



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0011620
(43) 공개일자 2017년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 8/18 (2015.01) H01M 8/00 (2016.01)
(52) CPC특허분류
H01M 8/188 (2013.01)
H01M 8/004 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0104525
(22) 출원일자 2015년07월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김홍정
서울특별시 서초구 양재대로2길 109, 103동 1603호 (우면동, 서초참누리에코리치)
조재필
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

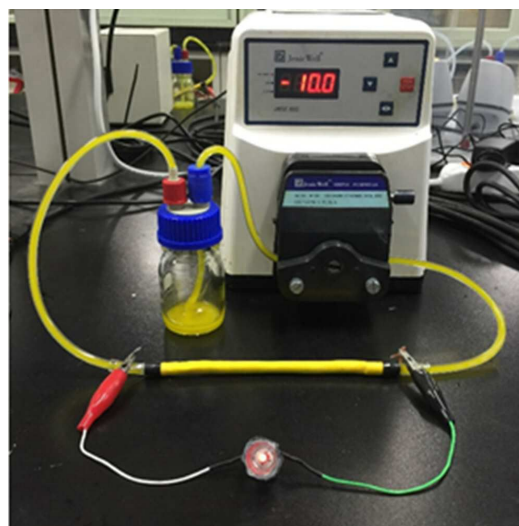
(54) 발명의 명칭 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템

(57) 요약

구리 메쉬 코어, 및 상기 구리 메쉬 코어의 표면을 나선형으로 둘러싸는 Li 금속판을 포함하는 제1 전극; 상기 제1 전극의 표면을 밀착되도록 감싸는 세퍼레이터; 상기 세퍼레이터의 표면을 밀착되도록 감싸는 카본 직물, 및 상기 카본 직물의 표면을 나선형으로 둘러싸는 알루미늄 메쉬 플레이트를 포함하는 제2 전극; 상기 제2 전극의 표면을 밀착되도록 감싸는 패킹형 튜브를 튜브형 레독스 전지; 그리고

상기 패킹형 튜브의 양 끝단에서 연결되는 전해액 주입용 튜브, 전해액이 저장된 외부 탱크, 및 펌프를 포함하고, 상기 펌프의 구동에 의해 상기 외부 탱크에 저장된 전해액은 상기 전해액 주입용 튜브를 통하여 상기 튜브형 레독스 플로우 전지에 제공되어 상기 카본 직물에 함침되고, 상기 전해액은 귀는 유도체를 포함하는 양극 활물질, 리튬염, 및 비수성 유기 용매를 포함하는 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0028 (2013.01)

Y02E 60/528 (2013.01)

(72) 발명자

박민준

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

홍성유

경상북도 경주시 외동읍 신계입실길 49-7

신동선

광주광역시 서구 화개1로78번길 13, 101동 402호
(금호동, 마재마을남양파크아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

구리 메쉬 코어, 및 상기 구리 메쉬 코어의 표면을 나선형으로 둘러싸는 Li 금속판을 포함하는 제1 전극;

상기 제1 전극의 표면을 밀착되도록 감싸는 세퍼레이터;

상기 세퍼레이터의 표면을 밀착되도록 감싸는 카본 직물, 및 상기 카본 직물의 표면을 나선형으로 둘러싸는 알루미늄 메쉬 플레이트를 포함하는 제2 전극;

상기 제2 전극의 표면을 밀착되도록 감싸는 패킹형 튜브를 포함하는 튜브형 레독스 전지; 그리고

상기 패킹형 튜브의 양 끝단에서 연결되는 전해액 주입용 튜브, 전해액이 저장된 외부 탱크, 및 펌프를 포함하고,

상기 펌프의 구동에 의해 상기 외부 탱크에 저장된 전해액은 상기 전해액 주입용 튜브를 통하여 상기 튜브형 레독스 플로우 전지에 제공되어 상기 카본 직물에 함침되고,

상기 전해액은 귀는 유도체를 포함하는 양극 활물질, 리튬염, 및 비수성 유기 용매를 포함하는 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 귀는 유도체는 5, 12-나프타센퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 및 이들의 조합에서 선택되는 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 귀는 유도체의 농도는 0.01 내지 2M인 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Li 금속판의 두께는 0.5 내지 1.2 mm인 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 카본 직물의 두께는 250 내지 450 μm 인 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 카본 직물은 카본 페이퍼, 카본 천, 카본 펠트, 또는 이들의 조합인 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiTFSI(리튬 비스(트리플루오로메탄 설포닐)이미드(lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide), LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트

(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB), 또는 이들의 조합인 튜브형 레독스 플로우 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 비수성 유기 용매는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME; 테트라글라임), 디부틸에테르, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란, 및 이들의 조합인 튜브형 레독스 플로우 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대용량 에너지 저장 장치에 사용 가능한 유기 전극물질이 저렴한 비용과 높은 안정성의 특징으로 인해 차세대 전극물질로 주목 받고 있다. 다양한 유기 전극물질 중 Aziz 그룹에서 수계 유기/무기 레독스 플로우 전지를 보고 하였다. 하지만 기존의 수계 바나듐 레독스 플로우 전지나, 수계 아연-브롬 레독스 전지처럼 작동 전압이 1.5 V 이하로 제한된다. 이러한 수계 전해액의 단점으로 인해 레독스 쌍의 선정이 제한되고 있다. 최근 비수계 레독스 플로우 전지가 높은 에너지 밀도와 높은 작동 전압으로 인해 새로운 선택방안으로 제안되고 있다. PNNL 에서는 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)와 ferrocene을 이용해 2 V 이상에서 작동되는 레독스 플로우 전지를 보고 하였다. 상기에서 사용된 물질인 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO)와 ferrocene은 이미 리튬 이온 이차전지용 유기 전극물질로 보고된 물질이다. 리튬 이온 전지에서 유기물질들은 주로 도전재와 바인더에 혼합한 후, 극판에 코팅하여 사용되고 있다. 이때 전해액에 유기물질이 용해되는 것을 방지하기 위한 연구가 집중되고 있다. 결과적으로 플로우 상태의 유기물질에 대한 전기화학적 메커니즘에 대한 연구는 집중적으로 이루어 지지 않은 상태이다.

