



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0043110
(43) 공개일자 2016년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) *H01G 11/00* (2013.01)
H01M 10/36 (2006.01) *H01M 4/56* (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/48 (2013.01)
H01G 11/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7006984

(22) 출원일자(국제) 2014년05월19일
심사청구일자 2016년03월16일

(85) 번역문제출일자 2016년03월16일

(86) 국제출원번호 PCT/CN2014/000502

(87) 국제공개번호 WO 2015/054974
국제공개일자 2015년04월23일

(30) 우선권주장
201310484879.7 2013년10월16일 중국(CN)

(71) 출원인
수조우 한스 에너지 스토리지 테크놀로지 씨오 엘
티디
중국 지양수 215163 수조우 뉴 디스트릭트 수조우
켈링 로드 넘버 78 소프트웨어 빌딩 #8 레벨 2

(72) 발명자
장 유홍
중국 지양수 215163 수조우 뉴 디스트릭트 수조우
켈링 로드 넘버 78 소프트웨어 빌딩 #8 레벨 2

(74) 대리인
김경희

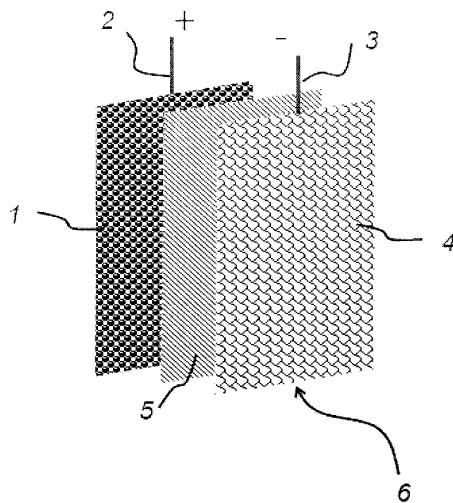
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 텅스텐계 물질, 슈퍼전지 및 슈퍼커패시터

(57) 요 약

본 발명은 상용하는 물질, 구조 및 공정의 통합 디자인 및 작성 방법에 관련된 고성능 텅스텐-계 슈퍼전지 시스템에 관한 것이다. 이 기술에서, 텅스텐계 물질이 음극으로 사용되고, 또 고표면적 탄소 또는 납 산화물이 양극으로 사용되어 1) 텅스텐-탄소 슈퍼전지, 2) 텅스텐-텅스텐 슈퍼전지, 3) 텅스텐- 납 산화물 슈퍼전지, 및 4) 하이브리드화 텅스텐 슈퍼전지의 슈퍼전지 시스템(납 산화물, 납, 및 탄소 물질을 포함)을 포함하는 4개 유형의 슈퍼전지를 조립하며, 이때 상술한 2개 유형의 슈퍼전지가 하이브리드화되어 사용된다. 텅스텐계 물질의 도입은 더 높은 전력 밀도, 더 높은 에너지 밀도, 더 긴 수명, 높은 내구성 및 신뢰성있는 안전성을 갖는 신규 유형의 슈퍼전지를 제공한다. 이러한 슈퍼전지는 광범위한 적용을 가능하게 할 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/36 (2013.01)

H01M 4/56 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

Y02E 60/12 (2013.01)

Y02E 60/13 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 1개 유형 또는 그 이상의 다양한 결정 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치용 삼산화 텉스텐 물질:

(a) 단사정계 구조, 삼사정계 구조, 사방정계 구조, 입방형 결정 구조, 육방정계 구조, 이연속성(bi-continuous) 구조 삼산화 텉스텐, 및 다양한 W_0_3 결정 구조로부터 선택된 2 이상의 조합을 포함하는 다양한 결정 구조의 삼산화 텉스텐(W_0_3);

(b) n 값이 0 내지 5 범위일 수 있고, 바람직하게는 0 내지 2 범위, 보다 바람직하게는 0 내지 1 범위일 수 있는, (a)의 결정 구조를 갖는 함수 삼산화 텉스텐($W_0_3 nH_2O$);

(c) (a)의 삼산화 텉스텐(W_0_3) 또는 (b)의 함수 삼산화 텉스텐($W_0_3 nH_2O$)을 갖는 다른 원소 A와 함께 도핑된 삼산화 텉스텐 또는 함수 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3$ 또는 $A_xW_0_3 nH_2O$), 이때 도핑용 원소 A는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속, 희금속 원소의 하나 이상의 군으로부터 선택될 수 있고, x 값은 0 내지 0.3 범위, 바람직하게는 0 내지 0.1 범위, 보다 바람직하게는 0 내지 0.05 범위이고, 알칼리 금속은 나트륨, 칼륨일 수 있고, 알칼리 토금속은 칼슘, 스트론튬일 수 있으며, 전이금속은 티탄, 지르콘일 수 있고, 희금속은 란탄, 세륨일 수 있음;

(d) (a)의 다양한 결정 구조를 갖는 삼산화 텉스텐(W_0_3) 또는 (b)의 다양한 결정 구조를 갖는 함수 삼산화 텉스텐($W_0_3 nH_2O$), 및 (c)의 다양한 결정 구조를 갖는 원소 도핑된 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3$) 또는 함수 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3 nH_2O$)의 1개 이상으로부터 형성된 혼합물;

(e) (a), (b), (c), (d)의 텉스텐 물질의 하나 이상으로 구성된 혼합물 또는 복합물 물질, 이때 텉스텐 물질은 삼산화 텉스텐(W_0_3), 함수 삼산화물($W_0_3 nH_2O$), 원소-도핑된 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3$) 또는 원소 도핑된 함수 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3 nH_2O$), 및 부가적 무-텅스텐 물질이고, 상기 무-텅스텐 물질은 탄소 물질, 중합체 물질, 금속 산화물 또는 그의 염, 또는 세라믹 물질로부터 선택될 수 있고, 상기 탄소 물질은 비제한적으로, 카본 블랙, 오니언(onion) 구조의 탄소 입자, 활성탄, 메조포러스 탄소, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 흑연, 그래핀, 그래핀 산화물 또는 다양한 그의 조합을 포함하고, 상기 중합체 물질은 비제한적으로, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리스티렌, 술폰화된 폴리스티렌, 또는 다양한 그의 조합을 포함하며, 상기 금속 및 이들의 염은 비제한적으로, 티탄, 바나듐, 크롬, 지르콘, 니오븀, 몰리브덴, 납, 비스무트 또는 다양한 그의 조합을 포함하며, 상기 세라믹 물질은 비제한적으로 지르콘 산화물, 실리콘 산화물, 스트론튬 산화물, 알루미늄 산화물, 또는 다양한 그의 조합을 포함함;

(f) (a), (b), (c), (d)의 하나 이상의 텉스텐 물질로 구성된 혼합물 또는 복합물 물질, 이때 텉스텐 물질은 삼산화 텉스텐(W_0_3), 함수 삼산화물($W_0_3 nH_2O$), 원소-도핑된 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3$) 또는 원소 도핑된 함수 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3 nH_2O$), 및 상기 (e)의 복합물의 혼합물임.

청구항 2

제1항에 있어서, 삼산화 텉스텐 물질은 분말화된 물질이고, 물질 입자 크기는 대략 $50 \mu m$ 이하이고, 더 우수한 입자 크기 선택은 $20 \mu m$ 미만이며, 최적 입자 크기 선택은 $5 \mu m$ 미만인 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치용 삼산화 텉스텐 물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치는 텉스텐-탄소 슈퍼전지, 텉스텐-텅스텐 슈퍼전지, 텉스텐-납 산화물 슈퍼전지, 텉스텐/탄소-납 산화물 하이브리드 슈퍼전지 시스템으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치용 삼산화 텉스텐 물질.

청구항 4

제3항에 있어서, 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치는 수성 전해질 용액을 이용하고, 바람직한 전해질은 산성 수성 시스템이며, 수성 시스템 전해질에 대한 더 우수한 선택이 황산을 함유하는 것을 특징으로 하는, 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치용 삼산화 텉스텐 물질.

청구항 5

제3항에 있어서, 텉스텐-탄소 슈퍼전지, 텉스텐-텅스텐 슈퍼전지, 텉스텐-납 산화물 슈퍼전지, 텉스텐/탄소-납 산화물 하이브리드 슈퍼전지 시스템에 사용된 전류집전체는 비제한적으로 납, 크롬, 티탄, 텉스텐, 몰리브덴, 은, 루테늄, 팔라듐, 백금, 아리듐, 금 및 이들의 합금을 포함한 금속 물질; 탄소 물질, 도전성 중합체 물질 또는 상기 물질의 조합일 수 있고, 시판되는 납-산 전지에 사용된 납 합금 그리드는 전극 전류집전체로서 직접적으로 사용될 수 있는 것을 특징으로 하는, 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치용 삼산화 텉스텐 물질.

청구항 6

제3항에 있어서, 텉스텐-납 산화물 슈퍼전지, 텉스텐/탄소-납 산화물 하이브리드 슈퍼전지 시스템에 사용된 납 산화물은 시판되는 납-산 전지에 사용된 동일한 납 산화물일 수 있는 것을 특징으로 하는, 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치용 삼산화 텉스텐 물질.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 전기화학적 에너지 저장용으로 사용되는 삼산화 텉스텐.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명의 실시양태는 전극물질의 설계 및 합성, 전극 및 셀(cell) 구조의 설계 및 제조뿐만 아니라 다른 관련 부품의 설계와 제조를 비롯한 전기화학 에너지 저장 및 전환 장치용 삼텅스텐 산화물 물질류에 관한 것이다. 더욱 자세하게는, 본 발명은 화학, 화학공학, 에너지 물질 분야에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

본 특허출원은 고성능 전지 및 슈퍼커패시터(supercapacitor)(전체 특허 문현에서 슈퍼전지(super battery)라 칭함)류의 설계 및 제조에 관한 것이다. 공업화 및 세계경제의 급속한 발달과 더불어, 세계 에너지 소비는 점진적으로 증가하였고, 이는 필연적으로 화석연료의 고갈 및 환경 악화의 증진을 초래한다.

[0003]

재생에너지원(태양에너지, 풍력 에너지 및 조력 에너지와 같은)의 탐색 및 에너지 사용 효율 개선, 예컨대 전통적 내연 엔진 차량을 대신하는 전기차량 또는 하이브리드 전기차량의 사용은 에너지 위기를 해결할 주요 전략으로 되고 있다.

[0004]

따라서, 신속한 전력 전달능을 갖는, 용이하고 안정한 전기화학적 에너지 저장장치를 개발하는 것이 시급하게 요청되고 있다. 이러한 도전에 직면하여, 오래 지속가능하고, 저 오염성의 전기화학적 에너지 저장장치는 현대 문명화를 지지할 핵심 기술이 될 것이다.

[0005]

전지 및 슈퍼커패시터는 휴대용 전자장치, 전기 차량, 재생에너지 저장, 및 다른 용도용으로 일반적으로 사용되는 전기화학적 장치이다. 일반적으로 지칭되는 전기화학적 에너지 장치는 주로 납-산 전지, 니켈-카드뮴(Ni-Cd) 전지, 니켈-금속 하이브리드(NiMH) 전지, 리튬-이온 전지 및 슈퍼커패시터를 포함한다. 저 비용 및 신뢰성 있는 안정 특성으로 인하여, 납-산 전지는 150년 이상 동안 널리 사용되어 왔다. 그러나, 납-산 전지는 짧은 수명 및 저 전력 밀도를 갖는다. 대조적으로, Ni-Cd 전지는 약간 개선된 전력 밀도 및 수명을 갖지만 비용이 증가되고 독성도 증가된다. 이전의 2개 유형의 전지와 비교하면, NiMH 전지는 현저하게 더 높은 에너지 밀도를 갖지만, 이들의 수명은 여전히 짧고, 근년 들어 희토류 금속의 가격 상승으로 인하여 그 비용이 급격히 증가되고 있다. 고 에너지 밀도, 낮은 자가 방전 및 긴 수명으로 인하여, 리튬-이온 전지는 지금까지 가장 널리 사용되는 재충전가능한 전지이다. 그러나, 리튬-이온 전지 비용은 아주 높은데 이는 희박한 리튬과 염격하게 제어되는 제조 공정을 필요로 하기 때문이다. 더욱 중요하게는 유기 전해질이 리튬-이온 전지에 사용되기 때문에, 안전 특성이 불량하고, 이는 EV 및 그리드-저장과 같은 대규모 장치에는 바람직하지 않다.

- [0006] 상기 전지와 비교하여, 슈퍼커패시터는 더 높은 전력 밀도 및 더 긴 수명을 제공할 수 있지만, 이들의 에너지 밀도는 너무 낮아서 대규모 저장에 사용될 수 없다. 유기 전해질이 슈퍼 커패시터의 개선된 에너지 밀도를 제공 할 수 있지만, 그 비용이 크게 증가하고 또 전해질의 사용은 리튬 이온 전지와 유사한 안전상 염려를 제시한다.
- [0007] 따라서, 현저하게 개선된 전력 밀도, 에너지 밀도, 및 수명을 갖는 안전하고 저가의 전기화학적 에너지 저장장치 개발에 대한 요구가 있었다. 너무 고가인 것 이외에, 안전성 측면에서, 현재 사용되는 에너지 저장 시스템은 고 가연성 유기 전해질의 사용으로 인하여 문제가 될 수 있는데, 이는 적용을 위한 안전 요건을 충족할 수 없다. 납-산 전지, Ni-Cd, 및 NiMH 전지와 같은 수성-전해질-계 에너지 저장장치는 사고의 경우 및 다른 오작동 상황에서 비가연성이고 또 안전하다. 따라서, 수성-전해질-계 에너지 저장장치의 성능을 개선하는 것은 수송, 비유동적 에너지 저장 및 다른 넓은 사용 스펙트럼에서 아주 안전하고, 저가의 장치로 이끌 수 있다.
- [0008] 아주 안전하고 저가인 수성-전해질-계 시스템 중에서, 납-산 전지는 특히 상업적으로 관심이 있다. 지금까지, 젤-유사 전해질 및 섬유상 분리막을 사용하여 제어된 조성 및 구조를 갖는 더 우수한 전극을 제조하는 것과 같은 납-산 전지의 성능을 개선하기 위한 광범위한 노력이 행해져 왔다. 이러한 광범위한 노력이 어느 정도 성능 증가를 초래함에도 불구하고, 많은 공업 적용에 필요한 충분히 높은 전력 밀도 및 수명을 갖는 납-산 전지를 제작하는 것이 여전히 어렵다.
- [0009] 근년 들어, 납-산 슈퍼전지는 현저하게 개선된 전력 성능 및 수명을 갖도록 개발되었다. 이는 전통적 애노드(anode) 물질(Pb) 및/또는 캐소드(cathode) 물질(PbO_2)을 다공성 탄소로 완전히 또는 부분적으로 치환하는 것에 의해 주로 달성되었다. 이러한 슈퍼전지에서 종래 기술은 일련의 특허 (KR1020060084441A, CA2680743, CA2680747, CN200910183503)에 기재되어 있다. 납-산 전지의 에너지 밀도(40-50 Wh/kg)와 비교하여 개선된 전력 밀도와 수명이 달성되었음에도 불구하고, 그 비용은 그러한 슈퍼전지의 에너지 밀도가 현저하게 감소된다(8-16 Wh/kg). 탄소 물질을 전극에 혼입하는 것은 매칭되지 않은 전극 전위와 낮은 용량을 불가피하게 초래한다.
- [0010] 탄소 물질과 비교하여, 금속 산화물 물질은 더 높은 용량을 제공할 수 있다. 따라서, 금속 산화물의 적절한 사용은 더 높은 에너지 밀도를 갖는 납-산 슈퍼전지를 제공할 수 있다. 더욱 연구된 산화물은 망간 산화물, 루테늄 산화물, 철 산화물 등과 니켈 산화물을 포함하지만, 산성 전해질에 적합한 이들 산화물에 한정되지 않는다. 루테늄 산화물은 산성 전해질에서 작용할 수 있지만, 그 비용이 극히 높아서 대규모 공업적 용도에는 적합하지 않다. 또한, 그의 작용 전압은 0 볼트(은/은 염화물 전극과 비교하여) 초과이기 때문에, 납-산 슈퍼전지를 작성하기에는 적합하지 않다. 텅스텐 산화물 물질은 산성 용액에서 탁월한 전기화학적 안정성을 가지지만, 지금까지 그의 에너지 저장 특성에서는 연구가 거의 되지 않고 있다. Lee et al. (Chem Commun., 2011, 47, 1021 -1023)는 경질 주형으로서 다공성 실리카 상에 고온 소결된 텅스텐 산화물계의 전기화학적 특성을 보고하였다. 그의 작용 전위는 -0.2 내지 0.8 V이지만, 그의 용량은 낮다. Wang 일행(Adv. Energy Mater., 2012, 2, 1328-1332)은 1080°C에서 생장한 텅스텐 산화물 물질을 슈퍼커패시터 구조 물질로 보고하였고, 이는 중성 황산나트륨 전해질 용액에서 안정한 전기화학적 특성을 갖는다. Lu 일행(탄소, 2014, 69, 287-293)은 단일 전극을 갖는 저온 합성시 단순 텅스텐 산화물/탄소 에어로겔 복합물계의 전기화학적 특성을 보고하였고, 작동 전압 윈도우도 아주 좁고(-0.3 내지 0.5 볼트), 따라서 커패시턴스는 낮다. 이들 작업은 산성 전해질에서 에너지 저장 물질로서 텅스텐 산화물 물질을 사용할 가능성을 보고하였지만, 이들은 효과적인 충분한 전지 시스템을 달성하지 못하였다. 또한, 산화물 물질 및 납 물질을 조합하여 에너지 저장 장치를 작성하는 것은 본 발명에서 보고하거나 제시하지는 못하였다.
- [0011] 우리가 알고 있는 한, 이전까지 개발된 어떤 납-산 저장장치도 많은 공업적 적용에 필요한 충분히 높은 전력 및 고 에너지 밀도뿐만 아니라 충분히 긴 수명을 제공하지 못하였다.
- ### 발명의 내용
- [0012] 현대 산업화와 인간의 문명화의 급속한 발달과 더불어, 고 효율의 안전하고 저렴한 에너지 저장 기술에 대한 인간의 요구가 계속 증가하고 있다. 납-산 전지는 독특한 이점을 갖기 때문에, 이들은 여전히 현대 산업의 기본이 되고 있고 많은 분야에서 요망되고 있다.
- [0013] 그러나, 납-산 전지 물질, 구조 및 기술에 대한 개선은 그 성능을 제한하는 병목을 여전히 통과할 수 없어, 대규모 에너지 저장 및 전력 공급 분야에서 요구를 만족시킬 수 없다.
- [0014] 따라서, 본 발명의 기술은 납-산 전지 시스템을 기본으로 하는 신규한 저가의 고성능 슈퍼전지를 설계하여 작성하기 위한 물질에 집중되고 있다. 이들의 구조는 이하에 자세하게 기재될 것이다. 본 발명의 일개 요지는 하기

의 다양한 삼산화 텉스텐 결정 구조 중의 하나 또는 그 이상으로부터 선택된 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치용 삼산화 텉스텐 물질을 제공하는 것이다:

[0015] (a) 단사정계 구조, 삼사정계 구조, 사방정계 구조, 입방형 결정 구조, 육방정계 구조, 이연속성(bi-continuous) 구조 삼산화 텉스텐, 및 다양한 W_0_3 결정 구조로부터 선택된 2 이상의 조합을 포함하는 상술한 다양한 결정 구조의 삼산화 텉스텐(W_0_3);

[0016] (b) n 값이 0 내지 5 범위일 수 있고, 바람직하게는 0 내지 2 범위, 보다 바람직하게는 0 내지 1 범위일 수 있는, 상기 (a)의 결정 구조를 갖는 함수 삼산화 텉스텐($W_0_3 nH_2O$);

[0017] (c) 상기 (a)의 삼산화 텉스텐(W_0_3) 또는 상기 (b)의 함수 삼산화 텉스텐($W_0_3 nH_2O$)을 갖는 다른 원소 A와 함께 도핑된 삼산화 텉스텐 또는 함수 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3$ 또는 $A_xW_0_3 nH_2O$), 이때 도핑용 원소 A는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속, 희금속 원소의 하나 이상의 군으로부터 선택될 수 있고, x 값은 0 내지 0.3 범위, 바람직하게는 0 내지 0.1 범위, 보다 바람직하게는 0 내지 0.05 범위이고, 알칼리 금속은 나트륨, 칼륨일 수 있고, 알칼리 토금속은 칼슘, 스트론튬일 수 있으며, 전이금속은 티탄, 지르콘일 수 있고, 희금속은 란탄, 세륨일 수 있음;

[0018] (d) 상기 (a)의 다양한 결정 구조를 갖는 삼산화 텉스텐(W_0_3), 상기 (b)의 다양한 결정 구조를 갖는 함수 삼산화 텉스텐($W_0_3 nH_2O$), 및 상기 (c)의 다양한 결정 구조를 갖는 상기 원소 도핑된 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3$) 또는 함수 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3 nH_2O$)의 1개 이상으로부터 형성된 혼합물;

[0019] (e) 상기 (a), (b), (c), (d)의 텉스텐 물질의 하나 이상으로 구성된 혼합물 또는 복합물 물질, 이때 텉스텐 물질은 삼산화 텉스텐(W_0_3), 함수 삼산화물($W_0_3 nH_2O$), 원소-도핑된 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3$) 또는 원소 도핑된 함수 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3 nH_2O$), 및 부가적 무-텅스텐(tungsten-free) 물질이고, 상기 무-텅스텐 물질은 탄소 물질, 중합체 물질, 금속 산화물 또는 그의 염, 또는 세라믹 물질로부터 선택될 수 있고, 또 상기 탄소 물질은 비제한적으로, 카본 블랙, 오니언(onion) 구조의 탄소 입자, 활성탄, 메조포러스(mesoporous) 탄소, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 흑연, 그래핀(graphene), 그래핀 산화물 또는 다양한 그의 조합을 포함하고, 상기 중합체 물질은 비제한적으로, 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜, 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜), 폴리스티렌, 술폰화된 폴리스티렌, 또는 다양한 그의 조합을 포함하며, 또 상기 금속 및 이들의 염은 비제한적으로, 티탄, 바나듐, 크롬, 지르콘, 니오븀, 몰리브덴, 납, 비스무트 또는 다양한 그의 조합을 포함하며, 상기 세라믹 물질은 비제한적으로 지르콘 산화물, 실리콘 산화물, 스트론튬 산화물, 알루미늄 산화물, 또는 다양한 그의 조합을 포함함;

[0020] (f) 상기 (a), (b), (c), (d)의 하나 이상의 텉스텐 물질로 구성된 혼합물 또는 복합물 물질, 이때 텉스텐 물질은 삼산화 텉스텐(W_0_3), 함수 삼산화물($W_0_3 nH_2O$), 원소-도핑된 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3$) 또는 원소 도핑된 함수 삼산화 텉스텐($A_xW_0_3 nH_2O$), 및 상기 (e)의 복합물의 혼합물임.

