



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0065482  
(43) 공개일자 2020년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/96 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)  
H01M 8/18 (2015.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/96 (2013.01)  
H01M 4/8605 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0152007  
(22) 출원일자 2018년11월30일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
롯데케미칼 주식회사  
서울특별시 송파구 올림픽로 300 (신천동)  
(72) 발명자  
박미소  
대전광역시 유성구 가정북로 115(장동)  
이재혁  
대전광역시 유성구 가정북로 115(장동)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 티앤아이

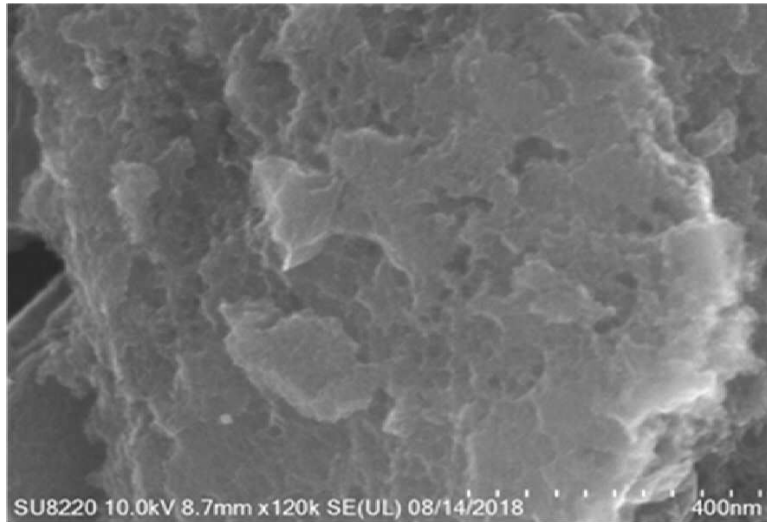
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물 및 이를 포함하는 레독스 흐름 전지용 전극

(57) 요약

본 발명은 다공성 탄소, 전도성 탄소, 바인더 수지 및 소수성 유기용매를 포함하고; 상기 다공성 탄소는 마이크로 기공, 메소 기공 및 매크로 기공을 포함하며; 상기 다공성 탄소 단위중량 당 총 기공의 부피에서, 상기 다공성 탄소 단위중량 당 기공직경이 2.0nm 이상 5.0nm 이하인 메소 기공의 부피가 차지하는 분율이 50% 이상 70% 이하;인 것을 특징으로 하는, 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물 및 이를 포함하는 레독스 흐름 전지용 전극에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류  
*H01M 8/188* (2013.01)

(72) 발명자  
**백영민**  
대전광역시 유성구 가정북로 115(장동)  
**김태호**  
대전광역시 유성구 가정북로 115(장동)

**박상선**

대전광역시 유성구 가정북로 115(장동)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다공성 탄소, 전도성 탄소, 바인더 수지 및 소수성 유기용매를 포함하고;

상기 다공성 탄소는 마이크로 기공, 메소 기공 및 매크로 기공을 포함하며;

상기 다공성 탄소 단위중량 당 총 기공의 부피(이하, ' $V_{sum}$ '이라 함)에서, 상기 다공성 탄소 단위중량 당 기공직경이 2.0nm 이상 5.0nm 이하인 메소 기공의 부피(이하, ' $V_{meso}$ '라 함)가 차지하는 분율이 50% 이상 70% 이하;인 것을 특징으로 하는, 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기  $V_{sum}$ 이  $0.20\text{cm}^3/\text{g}$  이상  $0.35\text{cm}^3/\text{g}$  이하이고, 상기  $V_{meso}$ 가  $0.10\text{cm}^3/\text{g}$  이상  $0.245\text{cm}^3/\text{g}$  이하인 것을 특징으로 하는, 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 다공성 탄소의 BET 비표면적이  $600\text{m}^2/\text{g}$  이상  $800\text{m}^2/\text{g}$  이하인 것을 특징으로 하는, 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 다공성 탄소의 평균 기공 직경이 2.0nm 이상 3.3nm 이하인 것을 특징으로 하는, 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 전도성 탄소는 카본 블랙, 그래파이트 및 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는, 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 바인더 수지는 폴리프로필렌-그라프트-말레 안하이드라이드(polypropylene-graft-maleic anhydride), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 및 나피온(nafion)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는, 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 소수성 유기 용매는 톨루엔, 자일렌, N-메틸 피롤리돈, 디메틸 설펍사이드 및 디메틸 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는, 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물.

**청구항 8**

청구항 1 내지 청구항 7 중 선택된 어느 한 항에 따른 슬러리 조성물로 제조된, 레독스 흐름 전지용 전극.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서,

상기 전극은 캐소드인 것을 특징으로 하는, 레독스 흐름 전지용 전극.

**청구항 10**

청구항 9항에 따른 전극을 포함하는, 레독스 흐름 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물 및 이를 포함하는 레독스 흐름 전지용 전극에 관한 것으로서, 구체적으로 기공직경이 2.0nm 이상 5.0nm 이하인 메소 기공의 부피가 총 기공의 부피에서 차지하는 분율이 적절히 제어된 다공성 탄소를 포함함으로써 전도성 및 내구성이 우수한 레독스 흐름 전지용 전극을 제조할 수 있는 슬러리 조성물 및 이를 포함하는 레독스 흐름 전지용 전극에 관한 것이다.

**배경 기술**

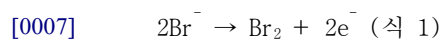
[0002] 레독스 흐름 전지(redox flow battery)는 전해액에 포함되어 있는 활물질이 산화/환원되어 충전되는 시스템으로, 활물질의 화학적 에너지를 직접 전기에너지로 저장시키는 전기화학적 축전장치이다.

