(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 5 월 23 일 (23.05.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/098792 A2

(51) 국제특허분류:
H01M 8/0245 (2016.01) *H01M 8/18* (2006.01)
H01M 8/0239 (2016.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/014213

(22) 국제출원일: 2018 년 11 월 19 일 (19.11.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0154713 2017 년 11 월 20 일 (20.11.2017) KR

(71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (**LOTTE CHEMICAL CORPORATION**) [KR/KR]; 05551 서울시 송파구 올림픽로 300, Seoul (KR).

(72) 발명자: 정민석 (**JUNG, Min Suk**); 34110 대전시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 김혜선 (**KIM, Hye Seon**); 34110 대전시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 박상선 (**PARK, Sang Sun**); 34110 대전시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 배수연 (**BAE, Su Yeon**); 34110 대전시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR). 김대식 (**KIM, Dae Sik**); 34110 대전시 유성구 가정북로 115, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

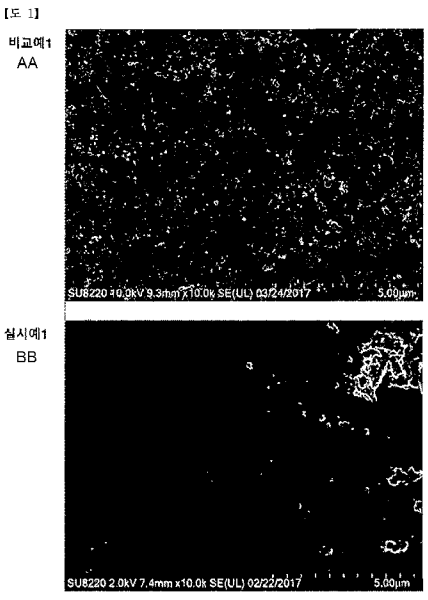
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, 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, 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).

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURE OF COMPOSITE SEPARATION MEMBRANE FOR REDOX FLOW BATTERY AND COMPOSITE SEPARATION MEMBRANE FOR REDOX FLOW BATTERY

(54) **발명의 명칭:** 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법 및 레독스 흐름 전지용 복합 분리막

[도 1]



AA ... Comparative Example 1
BB ... Example 1

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for manufacture of a composite separation membrane for a redox flow battery, the method comprising the steps of: coating at least one surface of a porous polymer resin membrane having a weight average molecular weight of 1,000,000 to 10,000,000 with a coating composition including a fluorine- or hydrocarbon-based resin substituted with one or more cation-exchange functional groups; and keeping the coating composition-coated porous polymer resin membrane in a hydrogen peroxide solution, a sulfuric acid solution, or deionized water for 10 minutes or longer.

(57) **요약서:** 본 발명은, 1,000,000 내지 10,000,000 의 중량평균분자량을 갖는 다공성 고분자 수지막의 적어도 일면에 양이온 교환 작용기가 1 이상 치환된 불소계 수지 또는 탄화수소계 수지가 포함된 코팅 조성물을 도포하는 단계; 및 상기 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막을 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수 내에 10 분 이상 체류시키는 단계;를 포함하는 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법에 관한 것이다.

WO 2019/098792 A2

[다음 쪽 계속]

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법 및 레독스 흐름 전지용 복합 분리막

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2017년 11월 20일자 한국특허출원 제10-2017-0154713호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법 및 레독스 흐름 전지용 복합 분리막에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

화석 연료를 사용하여 대량의 온실 가스 및 환경 오염 문제를 야기하는 화력 발전이나 시설 자체의 안정성이나 폐기물 처리의 문제점을 갖는 원자력 발전 등의 기존 발전 시스템들이 다양한 한계점을 들어내면서 보다 친환경적이고 높은 효율을 갖는 에너지의 개발과 이를 이용한 전력 공급 시스템의 개발에 대한 연구가 크게 증가하고 있다.

특히, 전력 저장 기술은 외부 조건에 큰 영향을 받는 재생 에너지를 보다 다양하고 넓게 이용할 수 있도록 하며 전력 이용의 효율을 보다 높일 수 있어서, 이러한 기술 분야에 대한 개발이 집중되고 있으며, 이들 중 2차 전지에 대한 관심 및 연구 개발이 크게 증가하고 있는 실정이다.

레독스 흐름 전지는 활성 물질의 화학적 에너지를 직접 전기 에너지로 전환할 수 있는 산화/환원 전지를 의미하며, 태양광, 풍력등 외부 환경에 따라 출력변동성이 심한 신재생에너지를 저장하여 고품질 전력으로 변환할 수 있는 에너지 저장시스템이다. 구체적으로, 레독스 흐름 전지에서는 산화/환원 반응을 일으키는 활물질을 포함한 전해액이 반대 전극과 저장 탱크 사이를 순환하며 충방전이 진행된다.

이러한 레독스 흐름 전지는 기본적으로 산화상태가 각각 다른 활물질이 저장된 탱크와 충/방전시 활물질을 순환시키는 펌프, 그리고 분리막으로 분획되는 단위셀을 포함하며, 상기 단위셀은 전극, 전해질 및

분리막을 포함한다.

레독스 흐름 전지의 분리막은 충전 방전시 양극과 음극전해질에 반응되어 생성되는 이온의 이동을 통해 전류의 흐름을 발생시키는 핵심소재이다. 현재 레독스 흐름 전지에는 전지 종류에 따라, 납축 전지용 분리막 또는 연료전지용 이온 교환막을 사용하는 것이 일반적이나, 이러한 이전의 분리막은 양극과 음극 전해액 간의 이온의 크로스 오버를 발생시키고 전지의 에너지효율을 저하시키며 사용되는 전해액에 대한 내성이 충분하지 않아서 전지의 수명을 충분히 확보하기 어려우며, 가격 경쟁력 확보에도 한계를 가지고 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 향상된 이온 교환 능력 및 친수성을 가지며, 전해질 용액 내 충전된 활물질의 크로스 오버 및 전지의 에너지 밀도의 저하 현상을 효과적으로 감소시킬 수 있으며, 내구성과 내화학성이 우수한 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은, 향상된 이온 교환 능력 및 친수성을 가지며, 전해질 용액 내 충전된 활물질의 크로스 오버 및 전지의 에너지 밀도의 저하 현상을 효과적으로 감소시킬 수 있으며, 내구성과 내화학성이 우수한 레독스 흐름 전지용 복합 분리막을 제공하기 위한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 복합 분리막을 포함하는 레독스 흐름 전지를 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명은, 다공성 고분자 수지막에 적어도 일면에 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지 또는 탄화수소계 수지가 포함된 코팅 조성물을 도포하는 단계; 및 상기 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막을 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수 내에 체류시키는 단계;를 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법을 제공한다.

또한, 본 발명은, 다공성 고분자 수지막; 및 상기 다공성 고분자 수지막의 적어도 일면에 형성되고, 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된

불소계 수지를 포함하는 코팅층;을 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막을 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 복합 분리막을 포함하는 레독스 흐름 전지를 제공한다.

이하에서는 발명의 구체적인 구현예에 따른 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 다공성 고분자 수지막에 적어도 일면에 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지 또는 탄화수소계 수지가 포함된 코팅 조성물을 도포하는 단계; 및 상기 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막을 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수 내에 체류시키는 단계;를 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법이 제공될 수 있다.