[0003] 반면, 유기물 기반의 레독스 플로우 전지 분야에서는 유기물질이 전해액에 용해되는 성질이 필수적이므로, 기존 리튬 이온 전지에서 유기 전극물질로 보고된 물질과는 그 특성이 상이하여 레독스 플로우 전지 분야에 그대로 적용하는 것이 어려울 수 있다. 나아가 기존의 스택 형태의 레독스 플로우 전지는 그 형태가 고정되어 있고, 일정 부피 이상을 차지하므로, 다양한 분야에 응용하기에 제한적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템은 가요성을 구비하고 경량화된 소형 전지 용도로서 적합할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 구현예는, 구리 메쉬 코어, 및 상기 구리 메쉬 코어의 표면을 나선형으로 둘러싸는 Li 금속판을 포함하는 제1 전극;

[0006] 상기 제1 전극의 표면을 밀착되도록 감싸는 세퍼레이터;

[0007] 상기 세퍼레이터의 표면을 밀착되도록 감싸는 카본 직물, 및 상기 카본 직물의 표면을 나선형으로 둘러싸는 알루미늄 메쉬 플레이트를 포함하는 제2 전극;

[0008] 상기 제2 전극의 표면을 밀착되도록 감싸는 패킹형 튜브를 포함하는 튜브형 레독스 전지; 그리고

[0009] 상기 패킹형 튜브의 양 끝단에서 연결되는 전해액 주입용 튜브, 전해액이 저장된 외부 탱크, 및 펌프를 포함하고,

[0010] 상기 펌프의 구동에 의해 상기 외부 탱크에 저장된 전해액은 상기 전해액 주입용 튜브를 통하여 상기 튜브형 레독스 플로우 전지에 제공되어 상기 카본 직물에 함침되고,

[0011] 상기 전해액은 퀴논 유도체를 포함하는 양극활물질, 리튬염, 및 비수성 유기 용매를 포함하는 튜브형 레독스 플

로우 전지 시스템을 제공한다.

- [0012] 상기 쿼논 유도체는 5,12-나프타센퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [0013] 상기 쿼논 유도체의 농도는 0.01 내지 2M일 수 있다.
- [0014] 상기 Li 금속판의 두께는 0.5 내지 1.2 mm일 수 있다.
- [0015] 상기 카본 직물의 두께는 250 내지 450 μm 일 수 있다.
- [0016] 상기 카본 직물은 카본 페이퍼, 카본 천, 카본 펠트, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0017] 상기 리튬염은 LiTFSI(리튬 비스(트리플루오로메탄 설풀닐)이미드(lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide), LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0018] 상기 비수성 유기 용매는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME; 테트라글라임), 디부틸에테르, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란, 및 이들의 조합일 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 가요성을 구비하고 경량화된 소형 전지 용도로서 적합한 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템을 나타낸 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지의 분해 사시도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지의 단면 모식도이다.
- 도 4는 Li 금속판의 꼬임 형태에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지의 제1 전극을 나타낸 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 1.3M LiTFSI/TEGDME 전해질 중에서의 BAQ와 Li/Li^+ 간의 산화환원 반응을 기초로 한 튜브형 레독스 플로우 전지의 제1 전극 내 Li 금속판의 꼬임 형태에 따른 충/방전 프로파일을 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지의 50 사이클 동안의 에너지 효율 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 인시츄(in situ) 벤딩 테스트 동안 튜브형 레독스 플로우 전지의 OCV 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 넌-벤딩(non-bending) 조건과 인시츄 벤딩 조건에서의 용량에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지의 충방전 실험에 의한 전압 프로파일을 나타낸 것이다.
- 도 10은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지가 매듭 상태일 때 작동 여부를 나타낸 사진이다.
- 도 11은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지 3개를 직렬 연결한 상태일 때 작동 여부를 나타낸 사진이다.
- 도 12는 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지를 길게 매듭 지은 상태일 때 작동 여부를 나타낸 사진이다.
- 도 13은 NAQ 용액이 주입된 튜브형 레독스 플로우 전지의 5 사이클 동안의 충방전 그래프 및 dQ/dV 그래프이다.
- 도 14는 BAQ 용액이 주입된 튜브형 레독스 플로우 전지의 5 사이클 동안의 충방전 그래프 및 dQ/dV 그래프이다.
- 도 15는 NAQ 용액이 주입된 튜브형 레독스 플로우 전지의 전류밀도를 24mA/g에서 967mA/g까지 변화시키는 동안 비용량에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.

도 16은 BAQ 용액이 주입된 튜브형 레독스 플로우 전지의 전류밀도를 24mA/g에서 967mA/g까지 변화시키는 동안 비용량에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.

도 17은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지의 고온 (60℃)에서의 충방전 특성을 코인셀로 평가한 그래프이다.

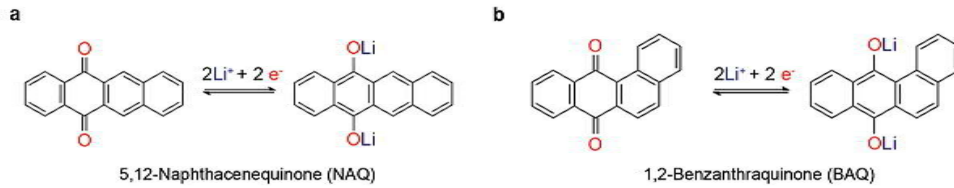
도 18은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지의 방전 특성 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 19는 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지에 포함된 쿨는 유도체의 농도별 출력 곡선을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 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.
- [0022] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0023] 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템 및 튜브형 레독스 플로우 전지에 대하여 도 1 내지 도 3을 참고하여 상세하게 설명한다.
- [0024] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템을 나타낸 사진이다.
- [0025] 도 1을 참고하면, 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템은 튜브형 레독스 플로우 전지, 상기 튜브형 레독스 플로우 전지의 양 끝단에서 연결되는 전해액 주입용 튜브, 전해액이 저장된 외부 탱크, 및 펌프를 포함하고, 상기 펌프의 구동에 의해 상기 외부 탱크에 저장된 전해액은 상기 전해액 주입용 튜브를 통하여 상기 튜브형 레독스 플로우 전지에 제공될 수 있는 구조로 구성될 수 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지에 대하여 도 2를 참고하여 하기에 설명한다.
- [0027] 구리 메쉬 코어(100), 및 상기 구리 메쉬 코어의 표면을 나선형으로 둘러싸는 Li 금속판(101)을 포함하는 제1 전극;
- [0028] 상기 제1 전극의 표면을 밀착되도록 감싸는 세퍼레이터(102);
- [0029] 상기 세퍼레이터의 표면을 밀착되도록 감싸는 카본 직물(103), 및 상기 카본 직물의 표면을 나선형으로 둘러싸는 알루미늄 메쉬 플레이트(104)를 포함하는 제2 전극; 및
- [0030] 상기 제2 전극의 표면을 밀착되도록 감싸는 패킹형 튜브(105)를 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 튜브형 레독스 플로우 전지의 단면을 나타내는 도 3을 참고하여 튜브형 전지의 중심부에서 표면으로 향하는 구성에 대하여 설명하면 다음과 같다. 구리 메쉬 코어(100), 이의 표면을 나선형으로 둘러싸는 Li 금속판(101), 이의 표면을 밀착되도록 감싸는 세퍼레이터(102), 이의 표면을 밀착되도록 감싸는 카본 직물(103), 상기 카본 직물의 표면을 나선형으로 둘러싸는 알루미늄 메쉬 플레이트(104), 및 이의 표면을 밀착되도록 감싸는 패킹형 튜브(105)를 포함할 수 있다.
- [0032] 상기 튜브형 레독스 플로우 전지는 가요성의 튜브 내에 제1 전극, 세퍼레이터, 및 제2 전극을 일체로 포함하여 전지를 형성함으로써, 기존 스택형 레독스 플로우 전지와 달리 극판의 코팅 과정이 요구되지 않고, 플렉서블한 튜브 형태로 제조가 가능한 바, 이동 및 변형(가요성)이 용이하여 다양한 분야에 응용이 가능하고, 경량의 전지의 제조가 가능하다.
- [0033] 또한, 패킹형 튜브의 길이 및 직경을 조절하여 목적에 맞게 출력을 조절할 수 있다.
- [0034] 상기 제1 전극은 음극일 수 있다.
- [0035] 구리 메쉬 코어는 집전체의 역할을 하고, Li 금속판은 음극활물질의 역할을 할 수 있다.
- [0036] 상기 Li 금속판에서 용해된 Li^+ 이 리튬염 및 비수성 유기 용매가 용해된 전해액을 통해 이동하여 쿨는 유도체와 반응함으로써, 전지의 충/방전이 일어나게 된다.

