환경, 즉 온도 등에 영향을 받지 않는 점과 작동 전압이

중요한 특성이 되는데, 이런 점을 위시하여 기존 수계 시스템의 개선이 요구되고 있는 실정이다.

- [7] 전바나듐계 전지의 경우 물을 용매로 사용하기 때문에 몇 가지 단점을 드러낸다. 물의 전위창인 1.23 V보다 높은 전위에서 셀을 구동하게 되면 용매의 분해로 인한 전해액의 손실이 발생한다는 것이 그 첫 번째이다. 즉, 작동 전압에 있어서의 한계점이다. 다음으로는 물의 열역학적 특성으로 인하여 0 °C 이하에서 구동하기 어렵다는 점이 바로 그것이다. 추가적으로 전바나듐계 전지의 활물질로 인한 단점이 존재하는데, 이는 양극 활물질의 고온 침전에서 기인한다. 가장 널리 알려진 황산을 기반으로 한 전바나듐계 레독스 플로우 전지의 활물질의 경우 40 °C 가량에서 5가의 바나듐이 V₂O₅로 침전이 일어나는 것이 M. Skyllas-Kazacos의 1990년 논문인 *JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY*, **20**, 463-467에서 밝혀진바 있다.
- [8] 이런 특성으로 인하여 황산을 기반으로 한 전바나듐계 레독스 플로우 전지의 전해액의 경우, 용량과 직결되는 용질의 농도마저 이 침전으로 인하여 저해되는 단점을 보인다. 고용량, 장수명과 더불어 고신뢰성이 중요시되는 중대형 전력 저장 시스템의 적용에 있어서, 이 문제는 단점으로 지적되고 있다.
- [9] 현재 기존의 수계 시스템에 대비하여, 에너지 밀도의 개선을 위하여 구동전압에 있어서 1.5~2배 가량의 장점을 가져갈 수 있는 레독스 플로우 전지의 용매로 유기 용매가 제시되고 있다. 이렇게 유기 용매를 전해액 용매로 사용한 레독스 플로우 전지의 경우, 기존 수계 기반의 레독스 플로우 전지에 비하여 물의 분해전압으로 인하여 발생하는 산화환원쌍 선정의 한계나 물의 어는점으로 인한 구동 온도의 한계가 비교적 적은 장점이 있으며, 바나듐 염의 고온에서의 침전과 같은 단점이 존재하지 않아 활발히 연구가 진행되고 있다. 다만, 기존에 진행된 연구에 의하면, 기존의 수계 시스템에 비하여 활물질, 즉 산화환원쌍의 용매에 대한 용해도가 현저히 낮다는 단점이 W. Wang에 의하여 2013년에 *Advanced Functional Materials*, **23**, 970-986에 제시되었고, 양극 활물질과 음극 활물질의 표준환원전위의 차이가 수계에 비하여 작거나 혹은 비슷한 물질이 적용되어 개선점이 부각되지 않는 경우가 Sleightholme에 의하여 *Journal of power sources*, **196**, 5742-5745에 보고된 바 있다. 이를 해결하기 위해서는, 다량의 산화환원쌍이 용매에 용해됨과 동시에, 용해된 물질의 표준환원전위의 차이가 수계 시스템에 비하여 넓게 되도록 구성하여, 이 시스템을 주효하게 만들어야 할 것이다.
- [10] 따라서, 다량의 산화환원쌍이 용매에 다량 용해됨과 동시에, 용해된 물질의 표준환원전위의 차이가 수계 시스템에 비하여 높을 뿐만 아니라, 유기물의 용해도가 기존에 발표된 유기계 전해액에 비해 매우 커서, 기존 시스템에 비하여 고에너지 밀도를 가질 뿐만 아니라, 안정적인 수명 특성을 갖는 전해액에 대한 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

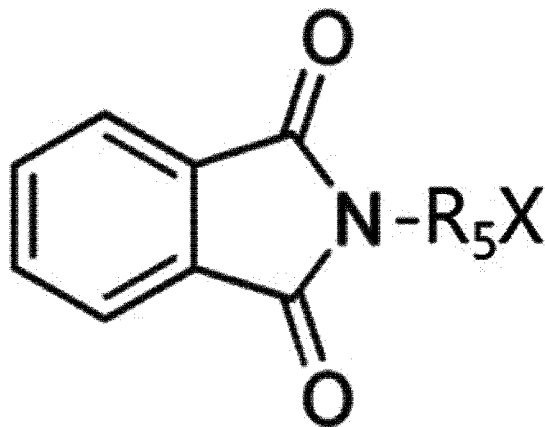
- [11] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 종래와 달리, 레독스 플로우 전지에 최적의 용질(활물질, 산화환원 쌍)을 적용함으로써, 상기 용질의 작용기로 인해 용매에 대한 용해도가 향상되어 기존에 알려진 레독스 플로우 전지에 비하여 더 많은 양의 용질이 용매에 용해될 수 있어 큰 부피당 용량을 발현할 수 있고, 산화환원 전위가 낮아, 비수계 플로우 전지용 음극재에 적용가능하고, 높은 에너지 밀도를 지니는 전해액을 구현할 수 있는 레독스 플로우 전지용 전해액 및 이를 포함하는 레독스 플로우 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [12] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액은 용매 및 용질을 포함하고, 상기 용질은 하기 화학식 1로 표시되는 프탈이미드계 화합물로부터 선택되는 1종 이상의 유기물(이하, '유기물'이라고도 함)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [13] [화학식 1]

[14]



- [15] (여기에서, R₁은 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 터셔리 부틸기, 브로모 프로필기, CH₂Ph(Ph=페닐기), 벤질기, 부톡시카보닐메틸기, 카르복실메틸기 및 아미노카보닐메틸기로부터 선택되고, X는 H, F, Cl, Br 및 I로부터 선택된다.)