본 발명자들은, 다공성 고분자 수지막의 일면 또는 양면에 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지가 포함된 코팅 조성물을 도포하고, 상기 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막을 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수 내에 10분 이상 체류시키는 단계를 통하여 레독스 흐름 전지용 복합 분리막을 제조하였으며, 이러한 레독스 흐름 전지용 복합 분리막은 상기 코팅층의 표면 특성과 전기적 특성과 각각 성분에 의한 특성으로 인하여 충전된 활물질의 크로스오버 감소, 양이온 혹은 음이온의 이동 속도 향상, 친수성 및 전도도 향상 등의 효과가 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

특히, 상기 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 코팅층은 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 고분자을 포함하여, 상기 복합 분리막으로 분획되는 레독스 흐름 전지의 음극 부분 및 양극 부분 간의 밸런스 조절을 용이하게 할 수 있다.

이에 따라, 상기 레독스 흐름 전지용 복합 분리막은 보다 향상된 이온교환능력을 가질 수 있으며, 충전된 활물질의 크로스오버 및 전지의 에너지 밀도의 저하 현상을 방지할 수 있고, 높은 내구성과 내화학성을 가진 고분자 수지를 사용함으로써 전지의 수명 확보가 용이하다.

상기 다공성 고분자 수지막의 적어도 1면에 형성되고, 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 고분자를 포함하는 코팅층은 1 내지 300㎛의 두께를 가질 수 있다.

한편, 상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 혹은 탄화수소계 수지에는 술폰산기, 카르복실산기 또는 인산기의 양이온 교환 작용기가 1이상 치환될 수 있다.

이러한 불소계 수지의 구체적인 종류로는, 불소계 수지는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 테트라플루오르에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체(FEP), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 코폴리머 수지(ETFE), 테트라플루오로에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(TFE/CTFE) 및 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 수지(ECTFE)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 들 수 있다. 또한, 상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지의 상용화된 제품으로는 Nafion® (Dupont), Equivion® (Solvay), Flemion™ (AGC chemicals company), Aciplex™ (Asahi Kasei) 등을 들 수 있다.

이러한 탄화수소계 수지의 구체적인 종류로는 폴리에틸렌, 폴리설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌, 폴리-에테르-에테르-케톤, 폴리비닐블로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 고분자를 들 수 있다.

상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지 또는 탄화수소계 수지의 중량평균분자량이 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 10,000 내지 300,000 의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 상기 중량평균 분자량은 GPC법에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다.

상기 양이온 교환 작용기(-)는 상기 코팅층 표면의 친전해액성 높여주며, 전해액내의 징크 이온(+)과의 인력을 통해 빠른 이온 이동을 가능케 하여 전압 효율을 향상시키며, 또한 상기 고분자 자체의 양이온 교환 작용기가 브롬 (Br_n^-) 등의 활물질의 crossover 억제의 역할도 할 수 있어

전하량 효율 또한 향상시킬 수 있다.

상기 양이온 교환 작용기는 술폰산기, 카르복실산기 또는 인산기를 포함할 수 있다. 이러한 양이온 교환 작용기의 존재로 인하여, 상기 구현예의 레독스 흐름 전지용 복합 분리막 표면의 전해액 친화도가 높아지고, 또한 전지의 전해액 내 징크 이온과 양이온 교환 작용기 간의 상호작용을 통해 전해액 내 이온 이동을 빠르게 하여 전해액과 레독스 흐름 전지용 복합 분리막 사이의 저항을 감소시켜 전압 효율을 향상될 수 있다.

상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지 또는 탄화수소계 수지가 포함된 코팅 조성물은 상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지 또는 탄화수소계 수지 1 내지 30중량%를 포함할수 있다.

상기 코팅 조성물은 상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지 또는 탄화수소계 수지 이외로 유기 용매, 수용성 용매 또는 이들의 혼합 용매 등을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 상기 코팅 조성물에서 상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지 또는 탄화수소계 수지는 아이소프로판올(isopropanol)과 탈 이온수(deionized water)의 혼합용매, N- 메틸 피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 또는 에틸렌 글리콜 등에 분산 혹은 용해되어 있을 수 있다.

상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지 또는 탄화수소계 수지가 포함된 코팅 조성물이 상기 다공성 고분자 수지막에 코팅되는 두께는 최종 제조되는 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 구체적인 용도나 목적에 따라서 달라질 수 있는데, 예를 들어 상기 코팅 조성물은 다공성 고분자 수지막 상에 0.1 내지 1,000 ㎛의 두께로 코팅될 수 있다.

한편, 상기 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막을 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수 내에 10분 이상, 또는 0.5시간 이상, 또는 1시간 이상, 또는 3시간 이상 체류시키는 단계를 통하여, 분리막 내부의 형상을 변화 시켜 배터리 내부 저항과 자가 방전을 초래하는 활물질의 교차혼합을 최소화 하는 분리막을 제공할 수 있다.

구체적으로, 상기 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막을

과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수 내에 10분 이상 체류시키는 단계는 상기 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막을 30 내지 100℃의 온도를 갖는 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수 내에 0.5시간 내지 80시간 체류시키는 단계를 포함할 수 있다.

상기 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막이 체류하는 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수의 온도가 크게 한정되는 것은 아니지만, 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수의 온도가 너무 낮은 경우 분리막 내부 불순물 존재, ion cluster swelling의 불충분 등의 이유로 분리막 내부의 형상에 변화가 없거나 활물질의 교차혼합을 방지하지 못하는등으로 기대되는 효과가 달성되지 않을 수 있다.

또한, 상기 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막을 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수 내에 체류하는 시간이 크게 한정되는 것은 아니지만, 상기 체류 시간이 너무 짧은 경우 분리막 내부 불순물 존재, ion cluster swelling의 불충분 등의 이유로 분리막 내부의 형상에 변화가 없거나 활물질의 교차혼합을 방지하지 못하는등으로 기대되는 효과가 달성되지 않을 수 있다.

상기 과산화수소 용액과 황산 용액은 멤브레인 내부의 불순물 제거의 역할도 할 수 있다. 상기 과산화수소 용액은 1 내지 10중량%의 농도를 가질 수 있다. 상기 황산 용액은 1M 내지 3M의 농도를 가질 수 있다.

상기 탈이온수는 분리막 내의 ion cluster를 팽윤(swelling)시키는 역할을 할 수 있다.

한편, 상기 다공성 고분자 수지막은 상기 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 기재 역할을 하며, 상기 다공성 고분자 수지막의 재질로는 화학 흐름 전지의 분리막으로 사용될 수 있는 것으로 알려진 고분자 수지를 다양하게 사용할 수 있다.

상기 다공성 고분자 수지막은 1㎚ 내지 10 ㎛, 또는 10㎚ 내지 1 ㎛의 최대 직경을 갖는 기공을 포함할 수 있다. 상기 기공의 형상은 크게 한정되는 것은 아니며, 상기 다공성 고분자 수지막의 단면을 기준으로 상기 기공의 단면의 형상이 원형, 타원형, 3이상의 다각형, 또는 이웃하는 내각

중 어느 하나가 예각이고 다른 하나가 둔각인 6이상의 다각형일 수 있다.