[0037] 예컨대, 5, 12-나프타센퀴논, 또는 1,2-벤즈안트라퀴논의 경우, 하기와 같은 산화·환원 반응이 일어날 수 있다.



- [0038]
- [0039] 상기 Li 금속판은 꼬임이 없는 평평한 상태에서 구리 메쉬 코어의 표면을 나선형으로 둘러싸거나, 또는 Li 금속판 자체를 꼬임이 있는 상태로 만든 후, 구리 메쉬 코어의 표면을 나선형으로 둘러쌀 수 있다.
- [0040] 전자는 도 4에서 상부에 위치하는 형태이고, 후자는 도 4에서 하부에 위치하는 형태이다.
- [0041] Li 금속판 자체의 꼬임이 있는 상태에서 구리 메쉬 코어의 표면을 나선형으로 둘러싸는 경우, 음극활물질과 전해액의 접촉 면적이 넓어져 Li 이온의 이동이 활발하게 일어날 수 있다.
- [0042] Li 금속판의 두께는 0.5 내지 1.2 mm일 수 있고, 구체적으로 0.5 내지 1 mm 일 수 있다. Li 금속판의 두께가 상기 범위 내인 경우, 유연한 효과가 나타날 수 있다.
- [0043] 상기 세퍼레이터는 폴리에틸렌 (polyethylene, PE) 필름, 폴리프로필렌 (polypropylene, PP) 필름, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 및 이들의 조합에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 제2 전극은 양극일 수 있다.
- [0045] 상기 알루미늄 메쉬 플레이트는 집전체의 역할을 할 수 있다.
- [0046] 상기 제2 전극은 세퍼레이터에 의해 상기 제1 전극과 분리될 수 있고,
- [0047] 상기 세퍼레이터의 표면을 밀착되도록 감싸는 카본 직물은 전해액이 적셔지는 장소를 제공할 수 있다.
- [0048] 즉, 펌프의 구동에 의해 외부 탱크에 저장된 전해액이 전해액 주입용 튜브를 통하여 튜브형 레독스 플로우 전지에 제공되면, 상기 튜브형 레독스 플로우 전지의 내부에 위치하는 카본 직물에는 상기 전해액이 흐르게 되어 카본 직물에는 전해액에 용해되어 있던 양극활물질이 적용될 수 있다.
- [0049] 예컨대, 상기 카본 직물은 카본 페이퍼, 카본 천, 카본 펠트, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0050] 카본 직물의 두께는 250 내지 450 μm , 구체적으로 300 내지 400 μm 일 수 있고, 가장 구체적으로는 300 내지 450 μm 일 수 있다. 카본 직물의 두께가 상기 범위 내인 경우, 적절한 유연성을 가질 수 있고, 전해액이 충분히 함침될 수 있다.
- [0051] 예컨대, 상기 튜브형 레독스 플로우 전지는 약 10 내지 50 cm의 길이, 약 20 내지 30 cm의 직경으로 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 필요한 출력에 따라 다양한 길이 및 직경으로 제조될 수 있다.
- [0052] 상기 패킹형 튜브로는 고무, 실리콘 등이 사용될 수 있고, 예컨대 타이곤 튜브(Tygon tube)가 사용될 수 있다.
- [0053] 상기 양극활물질은 퀴논 유도체를 포함할 수 있다.
- [0054] 상기 퀴논 유도체는 5, 12-나프타센퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다.
- [0055] 양극활물질이 퀴논 유도체를 포함함으로써 상기한 바와 같이 퀴논 유도체의 산소 관능기에 Li 이온이 흡착/탈착을 반복하면서 산화/환원 반응이 일어날 수 있다.
- [0056] 상기 퀴논 유도체의 농도는 0.01 내지 2M일 수 있고, 구체적으로 0.1 내지 2M일 수 있다. 퀴논 유도체의 농도가 상기 범위 내에서 증가할수록, 단위 부피당 전지 용량이 증가하는 효과를 기대할 수 있다.
- [0057] 상기 전해액은 리튬염 및 비수성 유기 용매를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 리튬염은 LiTFSI(리튬 비스(트리플루오로메탄 설포닐)이미드(lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide), LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 ,

$\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트 (lithium bis(oxalato) borate; LiBOB), 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0059] 상기 비수성 유기 용매는 테트라에틸렌 글리콜 디메틸에테르(TEGDME; 테트라글라임), 디부틸에테르, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란, 및 이들의 조합일 수 있다.

[0060] 이로써, 패킹형 튜브 내에 음극, 양극, 세퍼레이터 및 전해액이 모두 포함된 일체형의 레독스 플로우 전지를 제공할 수 있고, 상기 레독스 플로우 전지는 가요성 및 경량성을 구비하여 다양한 분야에 적용이 가능하다.

[0061] 특히, 상기 전해액은 상기 펌프의 구동에 의해 상기 외부 탱크에 저장된 전해액이 상기 전해액 주입용 튜브를 통하여 상기 튜브형 레독스 플로우 전지에 제공되어 상기 카본 직물에 함침되는 형태로 포함될 수 있다.

[0062] 이어서 전술한 구성을 갖는 일구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템의 제조 방법에 대해 하기에 상세하게 설명한다.

[0063] 상기 튜브형 레독스 플로우 전지 시스템은, 리튬 호일을 구리 메시와 겹쳐서 나선형 코어를 구성함으로써 제1 전극을 형성하고, 상기 코어를 세퍼레이터로 감싼 후, 세퍼레이터의 표면을 카본 직물을 이용해 감싼 후 알루미늄 메시로 감아줌으로써 제2 전극을 형성한다. 이어서, 패킹형 튜브를 이용하여 포장해 줌으로써 튜브형 레독스 전지를 제조하고, 상기 튜브형 레독스 전지를 플로우 전지로 구성하기 위해 상기 튜브형 레독스 전지의 양 끝단에 전해액 주입용 튜브를 부착하고 전해액 주입용 튜브를 전해액이 저장된 외부 탱크, 및 펌프에 연결한 후, 펌프의 구동에 의해 상기 전해액 주입용 튜브를 통하여 상기 튜브형 레독스 플로우 전지에 전해액을 제공하여 카본직물에 양극 활물질을 주입함으로써 제조된다.