- [16] 본 발명의 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 용매는 수계 용매, 유기계 용매 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

- [17] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 수계 용매는 황산, 염산 및 인산으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고, 상기 유기계 용매는 아세트나이트릴, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, *N*-메틸-2-피롤리돈, 플루오로에틸렌카보네이트, 감마부틸락톤, 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에탄올 및 메탄올로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [18] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 전해액은 지지전해질을 더 포함할 수 있다.
- [19] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 지지전해질은 알킬암모늄염, 리튬염 및 소듐염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [20] 상기 알킬암모늄염은, PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 및 $\text{CH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 로부터 선택되는 하나의 음이온과, 테트라알킬암모늄 양이온에서 알킬이 메틸, 에틸, 부틸 또는 프로필인 암모늄 양이온의 조합으로 이루어질 수 있다.
- [21] 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{LiCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [22] 상기 소듐염은, NaPF_6 , NaBF_4 , NaAsF_6 , NaClO_4 , NaCF_3SO_3 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{NaCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [23] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 전해액 중의 상기 유기물의 용해도는 $0.1\text{ M} \sim 10\text{ M}$ 일 수 있다.
- [24] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 유기물을 음극 활물질로 하여 용매에 용해한 음전해액과, 양극 활물질을 용매에 용해한 양전해액 간의 산화반응과 환원반응의 전압차이가 1.4 V 이상일 수 있다.
- [25] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 0.01 M 의 농도를 가지는 상기 유기물을 포함하는 전해액을 300 mV s^{-1} 의 주사속도로 순환전류전압법으로 산화환원 반응을 확인하였을 때, 각각의 산화반응과 환원반응의 피크 전류 (Peak current)가 확인되는 전압의 차이($E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$)가 0.5 V 이하일 수 있다.
- [26] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 유기물은 음극 활물질로 사용될 수 있다.
- [27] 다음으로, 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지는, 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [28] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 유기물의 용해도는 0.1 M 내지 10 M 일 수 있다.
- [29] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 유기물은 음극 활물질로 사용할 수 있다.
- [30] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지는 상기 유기물을 음극 활물질로 포함하는 음전해액과 양극 활물질을 포함하는 양전해액을 포함할 수 있다.
- [31] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 유기물을 포함하는 음극 활물질을 용매에 용해한 음전해액과 양극 활물질을 용매에 용해한 양전해액 간의 산화반응과 환원반응의 전압차이가 1.4 V 이상일 수 있다.
- [32] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 양극 활물질은 금속-리간드 화합물 및 산화환원반응을 하는 유기화합물로부터 선택되는 1종 이상일 수

있다.

[33] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 금속-리간드 화합물을 포함하는 전해액을 양극으로 하고, 상기 유기물을 포함하는 전해액을 음극으로 하여 구성할 수 있다.

[34] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 산화환원반응을 하는 유기화합물을 포함하는 전해액을 양극으로 하고, 상기 유기물을 포함하는 전해액을 음극으로 하여 구성할 수 있다.

발명의 효과

[35] 본 발명에 따른 화학적 및 전기화학적으로 안정하게 반응하는 유기물을 용질로서 용매에 용해시켜 제조하는 레독스 플로우 전지용 전해액에 따르면, 종래와 달리, 레독스 플로우 전지에 최적의 용질을 적용함으로써, 기존에 알려진 레독스 플로우 전지에 비하여 더 많은 양의 용질이 용매에 용해될 수 있어 큰 부피당 용량을 발현할 수 있고, 산화환원쌍의 반응 전압 차이가 커 작동전압이 높아, 높은 에너지 밀도를 지니는 전지를 구현할 수 있는 장점이 있다.

[36] 또한, 레독스 플로우 전지에 최적의 용질과 용매를 사용함으로써, 종래의 수계시스템에 비해 현저히 높은 작동 전압을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 유기물의 용해도가 기존의 유기계 전해액에 비해 다량 용해되어 기존 시스템에 비하여 고에너지 밀도 및 높은 작동전압을 가지는 전해액을 제공할 수 있다.

[37] 또한, 본 발명의 레독스 플로우 전지용 전해액은 안정한 전기화학적인 반응으로 인하여 산화환원 반응을 거듭하여 진행하여도 물질의 분해가 없이 안정적인 수명 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 상호 오염을 막아주어, 보다 더 뛰어난 장기 수명 특성을 가지는 전지를 설계할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[38] 도 1은 실시예 1의 전해액을 이용한 순환전류전압법에 의한 전류-전압 곡선을 나타낸 그래프이다.