상기 다공성 고분자 수지막은 100,000 내지 10,000,000의 중량평균분자량을 갖는 고분자 수지를 포함할 수 있다. 상기 다공성 고분자 수지막의 고분자 수지의 중량평균분자량이 너무 작으면, 상기 레독스 흐름 전지용 분리막의 내구성이나 내화학성 등의 충분히 확보되기 어려울 수 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 수지막의 고분자 수지의 중량평균분자량이 너무 크면, 분리막 상에 형성되는 기공의 분포도나 기공 자체의 크기가 불균일 해질 수 있다.

구체적으로, 상기 다공성 고분자 수지막은 고밀도 폴리에틸렌(HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(LDPE), 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(EVA), 폴리프로필렌(PP), 폴리카보네이트(PC), 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 폴리테트라플루오르에틸렌 (PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리비닐리덴클로라이드(polyvinylidene chloride), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리술폰(polysulfone), 폴리에테르케톤 (polyetherketone), 폴리-에테르-에테르-케톤 (poly-ether-ethere-ketone), 폴리에틸렌에테르나이트릴(polyethylene ether nitrile), 또는 이들의 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

상기 다공성 고분자 수지막의 표면에는 폴리도파민(polydopamine)이 결합될 수 있다. 이러한 폴리도파민은 상기 다공성 고분자 수지막의 표면에 부분적으로 결합될 수 있으며, 또는 폴리도파민을 포함하는 고분자 수지층이 상기 다공성 고분자 수지막의 표면에 형성될 수 있다. 상기 폴리도파민은 1nm 내지 100nm의 두께로 고분자 수지층을 형성하여 상기 다공성 고분자 수지막의 표면에 결합될 수 있다.

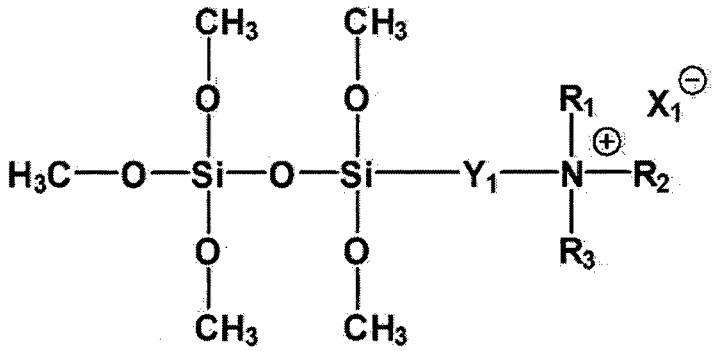
상기 다공성 고분자 수지막은 적용되는 레독스 흐름 전지의 형상, 크기 및 특성에 따라 그 두께가 결정될 수 있으며, 예를 들어 10㎛ 내지 600㎛, 두께를 가질 수 있다.

한편, 상기 다공성 고분자 수지막은 내부에 분산된 무기 입자 0.5 내지 75중량%를 더 포함할 수 있다. 이러한 무기 입자는 실리카, 개질

실리카, 유기 실란 화합물 및 티타늄 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

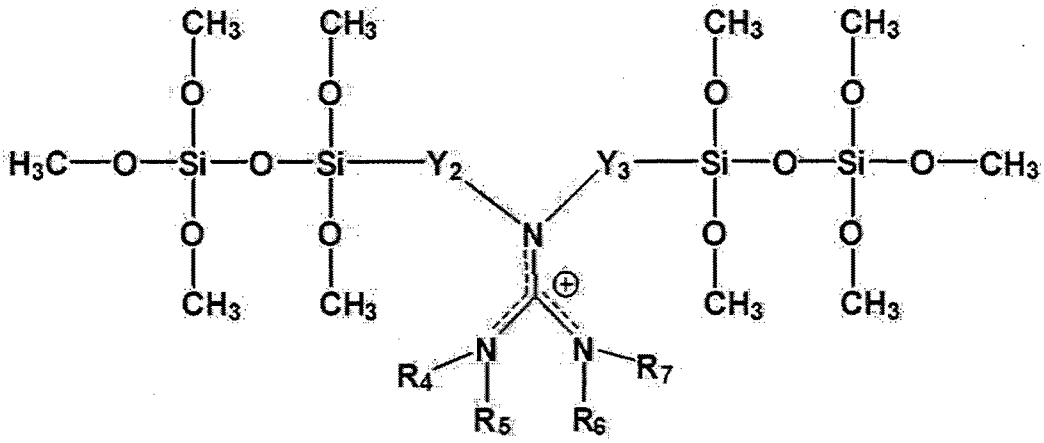
상기 개질 실리카의 예로는 하기 화학식1 내지 화학식4의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

[화학식1]



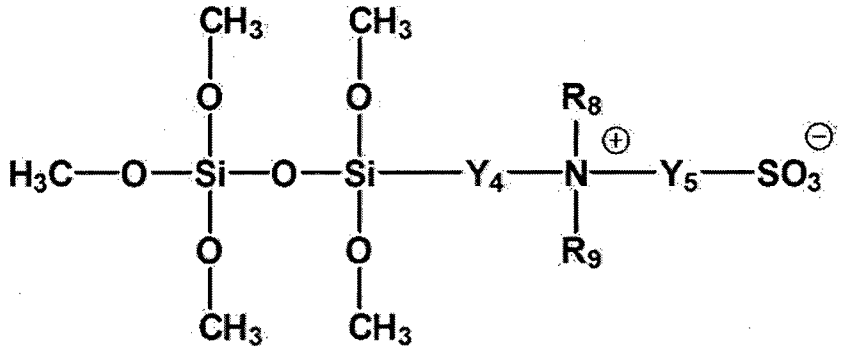
상기 화학식1에서, Y_1은 불소가 하나 이상 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고, X_1은 할로겐기이며, R_1, R_2 및 R_3는 각각 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.

[화학식2]



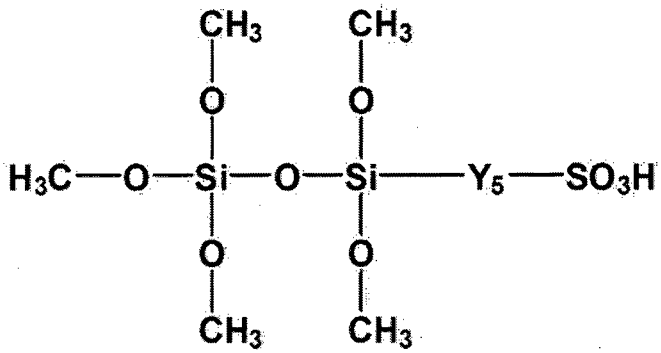
상기 화학식2에서, Y_2 및 Y_3은 불소가 하나 이상 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고, R_4, R_5, R_6 및 R_7는 각각 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.

[화학식3]



상기 화학식3에서, Y_4 및 Y_5은 불소가 하나 이상 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이고, R_8 및 R_9는 각각 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이다.

[화학식4]



상기 화학식4에서, Y_5은 탄소수 1 내지 10의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬렌기이다.

상기 다공성 수지막에 분산된 특정의 개질 실리카 입자를 포함하는 레독스 흐름 전지용 분리막은 화학식1 내지 화학식4의 화합물에 포함되는 말단의 작용기로 인하여 양이온과 음이온의 이동 속도 및 전도도 등을 보다 향상시킬 수 있다.