[0065] 이하에서 본 발명을 실시예 및 비교예를 통하여 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 비교예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0067] 실시예 1

[0068] (Flat Li anode + BAQ의 튜브형 셀 제조)

[0069] 구리 메시 코어의 표면에 평평한 형태의 리튬 메탈을 나선형으로 감아주면서 코어를 형성하고, 세퍼레이터, 카본직물, 알루미늄 메시 플레이트로 차례로 감싼 후, 패킹형 튜브로 포장하여 튜브형 레독스 플로우 전지를 제조하였다.

[0070] 상기 튜브형 레독스 플로우 전지에 연결된 전해액 주입용 튜브, 전해액이 저장된 외부 탱크, 및 펌프를 이용하여 상기 튜브형 레독스 플로우 전지에 0.5M, 1M 또는 2M의 농도로 1,2-벤즈안트라퀴논이 용해된 LiTFSI/TEGDME 전해액을 주입하여 일체형의 튜브형 레독스 플로우 전지를 제조하였다.

[0072] 실시예 2

[0073] (Twisted Li anode + BAQ의 제조)

[0074] 평평한 형태의 리튬 메탈 대신 트위스트된 형태의 리튬 메탈을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 일체형의 튜브형 레독스 플로우 전지를 제조하였다.

[0076] 실시예 3

[0077] 카본직물에 0.05M의 농도로 1,2-벤즈안트라퀴논이 용해된 LiTFSI/TEGDME 전해액을 함침시킨 후, 일반적인 방법으로 코인셀을 제조하였다.

[0079] 실시예 4

[0080] 카본직물에 0.05M의 농도로 5,12-나프타센퀴논이 용해된 LiTFSI/TEGDME 전해액을 함침시킨 후, 일반적인 방법으

로 코인셀을 제조하였다.

(평가예)

1. 충방전 특성 평가 (I)

0.5M의 BAQ 용액이 주입된 레독스 플로우 전지를 1.6 V까지 3.5 정전류/정전압(CC/CV(2%)) 조건에서 충전하였다. 방전의 경우 0.25 mA/cm^2 의 정전류 조건에서 1.6 V vs. Li/Li⁺가 될 때까지 방전 후 종료하였다. 이 결과를 도 5에 나타내었다.

도 5는 본 발명의 일 구현예에 따른 1.3M LiTFSI/TEGDME 전해질 중에서의 BAQ와 Li/Li⁺ 간의 산화환원 반응을 기초로 한 튜브형 레독스 플로우 전지의 제1 전극 내 Li 금속판의 꼬임 형태에 따른 충/방전 프로파일을 나타낸 것이다.

도 5를 참고하면, Flat Li anode와 Twisted anode에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지 모두 안정적으로 7mAh 수준의 방전 용량을 유지하고 있음을 알 수 있다.

2. 사이클 특성 평가

0.5M의 BAQ 용액이 주입된 튜브형 레독스 플로우 전지를 전류밀도 0.41 mA/cm^2 에서 50 사이클 동안의 특성을 관찰하여 그 결과를 도 6에 나타내었다. 이 때 셀의 직경은 6.5mm이고 길이는 10cm이었다.

도 6은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지의 50 사이클 동안의 에너지 효율 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.

도 6을 참고하면, 약 80%의 에너지 효율과 약 100% 쿨롱 효율이 나타남을 확인할 수 있다.

3. 개방회로 전위 평가

0.5M의 BAQ 용액이 주입된 튜브형 레독스 플로우 전지의 개방회로 전위 평가를 실시하였다. 구체적으로, 전지를 3V까지 충전한 후에 셀 양 끝단의 길이가 5cm가 될 때까지 10mm/min의 속도로 벤딩 테스트를 수행하여 전압 변화를 관찰하였다.

도 7은 인시츄(in situ) 벤딩 테스트 동안 튜브형 레독스 플로우 전지의 OCV 변화를 나타낸 그래프이다.

도 7을 참고하면, 벤딩 테스트 동안 약 2.8V의 전위가 유지됨을 알 수 있다.

4. 벤딩 조건에 따른 방전 평가

튜브형 레독스 플로우 배터리에 1 M의 BAQ 용액을 주입 후, 전류밀도 0.25 mA/cm^2 에서 Non-bending과 in situ-bending 조건에서 방전 테스트를 진행한 후, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 이때 벤딩 조건은 10 mm/min의 속도로 반복적으로 측정 되었다.

도 8은 넌-벤딩(non-bending) 조건과 인시츄 벤딩 조건에서의 용량에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.

도 8을 참고하면, in situ-bending 조건에서 방전 테스트를 진행한 결과, 약 1.5 mAh/cm^2 의 용량을 나타내었다. 결과적으로 벤딩테스트 조건에서도 Non-bending 조건에서와 비슷한 용량이 구현됨을 알 수 있다. Inset그래프를 보면 벤딩에 따라 접촉저항이 변하게 되는데, 이에 따라 전압의 변동이 나타나게 됨을 보여준다.

5. 고속 in situ-bending 평가

0.5 M의 BAQ 용액이 주입된 셀에 대하여 고속 In situ 벤딩 테스트를 50 mm/min의 속도로 진행하여 그 결과를

도 9에 나타내었다. 50 mm/min의 속도는 분당 2회 왕복하는 속도이다. 평가 조건은 전류밀도가 0.41 mA/cm^2 이고, 전압 범위는 1.6 - 3.5 V이다.

[0105] 도 9는 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지의 충방전 실험에 의한 전압 프로파일을 나타낸 것이다.

[0106] 도 9를 참고하면, 약 100번의 벤딩을 반복한 후 쇼트가 발생하였고 이는 임계 벤딩 회수(critical point)임을 알 수 있다.

[0108] 6. 전지의 형태 변형에 따른 성능 평가

[0109] 실용성을 평가하기 위해 다양한 형태로 셀을 변형하여 성능을 테스트한 결과를 도 10 내지 도 12에 나타내었다.

[0110] 도 10은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지가 매듭 상태일 때 작동 여부를 나타낸 사진이다.

[0111] 매듭 상태에서의 평가는 1 M의 BAQ 용액이 주입된 셀 10 cm 길이에 대해 수행되었으며, 적색 LED 작동 여부로 성능을 평가하였다.

[0112] 도 10을 참고하면, 적색 LED가 on 상태인 것을 확인할 수 있다.

[0113] 도 11은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지 3개를 직렬 연결한 상태일 때 작동 여부를 나타낸 사진이다.

[0114] 튜브형 레독스 플로우 전지 3개를 직렬 연결한 상태에서의 평가는 청색 LED 작동 여부로 하였다.

[0115] 도 11을 참고하면, 3개의 직렬 연결된 전지의 증가된 전압으로 인해 청색 LED를 작동 시킬 수 있게 됨을 확인할 수 있다.

[0116] 도 12는 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지를 길게 매듭 지은 상태일 때 작동 여부를 나타낸 사진이다.

[0117] 길게 매듭 지은 상태에서의 평가는 직경 8.5 mm, 길이 50 cm의 셀을 제작하여 평가하였으며, 도 12를 참고하면, 길게 매듭지어진 상태에서도 청색 LED가 정상적으로 작동됨을 확인할 수 있다.

[0118] 결과적으로 튜브형 레독스 플로우 전지는 크기의 증가에 용이하며, 더 향상된 출력과 용량을 낼 수 있다.