[0021] 상기 삼산화 텉스텐 물질이 분말화된 물질이고, 상기 물질 입자 크기는 대략 $50 \mu m$ 이하이고, 더 우수한 입자 크기 선택은 $20 \mu m$ 미만이며, 최적 입자 크기 선택은 $5 \mu m$ 미만이다.

[0022] 상기 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치는 텉스텐-탄소 슈퍼전지, 텉스텐-텅스텐 슈퍼전지, 텉스텐-납 산화물 슈퍼전지, 텉스텐/탄소-납 산화물 하이브리드 슈퍼전지 시스템으로부터 선택된다.

[0023] 상기 슈퍼전지는 수성 전해질 용액을 이용하고, 상기 바람직한 전해질은 산성 수성 시스템이며, 상기 수성 시스템 전해질에 대한 더 우수한 선택이 황산을 함유한다.

[0024] 상기 텉스텐-탄소 슈퍼전지, 텉스텐-텅스텐 슈퍼전지, 텉스텐-납 산화물 슈퍼전지, 텉스텐/탄소-납 산화물 하이브리드 슈퍼전지 시스템에 사용된 전류집전체(current collectors)는 비제한적으로 납, 크롬, 티탄, 텉스텐, 몰리브덴, 은, 루테늄, 팔라듐, 백금, 이리듐, 금 및 이들의 합금을 비롯한 금속 물질; 탄소 물질, 도전성 중합체 물질 또는 상기 물질의 조합일 수 있고, 또 시판되는 납-산 전지에 사용된 납 합금 그리드(grid)는 전극 전류집전체로서 직접적으로 사용될 수 있다.

[0025] 상기 텉스텐-납 산화물 슈퍼전지, 텉스텐/탄소-납 산화물 하이브리드 슈퍼전지 시스템에 사용된 납 산화물은 시판되는 납-산 전지에 사용된 동일 납 산화물일 수 있다.

[0026] 하기 도면을 참조하여, 본 발명의 삼산화 텅스텐 물질 및 그의 적용을 상세하게 설명할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 텅스텐-함유 애노드, 격리판(separator), 탄소 또는 텅스텐 캐소드 및 사이에 충전된 전해질을 포함하는 텅스텐-탄소 슈퍼전지의 각 단일 셀의 개략도를 도시한다.

도 2a-d는 음극의 하이브리드 디자인 상의 텅스텐-탄소 슈퍼셀계의 구조 다이아그램이다. 이 전지 구조는 하이브리드화 텅스텐-함유 애노드, 격리판, 탄소 또는 텅스텐 캐소드 및 사이에 충전된 전해질로 구성된다. (구조 a에서, 텅스텐-함유 및 납-함유 활물질은 전극의 상이한 영역에 코팅된다; 구조 b에서, 텅스텐-함유 및 납-함유 물질은 혼합물로 형성된 다음 전류집전체에 균일하게 코팅된다; 구조 c에서, 텅스텐-함유 물질의 활성층 및 납-함유 물질의 활성층이 교대로 전극에 코팅된다; 구조 d에서, 텅스텐-함유 전극 및 납-함유 전극이 개별적으로 제조된 다음 병렬로 연결되어 애노드를 형성한다. 텅스텐-텅스텐 슈퍼전지의 구조는 텅스텐-탄소 슈퍼전지와 유사하므로, 반복해서 기재하지 않는다.

도 3은 텅스텐-납 슈퍼전지의 구조 다이아그램이다. 이 전지 구조는 텅스텐-함유 애노드, 격리판, 납 산화물 캐소드 및 사이에 충전된 전해질을 함유한다.

도 4a-d는 음극의 하이브리드 디자인 상의 텅스텐-납 슈퍼-셀계의 구조 다이아그램이다. 이 전지 구조는 하이브리드화 텅스텐-함유 애노드, 격리판, 납 산화물 캐소드 및 사이에 충전된 전해질로 구성된다. (구조 a에서, 텅스텐-함유 및 납-함유 활물질은 전극의 상이한 영역에 코팅된다; 구조 b에서, 텅스텐-함유 및 납-함유 물질은 혼합물로 형성된 다음 전류집전체에 균일하게 코팅된다; 구조 c에서, 텅스텐-함유 물질의 활성층 및 납-함유 물질의 활성층은 전극 상에 교대로 코팅된다; 구조 d에서, 텅스텐-함유 전극 및 납-함유 전극이 개별적으로 제조된 다음 병렬로 연결되어 애노드를 형성한다.

도 5는 합체형 슈퍼전지 시스템의 구조 다이아그램이다. 이 시스템은 도 1 또는 도 2에 도시된 1세트의 전지, 및 도 3 또는 도 4에 도시된 다른 그룹의 전지 또는 니켈-금속 하이브리드 전지, 니켈 카드뮴 전지, 리튬-이온 전지, 아연-공기 전지, 리튬-황 전지와 같은 다른 전지로 구성된다. 2개 그룹의 전지는 병렬로 연결된다.

도 1의 도면 기준은 아래와 같이 수록된다:

1. 고표면적 탄소 캐소드 (또는 텅스텐-함유 캐소드)
2. 캐소드 전류집전체
3. 애노드 전류집전체
4. 텅스텐 물질-계 음성
5. 다공성 격리판
6. 텅스텐 탄소-계 슈퍼전지의 구조

도 2a-d 도면 기준은 아래와 같이 수록된다:

7. 고표면적 탄소 애노드
8. 캐소드 전류집전체
9. 애노드 전류집전체
10. 텅스텐-계 활물질
11. 납-계 활물질
12. 격리판
13. 텅스텐-탄소-계 하이브리드 슈퍼전지의 구조

주목: 도 2a에서, 상기 텅스텐-함유 및 납 활물질은 상이한 면적의 전극에 코팅된다; 도 2b에서, 상기 텅스텐-계 및 납-계 물질은 먼저 예비혼합된 다음 및 전류집전체에 균일하게 코팅된다; 도 2c에서, 상기 텅스텐-함유 물질 및 납-함유 물질의 활성층은 전극 상에 교대로 코팅된다; 도 2c에서, 상기 텅스텐-함유 전극 및 납-함유 전극은 개별적으로 제조된 다음 병렬로 연결되어 애노드를 형성한다.

도 3의 도면 기준은 아래와 같이 수록된다:

14. 납 산화물 전극
15. 캐소드 전류집전체
16. 애노드 전류집전체
17. 텅스텐 전극
18. 격리판
19. 텅스텐-납-계 하이브리드 슈퍼전지 구조

도 4a-d의 도면 기준은 아래와 같이 수록된다:

20. 납 산화물 전극
21. 캐소드 전류집전체
22. 애노드 전류집전체
23. 텅스텐 전극
24. 납-계 전극
25. 격리판
26. 텅스텐-납-계 하이브리드 슈퍼전지 구조

주목: 도 4a에서, 상기 텅스텐-함유 및 납 활물질은 상이한 영역의 전극에 코팅된다; 도 4b에서, 상기 텅스텐-계 및 납-계 물질은 먼저 예비혼합된 다음 전류집전체에 균일하게 코팅된다; 도 4c에서, 텅스텐-함유 물질 및 납-함유 물질의 활성층은 전극 상에 교대로 코팅된다; 도 4d에서, 상기 텅스텐-함유 전극 및 납-함유 전극은 개별적으로 제조된 다음 병렬로 연결되어 애노드를 형성한다.

도 5의 도면 기준은 아래에 수록한 바와 같다:

27. 납 산화물 전극
28. 전류집전체 납 산화물 전극
29. 탄소 전극의 전류집전체
30. 탄소 전극
31. 격리판
32. 납, 텅스텐계 물질 또는 이들의 혼합물 상의 전극계
33. 텅스텐-계 전극의 전류집전체
34. 납 전극
35. 텅스텐-탄소 슈퍼전지의 직렬 연결
36. 납-산 또는 텅스텐-납 슈퍼전지의 직렬 연결
37. 직렬 연결된 텅스텐-탄소 슈퍼전지 그룹
38. 전극 납, 텅스텐계 물질 또는 이들의 혼합물 상의 전극계
39. 직렬 연결된 납-산 또는 텅스텐-납 슈퍼전지 그룹
40. 텅스텐-납-탄소-계 하이브리드 슈퍼전지 구조

도 6은 실시예 1 (A)에서 수득한 수화된 텅스텐 산화물 물질의 주사전자현미경 (SEM) 화상이다.

도 7은 실시예 1 (A)에서 수화된 텅스텐 산화물 물질의 X-선 회절(XRD) 패턴이다.

도 8은 실시예 1 (B)에서 얻어진 텅스텐 산화물 물질의 SEM 화상이다;

도 9는 실시예 1 (B)에서 얻어진 텅스텐 산화물 물질의 XRD 패턴이다;

도 10a는 시판되는 텅스텐 산화물 샘플의 XRD 패턴이다;

도 10b는 시판되는 텅스텐 산화물 샘플의 전자顯微鏡(TEM)이다;

도 11a, 11b, 11c는 도핑된 텅스텐 산화물 내의 텅스텐 원소의 에너지 분산성 x-선 분광계로부터 얻은 원소 분석 다이아그램을 도시한다;

도 12a, 12b, 12c는 실시예 1에서 얻어진 3개의 상이한 텅스텐 산화물 물질로부터 제작된 슈퍼전지 전극의 CV(cyclic voltammograms)을 도시한다.

도 13은 실시예 1에서 얻어진 3개의 상이한 텅스텐 산화물 물질로부터 제작된 2-전극 프로토타입(prototype) 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다;

도 14는 상이한 농도의 산 전해질 내에서 실시예 2에서 수득한 텅스텐 산화물 전극의 CV를 도시한다.

도 15는 실시예 2에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 수득한 2-전극 프로토타입 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 16은 실시예 3에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 17은 실시예 4에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 18은 실시예 5에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 19는 실시예 6에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 20은 실시예 7에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 21은 실시예 8에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 22는 실시예 9에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 23은 실시예 10에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 24는 실시예 11에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 25는 실시예 12에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 26은 실시예 13에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 27은 실시예 14에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 28은 실시예 15에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 29는 실시예 16에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 30은 실시예 17에서 수득한 텅스텐 산화물 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 충/방전 곡선을 도시한다.

도 31a, 31b는 실시예 18에서 수득한 산화 텅스텐 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 CV 곡선 및 15530 주기 후의 충전/방전 곡선을 도시한다.

도 32a, 32b는 실시예 19에서 수득한 산화 텅스텐 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 CV 곡선 및 10770 주기 후의 충전/방전 곡선을 도시한다.

도 33a, 33b는 실시예 20에서 수득한 산화 텅스텐 물질에 의해 제작된 텅스텐산 슈퍼전지의 CV 곡선 및 5067 주기 후의 충전/방전 곡선을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028]

발명의 상세한 설명

[0029]

이하의 실시예는 본 발명을 더욱 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되지 않는다.

[0030]

상술한 바와 같이, 본 발명에서 특정 결정 구조를 갖는 삼산화 텅스텐 물질이 고 전력 밀도, 고 에너지 밀도, 및 긴 수명(cycle life)을 갖는 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치에 사용될 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 그러한 전기화학적 에너지 저장 장치는 텅스텐-탄소계 슈퍼전지, 텅스텐-납 산화물계 슈퍼전지, 및 텅스텐-탄소/텅스텐-납 산화물 하이브리드 슈퍼전지 시스템을 포함한다. 이들 슈퍼전지 시스템에서, 상기 음극 물질은 상술한 텅스텐-함유 활물질로부터 선택되며, 또 상기 텅스텐계 물질은 탄소 또는 납-계 물질과 함께 음극으로서 사용될 수 있다.

[0031]

상술한 바와 같이, 텅스텐-계 활물질의 용도는 텅스텐 산화물, 함수 텅스텐 산화물, 원소-도핑된 텅스텐 산화물, 원소-도핑된 함수 텅스텐 산화물, 텅스텐 산화물-계 복합물 및 상술한 텅스텐-함유 물질 및 탄소를 포함하는 혼합물, 중합체 물질, 금속 및 세라믹 및 이들 물질의 혼합물을 포함한다. 하기 내용물의 상세한 내용은 구조 및 제작 방법 및 이러한 텅스텐-계 슈퍼전지를 도입한다.

[0032]

1. 상기 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치가 텅스텐-탄소-계 슈퍼전지인 경우:

[0033]

본 발명의 슈퍼전지의 제1 유형은 도 1, 도 2a, 도 2b, 도 2c, 및 도 2d에 도시되어 있다. 이러한 유형의 슈퍼전지는 순수한 텅스텐 물질, 텅스텐 물질 및 납의 혼합물, 및 텅스텐 물질과 탄소의 혼합물과 같은 텅스텐계 물질을 애노드로 사용하고; 동일 텅스텐계 물질 또는 다공성 탄소를 캐소드로 사용한다. 본 발명에 기재된 슈퍼전지는 고 전력 밀도, 아주 긴 수명 및 상당한 에너지 저장 밀도를 제공할 수 있다.

[0034]

도 1에 도시된 슈퍼전지는 캐소드 전류집전체(2), 애노드 전류집전체(3), 텅스텐-물질-계 음극(4), 다공성 격리판(5), 양극(1)으로서 고 표면적 카본 또는 동일 텅스텐 전극 및 이들 사이에 충전되는 전해질을 포함한다. 상기 격리판은 유리 섬유, 부직포, 등과 같은 다양한 안정한 다공성 절연 막일 수 있다. 이 막은 양극 및 음극을 단리하는 역할을 한다; 전극 제조를 위해 필요한 전류집전체는 탄소 펠트(carbon felt), 티타늄 호일, 납 그리드, 등과 같은 다양한 안정한 전자 도전성 기판일 수 있다. 이들은 전자를 수집 및 도전하는 역할을 한다. 전해질은 충분한 전해질 이온 농도 및 고 이온 도전성을 함유하는 다양한 수성 또는 유기 용액일 수 있다; 바람직한 전해질은 황산, 인산, 과염소산, 등과 같은 충분한 농도의 양성자를 함유하는 수성 전해질이다. 이는 양성자를 제공하는 역할을 한다. 양극용 탄소 물질은 활성탄, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 그래핀 또는 기타 다공성 탄소 공급원으로부터 선택될 수 있는 다양한 다공성 탄소일 수 있다. 이것은 슈퍼전지 내의 전기 이중층 커패시턴스를 제공한다.

[0035]

본 발명에서 텅스텐-계 활물질은 상이한 방법에 의해 합성될 수 있고, 또 상기 물질은 분말로 가공되어 전극을 제조함을 당업자는 용이하게 이해할 수 있다. 실시예에서와 같은 특정 합성 방법은 이하에 자세하게 기재된다.

[0036]

본 발명에서, 텅스텐-탄소-계 슈퍼전지에서 텅스텐계 물질을 사용하는 방법은 상기 제조된 분말 형태의 텅스텐-계 활물질, 도전체, 결합제 및 분산제를 사용하여 균일한 전극 슬러리를 배합한 다음, 상기 전극 슬러리를 전류집전체에 도포하여 텅스텐-물질-계 애노드를 형성하며, 실시예에서와 같은 특정 제조 방법은 이하에 기재된 바와 같다.

[0037]

도 2는 또한 텅스텐-탄소 슈퍼전지를 도시한다. 이 슈퍼전지 구조는 텅스텐-계 및 납-계 애노드 물질, 격리판, 고표면적 탄소 캐소드 및 전해질을 포함한다. 도 2a는 음극의 구조 조성을 도시하며, 그의 상부 및 하부는 각각

텅스텐-계 및 납-계 활물질(10, 11)이고, 또 상기 활물질의 각 부분의 비율 및 위치는 필요에 따라서 변경될 수 있다. 음극을 제조하는 가능한 방법의 예는 상술한 방법에 따라서 텅스텐-함유 활물질 또는 납을 제조하여 개별적으로 전극 슬러리를 형성하며; 이어 상기 1개 전극 슬러리는 일부 위치에서 제1 부위로서 전류집전체 상에 코팅된 다음, 상기 나머지 전극 슬러리는 전극의 다른 부분의 집전체의 다른 일부 상에 코팅된다. 고표면적 탄소 캐소드(7), 격리판(12), 및 전해질 물질을 포함하는 하이브리드 음극을 함유하는 텅스텐-함유 및 납을 갖는 슈퍼전지를 제조하기 위한 다른 물질은 도 1에 도시된 상술한 슈퍼전지와 동일하다.

[0038] 도 2b에 도시된 슈퍼전지 구조는 텅스텐-납-계 하이브리드 음극(10, 11), 격리판(12), 고표면적 탄소 캐소드(7) 및 전해질을 포함한다. 하이브리드 텅스텐-납 음극에 사용된 활물질은 임의 비율의 텅스텐 물질 및 납 물질의 혼합물이거나 또는 균질 복합물 물질일 수 있다. 하이브리드 음극을 제조하는 가능한 방법은 텅스텐-함유 활물질 및 납 물질을 사용하여 상술한 방법에 따라 균일한 슬러리를 제조한 다음; 상기 전극 슬러리를 상기 혼합 물질과 함께 전류집전체에 코팅하여 하이브리드 전극 구조를 형성하는 것이다. 고표면적 탄소 캐소드(7), 격리판(12) 및 전해질 물질을 포함하는 하이브리드 텅스텐-납 음극을 갖는 슈퍼전지를 제조하기 위한 다른 물질은 도 1에 도시된 상술한 슈퍼전지와 동일하다.

[0039] 도 2c에 도시된 슈퍼전지 구조는 교대되는 텅스텐-계 활성층 및 납-계 활성층, 격리판(12), 고표면적 탄소 캐소드(7) 및 안에 충전된 전해질에 의해 작성된 음극(10, 11)을 포함한다. 도 2c에 도시된 바와 같이, 상기 슈퍼전지 애노드는 텅스텐-계 활성층 및 납-계 활성층을 교대로 코팅하는 것에 의해, 또는 텅스텐-계 활성층 및 탄소-계 활성층을 교대로 코팅하는 것에 의해, 또는 납-계 활성층 및 탄소-계 활성층을 교대로 코팅하는 것에 의해, 또는 텅스텐-계 활성층, 납-계 활성층 및 탄소-계 활성층을 교대로 코팅하는 것에 의해 작성될 수 있다. 각 활성층의 두께, 층수 및 코팅 순서는 제한 없이 필요에 따라 조정될 수 있다. 하이브리드 음극을 제조하는 가능한 방법은 텅스텐-함유 물질 또는 납 물질 또는 고표면적 탄소를 활물질로 사용하여 상술한 방법에 따라서 전극 슬러리를 형성한 다음; 하이브리드 물질의 상기 전극 슬러리는 전류집전체 상에 충-대-충 코팅되어 상기 디자인된 층의 순서, 두께 및 갯수에 따라서 층상 하이브리드 전극을 형성하는 것이다. 고표면적 탄소 캐소드(7), 격리판(12) 및 전해질 물질을 포함한 하이브리드 텅스텐-납 음극을 갖는 슈퍼전지를 제조하기 위한 다른 물질은 도 1에 도시된 상기 슈퍼전지와 동일하다.

[0040] 도 2d에 도시된 슈퍼전지 구조는 텅스텐-계 애노드(또는 텅스텐-계 활물질) (10) 및 별별로 연결된 납-계 애노드(또는 납-계 활물질)(11), 격리판(12), 고표면적 탄소 캐소드(7) 및 사이에 충전된 전해질을 포함한다. 도 2d에 도시된 바와 같이, 슈퍼전지의 음극은 별별로 연결된 2개의 개별적으로 형성된 전극으로 구성된다; 그의 1개 전극은 텅스텐-함유 물질로 제조되고, 나머지 전극은 납 물질로 제조된다. 2개 전극의 위치 및 크기는 디자인 요건에 따라서 제한 없이 조정될 수 있다. 하이브리드 음극을 제조하는 가능한 방법은 텅스텐-함유 활물질 및 납-함유 물질을 선택하여 상술한 방법에 따라서 개별적으로 전극 슬러리를 제조하는 것이다; 이어 상기 전극 슬러리는 전류집전체 상에 개별적으로 코팅되어 각각의 개별 전극을 형성한다. 상기 형성된 텅스텐 전극 및 납 전극은 함께 연결되어 슈퍼전지의 음극을 구성한다. 고표면적 탄소 캐소드(7), 격리판(12) 및 전해질 물질을 비롯한 하이브리드 텅스텐-납 음극을 갖는 슈퍼전지를 제조하기 위한 다른 물질은 도 1에 도시된 상술한 슈퍼전지와 동일하다.

[0041] 마찬가지로, 당업자는 도 2에 도시된 슈퍼전지의 격리판, 탄소-계 캐소드 및 전해질의 선택이 당업자에게 통상적인 선택이라는 것을 용이하게 이해할 수 있다. 특정 선택은 도 1의 설명을 참조할 수 있다. 동시에, 특별히 언급될 것은 도 2에 도시된 하이브리드 텅스텐-납 애노드는 구조가 유사한 하이브리드 텅스텐-탄소 애노드에 의해 교체될 수 있다.