[39] 도 2는 실시예 2의 전해액을 이용한 순환전류전압법에 의한 전류-전압 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[40] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라, 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

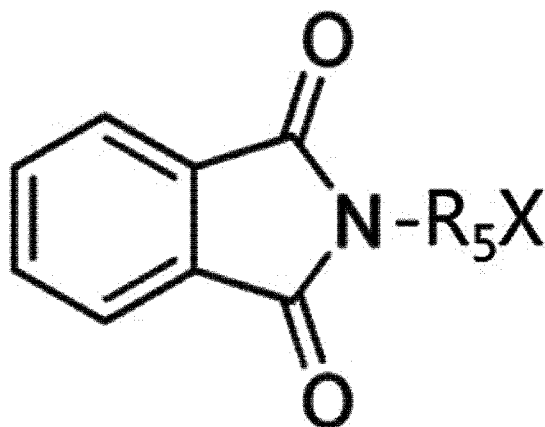
[41] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로

이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또한, 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않은 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

- [42] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액은, 용매 및 용질을 포함하고, 상기 용질은 하기 화학식 1로 표시되는 프탈이미드계 화합물로부터 선택되는 1종 이상의 유기물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[43] [화학식 1]

[44]



- [45] (여기에서, R₁은 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 터셔리 부틸기, 브로모 프로필기, CH₂Ph, 벤질기, 부톡시카보닐메틸기, 카르복실메틸기 및 아미노카보닐메틸기로부터 선택되고, X는 H, F, Cl, Br 및 I로부터 선택된다.)
- [46] 본 발명의 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기와 같은 치환기로 프탈이미드계 화합물을 구성하면, 치환기의 효과로 용해도가 증가하여 용량을 증진시키는 효과를 발현할 수 있고, 또한 상기와 같은 치환기들 중에서 전자주개적 특성을 가지는 치환기를 도입하게 되면, 분자의 전기화학적인 환원이 어렵게 되어, 음극 활물질로 적용가능한 화합물의 경우 작동전압을 보다 음으로 이동시켜 전지의 구성 시에 더욱 높은 작동 전위도 확보할 수 있으며, 탄화수소계 기반의 치환기들도 이런 역할이 가능하기 때문에 용해도 증가와 더불어 에너지 밀도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [47] 본 발명의 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 유기물을 용해시킬 용매로는 수계 용매, 유기계 용매 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [48] 상기 유기물의 용해도 등을 극대화하기 위하여, 상기 수계용매는 황산, 염산 또는 인산으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고, 상기 유기계 용매는 아세트나이트릴, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, *N*-메틸-2-피롤리돈, 감마부틸락톤, 플루오로에틸렌카보네이트, 에탄올 및 메탄올로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [49] 본 발명에서는, 전해액에 전도도를 부가적으로 부여하기 위하여 지지전해질을 더 첨가할 수도 있는데, 상기 지지전해질은 알킬암모늄염, 리튬염 및 소듐염으로

이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [50] 상기 알킬암모늄염은, PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 및 $\text{CH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 로부터 선택되는 하나의 음이온과, 테트라알킬암모늄 양이온에서 알킬이 메틸, 에틸, 부틸 또는 프로필인 암모늄 양이온의 조합으로 이루어질 수 있다.
- [51] 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{LiCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [52] 상기 소듐염은, NaPF_6 , NaBF_4 , NaAsF_6 , NaClO_4 , NaCF_3SO_3 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{NaCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [53] 본 발명의 레독스 플로우 전지용 전해액에서, 상기 유기물의 용해도는 0.1 M 내지 10 M인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는, 1.1 M 내지 10 M인 것이 효과적이다. 상기 유기물의 용해도가 0.1 M 미만인 경우에는, 에너지밀도가 현저히 낮아 본 발명의 효과를 구현하기 어려운 문제가 있으며, 10 M을 초과하는 과한 용해도를 가지는 전해액을 제조할 경우 점도가 높아 전해액의 펌핑이 어려워지고, 과포화된 용액에서의 유기물의 침전이 발생할 수 있다.
- [54] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 유기물은 음극 활물질로 사용될 수 있다.
- [55] 상기 양극 활물질은 금속-리간드 화합물 및 산화환원반응을 하는 유기화합물로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [56] 상기 금속-리간드 화합물로는, 특별히 한정은 없고, 예를 들면 금속-아세틸아세토네이트 계열의 물질, 금속-바이페닐 계열의 물질, 금속-테트라덴테이트테트라데케인계의 물질로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [57] 상기 산화환원반응을 하는 유기화합물은, 특별히 한정은 없고 전자를 잃어 산화될 수 있는 전압이 높은 양극 활물질로 적용가능한 화합물은 모두 사용가능하다.
- [58] 본 발명의 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 유기물을 음극 활물질로 사용하고, 상기 금속-리간드 및 산화환원반응을 하는 유기화합물로부터 선택되는 1종 이상을 양극 활물질로 사용할 수 있으며, 이렇게 조합한 각각의 산화 및 환원으로 부터 얻어지는 작동전압이 수계의 최대 작동전압인 1.23 V보다 높아야 에너지 밀도 측면에서 바람직하다.
- [59] 따라서, 음극 전해액의 환원 최대전위가 Fc/Fc^+ (페로센/페로시늄) 기준전극 대비 각각 -0.8 ~ -2.0 V이고, 양극 전해액의 산화 최대전위가 Fc/Fc^+ 기준전극 대비 0 V보다 더 양의 값을 가지는 것이 바람직하고, 상기 유기물을 음극 활물질로서 상기 용매에 용해한 음전해액과 상기 양극 활물질을 상기 용매에 용해한 양전해액 간의 산화반응과 환원반응의 전압차이가 1.4 V 이상인 것이 바람직하다.
- [60] 또한, 모든 산화환원 쌍은 전기화학적 가역성이 높아서 산화전위와

환원전위간의 차이가 작아야 한다. 그렇지 않은 경우에는 완전자 구성시에 충전 및 방전시의 전압차이가 커져서 에너지 효율이 저하될 수 있다. 따라서, 음극 활물질과 양극 활물질의 각각의 반응에서 발생하는 산화 및 환원반응이 발생하는 전압(peak potential)의 차이가 작아야 한다.