[0120] 7. 충방전 특성 평가(II)

[0121] 0.05 M의 NAQ 용액과 BAQ 용액을 코인셀에 주입하여 충방전 테스트를 진행한 결과를 각각 도 13 및 도 14에 나타내었다. 셀은 2032R 타입이고 두께 280 μm 의 카본 페이퍼 전극이 사용되었다. 전압은 1.8 - 2.7 V의 범위에서 테스트 되었다. 전류밀도는 0.15 C (24 mA/g) 에서 테스트되었다. 1.8 V까지 Lithiation을 먼저 진행하였다.

[0122] 도 13은 NAQ 용액이 주입된 튜브형 레독스 플로우 전지의 5 사이클 동안의 충방전 그래프 및 dQ/dV 그래프이다.

[0123] 도 13을 참고하면, NAQ 용액이 주입된 샘플은 전류밀도 24 mA/g에서 초기 172 mAh/g의 용량을 보였고 약 2.20V에서 평탄 전압을 나타냄을 알 수 있다. Inset의 dQ/dV 그래프를 보면 2.13V 내지 2.24V에서 겹쳐진 산화환원 피크를 보였다.

[0124] 도 14는 BAQ 용액이 주입된 튜브형 레독스 플로우 전지의 5 사이클 동안의 충방전 그래프 및 dQ/dV 그래프이다.

[0125] 도 14를 참고하면, BAQ 용액이 주입된 샘플은 초기 168 mAh/g의 용량을 보였으며 2.24V와 2.43V에서 두 개의 뚜렷한 평탄 전압이 관찰됨을 확인할 수 있다. Inset의 dQ/dV 그래프를 보면 두 개의 산화 피크가 2.33V와 2.46V에서 관찰되고, 두 개의 환원 피크는 2.26V와 2.44V에서 관찰 되었다. 결과적으로 더 높은 충방전 전압이 BAQ 용액이 주입된 샘플에서 관찰 되었다.

[0127] **8. 고율 충방전 특성 평가**

- [0128] 0.5M NAQ 용액이 주입된 샘플과 0.5M BAQ 용액이 주입된 샘플의 레이트 특성을 평가하여 그 결과를 도 15와 16에 나타내었다.
- [0129] 상기 레이트 특성 평가에서, 전류밀도는 0.15C에서 6C까지 증가시켰다. 이는 24 mA/g 에서 967 mA/g의 전류밀도와 일치한다.
- [0130] 도 15는 NAQ 용액이 주입된 튜브형 레독스 플로우 전지의 전류밀도를 24mA/g에서 967mA/g까지 변화시키는 동안 비용량에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0131] 도 16은 BAQ 용액이 주입된 튜브형 레독스 플로우 전지의 전류밀도를 24mA/g에서 967mA/g까지 변화시키는 동안 비용량에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0132] 도 15를 참고하면, NAQ 용액이 주입된 샘플에서 전류밀도가 증가함에 따라 용량이 상대적으로 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0133] 반면, 도 16을 참고하면, BAQ 용액이 주입된 샘플에서는 전류밀도의 증가에 따라 용량이 상대적으로 안정적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0134] 결과적으로 고율 충방전 테스트에서 용량의 감소 패턴에 따른 차이는 있지만 2.2V 부근에서 수렴하는 것을 확인할 수 있다.

[0136] **9. 고온 충방전 특성 평가**

- [0137] 고온 충방전 특성을 평가하여 그 결과를 도 17에 나타내었다.
- [0138] 고온 충방전 특성에서 셀은 2032R 타입이고, 두께는 280 μ m인 카본 페이퍼 전극이 사용되었다. 전압은 1.8 - 2.7 V의 범위에서 테스트 되었다. 전류밀도는 0.15 C (24 mA/g) 에서 테스트되었다. 고온 테스트를 진행하기 위해 60 $^{\circ}$ C 챔버에서 충방전이 진행 되었다.
- [0139] 도 17은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지의 고온 (60 $^{\circ}$ C)에서의 충방전 특성을 코인셀로 평가한 그래프이다.
- [0140] 도 17을 참고하면, NAQ 용액이 주입된 샘플과 BAQ 용액이 주입된 샘플 모두 안정적으로 100 사이클 후 약 80% 이상의 용량이 구현 되었음을 확인할 수 있다.

[0142] **10. 충방전 특성 평가(III)**

- [0143] 0.5 M의 BAQ 용액이 주입된 튜브형 셀의 사이클 특성을 평가하여 그 결과를 도 18에 나타내었다.
- [0144] 튜브형 셀의 사이클 특성 평가는, 0.41 mA/cm²의 전류밀도, 전압범위 1.6 - 3.5 V에서 충방전 테스트를 진행했다.
- [0145] 도 18은 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지의 방전 특성 및 쿨롱 효율을 나타낸 그래프이다.
- [0146] 도 18을 참고하면, 20 사이클동안 약 100% 쿨롱효율이 관찰됨을 확인할 수 있다.

[0148] **11. 농도별 출력 특성 평가**

- [0149] 농도별 출력 특성을 평가하여 그 결과를 도 19에 나타내었다.
- [0150] 농도별 출력 특성은, 분극곡선과 출력밀도를 얻기 위해 0.5M, 1M, 2M의 BAQ 물질이 LiTFSI + TEGDME에 용해된 전해액을 튜브형 셀에 주입하여 평가하였다.
- [0151] 도 19는 본 발명의 일 구현예에 따른 튜브형 레독스 플로우 전지에 포함된 귀는 유도체의 농도별 출력 곡선을 나타낸 그래프이다.

[0152] 도 19를 참고하면, 각각의 농도에서 피크 출력 밀도가 30W/L, 42W/L, 48W/L로 얻어졌음을 확인할 수 있고, BAQ의 농도가 증가할수록 더 향상된 출력을 얻게 됨을 알 수 있으며, 이는 튜브형 셀을 요구에 맞게 디자인 할 수 있다는 것을 의미한다.

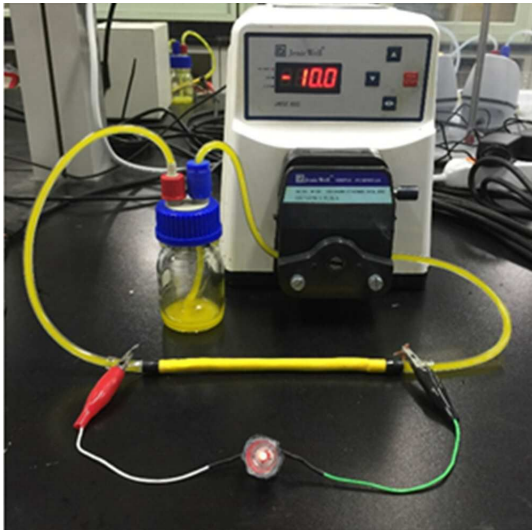
[0154] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