[0003] 이러한 레독스 흐름 전지는 전해액이 저장된 전해액 탱크, 충전시 전해액을 순환시키는 펌프, 그리고 분리막으로 분획되는 단위 셀을 포함하며, 상기 단위 셀은 전극, 전해액, 집전체 및 분리막을 포함한다. 실제 전기화학적 반응은 단위 셀에서 일어나며, 산화/환원 반응을 일으키는 활물질을 포함하는 전해액이 단위 셀과 저장 탱크 사이를 순환하면서 충전이 진행된다. 이때, 전기화학적 반응은 단위 셀 내 전해액과 전극 간의 상호 작용에 따라 결정된다.

[0004] 상기 레독스 흐름 전지의 전극은 비활성 전극으로서 전극 자체는 화학적 반응을 하지 않으며, 산화/환원 반응시 전자의 이동 경로를 제공하는 역할을 한다. 일반적으로, 상기 전극은 산화/환원 반응을 극대화하기 위하여 반응면적이 큰 탄소 화합물을 전도성 플라스틱 시트 위에 코팅하는 방법으로 제조되고 있다.

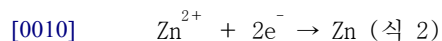
[0005] 상기 레독스 흐름 전지의 구체적인 예로 아연/브롬(Zn/Br) 등을 레독스쌍(Redox-Couple)으로 사용하는 레독스 흐름 전지를 들 수 있다. 이러한 레독스 흐름 전지의 캐소드 전해액은 캐소드 측에서 산화환원 반응하여 전류를 생성하여 캐소드 전해액 탱크에 저장되고, 애노드 전해액은 애노드 측에서 산화환원 반응하여 전류를 생성하여 애노드 전해액 탱크에 저장된다.

[0006] 구체적으로, 상기 레독스 흐름 전지의 충전시, 멤브레인과 캐소드 사이에서,



[0008] 와 같은 화학 반응이 일어나서 캐소드 전해액에 브롬이 생산되어 캐소드 전해액 탱크에 저장된다.

[0009] 또한, 상기 레독스 흐름 전지의 충전시, 멤브레인과 애노드 사이에서,



[0011] 와 같은 화학 반응이 일어나서, 애노드 전해액에 포함된 아연이 애노드에 증착된다.

[0012] 통상, Zn-Br 레독스 흐름 전지에서는 충전시 브롬 가스의 발생을 막기 위해 브롬 착제가 첨가되는데, 장기간 구동시 상기 브롬(Br<sub>2</sub>) 및 브롬 착제가 캐소드 탄소에 흡착되어 반응면적이 급격히 감소하고, 이로 인해 캐소드의 전도성 및 내구성이 떨어진다. 또한, 충전이 진행되는 동안 전해질에 포함된 아연(Zn)이 애노드에 증착되어 저장되는 과정에서 아연 덴드라이트(Zn dendrite)가 과량 발생할 수 있다.

[0013] 이러한 문제를 해결하기 위한 종래의 방법으로서, 특허문헌 1(국내 공개특허공보 제10-2016-0050102호)은 Zn-Br 레독스 흐름 전지의 전해액 내에 금속 퍼클로레이트계 첨가제 및/또는 금속산화물 다공체를 추가하는 방안을 제시하였다. 상기 방법에 의하면 아연 덴드라이트 형성은 억제될 수 있으나, 브롬 및 브롬착제에 의한 캐소드의 전도성 및 내구성 저하 문제는 해소되지 못했다.

[0014] 이에, 브롬 및 브롬착제의 흡착이 용이하지 않거나, 흡착되더라도 충전시 흡착된 브롬 및 브롬착제가 방전시 전해액의 흐름에 의해 용이하게 탈착될 수 있는 구조를 갖는 캐소드를 제조할 수 있는 슬러리 조성물에 대한 연구가 필요한 실정이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0015] (특허문헌 0001) KR 1020160050102 A

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0016] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로, 기공직경이 2.0nm 이상 5.0nm 이하인 메소 기공의 부피가 총 기공의 부피에서 차지하는 분율이 50% 이상 70% 이하로 제어된 다공성 탄소를 포함하는 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 본 발명의 다른 목적은 상기 슬러리 조성물을 포함하는 전도성 및 내구성이 향상된 레독스 흐름 전지용 전극 및 이를 포함하는 레독스 흐름 전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0018] 본 발명의 일 실시상태는, 다공성 탄소, 전도성 탄소, 바인더 수지 및 소수성 유기용매를 포함하고; 상기 다공성 탄소는 마이크로 기공, 메소 기공 및 매크로 기공을 포함하며; 상기 다공성 탄소 단위중량 당 총 기공의 부피(이하, 'V<sub>sum</sub>'이라 함)에서, 상기 다공성 탄소 단위중량 당 기공직경이 2.0nm 이상 5.0nm 이하인 메소 기공의 부피(이하, 'V<sub>meso</sub>'라 함)가 차지하는 분율이 50% 이상 70% 이하인 것을 특징으로 하는, 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물을 제공한다.

[0019] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 슬러리 조성물을 포함하는 레독스 흐름 전지용 전극을 제공한다.

[0020] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명에 따른 슬러리 조성물은, 상기 V<sub>sum</sub>에서 상기 V<sub>meso</sub>가 차지하는 분율이 50% 이상 70% 이하인 다공성 탄소를 포함함으로써 전도성 및 내구성이 우수한 레독스 흐름 전지용 전극을 제공할 수 있다.