상기 개질 실리카는 1㎚ 내지 600㎚의 수평균입경을 가질 수 있다. 상기 개질 실리카 입자의 수평균입경이 너무 작으면, 상기 레독스 흐름 전지용 분리막의 함수율의 증가로 인한 이온 크로스 오버 현상 심화될 수 있다. 또한, 상기 개질 실리카 입자의 수평균입경이 너무 크면, 상기 개질 실리카 입자의 분산성이 떨어질 수 있으며, 상기 레독스 흐름 전지용 분리막의 이온 전도도가 낮아 질 수 있어서 기술적으로 불리하다.

상기 개질 실리카 표면에는 폴리도파민(polydopamine)이 결합될 수

있다. 이러한 폴리도파민은 개질 실리카 표면에 부분적으로 결합될 수 있으며, 또는 폴리도파민을 포함하는 고분자 수지층을 형성할 수 있다. 상기 폴리도파민은 1㎚ 내지 100㎚의 두께로 개질 실리카 표면에 결합되어 고분자 수지층을 형성할 수 있다.

한편, 상기 유기 실란 화합물의 구체적인 예로 Tetraethyl orthosilicate(TEOS), 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane(GOTMS), monophenyl triethoxysilane(MPh), 또는 polyethoxysilane(PEOS) 등을 들 수 있다.

상기 티타늄계 화합물의 구체적인 예로 titanium dioxide(TiO2), titanium(II) oxide(TiO), 또는 titanium(III) oxide(Ti2O3)등을 들 수 있다.

한편, 상술한 바와 같이, 상기 제조 방법에 따라 제공되는 레독스 흐름 전지용 복합 분리막은 상기 코팅층의 표면 특성과 전기적 특성과 각각 성분에 의한 특성으로 인하여 충전된 활물질의 크로스오버 감소, 양이온 혹은 음이온의 이동 속도 향상, 친수성 및 전도도 향상 등의 효과가 있다. 특히, 상기 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 코팅층은 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 고분자을 포함하여, 상기 복합 분리막으로 분획되는 레독스 흐름 전지의 음극 부분 및 양극 부분 간의 밸런스 조절을 용이하게 할 수 있다.

이에 따라, 상기 레독스 흐름 전지용 복합 분리막은 보다 향상된 이온교환능력을 가질 수 있으며, 양극과 음극 전해액 간의 충전된 활물질의 크로스 오버 및 전지의 에너지 밀도의 저하 현상을 방지할 수 있고, 높은 내구성과 내화학성을 가진 고분자 수지를 사용함으로써 전지의 수명 확보가 용이하다.

상기 다공성 고분자 수지막의 적어도 1면에 형성되고, 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 고분자를 포함하는 코팅층은 1 내지 300㎛의 두께를 가질 수 있다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 다공성 고분자 수지막; 및 상기

다공성 고분자 수지막의 적어도 일면에 형성되고, 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지를 포함하는 코팅층;을 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막이 제공될 수 있다.

본 발명자들은, 다공성 고분자 수지막의 일면 또는 양면에 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 혹은 탄화수소계 수지가 포함된 코팅층을 형성하여 제조된 레독스 흐름 전지용 복합 분리막이 상기 코팅층의 표면 특성과 전기적 특성과 각각 성분에 의한 특성으로 인하여 충전된 활물질의 크로스오버 감소, 양이온 혹은 음이온의 이동 속도 향상, 친수성 및 전도도 향상 등의 효과가 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

특히, 상기 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 코팅층은 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 고분자을 포함하여, 상기 복합 분리막으로 분획되는 레독스 흐름 전지의 음극 부분 및 양극 부분 간의 밸런스 조절을 용이하게 할 수 있다.

이에 따라, 상기 레독스 흐름 전지용 복합 분리막은 보다 향상된 이온교환능력을 가질 수 있으며, 양극과 음극 전해액 간의 충전된 활물질의 크로스 오버 및 전지의 에너지 밀도의 저하 현상을 방지할 수 있고, 높은 내구성과 내화학성을 가진 고분자 수지를 사용함으로써 전지의 수명 확보가 용이하다.

상기 다공성 고분자 수지막의 적어도 1면에 형성되고, 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 고분자를 포함하는 코팅층은 1 내지 300㎛의 두께를 가질 수 있다.

상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 혹은 탄화수소계 수지에는 설포닉산 (Sulfonic acid)을 포함하는 양이온 교환 작용기가 1이상 치환될 수 있다.

이러한 불소계 수지의 구체적인 종류로는, 불소계 수지는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 테트라플루오르에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체(FEP), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 코폴리머 수지(ETFE), 테트라플루오로에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(TFE/CTFE) 및 에틸렌-

클로로트리플루오로에틸렌 수지(ECTFE)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 들 수 있다. 또한, 상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지의 상용화된 제품으로는 Nafion® (Dupont), Equivion® (Solvay), FlemionTM (AGC chemicals company), AciplexTM (Asahi Kasei) 등을 들 수 있다.

이러한 탄화수소계 수지의 구체적인 종류로는 폴리에틸렌, 폴리설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌, 폴리-에테르-에테르-케톤, 폴리비닐블로라이드로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 고분자를 들 수 있다.

상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 혹은 탄화수소계 수지의 중량평균분자량이 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 10,000 내지 300,000 의 중량평균분자량을 가질 수 있다. 상기 중량 평균 분자량은 GPC법에 의해 측정한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량을 의미한다.

상기 다공성 고분자 수지막은 100,000 내지 10,000,000의 중량평균분자량을 갖는 고분자 수지를 포함할 수 있다. 상기 다공성 고분자 수지막의 중량평균분자량이 너무 작으면, 상기 레독스 흐름 전지용 분리막의 내구성이나 내화학성 등의 충분히 확보되기 어려울 수 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 수지막의 중량평균분자량이 너무 크면, 분리막 상에 형성되는 기공의 분포도나 기공 자체의 크기가 불균일 해질 수 있다.

상기 다공성 고분자 수지막은 1㎚ 내지 1 ㎛의 최대 직경을 갖는 기공을 포함하고 1㎛ 내지 600㎛의 두께를 가질 수 있다.

상기 다공성 고분자 수지막은 내부에 분산된 무기 입자 0.5 내지 75중량%를 더 포함할 수 있다.

상기 무기 입자는 실리카, 개질 실리카, 유기 실란 화합물 및 티타늄 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

상술한 내용 이외로 상기 레독스 흐름 전지용 복합 분리막에 관한 내용은 상술한 일 구현예의 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법에서 기재한 내용을 포함한다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 복합 분리막과 전극을 포함하는 단위 셀; 산화상태가 각각 다른 활물질이 저장된 탱크; 및 충전 및 방전시 상기 단위셀과 탱크 사이에서 활물질을 순환시키는 펌프;를 포함하는 레독스 흐름 전지가 제공될 수 있다.

상기 레독스 흐름 전지는 상기 단위 셀을 1이상 포함하는 모듈(module)을 포함할 수 있다.

상기 레독스 흐름 전지는 양극 전해질로 V^{4+}/V^{5+} 커플을 사용하고 음극 전해질로 V^{2+}/V^{3+} 커플을 사용할 수 있다.

또한, 상기 레독스 흐름 전지는 양극 전해질로 브로민 레독스 커플을 사용하고, 음극 전해질로 설파이드 레독스 커플을 사용할 수 있다.