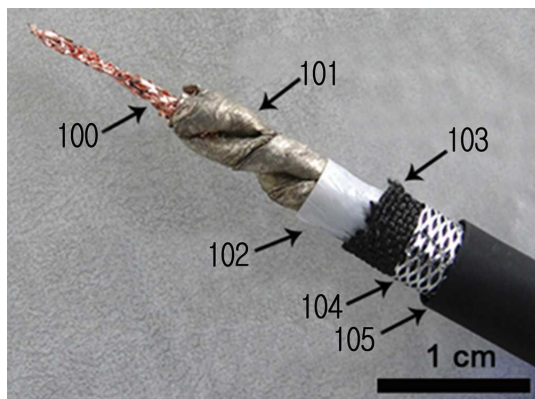
[0155] 100: 구리 메쉬 코어
101: Li 금속판
102: 세퍼레이터
103: 카본 직물
104: 알루미늄 메쉬 플레이트
105: 패킹형 튜브

도면

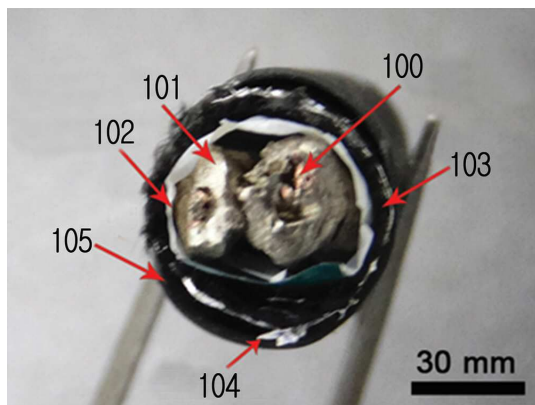
도면1



도면2



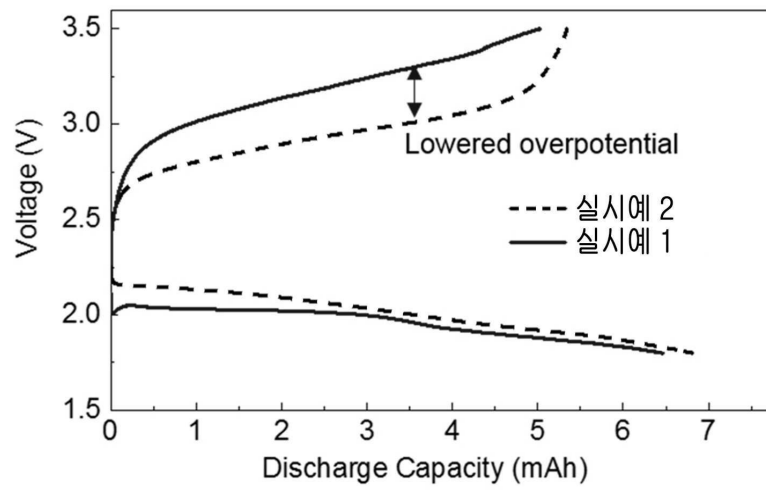
도면3



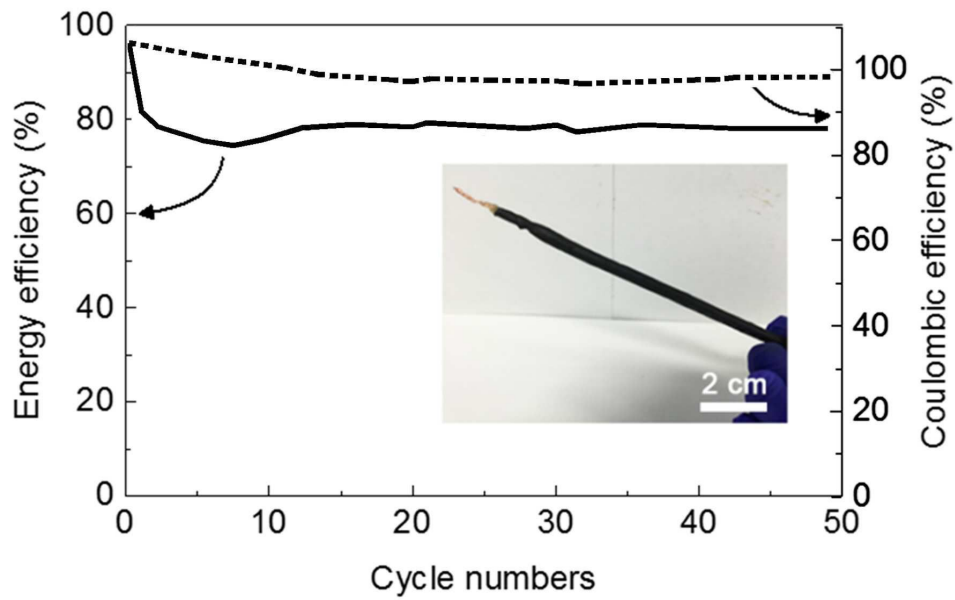
도면4