[0042] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방법을 더욱 설명하기 위하여, 이하의 실시예에서 텅스텐 산화물 애노드 및 탄소 캐소드 상의 텅스텐-탄소 슈퍼전지(도 1) 계의 제조 방법 및 성능을 자세하게 기재한다:

실시예 1:

[0044] 먼저, 텅스텐 산화물의 합성 및 특정 특징은 다음과 같다:

(1) 텅스텐 산화물의 제조

(A) 텅스텐산암모늄을 탈이온수에 용해시켜 3 중량%의 텅스텐산암모늄 용액을 형성한 다음, 2 몰 황산 용액을 부가하여 산 농도를 1.5 중량%로 조정하였다. 상기 용액을 30 분 동안 교반하여 균질 혼합 용액을 얻었다; 상기 혼합 용액을 5 리터 오토클레이브 반응기에 넣고 또 95°C에서 60시간 동안 가열하였다; 상기 반응 완료 후 자연적으로 냉각시킨 다음, 그 생성물을 탈이온수로 세척하고 또 건조시켜 전극 용도를 위한 함수 텅스텐 산화물 활

물질을 얻었다. 제조된 함수 텅스텐 산화물 물질의 형태 및 구조를 더욱 이해하기 위하여, 출원인은 TEM 및 XRD 특징화를 실시하며, 또 결과는 다음과 같다:

[0047] 도 6은 상술한 합성 방식을 이용하여 얻어진 함수 텅스텐 산화물 물질의 SEM 화상이다. 도 6에서 볼 수 있는 바와 같이, 함수 텅스텐 산화물의 입자 크기는 수백 나노미터 내지 마이크로미터 수준의 범위이고, 각 개별 입자는 다수의 나노입자로 구성된다. 나노입자의 크기는 수 나노미터 내지 수십 나노미터 범위이다.

[0048] 도 7은 상술한 합성 방식을 이용하여 얻어진 함수 텅스텐 산화물 물질의 XRD 패턴이다. 상기 함수 텅스텐 산화물 샘플은 육방정계 결정 구조를 갖는다.

[0049] (B) 텅스텐산나트륨을 탈이온수에 용해시켜 3 중량% 텅스텐산나트륨 용액을 형성한 다음, 2 몰 염산 용액을 부가하여 산 농도를 1.5 중량%로 조정한 다음 2 중량%의 황산칼륨을 부가하였다. 상기 용액을 30분간 교반하여 균질 혼합 용액을 얻으며, 또 상기 혼합 용액을 오토클레이브 반응기로 전달하고 또 180°C에서 12 시간 동안 가열하였다; 상기 반응 완료 후 자연적으로 냉각시킨 다음, 그 생성물을 탈이온수로 세척하고 또 건조시켜 입방형 및 육방정계 결정 구조를 갖는 혼합된 텅스텐 산화물 물질을 얻었다. 제조된 함수 텅스텐 산화물 물질의 형태 및 구조를 더욱 이해하기 위하여, 출원인은 TEM 및 XRD 특징화를 실시하며, 그 결과는 다음과 같다:

[0050] 도 8은 상술한 합성 방식을 이용하여 얻은 입방형 및 육방정계 결정 구조를 모두 갖는 상기 혼합 텅스텐 산화물 물질의 SEM 화상이다. 상기 샘플은 수 나노미터 내지 수십 나노미터 범위의 크기를 갖는 소형 크기의 나노입자를 도시한다. 도 9는 동일 혼합된 텅스텐 산화물 물질의 XRD 패턴이다. 도 9로부터 볼 수 있는 바와 같이, 상기 텅스텐 산화물 샘플은 육방정계 및 입방형 결정 구조의 혼합된 결정 구조를 갖는다.

[0051] 동시에, 출원인은 사방정계 결정 구조를 갖는 CAS Number 1314-35-8의 시중에서 구입할 수 있는 텅스텐 산화물 샘플을 구입하였다. 도 10은 XRD (a) 및 투과 전자 현미경 화상 (b)을 도시하며, 이는 상기 샘플 입자가 이전의 2개의 텅스텐 산화물을 갖는 유사한 나노크기를 갖고 또 사방정계 결정 구조를 가짐을 나타낸다.

[0052] 도핑된 텅스텐 산화물은 텅스텐 산화물을 상이한 도핑 원소를 함유하는 염 용액에 침지시키는 것에 의해 제조될 수 있다. 예컨대, 텅스텐 산화물은 염화아연 수용액 리터당 6몰로 잘 분산되며, 원심분리 후, 생성한 석출물을 400°C에서 6 시간 동안 열처리하여 아연 도핑된 텅스텐 산화물(도 11 (a))을 얻는다; 텅스텐 산화물은 염화칼슘 수용액 리터당 6몰로 잘 분산되며, 원심분리 후, 생성한 석출물은 400°C에서 6 시간 동안 열처리하여 칼슘 도핑된 텅스텐 산화물(도 11 (b))을 얻는다; (A)로부터의 반응 생성물은 원심분리(세척없이)에 의해 수집된 다음, 400도에서 6시간 동안 열처리하여 나트륨 도핑된 텅스텐 산화물 (도 11 (c))을 얻는다.

[0053] 상술한 3개의 상이한 텅스텐 산화물 물질을 텅스텐-탄소-계 슈퍼전지 적용을 위한 전극으로 더욱 이해하기 위하여, 출원인은 이들 3개 텅스텐 산화물 물질을 사용하여 제조된 전극 및 이들의 성능을 연구하였다.

[0054] (2) 텅스텐 산화물 전극 및 탄소 전극의 제작

[0055] 상기 3개의 상이한 텅스텐 산화물, 도전체인 카본 블랙, 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 결합제 각각을 8:1:1 중량비로 적당량의 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텅스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리의 각각을 티타늄 시트 전류집전체 상에 코팅시키고, 또 진공하 80°C에서 2 시간 동안 건조시켜 텅스텐 산화물 전극을 형성하였다.

[0056] 한편, 탄소 전극을 제조하는 특정 방법은 다음과 같다: 고 표면적 활성탄, 카본 블랙 도전제, 및 PVDF 결합제를 9: 0.5: 0.5 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 탄소 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 티타늄 시트 전류집전체 상에 코팅하고 또 진공하 80°C에서 5시간 동안 건조시켜 탄소 전극을 형성하였다.

[0057] (3) 텅스텐 슈퍼전지의 제작

[0058] 상기 3개의 상이한 텅스텐 산화물 음극을 조립하고 또 3-전극 셀에서 시험하였다. 사용된 3-전극 시스템은 텅스텐 전극, 기준 전극 및 대전극을 포함한다. 3개의 상이한 삼산화 텅스텐은 2 몰/L의 황산 전해질에서 음극으로 각각 사용되었고, Ag/AgCl 전극은 기준 전극으로 사용되었고 또 백금 시트는 대전극으로 사용되어 전극 시험을 실시하였다. 동일 조건하에서 제조된 전극에 대한 전극 중량 로딩이 1~3 mg/cm²이고 또 순환전압전류법 스캔 속도가 3-전극 셀에서 5 mV/s이면, 육방정계 결정 구조를 갖는 텅스텐 산화물 전극의 용량은 70 mAh/g이고; 육방정계 및 입방형 결정 구조의 혼합된 결정 구조를 갖는 텅스텐 산화물 전극의 용량은 83 mAh/g이며; 사방정계 결정 구조를 갖는 텅스텐 산화물 전극의 용량은 56 mAh/g이다. 도 12는 상이한 전극의 CV 곡선을 도시하며, 이

때 도 12a는 육방정계 결정 텅스텐 산화물의 CV 곡선을 도시하고, 도 12b는 사방정계 결정 텅스텐 산화물의 CV 곡선을 도시하며, 도 12c는 혼합된 육방정계 및 입방형 결정 텅스텐 산화물의 CV 곡선을 도시한다.

[0059] 동시에, 출원인은 이하와 같은 특정 어셈블리 방법을 이용하여 상술한 3개의 상이한 텅스텐 산화물 음극에 대해 2-전극 프로토타입 전지 시험을 또한 실시하였다;

[0060] 육방정계 결정 구조 텅스텐 산화물 애노드는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 활성탄 캐소드와 짹을 이루고, 또 3 몰의 황산 전해질을 충전시켜 PVC 욕 용기에서 텅스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 0 내지 1.5 볼트의 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 전극은 음극 상에서 1 A/g의 전류 밀도에서 92 mAh/g의 용량을 여전히 달성할 수 있다. 도 13은 이 텅스텐산 전지 (육방정계 결정 구조를 갖는 텅스텐 산화물)의 대표적 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0061] 실시예 1과 유사하게, 순수한 텅스텐 산화물 애노드 및 텅스텐 카바이드 탄소 캐소드로부터 슈퍼 전지의 다른 제조 방법 및 성능은 다음과 같다:

[0062] **실시예 2: 텅스텐 산화물 애노드 및 탄소 캐소드 상의 슈퍼전지계**

[0063] (1) 텅스텐 산화물의 합성

[0064] 텅스텐산암모늄을 탈이온수에 용해시켜 5 중량%의 텅스텐산암모늄 용액을 형성한 다음 2몰 황산 용액을 부가하여 산 농도를 1.5 중량%로 조정한 다음 1 중량%의 황산암모늄을 부가하였다. 상기 용액을 30분간 교반하여 균질 혼합 용액을 얻는다; 상기 혼합 용액을 오토클레이브 반응기로 전달하고 또 90°C에서 12 시간 동안 가열하였다; 상기 반응 완료 후 자연적으로 냉각시킨 다음, 그 생성물을 탈이온수로 세척하고 또 건조시켜 육방정계 결정 구조를 갖는 함수 텅스텐 산화물 활물질을 얻었다.

[0065] (2) 텅스텐 산화물 전극 및 탄소 전극의 제작

[0066] 상기 실시예 2 (1)에서 제조된 텅스텐 산화물, 카본 블랙 도전제, PVDF 결합제를 8:1:1 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텅스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 탄소 천 전류집전체 상에 코팅하고, 진공하 80°C에서 2 시간 동안 건조시켜 텅스텐 산화물 전극을 형성하였다. 한편, 탄소 전극을 제조하는 방법은 다음과 같다: 고표면적 활성탄, 카본 블랙 도전제, 및 PVDF 결합제를 9: 0.5: 0.5 중량 비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 탄소 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 티타늄 시트 전류집전체 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 5시간 동안 건조시켜 탄소 전극을 형성하였다.

[0067] (3) 텅스텐 슈퍼전지의 제작

[0068] 상기 실시예 2 (2)에서 제작된 텅스텐 산화물 전극을 조립하고 또 3-전극 셀에서 시험하였다. 사용된 3-전극 시스템은 텅스텐 전극, 기준 전극 및 대전극을 포함한다. 삼산화 텅스텐은 5 몰/L의 황산 전해질 중의 음극으로, 기준 전극인 Ag/AgCl 전극 및 대전극인 백금 시트를 사용하여 전극 시험을 실시하였다. 3-전극 셀에서 5 mV/s의 순환전압전류 스캔 속도로 시험할 때, 텅스텐 산화물 전극의 용량은 70 mAh/g의 용량을 나타내었고; 50 mV/s로 시험할 때, 전극 용량은 여전히 37 mAh/g에서 유지되었다. 4 및 6 몰/L 황산 전해질 및 5 mV/s의 스캔 속도에서, 상기 전극 물질은 43 및 38 mAh/g의 용량에 각각 도달하였다. 도 14는 상이한 농도를 갖는 황산 전해질에서 전극의 CV 곡선을 도시한다.

[0069] 동시에, 출원인은 다음과 같은 특정 어셈블리 방법에 의해 상술한 텅스텐 산화물 음극에 대한 2-전극 프로토타입 전지 시험을 또한 실시하였다. 1.7의 상기 텅스텐 산화물 애노드는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 3.1 g의 활성탄 캐소드와 짹을 이루고, 또 3 몰/L 황산 전해질에 의해 충전시켜 PVC 욕 용기에서 텅스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 0 내지 1.5 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 이 전극은 음극 상에서 100mA/g의 전류 밀도에서 73 mAh/g의 용량을 달성할 수 있다. 도 15는 이 텅스텐산 전지 (육방정계 결정 구조를 갖는 텅스텐 산화물)의 대표적 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0070] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텅스텐 산화물-탄소 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드 상의 텅스텐-탄소 슈퍼전지(도 1)계의 제조 방법 및 성능은 다음과 같이 자세하게 설명된다.

[0071] **실시예 3. 텅스텐-탄소 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드 상의 슈퍼전지계**

[0072] (1) 텅스텐-탄소 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드의 제작

- [0073] 사용된 텡스텐 산화물 활물질은 상기 실시예 2에서 제조하였다. 상기 텡스텐 산화물, 활성탄, 카본 블랙 도전체, PVDF 결합제를 4:4:1:1 중량비로 교반 및 혼합하에서 적당량의 NMP 용매에 분산시켜 균일한 텡스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 상기 하이브리드 텡스텐 산화물 전극에 사용된 탄소 물질은 전극용으로 시중에서 입수 가능한 탄소물질일 수 있고, 또 활성탄은 특정의 바람직한 실시예가 아니라 일반적인 선택일 뿐이라는 것을 유념해야 한다. 당업자는 이 실시예에서 활성탄을 대체할 다른 일반적 선택적 탄소 물질을 용이하게 선택할 수 있다. 동일 원리가 이하의 실시예 각각에 이용될 수 있고, 또 공간을 절약하기 위하여, 반복되지 않을 것이다.
- [0074] 이 전극 슬러리를 텡스텐 메시 전류집전체 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20 t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜(15시간 동안 80°C 건조, 20 톤의 압력을 10초간 유지, 15 시간 더 건조) 전극을 형성하였다.
- [0075] 한편, 탄소 전극을 제조하는 방법은 다음과 같다: 고표면적 활성탄, 카본 블랙 도전체, 및 PVDF 결합제를 9:0.5:0.5 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 탄소 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 텡스텐 메시 전류집전체 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20 t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 전극을 형성하였다.
- [0076] (2) 텡스텐 슈퍼전지의 제작
- [0077] 상기 제작된 하이브리드 텡스텐 산화물-탄소 애노드 및 탄소 캐소드를 이하와 같은 특정 어셈블리 방법을 이용하여 시험을 위해 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다. 2.4 g의 상기 하이브리드 텡스텐 산화물-탄소 애노드는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 4.2 g의 활성탄 캐소드와 짹을 이루고, 또 3 몰/L 황산 전해질에 의해 충전시켜 PVC 욕 용기에서 텡스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 0 내지 1.5 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 상기 전극은 100mA/g의 전류 밀도에서 66 mAh/g의 용량을 달성할 수 있다. 도 16은 이 텡스텐산 전지의 대표적 충전/방전 곡선을 도시한다.
- [0078] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서는 텡스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드 상에서 텡스텐-탄소 슈퍼전지(도 2b)계의 제조 방법 및 성능을 자세하게 설명할 것이다.
- [0079] 실시예 4. 텡스텐-납 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드 상의 슈퍼전지계
- [0080] (1) 텡스텐-납 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드의 제작
- [0081] 사용된 텡스텐 산화물 활물질은 상기 실시예 2에서 제조하였다. 텡스텐 산화물, 납 분말, 카본 블랙 도전체, PVDF 결합제를 75:20:3:2 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텡스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 텡스텐 메시 전류집전체 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20 t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 전극을 형성하였다. 상기 하이브리드 텡스텐 산화물 전극에 사용된 납 물질은 전극용으로 시중에서 구입가능한 납 물질일 수 있고, 또 납 분말은 특정의 바람직한 실시예가 아니라 일반적 선택일 뿐임을 유념해야 한다. 당업자는 이 실시예에서 납 분말을 대신할 다른 일반적 선택적 납 물질을 용이하게 선택할 수 있다. 동일 원리가 이하의 실시예 각각에 적용될 수 있고, 및 공간을 절감하기 위하여, 더 이상 반복되지 않을 것이다.
- [0082] 한편, 탄소 전극을 제조하는 방법은 다음과 같다: 고표면적 활성탄, 카본 블랙 도전체, 및 PVDF 결합제를 9:0.5:0.5 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 탄소 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 텡스텐 메시 전류집전체 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 전극을 형성하였다.
- [0083] (2) 텡스텐 슈퍼전지의 제작
- [0084] 제작된 하이브리드 텡스텐 산화물-탄소 애노드 및 탄소 캐소드는 이하와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라서 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 텡스텐 및 납을 함유하는 상술한 하이브리드 애노드를 1.05 몰/L 황산에 넣고 또 납 산화물을 캐소드로 사용하여 제작을 실시하였다. 상기 제작으로부터 1.1 g의 상기 수득한 하이브리드 텡스텐 산화물-탄소 애노드는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 4.0 g의 활성탄 캐소드와 짹을 이루고, 또 3 몰/L 황산 전해질을 사용하여 충전하여 PVC 욕 용기에서 텡스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입전지는 0.2 내지 1.5 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 전자는 100mA/g의 전류 밀도에서 32 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 17은 이 텡스텐산 전지의 대표적 충전/방전 곡선을 도시하며, 상기 곡선은 납 활성 성분의 작동 특징을 도시한다.

- [0085] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텅스텐 산화물 및 탄소 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드 상의 텅스텐-탄소 슈퍼전지(도 2c)계의 제조 방법 및 성능을 자세하게 설명할 것이다.
- [0086] **실시예 5. 텅스텐-탄소 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드 상의 슈퍼전지계**
- [0087] (1) 텅스텐-탄소 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드의 제작
- [0088] 사용된 텅스텐 산화물 활물질은 상기 실시예 2에서 제조하였다. 텅스텐 산화물, 카본 블랙 도전체, PVDF 결합제를 97:1:2 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텅스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 텅스텐 메시 전류집전체 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20 t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15 동안 더 건조시켜 텅스텐 전극 부분을 형성하였다. 상기 탄소 코팅층은 이하에 기재된 바와 같이 고표면적 활성탄 및 PVDF 결합제를 95:5 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 탄소 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 상술한 텅스텐 전극 표면 상에 코팅하고, 또 진공하 60°C에서 24 시간 동안 건조시켜 텅스텐-탄소 하이브리드 전극을 형성하였다.
- [0089] 한편, 탄소 전극을 제조하는 방법은 다음과 같다: 고표면적 활성탄, 카본 블랙 도전체, 및 PVDF 결합제를 9:0.5:0.5 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 탄소 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 텅스텐 메시 전류집전체 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20 t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 전극을 형성하였다.
- [0090] (2) 텅스텐 슈퍼전지의 제작
- [0091] 제작된 하이브리드 텅스텐 산화물-탄소 애노드 및 탄소 캐소드를 이하와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라서 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 상술한 하이브리드 텅스텐-탄소 애노드(1.7 그램의 텅스텐 산화물 및 1.4 그램의 활물질을 함유하는)는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 4.4 g의 활성탄 캐소드와 짹을 이루고, 또 3 몰/L 황산 전해질을 사용하여 충전시켜 PVC 욕 용기에서 텅스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 0.2 내지 1.5 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 전자는 100mA/g의 전류 밀도에서 120 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 18은 텅스텐산 전지의 대표적 충전/방전 곡선을 도시한다.
- [0092] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텅스텐 산화물 및 탄소 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드 상의 텅스텐-탄소 슈퍼전지(도 2c)계의 제조 방법 및 성능은 다음과 같이 기재될 것이다.
- [0093] **실시예 6. 텅스텐-탄소 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드 상의 슈퍼전지계**
- [0094] (1) 텅스텐-탄소 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드의 제작
- [0095] 고표면적 활성탄 및 PVDF 결합제를 95:5 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 탄소 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 텅스텐 메시 전류 표면 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20 t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 탄소 전극 부분을 형성한다. 상기 텅스텐-탄소 하이브리드 애노드는 이하와 같은 제작 방법에 의해 상술한 탄소 전극 부분 상에서 제작한다: 상기 실시예 2에서 제조된 텅스텐 산화물 활물질, 이 텅스텐 산화물, 카본 블랙 도전체, PVDF 결합제를 97:1:2 중량비로 사용하여 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텅스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 상술한 탄소 전극 표면 상에 코팅하고, 또 진공하 60°C에서 24 시간 동안 건조시켜 텅스텐-탄소 하이브리드 전극을 형성하였다.
- [0096] 한편, 탄소 전극을 제조하는 방법은 다음과 같다: 고표면적 활성탄, 카본 블랙 도전체, 및 PVDF 결합제를 9:0.5:0.5 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 탄소 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 텅스텐 메시 전류집전체 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20 t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 전극을 형성하였다.
- [0097] (2) 텅스텐 슈퍼전지의 제작
- [0098] 제작된 하이브리드 텅스텐 산화물-탄소 애노드 및 탄소 캐소드를 이하와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라서 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 상술한 하이브리드 텅스텐-탄소 애노드(3.6 그램의 텅스텐 산화물 및 1.5 그램의 활물질 함유)는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 4.2 g의 활성탄 캐소드와 짹을 이루고, 또

3 몰/L 황산 전해질을 사용하여 충전하여 PVC 욕 용기에서 텅스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 0.2 내지 1.5 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 이 전지는 100mA/g의 전류 밀도에서 72 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 19는 이 텅스텐산 전지의 대표적 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0099] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텅스텐 산화물 및 납 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드 상의 텅스텐-탄소 슈퍼전지(도 2c)의 제조 방법 및 성능을 자세하게 설명할 것이다.

[0100] **실시예 7. 텅스텐-납 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드 상의 슈퍼전지 계**

(1) 텅스텐-납 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드의 제작

[0102] 사용된 텅스텐 산화물 활물질은 상기 실시예 2에서 제조하였다. 텅스텐 산화물 및 PVDF 결합제를 95:5 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텅스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 시판되는 납-산 전지 애노드(Tian-Neng 납-산 전지 애노드, 21 그램/피스(piece))의 표면 상에 코팅하고 또 진공하 60°C에서 24 시간 동안 건조시켜 텅스텐-납 하이브리드 전극을 형성하였다.