[0022] 이는, 다양한 기공 분포를 가진 다공성 탄소에서 메소 기공이 매크로 기공과 마이크로 기공 사이에서 전해액의 이온 확산을 도와주기 때문으로, V<sub>meso</sub>(기공직경이 2.0nm 이상 5.0nm 이하인 메소 기공의 부피)의 분율이 적절하게 제어된 다공성 탄소는 충전시 흡착된 브롬 및 브롬착제가 방전시 전해액의 흐름에 의해 용이하게 탈착될 수 있는 구조를 갖는 전극을 제조할 수 있다.

[0023] 이에 따라, 상기 다공성 탄소를 포함하는 슬러리 조성물을 이용하여 제조한 전극의 경우, Zn-Br 레독스 흐름 전지 장기간 구동시에도 브롬 및 브롬착제의 흡착에 의해 반응면적이 급감하지 않으며, 따라서 반응면적 감소에 따른 전도성 및 내구성 저하문제가 해소될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0024] 도 1은 실시예 2에 따라 제조된 다공성 탄소의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 2는 비교예 1에 사용된 상용 활성탄의 SEM 사진이다.

도 3은 실시예 1에 따른 슬러리 조성물로부터 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지의 순환전압전류 곡선이다.

도 4는 실시예 2에 따른 슬러리 조성물로부터 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지의 순환전압전류 곡선이다.

도 5는 비교예 1에 따른 슬러리 조성물로부터 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지의 순환전압전류 곡선이다.

도 6은 실시예 1에 따른 슬러리 조성물로부터 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지의 충방전(시간 대 전압) 곡선이다.

도 7은 실시예 2에 따른 슬러리 조성물로부터 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지의 충방전(시간 대 전압) 곡선이다.

도 8은 비교예 1에 따른 슬러리 조성물로부터 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지의 충방전(시간 대 전압) 곡선이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- [0026] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0027] 본 명세서에서, "마이크로 기공(micro pore)"은 직경이 2nm 미만인 기공을, "매크로 기공(macro pore)"은 직경이 5.0nm 이상인 기공을, 그리고 "메소 기공(meso pore)"은 상기 마이크로 기공과 매크로 기공의 사이의 직경을 갖는 기공을 의미한다.
- [0028] 본 발명의 일 실시상태는, 다공성 탄소, 전도성 탄소, 바인더 수지 및 소수성 유기용매를 포함하고; 상기 다공성 탄소는 마이크로 기공, 메소 기공 및 매크로 기공을 포함하며; 상기 다공성 탄소 단위중량 당 총 기공의 부피(이하, ' $V_{sum}$ '이라 함)에서, 상기 다공성 탄소 단위중량 당 기공직경이 2.0nm 이상 5.0nm 이하인 메소 기공의 부피(이하, ' $V_{meso}$ '라 함)가 차지하는 분율이 50% 이상 70% 이하;인 레독스 흐름 전지의 전극 제조용 슬러리 조성물을 제공한다.
- [0029] 다양한 기공 분포를 가진 다공성 탄소에서 메소 기공은 매크로 기공과 마이크로 기공 사이에서 전해액의 이온이 효과적으로 확산(ion diffusion)될 수 있도록 돕는다. 이에 따라, 상기 메소 기공은 충전시 전극, 예컨대 캐소드에 흡착된 브롬 및 브롬 착체가 방전시 용이하게 탈착되도록 해준다.
- [0030] 상기  $V_{sum}$ 에서  $V_{meso}$ 가 차지하는 분율이 50% 미만인 다공성 탄소를 포함하는 슬러리 조성물로부터 제조된 전극의 경우, 레독스 흐름 전지의 장기간 구동시 상기 전극에 계속적으로 브롬 및 브롬착체가 흡착되어 반응면적이 급격히 감소하고, 이로 인해 전도성 및 내구성이 떨어진다. 반면, 상기 분율이 70%를 초과하는 다공성 탄소를 포함하는 슬러리 조성물로부터 제조된 전극의 경우, 비표면적이 작아져 반응면적이 감소하고, 이로 인해 상기 전극에서의 Br 반응속도가 상대전극에서의 Zn 반응속도를 따라잡지 못해 과전압이 발생한다.
- [0031] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기  $V_{sum}$ 이  $0.20\text{cm}^3/\text{g}$  이상  $0.35\text{cm}^3/\text{g}$  이하일 수 있고, 상기  $V_{meso}$ 가  $0.10\text{cm}^3/\text{g}$  이상  $0.245\text{cm}^3/\text{g}$ 일 수 있다. 상기  $V_{sum}$  및  $V_{meso}$ 가 상기 범위에 포함되는 다공성 탄소의 경우, 상기 다공성 탄소에 포함된 기공들에 의해 산화/환원 반응시 전자의 이동 경로가 확보될 수 있고, 이에 따라 충방전 효율이 향상된 레독스 흐름 전지를 제공할 수 있어 바람직하다.
- [0032] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 탄소의 BET 비표면적이  $600\text{m}^2/\text{g}$  이상  $800\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있다. 상기 비표면적이 상기 범위에 포함될 경우, 상기 다공성 탄소는 전극과 전해질이 반응할 수 있는 적당한 반응면적을 제공하면서도 미세기공이 과도하게 발달하지 않아, 장기간 구동시 브롬 흡착율이 낮은 전극을 제공할 수 있어 바람직하다.