- [61] 따라서, 본 발명에서, 이를 확인하기 위한 가장 대표적인 전기화학 분석법인 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)으로 0.01 M의 농도를 가지는 상기 유기물을 용질로서 포함하는 전해액을 300 mV s⁻¹의 주사속도로 산화환원 반응을 확인하였을 때, 산화반응과 환원반응 각각의 피크 전류(Peak current)가 확인되는 전압의 차이($E_{pa}-E_{pc}$)가 0.5 V 이하인 것이 바람직하다.
- [62] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 전해액은, 분리막을 사이에 두고, 용해되어 있는 용질이 다른 두 개의 다른 전해액이 조합되어 사용될 수도 있다.
- [63] 다음으로, 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지는, 본 발명에 따른 상기 유기물을 포함하는 레독스 플로우 전지용 전해액을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [64] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 유기물의 용해도는 0.1 M 내지 10 M일 수 있다.
- [65] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 유기물을 포함하는 음극 활물질을 상기 용매에 용해한 음전해액과 양극 활물질을 상기 용매에 용해한 양전해액 간의 산화반응과 환원반응의 전압차이가 1.4 V 이상일 수 있다.
- [66] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 유기물은 음극 활물질로 사용할 수 있다.
- [67] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 양극 활물질은 금속-리간드 화합물 및 산화환원반응을 하는 유기화합물로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [68] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 금속-리간드 화합물을 포함하는 전해액을 양극으로 하고, 상기 유기물을 포함하는 전해액을 음극으로 하여 구성할 수 있다.
- [69] 본 발명에 따른 레독스 플로우 전지에 있어서, 상기 산화환원반응을 하는 유기화합물을 포함하는 전해액을 양극으로 하고, 상기 유기물을 포함하는 전해액을 음극으로 하여 구성할 수 있다.
- [70] 즉, 본 발명은, 용매 및 용질을 포함한 레독스 플로우 전지용 전해액으로서, 상기 용질이 화학적 및 전기화학적으로 안정하게 반응하는 화합물인 상기 유기물을 포함하고 있으며, 반응시 1개 이상의 전자가 이동하며, 상기 유기물이 안정적으로 용매 내부에 용해되어 있어 전해질내에서 침전이 일어나지 않는 레독스 플로우 전지용 전해액 및 이를 이용하는 레독스 플로우 전지를 제공한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [71] 이하에서는, 본 발명의 레독스 플로우 전지용 전해액 및 이를 포함하는 레독스

플로우 전지의 우수성을 입증하기 위하여, 본 발명에 따른 실시예와 비교예에 대한 다양한 실험을 실시하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

[72] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2

[73] 실시예 1. (N-(3-브로모프로필)프탈이미드를 포함하는 전해액)

[74] 시그마알드리치 사에서 구입한 N-(3-브로모프로필)프탈이미드를 테트라플루오르붕산화 테트라에틸암모늄이 포함된 프로필렌카보네이트 용액에 0.01 M 용해하여 전해액을 제조하였다.

[75] 실시예 2. (N-부틸프탈이미드를 포함하는 전해액)

[76] 시그마알드리치 사에서 구입한 N-부틸프탈이미드를 테트라플루오르붕산화 테트라에틸암모늄이 포함된 프로필렌카보네이트 용액에 0.01 M 용해하여 전해액을 제조하였다.

[77] 실시예 3. (N-(3-브로모프로필)프탈이미드의 용해도 실험)

[78] 시그마알드리치 사에서 구입한 N-(3-브로모프로필)프탈이미드를 테트라플루오르붕산화 테트라에틸암모늄이 포함된 프로필렌카보네이트 용액에 최대한 용해하여 전해액을 제조하였다.

[79] 실시예 4. (N-부틸프탈이미드의 용해도 실험)

[80] 시그마알드리치 사에서 구입한 N-부틸프탈이미드를 테트라플루오르붕산화 테트라에틸암모늄이 포함된 프로필렌카보네이트 용액에 최대한 용해하여 전해액을 제조하였다.

[81] 비교예 1. (N-메틸프탈이미드를 포함하는 전해액)

[82] 시그마알드리치 사에서 구입한 N-메틸프탈이미드를 테트라플루오르붕산화 테트라에틸암모늄이 포함된 프로필렌카보네이트 용액에 0.01 M 용해하여 전해액을 제조하였다.

[83] 비교예 2. (N-메틸프탈이미드의 용해도 실험)

[84] 시그마알드리치 사에서 구입한 N-메틸프탈이미드를 테트라플루오르붕산화 테트라에틸암모늄이 포함된 프로필렌카보네이트 용액에 최대한 용해시켜 전해액을 제조하였다.