[0103] 한편, 탄소 전극을 제조하는 방법은 다음과 같다: 고표면적 활성탄, 카본 블랙 도전제, 및 PVDF 결합제를 9:0.5:0.5 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 탄소 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 텅스텐 메시 전류집전체 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 전극을 형성하였다.

(2) 텅스텐 슈퍼전지의 제작

[0104] 제작된 텅스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 탄소 캐소드 이하와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라서 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 상술한 텅스텐-탄소 하이브리드 애노드(5.5 그램의 텅스텐 산화물 및 21 그램의 시판되는 납 함유)는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 4.1 g의 활성탄 캐소드와 짹을 이루고, 또 3 몰/L 황산 전해질을 사용하여 충전하여 PVC 욕 용기에서 텅스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 0.2 내지 1.5 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 상기 전지는 100mA/g의 전류 밀도에서 390 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 20은 상기 텅스텐산 전지의 대표적 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0105] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서는 텅스텐 산화물 애노드 및 동일 텅스텐 산화물 캐소드 상의 텅스텐-계 슈퍼전지(도 2c)의 제조 방법 및 성능을 자세하게 설명할 것이다.

[0106] **실시예 8. 텅스텐 산화물 애노드 및 텅스텐 산화물 캐소드 (대칭적 텅스텐-텅스텐 전지) 상의 슈퍼전지 계**

(1) 텅스텐 산화물 전극의 제작

[0107] 사용된 텅스텐 산화물 활물질은 상기 실시예 2에서 제조하였다. 텅스텐 산화물, 카본 블랙 도전제 및 리그닌 결합제를 87:5:8 중량비로 적당량의 황산 수용액에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텅스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 텅스텐 메시 전류집전체 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20 t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 전극을 형성하였다. 이러한 전극은 텅스텐 슈퍼전지의 양쪽 캐소드 및 애노드로 사용될 수 있다.

(2) 텅스텐 슈퍼전지계 텅스텐 산화물 캐소드의 제작

[0108] 제작된 텅스텐 산화물 애노드 및 캐소드 이하와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라서 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 1.5 그램의 텅스텐 산화물 활물질을 함유하는 2피스의 동일한 텅스텐-산화물 전극은 DuPont Nafion 막을 격리판으로 사용하여 짹을 이루고, 또 3 몰/L 황산 전해질을 사용하여 충전하여 PVC 욕 용기에서 텅스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 0 내지 0.6 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 상기 전지는 100mA/g의 전류 밀도에서 15 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 21은 상기 텅스텐산 전지의 대표적 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0109] 2. 전기화학적 에너지 저장 및 전환 장치가 텅스텐-계 납 산화물 슈퍼전지인 경우:

[0110] 본 발명의 제2 유형의 슈퍼전지는 도 3, 도 4a, 도 4b, 도 4c, 및 도 4d에 도시된다. 이 유형의 슈퍼전지는 납 산화물을 캐소드 물질로 사용하고; 순수한 텅스텐 물질, 텅스텐 물질 및 납의 혼합물, 및 텅스텐 물질과 탄소의

혼합물과 같은 텅스텐계 물질을 애노드로서 사용한다. 이 종류의 슈퍼전지는 고 전력 밀도, 아주 긴 수명 및 상당한 에너지 저장 밀도를 제공할 수 있다.

[0114] 도 3에 도시된 슈퍼전지는 텅스텐-물질-계 음극(17), 다공성 격리판(18), 납 산화물 양극(14), 캐소드 전류집전체(15), 애노드 전류집전체(16), 및 사이에 충전되는 전해질을 포함한다. 격리판은 유리 섬유, 부직포, 등과 같은 다양한 안정성 있는 절연 다공성 막일 수 있다. 상기 막은 양극 및 음극을 단리하는 역할을 한다; 전극 제조에 필요한 전류집전체는 탄소 웨트, 티타늄 호일, 납 그리드, 등과 같은 다양하고 안정성 있는 전자 도전성 기판일 수 있다. 이들은 전자 수집 및 도전하는 역할을 한다. 전해질은 충분한 전해질 이온 농도 및 고 이온 도전성을 함유하는 다양한 수성 또는 유기 용액일 수 있다; 바람직한 전해질은 황산, 인산, 과염소산, 등과 같은 충분한 농도의 양성자를 함유하는 수성 전해질이다. 이는 양성자를 제공하는 역할을 한다. 양극용 탄소 물질은 활성탄, 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 그래핀 또는 기타 다공성 탄소 공급원으로부터 선택될 수 있는 다양한 다공성 탄소일 수 있다. 이는 슈퍼전지 내에 전기 이중층 커파시턴스를 제공한다. 사용된 납 산화물 전극은 기존의 상업적 공정과 유사한 방식으로 납 산화물 활성 입자에 의해 제작될 수 있거나 또는 시판되는 납-산 전지의 기존의 납 산화물 캐소드를 직접 사용한다.

[0115] 당업자는 텅스텐-계 활물질이 상이한 방법에 의해 합성될 수 있고, 또 상기 물질은 분말로 가공되어 전극을 제조한다는 것을 용이하게 이해할 수 있다. 실시예에서와 같은 특정 합성 방법은 이하에 자세하게 기재될 것이다.

[0116] 본 발명에서, 텅스텐-납 산화물-계 슈퍼전지에서 텅스텐계 물질을 사용하는 일반적 방법은 다음과 같다: 분말 형태의 상기 제조된 텅스텐-계 활물질, 도전체, 결합제 및 분산제를 사용하여 균일한 전극 슬러리로 제형화한 다음 전극 슬러리를 전류집전체에 도포하여 상술한 슈퍼전지 텅스텐-계 애노드를 형성한다. 실시예에서와 같은 특정 제조 방법은 이하에 자세하게 기재될 것이다.

[0117] 도 4는 텅스텐-계 납 산화물 슈퍼전지를 도시한다. 상기 슈퍼전지 구조는 텅스텐-계 및 납-계 애노드 물질, 격리판, 납 산화물 캐소드 및 전해질을 포함한다.

[0118] 자세하게는, 도 4a는 슈퍼전지 중의 음극의 구조 조성을 도시하며, 상부 및 하부 부분은 각각 텅스텐-계 활물질(23) 및 납-계 활물질(24)이고, 또 활물질의 각 부분의 비율 및 위치는 필요에 따라서 변경될 수 있다.

[0119] 음극을 제조하는 가능한 방법은 상술한 방법에 따라서 텅스텐-함유 활물질 또는 납을 제조하여 개별적으로 전극 슬러리를 형성하며; 또 이어 상기 하나의 전극 슬러리는 일부 위치에서 제1 부분인 전류집전체 상에 코팅된 다음, 상기 다른 전극 슬러리는 전극의 다른 부분의 집전체의 다른 부분 상에 코팅된다. 텅스텐-함유 및 납-함유 하이브리드 음극 캐소드 물질(20), 격리판(25), 및 전해질 물질을 갖는 슈퍼전지를 제조하기 위한 다른 물질은 도 3에 도시된 상술한 슈퍼전지와 동일하다.

[0120] 도 4b에 도시된 슈퍼전지 구조는 텅스텐 활물질(23) 및 납 활물질(24), 격리판(25), 납 산화물 캐소드(20) 및 전해질 상에 하이브리드 음극계를 포함한다. 상기 하이브리드 텅스텐-납 음극에 사용된 활물질은 임의 비율의 텅스텐 물질 및 납의 혼합물 물질 또는 균질 복합물 물질일 수 있다. 하이브리드 음극을 제조하는 가능한 방법은 텅스텐-함유 활물질 및 납 물질을 사용하여 상술한 방법에 따른 균일한 슬러리를 형성한 다음; 상기 전극 슬러리를 상기 혼합 물질과 함께 전류집전체에 코팅하여 하이브리드 전극 구조를 형성한다. 캐소드 물질(20), 격리판(25) 및 전해질 물질을 포함하는 하이브리드 텅스텐-납 음극을 갖는 슈퍼전지를 제조하는 다른 물질은 도 3에 도시된 상술한 슈퍼전지와 동일하다.

[0121] 도 4c에 도시된 슈퍼전지 구조는 텅스텐-계 활물질층(23) 및 납-계 활물질층(24)을 교대되게 작성한 음극, 격리판(25), 납 산화물 캐소드(20) 및 사이에 충전된 전해질을 포함한다. 도 4c에 도시된 바와 같이, 상기 슈퍼전지 애노드는 텅스텐-계 활성층 및 납-계 활성층을 교대로 코팅하는 것에 의해, 또는 텅스텐-계 활성층 및 탄소-계 활성층을 교대로 코팅하는 것에 의해, 또는 납-계 활성층 및 탄소-계 활성층을 교대로 코팅하는 것에 의해, 또는 텅스텐-계 활성층, 납-계 활성층 및 탄소-계 활성층을 교대로 코팅하는 것에 의해 작성될 수 있다. 각 활성 층의 두께, 층수 및 코팅 순서는 제한없이 필요에 따라 조정될 수 있다. 하이브리드 음극을 제조하는 가능한 방법은 텅스텐-함유 물질 또는 납 물질 또는 고표면적 탄소를 활물질로 사용하여 상술한 방법에 따라 전극 슬러리를 형성한 다음; 상기 하이브리드 물질의 전극 슬러리를 전류집전체 상에 층-대-층 코팅하여 층의 설계된 순서, 두께 및 층수에 따라서 층상 하이브리드 전극을 형성한다. 캐소드 물질(20), 격리판(25) 및 전해질 물질을 포함하는 하이브리드 텅스텐-납 음극을 갖는 슈퍼전지를 제조하기 위한 다른 물질은 도 3에 도시된 상술한 슈퍼전지와 동일하다.

[0122] 도 4d에 도시된 슈퍼전지 구조는 병렬로 연결된 텅스텐-계 애노드 및 납-계 애노드, 격리판, 납 산화물 캐소드

및 안에 충전된 전해질을 포함한다. 도 4d에 도시된 바와 같이, 슈퍼전지의 음극은 병렬로 연결된 2개의 개별적으로 형성된 전극으로 구성되며; 상기 1개 전극은 텉스텐-함유 물질로 제조되고, 상기 다른 전극은 납 물질로 제조된다. 2개 전극의 위치 및 크기는 설계 요건에 따라서 제한없이 조정될 수 있다. 하이브리드 음극을 제조하는 가능한 방법은 텉스텐-함유 활물질 및 납-함유 물질을 사용하여 상술한 방법에 따라 개별적으로 전극 슬러리를 형성한 다음; 상기 전극 슬러리는 전류집전체 상에 개별적으로 코팅되어 각 개별 전극을 형성한다. 상술한 바와 같은 텉스텐 전극 및 납 전극은 슈퍼전지의 음극을 구성하는 것과 함께 연결된다. 캐소드 물질(20), 격리판(25) 및 전해질 물질을 포함하는 하이브리드 텉스텐-납 음극을 갖는 슈퍼전지를 제조하기 위한 다른 물질은 도 3에 도시된 상술한 슈퍼전지와 동일하다.

[0123] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텉스텐 산화물 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텉스텐-계 납 산화물 슈퍼전지 (도 3)의 제조 방법 및 성능은 이하에 설명될 것이다.

[0124] 먼저, 텉스텐 산화물의 합성 및 특정 특징은 다음과 같다.

[0125] **실시예 9.** 텉스텐 산화물 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텉스텐-계 납 산화물 슈퍼전지계

[0126] (1) 텉스텐 산화물의 제작.

[0127] 텉스텐산나트륨을 탈이온수에 용해시켜 2 중량%의 텉스텐산나트륨 용액을 형성한 다음, 3 몰/L 황산 용액을 부가하여 산 농도를 1.5 중량%로 조정한 다음 2 중량%의 황산암모늄을 부가하였다. 상기 용액을 30분간 교반하여 균질 혼합 용액을 수득하였다; 상기 혼합 용액을 오토클레이브 반응기로 전달하고 또 95°C에서 12시간 동안 가열하고; 상기 반응 완료 후 자연적으로 냉각시킨 다음, 그 생성물을 탈이온수로 세척하고 또 건조시켜 전극용 함수 육방정계 텉스텐 산화물 활물질을 수득하였다.

[0128] (2) 텉스텐 산화물 전극의 제작.

[0129] 사용된 텉스텐 산화물 활물질은 상기 방법(실시예 9(1))에 따라 제조하였다. 텉스텐 산화물, 카본 블랙 도전제 및 PVDF 결합제를 97:1:2 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텉스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 텉스텐 그리드 전류집전체에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20 t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 전극을 형성하였다.

[0130] (3) 텉스텐 슈퍼전지의 제작.

[0131] 제작된 텉스텐 산화물-납 하이브리드 애노드는 특정 어셈블리 방법에 의해 시험을 위한 2-전극 프로토타입 전지로 다음과 같이 조립하였다: 납 산화물 캐소드는 폐스당 31 그램 중량을 갖는 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이다; 상술한 하이브리드 텉스텐-애노드(1 그램)는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 납 산화물 캐소드와 짹을 이루고, 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전시켜 PVC 욕 용기에서 텉스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 1.5 내지 2.2 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 상기 전지는 0.25A의 전류 밀도에서 49 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 22는 텉스텐산 전지의 안정성 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0132] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텉스텐 산화물 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텉스텐-계 납 산화물 슈퍼전지(도 3)의 제조 방법 및 성능을 자세하게 설명될 것이다.

[0133] **실시예 10.** 텉스텐 산화물 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텉스텐-계 납 산화물 슈퍼전지계

[0134] (1) 텉스텐 산화물 전극의 제작.

[0135] 실시예 9에서 제조된 텉스텐 산화물 활물질, 카본 블랙 도전제 및 리그닌 결합제를 87:5:8 중량비로 적당량의 황산 수용액에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텉스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 납 그리드 전류집전체에 코팅하고, 또 70°C에서 15 시간 동안 건조시켜 텉스텐 산화물 전극을 형성하였다.

[0136] (2) 텉스텐 슈퍼전지의 제작.

[0137] 제작된 텉스텐 산화물-납 하이브리드 애노드를 하기와 같이 특정 어셈블리 방법에 따라 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 납 산화물 캐소드는 31 그램의 중량을 갖는 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이고; 상술한 하이브리드 텉스텐-애노드(3.8 그램)은 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 납 산화물 캐소드와 짹을 이루고, 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전되어 PVC 욕 용기에서 텉스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 1.3 내지 2.15 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 상기 전

지는 0.015A의 전류 밀도에서 198 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 23은 텉스텐산 전지의 안정성 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0138] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텉스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텉스텐-계 납 산화물 슈퍼전지(도 4b)계의 제조 방법 및 성능은 자세하게 설명될 것이다.

[0139] **실시예 11. 텉스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텉스텐-계 납 산화물 슈퍼전지계**

[0140] (1) 텉스텐 산화물-납 하이브리드 전극의 제작

[0141] 함수 텉스텐 산화물 활물질은 실시예 9에서 제조하였다. 납 분말, 상술한 텉스텐 산화물, 카본 블랙 도전제 및 리그닌 결합제를 88:5:5:2 중량비로 적당량의 황산 수용액에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균일 텉스텐 산화물-납 하이브리드 전극 슬러리를 얻은 다음, 1 중량%의 질산칼슘을 부가하고 혼합하였다. 이 전극 슬러리를 납 그리드 전류집전체 상에 코팅하고, 40°C에서 48 시간 동안 98%의 상대 습도에서 경화시키고 또 60°C에서 12 시간 동안 건조시켜 하이브리드 텉스텐-납 전극을 형성하였다. 질산칼슘은 수소 발생 억제제임을 유념해야 한다. 자세하게는, 질산칼슘은 탄소 음극 상에서 양성자의 방출을 억제할 수 있고, 또 전지 탄소 애노드 상에서 수소 발생 반응의 전체가능성을 증가시킬 수 있는 금속 염, 금속 이온 촉물, 유기 물질로부터의 하나 이상 또는 그의 혼합물일 수 있다. 이 실시예 이외에, 다른 실시예에 사용된 수소 발생 억제제는 인듐 산화물, 질산바륨, 등이며, 이들은 모두 당해 분야의 일반적 선택이다. 이하의 내용에서는 더 이상 반복 기재되지 않을 것이다.

[0142] (2) 텉스텐 슈퍼전지의 제작.

[0143] 제작된 텉스텐 산화물-납 하이브리드 애노드는 하기와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립되었다: 납 산화물 캐소드는 31 그램 중량의 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이다; 상술한 하이브리드 텉스텐-애노드 (28 그램)는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 납 산화물 캐소드와 짹을 이루고, 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전되어 PVC 욕 용기에서 텉스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 1.7 내지 2.4 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 상기 전지는 0.35A의 전류 밀도에서 910 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 24는 텉스텐산 전지의 안정성 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0144] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텉스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텉스텐-계 납 산화물 슈퍼전지(도 4b)계의 제조 방법 및 성능은 자세하게 설명될 것이다.

[0145] **실시예 12. 텉스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텉스텐 슈퍼전지계**

[0146] (1) 텉스텐 산화물-납 하이브리드 전극의 제작

[0147] 함수 텉스텐 산화물 활물질은 실시예 9에서 제조하였다. 납 분말, 상술한 텉스텐 산화물, 카본 블랙 도전제 및 리그닌 결합제를 88:5:5:2 중량비로 적당량의 황산 수용액에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균일 텉스텐 산화물-납 하이브리드 전극 슬러리를 수득한 다음, 3 중량%의 인듐 산화물(In_2O_3)을 부가하고 혼합하였다. 이 전극 슬러리를 납 그리드 전류집전체에 코팅하고, 40°C에서 48 시간 동안 98%의 상대 습도에서 경화시키고, 또 60°C에서 12 시간 동안 건조시켜 하이브리드 텉스텐-납 전극을 형성하였다.

[0148] (2) 텉스텐 슈퍼전지의 제작.

[0149] 제작된 텉스텐 산화물-납 하이브리드 애노드는 하기와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 납 산화물 캐소드는 31 그램 중량을 갖는 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이다; 상술한 하이브리드 텉스텐-애노드(28 그램)는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 납 산화물 캐소드와 짹을 이루고, 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전하여 PVC 욕 용기에서 텉스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 1.7 내지 2.4 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 상기 전지는 0.35A의 전류 밀도에서 850 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 25는 상기 텉스텐산 전지의 안정성 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0150] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텉스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텉스텐-계 납 산화물 슈퍼전지(도 4b)계의 제조 방법 및 성능은 자세하게 설명될 것이다.

[0151] **실시예 13. 텅스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텅스텐 슈퍼전지계**

(1) 텅스텐 산화물-납 하이브리드 전극의 제작

함수 텅스텐 산화물 활물질은 실시예 9에서 제조하였다. 상술한 텅스텐 산화물, 납 분말, 카본 블랙 도전체 및 리그닌 결합제를 75:20:3:2 중량비로 적당량의 황산 수용액에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균일 텅스텐 산화물-납 하이브리드 전극 슬러리를 형성한 다음, 3 중량%의 질산바륨을 부가하고 또 혼합하였다. 이 전극 슬러리를 납 그리드 전류집전체에 코팅하고, 40°C에서 48 시간 동안 98% 상대습도에서 경화시키고, 또 60°C에서 12 시간 동안 건조시켜 하이브리드 텅스텐-납 전극을 형성하였다.

(2) 텅스텐 슈퍼전지의 제작

제작된 텅스텐 산화물-납 하이브리드 애노드는 하기와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 납 산화물 캐소드는 31 그램 중량의 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이고; 상술한 하이브리드 텅스텐-애노드(7 그램)는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 납 산화물 캐소드와 짹을 이루고, 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전시켜 PVC 욕 용기에서 텅스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 1.7 내지 2.4 볼트의 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다; 상기 전지는 0.13 A의 전류 밀도에서 490 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 26은 상기 텅스텐산 전지의 안정성 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0156] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텅스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텅스텐-계 납 산화물 슈퍼전지(도 4c)계의 제조 방법 및 성능은 자세하게 설명될 것이다.

[0157] **실시예 14. 텅스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텅스텐 슈퍼전지계.**

(1) 텅스텐 산화물-납 하이브리드 전극의 제작

함수 텅스텐 산화물 활물질은 실시예 9에서 제조하였다. 28 그램 중량의 상기 Tian-Neng 납-산 전지 납 애노드는 기판으로 사용된다. 상술한 텅스텐 산화물 및 PVDF 결합제를 95:5 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균일 텅스텐 산화물-납 하이브리드 전극 슬러리를 수득한 다음, 1 중량%의 질산바륨을 부가하고 또 혼합한다. 이 전극 슬러리를 Tian-Neng 납-산 전지 납 애노드에 코팅하고, 또 진공하 60°C에서 24 시간 동안 건조시켜 하이브리드 텅스텐-납 전극을 형성하였다.

(2) 텅스텐 슈퍼전지의 제작

제작된 텅스텐 산화물-납 하이브리드 애노드는 하기와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립되었다: 납 산화물 캐소드는 31 그램 중량의 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이다; 상술한 하이브리드 텅스텐-애노드는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 납 산화물 캐소드와 짹을 이루며, 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전하여 PVC 욕 용기에서 텅스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 1.7 내지 2.4 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 애노드는 28 그램의 납 및 8 그램의 활성 텅스텐 산화물을 함유한다. 상기 전지는 0.566 A의 전류 밀도에서 1260 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 27은 상기 텅스텐산 전지의 안정성 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0162] 본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텅스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텅스텐-계 납 산화물 슈퍼전지 (도 4a)계의 제조 방법 및 성능은 자세하게 설명될 것이다.

[0163] **실시예 15. 텅스텐 산화물-납 하이브리드 애노드 및 납 산화물 캐소드 상의 텅스텐 슈퍼전지계**

(1) 텅스텐 산화물-납 하이브리드 전극의 제작

Tian-Neng 납-산 전지 납 애노드는 납 활물질의 절반을 제거한 후, 10.1 그램의 잔류 전극 활물질을 함유하는 기판으로 사용하였다. 상기 함수 텅스텐 산화물 활물질은 실시예 9에서 제조하였다. 텅스텐 산화물, 카본 블랙 및 PVDF 결합제를 95:3:2 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균일 텅스텐 산화물-납 하이브리드 전극 슬러리를 수득한 다음, 3 중량%의 질산바륨을 부가하고 혼합하였다. 이 전극 슬러리를 Tian-Neng 납-산 전지 납 애노드의 잔류 부분에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 15시간 동안 건조시킨 다음 20 t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 하이브리드 텅스텐-납 전극을 형성하였다.