- [0033] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 탄소의 평균 기공 직경이 2.0nm 이상 3.3nm 이하일 수 있다. 상기 평균 기공 직경이 상기 범위에 포함될 경우, 상기 다공성 탄소는 전극과 전해질이 반응할 수 있는 면적이 넓고, 전해질이 내부 기공들을 통해 용이하게 이동할 수 있어 산화/환원 속도가 높은 전극을 제공할 수 있어 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 탄소는 1000℃ 이상 1500℃ 이하의 온도에서 탄화된 탄소재일 수 있다. 상기 탄화는 불활성 기체, 예컨대 질소 가스 분위기 하에서 수행될 수 있다. 상기 고온의 탄화 열처리를 통해 비정질 탄소의 결정성이 증가하고, 이렇게 해서 결정성을 가진 탄소는 비정질 탄소보다 높은 전도성 및 내구성을 가질 수 있다. 한편, 상기 탄화를 통해 탄소의 작용기(functional group)가 감소할 수 있으며, 이로 인해 기존에 Zn-Br 흐름 전지 전해액의 브롬 및 브롬착제가 상기 작용기를 통해 탄소전극에 흡착되어 반응면적이 감소되었던 문제가 완화될 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 다공성 탄소는 수산화칼륨(KOH) 수용액에 투입된 후 600℃ 이상 1000℃ 이하의 온도에서 열처리되는 것에 의해 활성화된 탄소재일 수 있다. 상기 KOH 수용액의 농도에 따라 다공성 탄소의 기공 크기 조절이 가능하며,  $V_{meso}$ 의 분율을 고려하였을 때 상기 KOH 수용액의 농도는 5M 이상 10M 이하일 수 있다. 상기 열처리는 불활성 기체, 예컨대 질소 가스 분위기 하에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 과정을 거친 다공성 탄소는 산성 용액에 의해 중화되고 증류수로 세척된 후 건조되는 단계를 추가로 거칠 수 있다. 상기 세척에 의해 상기 다공성 탄소에 잔류하는 칼륨성분이 제거될 수 있다.
- [0036] 상기 활성화(activation) 공정을 통해 다공성 탄소의 기공크기(pore size)가 증가할 수 있으며, 이를 통해 충전시 전극에 흡착된 Zn-Br 흐름 전지 전해액의 브롬 및 브롬착제가 방전시 용이하게 탈착될 수 있다. 이에 따라, Zn-Br 흐름 전지의 장기간 구동시에 발생하였던 브롬 및 브롬착제의 흡착으로 인한 반응면적 급감 문제 및 이로 인한 전극의 전도성 및 내구성 저하 문제가 개선될 수 있다.
- [0037] 상기 탄화 또는 활성화에 사용되는 탄소재료로서는 본 발명에 속하는 기술분야에서 공지된 통상의 탄소 화합물이 제한없이 사용가능하며, 구체적으로 활성탄일 수 있다. 상기 활성탄은 1nm 내지 2nm 정도의 마이크로 기공들을 가지는 탄소 화합물로서, 전해질이 반응할 수 있는 면적이 넓어 산화/환원 속도를 높일 수 있다. 더욱이, 상기 활성탄은 상기 탄화 또는 활성화에 의해 브롬 및 브롬착제의 흡착이 용이하지 않거나, 탈착이 용이한 구조를 갖는 캐소드 재료로서 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전도성 탄소는 카본 블랙, 그래파이트 및 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다. 상업적으로 이용할 수 있는 전도성 탄소의 예로는, TimCal사의 SuperP, SuperC, 그리고 Ketjen사의 300J, 600J 등을 들 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 바인더 수지는 폴리프로필렌-그라프트-말레 안하이드라이드(polypropylene-graft-maleic anhydride), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 및 나피온(nafion)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다. 상기 바인더 수지는 상기 다공성 탄소 및 전도성 탄소를 결합시키는 역할을 하는 것으로, 구체적으로 상기 폴리프로필렌-그라프트-말레 안하이드라이드가 사용될 수 있다. 상기 폴리프로필렌-그라프트-말레 안하이드라이드는 폴리프로필렌의 사슬 내에 말레 안하이드라이드가 그라프트된 구조를 가지고 있으며, 그라프트된 말레 안하이드라이드에 의하여 슬러리가 시트 상에 코팅될 때 시트와의 접착성을 보다 높일 수 있다. 상기 폴리프로필렌-그라프트-말레 안하이드라이드는 중량 평균 분자량이 3000 내지 30000일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 소수성 유기 용매는 톨루엔, 자일렌, N-메틸 피롤리돈, 디메틸 설펍사이드 및 디메틸 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다. 상기 소수성 유기 용매는 소수성 특성을 갖는 상기 다공성 탄소, 전도성 탄소 및 바인더 수지를 보다 균일하게 혼합 및 분산시켜 슬러리 형태로 제조할 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 슬러리 조성물에서 고형분의 함량은 34중량% 이상 45중량% 이하일 수 있고, 이 경우 우수한 코팅 작업성을 나타낼 수 있는 적정 점도를 갖는 슬러리 조성물이 제공될 수 있어 바람직하다. 이때, 바람직한 슬러리 조성물의 점도는 1500cps 이상 3500cps이하일 수 있다. 여기서, 고형분이란 슬러리 조성물 내에 포함된 용매 이외의 성분들, 즉 다공성 탄소, 전도성 탄소 및 바인더 수지의 총칭한 것으로, 용매와 구분하기 위한 용어이다.
- [0042] 상기 슬러리 조성물의 혼합방법으로서 본 발명이 속하는 기술분야에서 통용되는 방법이 제한없이 사용 가능하다. 예컨대, 상기 혼합방법의 예로는, 균질기(homogenizer), 믹서(mixer) 또는 교반기 등을 통하여 고속으로 교

반하거나, 스크류를 사용하는 디졸버(dissolver), 롤의 갭(gap)을 통과시키는 3-롤밀(three-roll mill), 볼의 충돌을 이용하는 볼밀(ball mill), 입자들끼리의 충돌을 이용하는 교반 밀(agitator mill) 또는 초음파 혼합기를 사용하는 방법 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 각 성분의 혼합 순서는 특별히 제한되지 않으며, 각 성분을 다양한 순서로 첨가 또는 혼합하여 슬러리 조성물을 제조할 수 있다.