또한, 상기 레독스 흐름 전지는 양극 전해질로 바나듐 레독스 커플을 사용하고, 음극 전해질로 브로민 레독스 커플을 사용할 수 있다.

또한, 상기 레독스 흐름 전지는 양극 및 음극 전해질로 아연-브로민 레독스 커플을 사용할 수 있다.

상기 레독스 흐름 전지의 시스템은 플로우 프레임 (Flow frame)을 더 포함할 수 있다.

상기 플로우 프레임은 전해질의 이동 통로 역할을 할 뿐만 아니라, 실제 전지의 전기 화학 반응이 잘 일어날 수 있도록 전극과 분리막 사이로 전해액의 고른 분포를 제공할 수 있다.

상기 플로우 프레임은 0.1 mm 내지 10.0 mm의 두께를 가질 수 있고, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 폴리염화비닐 등의 고분자로 이루어질 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 향상된 이온 교환 능력 및 친수성을 가지며, 전해질 용액 내 양극과 음극 전해액 간의 충전된 활물질의 크로스 오버 및 전지의 에너지 밀도의 저하 현상을 효과적으로 감소시킬 수 있으며, 내구성과 내화학성이 우수한 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법과 이로부터 제조되는 레독스 흐름 전지용 복합 분리막이 제공되며, 아울러 상기 복합 분리막을 포함하는 레독스 흐름 전지 또한 제공된다.

【도면의 간단한 설명】

도 1 은 비교예1(위)과 실시예 1(아래)에서 제조된 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 표면의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

도2은 실시예1에서 제조된 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 코팅층이 포함된 단면의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

도3는 실시예2 및 비교예1의 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 브롬 투과도를 각각 나타낸 것이다.

도4은 실시예 3 및 비교예2의 레독스 흐름 전지용 복합 분리막을 포함한 단전지의 충방전 시험시 각각 측정된 충전 전압(실선)과 방전 전압(점선)을 나타낸 것이다.

도5는 실시예 2 및 비교예1의 레독스 흐름 전지용 복합 분리막을 포함한 단전지의 충방전 시험시 각각 측정된 충전 전압(실선)과 방전 전압(점선)을 나타낸 것이다.

도 6는 실험예에서 제조된 단전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[실시예 및 비교예: 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조]

실시예1

Dupont사의 DE521 (Nafion 5 wt% in IPA/water)를 80℃ 오븐에서 건조하여 고체화된 나피온 수지를 획득하였다. 그리고, 상기 수지를 N-Methylpyrrolidone 용매에 녹여서 10 wt% 용액을 제조하였다. 상기 용액을 75 ㎛의 wet thickness로 Asahi 사의 SF-601 (실리카를 포함하는 polyethylene 다공성 분리막: 중량평균분자량:약 700,000 g/mol, 두께 약 600㎛)에 코팅하였다. 상기 코팅된 분리막을 80 ℃ 오븐에서 6시간 건조하였다. 그리고, 상기 건조 후 얻어진 코팅된 분리막을 80 ℃ 온도의 DI water에 6시간 함침하였다.

실시예2

Dupont사의 DE521 (Nafion 5 wt% in IPA/water)를 75 ㎛의 wet thickness로 Asahi 사의 SF-601 (실리카를 포함하는 polyethylene 다공성 분리막: 중량평균분자량: 약700,000 g/mol, 두께 약 600㎛)의 일면에 코팅하였다. 상기 코팅된 분리막을 25℃의 온도에서 10시간 동안 건조하고, 다른 일면을 동일하게 코팅하고 동일한 방법으로 10시간 동안 건조하였다.

그리고, 상기 코팅된 분리막을 50 ℃ 오븐에서 1시간 건조하였다. 그리고, 상기 건조 후 얻어진 코팅된 분리막을 80℃ 온도의 DI water에 6시간 함침하였다.

실시예3

Dupont사의 DE521 (Nafion 5 wt% in IPA/water)를80℃ 오븐에서 건조하여 고체화된 나피온 수지를 획득하였다. 그리고, 상기 수지를 N-Methylpyrrolidone 용매에 녹여서 10 wt% 용액을 제조하였다. 상기 용액을 75 ㎛의 wet thickness로 실리카를 포함하는 polyethylene 다공성 분리막(중량평균분자량: 약 6,000,000 g/mol, 두께 약 175 ㎛)의 일면에 코팅하였다.

상기 코팅된 분리막을 80 ℃ 오븐에서 6시간 건조하였다. 그리고, 상기 건조 후 얻어진 코팅된 분리막을 80℃ 온도의 DI water에 6시간 함침하였다.

비교예1

SF-601 (실리카를 포함하는 polyethylene 다공성 분리막)에 별도의 처리를 하지 않고 분리막으로 사용하였다.

비교예2

실리카를 포함하는 polyethylene 다공성 분리막(중량평균분자량: 약

6,000,000 g/mol, 두께 약 175 ㎛)에 별도의 처리를 하지 않고 분리막으로 사용하였다.

<실험예: 레독스 흐름전지용 분리막의 물성 측정>

1. 코팅층 표면 분석 방법

실시예 및 비교예의 분리막의 표면 균일성과 코팅층 두께를 확인하기 위해 분리막 표면 및 단면을 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI SU8220)으로 분석하였다.

FE-SEM으로 표면 관찰 결과 도 1에서 확인되는 바와 같이 실시예 1(아래)의 코팅 분리막이 비교예 1(위)의 분리막과 비교 치밀한 표면 구조를 보였다.

그리고, 도2에서 확인되는 바와 같이, FE-SEM으로 단면 관찰 결과 실시예 1의 코팅 분리막 표면에 base film 에 탈리 없는 코팅층이 형성되었음이 확인되었다.

2. Br_2 투과도 측정

실시예 및 비교예의 분리막의 분리막을 통과하는 Br_2의 농도를 시간에 따라 측정하였다.

구체적으로, Diffusion 셀의 두 용기 사이에 분리막을 위치시키고, 한 용기는 deionized water (DI water) 로 채우고 다른 용기는 $ZnCl_2$ (0.55 M), MEP-Br (0.80 M), Br_2 (2.285 M)을 채웠다. DI water 로 채워진 용기로부터 지정된 시간에 획득한 샘플의 Br_2 농도를 측정하여 분리막의 Br_2 투과도를 아래의 식을 이용하여 계산하였다:

$$P = \frac{V_B \times d}{C_A \times A} \times \frac{dC_B}{dt}$$

P : 분리막 투과도

V_B : DI water 쪽 용기의 용액 부피

d : 분리막의 두께,

C_A :고농도 용액 용기의 Br_2 농도

d : 분리막의 두께

A : 용액에 노출되어 있는 분리막 표면의 넓이

도3에서 확인되는 바와 같이, Br_2 투과도 분석 결과 실시예 2의 코팅 분리막이 비교예 1의 분리막에 비해 감소된 Br_2 투과도를 보였다.

3. 징크-브로민 레독스 흐름 단전지의 내부 저항 측정

비교예 및 실시예에서 각각 제조한 분리막의 Zn-Br CFB의 적합성을 평가하기 위해 단전지에 조립한 후 state of charge (SOC) 0% 의 전해액 circulation 3시간 이후에 DC저항측정기 이용해서 측정하였다. 상기 단전지는 도6에 나타난 낸 바와 같은 구조로 채결하였다.