[0166] (2) 텡스텐 슈퍼전지의 제작

제작된 텡스텐 산화물-납 하이브리드 애노드는 하기와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 상기 납 산화물 캐소드는 31 그램 중량의 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이다. 상술한 하이브리드 텡스텐-애노드는 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 납 산화물 캐소드와 짹을 이루고, 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전되어 PVC 욕 용기에서 텡스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 1.7 내지 2.4 볼트 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 애노드는 10.1 그램의 납 및 4.1 그램의 활성 텡스텐 산화물을 함유한다. 상기 전지는 0.315 A의 전류 밀도에서 990 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 28은 상기 텡스텐산 전지의 안정성 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0168] 3. 텡스텐-탄소/ 텡스텐- 납 산화물 하이브리드 슈퍼전지 시스템.

제1류 및 제2류 슈퍼전지를 통합한 제3류의 슈퍼전지는 새로운 유형의 하이브리드 전지 시스템을 형성한다. 이 전의 2가지 유형의 슈퍼전지와 비교하여, 이를 슈퍼전지는 최적화된 성능: 고 전력, 고 에너지 밀도와 긴 수명을 제공할 수 있다.

본 발명에서 제3류 슈퍼전지는 도 5에 도시되며, 이는 탄소-물질-계 캐소드(예컨대, 도 1 또는 도 2a-d에 도시된 다양한 슈퍼전지) 상의 제1류의 슈퍼전지계의 그룹 및 납 산화물 양극(예컨대, 도 3 또는 도 4a-d에 도시된 다양한 전지) 상의 제2류의 슈퍼전지계의 다른 그룹을 함유하는 도 5에 도시되어 있다. 각 셀이 내부에 존재하고 제3 카테고리의 슈퍼전지는 직렬로 연결되며, 각 단위 셀은 상술한 방법에 의해 제작될 수 있다. 양성 납 산화물 상의 제2 그룹의 슈퍼전지계의 경우, 도 3, 도 4a, 도 4b 및 도 4c 및 도 4d에 도시된 상술한 슈퍼전지를 사용하는 이외에, 시판되는 납-산 전지(납 산화물 캐소드 및 납 애노드를 기본으로 함), 니켈 금속-하이브리드 전지, 니켈-카드뮴 전지, 리튬-이온 전지, 리튬-황 전지, 아연 공기 전지 또는 리튬-공기 전지도 사용될 수 있다. 내부적으로 직렬로 연결된 2세트의 슈퍼전지는 외부적으로 병렬로 결합되어 도 5에 도시된 제3 카테고리의 슈퍼전지를 형성한다. 상기 슈퍼전지 전압은 각 군에 사용된 단일 셀의 수를 조정하는 것에 의해 균형잡힐 수 있다. 예컨대, 도 1에 도시된 상기 슈퍼전지의 단위 셀 전압은 1.55 볼트이다; 시판되는 납-산 전지는 2.3 볼트의 셀 전압을 갖는다; 이 경우에서, 직렬로 연결된 제1 군의 3개 셀은 직렬로 연결된 제2 그룹의 2개 셀과 동일 전압을 달성할 수 있다; 2개 그룹의 셀이 병렬로 연결되는 것에 의해 형성된 슈퍼전지는 4.6 볼트의 전압을 갖는 슈퍼전지의 제3 카테고리를 달성할 수 있다. 유사하게, 상이한 전압을 갖는 슈퍼전지의 제3 카테고리는 각 단위 셀의 수를 변경하는 것에 의해 달성된다.

본 발명의 실시양태가 실시되는 방식을 더욱 설명하기 위하여, 하기 실시예에서 텡스텐-탄소/텅스텐-납 산화물 하이브리드 슈퍼전지(도 5)의 제조 방법 및 성능이 자세하게 설명될 것이다.

[0172] 실시예 16. 하이브리드 텡스텐 슈퍼전지.

[0173] (1) 텡스텐 산화물의 제조

텅스텐산암모늄을 탈이온수에 용해시켜 5 중량%의 텡스텐산암모늄 용액을 형성한 다음 3 몰/L 황산 용액을 부가하여 산 농도를 1.5 중량%로 조정한 다음, 1 중량%의 황산암모늄을 부가하였다. 상기 용액을 30분간 교반하여 균질 혼합 용액을 수득하였다; 상기 혼합 용액을 오토클레이브 반응기로 전달하고 또 90°C에서 12 시간 동안 가열하였다; 상기 반응 완료 후 자연적으로 냉각시킨 다음, 그 생성물을 탈이온수로 세척하고 또 건조시켜 전극용의 함수 육방정계 텡스텐 산화물 활물질을 수득하였다.

[0175] (2) 텡스텐 산화물 전극의 제작

상기 방법(실시예 16(1))에 따라 제조된 텡스텐 산화물 활물질, 카본 블랙 도전제 및 PVDF 결합제를 97:1:2 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텡스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 텡스텐 메시 전류집전체 상에 코팅하고, 또 진공하 80°C에서 2 시간 동안 건조시켜 피스당 1.5 그램 중량의 전극을 형성하였다.

[0177] (3) 텡스텐 슈퍼전지의 제작

제작된 텡스텐 산화물-납 하이브리드 애노드는 하기와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 납 산화물 캐소드는 피스당 31 그램 중량을 갖는 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이다; 상술한 하이브리드 텡스텐-애노드는 병렬로 연결된 10 피스의 애노드 및 6 피스의 캐소드 및 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 납 산화물 캐소드와 짹을 이루며, 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전시켜 PVC 욕조 용기에서 텡스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 1.3 내지 2.25 볼트 전압 범위의 상이한 전류

밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 이 하이브리드 슈퍼전지 애노드는 15 그램의 텅스텐 산화물 활물질을 함유하고, 또 1A의 전류 밀도에서 780 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 29는 상기 텅스텐산 전지의 안정성 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0179] **실시예 17. 하이브리드 텅스텐 슈퍼전지.**

[0180] (1) 텅스텐 산화물 전극의 제작.

[0181] 사용된 텅스텐 산화물 활물질은 상기 방법 실시예 16에 따라 제조하였다. 텅스텐 산화물, 카본 블랙 도전체 및 PVDF 결합제를 93:5:2 중량비로 하여 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텅스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 납 그리드 전류집전체에 코팅하고, 또 80°C에서 15 시간 동안 건조시킨 다음 20t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 5.7 그램 중량의 단일 전극을 형성하였다.

[0182] (2) 텅스텐 슈퍼전지의 제작.

[0183] 제작된 텅스텐 산화물-납 하이브리드 애노드는 하기와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 납 산화물 캐소드는 피스당 31 그램 중량을 갖는 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이다; 상술한 하이브리드 텅스텐-애노드는 병렬로 연결된 3 피스의 애노드 및 4 피스의 캐소드를 사용하고 유리 섬유 막을 격리판으로 사용하여 납 산화물 캐소드와 짹을 이루며, 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전시켜 PVC 욕조 용기에서 텅스텐산 단일-셀 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 1.3 내지 2.25 볼트 전압 범위의 상이한 전류밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 하이브리드 슈퍼전지 애노드는 17 그램의 텅스텐 산화물 활물질을 함유하고, 또 1A의 전류밀도에서 1090 mAh의 용량을 달성할 수 있다. 도 30은 상기 텅스텐산 전지의 안정성 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0184] **실시예 18. 하이브리드 텅스텐 슈퍼전지.**

[0185] (1) 텅스텐 산화물 전극의 제작.

[0186] 사용된 텅스텐 산화물 활물질은 상기 실시예 16의 방법에 따라 제조하였다. 텅스텐 산화물, 카본 블랙 도전체 및 PVDF 결합제를 93:5:2 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텅스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 납 그리드 전류집전체에 코팅하고, 또 80°C에서 15 시간 동안 건조시킨 다음, 20 t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 1.5 그램 중량을 갖는 단일 전극을 형성하였다.

[0187] (2) 텅스텐 슈퍼전지의 제작.

[0188] 제작된 텅스텐 산화물-납 하이브리드 애노드는 전지 하기와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 납 산화물 캐소드는 피스당 31 그램 중량을 갖는 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이다. 먼저, 1피스의 상술한 하이브리드 텅스텐-애노드는 별개의 유리 섬유를 사용하여 Tian-Neng 납 산화물 캐소드와 짹을 이루고, 또 이러한 단위 셀의 4개는 직렬로 연결되어 텅스텐 전지 부분을 형성한다; 3개 Tian-Neng 납 산 전지는 직렬로 연결되어 납-산 전지 부분을 형성하며; 상기 텅스텐 전지 부분 및 납-산 전지 부분은 외부적으로 병렬로 연결되고, 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전되어 PVC 욕조 용기에서 하이브리드 텅스텐산 슈퍼전지로 조립된다. 이 프로토타입 전지는 5.5 내지 7.5 볼트의 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 상기 전지는 825 mA의 작은 전류에서 50% 충전상태로 방전된 다음, 전하(HRPSoC) 작동 조건의 고속 부분 상태에 처리된다. 상기 슈퍼전지는 1390 mA의 전류에서 60초간 충전되고, 또 10초간 유지한 후 1390 mA의 1 전류에서 60초간 충전되고; 충전/방전 주기의 컷-오프 (cut-off) 전압은 각각 8.49 볼트 및 5.10 볼트이다. 이 공정에서, 전압은 서서히 변하며 또 전극 저항은 안정하다. 도 31a는 하이브리드 텅스텐산 전지의 주기 곡선을 도시한다; 도 31b는 15530 시간 후 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0189] **실시예 19. 하이브리드 텅스텐 슈퍼전지.**

[0190] (1) 텅스텐 산화물 전극의 제작

[0191] 사용된 텅스텐 산화물 활물질은 상기 실시예 16의 방법에 따라 제조하였다. 텅스텐 산화물, 카본 블랙 도전체 및 PVDF 결합제를 93:5:2 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텅스텐 산화물 전극 슬러리를 얻었다. 이 전극 슬러리를 블랭크 납 그리드 전류집전체에 코팅하고, 또 80°C에서 15 시간 동안 건조시킨 다음, 20t의 압력에서 10초간 유지하면서 가압하고, 또 15시간 동안 더 건조시켜 4 그램 중량을 갖는 단일

전극을 형성하였다.

[0192] (2) 텅스텐 슈퍼전지의 제작

[0193] 제작된 텅스텐 산화물-납 하이브리드 애노드는 하기와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립되었다: 납 산화물 캐소드는 피스당 31 그램의 중량을 갖는 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이다. 먼저, 1 피스의 상술한 하이브리드 텅스텐-애노드는 개별 유리 섬유를 사용하여 Tian-Neng 납 산화물 캐소드와 짹을 이루며 또 이러한 단위 셀 3개는 직렬로 연결되어 텅스텐 전지 부분을 형성하고; 3개의 Tian-Neng 납 산 전지는 직렬로 연결되어 납-산 전지 부분을 형성하고; 상기 텅스텐 전지 부분 및 납-산 전지 부분은 병렬로 외부적으로 연결되고, 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전되어 PVC 욕조 용기에서 하이브리드 텅스텐산 슈퍼전지로 조립된다. 상기 프로토타입 전지는 5 내지 7 볼트의 전압 범위의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 상기 전지는 825 mA의 작은 전류에서 50% 충전상태로 방전된 다음, HRPSOC 동작 조건에 처리된다. 슈퍼전지는 1390 mA의 전류에서 60초간 충전되고, 또 10초간 유지시킨 후, 1390 mA의 전류에서 60초간 충전되고; 충전/방전 주기의 컷-오프 전압은 각각 8.49 볼트 및 5.10 볼트이다. 이 공정에서, 전압은 서서히 변하며 또 전극 저항은 안정하다. 도 32a는 하이브리드 텅스텐산 전지의 주기 곡선을 도시하고; 도 32b는 10770 시간 후 충전/방전 곡선을 도시한다.

[0194] 실시예 20. 하이브리드 텅스텐 슈퍼전지.

[0195] (1) 텅스텐 산화물 전극의 제작

[0196] 사용된 텅스텐 산화물 활물질은 상기 실시예 16의 방법에 따라 제조하였다. 텅스텐 산화물, 카본 블랙 도전제 및 PVDF 결합제를 93:5:2 중량비로 적당량의 NMP 용매에 교반 및 혼합하에서 분산시켜 균질 텅스텐 산화물 전극 슬러리를 얻은 다음, 3 중량%의 질산바륨을 부가하고 혼합하였다. 이 전극 슬러리를 Tian-Neng 납-산 전지의 애노드 상에 코팅하고, 또 60°C에서 24 시간 동안 건조시켜 8.5 그램의 텅스텐 활물질 중량을 갖는 단일 전극을 형성하였다.

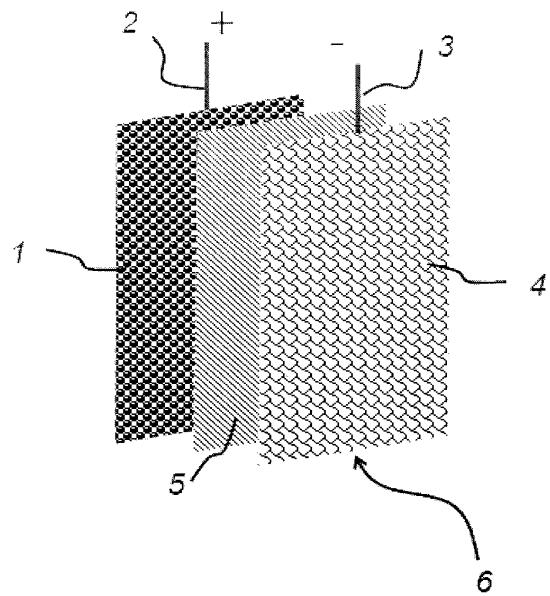
[0197] (2) 텅스텐 슈퍼전지의 제작

[0198] 제작된 텅스텐 산화물-납 하이브리드 전극(애노드)은 하기와 같은 특정 어셈블리 방법에 따라 시험용 2-전극 프로토타입 전지로 조립하였다: 납 산화물 캐소드는 피스당 31 그램 중량의 Tian-Neng 납-산 전지 캐소드이다. 먼저, 1 피스의 상술한 하이브리드 텅스텐-애노드는 개별 유리 섬유를 사용하여 납 산화물 캐소드와 짹을 이루며, 또 이러한 단위 셀 3개는 직렬로 연결되어 텅스텐 전지 부분을 형성하고; 3개의 Tian-Neng 납 산 전지는 직렬로 연결되어 납-산 전지 부분을 형성하고; 상기 텅스텐 전지 부분 및 납-산 전지 부분은 이어 외부에서 병렬로 연결되고 또 6 몰/L 황산 전해질에 의해 충전되어 PVC 욕조 용기에 하이브리드 텅스텐산 슈퍼전지를 조립하였다. 이 프로토타입 전지는 5.5 내지 7.5 볼트의 전압 범위 내의 상이한 전류 밀도에서 충전/방전 시험에 처리될 수 있다. 상기 전지는 825 mA의 소형 전류에서 50% 충전상태로 방전된 다음 HRPSOC 작동 조건에 처리하였다. 상기 슈퍼전지는 1390 mA의 전류에 60초 동안 충전되었고, 10초간 유지시킨 후, 1390 mA의 전류에 60초간 충전하였다; 상기 충전/방전 주기의 컷오프 전압은 각각 8.49 볼트 및 5.10 볼트이다. 이 공정에서, 전압은 서서히 변하고 또 전극 저항은 안정하다. 도 33a는 하이브리드 텅스텐산 전지의 주기 곡선을 도시한다; 도 33b는 5067 시간 후 충/방전 곡선을 도시한다.

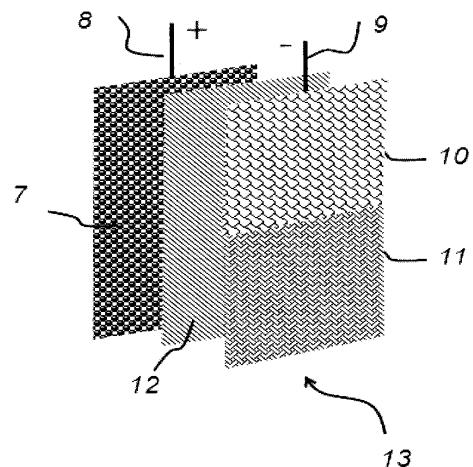
[0199] 본 발명의 실시양태는 용이하게 달성될 수 있고, 또 본 발명에 따른 임의 형태의 제한에 한정되지 않음을 유념해야 한다. 당분야에 친숙한 당업자는 상술한 기술적 내용을 변경하거나 변형시켜 동등한 구현예를 실현할 수 있다. 그러나 본 발명에 관련된 사항 또는 본 발명의 기술적 내용을 토대하는 임의 개정 또는 등가의 변화 또는 변형은 본 발명의 범위 내에 드는 것으로 고려된다.