[85] 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)

[86] [전해액의 반응 전압 확인]

[87] 상기 실시예 1~2에서 얻은 전해액을 사용하고, 전위 주사 속도를 300 mV s⁻¹로 하여 실험을 진행하였다. 유기전해액에서의 정확한 전압 결정을 위하여 기준 전극(internal reference)으로 페로센을 사용하였고, 작동전극으로는 글래시 카본 전극을, 카운터전극으로는 백금을 사용하였다. 이들을 이용하여 전기화학 셀을 구성하여 순환전압전류법 실험을 진행하였다.

[88] [음극 활물질의 반응 전압 확인]

[89] 실시예 1의 경우에는 각각의 산화 전압과 환원 전압이 -1.75 V, -1.87 V임을 확인하였고, 이 두 반응을 통하여 산화환원전압이 -1.81 V의 레독스 플로우 전지의 음극 활물질로 사용 가능함을 확인하였다.

- [90] 실시예 2의 경우에는 각각의 산화 전압과 환원 전압이 -1.83 V, -1.96 V임을 확인하였고, 이 두 반응을 통하여 산화환원전압이 -1.90 V의 레독스 플로우 전지의 음극 활물질로 사용 가능함을 확인하였다.
- [91] [재료의 수명 특성 확인]
- [92] 상기 실시예 1~2에서 얻은 전해액을 사용하여 전위 주사 속도를 300 mV s^{-1} 로 하여 실험을 진행하였다. 유기전해액에서의 정확한 전압 결정을 위하여 기준 전극으로 페로센을 사용하였고, 작업전극으로는 글래시 카본 전극을, 카운터전극으로는 백금을 사용하였고, 이들을 이용하여 전기화학 셀을 구성하여 순환전압전류법 실험을 진행하였다.
- [93] 실험결과, 산화환원쌍이 산화환원을 각각 50회 반복적으로 반응이 진행되었음에도 불구하고, 실시예 1~2의 전해액에서 반응전압의 변화 및 비가역반응으로 인한 전류값의 감소현상이 발견되지 않았다.
- [94] [전해액의 용해도 및 하프-웨이브 포텐셜을 이용한 전압 및 에너지밀도 비교]
- [95] 상기 실시예 1~2와 비교예 1의 전해액의 최대 용해도 실험(실시예 3~4 및 비교예 2) 결과와, 실시예 1~2와 비교예 1의 전해액에 대해 확인한 E^0 와 유사한 값을 가진다고 가정할 수 있는 하프-웨이브 포텐셜을 표 1에 기재하였다. 이것과 비교예 1을 $0.56 \text{ V (vs. Fc/Fc}^+)$ 의 양극재와 조합한 셀의 구동전압과, 용해도를 통하여 에너지 밀도를 비교하였다. 에너지 밀도의 비교 결과는 하기 표 2에 나타내었다.
- [96] [표1]
- | | 용해도 / M | 환원 |
|----------|---------|---|
| | | 하프-웨이브 포텐셜/ V (vs. Fc/Fc ⁺) |
| 실시예 1, 3 | 1.3 | -1.81 |
| 실시예 2, 4 | 5 | -1.90 |
| 비교예 1, 2 | 0.5 | 1.08 |
- [97] 표 1에 나타낸 바와 같이, 동일한 유기계 용매를 적용하여 제조한 전해액에서, 본 발명에 따른 작용기가 도입된 유기물의 반응 전압과 용해도가 변화하여 레독스 플로우 전지의 전해액으로 사용하였을 때, 더 높은 에너지 밀도를 가지는 전해액을 설계할 수 있음을 예측할 수 있다. 이러한 유기물의 경우에는 충분한 에너지 밀도를 구현하기 위하여 유기용매에서 용해도는 높을수록 유리하며, 0.2 M 이상의 용해도를 지니는 것이 바람직하며, 0.4 M 이상까지 용해도를 지니는 것이 더욱 바람직하다.
- [98] 반응전압은 너무 음의 값을 지니게 되면 사용하는 용매가 환원 분해될 수 있기 때문에 페로센의 평형전위와의 차이가 -0.9 내지 -2.44 V (vs. Fc/Fc⁺)인 것이 바람직하다.

[99] [표2]

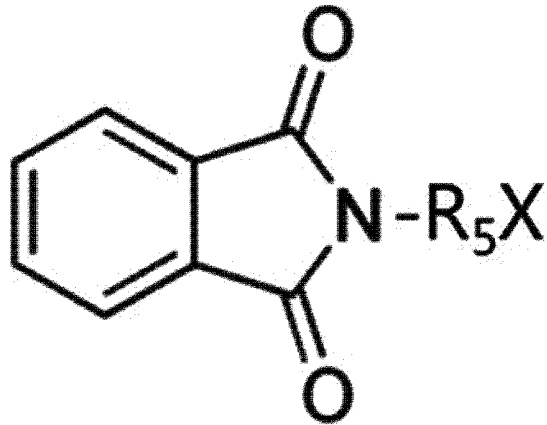
조합	용해도 / M	1전자	에너지밀도 / $Wh L^{-1}$
		작동 전압 / V	
실시예 1, 3	1.3	2.37	41.29
실시예 2, 4	5	2.46	164.83
비교예 1, 2	0.5	1.39	18.62