내부 저항 측정 결과 실시예 2의 코팅 분리막 (223 mΩ)이 비교예 1의 분리막(273 mΩ)에 비해 낮은 값을 보였다.

4. 충방전 효율 측정

도6에 따라 준비된 단전지에 대하여 충방전기를 사용하여 상온 조건하에서 시스템 총 충전량 2.98Ah, 충전 20mA/cm2, 방전 20mA/cm2 의 조건으로 진행 하였으며, 또한, 충방전 1회 진행 후 1회 stripping을 1 Cycle로 설정 test를 진행하였다.

* Energy Efficiency (E.E.) = 방전 에너지 / 충전 에너지

* Columbic Efficiency (C.E.) = 방전 전하량(Ah) /충전 전하량(Ah)

* Voltage Efficiency (V.E.) = Energy Efficiency / Voltage Efficiency

하기 표1에서 확인되는 바와 같이, 내부 저항 측정 결과 실시예 2의 코팅 분리막이 비교예 1의 분리막에 비해 낮은 값을 보였고, 이는 충방전 시험 결과 개선된 전압 효율 및 에너지 효율로 이어졌다.

【표 1】

Sample	내부 저항 (mΩ)	효율 (%)		
		에너지	전압	전하량
비교예 1	273	73.3	81.1	90.4
실시예 2	223	77.7	84.0	92.6

아울러, 도 5에 나타난 바와 같이 실시예 2의 코팅 분리막이 비교예 1의 분리막에 비해 높은 방전 전압과 증가한 방전 전하량을 보였다. 또한 도 4에 나타난 바와 같이 충방전 시험 결과 실시예 3의 코팅 분리막이 비교예 2의 분리막에 비해 높은 방전 전압과 증가한 방전 전하량을 보였다. 위의 두 실험 결과 다공성 고분자 수지막의 두께가 얇고 기공율이 높을수록 코팅의 효과가 증대됨을 확인하였다.

【부호의 설명】

1: 앤드 플레이트

2: 흑연 집전체

3: 플로우 프레임

4: 스페이서

5: 분리막

6: 전극 활성층

7: 카본펠트

【청구범위】

【청구항 1】

다공성 고분자 수지막에 적어도 일면에 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지 또는 탄화수소계 수지가 포함된 코팅 조성물을 도포하는 단계; 및

상기 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막을 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수로 처리하는 단계;를 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 수지막은 100,000 내지 10,000,000의 중량평균분자량을 갖는 고분자 수지를 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막을 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수 로 처리하는 단계는 10분 이상 침지하여 수행되는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 양이온 교환 작용기는 술폰산기, 카르복실산기 또는 인산기인, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 불소계 수지는 폴리테트라 플루오로에틸렌(PTFE), 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA),

테트라플루오르에틸렌-헥사플루오르프로필렌 공중합체(FEP), 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 코폴리머 수지(ETFE), 테트라플루오로에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체(TFE/CTFE) 및 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 수지(ECTFE)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자를 포함하고,

상기 탄화수소계 수지는 폴리에틸렌, 폴리설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌, 폴리-에테르-에테르-케톤, 폴리비닐플루오라이드로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 고분자를 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 코팅 조성물은 상기 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지 또는 탄화수소계 수지 1 내지 30중량%를 포함하며,

상기 코팅 조성물은 다공성 고분자 수지막 상에 0.1 내지 1,000 ㎛의 두께로 코팅되는,

레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법.

【청구항 7】

제3항에 있어서,

상기 침지는 코팅 조성물이 도포된 다공성 고분자 수지막을 30 내지 100℃의 온도를 갖는 과산화수소 용액, 황산 용액 또는 탈이온수 내에 0.5 시간 내지 80시간 체류시키는 단계는 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 과산화수소 용액은 1 내지 10중량%의 농도를 가지며,

상기 황산 용액은 1M 내지 3M의 농도를 갖는, 레독스 흐름 전지용

복합 분리막의 제조 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 수지막은 1㎚ 내지 1 ㎛의 최대 직경을 갖는 기공을 포함하고 10㎛ 내지 600㎛의 두께를 갖는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 수지막은 다공성 고분자 수지막 총 중량에 대하여, 내부에 분산된 무기 입자 0.5 내지 75중량%를 더 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법.

【청구항 11】

제10항에 있어서,

상기 무기 입자는 실리카, 개질 실리카, 및 티타늄 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막의 제조 방법.

【청구항 12】

다공성 고분자 수지막; 및

상기 다공성 고분자 수지막의 적어도 일면에 형성되고, 양이온 교환 작용기가 1이상 치환된 불소계 수지를 포함하는 코팅층;을 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막.

【청구항 13】

제12항에 있어서,

상기 다공성 고분자 수지막은 100,000 내지 10,000,000의 중량평균분자량을 갖는 고분자 수지를 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합

분리막.

【청구항 14】

제12항에 있어서,

상기 다공성 고분자 수지막은 1㎚ 내지 1 ㎛의 최대 직경을 갖는 기공을 포함하고 1㎛ 내지 600㎛의 두께를 갖는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막.

【청구항 15】

제12항에 있어서,

상기 다공성 고분자 수지막은 다공성 고분자 수지막 총 중량에 대하여 내부에 분산된 무기 입자 0.5 내지 75중량%를 더 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막.

【청구항 16】

제15항에 있어서,

상기 무기 입자는 실리카, 개질 실리카, 및 티타늄 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 레독스 흐름 전지용 복합 분리막.

【청구항 17】

제12항 내지 16항 중 어느 한 항의 레독스 흐름 전지용 복합 분리막과 전극을 포함하는 단위 셀;

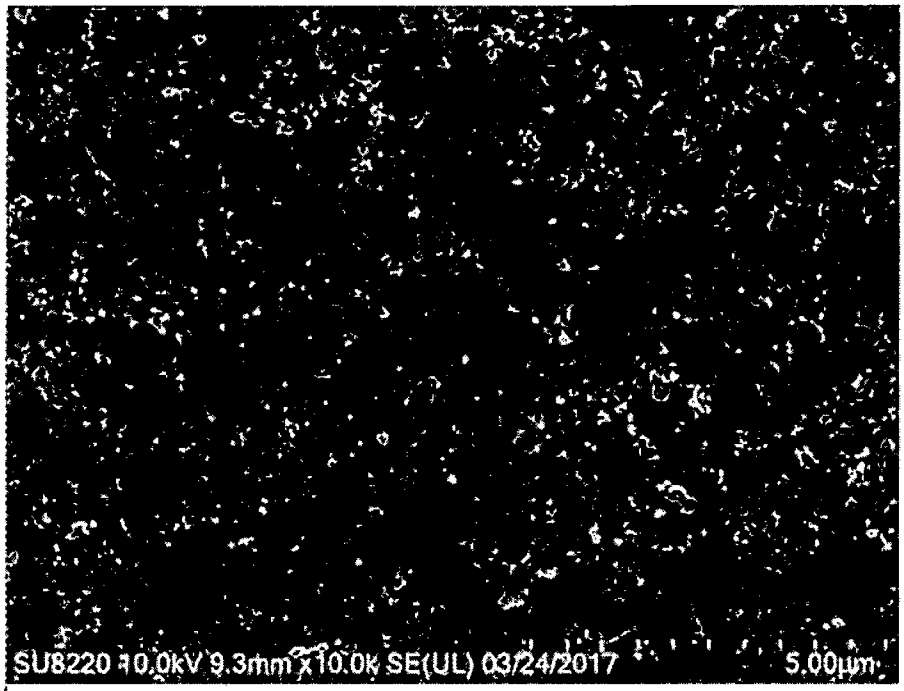
산화상태가 각각 다른 활물질이 저장된 탱크; 및

충전 및 방전시 상기 단위셀과 탱크 사이에서 활물질을 순환시키는 펌프;를 포함하는, 레독스 흐름 전지.