도면

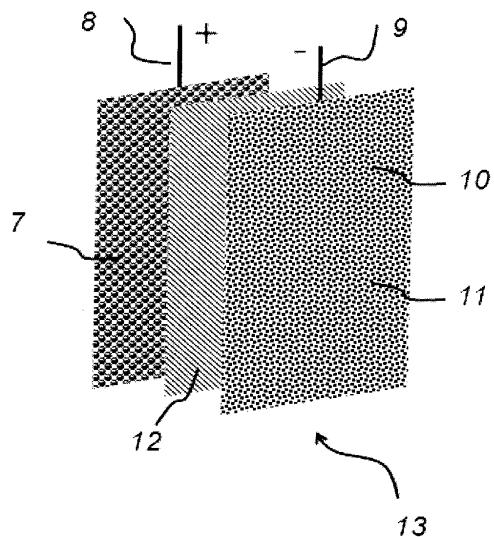
도면1



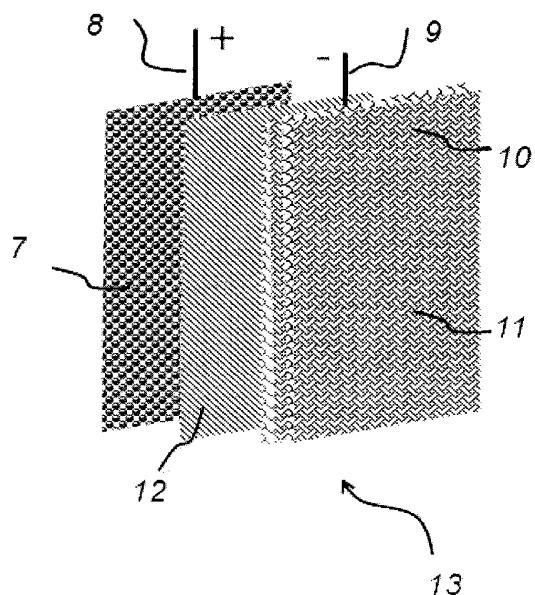
도면2a



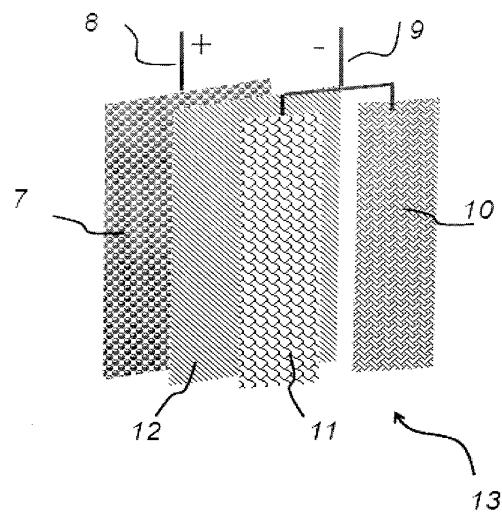
도면2b



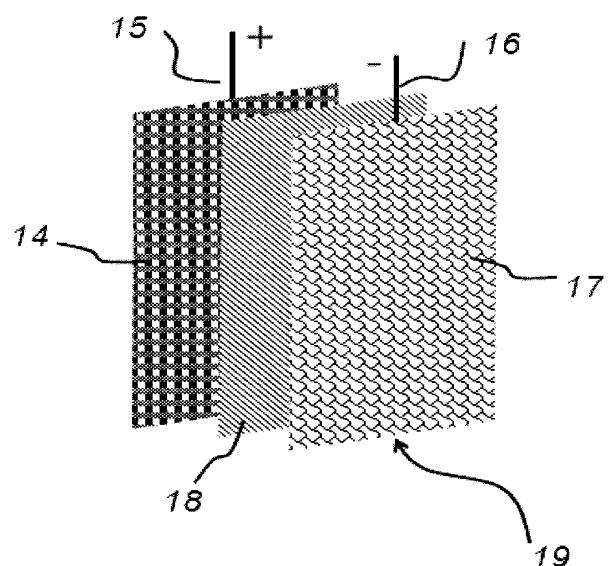
도면2c



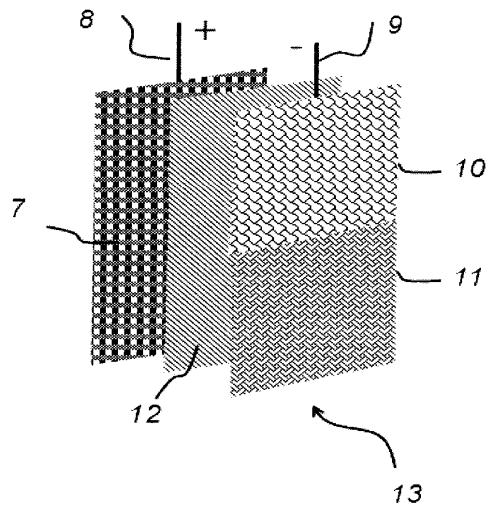
도면2d



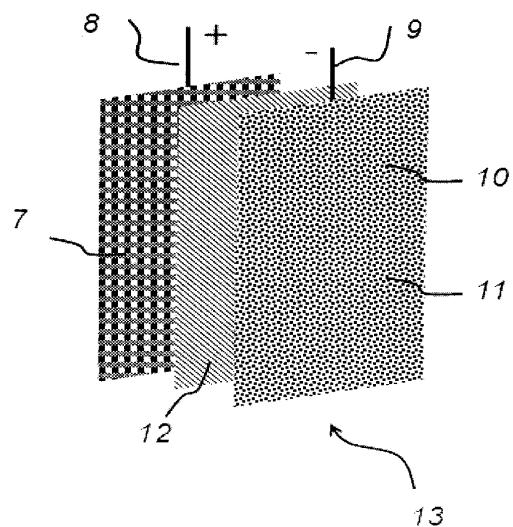
도면3



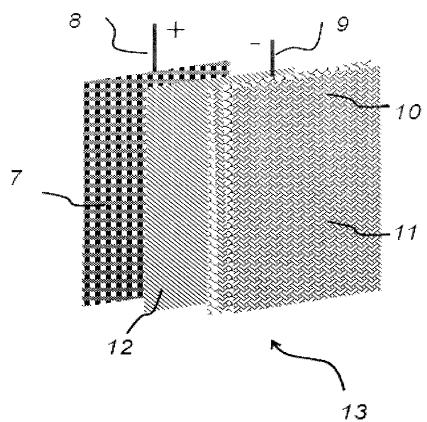
도면4a



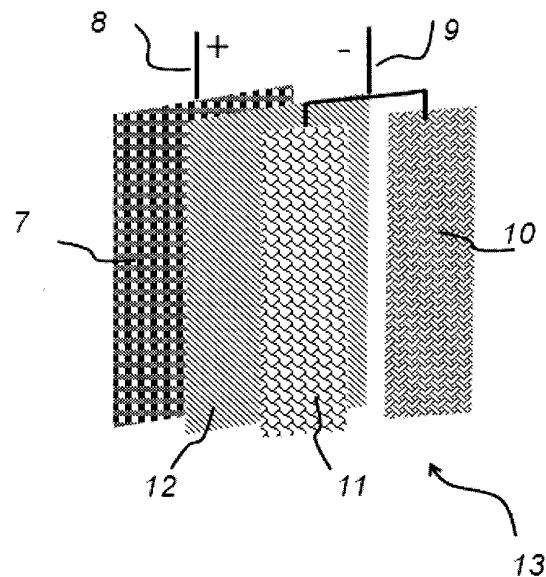
도면4b



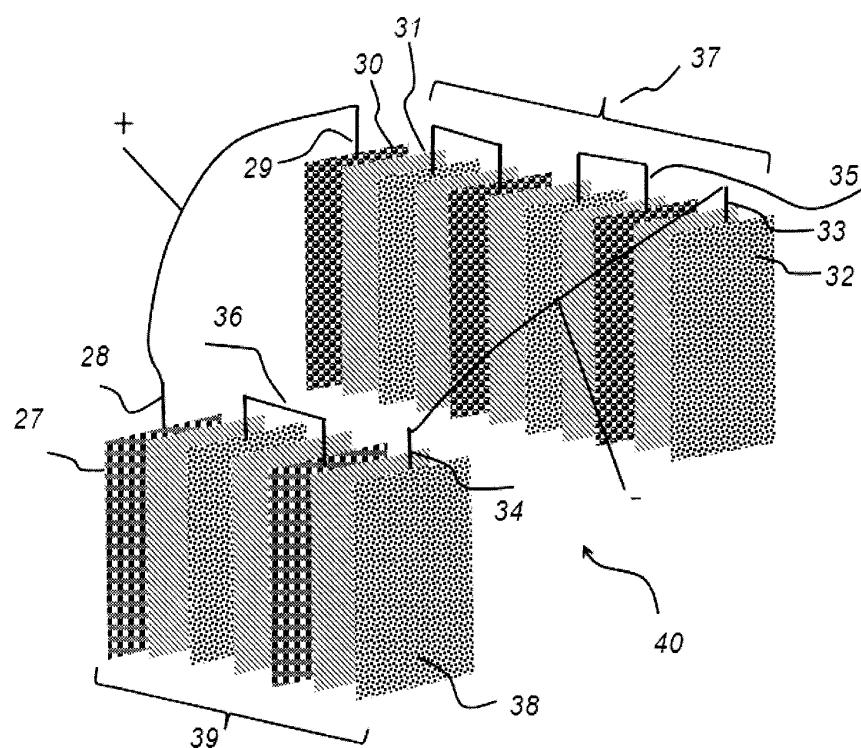
도면4c



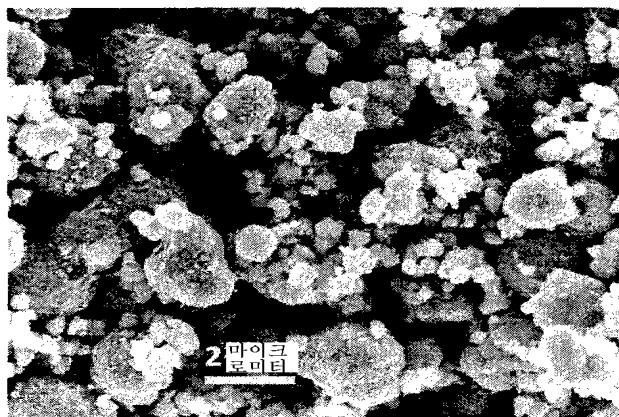
도면4d



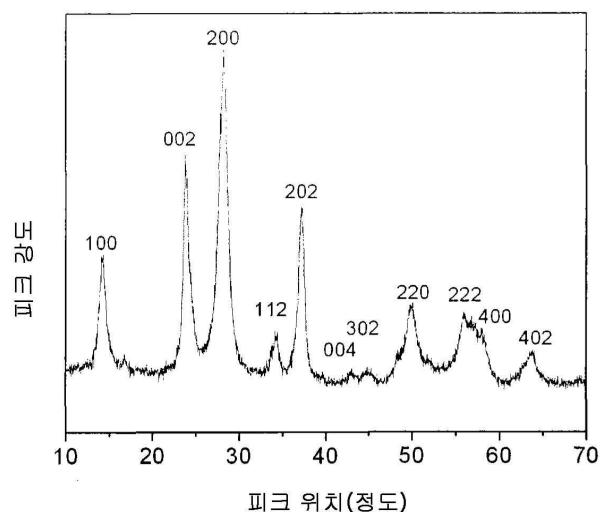
도면5



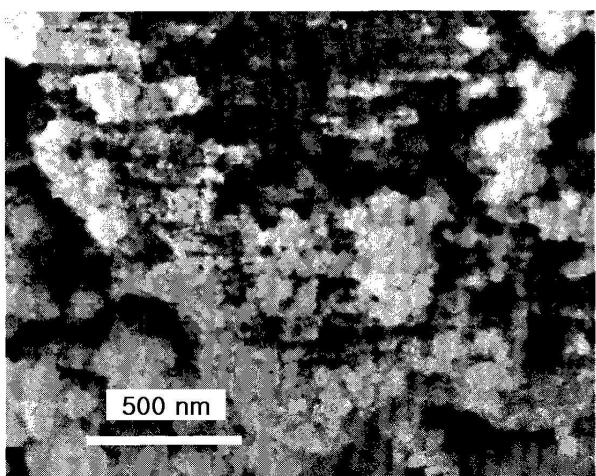
도면6



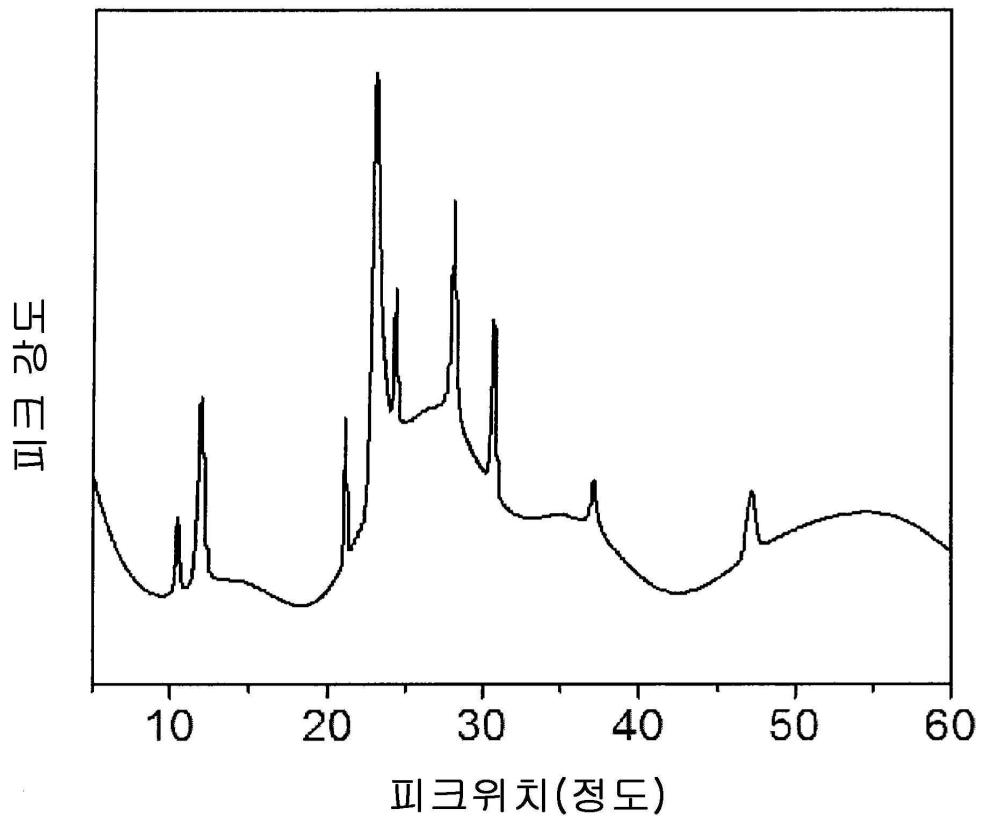
도면7



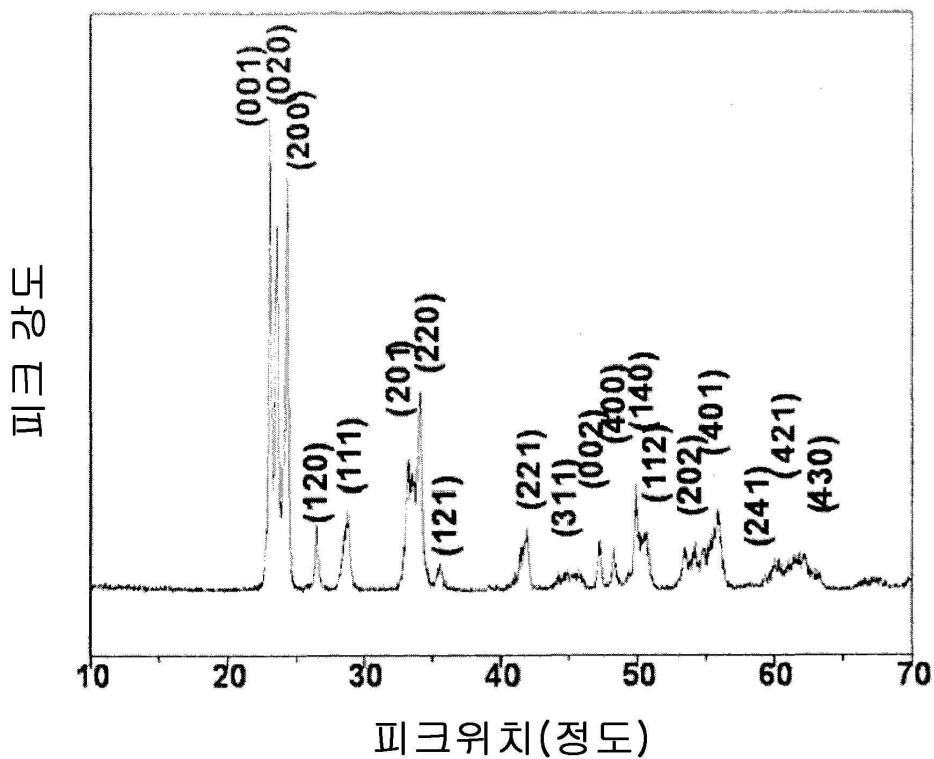
도면8



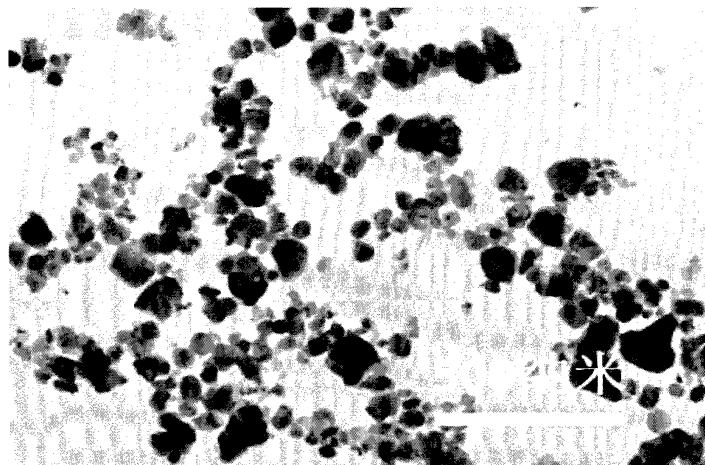
도면9



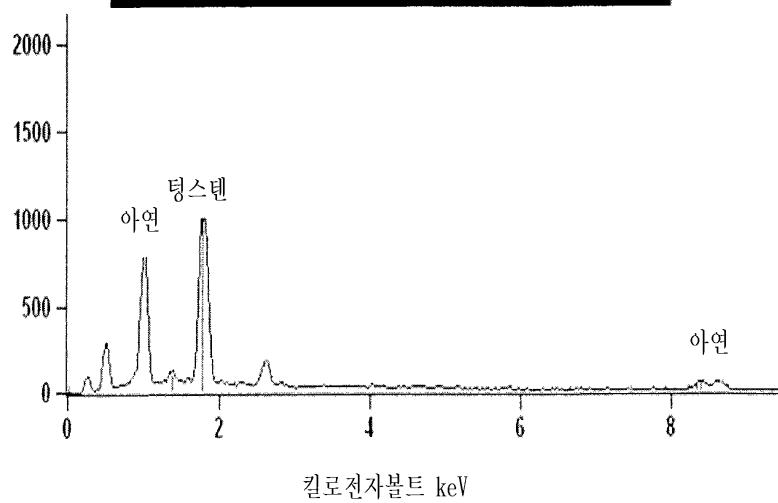
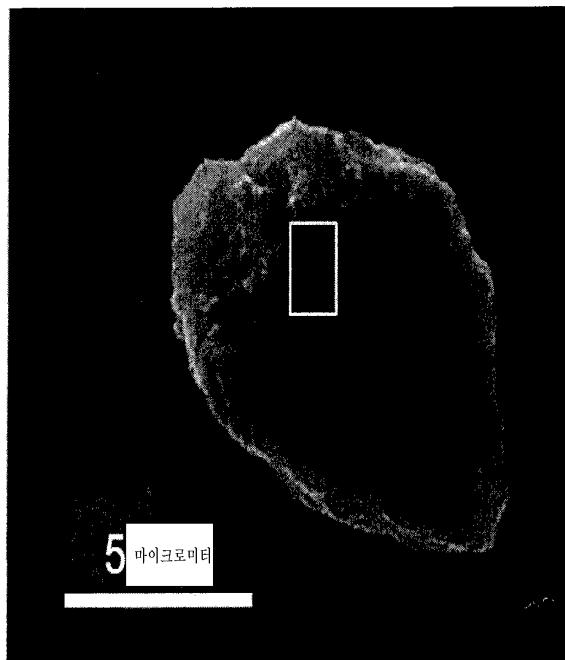
도면10a



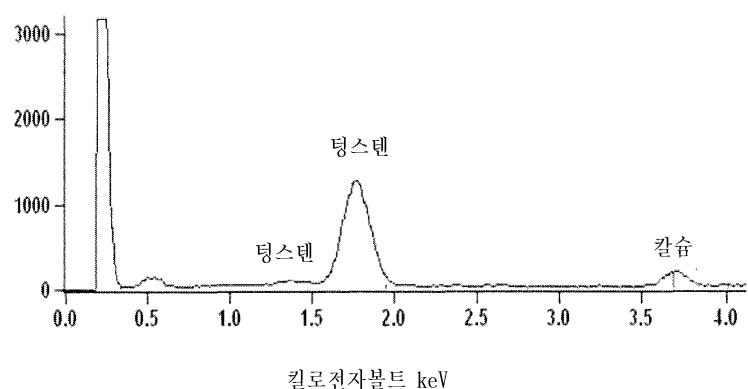
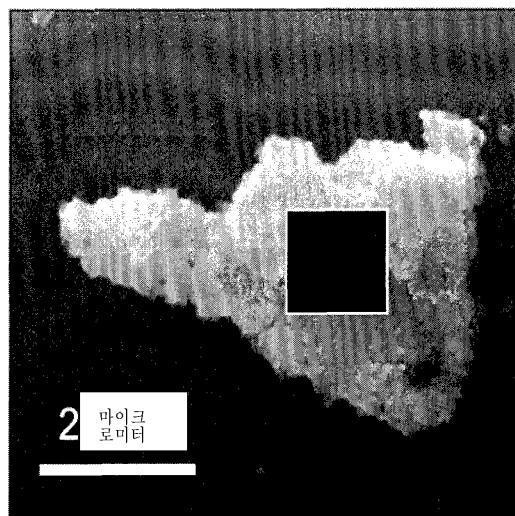
도면10b



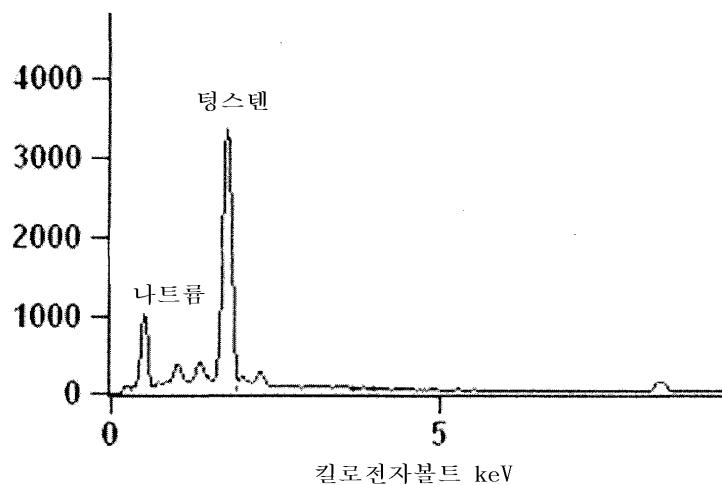
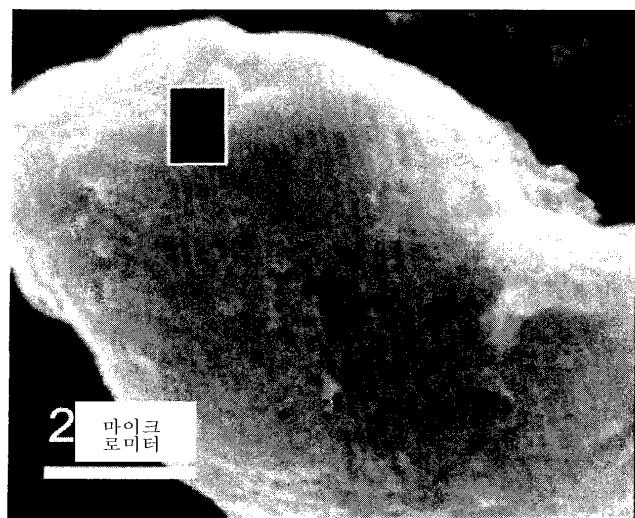
도면11a