[100] 표 2에서 나타낸 바와 같이, 실시예 1~2의 유기물이 음극 활물질로서 포함된 음극재와 0.56 V (*vs.* Fc/Fc⁺)의 양극재와 조합하여 이루어진 셀과 같은 시스템 하에서 구동하는 비교예 1과 비교해보면, 본 발명에 따른 작용기를 도입한 유기물을 포함하는 실시예 1~2의 경우, 비교예 1보다 용해도가 높고, 상당히 높은 에너지 밀도를 발현하는 효과를 나타냄을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 전해액은 용매 및 용질을 포함하고, 상기 용질은 하기 화학식 1로 표시되는 프탈이미드계 화합물로부터 선택되는 1종 이상의 유기물을 포함하는 레독스 플로우 전지용 전해액:

[화학식 1]



(여기에서, R_1 은 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 터셔리 부틸기, 브로모 프로필기, CH_2Ph , 벤질기, 부톡시카보닐메틸기, 카르복실메틸기 및 아미노카보닐메틸기로부터 선택되고, X는 H, F, Cl, Br 및 I로부터 선택된다.).

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 용매는 수계 용매, 유기계 용매 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 수계 용매는 황산, 염산 및 인산으로부터 선택되는 1종 이상이고,
상기 유기계 용매는 아세트나이트릴, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸술폭사이드, 디메틸포름아미드, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, *N*-메틸-2-피롤리돈, 플루오로에틸렌카보네이트, 감마부틸락톤, 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에탄올 및 메탄올로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 전해액은 지지전해질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 지지전해질은 알킬암모늄염, 리튬염 및 소듐염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

- [청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 알킬암모늄염은, PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 및 $\text{CH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 로부터 선택되는 하나의 음이온과,
 테트라알킬암모늄 양이온에서 알킬이 메틸, 에틸, 부틸 또는 프로필인
 암모늄 양이온의 조합으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레독스
 플로우 전지용 전해액.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{LiCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로부터 선택되는 1종 이상인 것을
 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,
 상기 소듐염은, NaPF_6 , NaBF_4 , NaAsF_6 , NaClO_4 , NaCF_3SO_3 , NaCF_3SO_3 ,
 $\text{NaC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{NaCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로부터 선택되는 1종
 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 전해액 중의 상기 유기물의 용해도는 $0.1\text{ M} \sim 10\text{ M}$ 인 것을 특징으로
 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 유기물을 음극 활물질로 하여 용매에 용해한 음전해액과, 양극
 활물질을 용매에 용해한 양전해액 간의 산화반응과 환원반응의
 전압차이가 1.4 V 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용
 전해액.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
 0.01 M 의 농도를 가지는 상기 유기물을 포함하는 전해액을 300 mV s^{-1} 의
 주사속도로 순환전류전압법으로 산화환원 반응을 확인하였을 때, 각각의
 산화반응과 환원반응의 피크 전류 (Peak current)가 확인되는 전압의
 차이($E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}}$)가 0.5 V 이하인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용
 전해액.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
 상기 유기물은 음극 활물질인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용
 전해액.
- [청구항 13] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액을
 포함하는 레독스 플로우 전지.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
 상기 전지는 상기 유기물을 음극 활물질로서 용매에 용해한 음전해액과
 양극 활물질을 용매에 용해한 양전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는
 레독스 플로우 전지.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,

상기 양극 활물질은 금속-리간드 화합물 및 산화환원반응을 하는 유기화합물로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지.

[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 금속-리간드 화합물을 포함하는 전해액을 양극으로 하고, 상기 유기물을 포함하는 전해액을 음극으로 하여 구성되는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지.

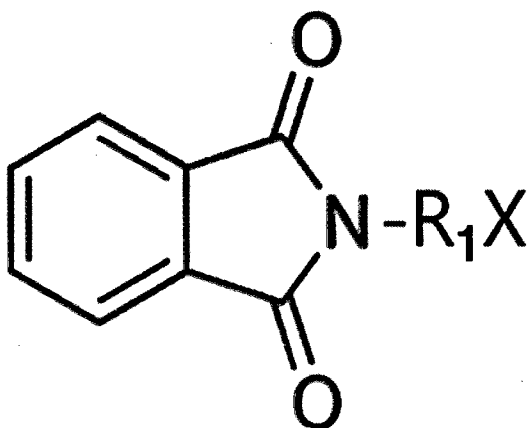
[청구항 17] 제15항에 있어서,
상기 산화환원반응을 하는 유기화합물을 포함하는 전해액을 양극으로 하고, 상기 유기물을 포함하는 전해액을 음극으로 하여 구성되는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지.

청구범위 보정서
국제사무국 접수일: 2016 년 10 월 11 일 (11.10.2016)

[청구항 1] (보정후)

레독스 플로우 전지용 전해액에 있어서, 상기 전해액은 용매 및 용질을 포함하고,
상기 용질은 하기 화학식 1로 표시되는 프탈이미드계 화합물로부터 선택되는 1종 이상
의 유기물을 포함하는 레독스 플로우 전지용 전해액:

[화학식 1]



(여기에서, R₁은 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 터셔리 부틸기, 브로모 프로필기, 벤질기, 부톡시카보닐메틸기, 카르복실메틸기 및 아미노카보닐메틸기로부터 선택되고, X는 H, F, Cl, Br 및 I로부터 선택된다.).