- [0043] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 슬러리 조성물을 포함하는 레독스 흐름 전지용 전극을 제공한다.
- [0044] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전극은 캐소드일 수 있다. 상기 다공성 탄소를 포함하는 슬러리 조성물을 이용하여 전극을 제조할 경우, 브롬 및 브롬착제의 흡착이 용이하지 않거나, 흡착되더라도 충전시 흡착된 브롬 및 브롬착제가 방전시 전해액의 흐름에 의해 용이하게 탈착될 수 있는 구조를 갖는 전극을 제조할 수 있는바, 상기 전극은 브롬의 산화환원반응이 진행되는 캐소드에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0045] 상기 전극은 슬러리 조성물을 기재 상에 코팅하는 방식을 이용하여 제조될 수 있다. 이와 같이, 슬러리 조성물을 기재 상에 코팅하는 방식으로 제조된 전극은 전 영역에서 고른 두께 및 넓은 반응 사이트를 제공할 수 있을 뿐만 아니라, 대량 양산 공정에 적용하는 경우에도 각각의 최종 제품이 균등한 성능을 가질 수 있고, 장기 구동 시에도 전극층에서 박리되는 현상을 최소화하여 전지의 수명을 늘릴 수 있다.
- [0046] 상기 기재는 코팅되는 슬러리 조성물을 물리적으로 지지하는 역할을 하는 것으로, 추후 건조 등의 과정을 통하여 고체 상태의 전극이 형성되면 제거될 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 레독스 흐름 전지용 전극은 상기 탄소 코팅층 자체만으로 구성될 수 있고, 또는 기재가 제거되지 않은 상태로 탄소 코팅층 및 기재를 포함하여 구성될 수 있다. 이러한 기재의 구체적인 예가 한정되는 것은 아니며, 각종 전도성 플라스틱 시트, 유기기판, 무기기판, 유리기판, 섬유나 목재 등의 유기물 기판 등도 사용 가능하다.
- [0047] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 슬러리 조성물의 코팅 두께가 100 $\mu$ m 이상 250 $\mu$ m 이하일 수 있다. 상기 슬러리 조성물의 코팅에는 통상적으로 알려진 다양한 코팅 또는 도포 방법이 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 슬롯다이 코터, 콤파 코터, 블레이드 코터, 그라비아 코터, 바 코터, 또는 립 코터 등이 사용될 수 있다.
- [0048] 상기 레독스 흐름 전지용 전극의 제조방법은 상기 코팅된 슬러리 조성물을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이러한 건조 단계에서 사용될 수 있는 방법, 장치 또는 온도 조건 또한 크게 제한되는 것은 아니며, 소정의 열원으로 가열하는 방법, 통풍을 시키는 방법, 상온 또는 저온에서 건조하는 방법 등이 다양하게 사용될 수 있다.
- [0049] 그리고, 보다 균일한 도포 및 슬러리 조성물의 균일성을 확보하기 위하여, 상기 레독스 흐름 전지의 전극의 제조 방법은 상기 슬러리 조성물을 탈포하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 다른 실시상태는, 상기 슬러리 조성물을 포함하는 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지를 제공한다.
- [0051] 상기 레독스 흐름 전지는, 본 발명에 따른 전극을 사용한다는 것을 제외하고는 당업계에서 통상적으로 사용되는 레독스 흐름 전지의 구성을 가질 수 있다. 일례로, 전극, 전해액 및 분리막을 포함하는 단위셀; 상기 단위셀의 외부에 위치하며, 전해액을 저장하는 전해액 탱크; 충전 및 방전시 상기 단위셀과 탱크 사이에서 전해액을 순환시키는 펌프를 포함할 수 있다.
- [0052] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0053] 실시예 1
- [0054] 활성탄(Calgon사, TOG-LF)을 소성로(furnace)에 투입한 후, 질소 가스 분위기 하에서 1300 $^{\circ}$ C 온도로 2시간 동안 열처리하여 다공성 탄소를 제조하였다.
- [0055] 이어서, 상기 다공성 탄소 880g, 전도성 탄소(Timcal사, Super-P) 60g을 플레너터리 디스퍼서 믹서(planetary disperser mixer)(신일분산기, PDM005-02)에 투입하고, 플레너터리(planetary) 20RPM, 디스퍼서(Disperser) 500RPM의 속도로 혼합하였다. 여기에 바인더(롯데케미칼 주식회사, GMP5070E(PP-g-MAH)) 600g (10wt% in Toluene)과 톨루엔 350g을 투입하고 혼합하여 반죽 형태가 되도록 하였다. 이어서, 상기 반죽 형태의 조성물에 톨루엔 650g을 투입하고 교반하여 슬러리 조성물을 제조하였다.
- [0056] 실시예 2

[0057] 활성탄(Calgon사, TOG-LF)을 7M KOH 수용액 500ml에 투입하여 12시간동안 교반한 후, 소성로 내부로 이송하여 질소가스 분위기 하에서 800℃로 2시간동안 열처리하였다. 그 후, 실온으로 식혀 생성된 시료를 염산(HCl)과 증류수로 세척하여 시료에 남아있는 칼륨성분을 제거하였다. 이어서, 칼륨성분이 제거된 시료를 100℃ 오븐에서 12시간동안 건조시켜 다공성 탄소를 제조하였다.