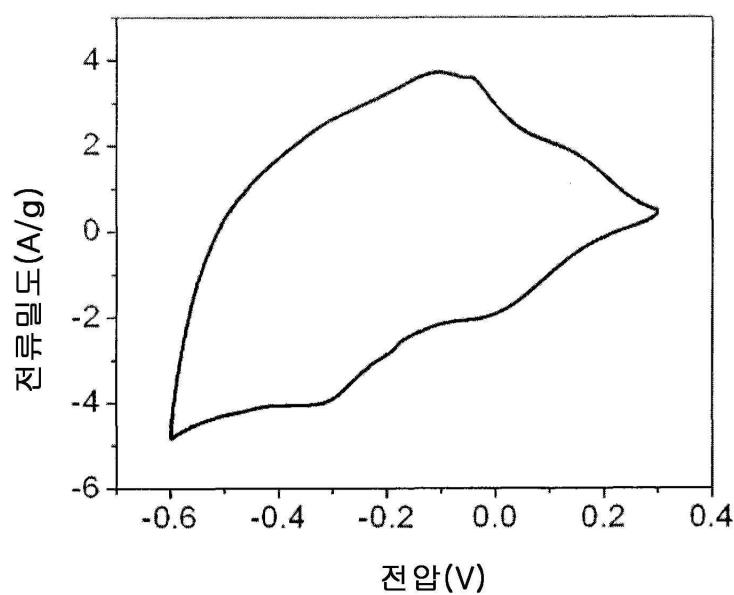
도면11b



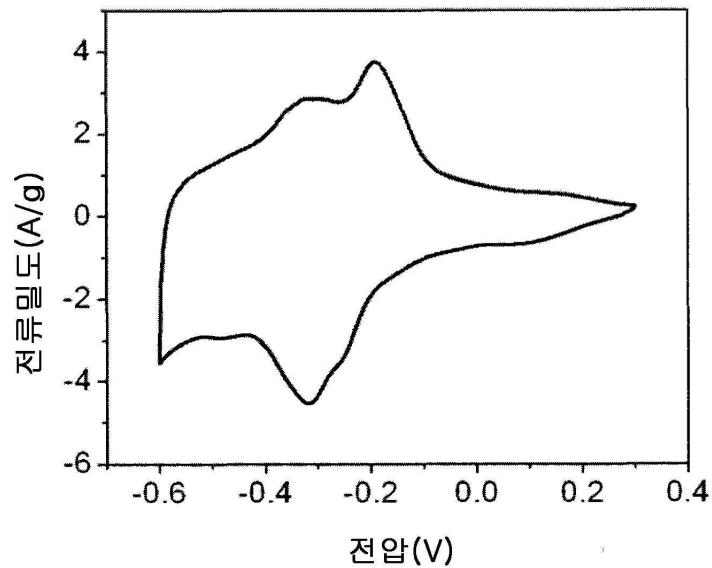
도면11c



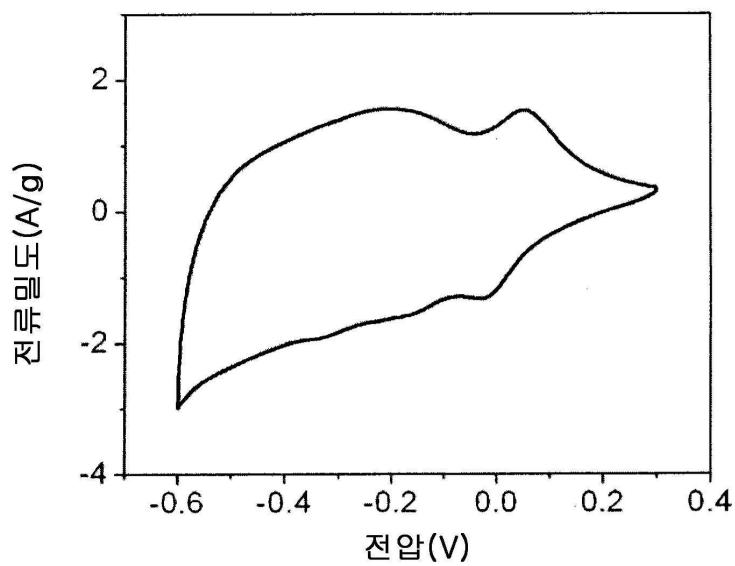
도면12a



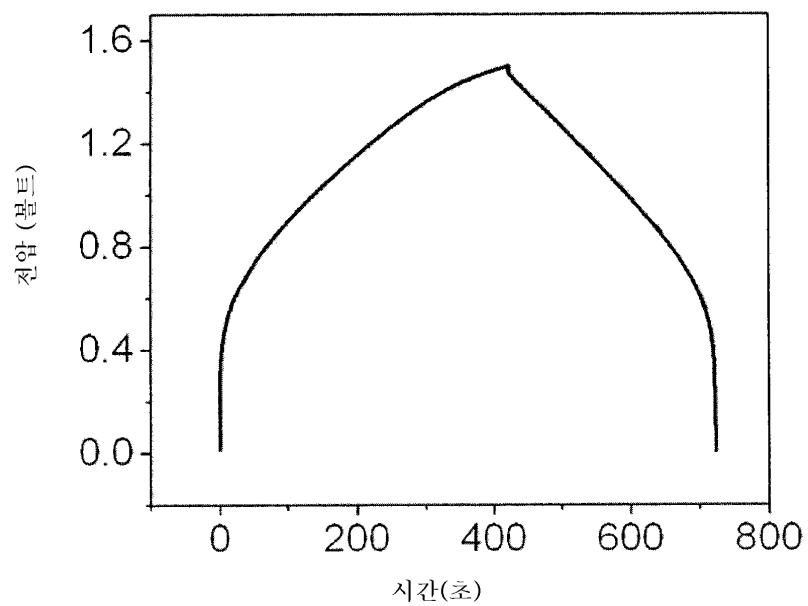
도면12b



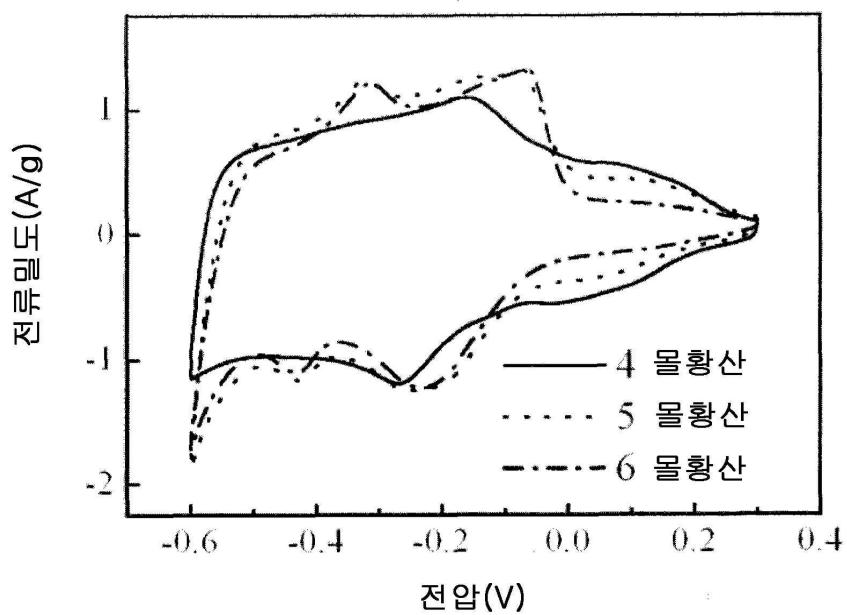
도면12c



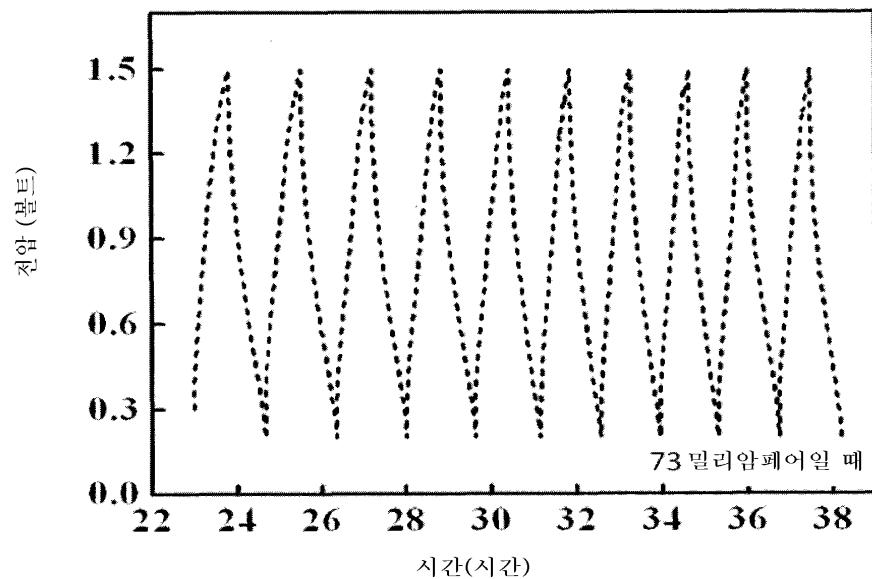
도면13



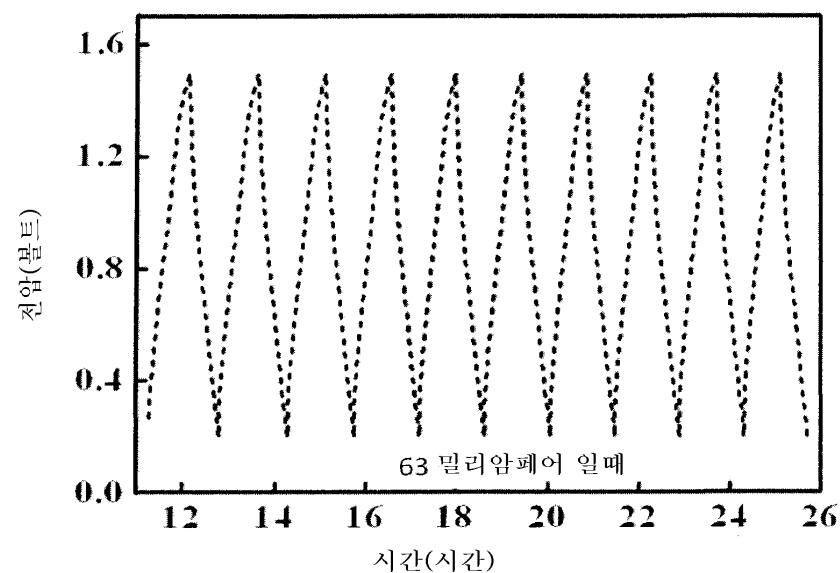
도면14



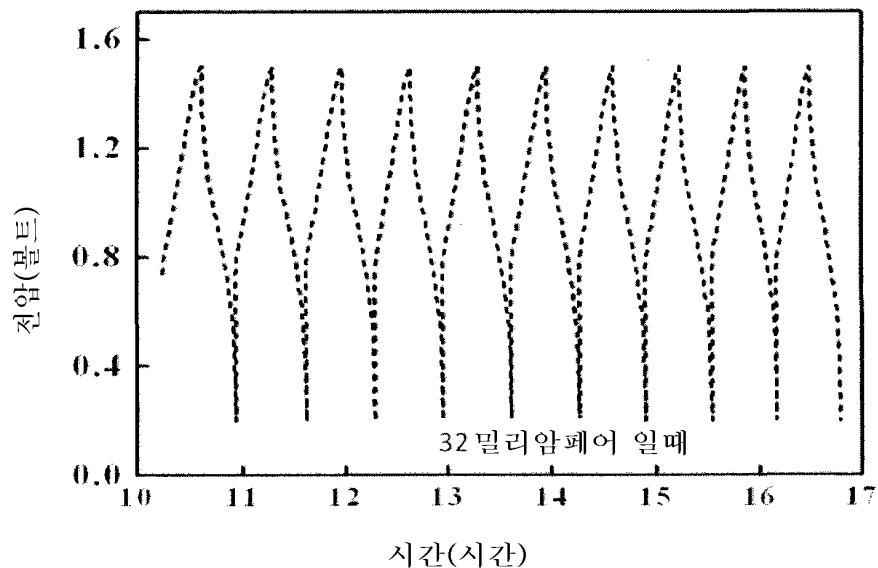
도면15



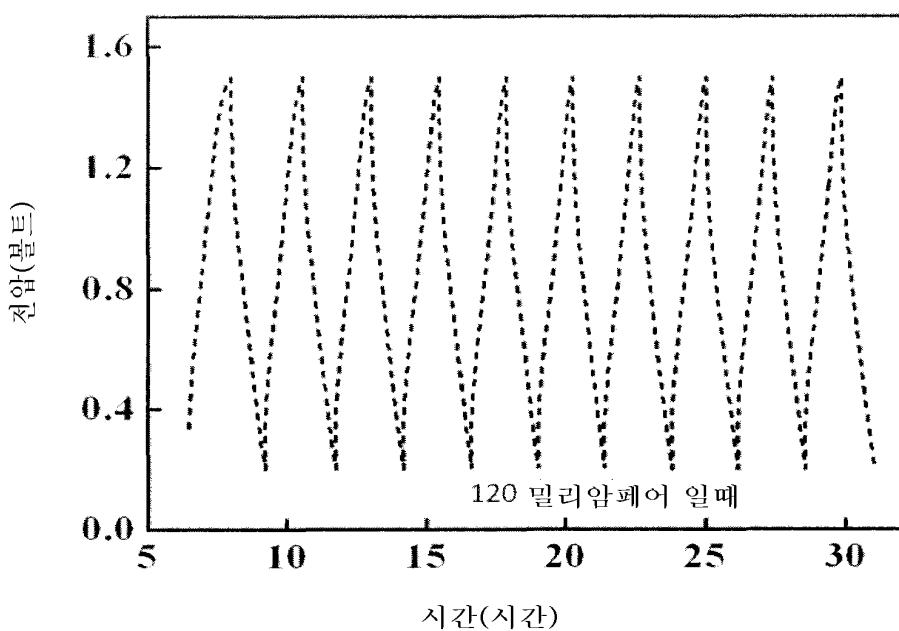
도면16



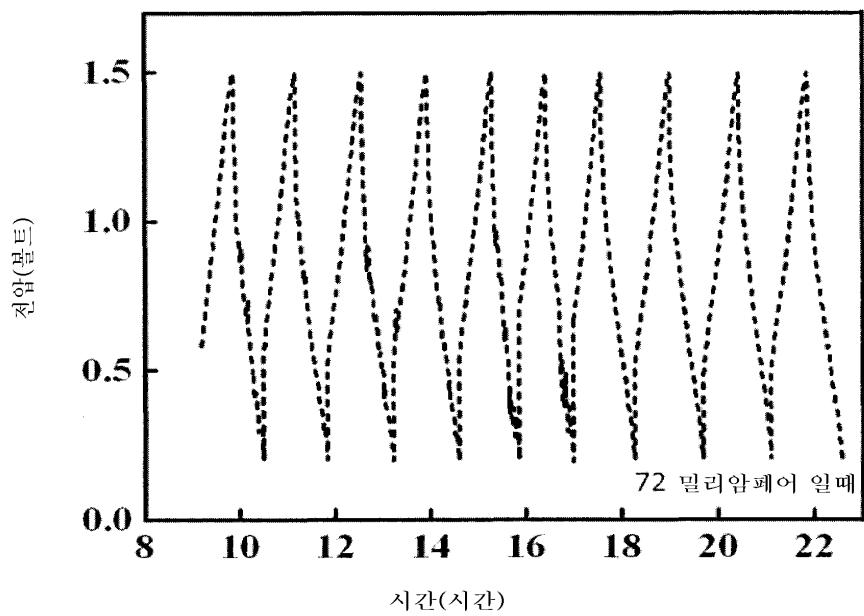
도면17



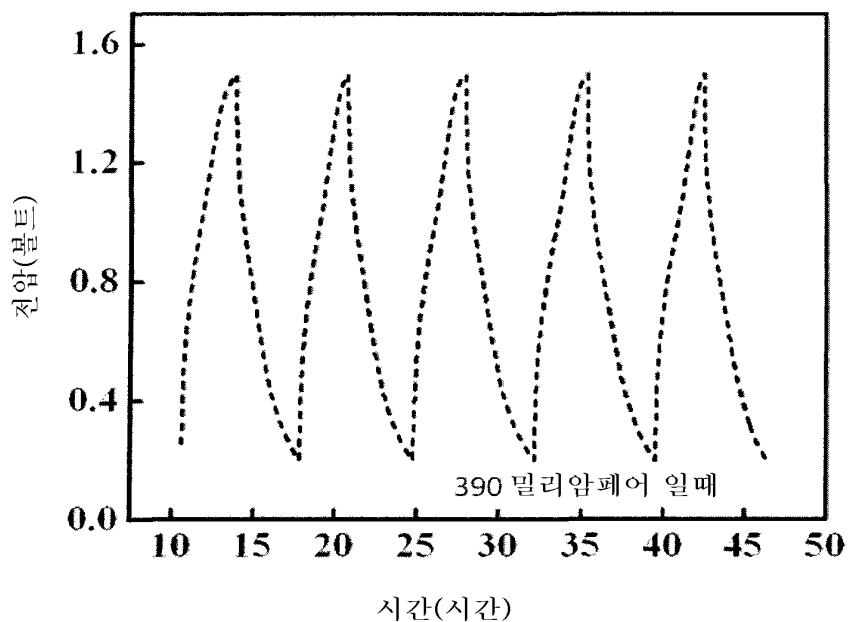
도면18



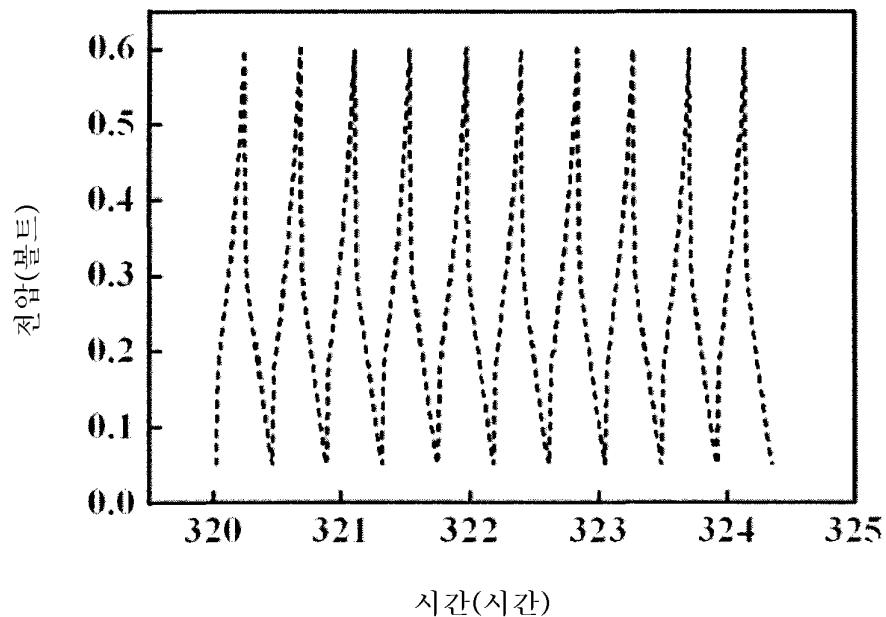
도면19



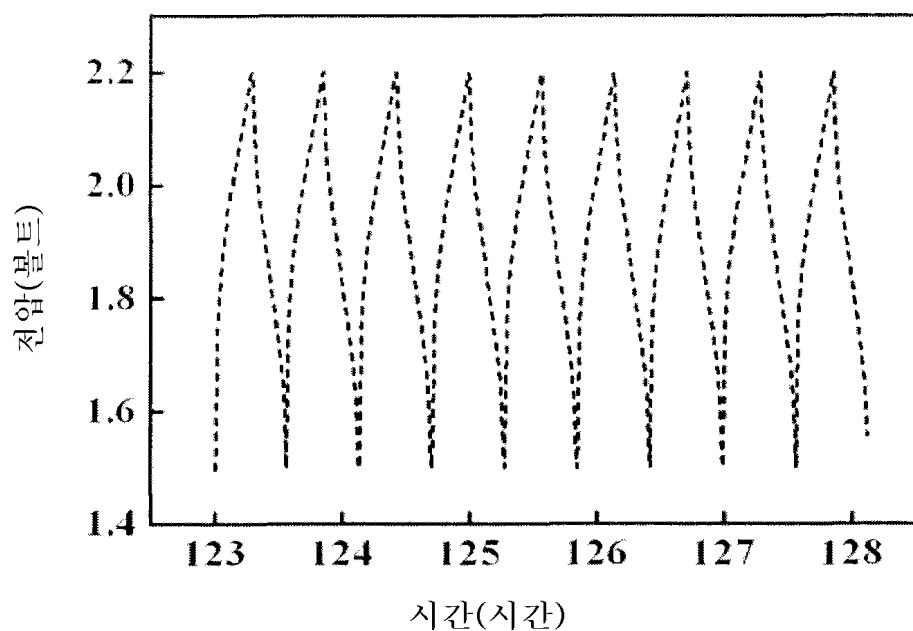
도면20