[청구항 2]

제1항에 있어서, 상기 용매는 수계 용매, 유기계 용매 또는 이들의 혼합물인 것을

특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

[청구항 3]

제2항에 있어서, 상기 수계 용매는 황산, 염산 및 인산으로부터 선택되는 1종 이상이고, 상기 유기계 용매는 아세토나이트릴, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸술폰, 디메틸포름아미드, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, *N*-메틸-2-피롤리돈, 플루오로에틸렌카보네이트, 감마부틸락톤, 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르, 에탄올 및 메탄올로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

[청구항 4]

제1항에 있어서, 상기 전해액은 지지전해질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

[청구항 5]

제4항에 있어서, 상기 지지전해질은 알킬암모늄염, 리튬염 및 소듐염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

[청구항 6]

제5항에 있어서, 상기 알킬암모늄염은, PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- , ClO_4^- , CF_3SO_3^- , CF_3SO_3^- , $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$, $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 및 $\text{CH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 로부터 선택되는 하나의 음이온과, 테트라알킬암모늄 양이온에서 알킬이 메틸, 에틸, 부틸 또는 프로필인 암모늄 양이온의 조합으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

[청구항 7]

제5항에 있어서, 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{LiCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

[청구항 8]

제5항에 있어서, 상기 소듐염은, NaPF_6 , NaBF_4 , NaAsF_6 , NaClO_4 , NaCF_3SO_3 , NaCF_3SO_3 , $\text{NaC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 $\text{NaCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

[청구항 9]

제1항에 있어서, 상기 전해액 중의 상기 유기물의 용해도는 0.1 M~10 M인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

[청구항 10]

제1항에 있어서, 상기 유기물을 음극 활물질로 하여 용매에 용해한 음전해액과, 양극 활물질을 용매에 용해한 양전해액 간의 산화반응과 환원반응의 전압차이가 1.4 V 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

[청구항 11]

제1항에 있어서, 0.01 M의 농도를 가지는 상기 유기물을 포함하는 전해액을 300 mV s⁻¹의 주사속도로 순환전류전압법으로 산화환원 반응을 확인하였을 때, 각각의 산화반응과 환원반응의 피크 전류 (Peak current)가 확인되는 전압의 차이($E_{pa}-E_{pc}$)가 0.5 V 이하인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

[청구항 12]

제1항에 있어서, 상기 유기물은 음극 활물질인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지용 전해액.

[청구항 13]

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 레독스 플로우 전지용 전해액을 포함하는 레독스 플로우 전지.

[청구항 14]

제13항에 있어서, 상기 전지는 상기 유기물을 음극 활물질로서 용매에 용해한 음 전해액과 양극 활물질을 용매에 용해한 양전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지.

[청구항 15]

제14항에 있어서, 상기 양극 활물질은 금속-리간드 화합물 및 산화환원반응을 하는 유기화합물로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지.

[청구항 16]

제15항에 있어서, 상기 금속-리간드 화합물을 포함하는 전해액을 양극으로 하고, 상기 유기물을 포함하는 전해액을 음극으로 하여 구성되는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지.

[청구항 17]

제15항에 있어서, 상기 산화환원반응을 하는 유기화합물을 포함하는 전해액을 양극으로 하고, 상기 유기물을 포함하는 전해액을 음극으로 하여 구성되는 것을 특징으로 하는 레독스 플로우 전지.

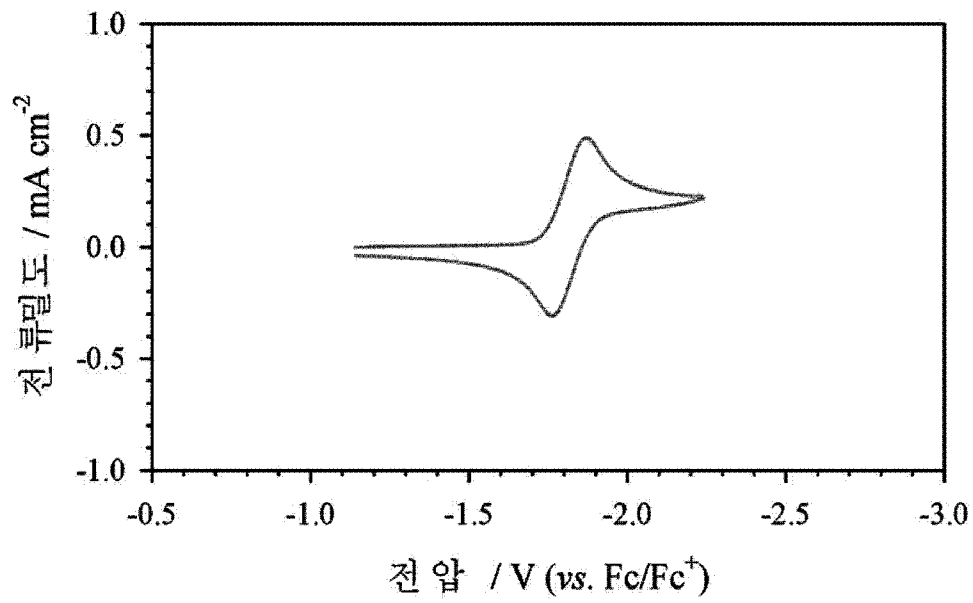
조약 제19조(1) 규정의 설명서

설명:

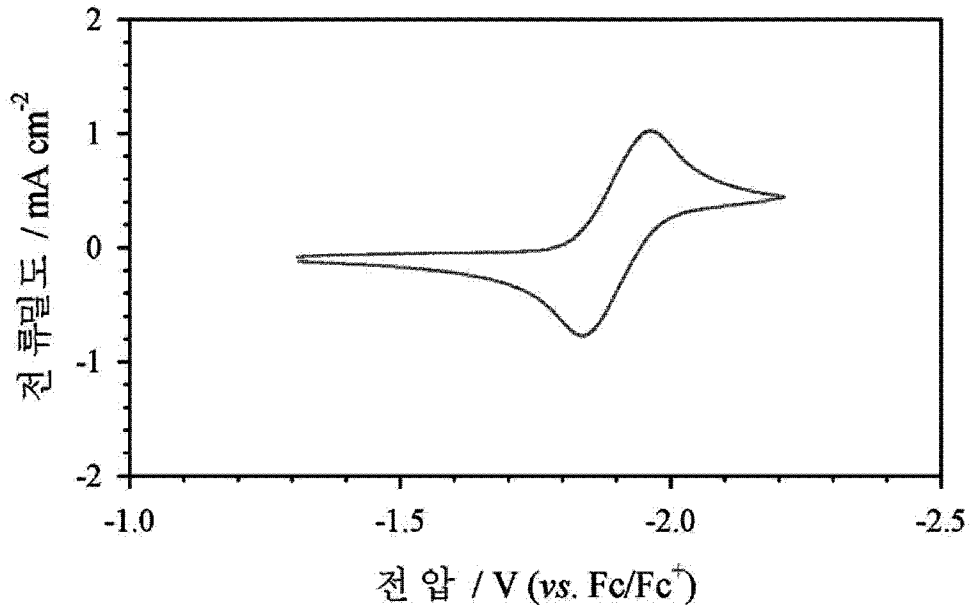
상기 국제출원에 관한 2016년 8월 17일자 발송된 국제조사보고서를 수령한 후, 출원인은 제19조(1)의 규정에 근거한 보정을 별첨과 같이 제출합니다.

출원인은 청구항 1을 보정합니다. 청구항 2 내지 17은 보정하지 않습니다. 청구항 1의 보정은 출원 당시의 명세서의 단락 [15]의 기재에 근거한 것입니다. 끝

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/001976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/26(2006.01)i, H01M 12/08(2006.01)i

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)

H01M 10/0568; H01M 8/18; H01M 8/02; H01M 10/36; H01M 10/26; H01M 12/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: phthalimide, redox flow battery, electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KWAK, Hyeon Su et al., "The Convenient Preparation of Phthalimide Derivatives as High Energy Density Organic Electrolyte: Application for Redox Flow Battery", 116th General Meeting of the Korean Chemical Society, 14-16 October 2015 See abstract.	1,9-17
Y		2-8
Y	KR 10-2014-0044106 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 14 April 2014 See claims 11-14.	2-8
X	HAM, Chang Han et al., "The Preparation of Phthalimide and 4-hydroxy-tempo Derivatives as Organic Electrolyte: Application for Redox Flow Battery", 115th General Meeting of the Korean Chemical Society, 15-17 April 2015 See abstract.	1,9-17
A	KR 10-1465732 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 01 December 2014 See claim 1.	1-17
A	KR 10-2011-0088881 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 04 August 2011 See claim 1.	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"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

17 AUGUST 2016 (17.08.2016)

Date of mailing of the international search report

17 AUGUST 2016 (17.08.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/001976

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0044106 A	14/04/2014	US 2014-0099569 A1	10/04/2014
KR 10-1465732 B1	01/12/2014	KR 10-2014-0071603 A	12/06/2014
KR 10-2011-0088881 A	04/08/2011	US 2011-0189549 A1	04/08/2011
		US 8481192 B2	09/07/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/26(2006.01)i, H01M 12/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0568; H01M 8/18; H01M 8/02; H01M 10/36; H01M 10/26; H01M 12/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 프탈이미드, 레독스플로우전지, 전해액

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	곽현주 등, "The convenient preparation of phthalimide derivatives as high energy density organic electrolyte: Application for redox flow battery", 대한화학회 제116회 총회 및 학술발표회, 2015년 10월 14-16일 초록 참조.	1,9-17
Y		2-8
Y	KR 10-2014-0044106 A (삼성전자주식회사 등) 2014.04.14 청구항 11-14 참조.	2-8
X	함창한 등, "The preparation of phthalimide and 4-hydroxy-tempo derivatives as organic electrolyte: application for redox flow battery", 대한화학회 제115회 총회 및 학술발표회, 2015년 4월 15-17일 초록 참조.	1,9-17
A	KR 10-1465732 B1 (한국에너지기술연구원) 2014.12.01 청구항 1 참조.	1-17
A	KR 10-2011-0088881 A (삼성전자주식회사) 2011.08.04 청구항 1 참조.	1-17

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 08월 17일 (17.08.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 08월 17일 (17.08.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,

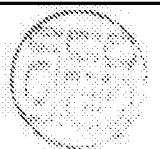
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0044106 A	2014/04/14	US 2014-0099569 A1	2014/04/10
KR 10-1465732 B1	2014/12/01	KR 10-2014-0071603 A	2014/06/12
KR 10-2011-0088881 A	2011/08/04	US 2011-0189549 A1	2011/08/04
		US 8481192 B2	2013/07/09