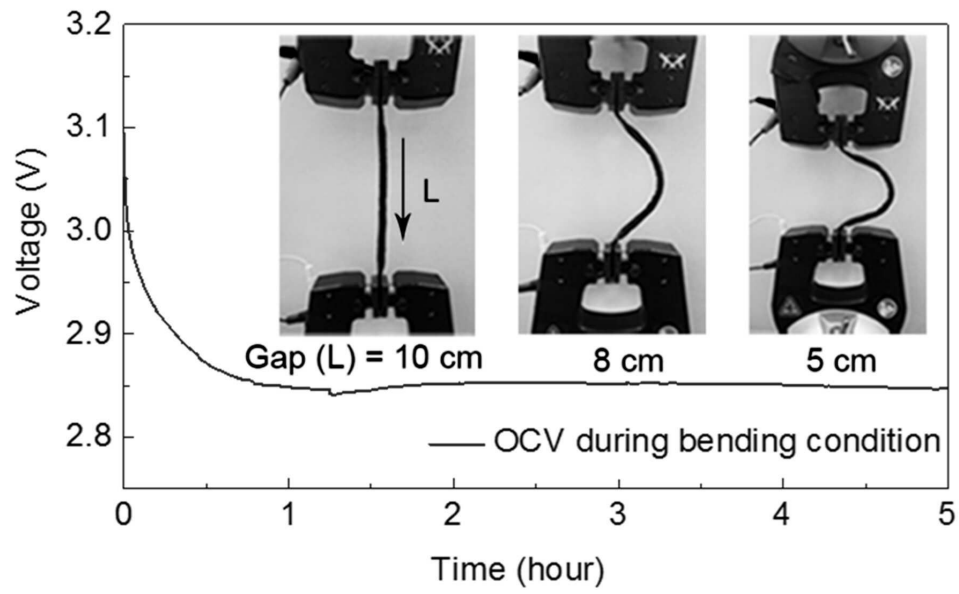
도면5



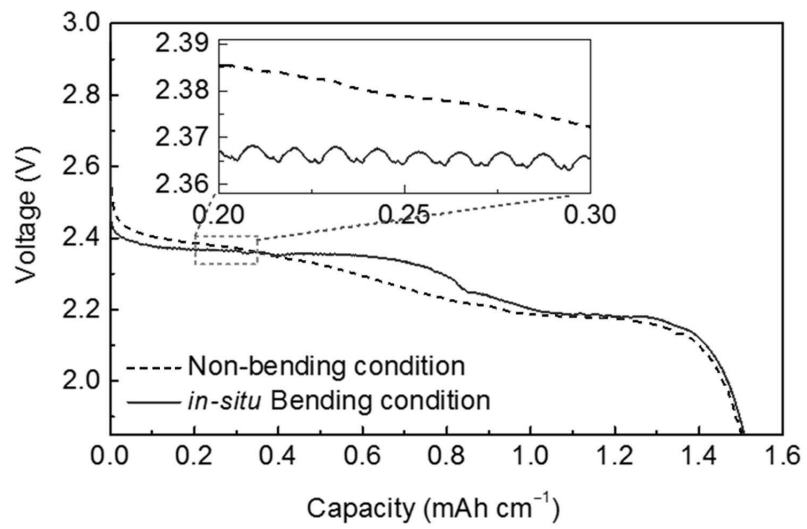
도면6



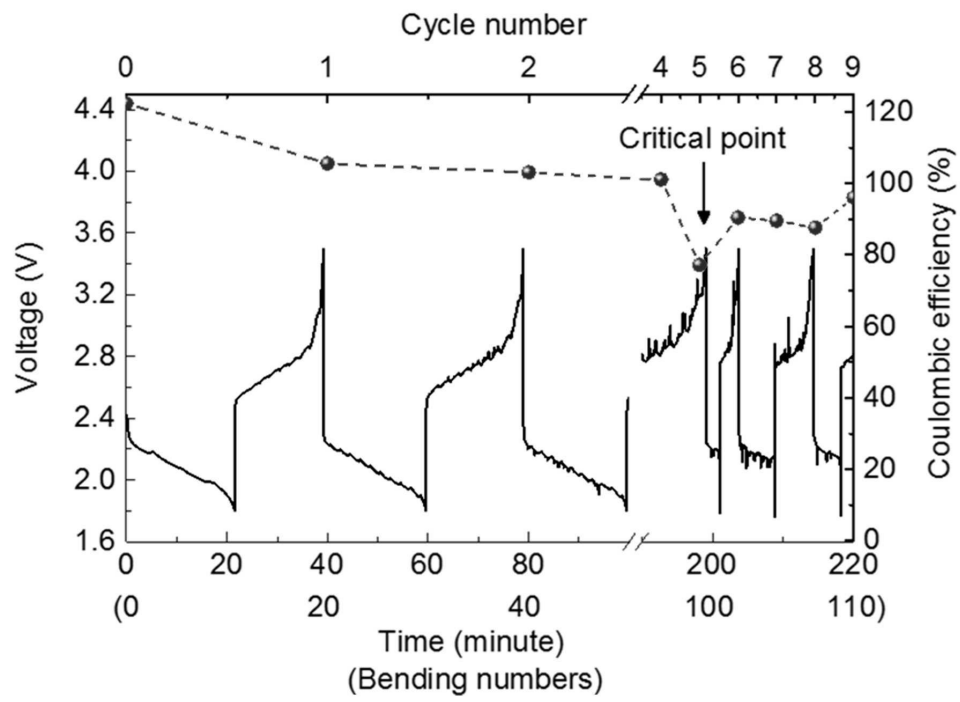
도면7



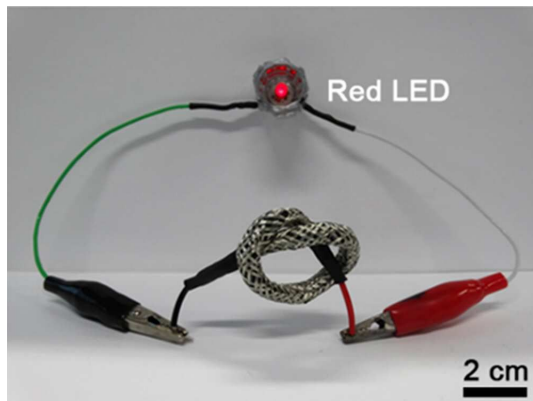
도면8



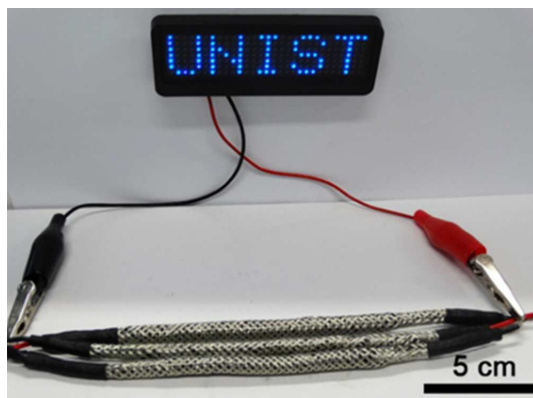
도면9



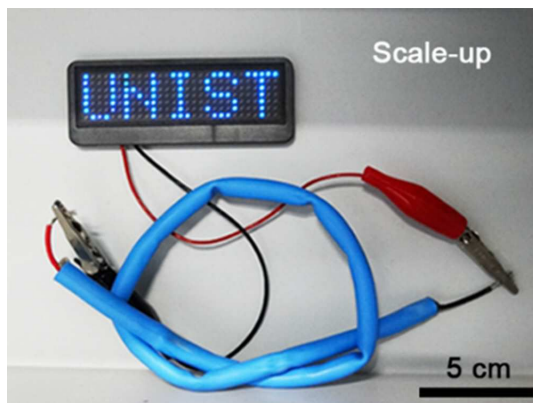
도면10