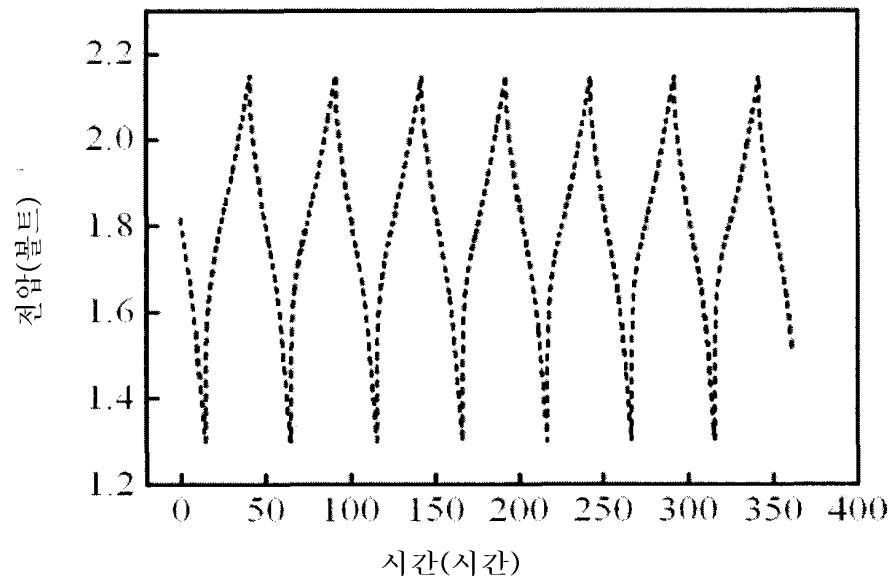
도면21



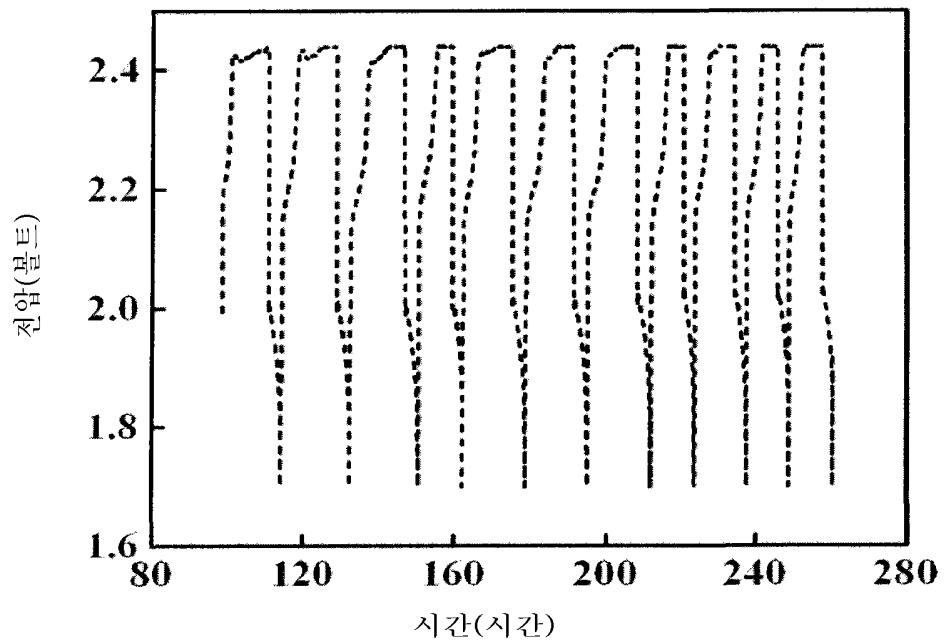
도면22



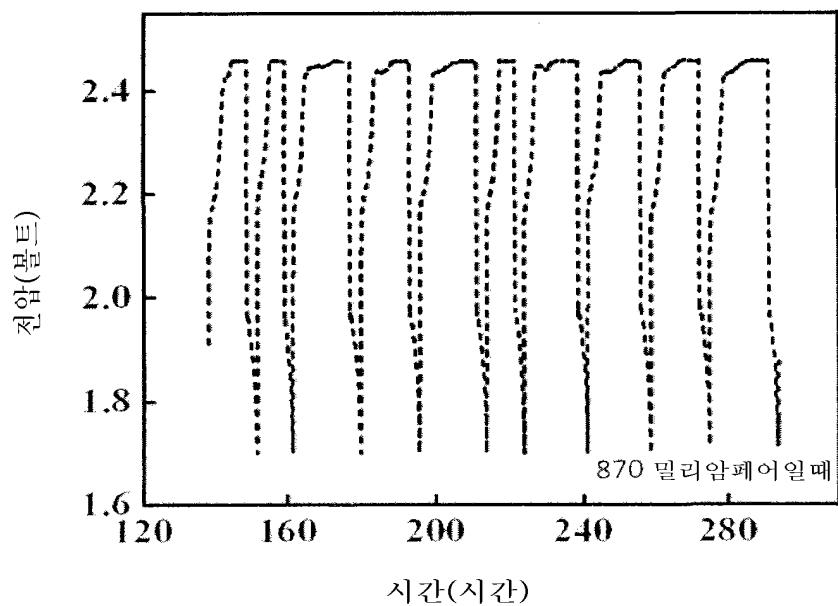
도면23



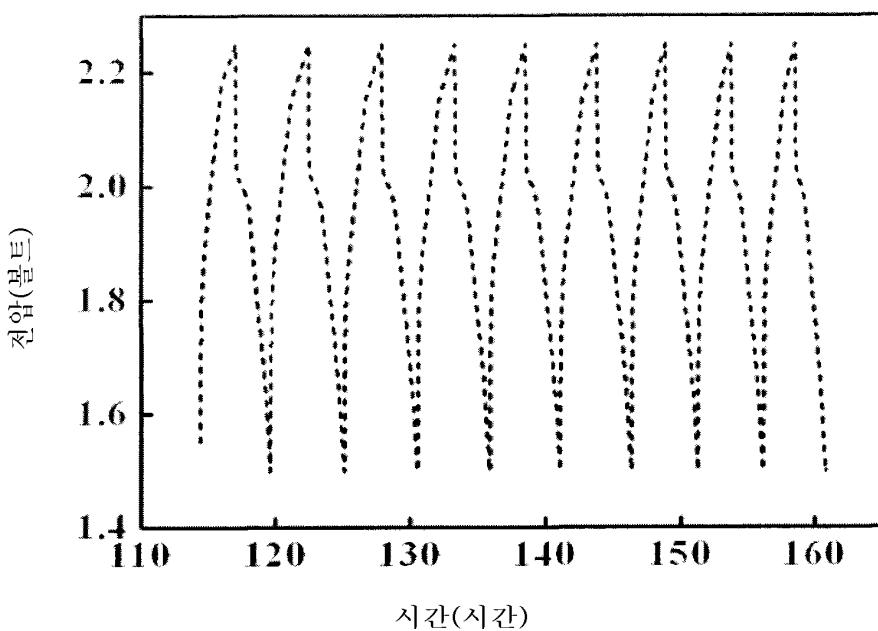
도면24



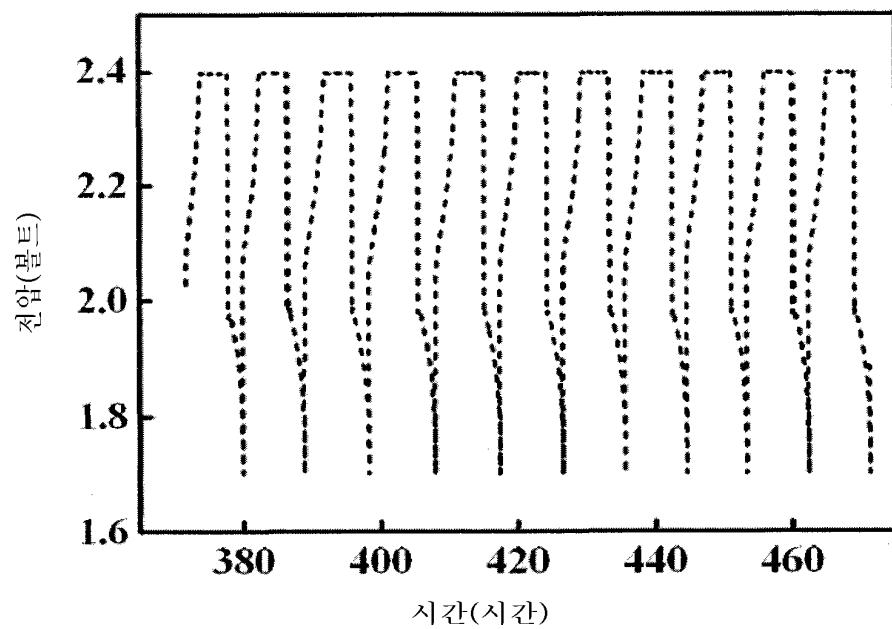
도면25



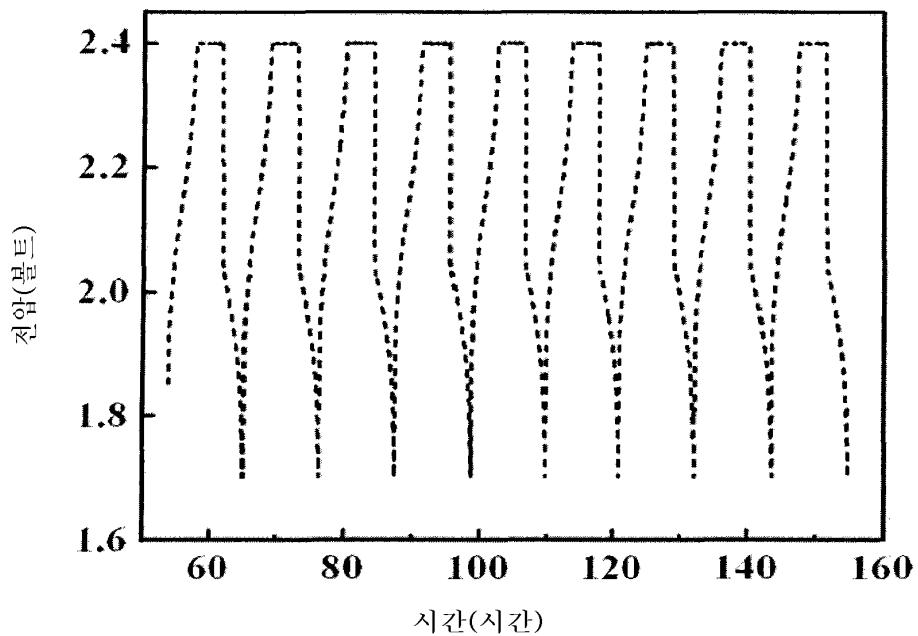
도면26



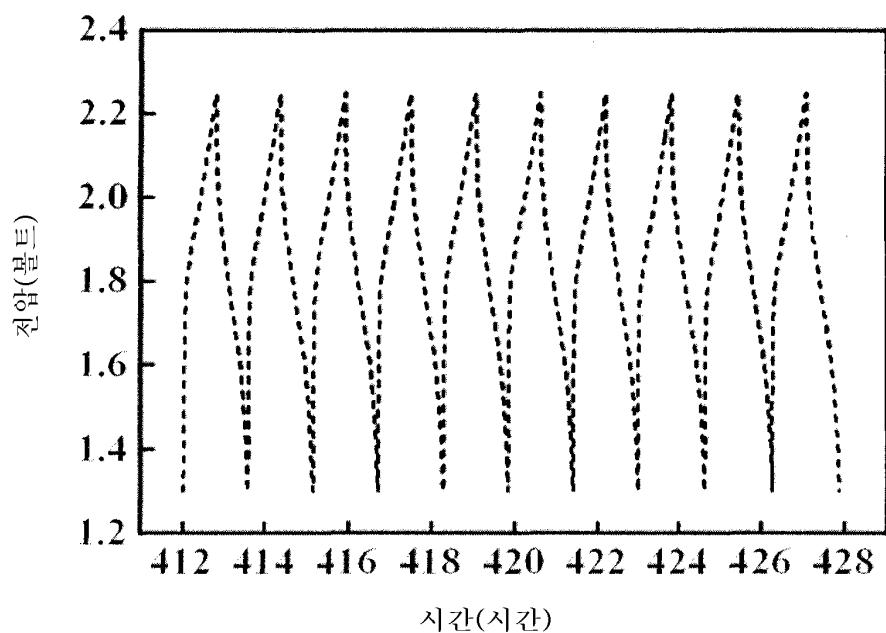
도면27



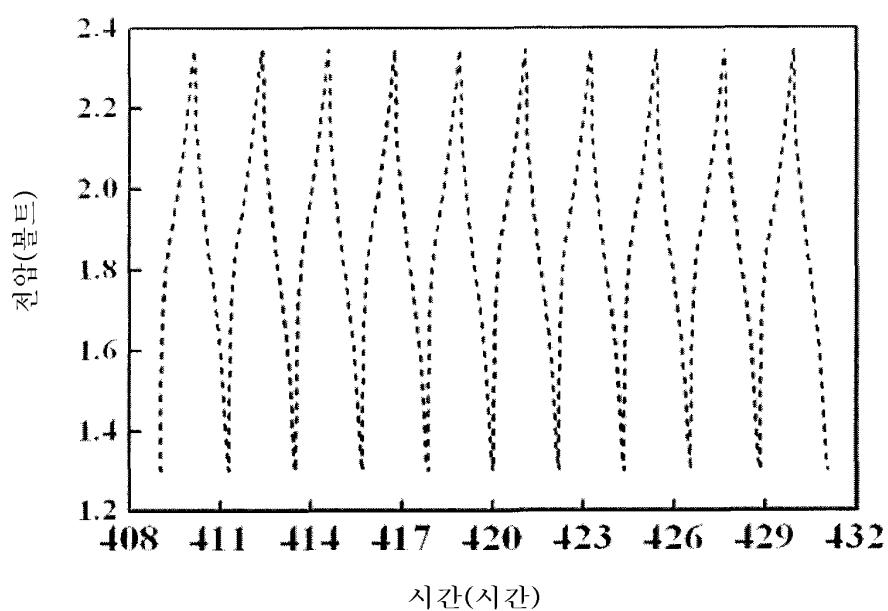
도면28



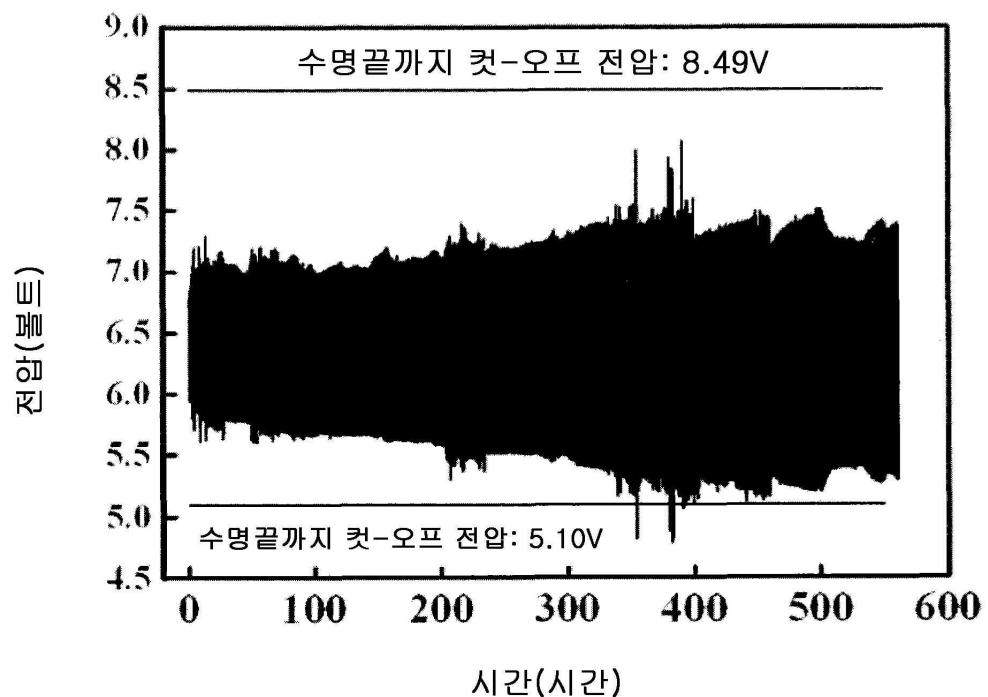
도면29



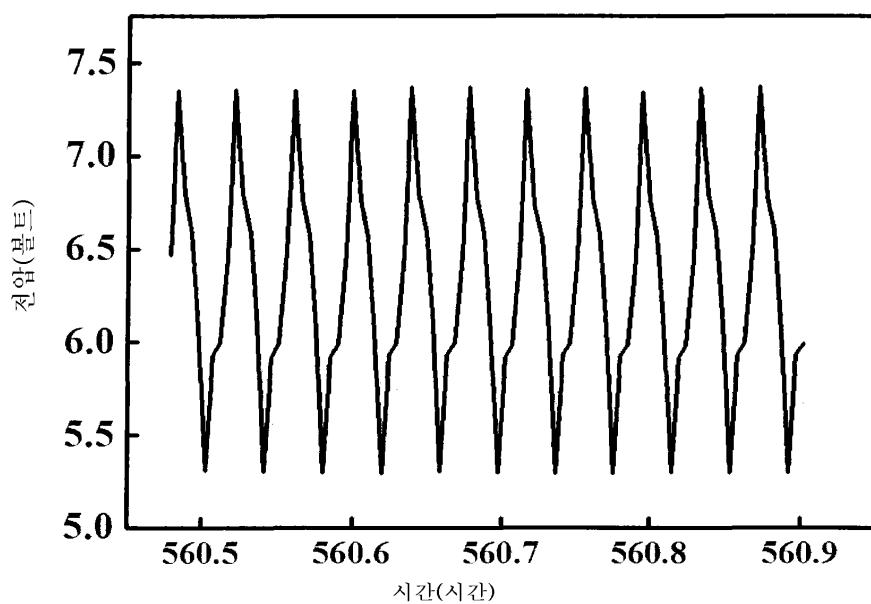
도면30



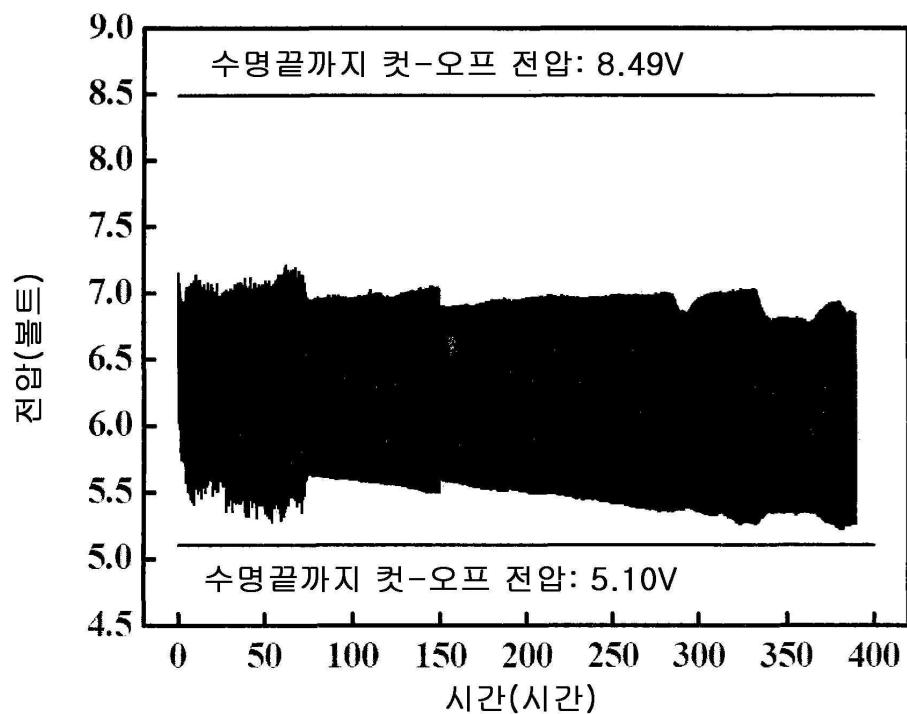
도면31a



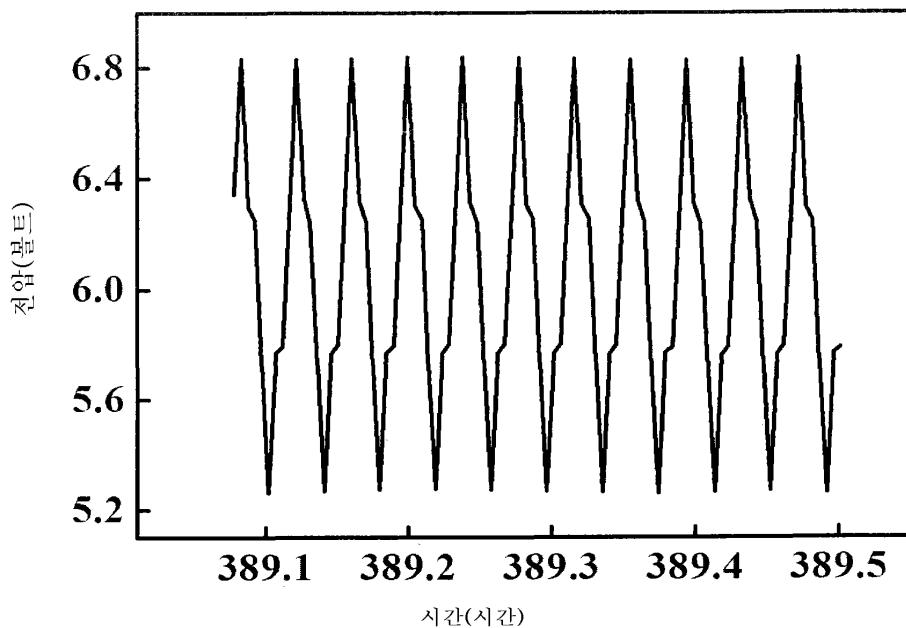
도면31b



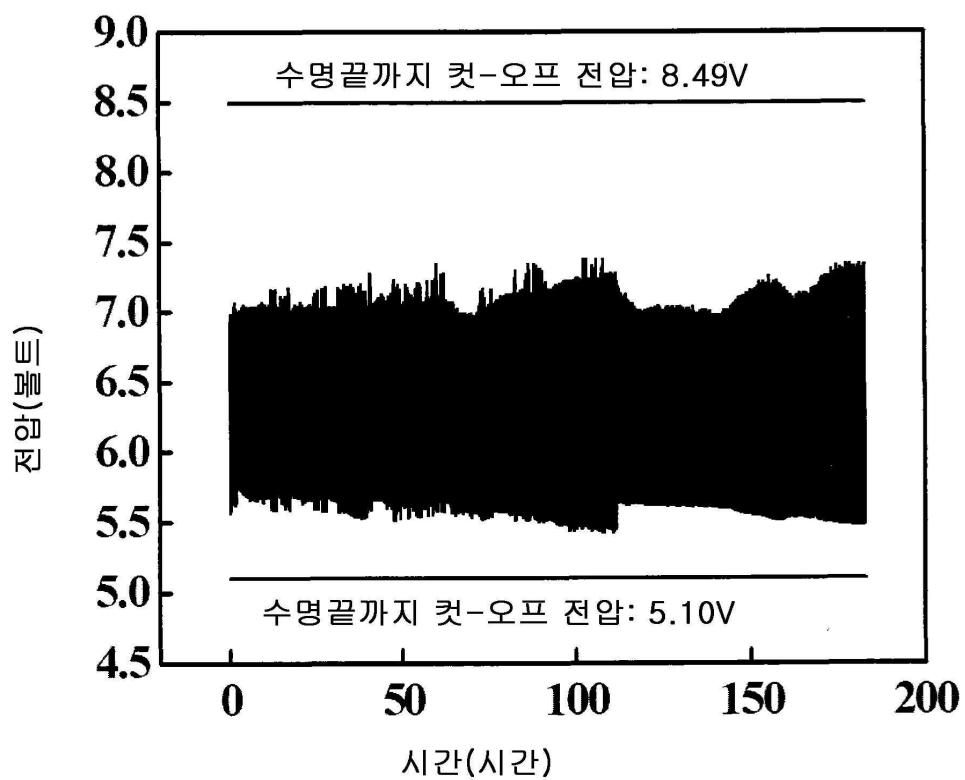
도면32a



도면32b



도면33a



도면33b