[0058] 이어서, 상기 다공성 탄소를 이용하여 실시예 1과 같은 방법으로 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0059] 비교예 1

[0060] 열처리 하지 않은 활성탄(Calgon사, TOG-LF)을 상기 다공성 탄소로 이용하여 실시예 1과 같은 방법으로 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0061] < 평가방법 >

[0062] 1. 전자주사현미경(SEM) 분석

[0063] 전계 방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)(FE-SEM SU8200, Hitachi)을 이용하여, 상기 실시예 2에 따라 제조된 다공성 탄소 및 비교예 1의 활성탄에 대한 SEM 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 1 및 2에 나타내었다.

[0064] 도 1 및 2를 살펴보면, 실시예 2에 따라 제조된 다공성 탄소의 경우(도 1 참조), 비교예 1의 활성탄(도 2 참조)에 비해 많은 메소 기공이 형성되었음을 알 수 있다.

[0065] 2. 비표면적 및 기공 분포 분석

[0066] 실시예 1 및 2에 따라 제조된 다공성 탄소, 그리고 비교예 1에 사용된 활성탄의 비표면적 및 기공분포를 하기의 방법으로 분석하였고, 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

[0067] 먼저, 상기 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법을 이용하여 분석하였다. 구체적으로, BET 표면적은, Micromeritics ASAP 2020 instrument를 이용하여 질소 흡착 탈착 등온선 측정 방법(N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm measurement)에 의하여 측정하였다. 아울러, 상기 결과에 BJH(Barrett, Johner and Halenda) 방정식을 적용하여 평균 기공직경(BJH Adsorption average pore diameter)과 기공 부피(BJH Adsorption volume)를 계산하였고, 이에 따라 "다공성 탄소 단위중량 당 총 기공의 부피(V<sub>sum</sub>)" 및 "다공성 탄소 단위중량 당 기공직경이 2.0nm 이상 5.0nm 이하인 메소 기공의 부피(V<sub>meso</sub>)"를 얻었다.

[0068] 상기 V<sub>sum</sub>에서 V<sub>meso</sub>이 차지하는 비율을 하기의 식 (1)에 따라 계산하였고, 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

[0069] 
$$\text{분율(\%)} = (V_{\text{meso}} / V_{\text{sum}}) * 100 \dots (1)$$

[0070] 상기 식 (1)에서 V<sub>meso</sub>는 다공성 탄소 단위중량 당 기공직경이 2.0nm 이상 5.0nm 이하인 메소 기공의 부피를 나타내고, V<sub>sum</sub>은 다공성 탄소 단위중량 당 총 기공의 부피를 나타낸다.

**표 1**

[0071]

|       | 비표면적<br>(m <sup>2</sup> /g) | 평균<br>기공직경(nm) | V <sub>sum</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>meso</sub><br>(cm <sup>3</sup> /g) | 분율(%) |
|-------|-----------------------------|----------------|--|---|-------|
| 실시예 1 | 627.6881                    | 3.0798         | 0.2899                                   | 0.1579                                    | 54.5% |
| 실시예 2 | 759.2192                    | 2.7186         | 0.3257                                   | 0.2041                                    | 62.7% |
| 비교예 1 | 837.3880                    | 3.4268         | 0.1776                                   | 0.0787                                    | 44.3% |

[0072] 상기 표 1을 살펴보면, 각각 실시예 1 및 2에 따라 제조된 다공성 탄소는 비교예 1의 활성탄에 비하여 비표면적 및 평균 기공직경은 작은 반면, V<sub>sum</sub>에서 V<sub>meso</sub>이 차지하는 비율은 높은 것을 확인할 수 있다.

[0073] 3. 전기화학적 성능 평가

[0074] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1에 따라 제조된 슬러리 조성물을 닥터 블레이드(Doctor Blade)를 사용하여 기재인 그래파이트 플레이트(Electrode, Moregan사 graphite) 상에 250μm의 두께로 코팅(너비 7cm, 길이 5cm)하

였다. 상기 코팅시 로딩(Loading) 양은  $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 이며, 코팅 시 챔버의 건조 온도는  $80^\circ\text{C}$ 이고, 코팅 후 8시간 동안 건조하여 탄소 전극을 제조하였다.

[0075] 이후, 각 탄소전극의 대한 전기화학적 성능 평가를 위하여 반쪽전지 평가를 진행하였다. 상기 반쪽전지는 Zn-Br 레독스 흐름 전지이며, 상기 반쪽 전지 평가는 브롬(Bromine)의 산화, 환원 반응에 대한 평가만을 실시하였다. 상기 반쪽전지 실험은 정전류( $40\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 조건으로 500cycle 충방전시마다 순환 전압 전류법(Cyclic voltammetry, CV)으로 2cycle을 실시하는 방법으로 수행되었다. 이렇게 해서 총 3000cycle을 구동하여 내구성 평가를 실시했다. 그리고, 상기 CV 평가시 0 ~ 1.3V ( $20\text{mV}/\text{s}$ ) 범위에서 전압스weep(Voltage sweep)을 실시하였다.

[0076] 매 500cycle 마다 측정된 순환전압전류 곡선을 도 3 내지 5에 도시하였고, 충방전(시간 대 전압) 곡선을 도 6 내지 8에 도시하였다. 상기 곡선들에 의해 분석된 전하량(Q), 에너지(E), 산화피크전위(anodic peak potential,  $E_{pa}$ ), 환원피크전위(cathodic peak potential,  $E_{pc}$ ), 산화피크전류(anodic peak current,  $I_{pa}$ ) 및 환원피크전류(cathodic peak current,  $I_{pc}$ )를 하기의 표 2에 나타내었다.