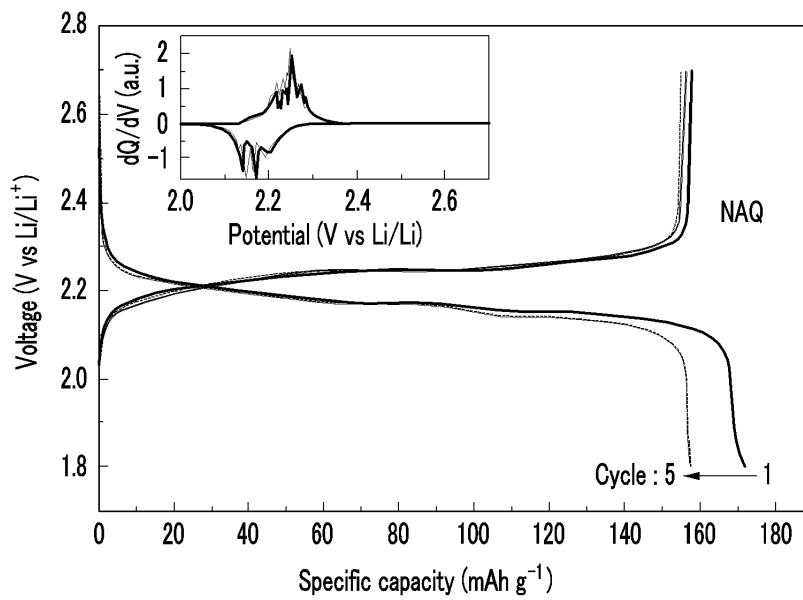
도면11



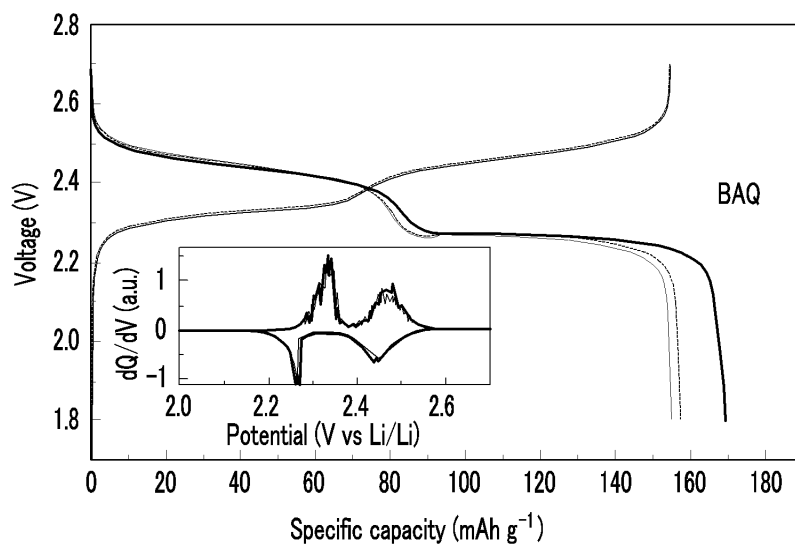
도면12



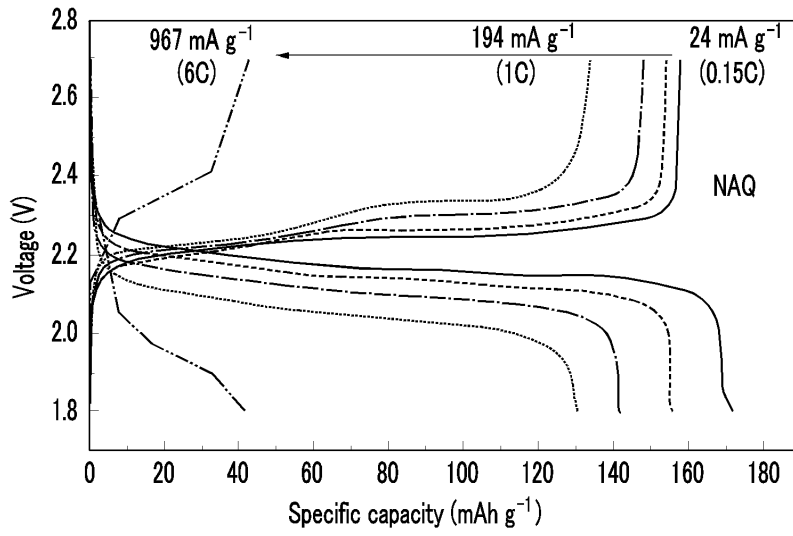
도면13



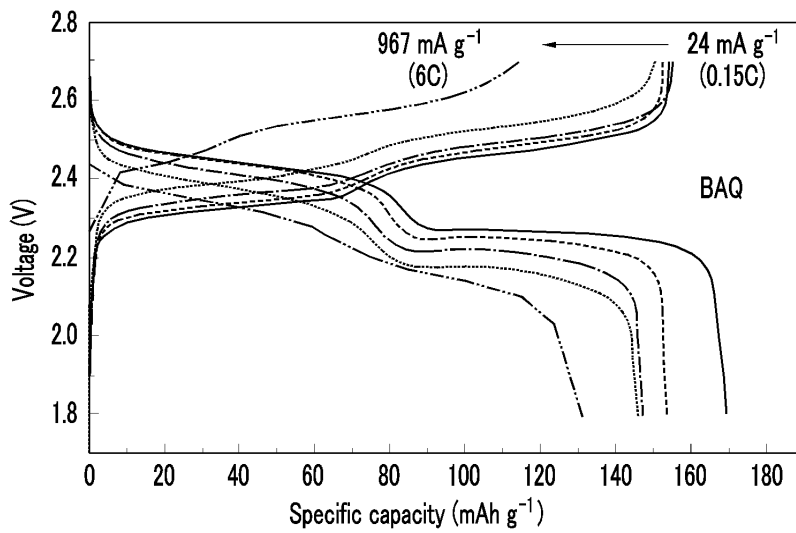
도면14



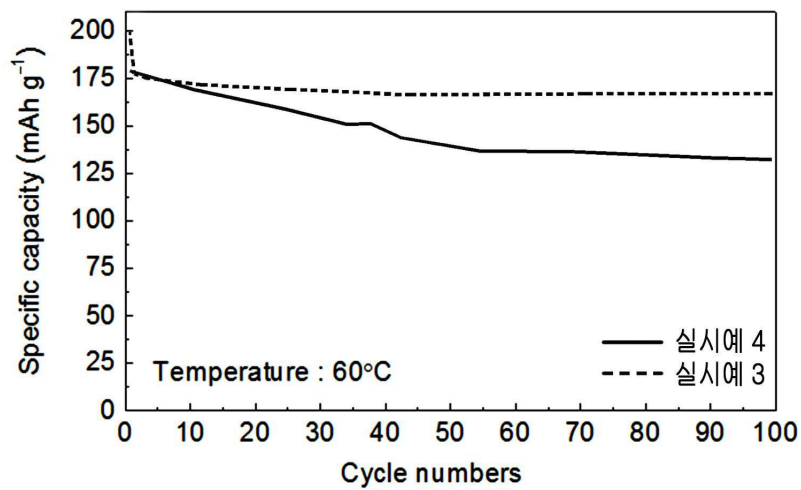
도면15



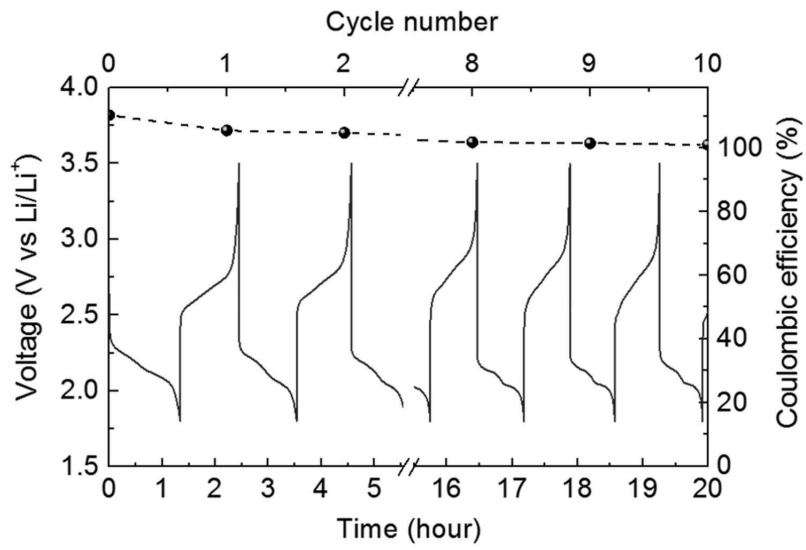
도면16



도면17



도면18



도면19