【도면】

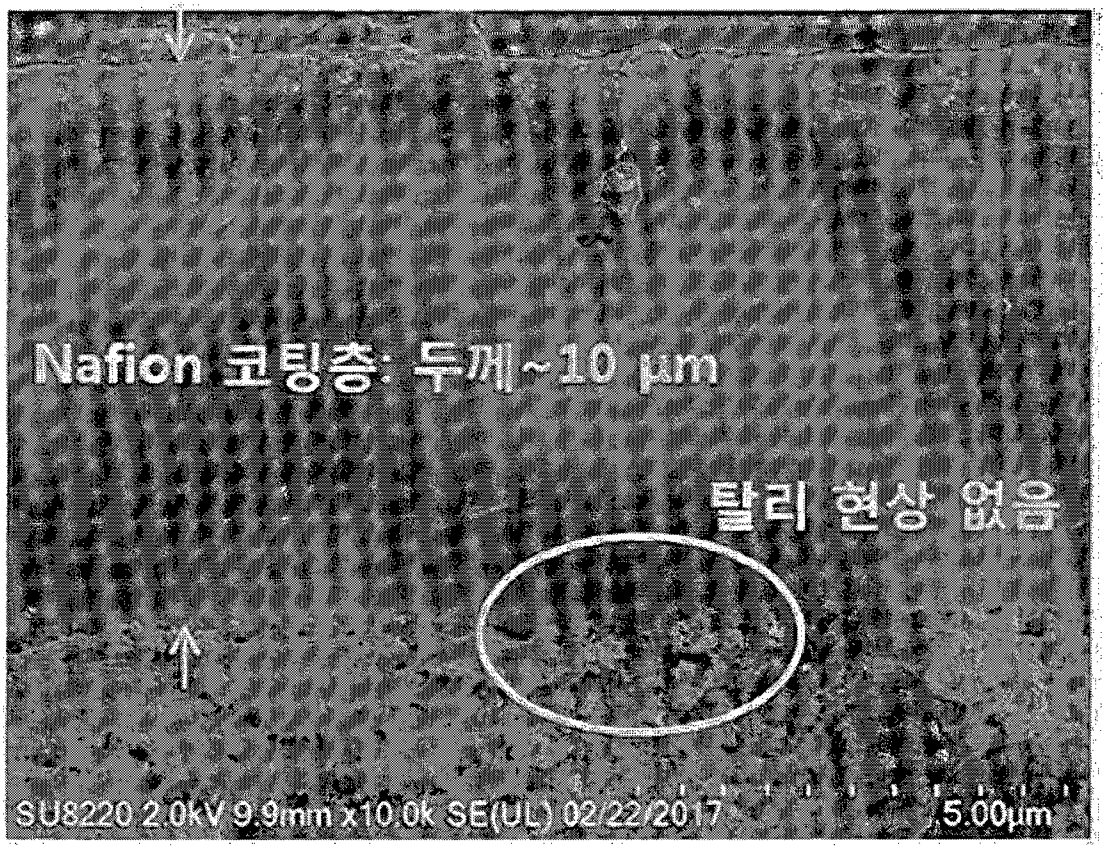
【도 1】

비교예1

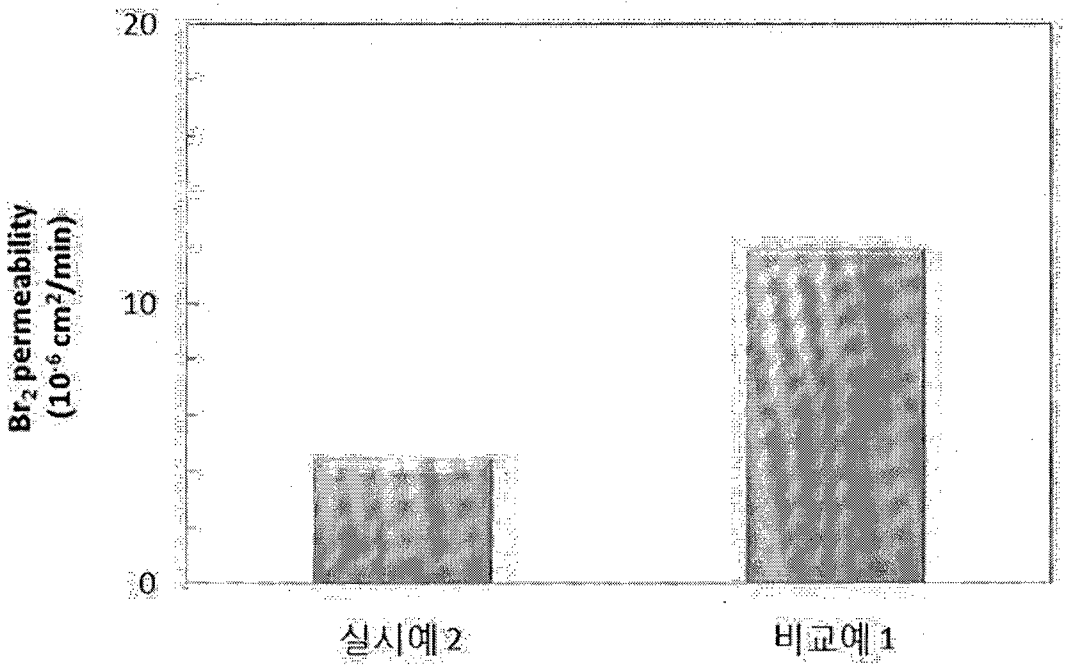


실시예1

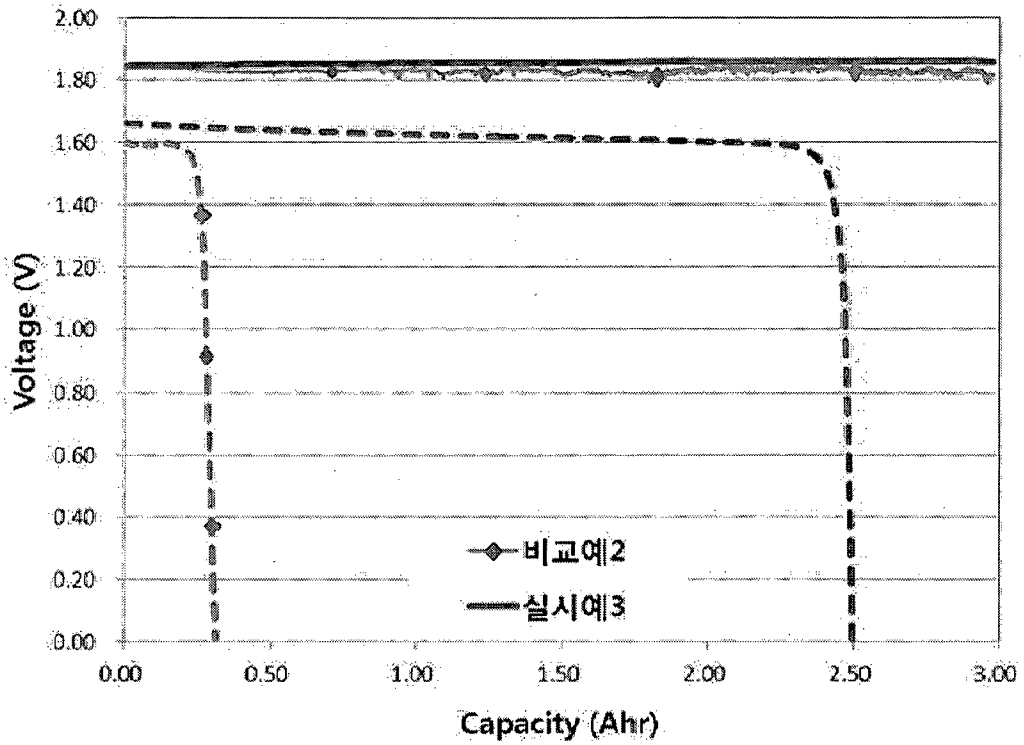
【도 2】


Nafion 코팅층: 두께~10 μm
탈리 현상 없음
SU8220 2.0kV 9.9mm x10.0k SE(UL) 02/22/2017
5.00μm

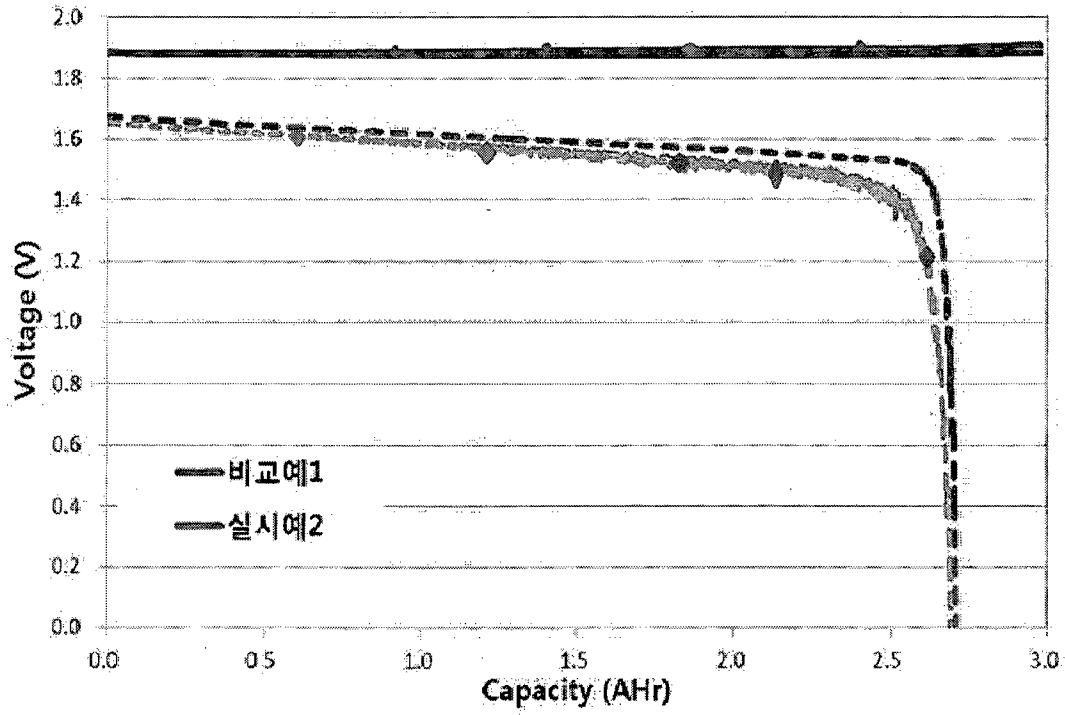
【도 3】


20
10
0
Br_2 permeability (10^{-6} cm^2/min)
실시예 2
비교예 1

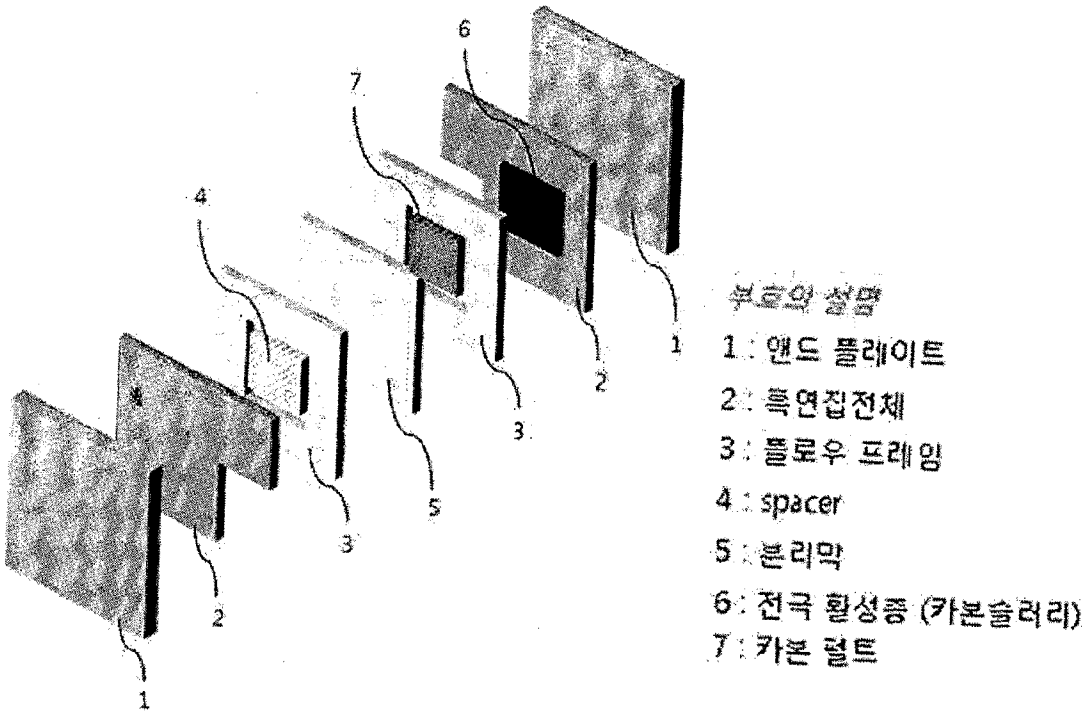
【도 4】


2.00
1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
Voltage (V)
0.00
0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
Capacity (Ahr)
비교예2
실시예3

【도 5】


2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Voltage (V)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Capacity (AHr)
비교예1
실시예2

【도 6】


6
7
4
1
2
3
5
3
2
1
부호의 설명
1 : 앤드 플레이트
2 : 흑연집전체
3 : 플로우 프레임
4 : spacer
5 : 분리막
6 : 전극 활성층 (카본슬러리)
7 : 카본 펠트