표 2

|                                      |           |       | 실시에 1    | 실시에 2    | 비교예 1    |
|--------------------------------------|-----------|-------|----------|----------|----------|
| 2cycle                               | 충전(Br 흡착) | Q(Ah) | 1.18E-05 | 1.00E-05 | 1.63E-05 |
|                                      |           | E(Wh) | 1.41E-05 | 1.19E-05 | 1.94E-05 |
|                                      | 방전(Br 탈착) | Q(Ah) | 1.02E-05 | 8.32E-06 | 1.35E-05 |
|                                      |           | E(Wh) | 6.15E-06 | 5.81E-06 | 8.70E-06 |
|                                      | $E_{pa}$  |       | 1.25     | 1.24     | 1.28     |
|                                      | $E_{pc}$  |       | 0.69     | 0.70     | 0.68     |
|                                      | $I_{pa}$  |       | 3.11     | 2.89     | 3.34     |
| $I_{pc}$                             |           | 3.11  | 2.93     | 2.99     |          |
| 3000cycle                            | 충전(Br 흡착) | Q(Ah) | 6.28E-06 | 6.59E-06 | 4.40E-06 |
|                                      |           | E(Wh) | 7.85E-06 | 8.33E-06 | 5.62E-06 |
|                                      | 방전(Br 탈착) | Q(Ah) | 5.81E-06 | 6.12E-06 | 4.24E-06 |
|                                      |           | E(Wh) | 3.47E-06 | 3.34E-06 | 1.67E-06 |
|                                      | $E_{pa}$  |       | 1.29     | 1.29     | 1.29     |
|                                      | $E_{pc}$  |       | 0.61     | 0.60     | 0.58     |
|                                      | $I_{pa}$  |       | 2.71     | 2.68     | 2.79     |
| $I_{pc}$                             |           | 2.41  | 2.18     | 2.03     |          |
| 2cycle $I_{pa}$ - 3000cycle $I_{pa}$ |           |       | 0.4      | 0.21     | 0.55     |
| 2cycle $I_{pc}$ - 3000cycle $I_{pc}$ |           |       | 0.7      | 0.75     | 0.96     |

[0078] 상기 표 2를 살펴보면, 본 발명의 실시예 1 및 2에 따른 슬러리 조성물로 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지의 경우, 비교예 1에 따른 슬러리 조성물로 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지에 비해 2cycle시 충방전 전하량 및 에너지는 낮게 나타났지만 3000cycle 후 충방전 전하량 및 에너지는 높게 나타났음을 알 수 있다. 특히, 3000cycle 후 방전시 발생하는 에너지(E)의 경우, 실시예 1 및 2에 따른 슬러리 조성물로 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지가 비교예 1에 따른 슬러리 조성물로 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지에 비해 2배이상 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이로부터, 본 발명의 슬러리 조성을 이용하여 제조된 전극은 내구성이 우수함을 확인할 수 있다.

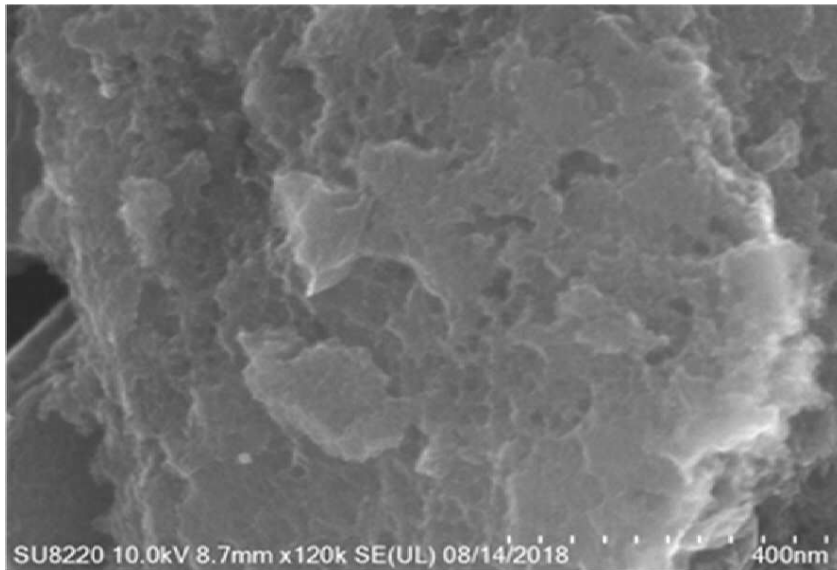
[0079] 또한, 도 3 내지 5를 살펴보면, 비교예 1에 따른 슬러리 조성물로 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지의 경우(도 5참조) 브롬의 흡착 및 탈착에 해당되는 피크의 크기가 사이클수가 증가함에 따라 현저히 줄어든 반면, 실시예 1 및 2에 따른 슬러리 조성물로 제조된 전극을 포함하는 레독스 흐름 전지(도 3 및 4 참조)의 경우는 피크의 크기가 초기 cycle 크기와 비슷하게 유지되었음을 알 수 있다. 이는, 상기 표 2에 기재된 2cycle에서의  $I_{pa}$

와 3000cycle에서의  $I_{pa}$ 값의 차, 그리고 2cycle에서의  $I_{pc}$ 와 3000cycle에서의  $I_{pc}$ 값의 차를 살펴보면 더욱 명확하게 알 수 있는데, 상기 실시예 1 및 2의 차 값이 비교예 1에 비해 작게 나타난다. 이로부터, 본 발명에 따르면, Zn-Br 레독스 흐름 전지의 장기간 구동시 발생되었던 브롬 및 브롬착체의 흡착에 의한 캐소드의 전도성 및 내구성 저하문제가 개선되었음을 확인할 수 있다.

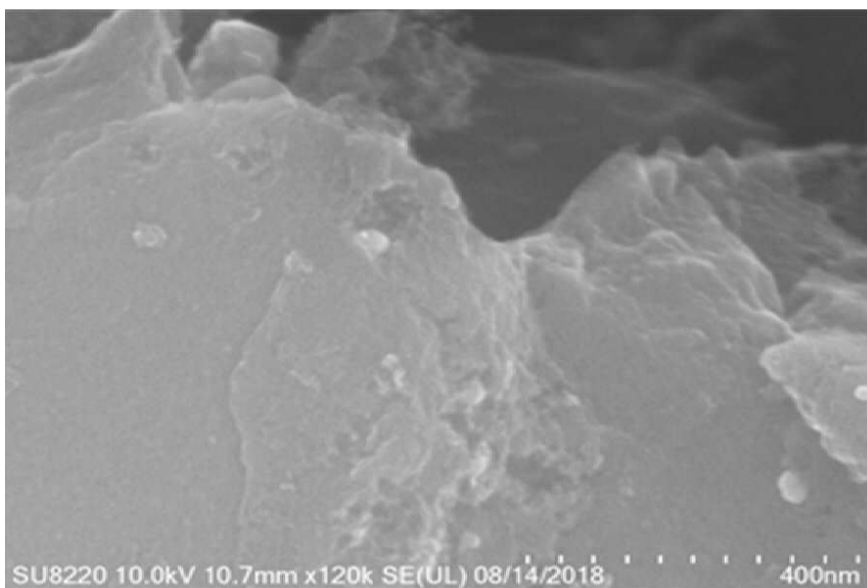
[0080] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

**도면**

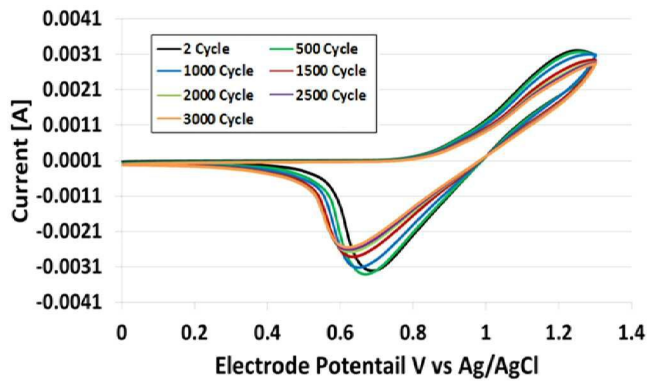
**도면1**



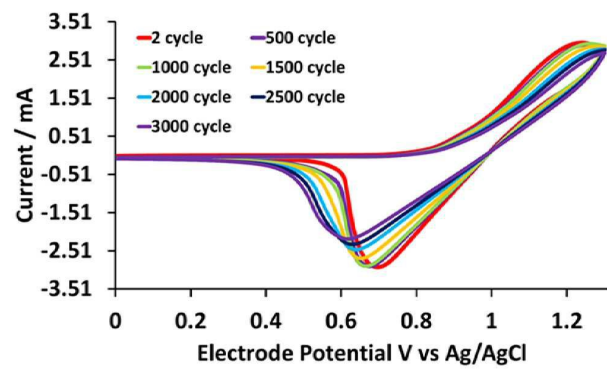
**도면2**



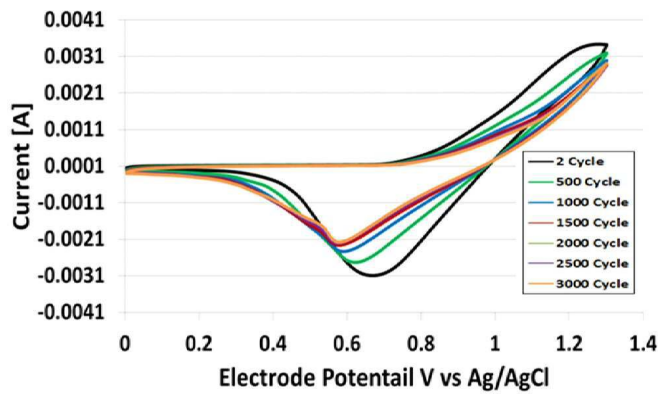
도면3



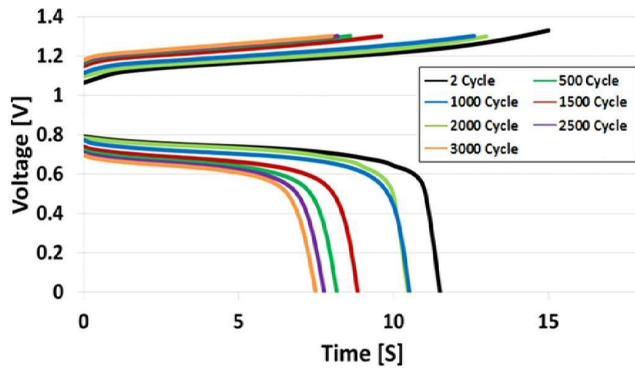
도면4



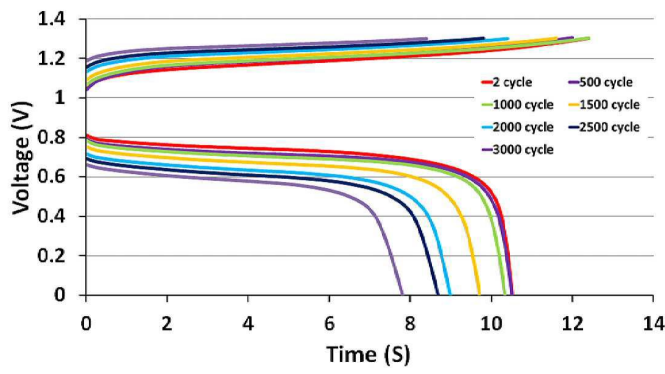
도면5



도면6



도면7



도면8

